(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5196516号
(P5196516)
(45)発行日　平成25年5月15日(2013.5.15)　(24)登録日　平成25年2月15日(2013.2.15)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 65/44 (2006.01)　C08G 65/44

請求項の数 9　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願2006-245982(P2006-245982)
(22)出願日　平成18年9月11日(2006.9.11)
(65)公開番号　特開2008-63537(P2008-63537A)
(43)公開日　平成20年3月21日(2008.3.21)
審査請求日　平成21年6月26日(2009.6.26)

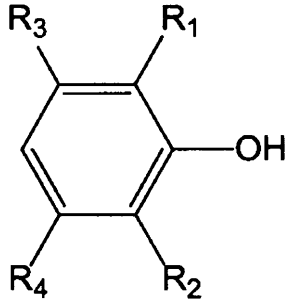
(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉　良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫　敏史
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤　和彦
(72)発明者　近藤　知宏
千葉県袖ヶ浦市中袖５番地１　旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官　井津　健太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリフェニレンエーテルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フェノール化合物（Ａ）を、少なくとも一種以上のポリフェニレンエーテルの良溶媒及び少なくとも一種以上のポリフェニレンエーテルの貧溶媒からなる混合溶媒を用い、触媒の存在下、酸素含有ガスを用いて酸化カップリングし、重合終結時における良溶媒が重合系全体の３５質量％以上であり、重合終結時における重合溶液の形態が沈殿析出重合であるポリフェニレンエーテルの製造方法において、重合に用いられる成分（Ａ）が式（１）で表されるフェノール化合物であり、かつ重合に用いる成分（Ａ）の全量に対し、１０質量％～１００質量％の（Ａ）と貧溶媒からなる混合溶液（Ｂ）を重合中に逐次添加することを特徴とするポリフェニレンエーテルの製造方法。
【化１】



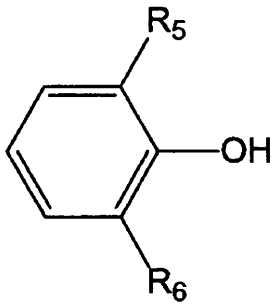
・・・式（１）

（式（１）中、R_1、R_2、R_3、R_4は各々独立の置換基を表し、R_1はアルキル基，置換アルキル基，アラルキル基，置換アラルキル基，アリール基，置換アリール基，アルコキシ基または置換アルコキシ基であり、R_2、R_3、R_4はR_1について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。）

【請求項２】

重合に用いるフェノール化合物（Ａ）が、式（２）で表されるフェノール化合物（Ｃ）及び式（３）で表されるフェノール化合物（Ｄ）からなることを特徴とする請求項１に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

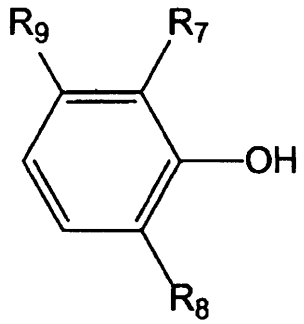
【化２】



・・・式（２）

（式（２）中、R_5、R_6、は各々独立の置換基を表し、R_5はアルキル基，置換アルキル基，アラルキル基，置換アラルキル基，アリール基，置換アリール基，アルコキシ基または置換アルコキシ基であり、R_6はR_1について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。）

【化３】



・・・式（３）

（式（３）中、R_7、R_8、R_9、は各々独立の置換基を表し、R_9はアルキル基，置換アルキル基，アラルキル基，置換アラルキル基，アリール基，置換アリール基，アルコキシ基または置換アルコキシ基であり、R_7、$R_8$$R_1$について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。）

【請求項３】

重合に用いるフェノール化合物（Ａ）が、フェノール化合物（Ｃ）６０質量％～９５質量％及びフェノール化合物（Ｄ）５質量％～４０質量％からなることを特徴とする請求項２に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

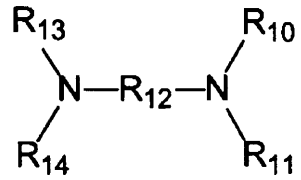
【請求項４】

フェノール化合物（Ｃ）が２，６－ジメチルフェノール、フェノール化合物（Ｄ）が２，３，６－トリメチルフェノールであることを特徴とする請求項２または３に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項５】

ポリフェニレンエーテルの貧溶媒が炭素数にして１個～１０個までのアルコールを主成分とする、少なくとも１種以上の溶媒であることを特徴とする請求項１～４いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

