(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7693661号
(P7693661)

(45)発行日　令和7年6月17日(2025.6.17)

(24)登録日　令和7年6月9日(2025.6.9)

(51)国際特許分類
Ｃ０８Ｇ　65/40　(2006.01)

ＦＩ
Ｃ０８Ｇ　65/40

請求項の数　12　（全25頁）

(21)出願番号　特願2022-528089(P2022-528089)
(86)(22)出願日　令和2年11月17日(2020.11.17)
(65)公表番号　特表2023-501654(P2023-501654A)
(43)公表日　令和5年1月18日(2023.1.18)
(86)国際出願番号　PCT/EP2020/082350
(87)国際公開番号　WO2021/099297
(87)国際公開日　令和3年5月27日(2021.5.27)
審査請求日　令和5年10月17日(2023.10.17)
(31)優先権主張番号　62/937,679
(32)優先日　令和1年11月19日(2019.11.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　20153087.0
(32)優先日　令和2年1月22日(2020.1.22)
最終頁に続く

(73)特許権者　512323929
ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ ユーエスエー， エルエルシー
アメリカ合衆国 ジョージア ３０００５－３９１４， アルファレッタ， マクジニス フェリー ロード ４５００
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　バトナーガル， アトゥール
アメリカ合衆国 ジョージア ３００５， アルファレッタ， クリーク ランディング レーン ５００
(72)発明者　ゴスチー， グレゴリー
アメリカ合衆国 ジョージア ３００４０， カミング， ブルックグレン コート
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーの調製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
－　４，４’－イソプロピリデンジフェノールを含む少なくとも１種の芳香族ジヒドロキシモノマー（ａ１）；
－　４，４’－ジクロロジフェニルスルホン（ＤＣＰＤＳ）と４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン（ＤＦＤＰＳ）とからなる群から選択される少なくとも１種のジハロゲン化合物を含む少なくとも１種の芳香族ジハロゲンスルホンモノマー（ａ２）；
－　少なくとも１種の炭酸塩成分；
－　１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）を含む溶媒；
を含む反応混合物（R_G）中で縮合することによって、ポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーを調製する方法であって、
前記ＰＳＵポリマーが、移動相として塩化メチレンを使用するサイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）によって測定される７０，０００ｇ／ｍｏｌ～２００，０００ｇ／ｍｏｌの範囲の重量平均分子量（Ｍｗ）と、４未満の多分散指数（ＰＤＩ）（ＰＤＩはＭｗ／Ｍｎである）とを有し、
前記方法が、前記反応混合物（R_G）を温度T_Hまで加熱し、前記反応混合物（R_G）の温度を反応温度T_Rまで上げる前に少なくとも２０分間この温度に維持する工程を含み、前記温度T_H及びT_Rが、$140℃ < T_H < T_R < 215℃$であり、
前記縮合の終了時のＰＳＵポリマーの量が、前記ＰＳＵポリマーと前記溶媒の総重量を基準として少なくとも３０重量％である、方法。

【請求項２】
前記モノマー（ａ１）が、前記モノマー（ａ１）の総重量を基準として少なくとも５０重量％の４，４’－イソプロピリデンジフェノールを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記モノマー（ａ２）が、前記モノマー（ａ２）の総重量を基準として少なくとも５０重量％の４，４’－ジクロロジフェニルスルホン（ＤＣＰＤＳ）を含む、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記温度をT_HからT_Rまで上げる工程が、５分から５時間まで変化する時間にわたって行われる、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
不等式（１）又は（２）：
・$140℃ < T_H < 190℃$　（１）
・$180 < T_R < 215℃$　（２）
（ただし、不等式（１）と（２）の両方が満たされる場合、$T_H < T_R$であることを条件とする）
のうち少なくとも１つが満たされる、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
以下の不等式：$T_H < T_R - 5℃$が満たされる、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記反応混合物（R_G）が、水と共沸混合物を形成するあらゆる物質を含まない、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
成分（ａ１）：成分（ａ２）のモル比が１．０１～１．０５である、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記ＰＳＵポリマーが、ｘ－ｒｉｔｅ　Ｃｏｌｏｒ　ｉ７分光光度計を使用してＡＳＴＭＥ３１３に従って測定される、６．０未満の黄色度指数（ＹＩ）を有する、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記ＰＳＵポリマーが、前記ＰＳＵポリマーの総重量を基準として、１ｐｐｍ（ｗｔ）から３００ｐｐｍ（ｗｔ）未満のＤＭＩの含有量を有する、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記ＰＳＵポリマーが、前記ＰＳＵポリマーの総重量を基準として、４００ｐｐｍ（ｗｔ）未満のポリマーに結合した塩素の含有量を有する、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記ＰＳＵポリマーが、前記ＰＳＵポリマーの総重量を基準として、１．１５重量％未満の環状オリゴマー及び環状二量体を含む、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２０１９年１１月１９日に出願された米国仮特許出願第６２／９３７６７９号及び２０２０年１月２２日に出願された欧州特許出願公開第２０１５３０８７．０号に基づく優先権を主張するものであり、これらの出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。
【０００２】

本開示は、低い黄色度指数（ＹＩ）を有するポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーの調製方法に関する。本開示は、この方法から得られるＰＳＵ、並びにこのＰＳＵが組み込まれた物品にも関する。

【背景技術】

【０００３】

ポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーは、高性能熱可塑性プラスチックの分類に属しており、優れた機械的特性を特徴とする。ＰＳＵは、特にＳｏｌｖａｙ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ　ＬＬＣからＵＤＥＬ（登録商標）の商品名で市販されている。

【０００４】

ＰＳＵ、さらに大きくはポリ（アリールエーテルスルホン）（ＰＡＥＳ）は、水酸化物法又は炭酸塩法による重縮合反応によって調製することができる。水酸化物法では、ジヒドロキシ成分と水酸化物から塩が形成され；次いで、形成された無水ジフェノレートジアニオンが、その後芳香族ジハロゲン化合物と反応する。水酸化物法は、通常、第１の理由として化学量論を注意深く監視する必要があるため、第２の理由としてプロセスが二段階合成であるため、そして第３の理由として強塩基の使用は化学量論の逸脱に対する耐性が低く、ポリマー分子量の増加に悪影響を及ぼし得るため、あまり好ましくない。炭酸塩法に関する限り、芳香族ジヒドロキシル化合物と芳香族ジハロゲン化合物は、炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）、又は炭酸カリウム（K_2CO_3）の存在下で、極性非プロトン性溶媒中で一緒に反応する。文献によれば、炭酸塩法では、極性非プロトン性溶媒としては、通常、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）及びＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）が好ましい。また、典型的には、水と共沸混合物を形成する溶媒（例えばトルエン）の追加の使用も説明されており、それにより重合中に副生成物として形成された水は、重合の全体にわたって共沸蒸留により連続的に除去することができる。

【０００５】

複数の特許文献には、様々な溶媒及び装置で行われる縮合プロセスによるＰＡＥＳポリマーの調製について記載されている。

【０００６】

欧州特許出願公開第０４１２４９９Ａ１号明細書（ＤＥＧＵＳＳＡ）には、ジハロゲン成分が４，４’－ジクロロジフェニルスルホン又は４，４’－ジフルオロジフェニルスルホンであり、ジヒドロキシ成分が４，４’－イソプロピリデンジフェノール、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、及び４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンを含む、ＰＡＥＳポリマーを形成する方法が記載されている。縮合は、炭酸ナトリウムの存在下でジフェニルスルホン（ＤＰＳ）中で行われる。

【０００７】

国際公開第０１／６６６２０号パンフレット（ＳＯＬＶＡＹ）には、色が改善されたポリ（ビフェニルエーテルスルホン）（ＰＰＳＵ）が記載されている。ポリマーは、極性非プロトン性溶媒と、水と共沸混合物を形成する溶媒とを含む溶媒混合物中で炭酸塩プロセスによって調製される。極性非プロトン性溶媒は、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン（ＤＰＳ）、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、スルホラン、テトラヒドロチオフェン－１－モノオキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、及びＮ－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）から選択される。

【０００８】

特開平３－２９４３３２号公報（Ｕｂｅ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ）は、ジハロゲン成分が４，４’－ジクロロジフェニルスルホンであり、ジヒドロキシ成分がヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ビス（ヒドロキシフェニル）アルカン、ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ビフェノール、及びジヒドロキシルジフェニルエーテルから選択される、色が薄い熱可塑性スルホンポリマーの調製方法に関する。より正確には、実施例には、水と共沸混合物を形成する溶媒としてのトルエンの存在下、１，３－ジメチル－２－

イミダゾリジノン（ＤＭＩ）中の４，４’－ジクロロジフェニルスルホン及び４，４’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンに基づくスルホンポリマーの調製が記載されている。

