

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-516884  
(P2016-516884A)

(43) 公表日 平成28年6月9日(2016.6.9)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C O 8 G 65/40 (2006.01) C O 8 G 65/40 4 J 0 0 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2016-512292 (P2016-512292)  
(86) (22) 出願日 平成26年4月30日 (2014.4.30)  
(85) 翻訳文提出日 平成27年12月24日 (2015.12.24)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP2014/058799  
(87) 国際公開番号 W02014/180724  
(87) 国際公開日 平成26年11月13日 (2014.11.13)  
(31) 優先権主張番号 61/820,855  
(32) 優先日 平成25年5月8日 (2013.5.8)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 13178120.5  
(32) 優先日 平成25年7月26日 (2013.7.26)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

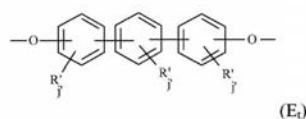
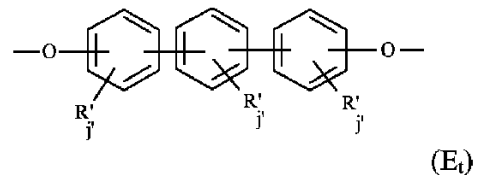
(71) 出願人 512323929  
ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ  
ユーエスエー, エルエルシー  
アメリカ合衆国 ジョージア 30005  
-3914, アルファレッタ, マクジ  
ニス フェリー ロード 4500  
(74) 代理人 110002077  
園田・小林特許業務法人  
(72) 発明者 ルイス, シャンタル  
アメリカ合衆国 ジョージア 30005  
, アルファレッタ, ヘイスティングス  
テラス 4995

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンエーテルスルホン (PAES) ポリマー

(57) 【要約】

繰り返し単位の70%モル超が、式(S<sub>t</sub>):  
- E - Ar<sub>1</sub> - SO<sub>2</sub> - [ Ar<sub>2</sub> - (T - Ar<sub>3</sub>)<sub>n</sub> -  
SO<sub>2</sub> ]<sub>m</sub> - Ar<sub>4</sub> - (式S<sub>t</sub>)  
[式中: 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは  
独立して、ゼロまたは1~5の整数であり、互いにおよ  
び出現ごとに等しいかもしくは異なるAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、  
Ar<sub>3</sub>およびAr<sub>4</sub>のそれぞれは、芳香族部分であり、  
Tは、結合または1または2つ以上のヘテロ原子を任意  
選択的に含む二価基であり;  
- Eは、式(E<sub>t</sub>):

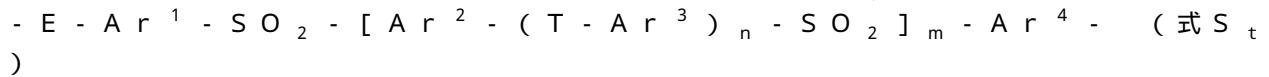


(式中、互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞ  
れは、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、  
アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エス  
テル、アミド、イミド、アルカリもしくはアルカリ土類

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリ(アリールエーテルスルホン)ポリマー[本明細書では以下、(t-PAES)ポリマー]であって、繰り返し単位の70%モル超が、式(S<sub>t</sub>):

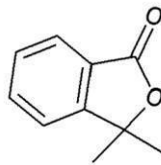


[式中:

- 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは独立して、ゼロまたは1~5の整数であり、

- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なるAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>のそれぞれは、芳香族部分であり、

- Tは、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり;好ましくはTは、結合、-CH<sub>2</sub>-、-C(O)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=CCl<sub>2</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)-、および式:

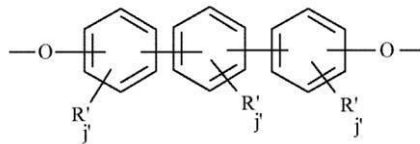


10

20

の基からなる群から選択され、

- Eは、式(E<sub>t</sub>):



(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され;

30

- j'は、ゼロであるかまたは1~4の整数である)

のものである]

の繰り返し単位(R<sub>t</sub>)であり、

前記(t-PAES)ポリマーが、41000~90000の範囲の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有する、(t-PAES)ポリマー。

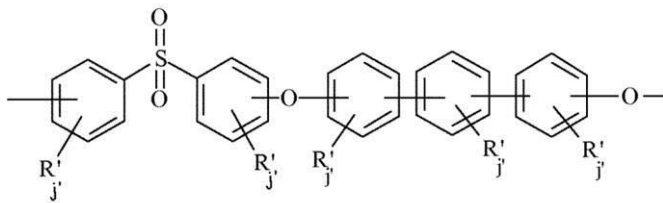
40

## 【請求項 2】

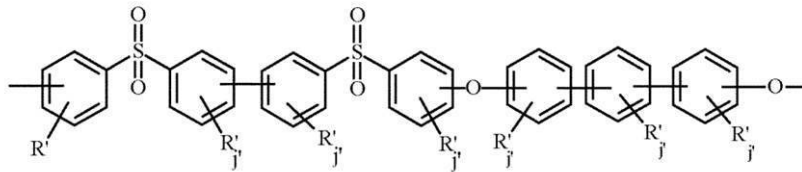
前記(t-PAES)ポリマーが、1.00g/l未満の1.84g/cm<sup>3</sup>の密度を有する水性硫酸溶液への溶解度を有する、請求項1に記載の(t-PAES)ポリマー。

## 【請求項 3】

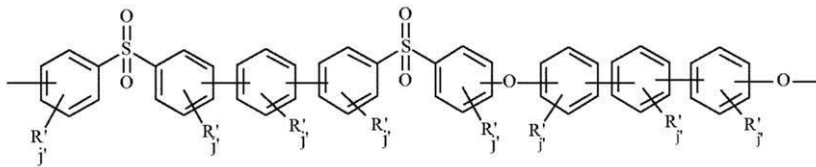
前記繰り返し単位(R<sub>t</sub>)が、本明細書で以下の式(S<sub>t</sub>-1)~(S<sub>t</sub>-4):



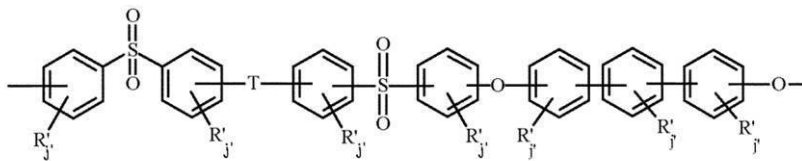
(S1-1)



(S1-2)



(S1-3)



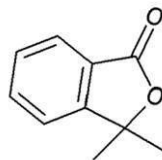
(S1-4)

(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $R'_{j'}$ のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

-  $j'$ は、ゼロであるかまたは1～4の整数であり、

-  $T$ は、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは $T$ は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：



の基からなる群から選択される)

のものからなる群から選択される、請求項1または2に記載の(t-PAES)ポリマー。

【請求項4】

式( $K_a$ )：

$-E-Ar^5-CO-[Ar^6-(T-Ar^7)_n-CO]_m-Ar^8-$  (式 $K_a$ )

[式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $n$ および $m$ は独立して、ゼロまたは1～5の整数であり、

10

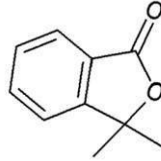
20

30

40

50

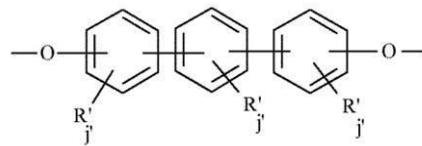
- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる  $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$  および  $Ar^8$  のそれぞれは、芳香族部分であり、
- $T$  は、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは  $T$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：



10

の基からなる群から選択され、

- $E$  は、式 ( $E_t$ ) :



(式中、

20

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $R'$  のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択される)

のものである]

の繰り返し単位 ( $R_a$ ) をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の ( $t$ - $PAES$ ) ポリマー。

【請求項 5】

互いに等しいかもしくは異なる、 $Ar$  および  $Ar'$  が芳香族基である、 $Ar-SO_2-Ar'$  基を含む繰り返し単位 ( $R_b$ ) をさらに含み、前記繰り返し単位 ( $R_b$ ) が一般に、式 ( $S1$ ) :

30

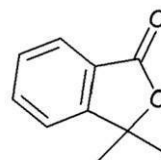
( $S1$ ) :  $-Ar^9-(T'-Ar^{10})_n-O-Ar^{11}-SO_2-[Ar^{12}-(T-Ar^{13})_n-SO_2]_m-Ar^{14}-O-$

(式中：

互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる、 $Ar^9$ 、 $Ar^{10}$ 、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Ar^{13}$  および  $Ar^{14}$  は独立して、芳香族単核または多核基であり；

- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる、 $T$  および  $T'$  は独立して、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは、 $T'$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、 $-SO_2-$  および下記の式：

40

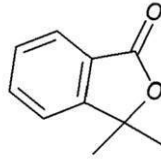


の基からなる群から選択され、

好ましくは  $T$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$

50

)<sub>2</sub> -、 - C ( = C Cl<sub>2</sub> ) -、 - C ( CH<sub>3</sub> ) ( CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> COOH ) -、および下記の式：



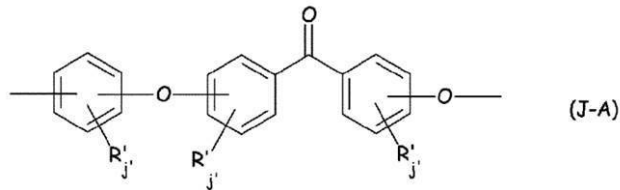
の基からなる群から選択され、

- 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは独立して、ゼロまたは1～5の整数である)

に従う、請求項1～3のいずれか一項に記載の(t-PAES)ポリマー。

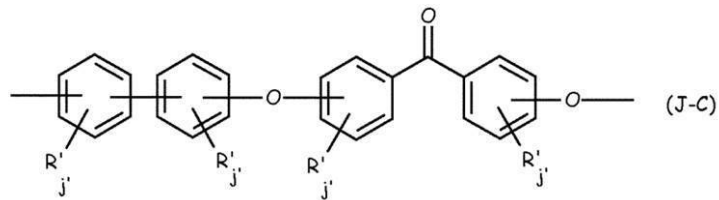
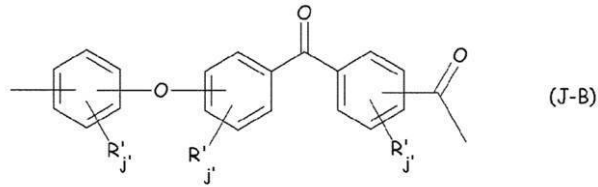
【請求項6】

互いに等しいかもしくは異なる、ArおよびAr'が芳香族基である、Ar-C(O)-Ar'基を含む繰り返し単位(R<sub>c</sub>)をさらに含み、前記繰り返し単位(R<sub>c</sub>)が一般に、本明細書で以下の、式(J-A)～(J-L)：

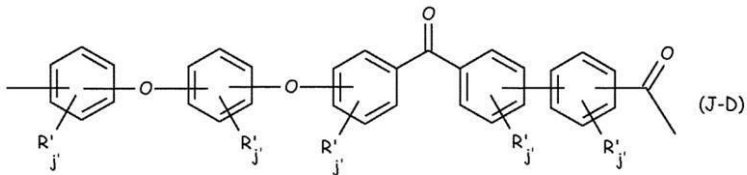


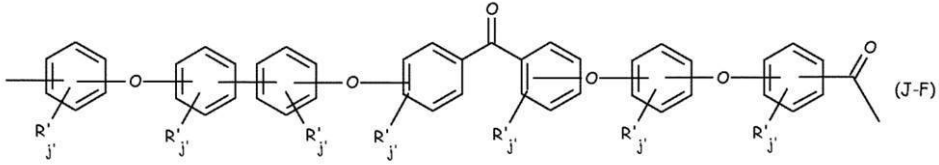
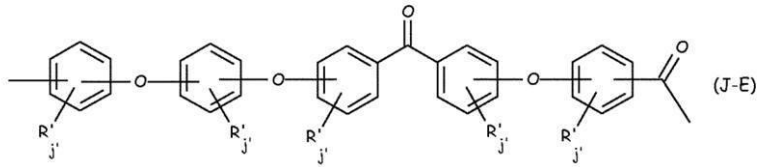
10

20

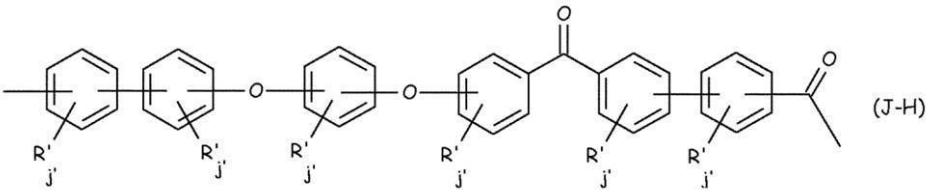
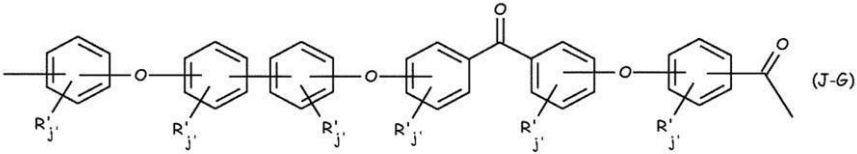


30

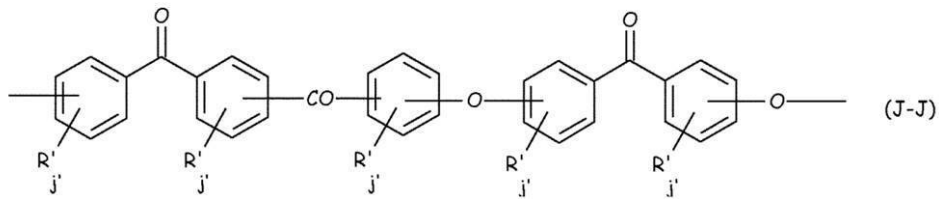
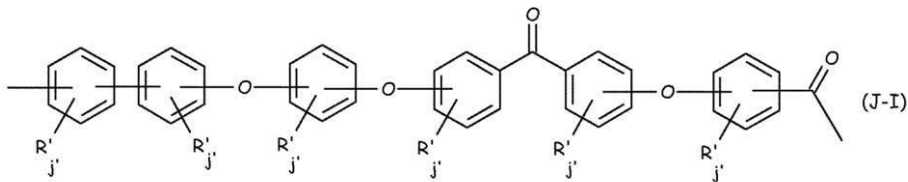




