(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/105504 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054170

(22) 国際出願日: 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-038861 2010 年 2 月 24 日(24.02.2010) JP
特願 2010-043327 2010 年 2 月 26 日(26.02.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (**Asahi Kasei Chemicals Corporation**) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤　知宏 (**KONDO, Tomohiro**) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 永井　彰信 (**NAGAI, Akinobu**) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 三井　昭 (**MITSUI, Akira**) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉　良幸，外 (**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１　六本木ヒルズ森タワー２３階　ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/105504 A1

(54) **Title**: POLYPHENYLENE ETHER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : ポリフェニレンエーテル及びその製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a polyphenylene ether, in which the generation of black foreign substances can be effectively suppressed, and which has excellent electrical properties and appearance properties. The polyphenylene ether contains a magnetic metal in an amount of 0.001 ppm or more but less than 1.000 ppm.

(57) 要約: 〔課題〕黒色異物発生を効果的に抑制でき、電気特性や外観特性に優れたポリフェニレンエーテルを提供する。〔解決手段〕磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満であるポリフェニレンエーテルを提供する。

明　細　書

発明の名称 ： ポリフェニレンエーテル及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンエーテル及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンエーテルは、加工性、生産性に優れ、溶融射出成型や溶融押出成型等の成型方法により所望の形状の製品や部品を効率良く生産できるという利点を有している。このような利点を生かし、ポリフェニレンエーテルは、電気・電子材料分野、自動車分野、その他各種工業材料分野、食品の包装分野、部品用材料として幅広く用いられている。中でもポリフェニレンエーテルは電気特性に優れていることから、電子材料としての用途、特に絶縁性が要求される用途への展開が進んでいる。

[0003] 上述した電子材料としての用途においては、電気特性の他に、製品の外観に対する要求も高まってきており、そのためポリフェニレンエーテル自身の色調改良や成形品への異物（ゲル化物・副生品・金属等）混入の低減が求められている。

ポリフェニレンエーテルに含まれ得る異物を低減する技術としては、例えばポリフェニレンエーテルを溶融混練した後に溶融ろ過する技術（例えば、特許文献１参照。）や、重合から溶融混練までのあらゆる工程でろ過処理を行う技術（例えば、特許文献２参照。）等が提案されている。また、ホットランナーを利用した射出成形時にホットランナーに金属異物が詰まることを抑制する目的で、射出成形に供するペレットを磁力選別機を用いて選別し、金属混入の少ないペレットのみを取り出す技術（例えば、特許文献３参照。）が提案されている。

[0004] 一方で、ポリフェニレンエーテルが用いられる分野においても部品の小型化・精密化、さらには成形品の薄肉化が進んでいる。このような小型化、精密化、薄肉化した成形品においても高い絶縁性を維持するために、ポリフェ

ニレンエーテルの電気特性を高めることが要求されている。

電気特性のうち、耐絶縁破壊性等を高める観点から成形品に含まれる金属異物をより高度に低減することが求められている。従来から、ポリフェニレンエーテルに含まれる触媒金属残渣に関する技術開発はなされてきており、例えば、ポリフェニレンエーテル中の金属を１０ｐｐｍ以下にする方法（例えば、特許文献４参照。）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許公報第７２４４８１３号

特許文献2：米国特許公報第７０４１７８０号

特許文献3：特開２００４－９９６８２号公報

特許文献4：特開２００３－２９８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、ポリフェニレンエーテルに含まれる異物の量を低減する技術が従来から提案されている。

しかしながら、特許文献１及び２の技術は、溶融混練を経た樹脂組成物をろ過するものであり、溶融混練工程において装置の一部が破損する等により混入する金属を確実に低減することが困難である。

また、特許文献３の技術は、具体的には樹脂ペレットを磁力選別機に通す技術であり、ペレット内部に包含された金属を十分に除去することができず、また一度磁石により吸着されたペレットが自重及び後から通過するペレットの衝突により落下して除去しきれない等の理由により、金属異物の除去が不十分である。

特許文献４の技術は、ポリフェニレンエーテル中の金属触媒（Ｃｕ等）残渣を低減する方法であり、絶縁破壊を招来する磁性体金属（Ｆｅ）を低減化する技術としては、未だ不十分である。

[0007] また、上述した従来の技術は、いずれも異物を低減することに主眼を置いた技術であり、ポリフェニレンエーテル自身の色調については改良がなされていない。

ポリフェニレンエーテルの色調を改良する目的でポリフェニレンエーテルと熱安定剤等と溶融混練する技術が従来から知られているが、上記特許文献１等と同様に、溶融混練工程で不可避的に混入する金属を確実に低減することは困難である。

[0008] そこで、本発明においては、異物含有量が少なく、電気特性に優れ、かつ外観特性にも優れるポリフェニレンエーテルを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、ポリフェニレンエーテル中の磁性体金属量を所定の範囲に特定することにより、上記課題を解決でき、電気特性に優れ、外観に優れるポリフェニレンエーテル得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0010] 〔１〕

磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満であるポリフェニレンエーテル。

〔２〕

磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上０．５００ｐｐｍ未満である前記〔１〕に記載のポリフェニレンエーテル。

〔３〕

磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上０．１００ｐｐｍ未満である前記〔１〕又は〔２〕に記載のポリフェニレンエーテル。

〔４〕

前記磁性体金属が、Ｆｅ元素を含む磁性体金属である前記〔１〕乃至〔３〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテル。

〔５〕

前記Ｆｅ元素の含有量が０．００１ｐｐｍ以上０．１００ｐｐｍ未満である前記〔４〕に記載のポリフェニレンエーテル。

〔６〕

前記ポリフェニレンエーテルが、体積平均粒子径が３ｍｍ以下の粉体である、前記〔１〕乃至〔５〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテル。

〔７〕

前記ポリフェニレンエーテルが、ゆるめ見かけ比重が０．４以上の粉体である、前記〔１〕乃至〔６〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテル。

〔８〕

前記ポリフェニレンエーテルが、比表面積が１m^2／ｇ以上の粉体である、前記〔１〕乃至〔７〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテル。

〔９〕

前記磁性体金属のうち、最大幅が１５０μｍ以上の磁性体金属の含有量が、０．１個／ｋｇ以下である前記〔１〕乃至〔８〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテル。

〔１０〕

Ｃ．Ｉ．ｈｅａｔ（ポリフェニレンエーテルを、３１０℃で２０分、１０ＭＰａの圧力でコンプレッションしたポリフェニレンエーテルのカラーインデックス値）が３．５以下である前記〔１〕乃至〔９〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテル。

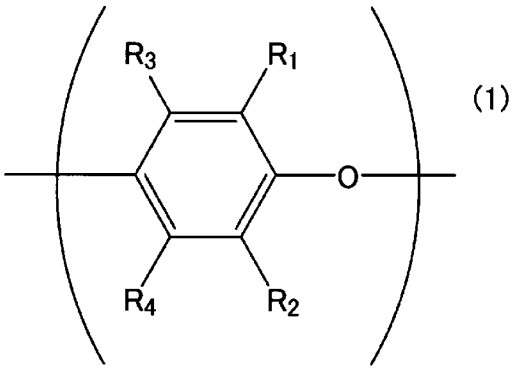
〔１１〕

フェノール化合物を重合して下記式（１）で示されるポリフェニレンエーテルを得る工程と、

前記ポリフェニレンエーテルを、磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させ、当該ポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量を、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満とする工程と、

を、有するポリフェニレンエーテルの製造方法。

[0011] [化1]



(1)

[0012] 上記式（１）中、R_1、R_2、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、及び置換されていてもよいアルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかを示す。

[0013] 〔１２〕

前記ポリフェニレンエーテルを、磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させ、当該ポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量を、０．００１ｐｐｍ以上０．５００ｐｐｍ未満とする工程を有する前記〔１１〕に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔１３〕

前記ポリフェニレンエーテルを、磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させ、当該ポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量を、０．００１ｐｐｍ以上０．１００ｐｐｍ未満とする工程を有する前記〔１１〕に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔１４〕

前記磁性体金属が、Ｆｅ元素を含む磁性体金属である前記〔１１〕乃至〔１３〕のいずれか一に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔１５〕

前記ポリフェニレンエーテルが、体積平均粒子径が３ｍｍ以下の粉体である、前記〔１１〕乃至〔１４〕のいずれか一に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔１６〕

前記ポリフェニレンエーテルが、ゆるめ見かけ比重が０．４以上の粉体である、前記〔１１〕乃至〔１５〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔１７〕

前記ポリフェニレンエーテルが、比表面積が１ｍ^2／ｇ以上の粉体である、前記〔１１〕乃至〔１６〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔１８〕

前記ポリフェニレンエーテルを、前記磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させる際、前記ポリフェニレンエーテルから磁性体金属を除去する領域における磁力を０．６テスラ以上とする前記〔１１〕乃至〔１７〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔１９〕

前記磁力分離機の磁力発生源が、電磁石である前記〔１１〕乃至〔１８〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔２０〕

前記ポリフェニレンエーテルを、１５ｍｍ以下の間隔で配置された前記磁力発生源の間を通過させる前記〔１１〕乃至〔１９〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

〔２１〕

前記磁力分離機の磁力有効分離長が１００ｍｍ以上である前記〔１１〕乃至〔２０〕のいずれかーに記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、黒色異物発生を効果的に抑制でき、電気特性や外観特性に優れたポリフェニレンエーテル及び、その効果的な製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という）について詳細に説明する。

なお、本発明は、以下の実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

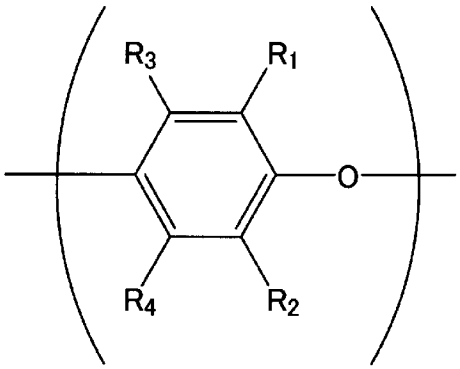
[0016] 〔ポリフェニレンエーテル〕

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、磁性体金属の含有量が０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満であるポリフェニレンエーテルである。

（構造）

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、下記式（１）に示す構造単位を有するものであり、複数種類の構造単位を有していてもよい。

[0017] [化2]



(1)

[0018] 上記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、及び置換されていてもよいアルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかを示す。

[0019] 前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、塩素原子、臭素原子が好ましい。

前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示される置換されていてもよいアルキル基の「アルキル基」は、好ましくは炭素数が１～６、より好ましくは炭素数が１～３の、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示すものとし