【０００９】

米国特許出願公開第２００９／０２７５７２５Ａ１号明細書（ＢＡＳＦ）には、Ｎ－メチル－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ－エチル－ピロリジノン（ＮＥＰ）、スルホラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、又はジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）からなる群から選択される塩基性非プロトン性溶媒中で行われる、ＤＩＮ　６１６７に準拠した黄色度指数を有するポリスルホンの調製方法が記載されており、この発明は、特殊な機器、すなわち壁の近くを通過する積極的な搬送スターラーの使用に基づいている。

【００１０】

米国特許出願公開第２０１２／０２９１０６Ａ１号明細書（ＢＡＳＦ）には、４，４’－ジヒドロキシビフェニルと４，４’－ジクロロジフェニルスルホンとの反応に基づいて低塩素含有量のポリビフェニルスルホンポリマー（ＰＰＳＵ）を製造する方法が記載されており、この反応は、ＮＭＰ中でモル過剰のジヒドロキシモノマーを用いて行われる。

【００１１】

特開平０５－８６１８６号公報（Ｍｉｔｓｕｉ）は、重合溶媒としてＤＭＩを用いてビフェノールと４，４’－ジクロロジフェニルスルホンとを重縮合することにより製造されるポリエーテルスルホンに関する。この文献には、実施例２において、ＤＭＩとトルエン中の強塩基化学（ＫＯＨ）を使用したＰＳＵポリマーの調製が記載されており、これによれば、全ての成分が反応混合物に添加されると、混合物は１５０℃の処理温度で４時間加熱される。縮合終了時のＰＳＵの量は、ＰＳＵと溶媒の総重量を基準として２６．９重量％になる。

【００１２】

本発明者らは、文献に記載されている全ての調製方法が、それらの分子量、及び光学特性、より正確にはそれらの黄色度指数に関して改善することができるスルホンポリマーを与えることに気付いた。

【００１３】

本発明の目的は、機械的特性を損なうことなしに、黄色度指数（ＹＩ）が低いポリスルホンポリマーを調製する方法を提供することである。本発明の方法は、特に、溶媒としての１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）の使用に基づいている。

【発明の概要】

【００１４】

本開示の一態様は、ポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーの調製方法に関する。出願人は、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）を含む溶媒中で行われる本発明の方法が、その機械的特性を損わずに、さらに驚くべきことにはその曲げ強さを向上させる、低い黄色度指数（ＹＩ）を有するＰＳＵを得ることを可能にすることを見出した。本発明のＰＳＵは、有利なことに、低レベルの環状二量体も示す。これにより、本発明の方法により得られるＰＳＵは、膜の製造に非常に適したものになる。

【００１５】

本発明の方法は、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）である溶媒中、１つの炭酸塩成分の存在下で、４，４’－イソプロピリデンジフェノールを含む芳香族ジヒドロキシモノマー（ａ１）を、芳香族ジハロゲンスルホンモノマー（ａ２）と反応させる工程を含む。本発明の方法は、特に、反応混合物（R_G）を温度T_Hまで加熱し、任意選択的に反応混合物（R_G）の温度を反応温度T_Rまで上げる前に少なくとも２０分間この温度に維持する工程を含み、温度T_H及びT_Rは、$140℃ < T_H < T_R < 215℃$である。本発明者らは、ＤＭＩ中での重縮合プロセスがそのような工程を含む場合に、ＰＳＵポリマーが、望まれる分子量（Ｍｗ）及び多分散指数（ＰＤＩ）を有することに加えて、低い黄色度指数を有利に示すことに気付いた。この方法から得られるＰＳＵポリマーは、好

ましくは少量の環状二量体及び少量の残留溶媒も示し、これにより、そのようなポリマーは、例えば、中空繊維及び膜の製造に非常に適したものになる。この方法で得られたＰＳＵポリマーは、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）によって測定される７０，０００ｇ／ｍｏｌ～２００，０００ｇ／ｍｏｌの範囲の重量平均分子量（Ｍｗ）と、４未満の多分散指数（ＰＤＩ）（ＰＤＩはＭｗ／Ｍｎである）とを有する。

【００１６】

有利には、本発明の方法は、水と共沸混合物を形成する溶媒の使用を必要としない。

【００１７】

本開示の別の態様は、本発明の方法によって得られるポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーである。

【００１８】

本開示は、本発明のＰＳＵを含む物品、又はこのＰＳＵを含むポリマー組成物にも関する。本発明のＰＳＵポリマーは、溶剤ベースのプロセスを使用する多孔質中空繊維及び平膜の製造に特によく適している。ＰＳＵポリマーは、有利なことには、腎臓透析、水処理、バイオ処理、食品及び飲料処理、並びに産業ガス分離などの、様々な膜濾過用途に使用することができる。本発明の方法に従って調製された色が少ないＰＳＵは、興味深いことに優れた外観を示し、このため、例えば、レンズ、フィルター、及び他の光学製品においてなど、色、特に黄色が許容されない用途のために、透明なカバーや蓋のために、並びに色が少ない透明性が望まれるか必要とされる容器、ガラス、及び物品において、よく適している。これらは、有利なことには色を持たないため、本発明のＰＳＵポリマーは、望みの色をより効率的に実現するために染色又は着色することができる。したがって、本発明のポリマーは、特に白色及び明るい色の物品が望まれる場合に、充填及び着色される用途にも使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

本発明の目的は、低い黄色度指数（ＹＩ）を有するポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーの調製方法を提供することである。本発明の方法は、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）を含む溶媒中で、好ましくは水と共沸混合物を形成する溶媒の非存在下で行われる。本発明の方法は、実施が簡単で安価であるという利点を示す。この方法に従って調製されたＰＳＵポリマーは、分子量分布が狭いため、低く狭い多分散指数（ＰＤＩ）を有し、多くの用途、特に膜の製造において使用することができる。

【００２０】

本開示は、より正確には、７０，０００ｇ／ｍｏｌ～２００，０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（Ｍｗ）と４未満の多分散指数（ＰＤＩ）とを有するポリスルホン（ＰＳＵ）ポリマーの調製方法に関する。方法は、

－　４，４’－イソプロピリデンジフェノールを含む少なくとも１種の芳香族ジヒドロキシモノマー（ａ１）；

－　反応混合物（ＲＧ）中の成分（ａ２）の総重量を基準として、４，４’－ジクロロジフェニルスルホン（ＤＣＰＤＳ）と４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン（ＤＦＤＰＳ）とからなる群から選択される少なくとも１種のジハロゲン化合物を含む少なくとも１種の芳香族ジハロゲンスルホンモノマー（ａ２）；

－　少なくとも１種の炭酸塩成分；

－　１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）を含む溶媒；

を含む反応混合物（ＲＧ）中で縮合する工程を含み、

縮合終了時のＰＳＵの量は、ＰＳＵとＤＭＩを含む溶媒との総重量を基準として少なくとも３０重量％である。この方法は、反応混合物（R_G）を温度T_Hまで加熱し、任意選択的に反応混合物（R_G）の温度を反応温度T_Rまで上げる前に少なくとも２０分間この温度に維持する工程を含み、温度T_H及びT_Rは、$140℃ < T_H < T_R < 215℃$である。

【００２１】

本発明の方法は、限られた時間で高収率のＰＳＵポリマーをもたらし、工業プラントで

実施することができる。本発明の方法から得られるＰＳＵは、低い黄色度指数（ＹＩ）を示すだけでなく、驚くべきことに、良好な機械的特性（特に実施例に示されるように弾性率及び曲げ強さ）を示す。本発明のＰＳＵは、好ましくは、ＰＳＵの総重量を基準として、４００ｐｐｍ（ｗｔ）未満のポリマーに結合した塩素の含有量を有する。

【００２２】

「（コ）ポリマー」又は「ポリマー」という表現は、本明細書では、実質的に１００モル％の同じ繰り返し単位を含有するホモポリマー及び少なくとも５０モル％、例えば少なくとも約６０モル％、少なくとも約６５モル％、少なくとも約７０モル％、少なくとも約７５モル％、少なくとも約８０モル％、少なくとも約８５モル％、少なくとも約９０モル％、少なくとも約９５モル％又は少なくとも約９８モル％の同じ繰り返し単位を含むコポリマーを指定するために用いられる。

【００２３】

本出願では、

－　いずれの記載も、特定の実施形態に関連して記載されているとしても、本開示の他の実施形態に適用可能であり、且つそれらと交換可能であり、

－　要素又は成分が、列挙された要素又は成分のリストに含まれ、且つ／又はリストから選択されると言われる場合、本明細書で明示的に企図される関連する実施形態では、要素又は成分は、個別の列挙された要素若しくは成分のいずれか１つでもあり得るか、又は明示的に列挙された要素若しくは成分の任意の２つ以上からなる群からも選択され得、要素又は成分のリストに列挙されたいかなる要素又は成分も、このようなリストから省略され得ることが理解されるべきであり、

－　本明細書での端点による数値範囲のいかなる列挙も、列挙された範囲内に包含される全ての数並びに範囲の端点及び均等物を含む。

【００２４】

本発明の方法によって得られるＰＳＵポリマーは、その重量平均分子量（Ｍｗ）及びその多分散指数（本明細書では「ＰＤＩ」又は「ＰＤＩ指数」）（多分子性指数とも呼ばれる場合もある）によって特徴付けられる。多分散性又は多分子性は、ポリマー内の様々な高分子の分子量分布に対応する。ＰＤＩ指数は、比Ｍｗ／Ｍｎに対応し、数平均分子量Ｍｎ及び重量平均分子量Ｍｗは、上述した通りに決定される。