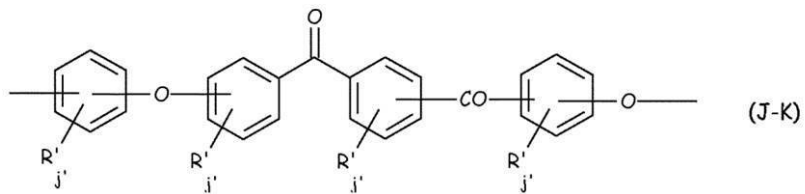
10



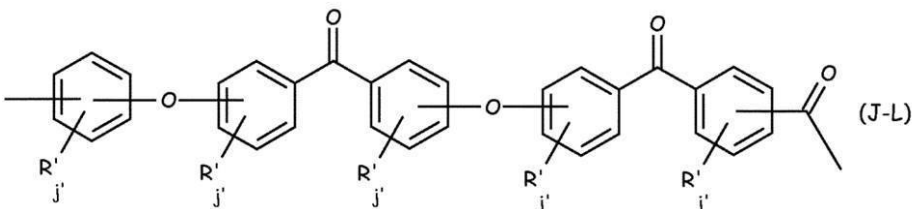
20



30



40



50

(式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

- j'は、ゼロであるかまたは0～4の整数である)

からなる群から選択される、請求項1～3のいずれか一項に記載の(t-PAES)ポリマー。

【請求項7】

前記(t-PAES)ポリマーが、4.0未満の、好ましくは3.8未満の、より好ましくは3.5未満の前記多分散指数を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の(t-PAES)ポリマー。

【請求項8】

前記(t-PAES)ポリマーが、ASTM D638に従って測定されるような、2%以上の引張降伏伸びを有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の(t-PAES)ポリマー。

【請求項9】

前記(t-PAES)ポリマーが、ASTM D638に従って測定されるような、9%以上の引張破断点伸びを有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の(t-PAES)ポリマー。

【請求項10】

前記(t-PAES)ポリマーの成形部品が有利には、30%よりも下の結晶化度を有し、前記成形部品が、前記(t-PAES)ポリマーの圧縮成形によって製造された102mm×102mm×1.6mmプラークであり、前記プラークが空気下に3時間350でアニールされた、請求項1に記載の(t-PAES)ポリマー。

【請求項11】

ポリ(アリールエーテルスルホン)ポリマー[(t-PAES)ポリマー]の数平均分子量(M<sub>n</sub>)の測定のためのゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)方法であって、前記繰り返し単位の70モル%超が、式(S<sub>t</sub>)：

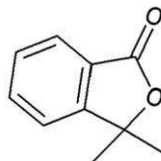
- E - Ar<sup>1</sup> - SO<sub>2</sub> - [ Ar<sup>2</sup> - ( T - Ar<sup>3</sup> )<sub>n</sub> - SO<sub>2</sub> ]<sub>m</sub> - Ar<sup>4</sup> - (式S<sub>t</sub>)

[式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは独立して、ゼロまたは1～5の整数であり、

- 互いおよび出現ごとに等しいかもしくは異なるAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>のそれぞれは、芳香族部分であり、

- Tは、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくはTは、結合、-CH<sub>2</sub>-、-C(O)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=CCl<sub>2</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)-、および式：



の基からなる群から選択され、

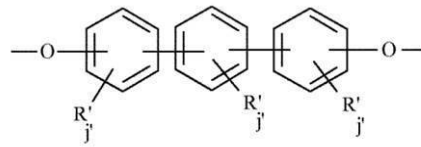
- Eは、式(E<sub>t</sub>)：

10

20

30

40



(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $R'$  のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

10

-  $j'$  は、ゼロであるかまたは 1 ~ 4 の整数である)

のものである]

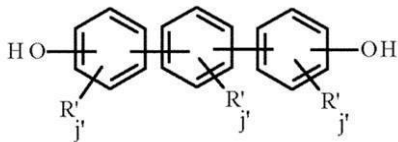
の繰り返し単位 ( $R_t$ ) であり、前記 GPC 法が、(i) 前記 (t-PAES) ポリマーを GPC 用に好適な溶媒に 100 ~ 250 の温度で溶解させ、それによってポリマー溶液を提供する工程であって、前記ポリマー溶液中の前記 (t-PAES) ポリマーの濃度は、1.0 ~ 10.0 mg/ml である工程、(ii) 20 ~ 50 の温度で、溶離剤として少なくとも 1 種の塩を含有する N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を使用して GPC カラムにおいて前記ポリマー溶液の検体を溶出する工程を含む方法。

【請求項 12】

20

(t-PAES) ポリマーの製造方法であって、極性の非プロトン性溶媒を含む溶媒混合物中でおよびアルカリ金属炭酸塩の存在下で、

- 式 (T) :



式(T)

(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $R'$  のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

30

-  $j'$  は、ゼロであるかまたは 1 ~ 4 の整数である)

の少なくとも 1 種のジヒドロキシアリール化合物 [本明細書では以下、ジオール (AA)] ;

- 式 (S) :

$X - Ar^1 - SO_2 - [Ar^2 - (T - Ar^3)_n - SO_2]_m - Ar^4 - X'$  式 (S)

40

(式中、

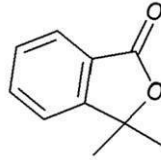
- 互いに等しいかもしくは異なる、 $n$  および  $m$  は独立して、ゼロまたは 1 ~ 5 の整数であり；互いに等しいかもしくは異なる、 $X$  および  $X'$  は、F、Cl、Br、I；好ましくは Cl または F から選択されるハロゲンであり、

- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  および  $Ar^4$  のそれぞれは、芳香族部分であり、

- T は、結合または 1 つもしくは 2 つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは T は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および：

50





の基からなる群から選択される)

の少なくとも1種のジハロアリアル化合物 [本明細書では以下、ジハロ(BB)] ;

- 任意選択的に、上に詳述されたような、ジオール(AA)とは異なる少なくとも1種のジヒドロキシアリアル化合物 [ジオール(A'A')] ;

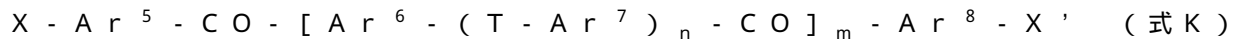
- 任意選択的に、上に詳述されたような、ジハロ(BB)とは異なる少なくとも1種のジハロアリアル化合物 [ジハロ(B'B')] ]

を含有するモノマー混合物であって、

前記モノマー混合物のモノマーのハロ基およびヒドロキシ基の総量が、少なくとも41,000の $M_n$ を有する(t-PAES)ポリマーを得るために、実質的に等モルであると理解されるモノマー混合物を反応させる工程を含む、少なくとも41,000の数平均分子量( $M_n$ )を有する方法において、前記反応が、モノマー混合物と溶媒混合物との総合重量に対して22%以上および50%未満の全%モノマー混合物濃度 [本明細書では以下、全%モノマー] で実施される方法。

【請求項13】

前記モノマー混合物が、ジハロ(BB)とは異なる式(K) :

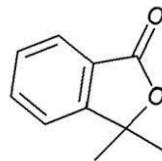


(式中 :

- 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは独立して、ゼロまたは1~5の整数であり、

- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$ 、および $Ar^8$ のそれぞれは、芳香族部分であり

- Tは、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり ; 好ましくはTは、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式 :



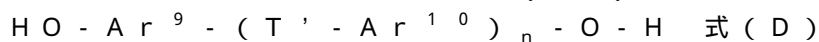
の基からなる群から選択され、

- 互いに等しいかもしくは異なる、XおよびX'は独立して、ハロゲン原子、好ましくはClまたはFである)

に従う少なくとも1種のジハロアリアル化合物 [ジハロ(B'B')] ]を含有する、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

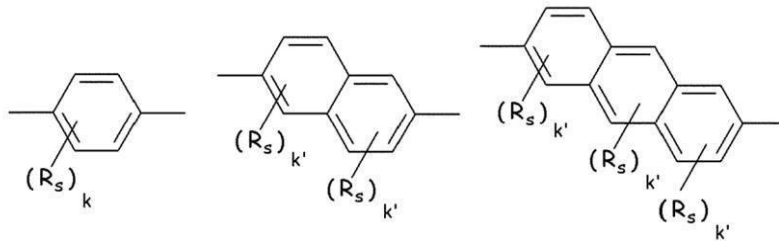
前記モノマー混合物が、ジオール(AA)とは異なる式(D) :



[ 式中 :

- nは、ゼロまたは1~5の整数であり ;

- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる、 $Ar^9$ および $Ar^{10}$ のそれぞれは、式 :

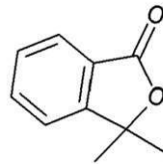


(式中：

- 各  $R_s$  は独立して、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

-  $k$  は、ゼロまたは 1 ~ 4 の整数であり； $k'$  は、ゼロまたは 1 ~ 3 の整数である）の芳香族部分であり；

-  $T'$  は、結合または 1 つもしくは 2 つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは  $T$  は、結合、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：



の基からなる群から選択される]

の化合物からなる群から選択される、少なくとも 1 種のジヒドロキシル化合物ジオール ( $A'A'$ ) を含有する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の ( $t$ -PAES) ポリマーを使用することを含む、造形品の製造方法。

【請求項 16】

前記 ( $t$ -PAES) ポリマーが、溶融加工 (射出成形、押出成形、圧縮成形など)、および / または吹き付け塗装、粉体塗装選択的焼結、溶融堆積モデリングからなる群から選択される加工手順によって加工される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の ( $t$ -PAES) ポリマーから製造された造形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2014年5月8日出願の米国仮特許出願第61/820855号に対するおよび2013年7月26日出願の欧州特許出願第13178120.5号に対する優先権を主張するものであり、これらの出願のそれぞれの全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、4,4'-テルフェニル-p-ジオールの組み込みに由来する部分を含むポリアリーレンエーテルスルホン (PAES) ポリマーに、前記ポリアリーレンエーテル

10

20

30

40

50

スルホン（P A E S）ポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

とりわけ石油・ガス油井穴用途における、特に深海油井などにおける、要求がより厳しい、腐食性の、化学的にきつい、高圧および高温（H P / H T）環境でのポリマー材料の選択は、前記ポリマー材料が前記環境に関連した極限状態に耐えるためにいくつかの臨界性質を有する必要があることを意味するので究極的に重要である。

【0004】

これらの極限状態においてポリマー材料は、高圧、例えば30,000 psi 超の圧力、高温、例えば260 までの温度に、かつ、酸、塩基、過熱水/スチーム、ならびにも  
 10  
 ちろん多種多様な脂肪族および芳香族有機物などのきつい化学品に長期的に曝されることが言及されるべきである。例えば、原油の二次回収技術は、とりわけ水、スチーム、硫化水素（H<sub>2</sub>S）または超臨界二酸化炭素（sCO<sub>2</sub>）などの流体の油井中への注入を伴う。特に、n-ヘプタンに似た溶媒和効果を有するsCO<sub>2</sub>は、例えばシール中の材料の膨潤を引き起こすことがあり、それはその結果としてそれらの性能に影響を及ぼす。H P / H T用途における高温と比べて低すぎるガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有するポリマー材料は、これらのH P / H T用途において弱く、かつ、高いクリープを起こしやすいことに悩まされるであろう。このクリープは、前記ポリマー材料でできたシール材料に、それらのT<sub>g</sub>よりも20 以上高い温度での長期暴露後にもはや有効に密封させなくし得る。

【0005】

したがって、高圧および少なくとも250 の温度での機械的剛性および完全性（例えば引張強度および弾性率、硬度ならびに衝撃靱性）の維持、特に、前記高圧および高温でCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、アミンおよび他の化学品に曝された場合の、良好な耐化学薬品性、ガスによるおよび液体吸収による膨潤および収縮、高圧石油/ガスシステムにおける耐減圧性、ガスおよび液体拡散性ならびに長期熱安定性などの特性が、H P / H T用途向けの適切なポリマー材料の選択の際に考慮される必要がある。

【0006】

したがって前記ポリマー材料は少なくとも、高いガラス転移温度を有する必要がある。

【0007】

高い熱暴露と化学品暴露とを組み合わせ用途における芳香族スルホンエーテルポリマーの実用性は、前記芳香族スルホンエーテルポリマーが高非晶質材料であり、それ故それらの耐化学薬品性の点で非常に制限されるという事実のために制限されている。半結晶性芳香族スルホンエーテルポリマーは、極めてまれである。

【0008】

Stanilandは、とりわけPolymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 1992, 33(1), 404-405ページの表1に、200  
 40  
 よりも上の高いガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有し、かつ、400 よりも下の熔融温度を有するいくつかの結晶性ポリエーテルスルホンポリマー（例えば構造1~4および7）を報告している。この著者は、251 のT<sub>g</sub>および359 のT<sub>m</sub>を有する、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン（DCDPS）とジヒドロキシテルフェニレンとから誘導されたその論文に記載されている構造4のポリエーテルスルホンポリマー（すなわち、 $\text{Ph-O-SO}_2\text{-O-Ph}$ ）に特に言及している。構造4の前記ポリエーテルスルホンポリマーは既に以前に、Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1989, 98(9-10), 667-676ページに同じ著者によって開示されていた。この学術論文の図6は、とりわけ構造4のポリエーテルスルホンポリマーのDSC（示差走査熱量測定）スキャンを示している。前記ポリエーテルスルホンポリマーは、結晶化度が重合反応器からの単離後に得られたポリマーに関して測定されたときに41%の結晶化度を有する。しかし、38%の成形フィルムの結晶化度レベルを、前記成形フィルムが325 でアニールされたと  
 50

きに再び手にすることができた。

【0009】

構造4の前記ポリエーテルスルホンポリマーはまた、欧州特許出願公開第0383600A2号明細書にも開示されており、特に、実施例1および2は、ジクロロジフェニルスルホン(DCDPS、例えば実施例1)またはジフルオロジフェニルスルホン(DFDPS、例えば実施例2)と4,4'-テルフェニル-p-ジオール(例えば、HO-Ph-Ph-Ph-OH、4,4'-ジヒドロキシテルフェニレンとも呼ばれる)との反応を記載している。それぞれ、実施例1、実施例2に記載されている前記芳香族ポリマーは、それぞれ、241、251の高いガラス転移温度(Tg)、それぞれ、385、389のTm融点、それぞれ44%、41%~44%の非常に高い結晶化度、およびそれぞれ、0.27(dL/g)、1.40(dL/g)の100cm<sup>3</sup>のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の1.0gのポリマーの溶液に関して25で測定された還元粘度(RV)を有する。下により詳細に述べられるように、この実施例は、下に記載されるようなGPC法によって測定されたときに構造4のポリエーテルスルホンポリマーについて約13,000~14,000のM<sub>n</sub>のポリマーを生成した。欧州特許出願公開第0383600A2号明細書に記載されているような、結晶化度は、重合反応器からの単離後に得られた粉末に関して測定された結晶化度を意味することが言及されるべきである。