【請求項６】
該ポリフェニレンエーテルの数平均分子量が１００００～４００００であることを特徴とする請求項１～５いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。
【請求項７】
触媒の構成成分が銅化合物、ハロゲン化合物及び一般式（４）で表されるジアミン化合物からなる触媒を用いることを特徴とする請求項１～６いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。
【化４】



・・・式（４）

（式中、R_{10}，R_{11}，R_{13}，R_{14}はそれぞれ独立に水素、炭素数１から６の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。R_{12}は炭素数２から５の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である）
【請求項８】
重合中に逐次添加する成分（Ｂ）の組成が、成分（Ａ）対貧溶媒の重量比で２５：１～１：１０であることを特徴とする請求項１～７いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。
【請求項９】
ポリフェニレンエーテルの貧溶媒がメタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、Ｔｅｒｔ－ブタノールからなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～８いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はポリフェニレンエーテルを安定的に沈殿析出させることができ、かつガラス転移温度が高く、分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルを効率的に製造する方法に関する。
【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、溶融射出成型法や溶融押出成型法などの成型方法により、所望の形状の製品や部品を効率よく生産できるため、電気・電子材料分野、自動車分野、その他各種工業材料分野、食品の包装分野の製品や部品用の材料として幅広く用いられている。用途の多様化に伴い、分子量やガラス転移温度等の特性が異なる多種類のポリフェニレンエーテルが求められ、耐熱性が高く、機械的特性にも優れるポリフェニレンエーテルが望まれるようになってきた。
多種類のポリフェニレンエーテルを造り分ける製造方法としては、バッチ方式での製造が有用であり、広い範囲の分子量の設計が可能な効率的な製造方法が望まれているが、反応器へのスケールによる収率の悪化により、原料であるフェノール類を必要以上に用いなければならないという問題が生じている。そのため無駄を少なくし、環境への負荷の低減を目的に、スケール発生の少ないバッチ方式の製造方法が望まれている。
【０００３】
また、一般的に耐熱性の高いポリフェニレンエーテルとしては、例えば、２，３，６－トリメチルフェノールと２，６－ジメチルフェノールからなるポリフェニレンエーテルにより、従来公知のポリフェニレンエーテルと比較し、ガラス転移温度が数℃高いポリフェニレンエーテルが開示されている（例えば、特許文献１、２参照。）。特許文献１には、

製造の際の重合形態は均一状態で、反応混合物が曇点温度を有しており、重合温度を曇点温度以上の高い温度で実施することが記載されているが、均一状態で重合するためには目的物の組成、粘度に応じて細かな温度制御が必要であり、工業的な観点から高効率であるとは言えない。また特許文献２に記載のポリフェニレンエーテルは、従来公知のポリフェニレンエーテルと比較し低分子量で沈殿することから、従来公知のポリフェニレンエーテル同等の高分子量のポリフェニレンエーテルを得るには、均一溶液系で重合することが好ましい旨が明記されており、沈殿析出重合は不向きであることが示唆されている。

【０００４】

また、芳香族炭化水素と、脂肪族炭化水素からなる混合溶媒中でのポリフェニレンエーテルの製造方法（例えば、特許文献３参照。）では、重合終了時の重合液の形態は沈殿析出重合となっているが、全仕込み量に対する２，６－ジメチルフェノール及び２、３、６－トリメチルフェノールの合計が重量分率にして１０質量％未満と低く、また分子量分布やスケールの量に関しては開示されていない。

【特許文献１】ＷＯ２００３／０４２２８２号公報

【特許文献２】特開昭５０－１５０７９８号公報

【特許文献３】特開平１１－１２３５４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、分子量やガラス転移温度などの特性が異なる多種類のポリフェニレンエーテルを反応器へのスケールの発生や収率の低下が抑制された、即ち効率、生産性に優れたポリフェニレンエーテルの製造方法、及びガラス転移温度が高く、かつ機械的特性等の改善が期待できる分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルを製造する方法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】

【０００６】

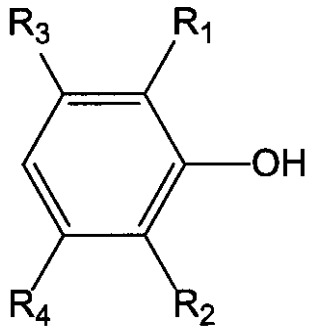
本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、ポリフェニレンエーテルを沈殿析出重合で製造する際に、重合に用いる成分（Ａ）の全量に対し、１０質量％～１００質量％の（Ａ）と貧溶媒からなる混合溶液（Ｂ）を重合中に逐次添加することで、反応器へのスケールの発生や収率の低下が抑制され、機械的特性を得るために十分な分子量を持ち、かつ分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルを製造できる事を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