【００２５】

本発明のＰＳＵは、有利には、

－　重量平均分子量（Ｍｗ）が、７０，０００ｇ／ｍｏｌ～２００，０００ｇ／ｍｏｌ、例えば７５，０００ｇ／ｍｏｌ～１９０，０００ｇ／ｍｏｌ、又は８０，０００ｇ／ｍｏｌ～１８０，０００ｇ／ｍｏｌの範囲であり、

－　ＰＤＩが４未満、例えば３．８未満又は３．６未満である、

ことを特徴とする。

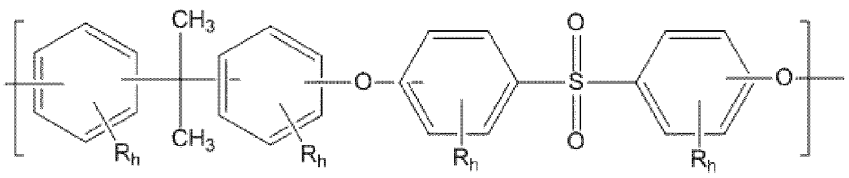
【００２６】

本発明のＰＳＵの重量平均分子量（Ｍｗ）は、移動相として塩化メチレンを使用するサイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）によって決定される。

【００２７】

いくつかの実施形態では、本発明のポリスルホン（ＰＳＵ）は、式（Ｌ）：

【化１】



(L)

（式中、

－　Ｒは、各位置において、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリ又はアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミン、及び第四級アンモニウムから独立して選択され；
－　ｈは、各Ｒについて、独立して、ゼロ又は１～４の範囲の整数である）
の繰り返し単位（ＲＰＳＵ）を含む。

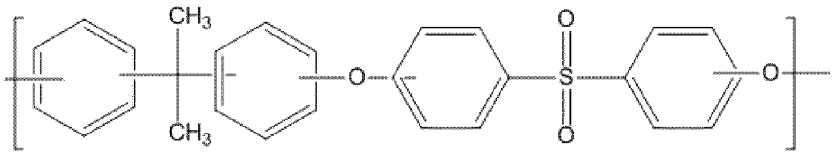
【００２８】

いくつかの好ましい実施形態では、Ｒは、上の式（Ｌ）中の各位置において、独立して１個以上のヘテロ原子を任意選択的に含む、Ｃ１～Ｃ１２部位；スルホン酸及びスルホネート基；ホスホン酸及びホスホネート基；アミン及び第四級アンモニウム基からなる群から選択される。

【００２９】

いくつかの好ましい実施形態では、各Ｒについてｈはゼロであり、これは芳香族環が無置換であることを意味する。言い換えると、この実施形態によれば、繰り返し単位（ＲＰＳＵ）は、式（Ｌ’）：

【化２】



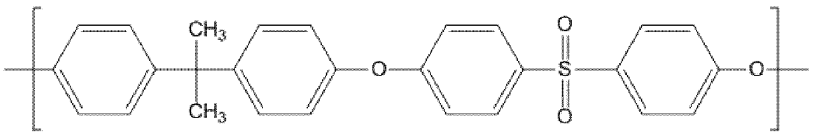
(L')

の単位である。

【００３０】

別の実施形態によれば、繰り返し単位（ＲＰＳＵ）は、式（Ｌ’’）：

【化３】



(L'')

の単位である。

【００３１】

本発明のＰＳＵポリマーは、したがって、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。コポリマーである場合、これは、ランダム、交互又はブロックコポリマーであり得る。

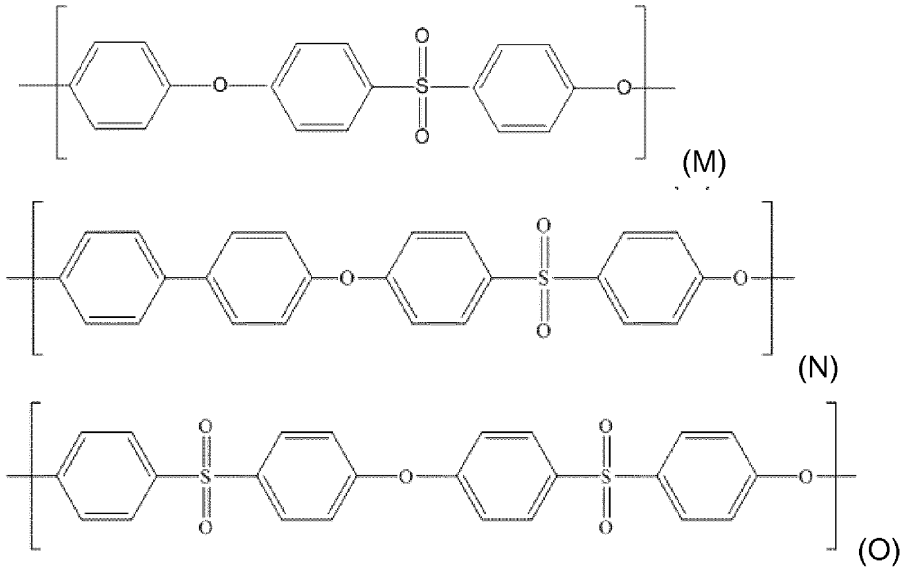
【００３２】

本発明の一実施形態によれば、ＰＳＵ中の繰り返し単位の少なくとも５０モル％、少なくとも６０モル％、少なくとも７０モル％、少なくとも８０モル％、少なくとも９０モル％、少なくとも９５モル％、少なくとも９９モル％又は全てが、式（Ｌ）、（Ｌ’）、及び／又は（Ｌ’’）の繰り返し単位（pRSU）である。

【００３３】

ポリスルホン（ＰＳＵ）がコポリマーである場合、それは、繰り返し単位（ＲＰＳＵ）とは異なる繰り返し単位（Ｒ＊ＰＳＵ）、例えば式（Ｍ）、（Ｎ）、及び／又は（Ｏ）：

【化４】



の繰り返し単位から構成することができる。

【００３４】

本発明のＰＳＵは、７０，０００ｇ／ｍｏｌ～２００，０００ｇ／ｍｏｌの範囲のＭｗを示す。そのような分子量は、モノマー（ａ１）：（ａ２）のモノマー比を調整することによって得ることができる。活性化芳香族ハロゲン化物又は脂肪族ハロゲン化物、例えば塩化メチルや塩化ベンジルなどを使用して望まれるＭｗに到達させた後に、縮合を停止することができる。

【００３５】

本発明の縮合は、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）を含む溶媒中で行われる。本発明の方法は、好ましくは、溶媒の総重量を基準として少なくとも５０重量％のＤＭＩ、少なくとも６０重量％のＤＭＩ、少なくとも７０重量％のＤＭＩ、少なくとも８０重量％のＤＭＩ、少なくとも９０重量％のＤＭＩ、又は少なくとも９５重量％のＤＭＩを含む溶媒中で行われる。１種以上の追加の極性非プロトン性溶媒を使用することもできる。それらは、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、クロロベンゼン、及びスルホランからなる群から選択することができる。驚くべきことに、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）中で行われた本発明の方法によって得られたＰＳＵポリマーの黄色度指数は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）中で行われる縮合プロセスによって得られるＰＳＵポリマーと比較して低いことが見出された。

【００３６】

本発明の縮合は、好ましくは、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）から本質的になる溶媒中で行われる。

【００３７】

本発明の方法は、アルカリ金属炭酸水素塩、例えば炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）及び炭酸水素カリウム（$KHCO_3$）の群の中で選択される、又はアルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸カリウム（K_2CO_3）及び炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）の群の中で選択される、炭酸塩成分の存在下で行われる。好ましくは、本発明の方法は、炭酸カリウム（K_2CO_3）、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）、又は両方のブレンドの存在下で行われる。一実施形態によれば、本発明の方法は、例えば、約１００μｍ未満、例えば４５μｍ未満、３０μｍ未満、又は２０μｍ未満の体積平均粒子サイズを有する無水K_2CO_3を含

む、低粒子サイズのアルカリ金属炭酸塩の存在下で行われる。好ましい実施形態によれば、本発明の方法は、約１００μｍ未満、例えば４５μｍ未満、３０μｍ未満、又は２０μｍ未満、以下の体積平均粒子サイズを有するK_2CO_3を、反応混合物中の塩基性成分の総重量を基準として５０重量％以上含む炭酸塩成分の存在下で行われる。使用される炭酸塩の体積平均粒子サイズは、例えば、クロロベンゼン／スルホラン（６０／４０）中の粒子の懸濁液について、ＭａｌｖｅｒｎのＭａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ２０００を用いて決定することができる。

