

【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】平成24年12月27日(2012.12.27)

【公表番号】特表2011-512453(P2011-512453A)

【公表日】平成23年4月21日(2011.4.21)

【年通号数】公開・登録公報2011-016

【出願番号】特願2010-547276(P2010-547276)

【国際特許分類】

C 08 G 65/44 (2006.01)

【F I】

C 08 G 65/44

【誤訳訂正書】

【提出日】平成24年11月8日(2012.11.8)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅イオンとN,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミンを含む触媒の存在下、トルエン溶媒中で2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して、溶解ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)と、水と、前記触媒と、を含む反応混合物を形成するステップであって、前記酸化重合には、1~5質量%の前記2,6-ジメチルフェノールの存在下で酸化重合を開始し、前記2,6-ジメチルフェノールの少なくとも95質量%は、酸化重合開始後少なくとも50分かけて前記反応混合物に添加し、前記少なくとも95質量%の2,6-ジメチルフェノールの前記反応混合物への添加中、前記反応混合物に添加される際の酸素分子と2,6-ジメチルフェノールのモル比が0.3:1~0.65:1となるようにして前記反応混合物に酸素分子を添加するステップと、

前記酸化重合を終了させて、反応終了後混合物を形成するステップと、

ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含むキレート剤を前記反応終了後混合物と結合させて、キレート化銅イオンを含む水相と前記溶解ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を含む有機相を含み、二価フェノール類と芳香族アミン類を含まないキレート化混合物を形成するステップと、

前記キレート化混合物を40~55で5~100分間維持するステップと、

前記水相と有機相とを40~55で分離するステップと、

前記分離された有機相から前記ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を分離するステップと、が含まれ、

前記酸化重合の終了からポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの経過時間は200分以下であり、

前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)は、数平均分子量が少なくとも18,000原子質量単位であり、分子量が30,000原子質量単位未満の分子を30質量%未満含むことを特徴とするポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の調製方法。

【請求項2】

前記キレート化混合物はさらに、二酸化硫黄、亜硫酸、重亜硫酸ナトリウム、チオナイトナトリウム、塩化スズ(II)、硫酸鉄(II)、硫酸クロム(II)、塩化チタン(II)、ヒドロキシリルアミン類およびその塩類、リン酸塩類、グルコースおよびこれら

の混合物から構成される群から選択される弱い還元剤を含まないことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

キレート剤を前記反応終了後混合物と結合させてキレート化混合物を成形するステップには、

前記反応終了後混合物を前記キレート剤の水溶液と結合させるステップと、

生成した混合物の温度を40～55に調整するステップと、

生成した温度調整された混合物を水と結合させてキレート混合物を形成するステップと、が含まれることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記酸化重合の終了から前記ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの間、溶媒除去ステップを含まないことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記分離された有機相から前記ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を分離するステップには、

前記分離された有機相と第1の量の反溶媒とを第1の攪拌槽内で混合して第1のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)スラリーを生成するステップと、

前記第1のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)スラリーと第2の量の反溶媒とを第2の攪拌槽内で混合して第2のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)スラリーを生成するステップと、

が含まれることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の重量平均分子量は、150,000～230,000原子質量単位であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記触媒はさらに、ジメチル-n-ブチルアミンとジ-n-ブチルアミンとを含み、

前記酸化重合には、1～3質量%の2,6-ジメチルフェノールの存在下で酸化重合を開始するステップが含まれ、

前記2,6-ジメチルフェノールの少なくとも97質量%は、酸化重合開始後55～65分かけて前記反応混合物に添加され、

前記酸化重合には、前記少なくとも97質量%の2,6-ジメチルフェノールの前記反応混合物への添加中、前記反応混合物に添加される際の酸素分子と2,6-ジメチルフェノールのモル比が0.3:1～0.5:1となるようにして前記反応混合物に酸素分子を添加するステップが含まれ、

前記2,6-ジメチルフェノールの酸化重合には、前記反応混合物を冷却して20～30に維持する第1の段階と、前記反応混合物を加熱して30～40に維持する第2の段階と、が含まれ、

前記方法には、前記酸化重合の終了から前記ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの間、溶媒除去ステップは含まれず、

前記キレート化混合物は45～55で15～30分間維持され、

前記水相と有機相との分離は45～55で行われ、

前記酸化重合の終了からポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの経過時間は30～60分間であり、

前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)は、数平均分子量が20,000～35,000原子質量単位であり、分子量が30,000原子質量単位未満の分子を16～20質量%含み、

