

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和5年3月22日(2023.3.22)

【国際公開番号】WO2022/050330

【出願番号】特願2022-546957(P2022-546957)

【国際特許分類】

C 0 8 G 6 5 / 4 0 (2 0 0 6 . 0 1)

【 F I 】

C 0 8 G 6 5 / 4 0

10

【手続補正書】

【提出日】令和5年3月8日(2023.3.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとを、下記条件(A)及び(B)を満たす炭酸カリウムの存在下で反応させることを含む、芳香族ポリエーテルの製造方法。

20

(A) 炭酸カリウムの嵩密度が 1.2 g/ml 以下である。

(B) 炭酸カリウムの平均粒子径を $D (\mu\text{m})$ 、比表面積を $S (\text{m}^2/\text{g})$ としたとき、 $D/S < 600$ を満たす。

【請求項2】

4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとを、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム及びフッ化セシウムのいずれも存在しない条件で反応させる、請求項1に記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

30

【請求項3】

4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとを、ジフェニルスルホン中で反応させる、請求項1又は2に記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

【請求項4】

製造される芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスが $100 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

【請求項5】

前記炭酸カリウムが、 $D/S < 221$ を満たす、請求項1～4のいずれかに記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

【請求項6】

4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとを反応させて芳香族ポリエーテルを製造するために用いる炭酸カリウムの使用であって、前記炭酸カリウムが下記条件(A)及び(B)を満たす、炭酸カリウムの使用。

40

(A) 炭酸カリウムの嵩密度が 1.2 g/ml 以下である。

(B) 炭酸カリウムの平均粒子径を $D (\mu\text{m})$ 、比表面積を $S (\text{m}^2/\text{g})$ としたとき、 $D/S < 600$ を満たす。

【請求項7】

$D/S < 221$ を満たす、請求項6に記載の炭酸カリウムの使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

50

【補正対象項目名】 0056

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0056】

塩素原子 (Cl) 及びフッ素原子 (F) 含有量

芳香族ポリエーテルの塩素原子 (Cl) 及びフッ素原子 (F) 含有量は燃焼イオンクロマトグラフ法にて測定する。燃焼イオンクロマトグラフ法は、試料を燃焼炉内に導入し、酸素を含む燃焼ガス中で燃焼させ、発生したガスを吸収液に捕集させた後、その吸収液をイオンクロマトグラフにて分離定量するものである。定量値は、既知濃度のリファレンスから作成した検量線を元に求める。定量値は、塩素原子 (Cl) の原子量を 35.5、フッ素原子 (F) の原子量を 19.0 として mol 換算した値である。以下に測定条件を示す。

10

< 試料燃焼 >

燃焼装置：株式会社三菱化学アナリティック製 AQF - 2100H

燃焼炉設定温度：前段 800、後段 1100

アルゴン流量：400 ml/min

酸素流量：200 ml/min

吸収液：過酸化水素水

< イオンクロマトグラフ >

分析装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 Integrion

20

カラム：ガードカラムとして (Dionex IonPac AG12A) 及び分離カラムとして (Dionex IonPac AS12A) を連結して使用 (カラムは共に DIONEX 社製)

溶離液：Na₂CO₃ (2.7 mmol/l) + NaHCO₃ (0.3 mmol/l)

流速：1.5 ml/min

カラム温度：30

測定モード：サブレッサ方式

検出器：電気伝導度検出器

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

30

【補正対象項目名】 0060

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0060】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルにおける () 塩素原子の含有量 b は、2 mg/kg 以上、10 mg/kg 以上、100 mg/kg 以上、500 mg/kg 以上、700 mg/kg 以上、1000 mg/kg 以上、2000 mg/kg 以上、3000 mg/kg 以上 又は 4000 mg/kg 以上である。

上限は格別限定されず、例えば 10000 mg/kg 以下、9000 mg/kg 以下、8000 mg/kg 以下、7000 mg/kg 以下又は 6000 mg/kg 以下であり得る。

40

芳香族ポリエーテルにおける塩素原子の含有量 b は、例えば 2 ~ 10000 mg/kg、好ましくは 700 ~ 9000 mg/kg、より好ましくは 1000 ~ 8000 mg/kg である。

ここで、芳香族ポリエーテルにおける前記塩素原子の含有量 b は、前記芳香族ポリエーテルの分子構造中に含まれる塩素原子の含有量 b₁ と、前記芳香族ポリエーテルの分子構造中には含まれないが遊離成分として同伴される塩素原子の含有量 b₂ との合計である。遊離成分を構成する塩素原子が、芳香族ポリエーテルにおける塩素原子の含有量 b₂ となる。