【００３８】

本発明の方法の一実施形態によれば、モノマー（ａ１）は、モノマー（ａ１）の総重量を基準として少なくとも５０重量％の４，４’－イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールＡ）、例えば少なくとも６０重量％、少なくとも７０重量％、少なくとも８０重量％、少なくとも９０重量％、又は少なくとも９５重量％の４，４’－イソプロピリデンジフェノールを含む。好ましくは、モノマー（ａ１）は、本質的に４，４’－イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールＡ）からなる。

【００３９】

本発明の方法の別の実施形態によれば、モノマー（ａ２）は、４，４’－ジクロロジフェニルスルホン（ＤＣＤＰＳ）又は４，４’－ジフルオロジフェニルスルホン（ＤＦＤＰＳ）のうちの少なくとも１つを含む４，４’－ジハロスルホンであり、好ましくは４，４’－ジクロロジフェニルスルホン（ＤＣＤＰＳ）を含む。

【００４０】

本発明の方法のさらに別の実施形態によれば、モノマー（ａ２）は、モノマー（ａ２）の総重量を基準として少なくとも５０重量％の４，４’－ジクロロジフェニルスルホン（ＤＣＤＰＳ）、例えば少なくとも６０重量％、少なくとも７０重量％、少なくとも８０重量％、少なくとも９０重量％、又は少なくとも９５重量％のＤＣＤＰＳを含む。

【００４１】

本発明の縮合によれば、反応混合物の成分は概して同時に反応する。反応混合物（R_G）の温度がプロセスに沿って調整される一方で、反応は中間生成物を単離せずに行われる。

【００４２】

成分（ａ１）：（ａ２）のモル比は、０．９～１．２、例えば０．９２～１．１５又は０．９５～１．１とすることができる。

【００４３】

成分（ａ１）：（ａ２）のモル比は、好ましくは、１．００５～１．２、又は１．００９～１．１５である。過剰の成分（ａ１）を使用すると、特に高転化率において、これはポリマーに結合している塩素の含有量の低減に寄与することから好ましい。特に好ましい一実施形態では、成分（ａ１）：（ａ２）のモル比は、１．０１～１．０８、特に１．０１～１．０５、非常に好ましくは１．０１５～１．０４である。これにより、分子量を特に効果的に制御することができる。

【００４４】

炭酸塩成分：ジヒドロキシモノマー（ａ１）のモル比は、１．０～１．２、例えば１．０１～１．１５、又は１．０２～１．１とすることができる。炭酸塩成分：ジヒドロキシモノマー（ａ１）のモル比は、好ましくは１．０５以上、例えば１．０６又は１．０８である。

【００４５】

本発明の方法は、反応混合物（R_G）を温度T_Hまで加熱し、任意選択的に反応混合物（R_G）の温度を反応温度T_Rまで上げる前に少なくとも２０分間この温度に維持する工程を含み、温度T_Hは反応温度T_Rよりも低い。より正確には、温度T_R及びT_Hは、次の不等式が満たされるような温度である：

$140℃ < T_H < T_R < 215℃$。

【００４６】

一実施形態によれば、温度をT_HからT_Rまで上げる工程は、５分から５時間まで変化

する時間にわたって、例えば段階的に又は連続的に行われる。ここで、「段階的に」（又は「逐次的に」）という用語は、順番に、例えば一連の逐次的な温度上昇（例えば２℃／分又は５分ごとに５℃）であり、各温度上昇の合間に中断があることを意味する。「連続的に」という用語は、反応温度T_Rに到達する方向に徐々に（例えば反応混合物がT_Rに到達するまで毎分１℃ずつ）行われることを意味する。

【００４７】

一実施形態によれば、温度をT_HからT_Rに上げる工程は、１４０℃±５℃の温度T_Hから１９５℃±５℃の温度T_Rまで、１時間±１０分の時間かけて行われる。

【００４８】

いくつかの実施形態では、反応混合物（R_G）は、温度T_Hで少なくとも３０分間、例えば少なくとも４０分間、少なくとも５０分間、又は１時間以上維持される。反応混合物（R_G）は、温度T_Hで４時間未満、好ましくは３時間未満維持することができる。

【００４９】

温度T_Hは、反応温度T_Rよりも低い。好ましくは、温度T_Hは、反応温度T_Rよりも少なくとも５℃低く、その結果、以下の不等式$T_H < T_R - 5℃$を満たす。より好ましくは、温度T_Hは反応温度よりも少なくとも１０℃低く、その結果、次の不等式$T_H < T_R - 10℃$を満たす。さらに好ましくは、温度T_Hは反応温度よりも少なくとも１５℃低く、その結果、次の不等式$T_H < T_R - 15℃$を満たす。

【００５０】

本発明によれば、反応温度T_Rは２１５℃未満である。好ましくは、温度T_Rは２１０℃未満である。より好ましくは、T_Rは２０８℃未満である。さらに好ましくは、温度T_Rは２０５℃未満である。

【００５１】

温度T_Hは１４０℃超である。好ましくは、温度T_Hは１４５℃超である。より好ましくは、温度T_Hは１５０℃超である。さらに好ましくは、温度T_Hは１５５℃超である。

【００５２】

いくつかの実施形態では、温度T_Hは、１４０～１９０℃、例えば１４５～１８５℃、１５０～１８０℃、又は１５５～１７５℃に含まれる。

【００５３】

好ましい一実施形態によれば、反応温度（R_G）は、１時間±１０分の時間、１７０℃±５℃である温度T_Hで維持される。

【００５４】

いくつかの実施形態では、温度T_Rは、１８０～２１５℃、例えば１８５～２１０℃、１８８～２０８℃、１９０～２０５℃に含まれる。

【００５５】

好ましい一実施形態によれば、反応混合物（R_G）は、反応混合物（R_G）の温度を１９５℃±５℃で少なくとも１時間で、ある反応温度T_Rまで上げる前に、１７０℃±５℃である温度T_Hで１時間±１０分間維持される。

【００５６】

好ましい実施形態では、不等式（１）又は（１）：

・$140℃ < T_H < 190℃$　（１）、及び／又は

・$180℃ < T_R < 215℃$　（２）

（ただし、不等式（１）と（２）の両方が満たされる場合には、$T_H < T_R$であることを条件とする）

のうちの少なくとも１つは以下を満たす。

【００５７】

別の好ましい実施形態では、不等式（３）又は（４）：

・$150℃ < T_H < 190℃$　（３）、及び／又は

・$180℃ < T_R < 210℃$　（４）

（ただし、不等式（３）と（４）の両方が満たされる場合には、$T_H < T_R$であることを

条件とする）
のうちの少なくとも１つは以下を満たす。
【００５８】
いくつかの実施形態では、反応時間は１～１０時間、好ましくは９時間未満、さらにより好ましくは８時間未満の範囲である。
【００５９】
本発明によれば、炭酸塩成分は、例えば反応の開始時に反応混合物に一度に反応混合物に添加することができ、或いは重縮合反応中に一定時間にわたって添加することができる。この一定時間は、５分～５時間、好ましくは１０分～２時間、より好ましくは１時間未満の範囲であってよい。一実施形態によれば、炭酸塩成分は、３０分±５分の時間にわたって反応混合物（R_G）に添加される。
【００６０】
本発明によれば、炭酸塩成分が一定時間にわたって反応混合物（R_G）に添加される場合、それは、反応混合物（R_G）に逐次的に添加することができ、或いは連続的に添加することができる。本方法との関係において、「逐次的に」という用語は、順次の、例えば添加の合間に中断を伴う反応容器への一連の逐次的な添加（少なくとも２回の添加）を意味し、「連続的に」という用語は、反応混合物に含まれる反応物の変換に向かって徐々に行われることを意味する。反応容器内の成分の１つの連続供給は、例えば滴下することができる。
【００６１】
いくつかの実施形態では、望まれる分子量に到達した後、塩化アルキル、好ましくは塩化メチルが反応混合物（R_G）に添加される。
【００６２】
いくつかの実施形態では、反応条件は、転化率（Ｃ）が少なくとも９０％、特に少なくとも９５％、特に好ましくは少なくとも９８％であるように選択される。本発明との関係において、転化率（Ｃ）は、反応した反応性基（すなわちヒドロキシ基及びクロロ基）のモル比である。
【００６３】
一実施形態によれば、本発明の方法は、水と共沸混合物を形成する溶媒の非存在下で行われる。好ましい実施形態によれば、本発明の方法は、極性非プロトン性溶媒としてＤＭＩを少なくとも部分的に含む溶媒中で行われ、水と共沸混合物を形成する溶媒の非存在下で使用される。水と共沸混合物を形成する溶媒としては、特に、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。全てのこれらの共沸剤は、米国では危険な大気汚染物質として分類されている。いくつかの好ましい方法では、反応混合物（R_G）は、水と共沸混合物を形成するあらゆる物質を含まない。従来技術の方法では、重縮合中に共沸剤を使用することが必要であると説明されているが、成分（ａ１）と成分（ａ２）との反応から形成された水を反応器から除去するために、驚くべきことに、本発明の方法において、水と共沸混合物を形成するそのような溶媒の使用が不要であることが見出された。これは、本発明の方法をより簡単且つ高コスト効率にし、全体的として低い溶媒含有率のポリマーをもたらし、これは、多くの用途、特に膜製造において最も有用である。また、共沸溶媒を使用せずにポリマーを製造する実機操業は、共沸溶媒を回収して再利用するための二次的操作を必要としないことから、はるかに単純化され、効率的であり、コスト効率が高い。この実施形態によれば、水と共沸混合物を形成する溶媒の量は、反応混合物中の溶媒の総重量を基準として、好ましくは１重量％未満、より好ましくは０．５重量％未満、さらに好ましくは０．１重量％未満である。
【００６４】
無機成分、例えば、塩化ナトリウム又は塩化カリウム又は過剰の塩基は、ＰＳＵの単離の前又は後に、溶解及び濾過、ふるい分け、又は抽出などの適切な方法によって除去することができる。
【００６５】