、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル等が挙げられ、メチル、エチルが好ましく、メチルがより好ましい。

前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示される置換されていてもよいアルケニル基の「アルケニル基」としては、例えば、エテニル、１－プロペニル、２－プロペニル、３－ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル等が挙げられ、エテニル、１－プロペニルが好ましい。

前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示される置換されていてもよいアルキニル基の「アルキニル基」としては、例えば、エチニル、１－プロピニル、２－プロピニル（プロパルギル）、３－ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル等が挙げられ、エチニル、１－プロピニル、２－プロピニル（プロパルギル）が好ましい。

前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示される置換されていてもよいアリール基の「アリール基」としては、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられ、フェニルが好ましい。

前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示される置換されていてもよいアラルキル基の「アラルキル基」としては、例えば、ベンジル、フェネチル、２－メチルベンジル、４－メチルベンジル、α－メチルベンジル、２－ビニルフェネチル、４－ビニルフェネチル等が挙げられ、ベンジルが好ましい。

前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示される置換されていてもよいアルコキシ基の「アルコキシ基」は、好ましくは炭素数が１～６、より好ましくは炭素数が１～３の、直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基を示すものとし、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられ、メトキシ、エトキシが好ましい。

[0020] 前記一般式（１）中、R_1、R_2、R_3、及びR_4で示されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、及びアルコキシ基は

、置換可能な位置に、１又は２以上の所定の置換基で置換されていてもよい。

このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、炭素数１～６のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル）、アルケニル基（例えば、エテニル、１－プロペニル、２－プロペニル）、アルキニル基（例えば、エチニル、１－プロピニル、２－プロピニル）、アラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）等が挙げられる。

[0021] （還元粘度）

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、還元粘度（ηｓｐ／ｃ）が０．２０ｄＬ／ｇ以上であることが好ましい。これにより、十分な耐熱性を有するポリフェニレンエーテルが得られる。

なお、上記「還元粘度（ηｓｐ／ｃ）」とは、３０℃の温度条件下における、０．５ｇ／ｄＬの濃度のポリフェニレンエーテルのクロロホルム溶液の還元粘度であるものとする。

本実施形態のポリフェニレンエーテルの還元粘度（ηｓｐ／ｃ）は、０．２５ｄＬ／ｇ以上であることがより好ましく、０．２８ｄＬ／ｇ以上であることがさらに好ましい。

還元粘度（ηｓｐ／ｃ）は、重合液における良溶媒の量、触媒量、酸素含有ガスの供給量及び供給速度、並びに重合液中の各フェノール化合物の濃度等によって変動する値である。よって、還元粘度（ηｓｐ／ｃ）を上記範囲内に制御するには、これらの重合条件を調整すればよい。

一方、還元粘度（ηｓｐ／ｃ）の上限は、例えば、本実施形態のポリフェニレンエーテルを押出成型等による加工に使用する場合、成型流動性の低下や加工性の低下を抑制する観点から１．５ｄＬ／ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは１．３ｄＬ／ｇ以下、さらに好ましくは１．１ｄＬ／ｇ

以下である。加えて、製造時間の短縮という観点から０．８ｄＬ／ｇ以下がさらにより好ましく、０．７ｄＬ／ｇ以下がよりさらに好ましい。

還元粘度は、ポリフェニレンエーテル粉体０．５ｇ／ｄＬのクロロホルム溶液を、ウベローデ粘度管を用いて３０℃の条件下で測定することにより得られる。

[0022] （形状）

本実施形態のポリフェニレンエーテルの形状は、粉体状、ペレット状のいずれでもよいが、粉体状であることが好ましい。

ポリフェニレンエーテルは、体積平均粒子径が３ｍｍ以下の粉体であることが、運搬効率、他の成分との溶融混練における計量性等の観点から好ましい。より好ましくは体積平均粒子径２ｍｍ以下、さらに好ましくは体積平均粒子径１ｍｍ以下である。

ポリフェニレンエーテルの粒子が小さくなるほど後述する「ゆるめ見かけ比重」が小さくなる傾向にある反面、後述する「比表面積」が大きくなる。一方において、粉体の取扱性を向上させる観点から粒径を大きくすると比表面積が低下する。

上述した「ゆるめ見かけ比重」と「比表面積」のバランスの観点から、ポリフェニレンエーテル粒子の体積平均粒子径は５０μｍ～２０００μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１００μｍ～１０００μｍの範囲であり、さらに好ましくは１５０μｍ～１０００μｍの範囲である。

体積平均粒子径は、例えば、ポリフェニレンエーテル粉体を、メタノール中に「分散」し、続いて島津製作所製レーザー回折粒度計ＳＡＬＤ３１００を用いて測定することができる。

[0023] （ゆるめ見かけ比重）

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、ゆるめ見かけ比重が０．４以上の粉体であることが好ましい。これにより、所定の容器に詰めて運搬する際の運搬効率、ポリフェニレンエーテルを取り扱う際の計量性、溶剤への溶解時の粉体取扱性に優れたものとなる。ゆるめ見かけ比重は、０．４５以上が

より好ましく、０．４８以上がさらに好ましく、０．５以上がさらにより好ましい。

ゆるめ見かけ比重は、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製：パウダーテスターＴＹＰＥ　ＰＴ－Ｅ）により、１００ｃｃ容積の金属容器を用いて測定することができる。

[0024] （比表面積）

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、比表面積が１m^2／ｇ以上の粉体であることが、難燃剤等、他の添加剤との親和性が高くなることから好ましい。

一般に比表面積の大きい粉体は、ポリフェニレンエーテルと親和性の高い添加剤がなじむ面積が多くなるため、親和性が高くなり、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を作製する際、原料の供給時にポリフェニレンエーテルと添加剤とを一緒にフィードできるというメリットがある。

ポリフェニレンエーテルの粉体の比表面積は、２m^2／ｇ以上がより好ましく、５m^2／ｇ以上がさらに好ましく、１０m^2／ｇ以上がさらにより好ましい。

比表面積は、例えば、ＢＥＴ法により測定できる。具体的には、前処理として１２０℃で８時間真空状態とし、定容法を用いて、窒素による吸着脱離等温線を測定する。吸着温度は７７Ｋとし、吸着質は窒素を用いる。測定にはＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ（日本ＢＥＬ社製）を用いることで算出される。

[0025] （磁性体金属）

上述したように、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満の磁性体金属を含有するポリフェニレンエーテルである。

ここでいう磁性体金属成分は、室温で固形物であるものをいう。

磁性体金属は、単体・酸化物・合金のいずれも含み、２種類以上の元素からなっているものも含まれる。例えば、少なくとも１種類の元素が遷移金属

元素から構成されるものが挙げられる。

なお、磁性体金属とは、下記式において、$\chi > 0$を満たす金属である。

χは磁化率であり、下記数式（２）により表される。

[0026] [数1]

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

[0027] 上記数式（２）中、Ｍは単位体積あたりの磁気モーメントであり、Ｈは磁界である。

[0028] 本実施形態のポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量は、薄肉の成形品やフィルムとした場合であっても、高い電気特性を有するものとする観点から１．０００ｐｐｍ未満とする。磁性体金属の含有量は、０．５００ｐｐｍ未満であることが好ましく、０．２００ｐｐｍ未満であることがより好ましく、０．１００ｐｐｍ未満であることがさらに好ましく、０．０５０ｐｐｍ未満であることがさらにより好ましく、０．０２０ｐｐｍ未満であることがよりさらに好ましく、０．０１０ｐｐｍ未満であることが特に好ましい。

また、本実施形態のポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量を０．００１ｐｐｍ以上とすることで、色調に優れたポリフェニレンエーテルが得られる。

ポリフェニレンエーテル中の磁性体金属の含有量は、例えば下記の方法により測定することができる。

ポリフェニレンエーテルを０．２μｍのメンブランフィルター（ミリポア製ＭｉｌｌｅｘＳＬＬＧＨ１３）を通過させたクロロホルムに溶解させ、遠心分離機により磁性体金属を沈降させる。その際、遠心分離機に投入する容器の底部に、重量を測定した０．５テスラ以上の磁石を入れておく。その後、上澄みを捨て、再度クロロホルム中で磁石及び磁性体金属を分散させ、遠心分離機によって磁性体金属を沈降させ、底部の磁石への吸着を実施する。

この操作を複数回繰り返し、その後、底部の磁石を回収する。

このようにして得られた磁性体金属が吸着された底部の磁石を乾燥処理し、遠心分離前後の重量変化から、ポリフェニレンエーテルに含まれている磁性体金属を定量する。

[0029] 本実施形態のポリフェニレンエーテルにおいて、磁性体金属の含有量を０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満に調整する方法としては、下記の、（１）ポリフェニレンエーテルを強酸と接触処理する方法、（２）ポリフェニレンエーテル中の磁性体金属を、磁力により分離処理する方法、（３）ガラス製あるいはグラスライニング処理された重合槽を用いて得られるポリフェニレンエーテルと所定量の磁性体金属とを混合する方法等が挙げられる。

＜強酸との接触処理＞

所定の単量体を重合することにより得られたポリフェニレンエーテルを強酸と接触させる方法である。

強酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、王水等が挙げられる。

具体的には、ポリフェニレンエーテルに対し、濃塩酸と濃硝酸とを３：１～１：３の混合比で混合した強酸を接触させる方法が挙げられる。

少なくとも１分間以上接触させた後、濾過し、十分水洗した後に乾燥させることで、磁性体金属の含有量が１．０００ｐｐｍ未満のポリフェニレンエーテルが得られる。

＜磁力分離処理＞

ポリフェニレンエーテルと含有する磁性体金属とを、磁力（磁力発生源）を用いて分離する方法である。具体的には、ポリフェニレンエーテルを所定の磁力分離機に通し、ポリフェニレンエーテルと磁性体金属とを磁力で分離する。粉体状のポリフェニレンエーテルを用いると、磁性体金属の含有量を大幅に低減することができ、好ましい。

＜磁性体金属との混合＞

ポリフェニレンエーテルの重合工程において、ガラス製の重合槽やグラス

ライニング処理を施した重合槽等を用いることにより、磁性体金属を含有しないポリフェニレンエーテルを得ることができる。このようなポリフェニレンエーテルと所定量の上記磁性体金属とを混合することにより、規定量の磁性体金属を含有するポリフェニレンエーテルを得ることができる。なお、混合方法は公知の方法を用いることができるが、鉄製の混合装置を用いる場合は、金属の混入を防ぐ点から加温処理をしないことが好ましい。

