

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7275399号
(P7275399)

(45)発行日 令和5年5月17日(2023.5.17)

(24)登録日 令和5年5月9日(2023.5.9)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 G 65/40 (2006.01) C 0 8 G 65/40

請求項の数 7 (全19頁)

(21)出願番号	特願2022-546957(P2022-546957)	(73)特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区大手町一丁目2番1号
(86)(22)出願日	令和3年9月2日(2021.9.2)	(74)代理人	110002354 弁理士法人平和国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/032216	(72)発明者	菅 浩一 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地
(87)国際公開番号	WO2022/050330	(72)発明者	千賀 実 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地
(87)国際公開日	令和4年3月10日(2022.3.10)	(72)発明者	熊谷 洸 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地
審査請求日	令和5年1月4日(2023.1.4)	(72)発明者	村上 祐子 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(31)優先権主張番号	特願2020-147623(P2020-147623)	審査官	尾立 信広
(32)優先日	令和2年9月2日(2020.9.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ポリエーテルの製造方法及びこれに用いる炭酸カリウム

(57)【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。

(A)炭酸カリウムの嵩密度が1.2g/ml以下である。

(B)炭酸カリウムの平均粒子径をD(μm)、比表面積をS(m²/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。

10

【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100g/10min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。

20

【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。

(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。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ポリエーテルの製造方法及びこれに用いる炭酸カリウムに関する。

【背景技術】

【0002】

エンジニアリングプラスチックの代表樹脂として、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等の芳香族ポリエーテルが知られている。

【0003】

芳香族ポリエーテルの製造方法としては、電子吸引性基を有する芳香族ハロゲン化合物とフェノール類とをアルカリ金属塩の存在下で反応させる、いわゆる芳香族求核置換反応による方法が知られており、特定の反応材料を組み合わせ使用する方法が知られている。

20

【0004】

例えば、特許文献 1、2 には、粒度分布等に関して特定の条件を満たすアルカリ金属塩(具体的には、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウム)の存在下で、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンとp-ヒドロキノン等のフェノール類とを反応させる方法が開示されている。

【0005】

また、特許文献 3 には、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ金属のフッ化物類の存在下であることを必須の条件として、芳香族ジヒドロキシ化合物と芳香族ジクロロ化合物とを重縮合させる方法が開示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2015 - 110778 号公報

特開 2018 - 135534 号公報

特開昭 64 - 65129 号公報

【発明の概要】

【0007】

特許文献 1 ~ 3 をはじめとする従来技術には、芳香族塩素化合物を用いて高分子量の芳香族ポリエーテルを製造する観点でさらなる改善の余地が見出された。

【0008】

40

本発明の目的は、芳香族塩素化合物を用いて、高い分子量を有する芳香族ポリエーテルを製造する芳香族ポリエーテルの製造方法を提供することである。

【0009】

本発明によれば、以下の芳香族ポリエーテル等が提供される。

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)の少なくとも一つ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。

(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。

50

2. 前記炭酸カリウムが前記条件(A)を満たす、1に記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

3. 前記炭酸カリウムが前記条件(B)を満たす、1又は2に記載の芳香族ポリエーテルの製造方法。

4. 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、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。

5. 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100g/10min以下である、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。

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であって、下記条件(A)及び(B)の少なくとも一つを満たす、炭酸カリウム。

(A)炭酸カリウムの嵩密度が1.2g/ml(1:リットル)以下である。

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

【0010】

本発明によれば、芳香族塩素化合物を用いて、高い分子量を有する芳香族ポリエーテルを製造する芳香族ポリエーテルの製造方法、及びこれに用いる炭酸カリウムが提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に発明を実施するための形態について説明する。

尚、本明細書において、「x~y」は「x以上、y以下」の数値範囲を表すものとする。数値範囲に関して記載された上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

また、以下において記載される本発明に係る態様の個々の実施形態のうち、互いに相反しない2つ以上の実施形態を組み合わせることが可能であり、2つ以上の実施形態を組み合わせた実施形態もまた、本発明に係る態様の実施形態である。

【0012】

(芳香族ポリエーテルの製造方法)

本発明の一態様に係る芳香族ポリエーテルの製造方法は、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)の少なくとも一つ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。

(A)炭酸カリウムの嵩密度が1.2g/ml以下である。

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

【0013】

4, 4'-ジクロロベンゾフェノン及びヒドロキノンは、芳香族ポリエーテルを重合するためのモノマーである。

4, 4'-ジクロロベンゾフェノン及びヒドロキノンを反応させる工程を経て、これら化合物(モノマー単位)の共重合体として、芳香族ポリエーテルを得ることができる。

本発明の一態様に係る芳香族ポリエーテルの製造方法は、具体的にはポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の製造方法であり、この製造方法により、具体的にはポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を得ることができる。

本明細書において、「反応混合物」とは、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとの反応の開始から反応の完了までの反応系であり、好ましくは、これらのモノマーに加えて後述する溶媒を含む溶液の形態である。

【0014】

炭酸カリウムは、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとの反応を促進するために、溶媒(反応系)中に添加される成分である。

具体的には、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとを、炭酸カリウムの存在下、溶媒中で反応させると、炭酸カリウムの表面又は表面近傍でヒドロキノンが脱

10

20

30

40

50

プロトン化し、カリウムに置換されたカリウム置換ハイドロキノンが生成すると考えられる。当該カリウム置換ハイドロキノンは、4,4'-ジクロロベンゾフェノンに求核反応することで、PEEK等の芳香族ポリエーテルが生成する(芳香族求核置換反応)。上記の芳香族求核置換反応では、ハイドロキノンがカリウム置換される段階が、反応全体の律速段階となる。