本発明によれば、縮合終了時のＰＳＵの量は、ＰＳＵと溶媒の総重量を基準として、少なくとも３０重量％、例えば少なくとも３５重量％、少なくとも３７重量％、少なくとも４０重量％、少なくとも４５重量％、又は少なくとも５０重量％である。

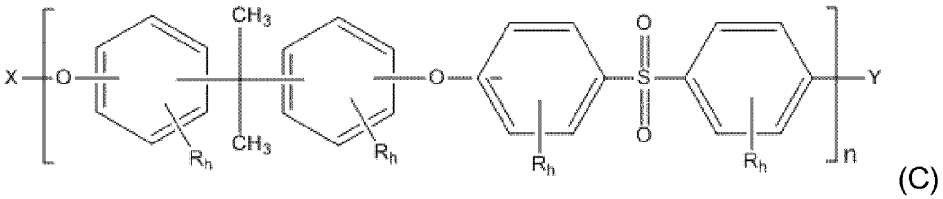
【００６６】

反応の終わりに、ＰＳＵポリマーは、ＰＳＵ溶液を得るために他の成分（塩、塩基、…）から分離することができる。例えばＰＳＵポリマーを他の不溶性成分から分離するために濾過を使用することができる。

【００６７】

そのようなプロセスから得られるＰＳＵポリマーは、低レベルの環状二量体又は環状オリゴマーを有利に示す。環状二量体及びオリゴマーは、式（Ｃ）：

【化５】



(C)

（式中、

－　ｎは２～１０の整数であり、

－　Ｙ及びＸは結合を形成する）に従って表すことができる。

【００６８】

本発明の一実施形態によれば、ＰＳＵは、１．１５重量％未満の、例えば式（Ｃ）による環状オリゴマー及び環状二量体を含む。例えば、ＰＳＵは、ＰＳＵポリマーの総重量を基準として、１．１３重量％未満、１．１０重量％未満、１．０５重量％未満、さらには１．０重量％未満の環状オリゴマー及び環状二量体を含む。

【００６９】

サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）で分析すると、ＰＳＵの溶出後、重合反応溶媒が存在する場合はその溶出前に、オリゴマーが２つの主要分解成分として溶出することから、反応混合物中のオリゴマー含有量を評価することができる。ＳＥＣクロマトグラフィーは、溶離液として塩化メチレンを用いて、Ｐｏｌｙｍｅｒ　ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓから入手可能なＰ１　ｇｅｌ　５μｍ　ｍｉｘｅｄ－Ｄ、３００×７．５mmカラムを使用して実行することができる。

【００７０】

一実施形態によれば、本発明の方法は、特定のＭｗ及びＰＤＩのＰＳＵを得ることができるだけでなく、そのようにして得られたＰＳＵは、４，０００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量を有するオリゴマーを、ＰＳＵポリマーの総重量を基準として１重量％未満、例えば４，０００ｇ／ｍｏｌ未満、３，０００ｇ／ｍｏｌ未満、又は２，０００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量を有するオリゴマーを０．９重量％未満、０．８重量％未満、０．７重量％未満、さらには０．５重量％未満含む。

【００７１】

別の実施形態によれば、本発明の方法は、以下も有するＰＳＵを得ることを可能にする：

－　ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　ＡＲＥＳ　Ｇ２レオメーター（３８０℃、１．６mmのギャップ、振動時間掃引解析では５．０％のひずみで１０．０ｒａｄ／ｓの周波数を使用）を使用して、２５mmのディスクで、１０分の時点の粘度に対する４０分の時点の粘度の比率で測定される、１．０未満、例えば０．９９未満又は０．９８未満のＶＲ４０溶融安定性、

－　ＡＳＴＭ法Ｄ７９０（６つの試験片で２mm／分、室温、５０．８mmのスパン又はゲージ、５mmの荷重半径）に従って測定される、少なくとも１１０．０ＭＰａ、少なくとも１１０．２ＭＰａ、少なくとも１１０．５ＭＰａ、又は少なくとも１１０．８ＭＰａ

の曲げ強さ、及び／又は
－　ＡＳＴＭ６３８に従って測定される、少なくとも２．５０ＧＰａ、例えば少なくとも２．５５ＧＰａ、少なくとも２．６０ＧＰａ、又は少なくとも２．６５ＧＰａの弾性率。
【００７２】
ＰＳＵポリマー、組成物、及び物品
　本発明は、７０，０００ｇ／ｍｏｌ～２００，０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（Ｍｗ）と、４未満の多分散指数（ＰＤＩ）とを有するＰＳＵにも関する。
【００７３】
　一実施形態によれば、このＰＳＵは、特に１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）を含む溶媒中で、上述した調製方法から得られる。
【００７４】
　いくつかの実施形態では、ＰＳＵは、ＰＳＵの総重量を基準として、３００ｐｐｍ（ｗｔ）未満のＤＭＩの含有量、例えば２００ｐｐｍ（ｗｔ）未満のＤＭＩ、１００ｐｐｍ（ｗｔ）未満、５０ｐｐｍ（ｗｔ）未満のＤＭＩ、又は１０ｐｐｍ（ｗｔ）未満のＤＭＩを有し得る。
【００７５】
　いくつかの別の実施形態では、ＰＳＵは、ＰＳＵの総重量を基準として、１ｐｐｍ（ｗｔ）から３００ｐｐｍ（ｗｔ）未満のＤＭＩ含有量、例えば１～２００ｐｐｍ（ｗｔ）のＤＭＩ、１～１００ｐｐｍ（ｗｔ）、１～５０ｐｐｍ（ｗｔ）のＤＭＩ、又は１～１０ｐｐｍ（ｗｔ）のＤＭＩを有し得る。
【００７６】
　いくつかの実施形態では、本発明のＰＳＵは、ｘ－ｒｉｔｅ　Ｃｏｌｏｒ　ｉ７分光光度計を使用してＡＳＴＭ　Ｅ３１３に従って測定される、６．０未満の黄色度指数（ＹＩ）、例えば５．９以下のＹＩを有する。
【００７７】
　いくつかの実施形態では、本発明のＰＳＵは、好ましくは、ＰＳＵの総重量を基準として、４００ｐｐｍ（ｗｔ）未満、例えば３００ｐｐｍ（ｗｔ）未満、２００ｐｐｍ（ｗｔ）未満、１００ｐｐｍ（ｗｔ）未満、５０ｐｐｍ（ｗｔ）未満、さらには２０ｐｐｍ（ｗｔ）未満の、ポリマーに結合している塩素の含有量を有する。
【００７８】
　いくつかの別の実施形態では、本発明のＰＳＵは、ＰＳＵの総重量を基準として、少なくとも１ｐｐｍ（ｗｔ）のポリマーに結合している塩素の含有量、例えば１～３００ｐｐｍ（ｗｔ）のポリマーに結合している塩素、１～２００ｐｐｍ（ｗｔ）のポリマーに結合している塩素、１～１００ｐｐｍ（ｗｔ）のポリマーに結合している塩素、１～５０ｐｐｍ（ｗｔ）のポリマーに結合している塩素、又は１～１０ｐｐｍ（ｗｔ）のポリマーに結合している塩素を有する。
【００７９】
　そのような有利な特徴は、上記プロセス、ＤＭＩの使用、水と共沸混合物を形成する溶媒の好ましい不在、縮合中の反応混合物中の反応性物質の最小限の濃度（反応終了時の反応混合物（ＲＧ）中の最小濃度によって評価される）によって得ることができる。
【００８０】
　別の実施形態によれば、本発明のＰＳＵは、以下の特徴のうちの少なくとも１つを示す：
－　ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　ＡＲＥＳ　Ｇ２レオメーター（３８０℃、１．６ｍｍのギャップ、振動時間掃引解析では５．０％のひずみで１０．０ｒａｄ／ｓの周波数を使用）を使用して、２５ｍｍのディスクで、１０分の時点の粘度に対する４０分の時点の粘度の比率で測定される、１．０未満、例えば０．９９未満又は０．９８未満のＶＲ４０溶融安定性、
－　ＡＳＴＭ法Ｄ７９０（６つの試験片で２ｍｍ／分、室温、５０．８ｍｍのスパン又はゲージ、５ｍｍの荷重半径）に従って測定される、少なくとも１１０．０ＭＰａ、少なくとも１１０．２ＭＰａ、少なくとも１１０．５ＭＰａ、又は少なくとも１１０．８ＭＰａ