[0030] 前記磁性体金属としては、Ｆｅ元素を含む磁性体金属が挙げられる。Ｆｅ元素を含む磁性体金属としては、Ｆｅ単体、Ｆｅ由来の酸化物、Ｆｅを成分に含む合金鉄、Ｆｅを含む鉱物が挙げられる。例えば、鉄、酸化鉄、鉄ークロム合金のクロム鋼、鉄ークロムーニッケル合金のクロムーニッケル鋼、１８％のクロムー８％ニッケルのステンレス鋼、磁鉄鉱、磁硫鉄鉱、チタン鉄鉱、赤鉄鉱、鉄鉱、菱鉄鉱、硫砒鉄鉱、褐鉄鉱 黄鉄鉱、鱗鉄鉱 針鉄鉱、砂鉄等が挙げられる。

[0031] 磁性体金属がＦｅ元素を含むものである場合、本実施形態のポリフェニレンエーテル中に含まれるＦｅ元素の含有量は０．００１ｐｐｍ以上０．１００ｐｐｍ未満であることが好ましい。

本実施形態のポリフェニレンエーテル又は当該ポリフェニレンエーテルを含有する組成物を成形して薄肉の成形品やフィルムを作製する場合であっても、高い電気特性を有するものとする、という観点から、Ｆｅ元素の含有量は０．１００ｐｐｍ未満であることが好ましい。

また、Ｆｅ元素の含有量を０．００１ｐｐｍ以上とすることにより、色調に優れたポリフェニレンエーテルが得られる。Ｆｅ元素の含有量は、０．０５０ｐｐｍ未満であることがより好ましく、０．０２０ｐｐｍ未満であることがさらに好ましく、０．０１０ｐｐｍ未満であることがさらにより好ましい。

[0032] 本実施形態のポリフェニレンエーテル中のＦｅ元素の含有量は、例えば下記の方法により測定することができる。

先ず、１００ｇのポリフェニレンエーテルを約２Ｌのクロロホルムに溶解

させ、ＡＤＶＡＮＴＥＣ製Ａ５００Ａ０９０Ｃのフィルターを用い、吸引濾過する。濾過したフィルターにクロロホルムを２００ｍＬふりかけ、吸引濾過する。この操作を数回繰り返し、得られたフィルターを常温常圧で乾燥させる。

このフィルターを１Ｎ塩酸と１Ｎ硝酸からなる液に浸漬し、１時間浸透する。その後、液を一部採取し、ＩＣＰ－ＭＳにより定量する。その後さらに１時間浸透し、液を一部採取し、再度ＩＣＰ－ＭＳにより定量する。この操作を値が安定するまで実施し、安定した値が定量値である。少なくとも５００ｇ以上分析し、平均値を算出することによりＦｅ元素の含有量を求める。

[0033] 本実施形態のポリフェニレンエーテルは、微細な加工や薄肉成形を行う場合に、成型用金型の詰まり・成型不良・金型破壊抑制の観点や、フィルム・シート化した際の欠陥抑制の観点から、最大幅が１５０μｍ以上の磁性体金属の含有量が０．１個／ｋｇ以下であることが好ましい。

磁性体金属の最大幅が１５０μｍ以上であることは、目開き１５０μｍの篩（メッシュ）を通過したか否かを判断することにより確認できる。

具体的な方法としては、ポリフェニレンエーテルをクロロホルムに溶解させ、遠心分離機により磁性体金属を沈降させ、上澄みを捨て、再度クロロホルム中で磁性体金属を分散させ、遠心分離機によって磁性体金属を沈降させ、この操作を複数回繰り返し、容器の外側の底に磁石を近づけて磁性体金属を単離する。このようにして得られた磁性体金属を、乾燥処理後、上記目開き１５０μｍの篩にかけて、通過しない磁性体金属の単位重量あたりの個数を算出する方法が挙げられる。

より好ましくは１００μｍ以上である磁性体金属含有量が０．１個／ｋｇ以下であり、さらに好ましくは、５０μｍ以上である磁性体金属含有量が０．１個／ｋｇ以下である。

最大幅が１５０μｍ以上の磁性体金属の含有量が０．１個／ｋｇ以下であるポリフェニレンエーテルは、上述した（ポリフェニレンエーテルを強酸と接触させる方法）、（ポリフェニレンエーテルに対して磁力分離処理を行う

方法）、（ポリフェニレンエーテルと所定量の磁性体金属とを混合する方法）により得られる。

本実施形態の０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満の磁性体金属を含有するポリフェニレンエーテルは、カラーインデックス値が低く、かつ加熱前後でのカラーインデックス値の変化率が小さい色調に優れるポリフェニレンエーテルである。

一般に、ポリフェニレンエーテルは成形加工、コンプレッション、又は他の樹脂等と溶融混練される際の加熱により、着色することが知られている。そのため、加熱後のポリフェニレンエーテルのカラーインデックス値が小さいほど色調に優れるポリフェニレンエーテルとなる。なお、「加熱後のポリフェニレンエーテル」とは、溶融混練後のポリフェニレンエーテル、成形加工後のポリフェニレンエーテル、コンプレッション後のポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

加熱後のポリフェニレンエーテルのカラーインデックス値を測定する、代表的な方法の一例としては、ポリフェニレンエーテルを、３１０℃で２０分、１０ＭＰａの圧力でコンプレッションしたポリフェニレンエーテルのカラーインデックス値（Ｃ．Ｉ．ｈｅａｔ）を測定する方法が簡便である。

なお、ポリフェニレンエーテルのカラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）は、下記のようにして求められる。

先ず、ポリフェニレンエーテルをクロロホルムに溶かし、ポリフェニレンエーテル濃度０．０５ｇ／ｍＬのクロロホルム溶液とし、セル長１ｃｍの石英セルに、ポリフェニレンエーテルの溶解に用いたものと同一のクロロホルムを入れ、紫外線（波長４８０ｎｍ）により純クロロホルムの吸光度を測定し、吸光度０とする。

次に、同様のセルに上記調製したポリフェニレンエーテルのクロロホルム溶液を入れ、４８０ｎｍでの吸光度を測定する。

ポリフェニレンエーテルのクロロホルム溶液の吸光度から純クロロホルムの吸光度を減じ、ポリフェニレンエーテルのクロロホルム溶液中のポリフェ

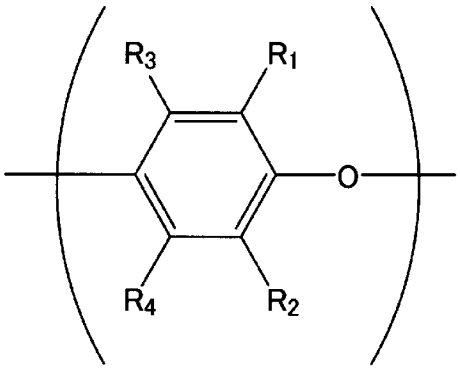
ニレンエーテル濃度で除した値をポリフェニレンエーテルのカラーインデックス（Ｃ．Ｉ．ｈｅａｔ）とする。

上記加熱後のカラーインデックス値（Ｃ．Ｉ．ｈｅａｔ）は、調色性の観点から小さいほど好ましく、具体的には４．０以下であることが好ましく、より好ましくは３．５以下、さらに好ましくは３．０、さらにより好ましくは２．５以下である。

[0034] 〔ポリフェニレンエーテルの製造方法〕

本実施形態のポリフェニレンエーテルの製造方法は、フェノール化合物を重合して下記式（１）で示されるポリフェニレンエーテルを得る工程と、前記ポリフェニレンエーテルを、所定の磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させ、磁性体金属の含有量を０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満とする工程とを有する。

[0035] [化3]



(1)

[0036] 上記式（１）中、R_1、R_2、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、及び置換されていてもよいアルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかを示す。

[0037] （フェノール化合物の重合工程）

先ず、フェノール化合物を重合し、ポリフェニレンエーテルを作製する工程について説明する。

＜フェノール化合物＞

ポリフェニレンエーテル製造用のフェノール化合物としては、例えば、ｏ

ークレゾール、２，６－ジメチルフェノール、２－エチルフェノール、２－メチル－６－エチルフェノール、２，６－ジエチルフェノール、２－ｎ－プロピルフェノール、２－エチル－６－ｎ－プロピルフェノール、２－メチル－６－クロルフェノール、２－メチル－６－ブロモフェノール、２－メチル－６－イソプロピルフェノール、２－メチル－６－ｎ－プロピルフェノール、２－エチル－６－ブロモフェノール、２－メチル－６－ｎ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｎ－プロピルフェノール、２－エチル－６－クロルフェノール、２－メチル－６－フェニルフェノール、２－フェニルフェノール、２，６－ジフェニルフェノール、２，６－ビス－（４－フルオロフェニル）フェノール、２－メチル－６－トリルフェノール、２，６－ジトリルフェノール、２、５－ジメチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール、２，５－ジエチルフェノール、２－メチル－５－エチルフェノール、２－エチル－５－メチルフェノール、２－アリル－５－メチルフェノール、２、５－ジアリルフェノール、２，３－ジエチル－６－ｎ―プロピルフェノール、２－メチル－５－クロルフェノール、２－メチル－５－ブロモフェノール、２－メチル－５－イソプロピルフェノール、２－メチル－５－ｎ－プロピルフェノール、２－エチル－５－ブロモフェノール、２－メチル－５－ｎ－ブチルフェノール、２，５－ジ－ｎ－プロピルフェノール、２－エチル－５－クロルフェノール、２－メチル－５－フェニルフェノール、２，５－ジフェニルフェノール、２，５－ビス－（４－フルオロフェニル）フェノール、２－メチル－５－トリルフェノール、２，５－ジトリルフェノール、２，６－ジメチル－３－アリルフェノール、２，３，６－トリアリルフェノール、２，３，６－トリブチルフェノール、２，６－ジ－ｎ－ブチル－３－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール、２，６－ジメチル－３－ｎ－ブチルフェノール、２，６－ジメチル－３－ｔ－ブチルフェノール等が挙げられる。

特に、安価であり入手が容易であるため、２，６－ジメチルフェノール、２，６－ジエチルフェノール、２，６－ジフェニルフェノール、２，３，６

ートリメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノールが好ましく、２，６－ジメチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノールがより好ましい。

上述したフェノール化合物は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

例えば、２，６－ジメチルフェノールと２，６－ジエチルフェノールとを組み合わせて使用する方法、２，６－ジメチルフェノールと２，６－ジフェニルフェノールとを組み合わせて使用する方法、２，３，６－トリメチルフェノールと２，５－ジメチルフェノールとを組み合わせて使用する方法、２，６－ジメチルフェノールと２，３，６－トリメチルフェノールとを組み合わせて使用する方法が好ましい。