本態様の一実施形態に係る芳香族ポリエーテルの製造方法では、前述した条件(A)及び(B)の少なくとも一つを満たす炭酸カリウムの存在下で、4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンとを反応させることで、芳香族求核置換反応の律速段階である、炭酸カリウム表面又は表面近傍でのハイドロキノンの脱プロトン化反応及びカリウムによる置換反応が、円滑に進行すると推定される。これにより、カリウム置換ハイドロキノンによる4,4'-ジクロロベンゾフェノンへの求核反応の発生割合が高まり、得られる芳香族ポリエーテルにおいて、高い分子量を得られると推定される。

10

【0015】

4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンとの反応に用いる炭酸カリウム(以下、単に炭酸カリウムと称する)の嵩密度は、1.2g/ml以下、1.1g/ml以下、又は1.0g/ml以下であり得、また、0.05g/ml以上又は0.10g/ml以上であり得る。

また、炭酸カリウムの嵩密度は、例えば、0.05~1.2g/ml、0.05~1.1g/ml、0.05~1.0g/ml、0.10~1.2g/ml、0.10~1.1g/ml、又は0.10~1.0g/mlであり得る。

20

炭酸カリウムの嵩密度が小さい程、得られる芳香族ポリエーテルにおいて高い分子量を得られる。炭酸カリウムの嵩密度が大きい程、容積が小さく扱いやすい。

炭酸カリウムの嵩密度は、実施例に記載の方法によって測定される値である。

【0016】

炭酸カリウムの平均粒子径をD(μm)、比表面積をS(m^2/g)としたとき、D/Sの値は、600以下、550以下又は500以下であり得、また、1以上、2以上又は5以上であり得る。

また、D/Sの値は、例えば、1~600、1~550、1~500、2~600、2~550、2~500、5~600、5~550、又は5~500であり得る。

D/Sの値が小さい程、得られる芳香族ポリエーテルにおいて高い分子量を得られる。D/Sの値が大きい程、容積が小さく扱いやすい。

30

炭酸カリウムの平均粒子径D(μm)、比表面積S(m^2/g)は、実施例に記載の方法によって測定される値である。

【0017】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルの製造方法は、4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンとを、前記(A)の条件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。

一実施形態において、芳香族ポリエーテルの製造方法は、4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンとを、前記(B)の条件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。

40

一実施形態において、芳香族ポリエーテルの製造方法は、4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンとを、前記(A)の条件を満たし且つ前記(B)の条件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。

【0018】

4,4'-ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンとは、容易に合成でき、また市販品としても入手可能である。

【0019】

反応に供される4,4'-ジクロロベンゾフェノン(DCBP)と、ハイドロキノン(HQ)とのmol比([DCBP]:[HQ])は格別限定されない。

mol比([DCBP]:[HQ])は、得られる芳香族ポリエーテルの分子量を制御

50

する等の目的で適宜調整できる。

一実施形態において、 mol 比 ($[\text{DCBP}] : [\text{HQ}]$) は、 $47.5 : 52.5 \sim 52.5 : 47.5$ 、 $48.0 : 52.0 \sim 52.0 : 48.0$ 、 $48.5 : 51.5 \sim 51.5 : 48.5$ 、 $49.0 : 51.0 \sim 51.0 : 49.0$ 又は $49.5 : 50.5 \sim 50.5 : 49.5$ である。これにより、得られる芳香族ポリエーテルを、成形に好適な流動性を示す分子量に制御可能である。

4, 4'-ジクロロベンゾフェノン (DCBP) の mol 数は、ハイドロキノン (HQ) の mol 数より大きくても、小さくても、同じでもよい。

【0020】

一実施形態において、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンを、溶媒中
10
で反応させる。

溶媒は格別限定されず、例えば、中性極性溶媒を用いることができる。中性極性溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-n-プロピル-2-ピロリドン、N-n-ブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリ
20
ドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチルピペリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホラン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0021】

一実施形態において、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンを、芳香族
スルホンを含む溶媒中で反応させる場合、反応混合物に含まれる芳香族スルホン100質
量部に対して、沸点が270~330 である溶媒の含有量が0質量部以上1質量部未
満である。

芳香族スルホン100質量部に対して、沸点が270~330 である溶媒の含有量を
0質量部以上1質量部未満とすることで、高分子量の芳香族ポリエーテルを、低コストで
製造することができる。

【0022】

反応混合物は、1種又は2種以上の溶媒を含むことができる。特に、反応混合物が溶媒
として一種の溶媒のみ(単一溶媒)を含むことが好ましく、これによりプロセスを簡素化
できる。

【0023】

溶媒中における4, 4'-ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンの合計の濃度(配
合量基準)は格別限定されず、例えば、 1.0 mol/l 以上、 1.4 mol/l 以上又
は 1.5 mol/l 以上であり得、また、 6.0 mol/l 以下、 5.0 mol/l 以下
又は 4.0 mol/l 以下であり得る。
40

上記濃度が高濃度である程、芳香族ポリエーテルの製造量が増す。上記濃度が低濃度で
ある程、重合時における析出を抑制しやすい。

溶媒中における4, 4'-ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンの合計の濃度(配
合量基準)は、例えば $1.0 \sim 6.0 \text{ mol/l}$ 、好ましくは $1.4 \sim 5.0 \text{ mol/l}$
、より好ましくは $1.5 \sim 4.0 \text{ mol/l}$ である。