[１]フェノール化合物（Ａ）を、少なくとも一種以上のポリフェニレンエーテルの良溶媒及び少なくとも一種以上のポリフェニレンエーテルの貧溶媒からなる混合溶媒を用い、触媒の存在下、酸素含有ガスを用いて酸化カップリングし、重合終結時における良溶媒が重合系全体の３５質量％以上であり、重合終結時における重合溶液の形態が沈殿析出重合であるポリフェニレンエーテルの製造方法において、重合に用いられる成分（Ａ）が式（１）で表されるフェノール化合物であり、かつ重合に用いる成分（Ａ）の全量に対し、１０質量％～１００質量％の（Ａ）と貧溶媒からなる混合溶液（Ｂ）を重合中に逐次添加することを特徴とするポリフェニレンエーテルの製造方法。

【０００７】

【化１】



【０００８】

・・・式（１）

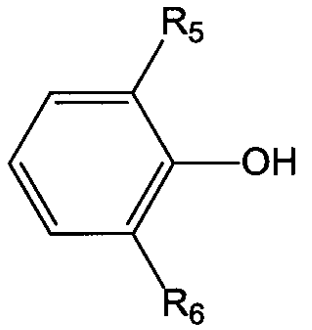
（式（１）中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４は各々独立の置換基を表し、Ｒ１はアルキル基，置換アルキル基，アラルキル基，置換アラルキル基，アリール基，置換アリール基，アルコキシ基または置換アルコキシ基であり、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４はＲ１について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。）

【０００９】

[２]重合に用いるフェノール化合物（Ａ）が、式（２）で表されるフェノール化合物（Ｃ）及び式（３）で表されるフェノール化合物（Ｄ）からなることを特徴とする請求項１に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

【００１０】

【化２】



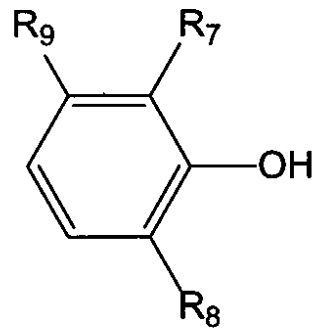
【００１１】

・・・式（２）

（式（２）中、Ｒ５、Ｒ６、は各々独立の置換基を表し、Ｒ５はアルキル基，置換アルキル基，アラルキル基，置換アラルキル基，アリール基，置換アリール基，アルコキシ基または置換アルコキシ基であり、Ｒ６はＲ１について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。）

【００１２】

【化３】



【００１３】

・・・式（３）

（式（３）中、Ｒ７、Ｒ８、Ｒ９、は各々独立の置換基を表し、Ｒ９はアルキル基，置換アルキル基，アラルキル基，置換アラルキル基，アリール基，置換アリール基，アルコキシ基または置換アルコキシ基であり、Ｒ７、Ｒ８Ｒ１について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。）

【００１４】

[３]重合に用いるフェノール化合物（Ａ）が、フェノール化合物（Ｃ）６０質量％～９５質量％及びフェノール化合物（Ｄ）５質量％～４０質量％からなることを特徴とする請求項１または２に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[４]フェノール化合物（Ｃ）が２，６－ジメチルフェノール、フェノール化合物（Ｄ）が２，３，６－トリメチルフェノールであることを特徴とする請求項１～３いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[５]ポリフェニレンエーテルの貧溶媒が炭素数にして１個～１０個までのアルコールを主成分とする、少なくとも１種以上の溶媒であることを特徴とする請求項１～４いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

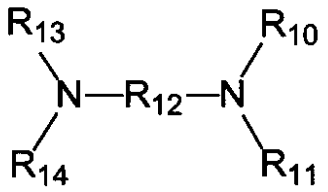
【００１５】

[６]該ポリフェニレンエーテルの数平均分子量が１００００～４００００であることを特徴とする請求項１～５いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[７]触媒の構成成分が銅化合物、ハロゲン化合物及び一般式（４）で表されるジアミン化合物からなる触媒を用いることを特徴とする請求項１～６いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