これらの混合比は任意に選択できる。

また使用するフェノール化合物の中には、製造の際の副産物として含まれている少量のｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，４－ジメチルフェノール、２，４，６－トリメチルフェノール等が含まれていてもよい。

[0038] ＜重合方法＞

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、上述したフェノール化合物を用いて、後述する沈殿析出重合又は溶液重合により製造できる。

[沈殿析出重合]

ポリフェニレンエーテルの製造工程において、沈殿析出重合を行った場合、重合工程は、下記の重合初期、重合中期、重合後期の各段階に分けられる。

重合初期：酸素含有ガス導入開始から、析出を観察し始めるまでの期間。

重合中期：析出開始から、スラリーが安定化するまでの期間。

重合後期：スラリーが安定化し、重合が完結するまでの期間。

なお、上記各段階は、良溶媒量、モノマー種、モノマー濃度によって、析出を呈するまでの時間、スラリーが安定化するまでの時間が異なってくる。

重合体の析出状態は、適宜目視で観察できる。

具体的には、所定の反応器の覗き窓から重合体の析出状態を目視観察する、サンプリング口からガラス等の透明容器に重合液を抜き出して析出状態を目視観察する等の方法が挙げられる。

重合体の状態の目視観察を開始する目安としては、重合系内に含まれるフェノール化合物の量やポリフェニレンエーテルに対する良溶媒又は貧溶媒の量にもよるが、好ましくは、重合率が８０%に達した以降から、より好ましくは重合率が７０%に達した以降から、さらに好ましくは重合率が５０%に達した以降から重合体の析出に注意し観察を始める。

本実施形態のポリフェニレンエーテルを重合する工程においては、重合溶媒中に沈殿析出が観察された後も、重合中期で沈殿析出を維持したまま重合を継続し、重合後期で完結させる重合形態であることが好ましい。

なお、沈殿析出重合においては、親水性の高い貧溶媒を用いることで、ポリフェニレンエーテル樹脂粒子内部に包含される磁性体金属異物の量が低減化されやすい傾向がある。親水性の高い貧溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類、ペンタノール類、ヘキサノール類、エチレングリコール、アセトン等を挙げることができる。特に、水と任意の割合で混合する溶媒は親水性が高く、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトンが挙げられる。さらにこのような貧溶媒には、水が含まれていてもよい。

[0039] [溶液重合]

ポリフェニレンエーテルを製造する際、重合中及び重合終結時に、ポリフェニレンエーテルが重合に用いる良溶媒に溶解した状態となっている重合法を溶液重合という。

重合の進行に伴い、ポリフェニレンエーテルが析出する場合においては、重合初期又は重合途中に温度を上昇させる、モノマーに対する良溶媒量を増大させる、モノマーを重合途中に添加する、析出しない重合溶媒を選択する等の処理を施すことにより、溶液状態での重合を継続し、完結することができる。

重合を完結した後は、重合終結した重合溶液に貧溶媒を添加する、重合溶液を乾燥させる等の方法で、ポリフェニレンエーテルを単離できる。

溶液重合において、重合終結した重合溶液からポリフェニレンエーテルを単離する際に用いる貧溶媒としては、親水性の高い貧溶媒を用いることで、ポリフェニレンエーテル樹脂粒子内部に包含される磁性体金属異物の量が低減化されやすい傾向がある。

親水性の高い貧溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類、ペンタノール類、ヘキサノール類、エチレングリコール、アセトン等が挙げられる。

これらの溶媒を水と任意の割合で混合して用いる場合には、親水性の高いものを用いることが好ましく、このような溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトンが挙げられる。

[0040] 磁性体金属は親水性が高いため、沈殿析出重合及び溶液重合において親水性の高い貧溶媒を用いることにより、ポリフェニレンエーテル樹脂粒子の内部に存在するよりも、溶媒の方に分散しやすくなる傾向がある。沈殿析出重合及び溶液重合において親水性の高い貧溶媒を用いることにより、磁性体金属が除去されやすくなる。

[0041] 本実施形態のポリフェニレンエーテルの重合工程においては、上述した沈殿析出重合、溶液重合のいずれにおいても、酸素含有ガスを供給しながら行うことが好ましい。

酸素含有ガスとしては、純酸素の他、酸素と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの、空気、更には空気と窒素、希ガス等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの等が使用できる。

重合反応中の系内圧力は、常圧でよいが、必要に応じて減圧でも加圧でも使用できる。

酸素含有ガスの供給速度は、除熱や重合速度等を考慮して任意に選択できるが、重合に用いるフェノール化合物１モル当たりの純酸素として５ＮｍＬ／分以上が好ましく、１０ＮｍＬ／分以上がさらに好ましい。

[0042] ＜添加物＞

本実施形態のポリフェニレンエーテルの重合反応系には、添加物として、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキサイド、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム等の中性塩、ゼオライト等を添加してもよい。

また、従来から重合活性に向上効果を有することが知られている界面活性剤を重合溶媒中に添加してもよい。このような界面活性剤としては、例えば、Ａｌｉｑｕａｔ３３６やＣａｐＲｉｑｕａｔ（株式会社 同仁化学研究所製商品名）で知られるトリオクチルメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。添加物の使用量は重合反応原料の全量に対して０．１質量%を超えない範囲が好ましい。

[0043] ＜触媒＞

本実施形態のポリフェニレンエーテルの重合においては、所定の触媒を用いることが好ましい。触媒としては、一般的にポリフェニレンエーテルの製造に用いられる公知の触媒系が使用できる。

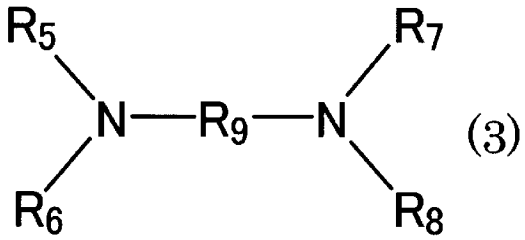
例えば、酸化還元能を有する遷移金属イオンと、当該遷移金属イオンと錯体形成可能なアミン化合物からなるものがあり、具体的には、銅化合物とアミンとからなる触媒系、マンガン化合物とアミンとからなる触媒系、コバルト化合物とアミンとからなる触媒系等が挙げられる。

重合反応は若干のアルカリ性条件下で効率良く進行するため、ここに若干のアルカリもしくは更なるアミンを加えてもよい。

本実施形態のポリフェニレンエーテルの重合工程において好適な触媒としては、構成成分として、銅化合物、ハロゲン化合物及び下記一般式（３）で表されるジアミン化合物を含む触媒が挙げられる。

[0044]

[化4]



(3)

[0045] 上記一般式（３）中、R_5、R_6、R_7及びR_8は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基からなる群から選ばれるいずれかを示す。なお、全てが同時に水素ではないものとする。

R_9は炭素数２～５の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。

[0046] 触媒成分を構成する前記銅化合物としては、例えば、第一銅化合物、第二銅化合物又はこれらの混合物を使用できる。

前記第一銅化合物としては、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、硫酸第一銅、硝酸第一銅等が挙げられる。

前記第二銅化合物としては、例えば、塩化第二銅、臭化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅等が挙げられる。

これらの中で特に好ましい銅化合物は、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅である。

また、これらの銅化合物は、酸化物（例えば、酸化第一銅）、炭酸塩、水酸化物等と対応するハロゲン又は酸から合成してもよい。例えば、酸化第一銅とハロゲン化水素の溶液とを混合することにより合成できる。

[0047] 触媒成分を構成する前記ハロゲン化合物としては、例えば、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム等である。またこれらは水溶液や適当な溶媒を用いた溶液として使用できる。

これらのハロゲン化合物は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

好ましいハロゲン化合物は、塩化水素の水溶液、臭化水素の水溶液である。

これらの化合物の使用量は特に限定されないが、銅原子のモル量に対してハロゲン原子として２倍以上２０倍以下が好ましく、使用されるフェノール化合物の１００モルに対して好ましい銅原子の使用量としては０．０２モルから０．６モルの範囲である。

[0048] 上記一般式（３）により示されるジアミン化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ－メチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエチレンジアミン、Ｎ－エチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’－エチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－Ｎ－エチルエチレンジアミン、Ｎ－ｎ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｎ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ－ｉ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｉ－プロピルエチレンジアミン、Ｎ－ｎ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｎ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ－ｉ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｉ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ－メチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ジアミノ－１－メチルプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ジアミノ－２－メチルプロパン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，４－ジアミノブタン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，５－ジ

アミノペンタン等が挙げられる。

好ましいジアミン化合物は、２つの窒素原子をつなぐアルキレン基（R_9）の炭素数が２又は３のジアミン化合物である。

これらのジアミン化合物の使用量は特に限定されないが、通常使用されるフェノール化合物１００モルに対して０．０１モル～１０モルの範囲で用いられる。

[0049] 次に、重合触媒を構成するその他の成分について説明する。

ポリフェニレンエーテルの重合工程で用いる重合触媒には、上述した触媒成分の他、さらに、例えば３級モノアミン化合物又は２級モノアミン化合物を、それぞれ単独で又は組み合わせて含有させてもよい。

[0050] 前記３級モノアミン化合物とは、脂環式３級アミンを含む脂肪族３級アミンである。

例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、アリルジエチルアミン、ジメチル－ｎ－ブチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、Ｎ－メチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

これらの第３級モノアミンは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。使用量は特に限定されないが、重合するフェノール化合物１００モルに対して１５モル以下が好ましい。

[0051] 前記２級モノアミン化合物としては、第２級脂肪族アミンが適用できる。

例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｉ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｉ－ブチルアミン、ジ－ｔ－ブチルアミン、ジペンチルアミン類、ジヘキシルアミン類、ジオクチルアミン類、ジデシルアミン類、ジベンジルアミン類、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、シクロヘキシルアミンが挙げられる。

また、２級モノアミン化合物としては、芳香族を含む２級モノアミン化合

物も適用できる。

例えば、Ｎ－フェニルメタノールアミン、Ｎ－フェニルエタノールアミン、Ｎ－フェニルプロパノールアミン、Ｎ－（ｍ－メチルフェニル）エタノールアミン、Ｎ－（ｐ－メチルフェニル）エタノールアミン、Ｎ－（２’，６’－ジメチルフェニル）エタノールアミン、Ｎ－（ｐ－クロロフェニル）エタノールアミン、Ｎ－エチルアニリン、Ｎ－ブチルアニリン、Ｎ－メチル－２－メチルアニリン、Ｎ－メチル－２，６－ジメチルアニリン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