10

【0010】

英国特許出願公開第2289685A号明細書はまた、構造4の前記ポリエーテルスルホンポリマーを開示している。特に、実施例12は、4,4'-ジヒドロキシテルフェニレンとDFDPSとの反応、それによってこうして式-O-Ph-Ph-Ph-O-Ph-SO<sub>2</sub>-Ph-の繰り返し単位を含有するポリスルホンポリマーの形成を記載している。前記実施例12で得られたポリマーは、0.40(dL/g)の、100mlの98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の0.1gのポリマーの溶液に関して25で測定された、固有粘度(IV)を有する。下により詳細に述べられるように、この実施例は、下に記載されるようなGPC法によって測定されたときに構造4のポリエーテルスルホンポリマーについて約40,117のM<sub>n</sub>のポリマーを生成した。

20

【0011】

熱硬化性樹脂は、それらの結合の3次元網状構造(すなわち、架橋)のために分解温度までの高温用途において使用されるのに好適であることが知られている。しかし、欠点の1つは、それらがより脆いことである。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記のすべてを考慮して、より効率的なおよび制御された合成ルートによって容易にアクセスできる、4,4'-テルフェニル-p-ジオールに由来する繰り返し単位を含むポリアリーレンエーテルスルホン(PAES)ポリマーであって、前記(PAES)ポリマーが、(1)剛性および延性、(2)結晶性および耐化学薬品性、(3)高い耐熱性(例えばTg>230)、長期熱安定性および十分な加工性(例えばTm<420)の優れたバランスを有し、こうしてHP/HT用途向けの現行ポリマー材料と比べて改善された性能を提供することができるポリマーについて当技術分野では依然として現在不足している。

40

【課題を解決するための手段】

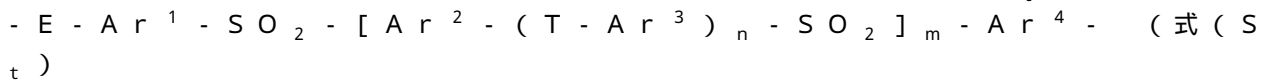
【0013】

本出願人は、4,4'-テルフェニル-p-ジオールの組み込みに由来する部分を含むポリアリーレンエーテルスルホン(PAES)ポリマーであって、前記(PAES)ポリマーが、制御された高い分子量を有し、そして有利には、高圧および高温で機械的剛性および完全性を維持すること、十分な結晶化度を維持すること、ならびに良好な耐化学薬品性を有することなどの、上述のニーズをすべて満たすポリマーを有利に製造することが可能であることを今見いだした。

50

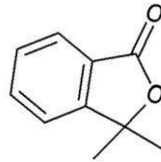
## 【0014】

したがって本発明の目的は、繰り返し単位の70%モル超が、式(S<sub>t</sub>):



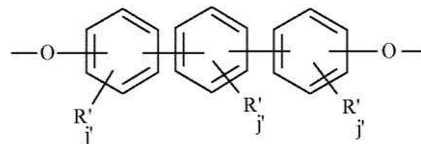
(式中:

- 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは独立して、ゼロまたは1~5の整数であり、
- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なるAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>のそれぞれは、芳香族部分であり、
- Tは、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり;好ましくはTは、結合、-CH<sub>2</sub>-、-C(O)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=CCl<sub>2</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)-、および式:



の基からなる群から選択され、

- Eは、式(E<sub>t</sub>):



(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され;
- j'は、ゼロであるかまたは1~4の整数である)

のものである]

の繰り返し単位(R<sub>t</sub>)である、ポリ(アリーエーテルスルホン)ポリマー[本明細書では以下、(t-PAES)ポリマー]であって、

前記(t-PAES)ポリマーが41,000~90,000の範囲の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有するポリマーである。

## 【0015】

41,000~90,000の範囲の特定の高い数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有することで特徴づけられる本発明(t-PAES)ポリマーは有利には、とりわけ、高いTg、高い剛性および強度、および興味深い靱性、ならびに良好な結晶性および良好な耐化学薬品性のような特性のユニークな組み合わせを有する。

【発明を実施するための形態】

## 【0016】

(t-PAES)ポリマー

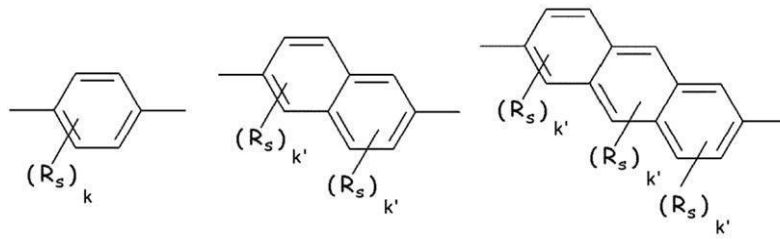
互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なるAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>のそれぞれにおける芳香族部分は好ましくは、次式:

10

20

30

40



(式中：

- 各  $R_s$  は独立して、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

-  $k$  は、ゼロまたは 1 ~ 4 の整数であり； $k'$  は、ゼロまたは 1 ~ 3 の整数である）に従う。

【0017】

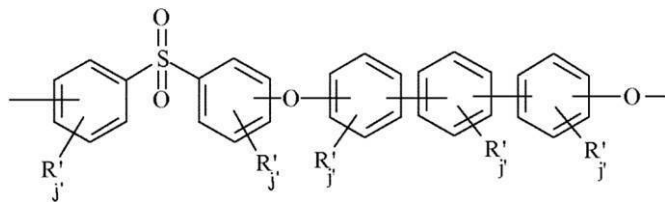
繰り返し単位 ( $R_t$ ) において、それぞれのフェニレン部分は独立して、繰り返し単位において  $R$  または  $R'$  とは異なる他の部分に対して 1, 2 -、1, 4 - または 1, 3 - 結合を有していてもよい。好ましくは、前記フェニレン部分は 1, 3 - または 1, 4 - 結合を有し、より好ましくはそれらは 1, 4 - 結合を有する。

【0018】

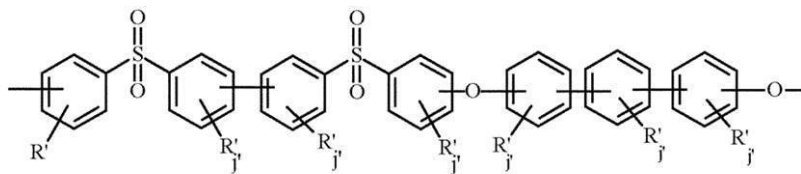
さらに、繰り返し単位 ( $R_t$ ) において、 $j'$ 、 $k'$  および  $k$  は、出現ごとにゼロである、すなわち、フェニレン部分は、ポリマーの主鎖における結合を可能にするもの以外の置換基をまったく持たない。

【0019】

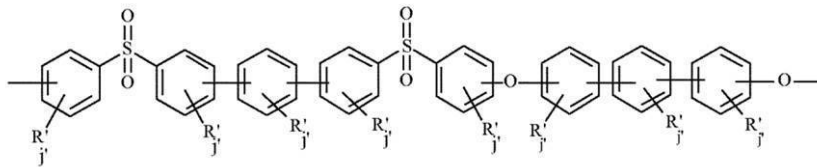
好ましい繰り返し単位 ( $R_t$ ) は、本明細書で以下の式 ( $S_t - 1$ ) ~ ( $S_t - 4$ ) :



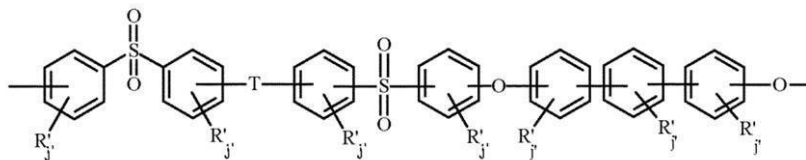
(St-1)



(St-2)



(St-3)



(St-4)

(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $R'$  のそれぞれは、ハロゲン、アルキル、アルケニ

10

20

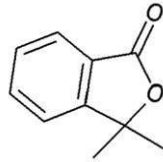
30

40

50

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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

- $j'$  は、ゼロであるかまたは 1 ~ 4 の整数であり、
- $T$  は、結合または 1 つもしくは 2 つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは  $T$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：



10

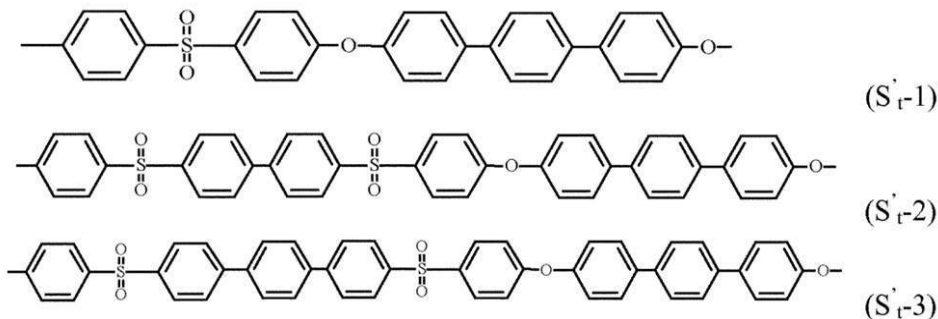
の基からなる群から選択される)  
のものからなる群から選択される。

## 【0020】

好ましい実施形態の上の繰り返し単位 ( $R_t - 1$ ) ~ ( $R_t - 4$ ) はそれぞれ、単独でまたは混ぜ物で存在することができる。

## 【0021】

より好ましい繰り返し単位 ( $R_t$ ) は、本明細書で以下の式 ( $S'_t - 1$ ) ~ ( $S'_t - 3$ ) :



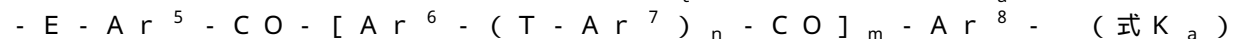
20

30

のものからなる群から選択される。

## 【0022】

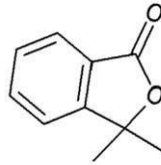
最も好ましい繰り返し単位 ( $R_t$ ) は、上に示されたような、式 ( $S'_t - 1$ ) のものである。ある種の実施形態によれば、上に詳述されたような、( $t$ -PAES) ポリマーは、上に詳述されたような、繰り返し単位 ( $R_t$ ) に加えて、式 ( $K_a$ ) :



(式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $n$  および  $m$  は独立して、ゼロまたは 1 ~ 5 の整数であり、
- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる  $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$  および  $Ar^8$  のそれぞれは、芳香族部分であり、
- $T$  は、結合または 1 つもしくは 2 つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは  $T$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：

40

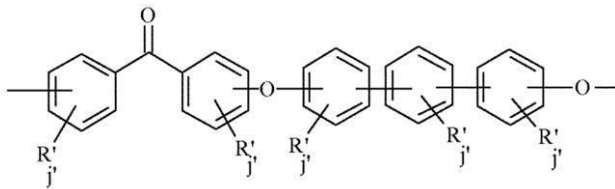


の基からなる群から選択され、

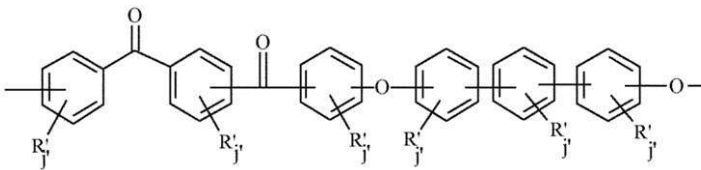
- E は、上に詳述されたような、式 ( E<sub>t</sub> ) のものである ) の繰り返し単位 ( R<sub>a</sub> ) を含む。

【 0 0 2 3 】

繰り返し単位 ( R<sub>a</sub> ) はとりわけ、本明細書で以下の式 ( K<sub>a</sub> - 1 ) または ( K<sub>a</sub> - 2 ) :



(K<sub>a</sub>-1)



(K<sub>a</sub>-2)

( 式中、

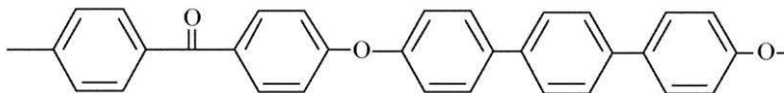
- 互いに等しいかもしくは異なる、R' のそれぞれは、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリもしくはアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリもしくはアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

- j' は、ゼロであるかまたは 1 ~ 4 の整数である )

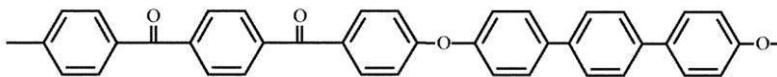
のものからなる群から選択することができる。

【 0 0 2 4 】

より好ましい繰り返し単位 ( R<sub>a</sub> ) は、本明細書で以下の式 ( K'<sub>a</sub> - 1 ) または ( K'<sub>a</sub> - 2 ) :



(K'<sub>a</sub>-1)



(K'<sub>a</sub>-2)

のものからなる群から選択される。

【 0 0 2 5 】

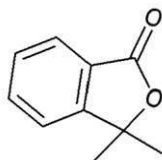
ある種の実施形態によれば、上に詳述されたような、( t - P A E S ) ポリマーは、上に詳述されたような、繰り返し単位 ( R<sub>t</sub> ) に加えて、互いに等しいかもしくは異なる、Ar および Ar' が芳香族基である、Ar - SO<sub>2</sub> - Ar' 基を含む繰り返し単位 ( R<sub>b</sub> ) であって、前記繰り返し単位 ( R<sub>b</sub> ) が一般に、式 ( S 1 ) :

( S 1 ) : - Ar<sup>9</sup> - ( T' - Ar<sup>10</sup> )<sub>n</sub> - O - Ar<sup>11</sup> - SO<sub>2</sub> - [ Ar<sup>12</sup> - ( T - Ar<sup>13</sup> )<sub>n</sub> - SO<sub>2</sub> ]<sub>m</sub> - Ar<sup>14</sup> - O -