【００１６】

【化４】



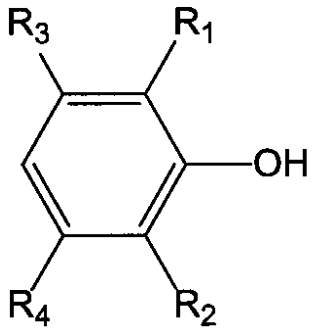
【００１７】

・・・式（４）

（式中、Ｒ１０，Ｒ１１，Ｒ１３，Ｒ１４はそれぞれ独立に水素、炭素数１から６の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。Ｒ１２は炭素数２から５の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である）

【００１８】

[８]重合中に逐次添加する成分（Ｂ）の組成が、成分（Ａ）対貧溶媒の重量比で２５：１～１：１０であることを特徴とする請求項１～７いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。
[９]ポリフェニレンエーテルの貧溶媒がメタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、Ｔｅｒｔ－ブタノールからなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～８いずれか１項に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法、
である。
【発明の効果】
【００１９】
本発明により、特定のフェノール化合物を用いて酸化重合を行ないポリフェニレンエーテルを沈殿析出重合において製造するに際し、貧溶媒と特定フェノール化合物を重合中に逐次添加することで、機械的特性を得るために十分な分子量を持ち、かつ分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルを提供することができ、更に分子量の異なる多種類のポリフェニレンエーテルを効率、生産性よく製造することが可能となる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２０】
本発明について、以下具体的に説明する。
本発明に用いられるフェノール化合物（Ａ）は下記一般式（１）で表される化合物である。
【００２１】
【化５】



【００２２】

・・・式（１）

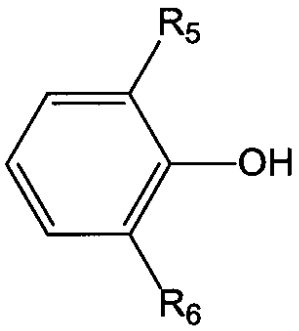
式（１）中、R_1、R_2、R_3、R_4は各々独立の置換基を表し、R_1はアルキル基，置換アルキル基，アラルキル基，置換アラルキル基，アリール基，置換アリール基，アルコキシ基または置換アルコキシ基であり、R_2、R_3、R_4はR_1について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。
【００２３】
一般式（１）で表されるようなフェノール化合物（Ａ）としては、例えば、フェノール化合物（Ｃ）、フェノール化合物（Ｄ）、２、３、５、６－テトラメチルフェノール、２、３、５－トリメチルフェノール、３，５－ジメチル－４－フェニルフェノール、２－クロロ－３，５，６－トリメチルフェノール、２，３－ジクロロ－５，６－ジメチルフェノール、２，３－ジエチル－５－メチルフェノール、２，３，５－トリエチルフェノール、２－ブロモ－３，５，６－トリメチルフェノール、２，３－ジブロモ－５，６－ジメチルフェノール、２，３，５，６－テトラエチルフェノール等が挙げられる。
【００２４】
これらの中でも、フェノール化合物（Ｃ）、フェノール化合物（Ｄ）が好ましく用いられ、フェノール化合物（Ａ）は、フェノール化合物（Ｃ）とフェノール化合物（Ｄ）から

なることが更に好ましい。

本発明に用いられるフェノール化合物（Ｃ）は下記一般式（２）で表される化合物である。

【００２５】

【化６】



【００２６】

・・・式（２）

式（２）中、Ｒ$_5$、Ｒ$_6$は各々独立の置換基を表し、Ｒ$_5$はＲ$_1$で定義された同一の基であり、Ｒ$_6$はＲ$_1$について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。

【００２７】

フェノール化合物（Ｃ）としては、例えば、ｏ－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、等が挙げられる。

【００２８】

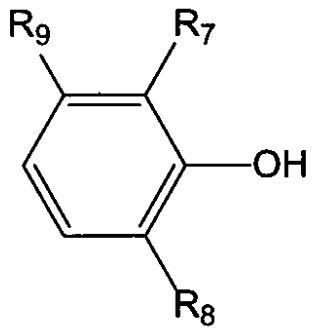
本発明に於いてこれらのフェノール化合物（Ｃ）の中でも２，６－ジメチルフェノールは工業上非常に重要であり好ましく用いられる。並びに好ましくはこれらのフェノール化合物は一種類でも用いられるし、いくつか組み合わせて用いても良い。例えば、２，６－ジメチルフェノールと２，６－ジエチルフェノールを組み合わせて使用する方法、２，６－ジメチルフェノールと２，６－ジフェニルフェノールを組み合わせて用いる方法などである。このような混合フェノール化合物を用いる場合には２，６－ジメチルフェノールとの比が１：９９から９９：１の重量比である混合フェノール化合物を用いることができる。また使用するフェノール化合物の中に、製造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全くかまわない。