前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の銅濃度は0.5～5質量ppmである、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法で製造されたことを特徴とする分離ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル)。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の分離ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) を含むことを特徴とする繊維。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の分離ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) を含むことを特徴とする物品。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0005

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0005】

上記およびその他の欠点は、銅イオンと N, N' - ジ - t e r t - ブチルエチレンジアミンを含む触媒の存在下、トルエン溶媒中で 2, 6 - ジメチルフェノールを酸化重合して、溶解ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) と、水と、前記触媒と、を含む反応混合物を形成するステップであって、前記酸化重合には、10 質量 % 以下の前記 2, 6 - ジメチルフェノールの存在下で酸化重合を開始し、その少なくとも 95 質量 % は、酸化重合開始後少なくとも 50 分 かけて 前記反応混合物に添加し、酸素分子と 2, 6 - ジメチルフェノールをモル比 0.3 : 1 ~ 0.65 : 1 で前記反応混合物に添加するステップと、前記酸化重合を終了させて、反応終了後混合物を形成するステップと、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含むキレート剤を前記反応終了後混合物と結合させて、キレート化銅イオンを含む水相と前記溶解ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) を含む有機相を含み、二価フェノール類と芳香族アミン類を含まないキレート化混合物を形成するステップと、前記キレート化混合物を 40 ~ 55 度 5 ~ 100 分間維持するステップと、前記水相と有機相とを 40 ~ 55 度で分離するステップと、前記分離された有機相から前記ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) を分離するステップと、が含まれ、前記酸化重合の終了から前記ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) の分離までの経過時間は 200 分以下であり、前記分離されたポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) は、数平均分子量が少なくとも 18, 000 原子質量単位であり、分子量が 30, 000 原子質量単位未満の分子を 30 質量 % 未満含むことを特徴とする高分子量ポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) の調製方法によって緩和される。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0012

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0012】

本発明者らは、上記のように、B r a a t らの米国特許第 6, 472, 499 号に記載されたポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) 合成方法を商業規模で実行しようとすると、最終的に分離されたポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) は重量平均分子量が大きいにもかかわらず、低分子量分子を比較的多く含むことを見出した。本発明者らは、該プロセスに関する広範な研究によって、数平均分子量が大きく低分子量分子の割合が少ないポリ (2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) の製造に効果的な製造条件の非常に特定的な組み合わせを見出した。したがって、ある実施形態は、銅イオンと N, N' - ジ - t e r t - ブチルエチレンジアミンを含む触媒の存在下、トルエン溶媒中で 2, 6 - ジメチルフェノールを酸化重合して、溶解ポリ (2,

6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)と、水と、前記触媒と、を含む反応混合物を形成するステップであって、前記酸化重合には、10質量%以下の前記2 , 6 - ジメチルフェノールの存在下で酸化重合を開始する(前記2 , 6 - ジメチルフェノールの少なくとも95質量%は、前記酸化重合開始後少なくとも50分かけて前記反応混合物に添加し、酸素分子と2 , 6 - ジメチルフェノールとをモル比0 . 3 : 1 ~ 0 . 65 : 1で前記反応混合物に添加する)ステップと、前記酸化重合を終了させて、反応終了後混合物を形成するステップと、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含むキレート剤を前記反応終了後混合物と結合させて、キレート化銅イオンを含む水相と、前記溶解ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)を含む有機相と、を含むキレート化混合物(このキレート化混合物は、二価フェノール類および芳香族アミン類を含まない)を形成するステップと、前記キレート化混合物を40 ~ 55度5 ~ 100分間維持するステップと、前記水相と有機相とを40 ~ 55度で分離するステップと、前記分離された有機相から前記ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)を分離するステップと、が含まれ、前記酸化重合の終了から前記ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)の分離までの経過時間は200分以下であり、前記分離ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)は、数平均分子量が少なくとも18 , 000原子質量単位であり、分子量が30 , 000原子質量単位未満の分子を30質量%未満含むことを特徴とする高分子量ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)の製造方法である。このプロセスのいくつかの特徴には驚くべきものがある。まず、前記重合反応の終了と最終生成物の分離間で見られた固有粘度の低下は、米国特許第4 , 110 , 311号で必要であったキレート化混合物への二価フェノールの添加やゆるやかな低減、あるいは米国特許第4 , 116 , 939号で必要であった芳香族アミンの添加なしに、実質的に低減できることは予想外であった。第2に、キレート化ステップの時間および温度を、該ステップの主要目的である銅回収を妨げることなく、実質的に低減できることは予想外であった。第3に、分子酸素と2 , 6 - ジメチルフェノールとの特定的な添加比を維持することによって(リアクタ上部空間の酸素濃度を一定に保つために酸素添加量を調整するという従来の方法ではなく)、固有粘度の低下を低減できることは予想外であった。第4に、数平均分子量が少なくとも18 , 000原子質量単位であり、分子量が30 , 000原子質量単位未満の分子を30質量%未満含む分離ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)が本プロセスで製造できることは予想外であった。第5に、ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)の分離に悪影響を与えることなく、事前濃縮(溶媒除去)ステップを本プロセスから除けることは予想外であった。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0013