(式中：

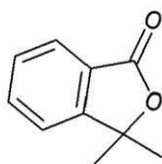
- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる、 $Ar^9$ 、 $Ar^{10}$ 、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Ar^{13}$  および  $Ar^{14}$  は独立して、芳香族単核または多核基であり；
- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる、 $T$  および  $T'$  は独立して、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは、 $T'$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、 $-SO_2-$  および下記の式：



10

の基からなる群から選択され、

- 好ましくは  $T$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および下記の式：



20

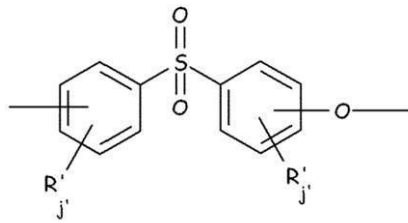
の基からなる群から選択され、

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $n$  および  $m$  は独立して、ゼロまたは1～5の整数である)

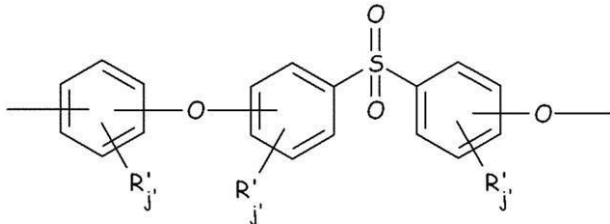
に従う繰り返し単位を含む。

【0026】

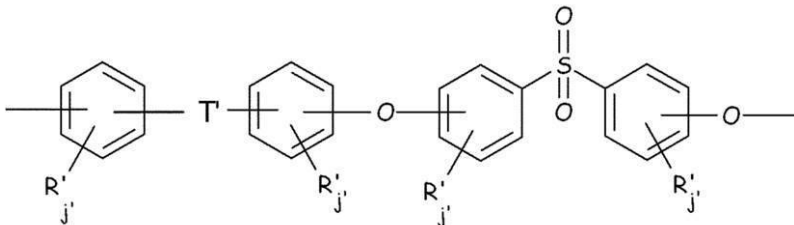
繰り返し単位 ( $R_b$ ) はとりわけ、本明細書で以下の式 ( $S1-A$ ) ~ ( $S1-D$ ) :



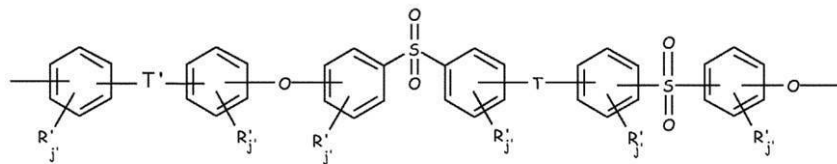
(S1-A)



(S1-B)



(S1-C)



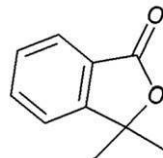
(S1-D)

(式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $R'_{j'}$ のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

-  $j'$ は、ゼロであるかまたは0～4の整数であり、

-  $T$ および $T'$ は、互いに等しいかもしくは異なり、任意選択的に1個または2個以上のヘテロ原子を含む結合または二価基である；好ましくは、 $T'$ は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、 $-SO_2-$ および式：



の基からなる群から選択され、

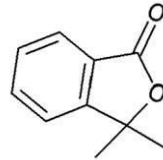
好ましくは $T$ は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および下記の式：

10

20

30

40



の基からなる群から選択される)  
のものからなる群から選択することができる。

【0027】

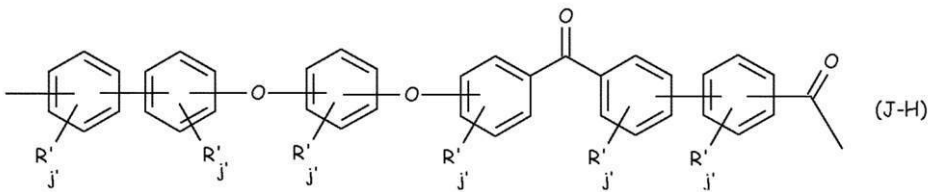
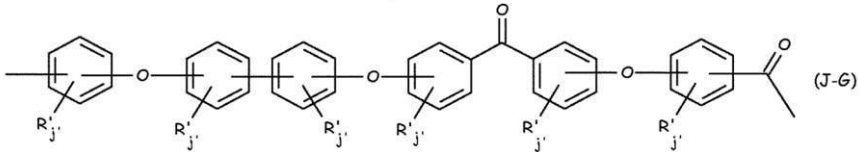
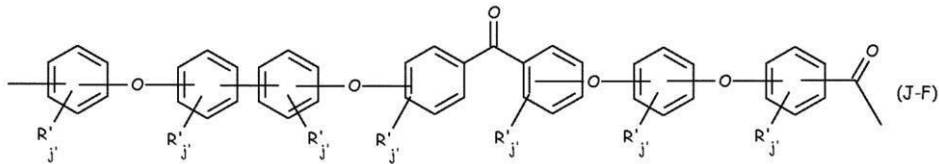
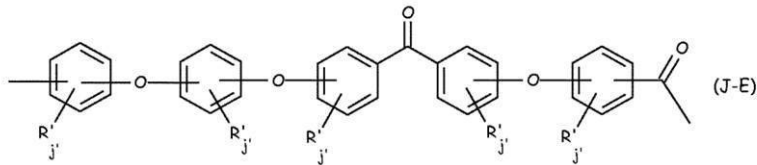
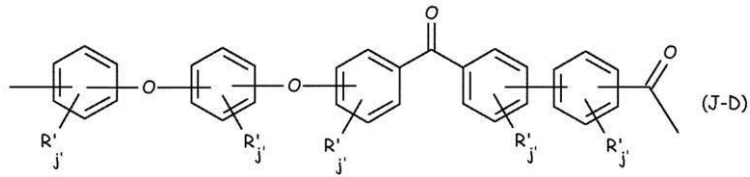
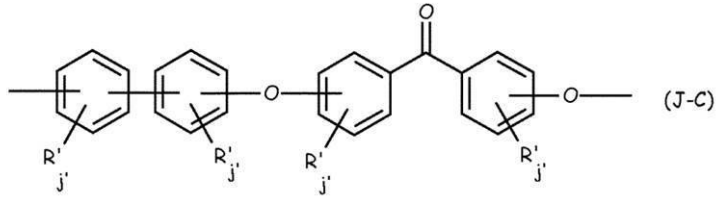
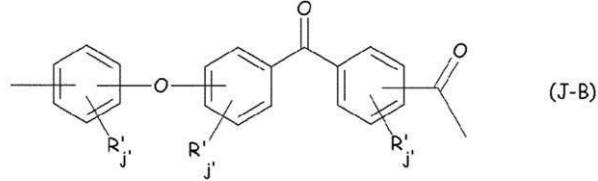
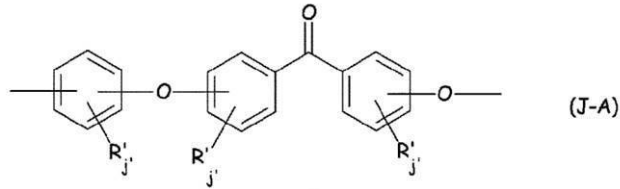
繰り返し単位 ( $R_b$ ) において、それぞれのフェニレン部分は独立して、繰り返し単位において  $R'$  とは異なる他の部分に対して 1, 2 -、1, 4 - または 1, 3 - 結合を有していてもよい。好ましくは、前記フェニレン部分は 1, 3 - または 1, 4 - 結合を有し、より好ましくはそれらは 1, 4 - 結合を有する。さらに、繰り返し単位 ( $R_b$ ) において、 $j'$  は、出現ごとにゼロである、すなわち、フェニレン部分は、ポリマーの主鎖における結合を可能にするもの以外の置換基をまったく持たない。

10

【0028】

ある種の実施形態によれば、上に詳述されたような、(t-PAES) ポリマーは、上に詳述されたような、繰り返し単位 ( $R_t$ ) に加えて、互いに等しいかもしくは異なる、 $Ar$  および  $Ar'$  が芳香族基である、 $Ar-C(O)-Ar'$  基を含む繰り返し単位 ( $R_c$ ) であって、前記繰り返し単位 ( $R_c$ ) が一般に、本明細書で下の、式 (J-A) ~ (J-L) :

20

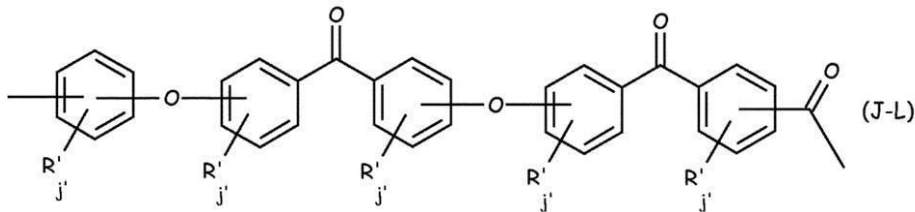
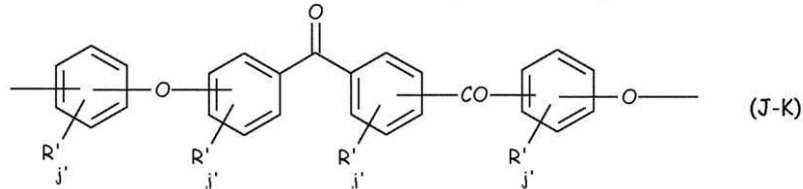
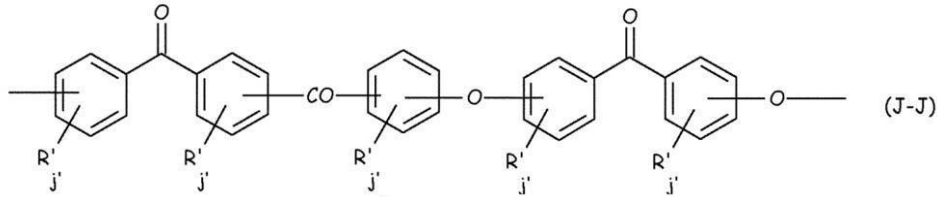
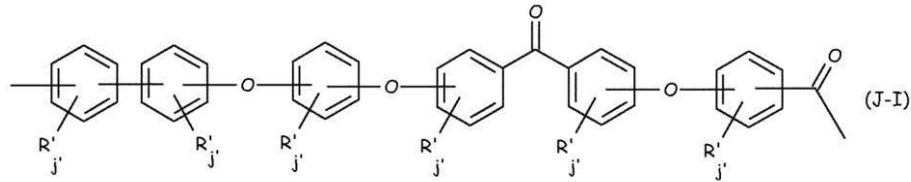


10

20

30

40



10

20

(式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $R'$  のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

-  $j'$  は、ゼロであるかまたは 0 ~ 4 の整数である）  
からなる群から選択される繰り返し単位を含む。

30

【0029】

繰り返し単位 ( $R_c$ ) において、それぞれのフェニレン部分は独立して、繰り返し単位において  $R'$  とは異なる他の部分に対して 1, 2 -、1, 4 - または 1, 3 - 結合を有していてもよい。好ましくは、前記フェニレン部分は 1, 3 - または 1, 4 - 結合を有し、より好ましくはそれらは 1, 4 - 結合を有する。

【0030】

さらに、繰り返し単位 ( $R_c$ ) において、 $j'$  は、出現ごとにゼロである、すなわち、フェニレン部分は、ポリマーの主鎖における結合を可能にするもの以外の置換基をまったく持たない。

【0031】

述べられたように、(t-PAES) ポリマーは、上に詳述されたような式 ( $S_t$ ) の繰り返し単位 ( $R_t$ ) を、70%モル超、好ましくは75%モル超、より好ましくは85%モル超、なお一層より好ましくは90%モル超、最も好ましくは90%モル超の量で含み、100%モルへの補完は一般に、上に詳述されたような、繰り返し単位 ( $R_a$ )、および/または繰り返し単位 ( $R_b$ )、および/または、上に詳述されたような、繰り返し単位 ( $R_c$ ) である。

40

【0032】

さらにより好ましくは、(t-PAES) ポリマーの繰り返し単位は本質的にすべて、繰り返し単位 ( $R_t$ ) であり、鎖欠陥、または非常に微量の他の単位が存在してもよいが、これら後者は、(t-PAES) ポリマーの特性を実質的に変性させないと理解されて

50

いる。最も好ましくは、(t - P A E S) ポリマーの繰り返し単位はすべて、繰り返し単位 (R<sub>t</sub>) である。優れた結果は、(t - P A E S) ポリマーが、その繰り返し単位がすべて、上に詳述されたような、繰り返し単位 (R<sub>t</sub>) であるポリマーであるときに得られた。

【0033】

HP / HT用途において、特に石油・ガス油井穴操作に使用されるのに特に好適なポリマーを提供するという目的のためには、本発明の(t - P A E S) ポリマーは有利には、41,000 ~ 90,000の範囲の、好ましくは41,000 ~ 85,000の範囲の、好ましくは43,000 ~ 85,000の範囲の、好ましくは43,000 ~ 80,000の範囲の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有する。

10

【0034】

良好な結果は、本発明の(t - P A E S) ポリマーの数平均分子量(M<sub>n</sub>)が41,000 ~ 80,000であるときに得られた。

【0035】

本発明の一実施形態では、本発明の(t - P A E S) ポリマーは有利には、90,000以下、好ましくは85,000以下、好ましくは80,000以下、好ましくは75,000以下、好ましくは70,000以下、好ましくは65,000以下、好ましくは60,000以下、好ましくは55,000以下、好ましくは50,000以下の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有する。

20

【0036】

そのような特定の分子量(M<sub>n</sub>)範囲を有する(t - P A E S) ポリマーは、高いT<sub>g</sub>、ならびに良好な結晶性および良好な耐化学薬品性を維持しながら、優れた延性(すなわち、高い引張伸び)、良好な靱性を有することが分かった。

【0037】

数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、：

$$M_n = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

(数式中、M<sub>i</sub>は、ポリマー分子の分子量については離散値であり、N<sub>i</sub>は、分子量M<sub>i</sub>のポリマー分子の数であり、それからすべてのポリマー分子の重量は、M<sub>i</sub>N<sub>i</sub>であり、ポリマー分子の総数は、N<sub>i</sub>である)