【００２９】

本発明に用いられるフェノール化合物（Ｄ）は下記一般式（３）で表される化合物である。

【００３０】

【化７】



【００３１】

・・・式（３）

式（３）中、Ｒ$_{7}$、Ｒ$_{8}$、Ｒ$_{9}$、は各々独立の置換基を表し、Ｒ$_{9}$はＲ$_{1}$で定義された同一の基であり、Ｒ$_{7}$、Ｒ$_{8}$はＲ$_{1}$について定義されたものと同一の基に加え更に水素またはハロゲンであっても良い。

【００３２】

フェノール化合物（Ｄ）としては、例えば、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。

【００３３】

本発明に於いてこれらのフェノール化合物（Ｄ）の中でも２，３，６－トリメチルフェノールは工業上非常に重要であり好ましく用いられる。並びに好ましくはこれらのフェノール化合物は一種類でも用いられるし、いくつか組み合わせて用いても良い。例えば、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５－ジフェニルフェノールを組み合わせて用いる方法などである。このような混合フェノール化合物を用いる場合には２，３，６－トリメチルフェノールとの比が１：９９から９９：１の重量比である混合フェノール化合物を用いることができる。また使用するフェノール化合物（Ｄ）の中に、製造の際の副産物として含まれている少量のｏ－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全くかまわない。

【００３４】

本発明において、フェノール化合物（Ｃ）とフェノール化合物（Ｄ）からなるフェノール化合物（Ａ）を酸化重合せしめる場合、フェノール化合物（Ａ）はフェノール化合物（Ｃ）６０質量％～９５質量％、及びフェノール化合物（Ｄ）４０～５質量％からなることが好ましく、フェノール化合物（Ｃ）７０質量％～９０質量％、及びフェノール化合物（Ｄ）３０～１０質量％からなることがさらに好ましく、フェノール化合物（Ａ）がフェノール化合物（Ｃ）７０～８５質量％、及びフェノール化合物（Ｄ）３０～１５質量％から

なることが最も好ましい。

【００３５】

本発明において、ポリフェニレンエーテルの良溶媒とは、ポリフェニレンエーテルを溶解させることができる溶媒である。このような溶媒を例示すると、ベンゼン、トルエン、キシレン（ｏ－、ｍ－、ｐ－の各異性体を含む）、エチルベンゼン、スチレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、１,２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼンのようなニトロ化合物が挙げられる。また、若干の貧溶媒性はもってはいるものの良溶媒に分類されるものとしては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、ギ酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルスルホキシド等が例示される。これらの良溶媒は、単独でも用いられるし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも好ましい良溶媒はベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン等の芳香族炭化水素やクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素である。

【００３６】

本発明において、ポリフェニレンエーテルの貧溶媒とは、ポリフェニレンエーテルを全く溶解しないか、わずかに溶解できる溶媒である。例えば、エーテル類、ケトン類、アルコール類である。好ましくは貧溶媒として炭素数にして１個から１０個までのアルコールを用いる方法である。このような貧溶媒としては例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等を挙げることができ、このような貧溶媒に、更に水が含まれていてもよい。これらの貧溶媒は単独でも用いられるし、２種以上を組み合わせて用いても良く、貧溶媒の特徴を損なわない範囲において良溶媒を含有しても構わない。特に好ましい貧溶媒はメタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、Ｔｅｒｔ－ブタノールである。

【００３７】

しばしば用いられる溶媒の例としてはトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素単独溶媒や、これにメタノール、エタノール等のアルコール類を含有させた混合溶媒である。

フェノール性化合物を酸化重合させて得られる重合体であるポリフェニレンエーテルに対する良溶媒と貧溶媒の比率を変化させ、貧溶媒の比率を大きくすることで反応の進行とともに重合体が反応溶媒中に粒子として析出する沈殿重合法になる。