上述した２級モノアミン化合物は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

２級モノアミン化合物の使用量は、特に限定されないが、重合するフェノール化合物１００モルに対して１５モル以下が好適である。

[0052] （ポリフェニレンエーテルの回収工程）

上述のようにしてポリフェニレンエーテルの重合反応を行った後、得られたポリフェニレンエーテルに後処理を行い、回収する。

重合反応の終了後の後処理方法については、特に限定されるものではないが、通常、塩酸や酢酸等の酸、エチレンジアミン４酢酸（ＥＤＴＡ）及びその塩、ニトリロトリ酢酸及びその塩等を反応液に加えて触媒を失活させる。

その後、重合終結時の重合溶液は、ポリフェニレンエーテルが沈殿析出した状態であるため、触媒の洗浄除去を目的として、ポリフェニレンエーテルの溶解能が低い溶媒を主成分とする溶液を用いて繰り返し洗浄処理を行うことが好ましい。

その後、各種乾燥機を用いて乾燥処理を施すことにより、ポリフェニレンエーテルが粉体として回収できる。

[0053] 前記乾燥処理は、少なくとも６０℃以上の温度により行うものとし、８０℃以上が好ましく、１２０℃以上がより好ましく、１４０℃以上がさらに好ましく、１５０℃以上がさらにより好ましい。

ポリフェニレンエーテルの乾燥を６０℃以下で行うと、ポリフェニレンエ

ーテル中の芳香族炭化水素の含有量が効率よく１．５質量%未満に抑制できず、加熱加工時に臭気を発生するおそれがある。

ポリフェニレンエーテルを高効率で得るためには、乾燥温度を上昇させる方法、乾燥雰囲気中の真空度を上昇させる方法、乾燥中に撹拌を行う方法等が有効であるが、特に、乾燥速度を上昇させる方法が製造効率の観点から好ましい。

乾燥工程は混合機を併用することが好ましい。混合機としては、撹拌式、転動式の乾燥機が挙げられる。これにより処理量を多くでき、生産性を高く維持できる。

具体的には、パドル型ドライヤ、ロータリードライヤ、ＳＣプロセッサ、ＫＩＤドライヤ、リボン混合乾燥機、ロータリーキルン、マルチフィンプロセッサが挙げられ、特に、撹拌式乾燥機が好ましく、パドル型ドライヤ、ＳＣプロセッサが好ましい。これらによれば、飛散・発塵性をより一層抑制した、粉体取扱性に優れるポリフェニレンエーテルを製造できる。

[0054] 上記の製造方法により得られるポリフェニレンエーテルは、後述する磁力分離機に通過させる工程の前後において、粉体であることが好ましい。

粉体の状態のポリフェニレンエーテルを、後述するように所定の磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させることにより、極めて高い効率で磁性体金属の含有量を制御することができる。

この場合、ポリフェニレンエーテル粉体の体積平均粒子径は３ｍｍ以下であることが好ましい。粒度分布にもよるが、粉体の大きさが３ｍｍより大きくとなると、磁力分離機を閉塞させ、十分な処理量を稼ぐことが困難となり、効率的な処理方法を行うことが困難となる。より好ましくは体積平均粒子径２ｍｍ以下、さらに好ましくは体積平均粒子径１ｍｍ以下である。

ポリフェニレンエーテルの粒子が小さくなるほど後述するゆるめ見かけ比重が低くなる傾向にある反面、後述の比表面積が向上する。一方において、粉体の取扱性を向上させる観点から粒径を大きくすると、比表面積が低下する。そのため、両者のバランスからポリフェニレンエーテル粒子の体積平均

粒子径は５０μｍ～２０００μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１００μｍ～１０００μｍの範囲であり、さらに好ましくは１５０μｍ～１０００μｍの範囲である。

体積平均粒子径の測定方法は、例えば、ポリフェニレンエーテル粉体を、メタノール中に「分散」し、続いて島津製作所製レーザー回折粒度計ＳＡＬＤ３１００を用いて測定することができる。

[0055] ポリフェニレンエーテルのゆるめ見かけ比重は０．４以上であることが好ましい。これにより、磁力分離機を用いて処理を行う際、実用上十分な処理量を実現することができる。ポリフェニレンエーテルのゆるめ見かけ比重は０．４５以上がより好ましく、０．４８以上がさらに好ましく、０．５以上がさらにより好ましい。

ポリフェニレンエーテルのゆるめ見かけ比重は、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製：パウダーテスターＴＹＰＥ　ＰＴ－Ｅ）により、１００ｃｃ容積の金属容器を用いて測定することができる。

[0056] ポリフェニレンエーテル粉体を構成する粒子の比表面積は１m^2／ｇ以上であることが好ましい。

一般に比表面積の大きい粉末は、化学的に活性で、ポリフェニレンエーテルと親和性の低い磁性体金属との分離が容易となり、磁性体金属の含有量を効率的に制御することができる。

比表面積が１m^2／ｇ未満であると、効率的に磁性体金属の除去が行われなくなる可能性があり、中でも粒子内部に取り込まれた磁性体金属の除去が効率的に実施できなくなる。すなわち比表面積が大きいほど、磁性体金属を除去しやすくなる傾向があるため、２m^2／ｇ以上がより好ましく、５m^2／ｇ以上がさらに好ましく、１０m^2／ｇ以上がさらにより好ましい。

比表面積は、例えば、ＢＥＴ法により測定できる。具体的には、前処理として１２０℃で８時間真空状態とし、定容法を用いて、窒素による吸着脱離等温線を測定する。吸着温度は７７Ｋとし、吸着質は窒素を用いる。測定にはＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ（日本ＢＥＬ社製）を用いることで算出される

。

[0057] （ポリフェニレンエーテル中の磁性体金属を除去し、磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満のポリフェニレンエーテルを得る工程）

上述のようにして得られるポリフェニレンエーテルを、所定の磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させることにより、磁性体金属の含有量が０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満であるポリフェニレンエーテルが得られる。

前記磁力発生源を具備する磁力分離機としては、磁力発生源が配置された所定の通路を有する構成のものが使用でき、例えば、ダイカ株式会社製マグネットセパレーター、株式会社ジェイエムアイ製マジックキャッチ、日本マグネティクス製電磁分離機等が挙げられる。

ポリフェニレンエーテルを、磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させることにより、ポリフェニレンエーテルに含まれる磁性体金属が磁力発生源に吸着され、磁性体金属の含有量を制御することができる。

前記磁力発生源としては、永久磁石や電磁石があるが、磁力の強さ、磁性体金属の回収のしやすさの観点から、電磁石であることが好ましい。

[0058] 前記磁力発生源の磁力としては、ポリフェニレンエーテルを通過させ磁性体金属を除去する領域における磁化部分の磁力が高いほど効率的に磁性体金属を除去することが可能であり、当該領域の磁力は、０．６テスラ以上が好ましく、より好ましくは０．８テスラ以上、さらに好ましくは０．９テスラ以上、さらにより好ましくは１．２テスラ以上、さらにより好ましくは１．６テスラ以上である。

ポリフェニレンエーテルを、上記磁力発生源により発せられる磁化された領域を通過させることにより、磁性体金属を吸着させることができる。

磁力分離機へのポリフェニレンエーテルの供給方法としては、磁気分離機の構造によるが、例えば、所定の通路を有し、当該通路に磁力発生源が備えられている磁力分離機を用い、この通路に、ポリフェニレンエーテルを上部

から供給し、自由落下させる方法等が挙げられる。

[0059] また、磁力発生源の形状は円筒状、コイル状等、いかなる形状のものであってもよい。

例えば、磁力分離機として、円筒状の磁界発生用コイルを設け、この円筒状体内にスリット状の磁性体フィルターを設置した構成のものが使用できる。

上記磁性体フィルターは、コイルによる磁界の発生から磁力を帯び、これが磁力発生源となる。

ポリフェニレンエーテルが通過する磁力発生源の間隔、すなわち磁性体フィルターの間隔は、磁性体フィルターを構成する格子、スリット、並目等の、各種透過間隙の間隔であるものとし、磁性体金属の除去効率の観点から１５ｍｍ以下が好ましく、１０ｍｍ以下がより好ましく、７ｍｍ以下がさらに好ましく、５ｍｍ以下がさらにより好ましい。

また、磁力発生源の形状は、上記のような円筒状体内にスリット状の磁性体フィルターを設置した構成に限定されるものではなく、ポリフェニレンエーテルが通過する領域にスリット状の磁性体フィルターを設けない管状構成のものであってもよい。この場合、円筒状体内が磁力発生源に相当し、当該円筒の管径が、上記磁力発生源の間隔に相当する。

磁性体金属を効率的に除去する観点から、磁性体フィルターの数は１０枚以上が好ましく、１２枚以上がより好ましく、１５枚以上がさらに好ましい。

磁性体フィルターは、格子状、スリット状、並目状のいずれでもよい。

上記コイルに電流を流すことで磁界を発生させた後、円筒内にポリフェニレンエーテルを導入し、磁性体フィルターに磁性体金属成分を吸着させ、除去できる。

[0060] ポリフェニレンエーテルを通過させる通路において、磁力が有効に機能し、ポリフェニレンエーテル中に含有されている磁性体金属を除去可能な領域の長さ、すなわち磁力有効分離長は、延べ１００ｍｍ以上であることが好ま

しい。磁力有効分離長が延べ１００ｍｍ以上であることにより効率的に磁性体金属を除去することができる。より好ましくは１１０ｍｍ以上、さらに好ましくは１２０ｍｍ以上である。

なお、前記ポリフェニレンエーテルを通過させる通路における前記「磁力が有効」とは、当該領域の磁力が０．１テスラ以上であることが好ましく、０．３テスラ以上であることがより好ましい。

[0061] こうして得られるポリフェニレンエーテルは、磁性体金属の含有量が１．０００ｐｐｍ未満であり、０．５００ｐｐｍ未満であることが好ましく、０．２００ｐｐｍ未満であることがより好ましく、０．１００ｐｐｍ未満であることがさらに好ましい。

[0062] 〔ポリフェニレンエーテル樹脂組成物〕

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、従来既知の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂と溶融混練することにより、樹脂組成物とすることができる。

熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、熱可塑性エラストマー、ポリスチレン、アクリロニトリル／スチレン樹脂、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル、ポリアミド、ポリアセタール、超高分子量ポリエチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルペンテン、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、液晶ポリマー、ポリテトラフロロエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド、フェノール、尿素、メラミン、不飽和ポリエステル、アルキッド、エポキシ、ジアリルフタレート、ビスマレイミド等の樹脂が挙げられる。

溶融混練時に、導電性、難燃性、耐衝撃性等の効果を付与する目的で従来既知の添加剤や熱可塑性エラストマーを加えることがより好ましい。

[0063] また、本実施形態のポリフェニレンエーテルを用いた樹脂組成物を製造する際には、その他の添加剤、例えば可塑剤、安定剤、変性剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更

にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク、クレイ等の充填剤を添加してもよい。

安定剤や変性剤としては、例えば、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、含イオウ酸化防止剤、アルカノールアミン類、酸アミド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化物、金属酸化物類、無水カルボン酸類、スチレンやステアリルアクリレート等のジエノフィル化合物類、エポキシ基含有化合物等が挙げられる。

これらの添加剤は、１種類を単独で使用してもよく、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を構成する成分を混合する方法としては、例えば、溶液ブレンドと脱気方法、押出機、加熱ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ヘンシェルミキサー等が使用できる。

[0064] 前述の通り、ポリフェニレンエーテルは、他の樹脂と溶融混練される際、加熱することで着色することが知られている。そのため、加熱後のポリフェニレンエーテルのカラーインデックス値が小さいほど、色調に優れるポリフェニレンエーテルとなる。

本実施形態の、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満の磁性体金属を含有するポリフェニレンエーテルは、カラーインデックス値が低く、かつ加熱前後でのカラーインデックス値の変化率が小さい色調に優れるポリフェニレンエーテルであるため、上述したポリフェニレンエーテル樹脂組成物も同様に、カラーインデックス値が低く、かつ加熱前後でのカラーインデックス値の変化率の小さい、色調に優れたものである。

実施例

[0065] 以下、具体的な実施例と比較例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0066] 実施例における各種特性の測定方法を以下に示す。

（１．ポリフェニレンエーテル中の磁性体金属の抽出と含有量の秤量）

５００ｍＬガラス瓶を用い、ポリフェニレンエーテルを各々過剰量のクロ

ロホルムに溶解させた後、１．４テスラの磁石をガラス瓶の外部より接触させ、溶液中の磁性体金属成分を集めた。集めた磁性体金属成分をクロロホルムで５回洗浄し、１００℃で１時間乾燥したものを磁性体金属として抽出、秤量した。

（１．１　ポリフェニレンエーテル中のＦｅ元素量の秤量）

１００ｇのポリフェニレンエーテルを２Ｌのクロロホルムに溶解させ、ＡＤＶＡＮＴＥＣ製Ａ５００Ａ０９０Ｃのフィルターを用い、吸引濾過した。濾過したフィルターにクロロホルムを２００ｍＬふりかけ、吸引濾過した。この操作を数回繰り返し、得られたフィルターを常温常圧で乾燥させた。

このフィルターを１Ｎ塩酸と１Ｎ硝酸からなる液に浸漬し、１時間浸透した。その後、液を一部採取し、ＩＣＰ－ＭＳにより定量した。

その後、さらに１時間浸透し、液を一部採取し、再度ＩＣＰ－ＭＳにより定量した。この操作を値が安定するまで実施し、安定した値が定量値とした。

前記操作を５回行い、平均を算出した。

[0067] （２．ポリフェニレンエーテルの黒色異物の確認）

ポリフェニレンエーテルを用いて熱プレス処理（３２０℃×２０分×１０ＭＰａの条件）を行い、１５ｃｍ×１５ｃｍ×１ｍｍ厚みにしたものを１０枚作製した。１０枚を５人で確認し、株式会社オーツカ化学製：ＯＳＬ－１を用いて観察し、下記の基準により評価した。

黒色異物が観察されないもの：◎

黒色異物が平均２個以下のもの：○

黒色異物が平均２個を超えて観察されるもの：×

[0068] （３．加熱後のポリフェニレンエーテルのカラーインデックス）

ポリフェニレンエーテルを、加熱温度：３１０℃、加熱時間：２０分、加熱圧力：１０ＭＰａにて加熱し、その後クロロホルムに溶解して、ポリフェニレンエーテル濃度０．０５ｇ／ｍＬのクロロホルム溶液を調製した。

セル長１ｃｍの石英セルに、ポリフェニレンエーテルの溶解に用いたもの

と同一のクロロホルムをいれ、紫外線（波長４８０ｎｍ）により純クロロホルムの吸光度を測定し、吸光度０とした。

同様のセルに上記調製したポリフェニレンエーテルのクロロホルム溶液を入れ、４８０ｎｍでの吸光度を測定した。

ポリフェニレンエーテルのクロロホルム溶液の吸光度から純クロロホルムの吸光度を減じ、ポリフェニレンエーテルのクロロホルム溶液中のポリフェニレンエーテル濃度で除した値をポリフェニレンエーテルのカラーインデックス値Ｃ．Ｉ．ｈｅａｔとした。

[0069] （４．ポリフェニレンエーテルの体積平均粒子径）

後述する実施例及び比較例において得られたポリフェニレンエーテル粉体を、メタノール中に「分散」した。続いて島津製作所製レーザー回折粒度計ＳＡＬＤ３１００を用いて体積平均粒子径を測定した。

[0070] （５．ポリフェニレンエーテルのゆるめ見かけ比重）

パウダーテスター（ホソカワミクロン社製：パウダーテスターＴＹＰＥＰＴ－Ｅ）により、１００ｃｃ容積の金属容器を用い測定した。

[0071] （６．ポリフェニレンエーテルの比表面積）

ＢＥＴ法により測定した。前処理として１２０℃で８時間真空状態とし、定容法を用いて、窒素による吸着脱離等温線を測定した。吸着温度は７７Ｋとし、吸着質は窒素を用いる。測定にはＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ（日本ＢＥＬ社製）を用いることで算出した。

[0072] （７．トラッキング安定性）

試験片１５ｃｍ×１５ｃｍ×１ｍｍのものを用い、電極には白金を用いた。

試験片表面に電極を４ｍｍ間隔で配置し、その間に電圧をかけておき、高さ２５ｃｍから試験液として塩化アンモニウムの０．１質量%水溶液を、シリンジを用いて０．４秒ごとに１滴ずつ３０秒滴下し、発生するトラッキング破壊を観察し、その限界電圧を測定した。

この試験を電圧５０Ｖ毎に実施し、１電圧当り５回ずつ実施した。

この試験を１実施例毎に５サンプルに対して行い、下記の基準により評価した。

５サンプルの限界電圧値の最大値と最小値の差が５０Ｖ未満：○

５サンプルの限界電圧値の最大値と最小値の差が５０Ｖ以上：×

[0073] （８．重合生産性の評価）

１回の操作で概ね１００ｋｇ以上を重合可能であったものを生産性が高いとし◎で評価した。

概ね１００ｋｇ未満であった場合は生産性があまり高くないとし×で評価した。

[0074] （９．分離操作性の評価）

後述の磁力分離機において、１時間あたり１００ｋｇ以上の分離操作が可能であったものを分離操作性が高いと判断し、◎で評価した。

１時間あたり１００ｋｇ未満の分離操作しかできなかったものを分離操作性が低いと判断し、×で評価した。

[0075] 〔ポリフェニレンエーテル樹脂の製造例〕

（ＰＰＥ－１）

重合槽底部に酸素含有ガス導入のための鉄製スパージャー、ステンレス製撹拌タービン翼及びステンレス製バッフルを備え、重合槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた２０００リットルのジャケット付きのステンレス製重合槽に、１３Ｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、１６０．８ｇの酸化第二銅、１２０９．０ｇの４７％臭化水素水溶液、３８７．３６ｇのジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、１８７５．２ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、５７０７．２ｇのブチルジメチルアミン、８２６ｋｇのトルエン、１２４．８ｋｇの２，６－ジメチルフェノールを入れ、均一溶液となり、かつ反応器の内温が２５℃になるまで撹拌した。

次に、重合槽へ１３１２ＮＬ／分の速度で乾燥空気をスパージャーより導入を始め、重合を開始した。１４２分間通気し、重合終結時の内温が４０℃になるようコントロールした。

重合終結時の重合液は溶液状態であった。

上記乾燥空気の通気を停止し、重合混合物にエチレンジアミン四酢酸４ナトリウム塩（同仁化学研究所製試薬）の２．５質量%水溶液を１００ｋｇ添加し、７０℃で１５０分間重合混合物を撹拌した後静置し、液－液分離（ＧＥＡ製ディスク型遠心分離機）により有機相と水相を分離した。

得られた有機相を室温にした後、メタノールを過剰に加えてポリフェニレンエーテルを析出したスラリーを作製した。その後、バスケットセントル（タナベウィルテック製０－１５型）を用い濾過した。

濾過後、過剰のメタノールをバスケットセントル内にいれ、再度濾過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。次に、湿潤ポリフェニレンエーテルを、１０mmの丸穴メッシュをセットしたフェザミル（ホソカワミクロン社製ＦＭ－１Ｓ）に投入し粉砕後、コニカルドライヤーを用い１５０℃、１mmＨｇで１．５時間保持し、乾燥状態のポリフェニレンエーテル粉体を得た。

このポリフェニレンエーテル粉体０．５ｇ／ｄＬのクロロホルム溶液を、ウベローデ粘度管を用いて３０℃における還元粘度（ηｓｐ／ｃ）（ｄＬ／ｇ）を求めたところ、０．５１であった。

体積平均粒子径は８５０μｍであり、ゆるめ見かけ比重は０．５２であり、比表面積は３４m^2／ｇであった。

[0076] （ＰＰＥ－２）

前記重合槽への乾燥空気の通気時間を１２４分間に変更し、ポリフェニレンエーテルを作製した。このポリフェニレンエーテル粉体０．５ｇ／ｄＬのクロロホルム溶液をウベローデ粘度管を用いて３０℃における還元粘度（ηｓｐ／ｃ）（ｄＬ／ｇ）を求めたところ、０．４０であった。体積平均粒子径は７８０μｍであり、ゆるめ見かけ比重は０．５２であり、比表面積は６２m^2／ｇであった。

[0077] （ＰＰＥ－３）

重合槽底部に酸素含有ガス導入の為のガラス製スパージャー、テフロン（登録商標）製撹拌タービン翼及びガラス製バッフルを備え、重合槽上部のベ

ントガスラインに還流冷却器を備えた１０リットルのジャケット付きのガラス製重合槽に、０．２Ｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、１．００５ｇの酸化第二銅、７．５５６ｇの４７％臭化水素水溶液、２．４２１ｇのジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、１１．７２ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、３５．６７ｇのブチルジメチルアミン、５．１６３ｋｇのトルエン、７８０ｇの２，６－ジメチルフェノールを入れ、均一溶液となり、かつ反応器の内温が２５℃になるまで撹拌した。