30

である。

【0038】

M<sub>n</sub>は、ポリスチレン標準で較正されたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で好適にも測定することができる。

【0039】

GPCによってとりわけ測定することができる他の分子パラメータは、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)：

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 \cdot N_i}{\sum M_i \cdot N_i}$$

40

(数式中、M<sub>i</sub>は、ポリマー分子の分子量についての離散値であり、N<sub>i</sub>は、分子量M<sub>i</sub>のポリマー分子の数であり、それから分子量M<sub>i</sub>を有するポリマー分子の重量は、M<sub>i</sub>N<sub>i</sub>である)

である。

【0040】

本発明の目的のため、本明細書では多分散指数(PDI)は、数平均分子量(M<sub>n</sub>)に対する重量平均分子量(M<sub>w</sub>)の比率として表現される。

【0041】

50

GPC測定の詳細は、実験の部に示される方法説明に詳細に記載されている。

【0042】

GPCによる数平均分子量( $M_n$ )の測定のためには、(t-PAES)ポリマーは一般に、それによってポリマー溶液を提供するGPC用に好適な溶剤に溶解させられる。

【0043】

前記ポリマー溶液の検体または希釈された検体を次に、従来型GPC機器へ注入することができる。

【0044】

ポリマー溶液中の(t-PAES)ポリマーの濃度[本明細書では以下、ポリマー濃度]は、1.0~10.0mg/ml、好ましくは1.5~5.0mg/ml、より好ましくは2.0~3.0mg/mlである。良好な結果は、約2.5mg/mlのポリマー溶液中の(t-PAES)ポリマーの濃度で得られた。

10

【0045】

$M_n$ 値の測定のために本発明の(t-PAES)ポリマーを溶解させるのに好適な好ましい溶剤および溶剤ブレンドは、例えば4-クロロフェノール、2-クロロフェノール、メタ-クレゾールである。4-クロロフェノールが、最も好ましい。

【0046】

本発明の(t-PAES)ポリマーの溶解は有利には、100~250、好ましくは120~220、より好ましくは170~200の温度で実施される。

【0047】

GPCによる $M_n$ 値の測定のためには、少なくとも1種の塩を含有するN-メチル-2-ピロリドン(NMP)が溶離液として好適にも使用される。

20

【0048】

NMP中で使用するための好適な塩には、臭化リチウムおよび塩化リチウムが含まれる。臭化リチウムが最も好ましい。

【0049】

NMP中に存在する前記塩のモル濃度は、1リットルのNMP当たり0.05モルの塩から1リットルのNMP当たり0.2モルの塩まで変わることができる。良好な結果は、NMP中に存在する前記塩のモル濃度が1リットルのNMP当たり約0.1モルの塩であるときに得られた。

30

【0050】

好ましい実施形態では、前記ポリマー溶液の検体は、GPC機器へ注入する前に、溶離液でさらに希釈され、それによって希釈ポリマー溶液[本明細書では以下、ポリマー溶液(2)]を提供する。

【0051】

この好ましい実施形態では、ポリマー溶液(2)中の(t-PAES)ポリマーの濃度[本明細書では以下、ポリマー濃度(2)]は、0.05~0.50mg/ml、好ましくは0.10~0.25mg/ml、より好ましくは0.20~0.25mg/mlである。良好な結果は、約0.25mg/mlのポリマー溶液(2)中の(t-PAES)ポリマーの濃度で得られた。

40

【0052】

GPC測定は一般に、20~50、好ましくは30~50、より好ましくは35~45の温度で実施される。良好な結果は、温度が約40であるときに得られた。

【0053】

GPC測定は一般に、0.3~0.9ml/分、好ましくは0.5~0.7ml/分のポンプ流量で実施される。良好な結果は、流量が約0.5ml/分であるときに得られた。

【0054】

ポリスチレン標準を使った較正は、当技術分野での通常の技能に従って実施されると理解される。ポリスチレン標準を使った前記較正の詳細は、下の実験の部に見いだすことが

50

できる。

【0055】

本発明の別の態様は、上に記載されたようなGPC測定に関する。

【0056】

本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、1.95超、好ましくは2.00超、より好ましくは2.05超、より好ましくは2.10超の多分散指数(PDI)を有する。

【0057】

本発明の(t-PAES)ポリマーは一般に、4.0未満の、好ましくは3.8未満の、より好ましくは3.5未満の多分散指数を有する。

10

【0058】

さらに、とりわけ粘度測定などのいくつかの他の分析方法を、分子量の測定のための間接的方法として用いることができる。

【0059】

本発明の一実施形態では、本発明の(t-PAES)ポリマーは、ASTM D4440に従って平行板粘度計(例えばTAARES RDA3モデル)を用いて測定されるように、410 でおよび10rad/秒の剪断速度で有利には少なくとも2.7kPa・s、好ましくは少なくとも3.1kPa・s、より好ましくは少なくとも3.2kPa・sの溶融粘度を有する。本発明の(t-PAES)ポリマーは、ASTM D4440に従って平行板粘度計(例えばTAARES RDA3モデル)を用いて測定されるように、410 でおよび10rad/秒の剪断速度で有利には高くても46kPa・sの、好ましくは高くても34kPa・sの、より好ましくは高くても25kPa・sの溶融粘度を有する。

20

【0060】

本発明の別の実施形態では、本発明の(t-PAES)ポリマーは、ASTM D4440に従って平行板粘度計(例えばTAARES RDA3モデル)を用いて測定されるように、410 でおよび1rad/秒の剪断速度で有利には少なくとも8.9kPa・s、好ましくは少なくとも10kPa・s、より好ましくは少なくとも11kPa・sの溶融粘度を有する。本発明の(t-PAES)ポリマーは、ASTM D4440に従って平行板粘度計(例えばTAARES RDA3モデル)を用いて測定されるように、410 でおよび1rad/秒の剪断速度で有利には高くても149kPa・sの、好ましくは高くても111kPa・sの、より好ましくは高くても82kPa・sの溶融粘度を有する。

30

【0061】

本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、少なくとも210、好ましくは220、より好ましくは少なくとも230のガラス転移温度を有する。

【0062】

ガラス転移温度(Tg)は一般に、ASTM D3418に従って、DSCによって測定される。

【0063】

本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、少なくとも330、好ましくは340、より好ましくは少なくとも350の溶融温度を有する。本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、430 よりも下、好ましくは420 よりも下、より好ましくは410 よりも下の溶融温度を有する。

40

【0064】

溶融温度(Tm)は一般に、ASTM D3418に従って、DSCによって測定される。

【0065】

ポリマーの結晶性は、それらの結晶化度で特徴づけられ、そしてより高い数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有する半結晶性ポリマーは一般に、より低い結晶化度を有することで特徴づけ

50



られることが知られている。

【0066】

本出願人は意外にも、41,000~90,000の範囲の数平均分子量( $M_n$ )を有する本発明の(t-PAES)ポリマーが良好な結晶化特性を依然として維持していることを見いだした。

【0067】

結晶化度は、とりわけ広角X線回折(WAXD)および示差走査熱量測定(DSC)によるなどの当技術分野で公知の異なる方法によって測定することができる。

【0068】

本発明の目的のためには、結晶化度は、実験の部に詳細に記載されているように、本発明の(t-PAES)ポリマーの圧縮成形試料に関するDSCによって測定されている。

【0069】

本発明によれば、(t-PAES)ポリマーの成形部品は有利には、30%よりも下、好ましくは28%よりも下、より好ましくは26%よりも下の結晶化度を有する。

【0070】

本発明によれば、(t-PAES)ポリマーの成形部品は有利には、5%よりも上、好ましくは7%よりも上、より好ましくは8%よりも上の結晶化度を有する。

【0071】

良好な結果は、(t-PAES)ポリマーの成形部品が、9~25%の結晶化度を有するときに得られた。

【0072】

本出願人は、本発明の(t-PAES)ポリマーが、有利には10.0g/l未満、好ましくは1.00g/l未満、より好ましくは0.50g/l未満の1.84g/cm<sup>3</sup>の密度を有する水性硫酸溶液への溶解度を有することを見いだした。

【0073】

述べられたように、本発明の(t-PAES)ポリマーは優れた延性を有する、言い換えれば、本発明の(t-PAES)ポリマーは高い引張降伏伸びおよび引張破断点伸びを有することが分かった。

【0074】

本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、2%以上、好ましくは3%以上、より好ましくは4%以上の、ASTM D638に従って測定されるような、引張降伏伸びを有する。

【0075】

本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、25%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは18%以下の、ASTM D638に従って測定されるような、引張降伏伸びを有する。

【0076】

本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、9%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは11%以上の、ASTM D638に従って測定されるような、引張破断点伸びを有する。

【0077】

本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、40%以下、好ましくは35%以下、より好ましくは30%以下の、ASTM D638に従って測定されるような、引張破断点伸びを有する。

【0078】

(t-PAES)ポリマーの製造

4,4'-テルフェニル-p-ジオールの組み込みに由来する部分を含むポリアリーレンエーテルスルホン(PAES)ポリマーであって、前記(PAES)ポリマーが制御された高い分子量を有するポリマーを提供するという狙いで、前記(PAES)ポリマーの新規製造方法が開発され、それによって容易な分子量制御を可能にする。

10

20

30

40

50

## 【0079】

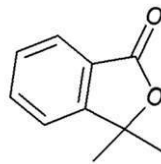
したがって、本発明のさらに別の目的は、繰り返し単位の70%モル超が、式(S<sub>t</sub>)

:



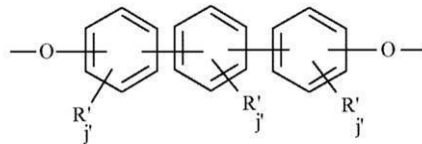
(式中:

- 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは独立して、ゼロまたは1~5の整数であり、
- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なるAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>のそれぞれは、芳香族部分であり、
- Tは、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくはTは、結合、-CH<sub>2</sub>-、-C(O)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=CCl<sub>2</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)-、および式:



の基からなる群から選択され、

- Eは、式(E<sub>t</sub>):



(式中、

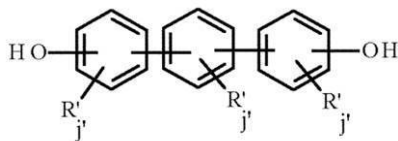
- 互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞれは、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリもしくはアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリもしくはアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；
- j'はゼロであるかまたは1~4の整数である)

のものである]

の繰り返し単位(R<sub>t</sub>)である、(t-PAES)ポリマーであって、前記(t-PAES)ポリマーが少なくとも41,000の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有するポリマーの製造方法である。

## 【0080】

したがって、本発明は、極性の非プロトン性溶媒を含む溶媒混合物中でおよびアルカリ金属炭酸塩の存在下で、-式(T):



式(T)

(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四

10

20

30

40

50

級アンモニウムからなる群から選択され；

-  $j'$  は、ゼロであるかまたは 1 ~ 4 の整数である )

の少なくとも 1 種のジヒドロキシアリール化合物 [ 本明細書では以下、ジオール ( A A ) ] ；

- 式 ( S ) ；

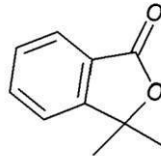
$X - Ar^1 - SO_2 - [ Ar^2 - ( T - Ar^3 )_n - SO_2 ]_m - Ar^4 - X'$  式 ( S )

式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、 $n$  および  $m$  は独立して、1 ~ 5 の整数であり；互いに等しいかもしくは異なる、 $X$  および  $X'$  は、F、Cl、Br、I；好ましくは Cl または F から選択されるハロゲンであり、

- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  および  $Ar^4$  のそれぞれは、芳香族部分であり、

-  $T$  は、結合または 1 つもしくは 2 つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは  $T$  は、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：



の基からなる群から選択される )

の少なくとも 1 種のジハロアリール化合物 [ 本明細書では以下、ジハロ ( B B ) ] ；

- 任意選択的に、上に詳述されたような、ジオール ( A A ) とは異なる少なくとも 1 種のジヒドロキシアリール化合物 [ 本明細書では以下、ジオール ( A ' A ' ) ] ；

- 任意選択的に、上に詳述されたような、ジハロ ( B B ) とは異なる少なくとも 1 種のジハロアリール化合物 [ 本明細書では以下、ジハロ ( B ' B ' ) ]

を含有するモノマー混合物であって、

モノマー混合物のモノマーのハロ基およびヒドロキシル基の総量が、少なくとも 41,000 の  $M_n$  を有する ( t - P A E S ) ポリマーを得るために、実質的に等モルであると理解されるモノマー混合物を反応させる工程を含む、少なくとも 41,000 の数平均分子量 (  $M_n$  ) を有する、( t - P A E S ) ポリマーの製造方法であって、この反応が、モノマー混合物と溶媒混合物との総合重量に対して 22% 以上および 50% 未満の全%モノマー混合物濃度 [ 本明細書では以下、全%モノマー ] で実施される方法に関する。

【 0 0 8 1 】

本発明の目的のためには、用語「全%モノマー」は、モノマー混合物中に当初存在する全モノマーのおよび溶媒混合物の総合重量で割られる、 $M_{wt}$  と称される、グラム単位でのモノマー混合物中に反応の開始時に当初存在する全モノマーの重量の合計と定義され、ここで、グラム単位での溶媒混合物の重量は、 $S_{wt}$  と称される。

【 0 0 8 2 】

全%モノマーはしたがって、式：

$100 \times M_{wt} / ( M_{wt} + S_{wt} )$  に等しい。

【 0 0 8 3 】

全%モノマーは、好ましくは 24% 以上、より好ましくは 25% 以上である。

【 0 0 8 4 】

全%モノマーは、一般に 60% 未満、好ましくは 50% 未満、より好ましくは 45% 未満、なお一層より好ましくは 42% 未満である。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

非常に良好な結果は、25%～42%の範囲の全%モノマーで得られている。

【0086】

本発明の目的のためには、上に詳述されたような、モノマー混合物の反応の開始時に当初存在するモノマーのハロ基およびヒドロキシル基の総量に関連して用いられる表現「実質的に等モルの」は、モノマー混合物のモノマーのハロ基の総量に対するモノマー混合物のモノマーのヒドロキシル基の総量のモル比が、0.992よりも上、より好ましくは0.995よりも上であると理解されるべきである。モノマー混合物のモノマーのハロ基の総量に対するモノマー混合物のモノマーのヒドロキシル基の総量のモル比が、1.01よりも下、好ましくは1.008よりも下、より好ましくは1.005よりも下であるとさらに理解される。良好な結果は、モノマー混合物のモノマーのハロ基の総量に対するモノマー混合物のモノマーのヒドロキシル基の総量のモル比が約1.00であるときに得られた。