【００３８】

本発明におけるポリフェニレンエーテルは、数平均分子量が１００００～４００００であると、成型体の溶融加工性と十分な機械特性が期待され好ましく、１３０００～４００００であるとより好ましい。数平均分子量が１００００以下であると十分な機械特性が得られない可能性があり、また数平均分子量が４００００を越すと加熱溶融時の条件等によっては溶融加工性が低下し、所望の成型体が得られない場合がある。さらにポリスチレン換算分子量から得られる重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎから求められるＭｗ／Ｍｎ値が３.０以下であるような分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルは、溶融加工性が悪化せず成型体の機械的物性向上が期待され、Ｍｗ／Ｍｎ値が２.８以下であるとより好ましい。機械的特性向上を期待し数平均分子量を増加させる場合、Ｍｗ／Ｍｎが３.０以上であると著しくＭｗが増大し、加熱溶融時の条件によっては溶融加工性が低下し、所望の成型片が得られない場合がある。

【００３９】

本発明におけるポリフェニレンエーテルの製造方法において、反応溶媒中に重合体が粒子として析出した後、酸素含有ガスの供給量にもよるが、１分以上重合を継続すると本発明の効果が好適に発揮され、１０分以上重合を継続するとより好適に、３０分以上重合を継続すると更に好適に発揮される。

【００４０】

本発明は重合を終了させる時のポリフェニレンエーテルの良溶媒は３５質量％以上であ

り、好ましくは４０質量％、より好ましくは４５質量％以上、さらに好ましくは５０質量％以上、最も好ましくは５５質量％以上である。フェノール性化合物を酸化重合させて得られる重合体であるポリフェニレンエーテルに対する良溶媒と貧溶媒の比率を変化させ、貧溶媒の比率が高いほど反応の進行とともに重合体が反応溶媒中に粒子として析出する沈殿重合法になるが、良溶媒が３５質量％未満であると、所望の分子量を得られ、或いは所望の分子量を得るために重合時間が著しく長期化する可能性がある、重合中に外部からの加熱が必要となることがある等、効率的にポリフェニレンエーテルを得られなくなる場合がある。

【００４１】

本発明における重合中逐次添加するフェノール化合物（Ａ）の濃度は重合に用いる該混合フェノール化合物（Ａ）の全量に対し、１０～１００質量％の範囲で任意に選択すると反応器への付着するスケールを抑制し、さらに分子量分布の狭いポリフェンエーテルを沈殿析出重合により安定に得ることができる。４０～１００質量％の範囲が好ましく、６０～１００質量％の範囲がより好ましく、８０～９５質量％の範囲がさらに好ましい。

【００４２】

本発明における重合中に逐次添加する混合溶液（Ｂ）は、フェノール化合物（Ａ）と上記ポリフェニレンエーテルの貧溶媒からなり、フェノール化合物（Ａ）対貧溶媒の重量比は任意の範囲で選択できるが２５：1～１：１０であると、分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルを沈殿析出重合により安定に得ることができ好ましい。更に好ましくは１５：１～１：５の範囲であり、より好ましくは１０：１～１：１の範囲である。添加する成分（Ｂ）の添加開始は重合開始と同時が好ましく、ポリフェニレンエーテルが析出するより以前に添加を開始するのが好ましい。

【００４３】

フェノール化合物（Ｃ）とフェノール化合物（Ｄ）からなるフェノール化合物（Ａ）を使用する手法としては以下のものが上げられる。

１．　重合に用いるフェノール化合物（Ａ）全量と貧溶媒を混合溶液（Ｂ）とし、成分（Ｂ）を滴下すると同時に重合開始させる方法。

２．　重合に用いるフェノール化合物（Ａ）全量と貧溶媒を混合溶液（Ｂ）とし、成分（Ｂ）を滴下し、重合槽内にフェノール化合物（Ａ）全量に対し０．０１～９０質量％の範囲で滴下した後重合を開始し、混合溶液（Ｂ）を逐次添加する方法。

３．　フェノール化合物（Ｃ）の全量を反応初期に張り込み酸化重合を行ない、フェノール化合物（Ｄ）の全量と貧溶媒を混合溶液（Ｂ）とし、重合中逐次添加する方法。

４．　フェノール化合物（Ｄ）の全量を反応初期に張り込み酸化重合を行ない、フェノール化合物（Ｃ）の全量と貧溶媒を混合溶液（Ｂ）とし、重合中逐次添加する方法。

５．　重合中に逐次滴下するフェノール化合物（Ｃ）とフェノール化合物（Ｄ）の重量分率（Ｃ）／（Ｄ）が、重合初期に張り込んだ成分（Ｃ）と成分（Ｄ）の重量分率（Ｃ）’／（Ｄ）’と等しくなるよう調製し、重合を開始し逐次添加する方法。