次に、重合槽へ８．２ＮＬ／分の速度で乾燥空気をスパージャーより導入を始め、重合を開始した。１５８分間通気し、重合終結時の内温が４０℃になるようコントロールした。

重合終結時の重合液は溶液状態であった。

上記乾燥空気の通気を停止し、重合混合物にエチレンジアミン四酢酸４ナトリウム塩（同仁化学研究所製試薬）の２．５質量％水溶液を２．５ｋｇ添加し、７０℃で１５０分間重合混合物を撹拌した後静置し、液－液分離により有機相と水相を分離した。

得られた有機相を５０℃にした後、メタノールを過剰に加えてポリフェニレンエーテルを析出後濾過し、濾残のポリフェニレンエーテルを過剰のメタノールに分散させ５０℃で３０分間撹拌した後、再度ろ過した。

この操作を２回繰り返し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。

白色スラリー状のポリフェニレンエーテルをガラスフィルターを用いろ過し、ろ残の湿潤状態のポリフェニレンエーテルを回収した。

その後、１４０℃、１ｍｍＨｇで１時間真空乾燥処理を施し、ポリフェニレンエーテル粉体を得た。

このポリフェニレンエーテル粉体０．５ｇ／ｄＬのクロロホルム溶液をウベローデ粘度管を用いて３０℃における還元粘度（$\eta sp/c$）（ｄＬ／ｇ）を求めたところ、０．５１であった。体積平均粒子径は８５０μｍであり、ゆるめ見かけ比重は０．５１であり、比表面積は３５m^2／ｇであった。

[0078] （ＰＰＥ－４）

前記重合槽への乾燥空気の通気時間を１３１分間に変更した以外は、前記（ＰＰＥ－３）と同様に実施した。

このポリフェニレンエーテル粉体の０．５ｇ／ｄＬのクロロホルム溶液を、ウベローデ粘度管を用いて３０℃における還元粘度（ηｓｐ／ｃ）（ｄＬ／ｇ）を求めたところ、０．４０であった。体積平均粒子径は７８０μｍであり、ゆるめ見かけ比重は０．５０であり、比表面積は５３ｍ^2／ｇであった。

[0079] 〔磁力分離機〕

後述する実施例及び比較例においては、日本マグネティックス社製の電磁分離機：製品名ＣＧ－１８０Ｘ型に、磁力可変装置を付したものを使用した。

スクリーンは、以下のいずれか一種類を使用することとし、複数枚使用して各々４５度ずつ上部からみて時計回りに回転して取り付けた。

Ａ：棒状スクリーン、目開き５ｍｍ×２０枚

Ｂ：棒状スクリーン、目開き１０ｍｍ×２０枚

Ｃ：並目スクリーン、目開き３ｍｍ×２５枚

スクリーンに付着した磁性体金属を回収して秤量した。

電磁石の電源を切ってもスクリーンに付着していた磁性体金属は、スクリーンを外してハンマーで叩くことにより回収した。

[0080] 〔磁力分離機による処理を行うポリフェニレンエーテルの製造例〕

（実施例１）

前記（ＰＰＥ－１）に対し、前記スクリーンＡを備えた電磁分離機を用いて分離操作を行った。

磁束密度は１．６テスラであり、約２００ｋｇ／時の速度で通過させた。

スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．００３ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0081] （実施例２）

磁束密度が１．２テスラのスクリーンを用いた以外は、前記実施例１と同様に実施した。

スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．０３０ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0082] （実施例３）

前記（ＰＰＥ－１）に対し、前記スクリーンＢを備えた電磁分離機を用いて分離操作を行った。磁束密度は０．８テスラであり、約２００ｋｇ／時の速度で通過させた。

スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．１６０ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0083] （実施例４）

磁束密度が０．５テスラのスクリーンを用いた以外は、前記実施例３と同様に実施した。スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．５００ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0084] （比較例１）

前記（ＰＰＥ－１）に対し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま評価した。ポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は１．０２０ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0085] （比較例２）

前記（ＰＰＥ－３）に対し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま評価した。ポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．０００ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0086] （実施例５）

前記（ＰＰＥ－３）１００ｋｇと、後述する〔ポリフェニレンエーテルに対する金属混入の影響の検証〕において用いる鋼球Ｐ０．０１０ｇを混合し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま評価した。ポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．１００ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0087] （実施例６）

前記（ＰＰＥ－２）を用いた以外は実施例１と同様に実施した。

スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．０１０ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0088] （実施例７）

磁束密度が０．８テスラのスクリーンを用いた以外は実施例６と同様に実施した。

スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．０６０ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0089] （比較例３）

前記（ＰＰＥ－２）に対し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま評価した。ポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は１．０８０ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0090] （比較例４）

前記（ＰＰＥ－４）に対し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま評価した。ポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は０．０００ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0091] （比較例５）

前記（ＰＰＥ－１）を１０ｋｇ、ＺＳＫ２５二軸押出機（独国Ｗｅｒｎｅｒ＆Ｐｆｌｅｉｄｅｒｅｒ社製、バレル数１０、スクリュー径２５ｍｍ、ニーディングディスクＬ：１個、ニーディングディスクＲ：１個、ニーディングディスクＮ：２個を有するスクリューパターン）を用いて、バレル設定温度３１０℃、スクリュー回転数２００ｒｐｍで溶融混練し、吐出量１０ｋｇ／時にてストランドを作製した。

溶融混練したストランドを水浴に浸しストランドカッターでペレット化した。ペレットの大きさは３ｍｍ×３ｍｍの大きさであった。

得られたペレットに対し、前記スクリーンＡを備えた電磁分離機を用いて分離操作を行った。磁束密度は１．６テスラであった。２００ｋｇ／時の速度で通すとスクリーンの詰まりが発生したために、通過速度を抑制せざるを得なかった。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は１．２００ｐｐｍであった。

その他の結果を下記表１に示す。

[0092]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	比較例4	比較例5
PPE	η sp/c		0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.40	0.40	0.40	0.40	0.51
	平均粒径	μm	850	850	850	850	850	850	850	780	780	780	780	3000
	比表面積	m^2/g	34	34	34	34	35	35	35	62	62	62	53	＜1
	重合生産性		◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎
磁性体金属残渣量		ppm	0.003	0.030	0.160	0.500	1.020	0.000	0.100	0.010	0.060	1.080	0.000	1.200
Fe元素量		ppb	2	6	48	190	289	0	—	3	10	312	0	610
黒色異物確認			◎	◎	◎	○	×	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
C.I.heat			2.50	2.45	2.75	2.85	3.85	4.10	2.45	3.20	3.25	4.30	4.80	–
トラッキング安定性			○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	×

[0093] 表１に示すように、実施例１～７においては、磁性体金属の含有量が０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満であるため、黒色異物の発生もなく高品質であるほか、色調にも極めて優れた、ポリフェニレンエーテルであることが分かった。

また、一般的にプラント等で用いられている金属製の重合槽を用いても磁性体金属の含有量を０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満に制御できるため、極めて生産性が高く、高品質のポリフェニレンエーテルを製造することができた。

比較例１及び比較例３は、磁性体金属の含有量が１．０００ｐｐｍ以上であるため、トラッキング安定性に劣り、かつ黒色異物の発生が確認されたほか、色調も劣るものとなった。

また、磁性体金属を含有していない比較例３及び４では、色調に劣るものであった。

比較例５においては磁石により除去しきれない磁性体金属が多数存在し、実用上良好な結果が得られなかった。

[0094] 〔ポリフェニレンエーテルに対する金属混入の影響の検証〕

前述の通り、（ＰＰＥ－１）は重合槽底部に鉄製スパージャー等を有する重合槽を用いて得られたポリフェニレンエーテルであり、（ＰＰＥ－３）は重合槽底部に酸素含有ガス導入のためのガラス製スパージャー等を有する重合槽を用いて得られたポリフェニレンエーテルである。

それぞれの金属分析の結果、（ＰＰＥ－１）のＦｅ元素の含有量はＦｅ５２０ｐｐｂであり、（ＰＰＥ－３）のＦｅ元素の含有量は０ｐｐｂであった。

配管腐食や磨耗等による、プラント等を構成する構造物由来のＦｅ元素を主成分とする金属の微量の混入を傍証するために、Ｆｅ元素を含有しない（ＰＰＥ－３）に、鉄粉として下記の鋼球を、後述する量、混合した。

（鋼球）

以下に示す株式会社タナカ製の鋼球を用いた。

１０６μｍの篩を通過し、４５μｍの篩を通過しなかったもの：鋼球Ｐ

１５０μｍの篩を通過し、１０６μｍの篩を通過しなかったもの：鋼球Ｑ

２５０μｍの篩を通過し、１５０μｍの篩を通過しなかったもの：鋼球Ｒ

[0095] （比較例６）

１０ｋｇの前記（ＰＰＥ－３）と、粒径が４５～１０６μｍの鋼球Ｐ０．０５０ｇを混合し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま黒色異物確認を行った。評価結果を表２に示す。

[0096] （比較例７）

１０ｋｇの前記（ＰＰＥ－３）と、粒径が１０６～１５０μｍの鋼球Ｑ０．０５０ｇを混合し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま黒色異物を確認した。評価結果を表２に示す。

[0097] （比較例８）

１０ｋｇの前記（ＰＰＥ－３）と、粒径が１５０～２５０μｍの鋼球Ｒ０．０５０ｇを混合し、前記磁力分離機による分離操作を行わず、そのまま黒色異物を確認した。評価結果を表２に示す。

[0098] （実施例８）

１０ｋｇの前記（ＰＰＥ－３）と、粒径が１０６～１５０μｍの鋼球Ｑ０．０５０ｇを混合し、これに対して、上記スクリーンＡを備えた電磁分離機を用いて分離操作を行った。磁束密度は１．６テスラであり、処理レート：約２００ｋｇ／時の速度で通過させた。スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。評価結果を表２に示す。