【手続補正 4】

50

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

芳香族ポリエーテルにおける前記塩素原子の含有量 b_1 は、 0 mg / kg 以上 10000 mg / kg 以下であることが好ましく、 0 mg / kg 以上 9000 mg / kg 以下であることが好ましく、 0 mg / kg 以上 8000 mg / kg 以下であることが好ましい。

芳香族ポリエーテル合成時の原料として、4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンとを用い、ハイドロキノンの使用量に対する4,4'-ジクロロベンゾフェノンの使用量の割合を小さくする（例えばハイドロキノン 100 mol 部に対して4,4'-ジクロロベンゾフェノン 100 mol 部未満にする）ことによって、芳香族ポリエーテルにおける塩素原子の含有量 b_1 を 0 mg / kg 、あるいはこれに近い含有量 b_1 とすることができる。

芳香族ポリエーテルにおける前記塩素原子の含有量 b_2 は、 0 mg / kg 以上 500 mg / kg 以下であることが好ましく、 0 mg / kg 以上 400 mg / kg 以下であることが好ましく、 0 mg / kg 以上 300 mg / kg 以下であることが好ましい。

一実施形態において、芳香族ポリエーテルにおける前記塩素原子の含有量 b_2 に関して、前記遊離成分は、塩化カリウム及び4,4'-ジクロロベンゾフェノンの一方又は両方である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

芳香族ポリエーテルに遊離成分である塩化カリウムとして同伴される塩素原子は、以下の方法により定量する。

<芳香族ポリエーテルに遊離成分である塩化カリウムとして同伴される塩素原子の測定方法>

固体試料（芳香族ポリエーテル）をブレンダーで粉砕してアセトン、水の順で洗浄し、180 の防爆乾燥機で乾燥する。尚、芳香族ポリエーテルを生成する反応の直後の反応混合物（生成物）を試料として用いる場合は、反応終了後、生成物を冷却固化して上記固体試料とする。使用するブレンダーは格別限定されず、例えばワーリング社製7010HSを用いることができる。

乾燥した試料約1gを秤量し、そこに超純水100mlを加え、液温50 で20分間攪拌し、放冷後、濾過することで、固形分と水溶液とに分離する。水溶液をイオンクロマトグラフィーで分析し、水溶液中の塩化物イオンを、既知濃度のリファレンスから作成した検量線に基づいて定量する。イオンクロマトグラフの条件は下記のとおりである。

<イオンクロマトグラフ>

分析装置：Metrohm 940 IC Vario

カラム：ガードカラムとして（Metrosep A Supp 5 Guard）及び分離カラムとして（Metrosep A Supp 4）を連結して使用（カラムは共にMetrohm社製）

溶離液： Na_2CO_3 （ 1.8 mmol / l ）+ NaHCO_3 （ 1.7 mmol / l ）

流速： 1.0 ml / min

カラム温度：30

測定モード：サプレッサ方式

検出器：電気伝導度検出器

【手続補正6】

10

20

30

40

50

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

以下の実施例及び比較例で使用する炭酸カリウム $k_1 \sim k_5$ の各々について、以下の項目についての測定を行った。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

(2) 平均粒子径 D

後述する炭酸カリウム $k_1 \sim k_5$ の平均粒子径 D を、以下に示す方法で測定した。

マイクロトラック・ベル(株)製のCAMSIZERを用いて、乾式法により粒度分布測定を行った。試料(炭酸カリウム)を振動フィーダーで測定部に落として、カメラで粒子を撮影して粒子径を測定した。観察した画像を処理する際に、粒子画像の短径からのデータを処理した数値を用いて、測定装置に具備されたプログラムによる自動計算により平均粒子径 D を算出した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

(3) 比表面積 S

後述する炭酸カリウム $k_1 \sim k_5$ の比表面積 S を、以下に示す方法で測定した。

(i) 前処理

試料(炭酸カリウム)の前処理として、マイクロトラック・ベル社製のBELPREP vac IIを用いて、100、1時間以上の加熱真空排気を実施し、真空度が10 Pa (75 m Torr) に到達したら前処理完了とした。

(ii) 測定

マイクロトラック・ベル社製のBELSORP-mini IIを用いて、液体窒素温度での窒素吸着法による比表面積測定を行った。窒素導入量の設定は、本装置の「簡易モード」で行い、目標相対圧は、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30とした。

(iii) 解析

解析ソフトとしてBEL Masterを用いた。解析方法はJIS Z 8830: 2013に準拠し、相対圧が高い方の測定結果から4点以上を用いて、BET多点法により比表面積 S を算出した。

10

20

30

40

50