の曲げ強さ、及び／又は
－　ＡＳＴＭ６３８に従って測定される、少なくとも２．５０ＧＰａ、例えば少なくとも２．５５ＧＰａ、少なくとも２．６０ＧＰａ、又は少なくとも２．６５ＧＰａの弾性率。
【００８１】
本発明は、上述した本発明のＰＳＵを含む熱可塑性組成物（Ｃ）、及び少なくとも本発明のＰＳＵを含むポリマー組成物（Ｃ）を含む物品にも関する。そのような組成物は、成形品、繊維、フィルム、膜、又は発泡体の製造に使用することができる。本発明は、本発明の熱可塑性組成物（Ｃ）又はＰＳＵポリマーを含む成形品、繊維、フィルム、膜、又は発泡体にも関する。
【００８２】
熱可塑性組成物（Ｃ）は、熱可塑性組成物（Ｃ）の総重量を基準として、少なくとも１重量％、例えば少なくとも５重量％、少なくとも１０重量％、少なくとも１５重量％、少なくとも２０重量％、少なくとも２５重量％、又は少なくとも３０重量％の量でＰＳＵを含み得る。
【００８３】
熱可塑性組成物（Ｃ）は、熱可塑性組成物（Ｃ）の総重量を基準として、５０重量％超、例えば５５重量％超、６０重量％超、６５重量％超、７０重量％超、７５重量％超、８０重量％超、８５重量％超、９０重量％超、９５重量％超、又は９９重量％超の量でＰＳＵを含み得る。
【００８４】
一実施形態によれば、熱可塑性組成物（Ｃ）は、熱可塑性組成物（Ｃ）の総重量を基準として、１～９９重量％、例えば３～９６重量％、６～９２重量％、又は１２～８８重量％の範囲の量のＰＳＵを含む。
【００８５】
熱可塑性組成物（Ｃ）は、任意選択的に、紫外光安定剤、熱安定剤、酸捕捉剤（すなわち、酸化亜鉛、酸化マグネシウム）、酸化防止剤、顔料、加工助剤、滑剤、難燃剤、及び／又は導電性添加剤（すなわち、カーボンブラック及びカーボンナノフィブリル）からなる群から選択される１つ以上の追加の添加剤をさらに含み得る。
【００８６】
熱可塑性組成物（Ｃ）は、ＰＳＵ以外のポリマー、例えば別のスルホンポリマー、例えばポリ（ビフェニルエーテルスルホン）（ＰＰＳＵ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、若しくはポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリ（アリールエーテルケトン）（ＰＡＥＫ）、例えばポリ（エーテルエーテルケトン）（ＰＥＥＫ）、ポリ（エーテルケトンケトン）（ＰＥＫＫ）、ポリ（エーテルケトン）（ＰＥＫ）若しくはＰＥＥＫとポリ（ジフェニルエーテルケトン）とのコポリマー（ＰＥＥＫ－ＰＥＤＥＫコポリマー）、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）、及び／又はポリカーボネート（ＰＣ）も更に含み得る。
【００８７】
熱可塑性組成物（Ｃ）は、難燃剤、例えばハロゲン及びハロゲンフリー難燃剤をさらに含み得る。
【００８８】
熱可塑性組成物（Ｃ）は、ガラス繊維、例えばＥ－ガラス繊維又はＡＳＴＭ　Ｄ２３４３に従って測定される少なくとも７６、好ましくは少なくとも７８、より好ましくは少なくとも８０、最も好ましくは少なくとも８２ＧＰａの弾性率（引張弾性率とも呼ばれる）を有する高弾性率ガラス繊維を含み得る。ポリマー組成物（Ｃ）は、Ｒ、Ｓ、及びＴガラス繊維からなる群から選択される高弾性率ガラス繊維も、熱可塑性組成物（Ｃ）の総重量を基準として、例えば、少なくとも５重量％、例えば少なくとも１０重量％、少なくとも１５重量％、少なくとも２０重量％、少なくとも２５重量％、少なくとも２６重量％、又は少なくとも２８重量％の量で含み得る。熱可塑性組成物（Ｃ）は、円形断面ガラス繊維及び／又は非円形断面ガラス繊維（例えば、フラット、長方形、繭形状のガラス繊維）を含み得る。

【００８９】
熱可塑性組成物（Ｃ）は、当業者に周知の方法によって製造することができる。例えば、そのような方法としては、溶融混合プロセスが挙げられるが、それらに限定されない。溶融混合プロセスは、典型的には、熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも上にポリマー成分を加熱し、それによって熱可塑性ポリマーの溶融物を形成することによって実施される。いくつかの実施形態において、処理温度は、約２８０～４５０℃、好ましくは約２９０～４００℃、約３００～３６０℃又は約３１０～３４０℃の範囲である。好適な溶融混合装置は、例えば、ニーダー、ブラッドベリ（Ｂｒａｄｂｕｒｙ）ミキサー、一軸スクリュー押出機、及び二軸スクリュー押出機である。好ましくは、所望の成分の全てを押出機へと、押出機の供給口又は溶融物のいずれかに投入するための手段を備えた押出機が使用される。ポリマー組成物の成分は、溶融混合装置に供給され、その装置において溶融混合される。成分は、乾燥ブレンドとしても知られる、粉末混合物又は顆粒ミキサーとして同時に供給されてもよいし、又は別々に供給されてもよい。

【００９０】
溶融混合中に成分を組み合わせる順序は、特に限定されない。一実施形態では、成分は、所望量の各成分が一緒に添加され、続いて混合されるような、単一バッチで混合することができる。他の実施形態では、最初のサブセットの成分が、最初に一緒に混合され得、１種以上の残りの成分が、さらなる混合のために混合物に添加され得る。明確にするために、それぞれの成分の全所望量は、単一量として混合される必要はない。例えば、１種以上の成分について、部分量が最初に添加及び混合され得、その後に、残りの一部又は全てが添加及び混合され得る。

【００９１】
熱可塑性ポリマー組成物（Ｃ）は、多様な用途に有用な物品の製造に好適であり得る。例えば、本発明のＰＳＵポリマーは、溶剤ベースのプロセスを使用する多孔質中空繊維及び平膜の製造によく適している。それらは、腎臓透析、水処理、バイオ処理、食品及び飲料処理、並びに産業ガス分離などの、様々な膜濾過用途に使用することができる。本発明の方法に従って調製された色が少ないＰＳＵは、優れた外観を有しており、例えば、レンズ、フィルター、及び他の光学製品においてなど、色、特に黄色が許容されない用途で使用するために、透明なカバーや蓋のために、並びに色が少ない透明性が望まれるか必要とされる容器、ガラス、及び物品において、よく適している場合がある。従来技術の樹脂の黄色又はベージュの外観がないため、本発明の改良された樹脂は、望みの色を実現するために、より容易に染色又は着色することもできる。したがって、本発明の樹脂は、特に白色及び明るい色の物品が望まれる場合に、充填及び着色される用途にも有用な場合がある。

【００９２】
いくつかの態様において、成形された物品は、射出成形、押出成形、回転成形、又はブロー成形などの、任意の好適な溶融加工方法を用いてポリマー組成物から製造され得る。

【００９３】
参照により本明細書に組み込まれる任意の特許、特許出願及び刊行物の開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【００９４】
ここで、以下の非限定的な実施例において例示的な実施形態を説明する。

【実施例】

【００９５】
本開示は、ここで、以下の実施例に関連してより詳細に記載されるが、それらの目的は、例示的であるに過ぎず、本開示の範囲を限定することを意図してない。

【００９６】
出発原料
４，４’－イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールＡ）ポリカーボネートグレード（純度＞９９．５％）
４，４’－ジクロロジフェニルスルホン（ＤＣＰＤＳ）純度＞９９．７％

炭酸カリウム（K_2CO_3）、d_{90}＜４５μｍ、Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈから市販
Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈから市販（純度≧９９．０％）
１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）、ＴＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａから市販（純度＞９９％）
塩化メチル（ＭｅＣｌ）、Ｍａｔｈｅｓｏｎから市販、（純度９９．９％）
シュウ酸二水和物（$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$、ＳｉｇｍａＡｌｄｒｉｃｈから市販
メタノール（純度１００％）、Ｂｒｅｎｎｔａｇから市販
トルエン、Ｆｉｓｈｅｒ　Ｃｈｅｍｉｃａｌから市販（純度≧９９．５％）

【００９７】

以下のポリマーを調製した：

ＰＳＵ＃１（比較）、８５，０３５ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．１９のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＮＭＰ中で調製した：