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0013】

本プロセスには、2 , 6 - ジメチルフェノールの酸化重合ステップが含まれる。該酸化重合は、銅イオンとN , N' - ジ - t e r t - プチルエチレンジアミンを含む触媒の存在下、トルエン溶媒中で行われ、溶解ポリ(2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル)、水および前記触媒を含む反応混合物が形成される。一部の実施形態では、前記触媒にはさらに、ジメチル - n - プチルアミン、ジ - n - プチルアミンあるいはこれらの混合物が含まれる。前記酸化重合は、反応容器に酸素を導入することによって開始される。重合開始時には、全2 , 6 - ジメチルフェノールの10質量%以下が反応混合物中に存在する。具体的には、反応容器中に最初に存在する2 , 6 - ジメチルフェノールの量は、その全質量に対して1 ~ 10質量%、より具体的には1 ~ 5質量%、さらにより具体的には1 ~ 3質量%とすることができます。2 , 6 - ジメチルフェノールは、前記酸化重合開始後少なくとも50分かけて、具体的には50 ~ 80分かけて、より具体的には55 ~ 65分かけて前記反応混合

物に添加される。酸化重合中、酸素分子と2,6-ジメチルフェノールとをモル比0.3:1~0.65:1で、具体的には0.3:1~0.6:1で、より具体的には0.3:1~0.5:1で前記反応混合物に添加する。モル比を一定にすれば、最終高分子生成物の分子量特性を所望のものにするために著しく寄与できるものと考えられる。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0031

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0031】

一部の実施形態では、前記酸化重合には、1~3質量%の2,6-ジメチルフェノールの存在下で酸化重合を開始するステップであって、前記2,6-ジメチルフェノールの少なくとも97質量%は、酸化重合開始後55~65分かけて反応混合物に添加され、前記酸化重合は、酸素分子と2,6-ジメチルフェノールとをモル比0.3:1~0.5:1で前記反応混合物に添加するステップを含み、2,6-ジメチルフェノールの酸化重合には、反応混合物を冷却して20~30に維持する第1の段階と、反応混合物を加熱して30~40に維持する第2の段階と、が含まれることを特徴とするステップと、さらに、前記酸化重合の終了からキレート剤を反応終了後混合物と結合させるまでの間、反応混合物を45~50に維持するステップと、が含まれ、前記酸化重合の終了からポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの間、溶媒除去ステップを含まず、前記キレート化混合物を40~55に40~70分間維持し、前記水相と有機相との分離を45~55で行ない、前記酸化重合の終了からポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの経過時間は30~60分であり、前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)は、数平均分子量が20,000~35,000原子質量単位であり、分子量が30,000原子質量単位未満の分子を16~20質量%含み、前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)中に残存する銅濃度は0.5~5質量ppmである。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0037

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0037】

実施形態1:銅イオンとN,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミンを含む触媒の存在下、トルエン溶媒中で2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して、溶解ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)と、水と、前記触媒と、を含む反応混合物を形成するステップであって、前記酸化重合には、10質量%以下の前記2,6-ジメチルフェノールの存在下で酸化重合を開始し、その少なくとも95質量%は、酸化重合開始後少なくとも50分かけて前記反応混合物に添加し、酸素分子と2,6-ジメチルフェノールをモル比0.3:1~0.65:1で前記反応混合物に添加するステップと、前記酸化重合を終了させて、反応終了後混合物を形成するステップと、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含むキレート剤を前記反応終了後混合物と結合させて、キレート化銅イオンを含む水相と前記溶解ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を含む有機相を含み、二価フェノール類と芳香族アミン類を含まないキレート化混合物を形成するステップと、前記キレート化混合物を40~55で5~100分間維持するステップと、前記水相と有機相とを40~55で分離するステップと、前記分離された有機相から前記ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を分離するステップと、が含まれ、前記酸化重合の終了からポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの経過時間は200分以下であり、前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)は、数平均分子量が少なくとも18,000原子質量単位であ