【0024】

溶媒中における炭酸カリウムの濃度は格別限定されない。

一実施形態において、溶媒中における炭酸カリウムの配合量は、溶媒中に配合するハイ
ドロキノン100 mol 部に対して、100 mol 部以上であり、また、180 mol 部
50

以下、160mol部以下、140mol部以下、又は120mol部以下である。

溶媒中における炭酸カリウムの配合量は、溶媒中に配合するヒドロキノン100mol部に対して、例えば100~180mol部、好ましくは100~160mol部、好ましくは100~140mol部、より好ましくは100~120mol部である。

炭酸カリウムの配合量が、100mol部以上であれば、反応時間を短縮できる。炭酸カリウムの配合量が、180mol部以下であれば、ゲル成分の生成を抑制できる。

【0025】

4,4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとの反応には、前述した炭酸カリウムと併せて、他のアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩等のアルカリ金属塩を存在させてもよい。

例えば、炭酸カリウムと併せて、炭酸ナトリウムを用いても良い。

【0026】

炭酸カリウムと併用可能なその他のアルカリ金属炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等が挙げられる。

炭酸カリウムと併用可能なアルカリ金属炭酸水素塩としては、例えば、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム等が挙げられる。

炭酸カリウムと併用可能なアルカリ金属塩は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0027】

炭酸カリウムと併せて、他のアルカリ金属塩を用いる場合、溶媒中における、アルカリ（炭酸カリウムを含む）の合計の濃度は格別限定されない。

一実施形態において、溶媒中におけるアルカリ金属塩の合計の配合量は、溶媒中に配合するヒドロキノン100mol部に対して、100mol部以上であり、また、180mol部以下、160mol部以下、140mol部以下、又は120mol部以下である。

溶媒中におけるアルカリ金属塩の合計の配合量は、溶媒中に配合するヒドロキノン100mol部に対して、例えば100~180mol部、好ましくは100~160mol部、好ましくは100~140mol部、より好ましくは100~120mol部である。

アルカリ金属塩の合計の配合量が、100mol部以上であれば、反応時間を短縮できる。アルカリ金属塩の合計の配合量が、180mol部以下であれば、ゲル成分の生成を抑制できる。

【0028】

4,4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとは、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ことが好ましい。

本態様においては、これらの化合物を含まなくても高分子量の芳香族ポリエーテルを得ることができる。また、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、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ることで、得られる芳香族ポリエーテル中にこれらの化合物が残留することを回避でき、精製コストを削減できる。

【0029】

4,4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとの反応は、不活性ガス雰囲気で行うことができる。不活性ガスは格別限定されず、例えば窒素、アルゴンガス等が挙げられる。

【0030】

4,4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンとの反応は、加熱下において行うことができる。反応温度は、通常は150~380の範囲、好ましくは180~350の範囲であり得る。また、反応時間は、通常は0.1~10時間、好ましくは1~5時間

10

20

30

40

50

であり得る。

【0031】

4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応は、一段階で完了してもよく、二段階以上で完了してもよい。二段階以上で反応させる場合は、例えば、反応に供される全モノマーのうちの一部を反応させてプレポリマーとした後、該プレポリマーに残りのモノマーを添加して反応させてもよい。

【0032】

一実施形態において、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンの混合物を、150 以上に昇温した後、温度保持する。

一実施形態において、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンの混合物を、150 以上に昇温した後、昇温と温度保持とを複数回繰り返す。

上記各実施形態において、150 以上まで昇温した後の昇温は、10 /min 以下の速度で行い得る。これにより、4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応における律速段階が円滑に進行し、得られる芳香族ポリエーテルにおいて、高い分子量を得られる。

【0033】

4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応は、例えば、
 (i) 180 ~ 220 の温度まで昇温し、昇温後の温度で0.5 ~ 2時間保持する工程、
 (ii) 230 ~ 270 の温度まで昇温し、昇温後の温度で0.5 ~ 2時間保持する工程、及び、
 (iii) 280 ~ 320 の温度まで昇温し、昇温後の温度で1 ~ 8時間保持する工程を含み得る。

前記(i) ~ (iii)における昇温は、例えば、10 /min 以下、5 /min 以下、又は3 /min 以下の速度で行い得る。前記(i) ~ (iii)における昇温は、例えば0.1 ~ 10 /min 以下であることが好ましい。これにより、4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応における律速段階が円滑に進行し、得られる芳香族ポリエーテルにおいて、高い分子量を得られる。

一実施形態において、4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応は、前述した工程(i) ~ 工程(iii)からなる群から選択される少なくとも1つの工程を含むことができる。2つ又は3つの工程を含む場合、温度が低いものから順に実施することが好ましい。2つ又は3つの工程の間には、反応混合物を昇温することを含むことができる。

【0034】

一実施形態において、4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応は、反応混合物の最高温度を280 ~ 320、より好ましくは、290 超320 とする条件で行う。

本明細書において、反応混合物の「最高温度」とは、4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応の開始から反応の完了までの過程において反応混合物が到達する最高温度（最高到達温度）である。

【0035】

4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンの反応終了後に、生成した芳香族ポリエーテルを公知の方法に従って分離、洗浄又は精製することができる。

【0036】

一実施形態において、上述した反応に供されるモノマーとして、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノン以外の他のモノマーを用いない。

一実施形態において、上述した反応には、本発明の効果を損なわない範囲で、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノン以外の他のモノマーが併用される。

一実施形態において、反応に供される全モノマーを基準として、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン及びハイドロキノンの合計の割合（質量%）は、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、97質量%