【００９８】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１０３．１７４０ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、１２９．７７９９ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、６５．５８６１ｇ（０．４７４５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び２００．００ｇのＮＭＰを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で３０分間パージした後、１９５℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１９５℃に達した後、望みのＭｗに到達するまで反応をその温度で保持した。望みの分子量に到達した後、３０分間かけて１ｇ／分の速度で反応混合物を通してガス状ＭｅＣｌをスパージングすることによって重合を停止した。反応混合物を、１．２７ｇのシュウ酸二水和物を含む６００ｇのＮＭＰで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。結果を表１に示す。

【００９９】

ＰＳＵ＃２（比較）、６６，５６２ｇ／ｍｏｌのＭｗと２．７６ＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、縮合をＮＭＰ中ではなくＤＭＩ中で行ったことを除いて、実施例１と全く同じプロセスに従って調製した：

【０１００】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７０ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７０ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で３０分間パージした後、１９０℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１９５℃に達した後、望みのＭｗに到達するまで反応をその温度で保持した。望みの分子量に到達した後、３０分間かけて１ｇ／分の速度で反応混合物を通してガス状ＭｅＣｌをスパージングすることによって重合を停止した。反応混合物を、１，３５１ｇのＤＭＩで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。結果を表１に示す。

【０１０１】

ＰＳＵ＃３（比較）：１５３，９６６ｇ／ｍｏｌのＭｗと６．７６のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、特開平３－２９４３３２Ａ２号公報（ＵＢＥ）に概略的に記載されているプロセスに従って調製した。

【０１０２】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、７９．９０ｇ（０．３５ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、１００．５１ｇ（０．３５ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、５３．２１ｇ（０．３８５ｍｏｌ）のK_2CO_3、４４１．０１ｇのＤＭＩ、及び２４．２８ｇのトルエンを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で１５分間パージした後、１９０℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１９０℃に達した後、反応をその温度で５時間保持した。反応混合物を１３０℃まで冷却し、３０分間１ｇ／分の速度で反応混合物を通して塩化メチルをスパージングした。反応混合物を４４０ｇのＤＭＩで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。結果を表１に示す。

【０１０３】

ＰＳＵ＃４（比較）：８４，０１３ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．１２のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、縮合を異なる温度設定で行ったことを除いて、実施例１に従ってＮＭＰ中で調製した：

【０１０４】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１０３．１７４０ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、１２９．７７９９ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、６５．５８６１ｇ（０．４７４５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び２００．００ｇのＮＭＰを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で３０分間パージした後、１７０℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１７０℃に達した後、反応をその温度で１時間保持し、次いで１９５℃まで上昇させた。１９５℃に達した後、望みのＭｗに到達するまで反応をその温度で保持した。望みの分子量に到達した後、３０分間かけて１ｇ／分の速度で反応混合物を通してガス状ＭｅＣｌをスパージングすることによって重合を停止した。反応混合物を、６００ｇのＮＭＰで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。結果を表１に示す。

【０１０５】

ＰＳＵ＃５（本発明）：７１，０８２ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．６４のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下の通りにＤＭＩ中で調製した：

【０１０６】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１０３．１７４０ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、１２９．７７９９ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、６５．５８６１ｇ（０．４７４５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び２７０．５９ｇのＤＭＩを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で３０分間パージした後、１９５℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１９５℃に達した後、

望みのＭｗに到達するまで反応をその温度で保持した。望みの分子量に到達した後、３０分間かけて１ｇ／分の速度で反応混合物を通してガス状ＭｅＣｌをスパージングすることによって重合を停止した。反応混合物を、５２９．４１ｇのＤＭＩで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。収率：＞９０％。結果を表１に示す。

【０１０７】

ＰＳＵ＃６（本発明）：８６，６８７ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．２７のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下の通りにＤＭＩ中で調製した：

【０１０８】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１０３．１７４０ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、１２９．７７９９ｇ（０．４５１９ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、及び２００．００ｇのＤＭＩを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で３０分間パージした後、１７０℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１５０℃に達した後、６５．５８６１ｇ（０．４７４５ｍｏｌ）のK_2CO_3を３０分かけて４回に分けて投入した。１７０℃に達した後、反応をその温度で１時間保持し、次いで１９５℃まで上昇させた。１９５℃に達した後、望みのＭｗに到達するまで反応をその温度で保持した。望みの分子量に到達した後、３０分間かけて１ｇ／分の速度で反応混合物を通してガス状ＭｅＣｌをスパージングすることによって重合を停止した。反応混合物を６００ｇのＤＭＩで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。収率：＞９０％。結果を表１に示す。

【０１０９】

ＰＳＵ＃７（本発明）：８４，０６９ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．４６のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下の通りにＤＭＩ中で調製した：

【０１１０】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で３０分間パージした後、１７０℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１７０℃に達した後、反応をその温度で１時間保持し、次いで１９５℃まで上昇させた。１９５℃に達した後、少なくとも７５，０００ｇ／ｍｏｌのＭｗに到達するまで反応を温度T_Rで保持した。望みの分子量に到達した後、３０分間かけて１ｇ／分の速度で反応混合物を通してガス状ＭｅＣｌをスパージングすることによって重合を停止した。反応混合物を４０４．０ｇのＤＭＩで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。収率：＞９０％。結果を表２に示す。

【０１１１】

ＰＳＵ＃８（本発明）：７９，０２８ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．４２のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１１２】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Rが２００℃であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表２に示す。

【０１１３】

ＰＳＵ＃９（本発明）：８０，５５５ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．５３のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１１４】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Rが２０５℃であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表２に示す。

【０１１５】

ＰＳＵ＃１０（本発明）：７３，６２６ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．４８のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１１６】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Rが２１０℃であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表２に示す。

【０１１７】

ＰＳＵ＃１１（本発明）：７９，３２８ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．５５のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１１８】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Rが１９０℃であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表２に示す。

【０１１９】

ＰＳＵ＃１２（本発明）：８５，３６８ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．５６のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１２０】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、温度T_Hが１７０℃で３時間保持であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表２に示す。

【０１２１】

ＰＳＵ＃１３（本発明）：８５，３６８ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．５６のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１２２】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０３．５２ｇ（０．７４９ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Hが１５０℃であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表３に示す。

【０１２３】

ＰＳＵ＃１４（本発明）：８８，３７７ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．６０のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１２４】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０３．５２ｇ（０．７４９ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Hが１８０℃であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表３に示す。

【０１２５】

ＰＳＵ＃１５（本発明）：８６，２４３ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．５５のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下のプロセスに従ってＤＭＩ中で調製した：

【０１２６】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０３．５２ｇ（０．７４９ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Hが１６０℃であったことを除いてＰＳＵ＃８と同じであった。結果を表３に示す。

【０１２７】

ＰＳＵ＃１６（比較）：５９，８４９ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．１２のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下の通りにＤＭＩ中で調製した：

【０１２８】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、３０９．７７ｇのＤＭＩ、及び１０２．６０ｇのＭＣＢを入れた。撹拌と窒素の流れを確立し、反応混合物を窒素で３０分間パージした後、１９５℃の目標内部温度で外部オイルバスにより加熱を開始した。重合反応の副生成物である水は、反応器から連続的に留去し、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップで回収した。１９５℃に達した後、望みのＭｗに到達するまで反応をその温度で保持した。望みの分子量に到達した後、３０分間かけて１ｇ／分の速度で反応混合物を通してガス状ＭｅＣｌをスパージングすることによって重合を停止した。反応混合物を、３４３ｇのＤＭＩで希釈した。希釈したポリマー溶液を加圧下で２．７μｍのグラスファイバーフィルターパッドを通して濾過し、塩を除去した。ポリマー溶液を、１：３０のポリマー対非溶媒の比率でメタノール中で析出させて白色固体を得た。その後、単離した白色固体をメタノールで６回洗浄し、真空濾過し、１２０℃の真空ベーキングオーブン中で２４時間乾燥した。分子量とその分布はＳＥＣによって測定した。収率：＞９０％。結果を表３に示す。

【０１２９】

ＰＳＵ＃１７（比較）：６２，８７６ｇ／ｍｏｌのＭｗと３．１９のＰＤＩとを有する

ポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下の通りにＤＭＩ中で調製した：

【０１３０】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０６．４２ｇ（０．７７０ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Rが２００℃であったことを除いてＰＳＵ＃１６と同じであった。結果を表３に示す。

【０１３１】

ＰＳＵ＃１８（比較）：６，９９７ｇ／ｍｏｌのＭｗと６．０１のＰＤＩとを有するポリスルホン（ＰＳＵ）を、以下の通りにＤＭＩ中で調製した：

【０１３２】

オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、１５９．８０ｇ（０．７００ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、２０１．０１ｇ（０．７００ｍｏｌ）のＤＣＰＤＳ、１０１．５８ｇ（０．７３５ｍｏｌ）のK_2CO_3、及び３０９．７７ｇのＤＭＩを入れた。残りのプロセスは、反応温度T_Rが１７５℃であったことを除いてＰＳＵ＃１６と同じであった。結果を表３に示す。