10

【0087】

必要ならば、上に記載されたような、少量のジハロ(BB)、および/または上に記載されたような、ジハロ(B'B')を、反応が本質的に完了したときに反応混合物に添加することができる。

【0088】

本発明の目的のためには、反応に関連して用いられる表現「本質的に完了した」は、モノマー混合物中に反応の開始時に当初存在した全モノマーの量が、反応の開始時に当初存在した全モノマーの総量に対して、1.5%モルよりも下、好ましくは1%モルよりも下であると理解されるべきである。

20

【0089】

上に詳述されたような、ジオール(AA)および任意選択的に、上に詳述されたような、ジオール(A'A')のモルの総量に関連してモル量で表される、前記少量は、上に詳述されたような、ジオール(AA)のおよび任意選択的にジオール(A'A')のモルの総量に対して、典型的には約0.1～15%モル、好ましくは0.2～10%モル、より好ましくは0.5～6%モルの範囲にある。

【0090】

必要ならば、溶媒混合物はさらに、任意のエンドキャッピング剤[試剤(E)]を含むことができる。前記試剤(E)は一般に、たった1個の反応性ハロ基を含むハロ化合物[試剤(MX)]およびたった1個の反応性ヒドロキシ基を含むヒドロキシル化合物[試剤(MOH)]からなる群から選択される。

30

【0091】

表現「たった1個の反応性ハロ基を含むハロ化合物[試剤(MX)]」は、モノハロゲン化合物のみならず、2個以上のハロ基を含む化合物をも包含するが、ここで、前記ハロ基の1個のみが反応性であることを意図する。

【0092】

それにもかかわらず、前記試剤(MX)はたった1個のハロ基を含むことが一般に好ましい。

【0093】

したがって、試剤(MX)は好ましくは、4-モノクロロジフェニルスルホン、4-モノフルオロジフェニルスルホン、4-モノフルオロベンゾフェノン、4-モノクロロベンゾフェノン、塩化メチルなどのアルキルクロリドなどからなる群から選択される。

40

【0094】

同様に、表現「たった1個の反応性ヒドロキシ基を含むヒドロキシル化合物[試剤(MOH)]」は、モノヒドロキシル化合物のみならず、2個以上のヒドロキシ基を含む化合物をも包含するが、ここで、前記ヒドロキシ基の1個のみが反応性であることを意図する。

【0095】

それにもかかわらず、前記試剤(MOH)はたった1個のヒドロキシ基を含むことが一

50

般に好ましい。

【0096】

したがって、試剤(MOH)は好ましくは、ターフェノール、フェノール、4-フェニルフェノール、4-フェノキシフェノール、4-モノヒドロキシジフェニルスルホン、4-モノヒドロキシベンゾフェノンからなる群から選択される。

【0097】

本明細書の方法では、

$$\text{試剤(E)(\%モル)} = \left[ \frac{\text{試剤(MX)のモル}}{(\text{ジハロ(BB)+ジハロ(B'B')の全モル})} + \frac{\text{試剤(MOH)のモル}}{(\text{ジオール(AA)+ジオール(A'A')の全モル})} \right] \cdot 100$$

10

としてコンピュータ計算される、試剤(E)の総量は、

0.05~20%モルの間に含まれ、試剤(E)は有利には、試剤(MX)だけ、試剤(MOH)だけまたはそれらの組み合わせであってもよいと理解される。言い換えれば、上述の式において、それらの合計は、0.05~20%モルのものであるという追加の規定付きで、上に詳述されたような、ジハロ(BB)の、任意選択的に、上に詳述されたような、ジハロ(B'B')の全モルに対して試剤(MX)の量は、0.05~20%モルであり得るし、上に詳述されたような、ジオール(AA)の、および任意選択的にジオール(A'A')の全モルに対して試剤(MOH)の量は、0.05~20%モルであり得る。

20

【0098】

上に記載されたような、試剤(E)の量は、最大でも10%モル、好ましくは最大でも8%モル、より好ましくは最大でも6%モルのものである。

【0099】

上に記載されたような、試剤(E)の量は、少なくとも1%モル、好ましくは少なくとも2%モルのものである。

【0100】

試剤(E)は、モノマー混合物中に反応の開始時に存在することができる、および/または反応が本質的に完了したときに反応混合物に添加することができる。

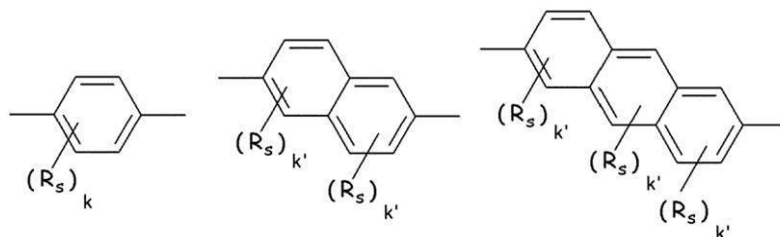
【0101】

試剤(E)は、上に詳述されたような、(t-PAES)ポリマーの数平均分子量( $M_n$ )の上限を制御することを目的として添加することができる。

30

【0102】

互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ および $Ar^4$ のそれぞれにおける芳香族部分は好ましくは、次式：



40

(式中：

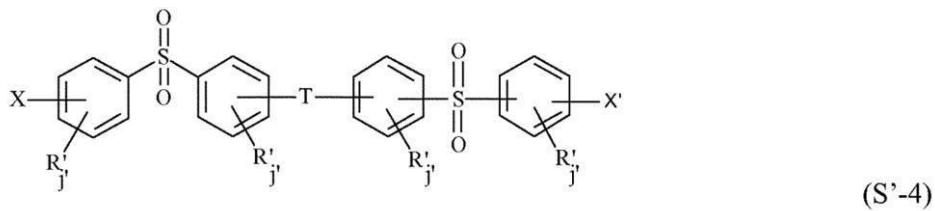
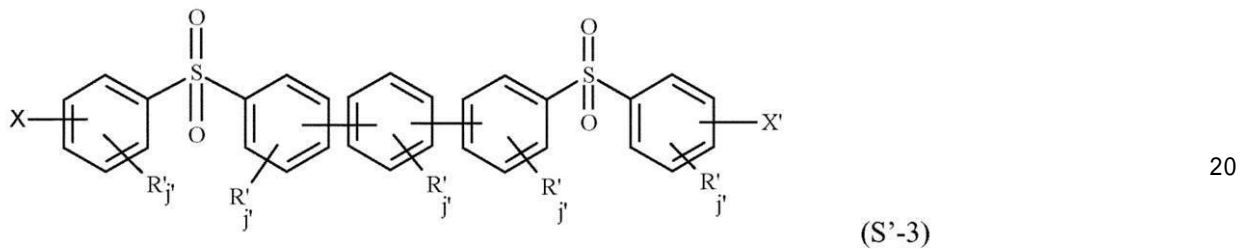
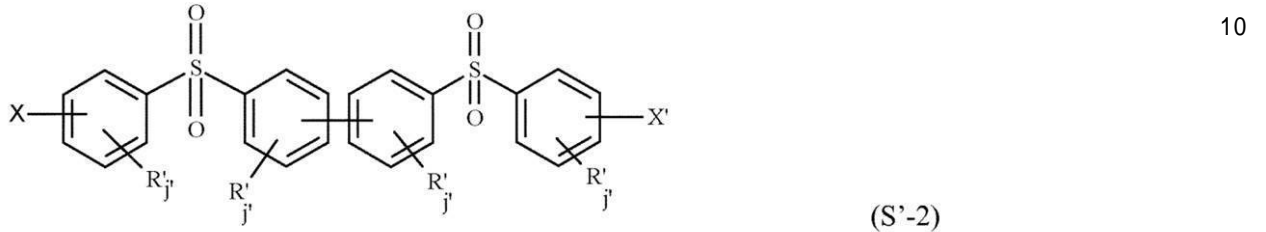
- 各 $R_s$ は独立して、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリもしくはアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリもしくはアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

-  $k$ は、ゼロまたは1~4の整数であり； $k'$ は、ゼロまたは1~3の整数である)に従う。

50

## 【 0 1 0 3 】

好ましいジハロ（BB）は、下に示されるような、式：

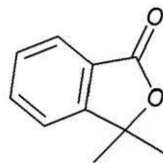


（式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

- j'は、ゼロであるかまたは1~4の整数であり、

- Tは、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくはTは、結合、-CH<sub>2</sub>-、-C(O)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=CCl<sub>2</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)-、および式：



の基からなる群から選択され、

- 互いに等しいかもしくは異なる、XおよびX'は独立して、ハロゲン原子、好ましくはClまたはFである)

に従うものである。

## 【 0 1 0 4 】

10

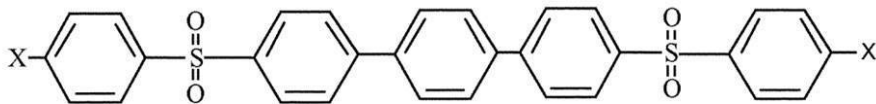
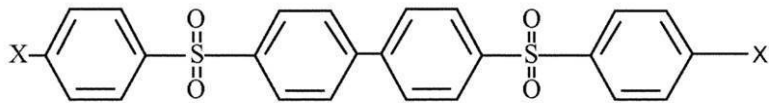
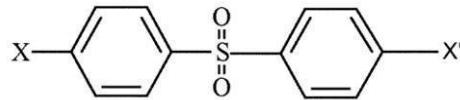
20

30

40

50

より好ましいジハロ (BB) は、下に示される次式：



10

(式中、XおよびX'は上に定義された通りであり、互いに等しいかもしくは異なる、XおよびX'は好ましくは、ClまたはFである。より好ましくはXおよびX'はFである)

に従うものである。

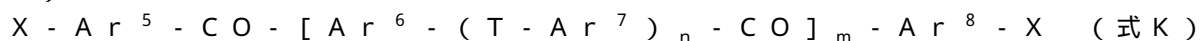
20

【0105】

好ましいジハロアリアル化合物 [ジハロ (BB)] は、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン (DFDPS)、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (DCDPS)、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンまたはそれらの混合物である。最も好ましいジハロ (BB) は、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン (DFDPS) または DCDPS と DFDPS との混合物である。

【0106】

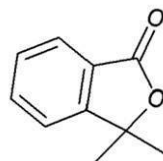
ジハロ (BB) とは異なるジハロアリアル化合物 [ジハロ (B'B')] の中に、式 (K)：



30

(式中：

- 互いに等しいかもしくは異なる、nおよびmは独立して、ゼロまたは1~5の整数であり、
- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる  $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$  および  $Ar^8$  のそれぞれは、芳香族部分であり、
- Tは、結合または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくはTは、結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：



40

の基からなる群から選択され、

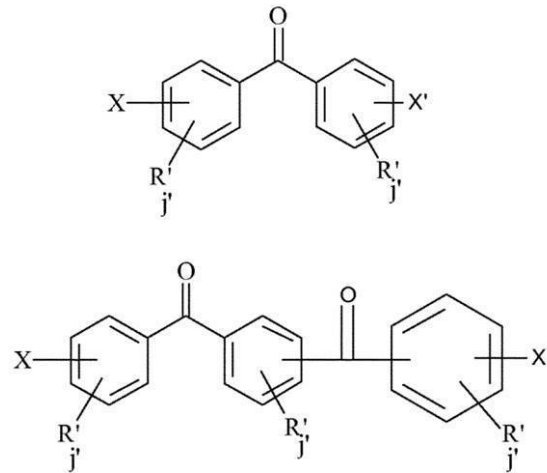
- 互いに等しいかもしくは異なる、XおよびX'は独立して、ハロゲン原子、好ましくはClまたはFである)

のハロ (B'B') をとりわけ挙げるができる。

50

## 【0107】

より好ましいジハロ(B' B')は、下に示される次式：



10

(式中、

- 互いに等しいかもしくは異なる、R'のそれぞれは、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、アルカリもしく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、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

20

- j'は、ゼロであるかまたは1~4の整数であり、

式中、XおよびX'は、上に定義された通りであり、互いに等しいかもしくは異なる、XおよびX'は好ましくは、ClまたはFである。より好ましくはXおよびX'はFである)

に従うものである。

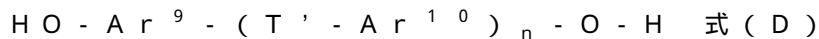
## 【0108】

好ましいジハロ(B' B')は、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノンおよび4-クロロ-4'-フルオロベンゾフェノンであり、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンが特に好ましい。

30

## 【0109】

上に詳述されたような、ジオール(AA)とは異なるジヒドロキシル化合物[ジオール(A'A')]の中に、式(D)：

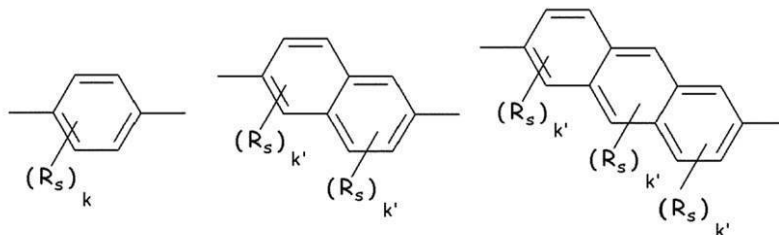


(式中：

- nは、ゼロまたは1~5の整数であり；

- 互いにおよび出現ごとに等しいかもしくは異なる、Ar<sup>9</sup>およびAr<sup>10</sup>のそれぞれは、式：

40



(式中：

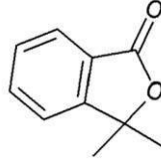
- 各R<sub>s</sub>は独立して、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリもしくはアルカ

50



リ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され；

- $k$  は、ゼロまたは 1 ~ 4 の整数であり； $k'$  は、ゼロまたは 1 ~ 3 の整数であり；
- $T'$  は、結合または 1 つもしくは 2 つ以上のヘテロ原子を任意選択的に含む二価基であり；好ましくは  $T$  は、結合、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=CCl_2)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$ 、および式：