10

20

30

40

50

以上、99質量%以上、99.5質量%以上又は100質量%である。

【0037】

一実施形態において、反応開始時における反応混合物の70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上、99.9質量%以上又は実質的に100質量%が、

4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキノン、炭酸カリウム及び溶媒であるか、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキノン、炭酸カリウム、炭酸カリウム以外のアルカリ金属塩及び溶媒である。

尚、「実質的に100質量%」の場合、不可避不純物を含んでもよい。

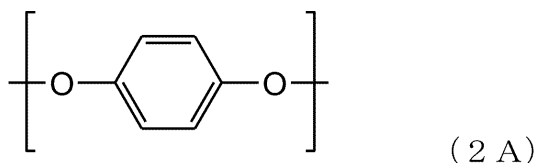
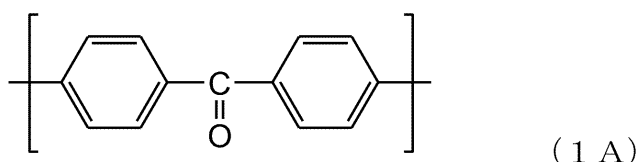
【0038】

10

(芳香族ポリエーテル)

本発明の一態様に係る芳香族ポリエーテルは、下記式(1A)~(2A)で表される構造単位(以下、「繰り返し単位」ともいう。)を含む。

【化1】



20

【0039】

芳香族ポリエーテルにおいて、式(1A)で表される構造単位と、式(2A)で表される構造単位とのmol比([1A]:[2A])は格別限定されない。

一実施形態において、mol比([1A]:[2A])は、47.5:52.5~52.5:47.5、48.0:52.0~52.0:48.0、48.5:51.5~51.5:48.5、49.0:51.0~51.0:49.0又は49.5:50.5~50.5:49.5であることが好ましい。

30

式(1A)で表される構造単位のmol数は、式(2A)で表される構造単位のmol数より大きくても、小さくても、同じでもよい。

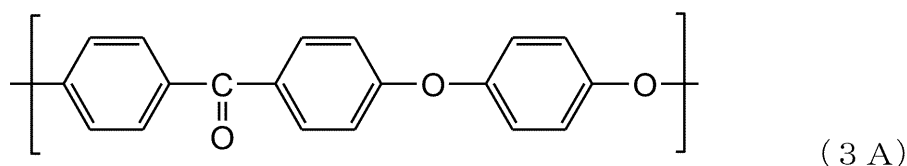
【0040】

一実施形態に係る芳香族ポリエーテルにおいて、式(1A)で表される構造単位には、式(2A)で表される構造単位が連結されている。

【0041】

一実施形態に係る芳香族ポリエーテルは、下記式(3A)で表される構造単位を含む。

【化2】



40

【0042】

式(3A)で表される構造単位は、式(1A)で表される構造単位と式(2A)で表される構造単位との連結体からなる構造単位である。

【0043】

一実施形態に係る芳香族ポリエーテルにおいて、式(1A)で表される構造単位が分子

50

鎖の1以上の末端に配置される。この場合、該構造単位に結合する末端構造は塩素原子(C1)であり得る。

一実施形態に係る芳香族ポリエーテルにおいて、式(2A)で表される構造単位が分子鎖の1以上の末端に配置される。この場合、該構造単位に結合する末端構造は例えば水素原子(H)等であり得る(末端構造が水素原子(H)であるとき、該構造単位中の酸素原子(O)と共に水酸基が形成され得る。)

芳香族ポリエーテルの末端構造は、例えば、上述した塩素原子(C1)や水酸基が水素原子(H)等に置き換わった構造等であってもよい。なお、末端構造はこれらの例に限定されず、任意の構造であり得る。

【0044】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルは、式(1A)~(2A)で表される構造単位以外の他の構造単位を含まない。但し、分子鎖の末端には上述したように末端構造を有することができる。

一実施形態において、芳香族ポリエーテルは、本発明の効果を損なわない範囲で、式(1A)~(2A)で表される構造単位以外の他の構造単位を含む。

【0045】

一実施形態において、反応に供される全モノマーを基準として、全モノマーに含まれる式(1A)~(2A)で表される構造単位の合計の割合(質量%)が、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、97質量%以上、99質量%以上、99.5質量%以上又は100質量%である。

【0046】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックス(略称「MI」: ASTM D 1238-13に記載のメルトフローレート(略称「MFR」)と同義である)は、100g/10min以下、90g/10min以下又は80g/10min以下であり、また、1.0g/10min以上、1.5g/10min以上又は1.7g/10min以上である。

さらに、一実施形態において、芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスは、1.0~100g/10minであることが好ましく、1.0~90g/10minであることがより好ましく、1.5~90g/10minであることがより好ましく、1.0~80g/10minであることがより好ましく、1.5~80g/10minであることがより好ましく、1.7~80g/10minであることが最も好ましい。これにより、芳香族ポリエーテルを押出成形や射出成形などに好適な粘度範囲にできる効果が得られる。

芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスは100g/10min以下であることが好ましい。メルトフローインデックスが100g/10min以下である芳香族ポリエーテルは、十分に高分子量化されており、例えば押出機によるペレタイズを好ましく適用できる。

芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスは、実施例に記載の方法によって測定される値である。

芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスは、反応混合物の温度条件(最高温度、温度保持時間、昇温速度など)や反応混合物における原料(4,4'-ジクロロベンゾフェノンとヒドロキノンなど)の比率により調整できる。