【０１３３】

ＰＳＵ＃１９（比較）：共沸混合物（トルエン）を含む強塩基化学（ａｑＫＯＨ）を使用して、特開平０５－８６１８６号公報（Ｍｉｔｓｕｉ）に概略的に記載されているプロセスに従ってポリスルホン（ＰＳＵ）を調製する試み：オーバーヘッド撹拌機と、窒素浸漬管と、還流冷却器付きのｄｅａｎ－ｓｔａｒｋトラップとを備えた１Ｌの樹脂フラスコに、５７．０７ｇ（０．２５０ｍｏｌ）のビスフェノールＡ、３００．７５ｇのＤＭＩ、１２５ｍｌのトルエン、及び７０．１３２ｇ（０．５００ｍｏｌ）の４０％水酸化カリウム水溶液を入れた。窒素ガスの流れを、浸漬管を通して確立した。混合物を一定の窒素の流れの下で１３０℃まで加熱した。トルエンを反応器に戻しながら、共沸脱水を１３０℃で４時間行った。４時間脱水した後、５０ｇのトルエン中の７１．７９０ｇ（０．２５０ｍｏｌ）のＤＣＤＰＳ溶液を、滴下漏斗を使用して反応器に添加した。トルエンを除去しながら、反応器の内容物を１５０℃まで加熱した。重合を１５０℃で４時間行った。重合時間の終わりに、淡黄色のわずかに粘稠な溶液が得られた。反応器の内容物を室温まで冷却し、Ｗａｒｉｎｇブレンダーを使用して高速撹拌されている１２５０ｇのメタノールの中に取り出した。ポリマー粉末を濾過し、１２５０ｇの水が入っているビーカーの中に入れて撹拌した。１ＮのＨＣｌをゆっくりと添加し、ｐＨを３～４に調整した。ポリマー粉末を濾過により単離した。ポリマー粉末を、毎回１２５０ｇのＤＩ水を使用してＷａｒｉｎｇブレンダーで２回洗浄した。１２５０ｇのメタノールで最後の洗浄を行ってから、ポリマーを１５０℃の真空オーブンで１２時間乾燥させた。結果を表３に示す。

【０１３４】

ポリマーの特性評価

分子量及び環状二量体含有量の決定

塩化メチレンを移動相として用いて、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）を実施した。Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ製のガードカラム付きの２本の５μｍのｍｉｘｅｄ　Ｄサイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）カラムを分離のために用いた。２５４ｎｍの紫外線検出器を、クロマトグラムを得るために使用する。１．５ｍｌ／分の流量及び移動相中の０．２ｗ／ｖ％溶液の２０μＬの注入量を選択した。

【０１３５】

較正は、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓから入手したポリスチレンの１０個の狭い較正標準を使用して行った（ピーク分子量範囲：３７１０００～５８０）

【０１３６】

較正曲線：

１）タイプ：相対的な、狭い較正標準による較正
２）フィット：３次回帰。
【０１３７】
積分及び計算：Ｗａｔｅｒｓ製のＥｍｐｏｗｅｒ　Ｐｒｏ　ＧＰＣ ソフトウェアを使用して、データ、較正及び分子量計算を取得する。ピーク積算開始点及び終了点は、ベースライン全体上の有意な差から手作業で決定する。
【０１３８】
圧縮成形による溶融安定性及び機械的特性の決定
ＤＳＭ　Ｘｐｌｏｒｅ（登録商標）マイクロコンパウンダーで、以下の条件を使用して、様々なポリマー組成の単離された粉末からポリマーストランドを製造した：
バレル温度（上、中、下）：３６０℃
スクリュー速度７５～１００ｒｐｍ
保持時間３～５分
【０１３９】
ポリマーストランドを１２．７mm以下のペレットへと切断した。
【０１４０】
以下の条件下で４５ｇのポリマーを圧縮成形することにより、ペレット化されたポリマーから１０２mm×１０２mm×３．２mmのプラークを作製した：
・３３８℃で予熱、
・２０４１ｋｇ－ｆで３３８℃／１５分間
・２２６８ｋｇ－ｆで３３８℃／ｘ分間
・２０４１ｋｇ－ｆで４０分かけて３０℃まで冷却。
【０１４１】
１０２mm×１０２mm×３．２mmの圧縮成形されたプラークを、６つの１２．７mm×６３．５mmの曲げ試験片及び平行平板試験用の２５mmのディスクへと機械加工した。
【０１４２】
様々なポリマー組成の曲げ試験片に対して、６つの試験片で、２mm／分で室温（すなわち２３℃）でＡＳＴＭ法Ｄ７９０に従って曲げ試験を行った。この方法では、５０．８mmのスパン又はゲージ、５mmの荷重半径を利用した。６つの試験片の平均が示される。
【０１４３】
溶融安定性は、ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　ＡＲＥＳ　Ｇ２レオメーターを使用して２５mmのディスクで測定した。読み取りは、１．６mmのギャップで、３８０℃で１０分及び４０分の保持時間後に行った。振動時間掃引解析では、５．０％のひずみで１０．０ｒａｄ／ｓの周波数を使用した。溶融安定性、ＶＲ４０は、１０分時点の粘度に対する４０分時点の粘度の比率によって測定される。
【０１４４】
圧縮成形による黄色度指数の決定
以下の条件下で、様々なポリマー組成の単離された粉末６ｇから５０．８mm×５０．８mm×１．６mmのプラークを作製した：
・３３８℃で予熱、
・４５４ｋｇ－ｆで３３８℃／２０分間
・４９９ｋｇ－ｆで３３８℃／２分間
・４５４ｋｇ－ｆで４０分かけて３０℃まで冷却
【０１４５】
様々なポリマー組成の圧縮成形したプラークに対して、ｘ－ｒｉｔｅ　Ｃｏｌｏｒ　ｉ７分光光度計を使用してＡＳＴＭ　Ｅ３１３に従って黄色度指数分析を行った。４つの読み取り値の平均が示される。
【０１４６】

【表１】

	PSU#1 (比較)	PSU#2 (比較)	PSU#3 (比較)	PSU#4 (比較)	PSU#5 (本発明)	PSU#6 (本発明)
溶媒	NMP	DMI	DMI	NMP	DMI	DMI
濃度(%)	50	50	26	50	42.5	50
T_H (°C) - t_H	なし	なし	なし	170°C 1 時間	170°C 1 時間	170°C 1 時間
T_R (°C)	195	195	195	195	195	195
Mw (g/mol)	85,035	66,562	153,966	84,013	72,082	86,687
PDI	3.19	2.76	6.67	3.12	3.64	3.27
環状二量体/オリゴマー(%)	0.73	0.50	1.38	0.67	1.26	0.72
残留溶媒 (ppm)	16	<10	94	82	<10	62
YI	8.3	6.0	20.3	7.5	-	5.9
VR40	1.10	1.0	0.90	1.03	-	0.97
弾性率 (GPa)	2.55	2.70	2.76	2.68	-	2.73
曲げ強さ (MPa)	105.5	109.6	106.9	109.6	-	111.0

表 1

【０１４７】

【表２】

	PSU#7 (本発明)	PSU#8 (本発明)	PSU#9 (本発明)	PSU#10 (本発明)	PSU#11 (本発明)	PSU#12 (本発明)
溶媒	DMI	DMI	DMI	DMI	DMI	DMI
T_H (°C) - t_H	170°C 1 時間	170°C 1 時間	170°C 1 時間	170°C 1 時間	170°C 1 時間	170°C 3 時間
T_R (°C)	195	200	205	210	190	195
Mw (g/mol)	84,069	79,028	80,555	73,626	79,238	78,162
PDI	3.46	3.42	3.53	3.48	3.55	3.36
反応時間 (h)	6.2	4.5	5.9	6.0	10.0	5.78
環状二量体/オリゴマー(%)	0.98	1.03	1.11	1.29	0.99	1.03

表 2

【０１４８】

【表３】

	PSU#13 (本発明)	PSU#14 (本発明)	PSU#15 (本発明)	PSU#16 (比較)	PSU#17 (比較)	PSU#18 (本発明)	PSU#19 (比較)
溶媒	DMI	DMI	DMI	DMI w/ 共沸混合物	DMI	DMI	DMI w/ 共沸混合物
T_H (°C) - t_H	150°C 1 時間	180°C 1 時間	160°C 1 時間	なし	なし	なし	なし
T_R (°C)	195	195	195	190	200	175	160
Mw (g/mol)	85,368	88,377	86,243	59,849	62,876	6,997	20,864
PDI	3.56	3.60	3.55	3.12	3.19	1.84	2.36
反応時間 (h)	4.53	4.52	4.55	3.58	7.45	7.03	4
環状二量体/オリゴマー (%)	1.11	1.05	1.03	1.16	1.18	6.01	2.13

表 3

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
５３１５
(72)発明者　ルイス， シャンタル
アメリカ合衆国 ジョージア ３０００５， アルファレッタ， ヘイスティングズ テラス ４９９５
(72)発明者　トーマス， デーヴィッド ビー．
アメリカ合衆国 ジョージア ３０００４， ミルトン， グレンクリーク ウェイ １４７６０
審査官　小森 勇
(56)参考文献　特開平０１－２４５０１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２９４３３２（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　６５／００－６５／４８