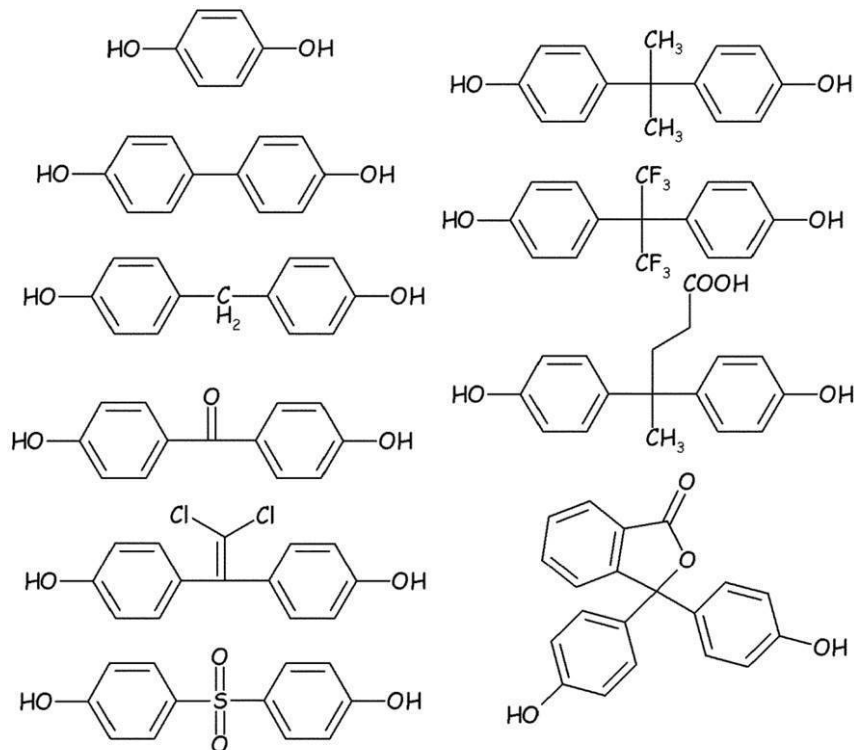


10

の基からなる群から選択される)  
の芳香族部分である]  
の化合物を挙げることができる。

【0110】

本発明の方法に使用するのに好適な、上に詳述されたような、ジオール(AA)とは異なる好ましいジヒドロキシル化合物[ジオール(A'A')]の中に、次の分子：



20

30

40

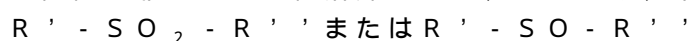
がとりわけ挙げられ得る。

【0111】

本発明のすべての実施形態によれば、ジオール(AA)およびジハロ(BB)ならびにすべての他の任意選択の成分(例えばジオール(A'A')およびジハロ(B'B'))は、極性の非プロトン性溶媒を含む溶媒混合物に溶解させられるかまたは分散させられる。

【0112】

極性の非プロトン性溶媒として、とりわけ、下の一般式：



(式中、互いに等しいかもしくは異なる、 $R'$  および  $R''$  は独立して、アリール、アル

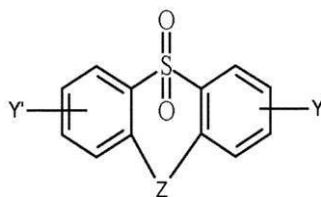
50

カリールおよびアルアリール基である)

に従う芳香族スルホンおよび芳香族スルホキシド、より特にジ芳香族スルホンおよびジ芳香族スルホキシドなどの硫黄含有溶媒を挙げることができる。

【0113】

より好ましい極性の非プロトン性溶媒は、下に示される次式：



10

[式中、互いに等しいかもしくは異なる、YおよびY'は独立して、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルカリール、アラルキルからなる群から選択され；Zは、結合、酸素または2個の水素（各ベンゼン環に結合したもの）である]に従うものである。

【0114】

特に、本発明の目的のために好適であり得る硫黄含有溶媒の中に、ジフェニルスルホン、フェニルトリルスルホン、ジトリルスルホン、キシリルトリルスルホン、ジキシリルスルホン、トリルパラシミルスルホン、フェニルビフェニルスルホン、トリルビフェニルスルホン、キシリルビフェニルスルホン、フェニルナフチルスルホン、トリルナフチルスルホン、キシリルナフチルスルホン、ジフェニルスルホキシド、フェニルトリルスルホキシド、ジトリルスルホキシド、キシリルトリルスルホキシド、ジキシリルスルホキシド、ジベンゾチオフェンジオキシド、およびそれらの混合物がある。

20

【0115】

非常な良好な結果は、ジフェニルスルホンで得られている。

【0116】

ベンゾフェノンなどの、他のカルボニル含有極性の非プロトン性溶媒が、これらのタイプのプロセスに使用するために当技術分野で開示されており、本発明の実施において有用であることをまた見だし得る。

30

【0117】

必要ならば、水と共沸混合物を形成する追加の溶媒を、極性の非プロトン性溶媒と一緒に使用することができ、それによって重合中に副生成物として形成される水を、重合の初めから終わりまで連続的な共沸蒸留によって除去し得る。

【0118】

重合中にたぶん形成される副生成物の水および二酸化炭素はあるいは、上に記載されたような共沸混合物形成溶媒に加えて、または有利にはその不在下に、反応混合物上へのおよび/または反応混合物中への窒素またはアルゴンなどの不活性ガスの制御された流れを使用して除去することができる。

40

【0119】

本発明の目的のためには、用語「追加の溶媒」は、極性の非プロトン性溶媒ならびに前記反応の反応剤および生成物とは異なる溶媒を意味すると理解される。

【0120】

水と共沸混合物を形成する追加の溶媒は一般的には、モノマー成分および極性の非プロトン性溶媒に対して不活性であるように選択されるだろう。そのような重合プロセスに使用するための好適な共沸混合物形成溶媒としては、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。

【0121】

共沸混合物形成溶媒と極性の非プロトン性溶媒とは典型的には、約1:10~約1:1

50

、好ましくは約 1 : 5 ~ 約 1 : 3 の重量比で用いられる。

【 0 1 2 2 】

アルカリ金属炭酸塩は好ましくは、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウムおよび炭酸セシウムである。炭酸ナトリウムおよび特に炭酸カリウムが好ましい。2 種以上の炭酸塩の混合物、例えば、炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムとナトリウムの原子番号よりも大きい原子番号を有する第 2 のアルカリ金属炭酸塩または重炭酸塩との混合物を使用することができる。

【 0 1 2 3 】

使用される前記アルカリ金属炭酸塩の量は、ヒドロキシル基 (OH) の 1 当量当たりのアルカリ金属 (M) の当量の比 [ 当量 (M) / 当量 (OH) ] で表される場合に、1.00 ~ 1.50、好ましくは 1.00 ~ 1.30、より好ましくは約 1.00 ~ 1.20、最も好ましくは約 1.00 ~ 1.10 の範囲であり、上述のヒドロキシル基当量は、ジオール (AA) の、および、存在する場合、ジオール (A' A') のそれらを含むものであると理解される。非常に良好な結果は、1.01 ~ 1.10 の当量 (M) / 当量 (OH) の比で得られている。

10

【 0 1 2 4 】

本出願人は意外にも、最適量のアルカリ金属炭酸塩の使用が、より高い費用およびより困難なポリマー精製をもたらす過剰量のアルカリ金属炭酸塩の使用を回避しながら、本発明の方法の反応時間を著しく削減するのを可能にすることを見いだした。

【 0 1 2 5 】

約 200  $\mu\text{m}$  未満の、好ましくは約 150  $\mu\text{m}$  未満の、好ましくは約 75  $\mu\text{m}$  未満、より好ましくは 45  $\mu\text{m}$  未満の平均粒度を有するアルカリ金属炭酸塩の使用が特に有利である。そのような粒度を有するアルカリ金属炭酸塩の使用は、我々の分子量要件を満たすポリマーの合成を可能にする。

20

【 0 1 2 6 】

必要ならば、フッ化物塩 (S2) と反応することができる少なくとも 1 種の塩 (S1) を、反応混合物へ添加することができる。前記フッ化物塩 (S2) は、ジハロ (BB) および / またはジハロ (B' B') 中の X および / または X' が F である場合に重合反応中に副生成物の 1 つとして形成され得る。そのようなフッ化物塩 (S2) の例はとりわけ、フッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムである。そのような重合プロセスに使用するための好適な塩 (S1) としては、塩化リチウム、塩化カルシウムおよび塩化マグネシウムが挙げられる。それは好ましくは塩化リチウムである。

30

【 0 1 2 7 】

本発明による方法は有利には、反応器中のいかなる反応性ガスの存在をも回避するように注意しながら進められる。これらの反応性ガスはとりわけ、酸素、水および二酸化炭素であり得る。O<sub>2</sub> は、最も反応性が高く、それ故回避されるべきである。

【 0 1 2 8 】

特定の実施形態では、反応器は、アルカリ金属炭酸塩を反応混合物に添加する前に、加圧下または真空下で排気され、そして 20 ppm 未満の反応性ガス、特に 10 ppm 未満の O<sub>2</sub> を含有する不活性ガスで満たされるべきである。次に、反応器は、反応の終わりまで前記不活性ガスの一定のパーセント下に置かれるべきである。不活性ガスは、通常の状態下で反応しない任意のガスである。それは、窒素、アルゴンまたはヘリウムから選択されてもよい。不活性ガスは好ましくは、10 ppm 未満の酸素、20 ppm の水および 20 ppm の二酸化炭素を含有する。

40

【 0 1 2 9 】

一般に、初期加熱期間の後に、反応混合物の温度は、有利には 250 ~ 350、好ましくは 300 ~ 340 の範囲に維持されるだろう。良好な結果は、約 320 の温度で得られた。

【 0 1 3 0 】

本発明の方法の一実施形態では、アルカリ金属炭酸塩、特に炭酸カリウムは、25 ~ 2

50

80、好ましくは120～270、より好ましくは180～250の温度でモノマー混合物に添加される。

【0131】

本発明の方法のより好ましい実施形態では、アルカリ金属炭酸塩、特に炭酸カリウムが先ず、上に記載されたような、溶媒混合物中の、上に記載されたような、ジオール(AA)、および任意選択的に、上に記載されたような、ジオール(A'A')に添加され、上に詳述されたような、ジハロ(BB)、および任意選択的に、上に詳述されたような、ジハロ(B'B')が次に、25～280、好ましくは120～270、より好ましくは180～250の温度で前記反応混合物に添加される。

【0132】

一般に、上に記載されたような、エンドキャッピング剤は、250～350、好ましくは300～340の温度で、上に記載されたような、反応混合物に添加される。

【0133】

本発明の(t-PAES)ポリマーはとりわけ、HP/HT用途に使用することができる。

【0134】

本方法により、本発明の(t-PAES)ポリマーは有利には、熔融加工(射出成形、押出成形、圧縮成形など)によって、しかしまた、とりわけ吹き付け塗装、粉体塗装選択的焼結、熔融堆積モデリングなどの他の加工手順によって物品を生成するために加工することができる。

【0135】

本発明の(t-PAES)ポリマーを含む造形品を提供することが本発明の別の目的である。

【0136】

参照により本明細書に援用される特許、特許出願、および刊行物のいずれか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には、本記載が優先するものとする。

【0137】

本発明は、以下の実施例に関連してより詳細にこれから説明されるが、その目的は、例示的であるにすぎず、本発明の範囲を限定することを意図しない。

【実施例】

【0138】

原材料

還流でエタノール/水(90/10)で洗浄することによってさらに精製された、Yonghi Chemicals, Chinaから商業的に入手可能な1,1':4',1''-テルフェニル-4,4''-ジオール。結果として生じた材料の純度は、ガスクロマトグラフィーによって測定されるように94.0%面積超であることが示された。

Aldrichから(99%グレード、GCによって測定される99.32%純度)またはMarshalltonから(GCによって99.92%純度)商業的に入手可能な4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン。

Provironから商業的に入手可能なジフェニルスルホン(ポリマーグレード)(99.8%純度)。

Armand productsから商業的に入手可能な $d_{90} < 45 \mu\text{m}$ の炭酸カリウム。

Acrosから商業的に入手可能な塩化リチウム(99+%、ACSグレード)。

【0139】

(t-PAES)ポリマーの製造の概要

攪拌機、N<sub>2</sub>注入管、反応媒体中に突っ込む熱電対付きClaisenアダプタ、ならびに冷却器付きDean-Starkトラップおよびドライイストラップを備えた500mLの4つ口反応フラスコに、89.25gのジフェニルスルホン、28.853gの

10

20

30

40

50

1, 1' : 4', 1'' - テルフェニル - 4, 4'' - ジオールおよび 27.968 g の 4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホン (38.9% の全%モノマーおよび 1.000 のモル比ジハ口 (BB) / ジオールに相当する) を導入した。フラスコ内容物を真空下に排気し、次に高純度の窒素 (10 ppm 未満の O<sub>2</sub> を含有する) で満たした。反応混合物を次に、一定の窒素パージ (60 mL / 分) 下に置いた。反応混合物を 220 °C までゆっくり加熱した。220 °C で、15.354 g の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を 30 分にわたって反応混合物に粉末ディスペンサーによって添加した。この添加の終わりに、反応混合物を 1 °C / 分で 320 °C まで加熱した。下の表 1 に分単位で表される、適切な反応時間後に、320 °C で、1.119 g の 4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホンを、反応器上に窒素パージを保ちながら反応混合物に添加した。2 分後に、4.663 g の塩化リチウムを反応混合物に添加した。2 分後に、別の 0.280 g の 4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホンを反応器に添加し、反応混合物を 5 分間温度に保った。反応器内容物を次に、反応器からステンレス鋼受皿に注ぎ込み、冷却した。固体を壊し、2 mm スクリーン通しで摩擦粉碎機ですり潰した。ジフェニルスルホンおよび塩を、アセトン、次に 12 ~ 11 の pH での水、次にアセトンで混合物から抽出した。粉末を次に、2 g のリン酸二水素ナトリウムおよび 2 g のリン酸一水素ナトリウムを含有する 1200 mL の水で洗浄した。粉末を次に、反応器から取り出し、12 時間真空下に 120 °C で乾燥させて 44 g の淡褐色粉末を生成した。最終ポリマーの分子量を、下に詳述されるように、展開される GPC によって測定した。320 °C での反応時間およびすべての結果を表 2 にまとめる。