【0047】

尚、芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスは、下記の測定方法によっても測定でき、この測定方法で測定する場合においても、好ましい範囲等は上記の通りである。

芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスを、株式会社立山科学ハイテクノロジー製メルトインデックス(L-220)を用いて、JIS K 7210-1:2014(ISO 1133-1:2011)に準拠し、下記の測定条件で測定する。

[測定条件]

- ・測定温度(樹脂温度): 380
- ・測定荷重: 2.16kg

10

20

30

40

50

- ・シリンダ内径：9.550 mm
- ・ダイ内径：2.095 mm
- ・ダイ長さ：8.000 mm
- ・ピストンヘッドの長さ：6.35 mm
- ・ピストンヘッドの直径：9.474 mm
- ・ピストン重量：110.0 g（上記測定荷重はピストン重量を含む）
- ・操作：

試料は事前に150℃で2時間以上乾燥する。試料をシリンダに投入し、ピストンを差し込み6分間予熱する。荷重を加え、ピストンガイドを外してダイから熔融した試料を押し出す。ピストン移動の所定範囲および所定時間（ t [s]）で試料を切り取り、重量を測定する（ m [g]）。次式からMIを求める。 MI [g/10min] = $600 / t \times m$ 【0048】

10

一実施形態において、芳香族ポリエーテルの固有粘度 i_{nh} は、0.47 dl/g 以上、0.48 dl/g 以上、0.49 dl/g 以上又は0.50 dl/g 以上であり、また、2.00 dl/g 以下、1.80 dl/g 以下、1.50 dl/g 以下、1.30 dl/g 以下又は1.20 dl/g 以下である。

芳香族ポリエーテルの固有粘度 i_{nh} の好適範囲は、例えば、0.47 ~ 2.00 dl/g、0.47 ~ 1.50 dl/g、0.48 ~ 1.30 dl/g 又は0.50 ~ 1.20 dl/g である。これにより、成形時の適切な熔融流動性を確保しつつ、十分な強度を示す成形材料が得られる。

20

尚、芳香族ポリエーテルの固有粘度 i_{nh} は、以下のように求めることができる。

芳香族ポリエーテルを120℃で6時間、真空乾燥する。次いで、この芳香族ポリエーテルを濃硫酸（純度95質量%以上）に溶解し、芳香族ポリエーテルの濃度 C [g/dl] を変えた複数の試料溶液を得る。その後、JIS K 7367-5:2000 (ISO 1628-5:1998) に準拠して、25℃の恒温水槽（動粘度測定用恒温槽（トーマス科学器械（株）TV-5S））及びウペローデ粘度計（No. 2）を用いて、溶媒（濃硫酸（純度95質量%以上））の流下時間 t_0 [s] と、試料溶液の流下時間 t [s] とを測定し、次式から還元粘度 s_p/c を求める。還元粘度 s_p/c [dl/g] = $(t - t_0) / (t_0 \times C)$

各試料溶液の濃度 C [g/dl] を横軸、還元粘度 s_p/c を縦軸として二次元プロットして一次相関式を求め、濃度ゼロ（切片）における還元粘度 s_p/c の値を固有粘度 i_{nh} として求めることができる。

30

【0049】

芳香族ポリエーテルの固有粘度 i_{nh} は、反応混合物の温度条件（最高温度、温度保持時間、昇温速度など）や反応混合物における原料（4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンなど）の比率により調整できる。

【0050】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルの還元粘度 s_p/c は、0.36 dl/g 以上、0.36 dl/g 超、0.37 dl/g 以上、0.38 dl/g 以上、0.39 dl/g 以上、0.40 dl/g 以上、0.46 dl/g 以上又は0.48 dl/g 以上であり、1.50 dl/g 以下、1.30 dl/g 以下又は1.20 dl/g 以下である。

40

芳香族ポリエーテルの還元粘度 s_p/c の好適範囲は、例えば、0.36 ~ 1.50 dl/g、0.36 超 1.50 dl/g 以下、0.37 ~ 1.50 dl/g、0.40 ~ 1.50 dl/g、0.46 ~ 1.30 dl/g 又は0.48 ~ 1.20 dl/g である。これにより、成形時の適切な熔融流動性を確保しつつ、十分な強度を示す成形材料が得られる。

芳香族ポリエーテルの還元粘度 s_p/c は、実施例に記載の方法によって測定される値である。

この実施例に記載の方法において、測定用の硫酸溶液（試料溶液）における芳香族ポリエーテル濃度は0.1 g/dl である。

50

芳香族ポリエーテルの還元粘度 η_{sp}/c は、反応混合物の温度条件（最高温度、温度保持時間、昇温速度など）や反応混合物における原料（4,4'-ジクロロベンゾフェノンとハイドロキノンなど）の比率により調整できる。下記還元粘度 η_{sp}/c も同様である。

【0051】

尚、芳香族ポリエーテルの還元粘度 η_{sp}/c は、下記の測定方法によっても測定でき、この測定方法で測定する場合においても、好ましい範囲等は上記の通りである。

芳香族ポリエーテルを120℃で6時間、真空乾燥する。次いで、この芳香族ポリエーテルを濃硫酸（純度98質量%）に溶解し、芳香族ポリエーテルの濃度 C [g/dl] が0.1 g/dlとなるようにメスフラスコで調製し、試料溶液を得る。次いで、JIS K 7367-5:2000（ISO 1628-5:1998）に準拠して、25℃の恒温水槽（動粘度測定用恒温槽（トーマス科学器械（株）TV-5S））及びウペローデ粘度計（No.2）を用いて、溶媒（濃硫酸（純度98質量%））の流下時間 t_0 [s] と、試料溶液の流下時間 t [s] とを測定し、次式から還元粘度 η_{sp}/c を求める。還元粘度 η_{sp}/c [dl/g] = $(t - t_0) / (t_0 \times C)$