り、分子量が30,000原子質量単位未満の分子を30質量%未満含むことを特徴とするポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の調製方法。

【誤訳訂正7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0061

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0061】

実施形態25：前記触媒はさらに、ジメチル-n-ブチルアミンとジ-n-ブチルアミンとを含み、前記酸化重合には、1～3質量%の2,6-ジメチルフェノールの存在下で酸化重合を開始するステップが含まれ、前記2,6-ジメチルフェノールの少なくとも97質量%は、酸化重合開始後55～65分かけて前記反応混合物に添加され、前記酸化重合には、酸素分子と2,6-ジメチルフェノールとをモル比0.3:1～0.5:1で前記反応混合物に添加するステップが含まれ、前記2,6-ジメチルフェノールの酸化重合には、前記反応混合物を冷却して20～30に維持する第1の段階と、前記反応混合物を加熱して30～40に維持する第2の段階と、が含まれ、前記方法には、前記酸化重合の終了から前記ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの間、溶媒除去ステップは含まれず、前記キレート化混合物は45～55で40～70分間維持され、前記水相と有機相との分離は45～55で行われ、前記酸化重合の終了からポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分離までの経過時間は30～60分間であり、前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)は、数平均分子量が20,000～35,000原子質量単位であり、分子量が30,000原子質量単位未満の分子を16～20質量%含み、前記分離ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の銅濃度は0.5～5質量ppmである、ことを特徴とする実施形態1に記載の方法。

【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0077

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0077】

プロセス変数を表1にまとめた。表1において、「初期2,6-ジメチルフェノール(質量%)」は、最初に反応混物中に存在する全2,6-ジメチルフェノールの質量%であり、「添加時間(分)」は、残りの2,6-ジメチルフェノールを添加し終まるまでの時間(分)であり、「2,6-ジメチルフェノール:銅モル比」は、全2,6-ジメチルフェノールと銅とのモル比であり、「D B E D A :銅モル比」は、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミンと銅とのモル比であり、「酸素:2,6-ジメチルフェノール供給モル比」は、前記残りの2,6-ジメチルフェノールの添加中の、分子酸素と2,6-ジメチルフェノールとのモル比であり、「形成温度()」は、反応の形成段階中、反応混合物を維持する摂氏温度であり、「全反応時間(分)」は、重合反応の開始(酸素の反応容器内への導入)から終了(反応容器への酸素添加の終了)までの経過時間(分)であり、「排出温度()」は、反応混合物とキレート溶液との結合溶液を、該反応槽からさらに水を備えた容器に排出する前に加熱する摂氏温度であり、「全キレート化時間(分)」は、前記キレート剤溶液を前記反応終了後混合物に添加開始してから、該結合反応混合物とキレー剤溶液と追加の水とから、(ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)溶液と水相への分離終了までの経過時間であり、「沈殿開始時間(分)」は、重合反応の終了から、第1の量の(ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)溶液を第1の量の反溶媒に結合させるまでの経過時間(分)であり、「沈殿終了時間(分)」は、沈殿終了から、前記最終の量のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)溶液を最終の量の反溶媒と結合させる時間までの経過時間(分)であり、「

反応終了固有粘度 (d L / g) 」は、重合反応終了時のポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) の固有粘度 (d L / g) であり、「粉末固有粘度 (d L / g) 」は、最終的に分離ポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) 粉末 (すなわち、完全なプロセスの生成物) の固有粘度 (d L / g) であり、「固有粘度低下 (%) 」は、重合反応終了時と最終分離との間の固有粘度変化率であり、「反応終了 M_n (AMU : 原子質量単位) 」は、重合反応終了時のポリ (2 および 6 , ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) の数平均分子量であり、「分離粉末 M_n (AMU) 」は、最終的に分離されたポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) 粉末の数平均分子量 (AMU) であり、「反応終了 M_w / M_n 」は、重合反応終了時のポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) の多分散性指標 (重量平均分子量を数平均分子量で除したもの) であり、「分離粉末 M_w / M_n 」は、分離ポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) 粉末の多分散性指標であり、「反応終了質量 % < 30,000 (%) 」は、反応終了時の、分子量が 30,000 原子質量単位未満のポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) の質量 % であり、「分離粉末質量 % < 30,000 (%) 」は、最終的に分離された、分子量が 30,000 原子質量単位未満ポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンエーテル) の質量 % である。