[0099] （実施例９～１３）

下記表２に示す条件に従い、その他は実施例８と同様に実施した。評価結果を表２に示す。

[0100] （比較例９）

前記（ＰＰＥ－３）１０ｋｇと、粒径が１５０～２５０μｍの鋼球Ｒ０．０５０ｇを混合し、ポリエチレン製の袋に投入した。その後、外径２５ｍｍのＳＵＳ３１６製チューブ内に、磁束密度１．２５テスラ、直径２３．５ｍ

mの棒磁石を入れた吸着棒Ｔをポリエチレン袋に入れ、１分間ハンドブレンドした。

その後、ポリエチレン袋から吸着棒Ｔを取出した後、ポリフェニレンエーテルを用いて黒色異物を確認した。評価結果を表２に示す。

[0101] （比較例１０）

鋼球Ｐを用いた以外は比較例９と同様に実施した。評価結果を表２に示す。

[0102] （比較例１１）

１０ｋｇの前記（ＰＰＥ－３）と、粒径が１０６～１５０μmの鋼球Ｑ０．０５０ｇを混合し、これをＺＳＫ２５二軸押出機（独国Ｗｅｒｎｅｒ＆Ｐｆｌｅｉｄｅｒｅｒ社製、バレル数１０、スクリュー径２５mm、ニーディングディスクＬ：１個、ニーディングディスクＲ：１個、ニーディングディスクＮ：２個を有するスクリューパターン）を用いて、バレル設定温度３１０℃、スクリュー回転数２００ｒｐｍで溶融混練し、吐出量１０ｋｇ／時にてストランドを作製した。溶融混練したストランドを水浴に浸しストランドカッターでペレット化した。ペレットの大きさは３mm×３mmの大きさであった。

得られたペレットを、上記スクリーンＡを備えた電磁分離機を用いて分離操作を行った。磁束密度は１．６テスラであった。

２００ｋｇ／時の速度で通すとスクリーンの詰まりが発生したために、通過速度を抑制せざるを得なかった。得られたポリフェニレンエーテルの磁性体金属含有量は３．０９０ｐｐｍであった。評価結果を表２に示す。

[0103] （実施例１４）

前述の通り、前記（ＰＰＥ－１）は重合槽底部に鉄製スパージャー等を有する重合槽を用いて得られたポリフェニレンエーテルであり、金属分析によるＦｅ元素の含有量は５２０ｐｐｂであった。

前記（ＰＰＥ－１）を、上記スクリーンＡを備えた電磁分離機を用いて分離操作を行った。

磁束密度は１．６テスラであり、約２００ｋｇ／時の速度で通過させた。スクリーンの詰まりの発生は無く、終始安定して処理できた。得られたポリフェニレンエーテルのＦｅ元素含有量は２ｐｐｂであった。得られたポリフェニレンエーテルを前記の方法にて黒色異物を確認したところ、黒色異物は観察されなかった。

[0104]

[表2]

		比較例6	比較例7	比較例8	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例9	比較例10	比較例11	実施例14
スクリーン形状		—	—	—	A	A	A	A	A	B	—	—	—	A
磁力	テスラ	—	—	—	1.6	1.2	1.6	1.2	1.6	1.2	—	—	—	1.6
鋼球混入量	ppm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	(鋼球混入なし、Fe:520ppb)
処理量	kg	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
鋼球														
粒径	μm	106～150	45～106	150～250	106～150	106～150	45～106	45～106	150～250	150～250	150～250	45～106	106～150	
混入量	g	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	
処理レート	kg/h	—	—	—	200	200	200	200	200	200	—	—	—	200
金属除去率	%	—	—	—	99.8	99.4	99.0	98.4	100.0	100.0	45.2	33.2	38.2	99.6
鋼球残渣量	ppm	5.000	5.000	5.000	0.010	0.030	0.050	0.080	0.000	0.000	2.740	3.340	3.090	(Fe:2ppb)
黒色異物確認		×	×	×	◎	◎	◎	○	◎	◎	×	×	×	◎
分離操作性		—	—	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	×	◎

[0105] 表２に示すように、実施例８～１３においては、磁性体金属の含有量が１．０００ｐｐｍ未満であるため、黒色異物の発生もなく高品質であることが分かった。また、２００ｋｇ／時での分離操作が可能であり、効率よく磁性金属が回収されたポリフェニレンエーテルが得られた。

磁力分離機を用いた金属分離方法は、粒径が１５０～２５０μｍの鋼球Ｒを用いた実施例１２及び１３であっても、磁性体金属粒子を除去できており、効率的な方法であることが分かった。

また、実施例１４においては、金属製の部位を有する重合槽を用い、重合段階で磁性体金属が含有された状態のポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ－１）を用いた場合においても、磁力分離機を用いた金属分離方法によって効果的に磁性体金属の除去が行われ、高品質なポリフェニレンエーテルが得られた。

磁力分離機を用いずに棒磁石で金属除去を行った比較例９及び１０においては、除去しきれない磁性体金属が多数存在し、実用上良好な結果が得られなかった。

比較例１１においては、ペレットにより分離操作を行ったため、スクリーン透過性が悪く、磁性体金属の分離が十分に行うことができなかった。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明のポリフェニレンエーテルは、電気・電子材料分野、自動車分野、その他各種工業材料分野等における各種部品材料、フィルム材料、ＩＣトレー材料、食品の包装材料として、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] 磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満であるポリフェニレンエーテル。

[請求項2] 磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上０．５００ｐｐｍ未満である請求項１に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項3] 磁性体金属の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上０．１００ｐｐｍ未満である請求項１又は２に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項4] 前記磁性体金属が、Ｆｅ元素を含む磁性体金属である請求項１乃至３のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項5] 前記Ｆｅ元素の含有量が、０．００１ｐｐｍ以上０．１００ｐｐｍ未満である請求項４に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項6] 前記ポリフェニレンエーテルが、体積平均粒子径が３ｍｍ以下の粉体である、請求項１乃至５のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項7] 前記ポリフェニレンエーテルが、ゆるめ見かけ比重が０．４以上の粉体である、請求項１乃至６のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項8] 前記ポリフェニレンエーテルが、比表面積が１m^2／ｇ以上の粉体である、請求項１乃至７のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項9] 前記磁性体金属のうち、最大幅が１５０μｍ以上の磁性体金属の含有量が、０．１個／ｋｇ以下である請求項１乃至８のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項10] Ｃ．Ｉ．ｈｅａｔ（ポリフェニレンエーテルを、３１０℃で２０分、１０ＭＰａの圧力でコンプレッションしたポリフェニレンエーテルのカラーインデックス値）が３．５以下である請求項１乃至９のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテル。

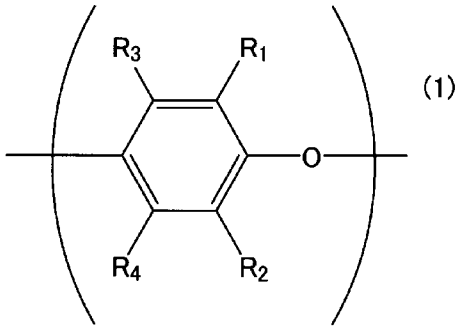
[請求項11] フェノール化合物を重合して下記式（１）で示されるポリフェニレ

ンエーテルを得る工程と、

前記ポリフェニレンエーテルを、磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させ、当該ポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量を、０．００１ｐｐｍ以上１．０００ｐｐｍ未満とする工程と、

を、有するポリフェニレンエーテルの製造方法。

[化1]



(1)

（上記式（１）中、R_1、R_2、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、及び置換されていてもよいアルコキシ基からなる群より選ばれるいずれかを示す。）

[請求項12] 前記ポリフェニレンエーテルを、磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させ、当該ポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量を、０．００１ｐｐｍ以上０．５００ｐｐｍ未満とする工程を有する請求項１１に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項13] 前記ポリフェニレンエーテルを、磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させ、当該ポリフェニレンエーテルにおける磁性体金属の含有量を、０．００１ｐｐｍ以上０．１００ｐｐｍ未満とする工程を有する請求項１１に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項14] 前記磁性体金属が、Ｆｅ元素を含む磁性体金属である請求項１１乃至１３のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項15] 前記ポリフェニレンエーテルが、体積平均粒子径が３ｍｍ以下の粉

体である、請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項16] 前記ポリフェニレンエーテルが、ゆるめ見かけ比重が０．４以上の粉体である、請求項１１乃至１５のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項17] 前記ポリフェニレンエーテルが、比表面積が１ｍ^2／ｇ以上の粉体である、請求項１１乃至１６のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項18] 前記ポリフェニレンエーテルを、前記磁力発生源を具備する磁力分離機に通過させる際、前記ポリフェニレンエーテルから磁性体金属を除去する領域における磁力を０．６テスラ以上とする請求項１１乃至１７のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項19] 前記磁力分離機の磁力発生源が、電磁石である請求項１１乃至１８のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項20] 前記ポリフェニレンエーテルを、１５ｍｍ以下の間隔で配置された前記磁力発生源の間を通過させる請求項１１乃至１９のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[請求項21] 前記磁力分離機の磁力有効分離長が１００ｍｍ以上である請求項１１乃至２０のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/054170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G65/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G65/00-65/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-243129 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 October 1988 (11.10.1988), claims; examples (Family: none)	1-21
A	JP 2006-526055 A (General Electric Co.), 16 November 2006 (16.11.2006), paragraphs [0009] to [0010] & US 2005/0049362 A1 & EP 1664194 A & WO 2005/021649 A1 & KR 10-2006-0031800 A & CN 1798806 A	1-21
A	JP 47-042735 B1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 October 1972 (28.10.1972), claims (Family: none)	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
13 May, 2011 (13.05.11)	31 May, 2011 (31.05.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/054170

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-083733 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims 1 to 3 (Family: none)	1-21
A	JP 04-025528 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 January 1992 (29.01.1992), claims & US 5214128 A & DE 4138077 A & CN 1072420 A	1-21
P,A	JP 2010-241876 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 5 (Family: none)	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５４１７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G65/46(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G65/00-65/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 63-243129 A（旭化成工業株式会社）1988.10.11，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-21
A	JP 2006-526055 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ）2006.11.16，【０００９】－【００１０】 & US 2005/0049362 A1 & EP 1664194 A & WO 2005/021649 A1 & KR 10-2006-0031800 A & CN 1798806 A	1-21

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．０５．２０１１	国際調査報告の発送日 ３１．０５．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４１６４ 井津　健太郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 47-042735 B1 (住友化学工業株式会社) 1972.10.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2004-083733 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.03.18, 請求項１－３ (ファミリーなし)	1-21
A	JP 04-025528 A (旭化成工業株式会社) 1992.01.29, 特許請求の範囲 & US 5214128 A & DE 4138077 A & CN 1072420 A	1-21
P,A	JP 2010-241876 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010.10.28, 請求項１－５ (ファミリーなし)	1-21