【0052】

一実施形態において製造される芳香族ポリエーテルは、この芳香族ポリエーテルを0.5 g/dlの濃度で濃硫酸に溶解した硫酸溶液（試料溶液）について25℃で測定される還元粘度 η_{sp}/c （実施例に記載の方法により測定される還元粘度 η_{sp}/c ではない）が、0.36 dl/g超、0.37 dl/g以上、0.38 dl/g以上、0.39 dl/g以上、0.40 dl/g以上、0.46 dl/g以上、0.48 dl/g以上、0.50 dl/g以上又は0.52 dl/g以上であり、また、1.50 dl/g以下、1.30 dl/g以下又は1.20 dl/g以下である。

芳香族ポリエーテルの還元粘度 η_{sp}/c の好適範囲は、例えば、0.36超1.50 dl/g以下、0.37～1.50 dl/g、0.40～1.50 dl/g、0.46～1.30 dl/g又は0.48～1.20 dl/gである。これにより、成形時の適切な溶融流動性を確保しつつ、十分な強度を示す成形材料が得られる。

【0053】

尚、芳香族ポリエーテルの還元粘度は、測定用の試料溶液における芳香族ポリエーテル濃度が高いほど大きくなる傾向がある。例えば同じ芳香族ポリエーテルについて測定した場合、還元粘度 η_{sp}/c （芳香族ポリエーテル濃度0.5 g/dl）の値は、還元粘度 η_{sp}/c （芳香族ポリエーテル濃度0.1 g/dl）の値より大きくなる傾向がある。例えば、芳香族ポリエーテルの還元粘度 η_{sp}/c が0.36 dl/gであった場合、還元粘度 η_{sp}/c は0.36 dl/gより大きいと推定される。

【0054】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルの結晶化温度（ T_c ）は、240℃以上であり、また、290℃以下である。

芳香族ポリエーテルの結晶化温度（ T_c ）は、示差走査熱量測定により以下の手順で測定される値とする。

試料（芳香族ポリエーテル）5 mgをアルミニウム製のパンに計り取り、示差走査熱量計（DSC）での温度走査測定を行う。測定は20℃から420℃まで20℃/分での昇温、420℃から20℃まで-20℃/分での降温、20℃から420℃まで20℃/分での昇温の順で行う。このうち降温で観測された結晶化の発熱ピークを読み取って結晶化温度（ T_c ）を求める。上記測定にはパーキンエルマー社製「DSC 8500」を使用する。

【0055】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルは、ハロゲン原子を含む。一実施形態において、芳香族ポリエーテルは、塩素原子（Cl）を含み、フッ素原子（F）を実質的に含まない。芳香族ポリエーテルの塩素原子（Cl）及びフッ素原子（F）の含有量は、それぞれ以下に記載の方法（燃焼イオンクロマトグラフィー）により測定することができる。こ

の場合、塩素原子 (Cl) 及びフッ素原子 (F) の含有量は、芳香族ポリエーテルの分子構造を構成する塩素原子 (Cl) 及びフッ素原子 (F) だけでなく、芳香族ポリエーテルに混合されている塩素原子 (Cl) 及びフッ素原子 (F) (例えば、芳香族ポリエーテル中に残留している、モノマー由来の塩素原子 (Cl) 及びフッ素原子 (F)) も含む。

【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。

< 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 Integri on

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：サプレッサ方式

検出器：電気伝導度検出器

【0057】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルにおける、() フッ素原子の含有量 a は、2 mg/kg 未満である。下限は格別限定されず、例えば 0 mg/kg であってもよい。

ここで、芳香族ポリエーテルにおける前記フッ素原子の含有量 a は、前記芳香族ポリエーテルの分子構造中に含まれるフッ素原子の含有量 a₁ 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フッ素原子の含有量 a₂ との合計である。遊離成分を構成するフッ素原子が、芳香族ポリエーテルにおけるフッ素原子の含有量 a₂ となる。

芳香族ポリエーテルがフッ素原子 (F) を実質的に含まないとは、芳香族ポリエーテルのフッ素原子の含有量 a が 2 mg/kg 未満であることをいう。

【0058】

一実施形態において、芳香族ポリエーテル合成時においてフッ素原子を含む原料 (例えば 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン等) を用いないか又は芳香族ポリエーテル合成時におけるフッ素原子を含む原料の使用量を減らすことによって、芳香族ポリエーテルにおけるフッ素原子の含有量 a を 2 mg/kg 未満にすることができる。

【0059】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルにおける前記フッ素原子の含有量 a₂ に関して、前記遊離成分は、フッ化カリウム及び 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンの一方又は両方である。

【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 m

10

20

30

40

50

g / k g 以上、10 m g / k g 以上、100 m g / k g 以上、500 m g / k g 以上、700 m g / k g 以上、1000 m g / k g 以上、2000 m g / k g 以上、3000 m g / k g 以上又は4000 m g / k g 以上である。

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

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 m g / k g、好ましくは700 ~ 9000 m g / k g、より好ましくは1000 ~ 8000 m g / k g 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 b 1 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 b 2 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 b 2 となる。