６．　重合中に逐次滴下するフェノール化合物（Ｃ）とフェノール化合物（Ｄ）の重量分率（Ｃ）／（Ｄ）が、重合初期に張り込んだ成分（Ｃ）と成分（Ｄ）の重量分率（Ｃ）’／（Ｄ）’より大きくなるよう調製し、重合を開始し逐次添加する方法。

７．　重合中に逐次滴下するフェノール化合物（Ｃ）とフェノール化合物（Ｄ）の重量分率（Ｃ）／（Ｄ）が、重合初期に張り込んだ成分（Ｃ）と成分（Ｄ）の重量分率（Ｃ）’／（Ｄ）’より小さくなるよう調製し、重合を開始し逐次添加する方法。

【００４４】

添加終了は重合途中であれば特に限定されないが、添加終了後も重合を継続することで、重合系内に添加されて間もない未反応の混合フェノール化合物（Ａ）が重合し、より多くのフェノール化合物（Ａ）をポリフェニレンエーテル構造に重合することができ、効率的にポリフェニレンエーテルを得ることができるため、添加終了後１分以上重合を継続するほうが好ましく、１０分以上がより好ましく、３０分以上が更に好ましい。

本発明のように、重合の途中に混合フェノール化合物（Ａ）とポリフェニレンエーテル

の貧溶媒からなる混合溶液（Ｂ）を重合途中に逐次添加することで、所望の数平均分子量を有し、かつ分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルを製造でき、さらに好適に分散したポリフェニレンエーテル粒子を製造できる。

【００４５】

本発明の重合方法において重合に用いる溶液中のフェノール化合物（Ａ）全量の濃度は特に限定されないが、全重合溶液中において１０～５０重量％が好ましく、１５～３０質量％とすると沈殿析出重合の特徴が発揮され更に好ましい。

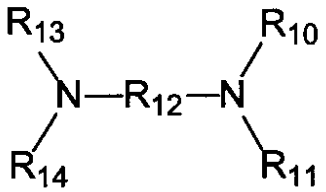
本発明で用いられる触媒は、一般的にポリフェニレンエーテルの製造に用いることができる公知の触媒系が全て使用できる。一般的に知られている触媒系は酸化還元能を有する遷移金属イオンとこの金属イオンと錯形成可能なアミン化合物からなるものが知られており、例えば銅化合物とアミンからなる触媒系、マンガン化合物とアミンからなる触媒系、コバルト化合物とアミンからなる触媒系、等である。重合反応は若干のアルカリ性条件下で効率よく進行するため、ここに若干のアルカリもしくは更なるアミンを加えることもある。

【００４６】

本発明で好適に使用される触媒は、触媒の構成成分として銅化合物、ハロゲン化合物および一般式（４）で表されるジアミン化合物からなる触媒である。

【００４７】

【化８】



【００４８】

・・・式（４）

（式中、R_{10}，R_{11}，R_{13}，R_{14}はそれぞれ独立に水素、炭素数１から６の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。R_{12}は炭素数２から５の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である）

【００４９】

ここで述べられた触媒成分の銅化合物の例を列挙する。好適な銅化合物としては第一銅化合物、第二銅化合物またはそれらの混合物を使用することができる。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、硝酸第二銅等を例示することができる。また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、硝酸第一銅等を例示することができる。これらの中で特に好ましい金属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。またこれらの銅塩は酸化物（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または酸から使用時に合成しても良い。しばしば用いられる方法は先に例示の酸化第一銅とハロゲン化水素（またはハロゲン化水素の溶液）を混合して作成する方法である。

【００５０】

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、成分として単独でも用いられるし、２種類以上組み合わせて用いても良い。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。

【００５１】

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。

【００５２】

次に触媒成分のジアミン化合物の例を列挙する．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’－ジー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’－ジー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’－ジー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’－ジー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’－ジー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。

【００５３】

本発明にとって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の炭素数が２または３のものである。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の１００モルに対して０．０１モルから１０モルの範囲で用いられる。

【００５４】

本発明において触媒の構成成分として、更に３級モノアミン化合物または２級モノアミン化合物をそれぞれ単独で、またはこれらを組み合わせて含ませることは好ましい。

３級モノアミン化合物とは、脂環式３級アミンを含めた脂肪族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級モノアミンは単独でも用いられるし、２種類以上組み合わせて用いても良い。これら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の１００モルに対して１５モル以下の範囲が好ましい。