10

【0140】

20

比較例 1

前記比較例は、参照によりその全体を本明細書に援用される、表題実施例 1 で欧州特許出願公開第 0 383 600 A 2 号明細書に記載されている 2 のような合成手順に従って、しかし 100.00 g のジフェニルスルホン、13.115 g の 1, 1' : 4', 1'' - テルフェニル - 4, 4'' - ジオールおよび 12.840 g の 4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホンを使用することによって行った。全%モノマーは 20.6% であり、モル比ジハ口 (BB) / ジオールは 1.020 である。すべての結果を表 2 にまとめる。

【0141】

比較例 1'

前記比較例は、参照によりその全体を本明細書に援用される、表題実施例 12 で英国特許出願公開第 2 289 685 A 号明細書に記載されているような合成手順に従って、しかし 100.00 g のジフェニルスルホン、20.997 g の 1, 1' : 4', 1'' - テルフェニル - 4, 4'' - ジオールおよび 20.524 g の 4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホンを使用することによって行った。全%モノマーは 29.4.6% であり、モル比ジハ口 (BB) / ジオールは 1.0084 である。すべての結果を表 2 にまとめる。

30

【0142】

比較例 2 ~ 4 および実施例 5 ~ 10

すべてのこれらの実施例は、一般的な手順に従って実施し、320 °C での相当する反応時間を表 2 に示す。

40

【0143】

実施例 11

この実施例は、攪拌機、N<sub>2</sub> 注入管、反応媒体中に突っ込む熱電対付き Claisen アダプタ、ならびに冷却器付き Dean-Stark トラップおよびドライアイストラップを備えた 500 mL の 4 つ口反応フラスコに、89.26 g のジフェニルスルホン、28.853 g の 1, 1' : 4', 1'' - テルフェニル - 4, 4'' - ジオールおよび 15.354 g の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を導入し、そして反応混合物を 220 °C にゆっくり加熱した後に、28.0514 g の 4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホンを 20 分にわたって反応混合物に粉末ディスペンサーによって添加したことを除いて一般的な手順に従って実施

50

した。この添加の終わりに、反応混合物を1 /分で320 まで加熱した。320 で10分後に、0.5594gの4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンを、反応器上に窒素パーズを保ちながら反応混合物に添加した。ジフェニルスルホンおよび塩の除去後に、48gの淡褐色粉末が得られた。最終ポリマーの分子量を、下に詳述されるように展開されるGPCによって測定した。320 での反応時間およびすべての結果を表2にまとめる。

#### 【0144】

比較例C12~C14ならびに実施例15~17および19

すべてのこれらの実施例は、一般的な手順に従って実施し、相当する反応条件を表3に示す。

#### 【0145】

##### 実施例18

本実施例は、89.25gのジフェニルスルホン、28.853gの1,1':4',1''-テルフェニル-4,4''-ジオールおよび28.163gの4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンを使用したことを除いて、実施例11の一般的な手順に従って実施した。全%モノマーは39.0%であり、モル比ジハロ(BB)/ジオールは1.007である。すべての結果を表3にまとめる。

#### 【0146】

実施例の材料に関して実施される以下の特性評価を、本明細書で以下に示す：

#### 【0147】

GPC法による分子量測定

GPC条件：

ポンプ：Watersによって製造された515 HPLCポンプ

検出器：HPによって製造されたUV 1050シリーズ

ソフトウェア：Watersによって製造されたEmpower Pro

注入器：Waters 717 Plusオートサンプラー

流量：0.5ml/分

UV検出：270nm

カラム温度：40

カラム：Agilentによって製造された2xPL Gel混合D、5ミクロン、300mmx7.5mm 5ミクロン

注入：20μリットル

ランタイム：60分

溶離液：0.1モル臭化リチウム(Fisher製造元)入りN-メチル-2-ピロリドン(Sigma-Aldrich, HPLC用のChromasolv Plus>99%)。移動相は、窒素または不活性環境下に保管されるべきである。

較正標準：Agilentによって製造されたポリスチレン標準パート番号PL2010-0300を較正のために使用した。各バイアルは、4つの狭い多分散性ポリスチレン標準の混合物を含有する(較正曲線を確定するために使用された計11の標準、371100、238700、91800、46500、24600、10110、4910、2590、1570、780)

標準の濃度：1ミリリットルの移動相を、較正のためのGPC注入前に各バイアルに添加する。

較正曲線：1)タイプ：相対的な、狭い標準較正 2)フィット：三次回帰。

積分および計算：Watersによって製造されたEmpower Pro GPCソフトウェアを用いてデータ、較正および分子量計算を取得した。ピーク積算開始点および終了点は、全体的なベースライン上の有意な差から手動で決定した。

試料調製：25mgの(t-PAES)ポリマーは、10mlの4-クロロフェノールに170~200 で加熱すると溶解した。少量(0.2~0.4ml)の得られた前記溶液を、4mlのN-メチル-2-ピロリドンで希釈した。生じた溶液を、上述のGPC条

10

20

30

40

50

件に従ってGPCカラムに通した。

【0148】

粘度測定

熔融粘度は、以下の条件：

- ・窒素下
- ・410
- ・1～100 rad / 秒周波数掃引
- ・5%歪み

を用いてASTM D4440に従ってTA ARES RDA3 Rheometerで圧縮成形ディスク（直径25mm×3mm厚さ）に関して測定した。

10

【0149】

物理的特性測定

DSC測定は、キャリアガスとして窒素（99.998%純度、50mL / 分）を使ってTA Instruments Q20でASTM D3418-03、E1356-03、E793-06、E794-06に従って行った。温度および熱流較正はインジウムを使用して行った。試料サイズは5～7mgであった。重量は、±0.01mgで記録した。

【0150】

熱サイクルは次の通りであった：

第1回加熱サイクル：20.00 / 分で50.00 から450.00 に、1分間450.00 で等温。

20

第1回冷却サイクル：20.00 / 分で450.00 から50.00 に、1分間等温。

第2回加熱サイクル：20.00 / 分で50.00 から450.00 に、1分間380.00 で等温。

【0151】

熔融温度（ $T_m$  融点）は、ASTM D3418に従ってポリマー粉末に関して測定した：主な熔融吸熱が第1回加熱サイクル（20 / 分）で観察される温度が $T_m$ である。

【0152】

ガラス転移温度は、転移前のベースラインと転移後のベースラインとを描くことによる、ASTM D3418に従った第2回加熱サーモグラムから測定した： $T_g$  はこれらの2つのライン間の半分の高さの温度である。

30

【0153】

結晶化度測定：

102mm×102mm×1.6mmプラークを、下の表1に示されるような次の条件下に圧縮成形することによって（t-PAES）ポリマーから調製した。

【0154】

表1

ステップ #	
1	420°Cで予熱
2	420°C/15分, 2000 kg-f
3	420°C/2分, 2700 kg-f
4	20分にわたって320°Cに冷却, 2000 kg-f
5	320°Cで90分保持, 2000 kg-f
6	25分-30°Cに冷却, 2000 kg-f

40

【0155】

プラークを次に、空気下に3時間350 でアニールした。

【0156】

50

成形ブランクの%結晶化度は、第1回加熱スキャン時の融解エンタルピーを測定することによって求めた。部品の溶融は、320 から最後の吸熱よりも上の温度(典型的には420 )まで引かれる線状ベースライン上方の面積として取った。アニールされたブランクの結晶化度レベルは、100%結晶性材料のもの(130 J/gと推定される)と測定溶融吸熱を比較することによって求めた。

【0157】

機械的特性

(t-PAES)ポリマーの機械的特性は、上に述べられたように、アニールされたブランクから調製された、タイプL衝撃試験片(ASTM D1822、1/8インチ×3/8インチ)を試験検体として使用してASTM D638に従って試験した。引張特性は、0.05インチ/分で測定した。

10

【0158】

機械的特性を表2にまとめる。

【0159】



表2

実施例	C1 <sup>a</sup>	C1 <sup>e</sup>	C2	C3	C4	5	6	7	8	9	10	11
320℃での反応時間(分)	120 (300℃で)	150 (300℃で)	6	13	7	19	77	13	90	32	62	10
分子量データ												
M <sub>n</sub>	13701	40117	37119	37482	40248	41841	43170	43739	44407	48077	48621	78723
M <sub>w</sub>	29993	109041	73416	74118	83646	82519	130648	87813	112679	96879	136747	165399
M <sub>z</sub>	66350	242829	126645	129256	144466	139737	398606	149947	341156	163692	409845	308848
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.19	2.72	1.98	1.98	2.08	1.97	3.03	2.01	2.54	2.02	2.81	2.10
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	2.21	2.23	1.73	1.74	1.73	1.69	3.05	1.71	3.03	1.69	3.00	1.87
RV (dL/g)	溶解せず <sup>(c)</sup>								不溶性 <sup>(c)</sup>			
MV <sup>d</sup> (10 rad/秒) (Pa*s)						3290		3790	7350			
MV <sup>d</sup> (1 rad/秒) (Pa*s)						10734		14120	23940			
物理的特性												
Tg (°C)	232	252	250	226	249	254	251	251	253	255	253	257
Tm (°C)	348	379	380	372	379	377	370	377	373	376	370	386
結晶化度レベル (%)	38 <sup>b</sup>		30	31	32	24	25	21	23	22	22	9
機械的特性												
引張降伏点強度 (psi)	N/A	N/A <sup>(f)</sup>	N/A	N/A	N/A	11600	11100	11100	11400	10700	10700	10854
引張降伏伸び (%)	N/A	0 <sup>(f)</sup>	-	-	-	9.6	8.8	9.8	9.1	9.8	9.1	9.1
引張破断点強度 (psi)	N/A	N/A	12400	11300	11000	9910	9940	9610	9710	9500	9620	8832
引張破断点伸び (%)	N/A	0 <sup>(f)</sup>	8.0	6.4	8.7	12.0	22.0	15.0	22.0	15.0	25.0	25.0
ヤング率 (Kpsi)	N/A	N/A	345	337	294	322	290	301	287	306	272	344

- <sup>(a)</sup> C1は、欧州特許出願公開第0 383 600 A2号明細書に記載されているような実施例2に相当する合成手順に従って製造した。
- <sup>(b)</sup> Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 1989, 98 (9-10), 667-676ページに開示されているように325℃で成形アニールされたポリマーに関する結晶化度。
- <sup>(c)</sup> 得られた試料は、6ヶ月後でさえもH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に溶解せず、したがってRVを測定できなかった。
- <sup>(d)</sup> 粘度測定は、ASTM D4440に従って実施した。
- <sup>(e)</sup> C1<sup>e</sup>は、英国特許出願公開第2 289 685 A号明細書に記載されているような実施例12に相当する合成手順に従って製造した。
- <sup>(f)</sup> プラークは、破壊なしに鋳型から取り出すことができず、それ故に、製品は脆く、生成しない。

表 3

実施例 No	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19
ジハロ (BB) →								
反応パラメータ:							逆添加	
DPSの重量 (g)	121.00	121.00	121.00	121.00	121.70	204.50	89.25	204.50
重量1,1':4,1''-テルフェニル-4,4''-ジオール (g)	22.5185	22.5185	22.5185	22.2955	39.3450	66.4301	28.8530	66.0996
重量ジハロ (BB)	21.6113	21.6113	21.6113	21.6113	38.1375	64.0710	28.1633	64.0710
モル比	0.990	0.990	0.990	1.000	1.000	0.995	1.007	1.000
ジハロ(BB)/ジオール								
モル比 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ジオール	1.00	1.02	1.02	1.03	1.01	1.01	1.01	1.025
全モノマーの重量の合計 (g)								
全 % モノマー	26.7	26.7	26.7	26.6	38.9	39.0	39.0	38.9
反応時間 (分)	75	10	36	15	27	63	2	38
ポリマー特性								
M <sub>n</sub>	22284	40149	34131	56058	48778	43614	42724	43683
M <sub>w</sub>	44409	79784	70259	115557	100144	108886	114982	118656
M <sub>z</sub>	80420	130999	120189	181896	163501	299033	411873	424585
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.99	1.99	2.06	2.06	2.05	2.50	2.69	2.72
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	1.81	1.64	1.71	1.57	1.63	2.75	3.58	3.58

10

20

30

40

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/058799
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G75/23 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 289 685 A (VICTREX MFG LTD [GB]) 29 November 1995 (1995-11-29) example 12	1-17
X	----- EP 0 383 600 A2 (ICI PLC [GB]) 22 August 1990 (1990-08-22) cited in the application example 1 table 1 ----- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 November 2014		13/11/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		O'Sullivan, Timothy

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/058799

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>MAO ET AL: "Synthesis and characterization of poly(aryl ether sulfone) copolymers containing terphenyl groups in the backbone",  POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V,  GB,  vol. 48, no. 21,  1 October 2007 (2007-10-01), pages  6241-6245, XP022278391,  ISSN: 0032-3861, DOI:  10.1016/J.POLYMER.2007.08.036  table 1  figure 1</p>	1-17
A	<p>EP 0 407 714 A2 (GEN ELECTRIC [US])  16 January 1991 (1991-01-16)  claim 1</p>	1-17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/058799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2289685	A	29-11-1995	AU 2452395 A 05-12-1995
			DE 69519854 D1 15-02-2001
			DE 69519854 T2 28-06-2001
			EP 0759955 A1 05-03-1997
			GB 2289685 A 29-11-1995
			US 6069223 A 30-05-2000
			WO 9531502 A1 23-11-1995
-----			
EP 0383600	A2	22-08-1990	NONE
-----			
EP 0407714	A2	16-01-1991	CA 2012823 A1 09-12-1990
			EP 0407714 A2 16-01-1991
			JP H0368630 A 25-03-1991
			JP H0662766 B2 17-08-1994
			US 4973650 A 27-11-1990
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 エル・ヒブリ, モハマド ジャマール  
アメリカ合衆国 ジョージア 30350, アトランタ, トローブリッジ ウォーク 320

(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 30339, アトランタ, リバー ビスタ ドライブ 906

(72)発明者 パテル, ヘマントクマル  
アメリカ合衆国 ジョージア 30005, アルファレッタ, ジョージア, パークビュー  
レーン 12205

Fターム(参考) 4J005 AA24 BB02

## 【要約の続き】

金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリもしく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、アミンおよび第四級アンモニウムからなる群から選択され； $j'$ は、ゼロであるかまたは1～4の整数である)のものである]の繰り返し単位( $R_t$ )である、ポリ(アリアルエーテルスルホンポリマー[本明細書では以下、(t-PAES)ポリマー]であって、前記(t-PAES)ポリマーが、41,000～90,000の範囲の数平均分子量( $M_n$ )を有するポリマー。

【選択図】 なし