10

【0061】

一実施形態において、芳香族ポリエーテル合成時の原料に4,4'-ジクロロベンゾフェノンを含むことにより、芳香族ポリエーテルにおける塩素原子の含有量 b を2 m g / k g 以上にすることができる。また、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大きくすることによって、芳香族ポリエーテルにおける塩素原子の含有量 b を2 m g / k g 以上の範囲で大きくすることができる。

20

【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 m g / k g 以上10000 m g / k g 以下であることが好ましく、0 m g / k g 以上9000 m g / k g 以下であることが好ましく、0 m g / k g 以上8000 m g / k g 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 m o l 部に対して4,4'-ジクロロベンゾフェノン100 m o l 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 m g / k g、あるいはこれに近い含有量 b 1 とすることができる。

30

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 m g / k g 以上500 m g / k g 以下であることが好ましく、0 m g / k g 以上400 m g / k g 以下であることが好ましく、0 m g / k g 以上300 m g / k g 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。

【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。

40

<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)をブレンダーで粉碎してアセトン、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

50

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：サブレッサ方式

検出器：電気伝導度検出器

【0064】

芳香族ポリエーテルに遊離成分である4,4'-ジクロロベンゾフェノン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4,4'-ジクロロベンゾフェノン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ないが、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をナスフラスコに秤量し、そこにアセトン10mlと沸騰石を加えウォーターバスで5時間加熱還流する。室温に放冷後、ろ過により固形分を除去する。得られたアセトン溶液をエバポレーターにて乾固させたのち、ホールピペットでアセトン10mlを加えて再溶解する。これをガスクロマトグラフィーで測定することで、試料中の4,4'-ジクロロベンゾフェノンの量(mg/kg)を算出する。芳香族ポリエーテルに遊離成分である4,4'-ジクロロベンゾフェノンとして同伴される塩素原子の量(mg/kg)は、以下の計算式より換算する。

芳香族ポリエーテルに遊離成分である4,4'-ジクロロベンゾフェノンとして同伴される塩素原子の量(mg/kg) = 試料中の4,4'-ジクロロベンゾフェノンの量(mg/kg) ÷ 251.11 (4,4'-ジクロロベンゾフェノンの分子量) × 35.45 (塩素の原子量) × 2

4,4'-ジクロロベンゾフェノンの定量値は、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た。以下に測定条件を示す。

<ガスクロマトグラフ>

分析装置：Agilent Technologies 7890B

GCカラム：Agilent Technologies DB-5MS (長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25µm)

注入口温度：250

オープン温度：100 (1min) 30 /min 250 (10min)

流速：1ml/min

注入量：1µl

スプリット比：40:1

検出器：FID

検出器温度：250

【0065】

一実施形態において、芳香族ポリエーテルは、前記条件()を満たす。

一実施形態において、芳香族ポリエーテルは、前記条件()を満たす。

一実施形態において、芳香族ポリエーテルは、前記条件()を満たし且つ前記条件()を満たす。

10

20

30

40

50

【0066】

(用途)

本態様に係る芳香族ポリエーテルを用いて、例えば、該芳香族ポリエーテルを含むペレットを製造することができる。このペレットを耐熱性、耐溶剤性、絶縁性等を必要とする各種成形材料として用いることができる。このペレットを用いて、例えば金型を用いた射出成形等の成形方法により、成形体を製造することができる。また、このペレットを用いて、例えば押出成形、プレス成形、シート成形、フィルム成形等の成形方法により成形体を製造することができる。

本発明の一態様である芳香族ポリエーテルの用途は格別限定されない。芳香族ポリエーテルは、例えば、航空宇宙用途、ギア、ベアリング等のような摺動部材、各種樹脂組成物等として好適である。

10

本態様に係る芳香族ポリエーテルを含む成形体は、例えば、航空宇宙用成形体、摺動部材用成形体、3Dプリンター用フィラメントとして好適である。また、該芳香族ポリエーテルを含む成形体は、例えば、航空宇宙用射出成形体、摺動部材用射出成形体として好適である。

【0067】

(炭酸カリウム)

本発明の一態様に係る炭酸カリウムは、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であって、下記条件(A)及び(B)の少なくとも一つを満たす。

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、 $D/S \leq 600$ を満たす。

【0068】

一態様に係る炭酸カリウムは、前述した本発明の芳香族ポリエーテルの製造方法の説明で述べた炭酸カリウムと同様の構成を有する。

一態様に係る炭酸カリウムを、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方法に用いることで、高い分子量を有する芳香族ポリエーテルを製造することができる。

【実施例】

30

【0069】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はかかる実施例により限定されない。

【0070】

以下の実施例及び比較例で使用する炭酸カリウムk1~k5の各々について、以下の項目についての測定を行った。

【0071】

(1)嵩密度

後述する炭酸カリウムk1~k5の嵩密度を、以下に示す方法で測定した。

0.1質量%の精度で秤量した約50gの炭酸カリウム(質量 $m (\text{g})$)を圧密せずに、乾燥させた100mlメスシリンダー(最小目盛単位:1ml)に静かに入れた。粉体層の上面を圧密せずに注意深くならし、ゆるみ嵩体積 $V_0 (\text{ml})$ を最小目盛単位まで読み取り、下記式より嵩密度を算出した。

40

$$\text{嵩密度} (\text{g/ml}) = m / V_0$$

尚、ゆるみ嵩体積 V_0 が100mlを超える場合は、試料とする炭酸カリウムの質量 m を減じて、ゆるみ嵩体積 V_0 が100ml以下の容量になるよう調整して、ゆるみ嵩体積 V_0 を読み取り、嵩密度を算出する。

【0072】

(2)平均粒子径D

後述する炭酸カリウムk1~k5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

50

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。

【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 mTorr) に到達したら前処理完了とした。

10

(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。

【0074】

20

(実施例 1)

芳香族ポリエーテル A-1 の合成

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 A-1 を得た。具体的には以下の方法で合成した。

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却管に接続した水回収容器を備えた 300 ml の四口フラスコに、4,4'-ジクロロベンゾフェノン 41.203 g (0.164 モル)、ヒドロキノン 17.804 g (0.162 モル)、炭酸カリウム k_1 (富士フィルム和光純薬株式会社、微細粉末) 25.707 g (0.186 モル) 及びジフェニルスルホン 140.0 g を入れ、窒素ガスを流通させた。

150 に昇温した後、30 分間かけて 200 に昇温し 60 分間保持した。次に 30 分間かけて 250 まで昇温して 60 分間保持し、更に 30 分間かけて 300 に昇温して 2 時間保持した。

30

反応終了後、生成物をブレンダー（ワーリング社製、7010HS）で粉碎し、アセトン、水の順に洗浄を行ってから、180 の乾燥機で乾燥し、粉末状の芳香族ポリエーテル A-1 を得た。

【0075】

(実施例 2)

芳香族ポリエーテル A-2 の合成

炭酸カリウム k_1 に代えて、炭酸カリウム k_2 (和光純薬工業株式会社製、試薬特級) 25.700 g (0.186 モル) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、芳香族ポリエーテル A-2 を得た。

40

【0076】

(実施例 3)

芳香族ポリエーテル A-3 の合成

炭酸カリウム k_1 に代えて、炭酸カリウム k_3 (高杉製薬株式会社製、試薬特級) 25.708 g (0.186 モル) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、芳香族ポリエーテル A-3 を得た。

【0077】

(実施例 4)

芳香族ポリエーテル A-4 の合成

50

炭酸カリウム k 1 に代えて、炭酸カリウム k 4 (ジェットミル粉碎品) 25.6798 g (0.168 モル) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、芳香族ポリエーテル A - 4 を得た。

炭酸カリウム k 4 (ジェットミル粉碎品) は、以下のようにして得た。

まず、窒素を充填したグローブボックス内で炭酸カリウム (富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬特級) を乳鉢で粉碎した後、目開き 500 μm のメッシュを用いてふるい分けし、通過分として粗粉碎品を得た。続いて、同グローブボックス内に設置したジェットミル (アイシンナノテクノロジー株式会社製、ナノジェットマイザー NJ - 50 - C 型) を用いて元圧力 2 MPa, 処理量 120 g/h 条件にて粗粉碎品を粉碎し、ジェットミル粉碎品を得た。

【0078】

(比較例 1)

芳香族ポリエーテル A - 5 の合成

炭酸カリウム k 1 に代えて炭酸カリウム k 5 (Yee Fong Chemical & Industrial Co., Ltd. 製) 25.4300 g (0.184 モル) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、芳香族ポリエーテル A - 5 を得た。

【0079】

評価方法

(1) メルトフローインデックス

実施例及び比較例で得られた芳香族ポリエーテルのメルトフローインデックスを、株式会社立山科学ハイテクノロジー製メルトインデックス (L - 227) を用いて、ASTM D 1238 - 13 に準拠し、樹脂温度 380、荷重 2.16 kg において測定した。

【0080】

(2) 還元粘度 η_{sp}/c

濃硫酸 (純度 95 質量% 以上) に、芳香族ポリエーテルを濃度が 0.1 g/dl となるように溶解して得られた溶液について、25 において JIS K 7367 - 5 : 2000 に準拠しウペローデ粘度計を用いて還元粘度 η_{sp}/c を測定した。

【0081】

以上の結果を表 1 に示す。

【0082】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
芳香族ポリエーテル		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
炭酸カリウム		k1	k2	k3	k4	k5
炭酸カリウムの性状	嵩密度 [g/ml]	0.567	0.899	0.925	0.228	1.356
	平均粒子径 D [μm]	<150	460	600	<50	590
	比表面積 S [m^2/g]	0.71	1.51	1.63	4.22	0.46
	D/S	<211	305	368	<12	1283
メルトフローインデックス [g/10min]		6.8	34	16	1.8	1360
還元粘度 η_{sp}/c [dl/g]		0.69	0.59	0.67	0.77	0.30

【0083】

< 評価 >

表 1 より、本発明に係る芳香族ポリエーテルの製造方法によれば、メルトフローインデックス (MI) が低下しており、高い分子量を有する芳香族ポリエーテルが得られること

がわかる。

【 0 0 8 4 】

上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平6 - 32894 (JP, A)
特開平6 - 32895 (JP, A)
特開2010 - 18763 (JP, A)
特開2010 - 229264 (JP, A)
特開昭62 - 148524 (JP, A)
特開昭60 - 133026 (JP, A)
西独国特許出願公開第4121139 (DE, A1)
特表2013 - 500350 (JP, A)
特開平1 - 306427 (JP, A)
特開昭56 - 103220 (JP, A)
特開2011 - 93965 (JP, A)
特開平5 - 339362 (JP, A)
国際公開第2019 / 186085 (WO, A1)
米国特許出願公開第2020 / 0024393 (US, A1)
特開平2 - 308814 (JP, A)
特開2020 - 66662 (JP, A)
米国特許出願公開第2011 / 0224399 (US, A1)
特表2016 - 526598 (JP, A)
特表2012 - 506474 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G 65 / 00 - 67 / 04
Caplus / REGISTRY (STN)