【００５５】

２級モノアミン化合物の例として、第２級脂肪族アミンとしては例えば、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。芳香族を含む２級モノアミン化合物の例としては、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がこれらの例には限定されない。これらの２級モノアミン化合物は単独でも用いられるし、２種類以上組み合わせて用いても良い。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の１００モルに対し１５モル以下の範囲が好ましい。

【００５６】

本発明において、重合中逐次添加する混合溶液（Ｂ）中に重合活性の向上を目的とし、上記触媒を含ませることは好ましい。

本発明には従来より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添加することについて何ら制限されない。例えば、Ａｌｉｑｕａｔ３３６やＣａｐｒｉｑｕａｔの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である。使用量は重合反応混合物の全量に対して０．１質量％を超えない範囲が好ましい。

【００５７】

本発明の重合における酸素含有ガスは純酸素の他、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充分である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混合物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。

重合の温度は特に限定されないが、低すぎると反応が進行しにくく、また高すぎると反応の選択性が低下することがあるので、０～１００℃、好ましくは１０～８０℃の範囲である。

【００５８】

本発明の重合反応系に、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、ゼオライト等も添加することができる。

重合反応終了後の後処理方法については特に制限はない。通常、塩酸や酢酸等の酸、またはエチレンジアミン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の形状がスラリーであるため、触媒の洗浄除去を目的として、重合に用いた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を実施することがより好ましい。その後、各種乾燥機を用いた乾燥工程において乾燥するという操作でポリフェニレンエーテルが回収できる。

【００５９】

本発明の方法で得られた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ができる。次に熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の例を列挙する。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、ポリエーテルエーテルエーテルケトン、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等の樹脂が挙げられる。また溶融混練時に、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。

【実施例】

【００６０】

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら

限定されるべきではない。
なお測定は以下の方法に従って行なった。
（１）分子量の測定方法
昭和電工（株）製ゲルパーミエーションクロマトグラフィーＳｙｓｔｅｍ２１で標準ポリスチレンを用いて検量線を作成し測定する。標準ポリスチレンの分子量は、３６５００００、２１７００００、１０９００００、６８１０００、２０４０００、５２０００、３０２００、１３８００、３３６０、１３００、５５０のものを用いる。カラムは昭和電工（株）製Ｋ－８０５Ｌを２本直列につないで使用する。また、溶媒はクロロホルム、溶媒の流量は１．０ｍｌ／ｍｉｎ、カラムの温度は４０℃で測定する。ポリフェニレンエーテルの０．１重量％クロロホルム溶液を作製して測定する。検出部のＵＶの波長は、標準ポリスチレンの場合は２５４ｍｎ、ポリフェニレンエーテルの場合は２８３ｎｍである。
（２）収率
重合に供したモノマー質量に対する乾燥ポリフェニレンエーテルの質量割合を１００分率で測定した。
【００６１】
（３）ガラス転移温度測定
得られたポリフェニレンエーテルのガラス転移温度は示差走査熱量計ＤＳＣ（ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ製－Ｐｙｒｉｓ１）を用い測定した。窒素雰囲気中毎分１０℃の昇温速度で室温から２８０℃まで加熱後５０℃まで毎分４０℃で降温し、その後毎分１０℃の昇温速度でガラス転移温度を測定した。
（４）反応器へのスケール付着確認
重合液を反応器から抜き出した後、反応器内の付着しているスケールの量を目視にて確認した。
【００６２】
［実施例１］
重合槽底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、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重合槽に５００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、１．０９９ｇの塩化第二銅２水和物、４．７０５ｇの３５％塩酸、４１．９７１ｇのＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミン、３１．６５８ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、１２６４ｇのｎ－ブタノール、５４４ｇのメタノール、３７９２ｇのキシレン、１３６ｇの２，６－ジメチルフェノール、２４ｇの２，３，６－トリ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４０℃になるまで撹拌した。
【００６３】
また、貯蔵槽に窒素ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、貯蔵槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた５リットルの貯蔵槽に、２００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、７２０ｇのメタノール、１２２４ｇの２，６－ジメチルフェノール、２１６ｇの２，３，６－トリメチルフェノールを入れ、均一溶液となるまで撹拌し、（Ｂ）混合溶液を調合した。
【００６４】
次いで、激しく撹拌した重合槽へ、重合槽へ１０００Ｎｍｌ／分の速度で酸素ガスをスパージャーより導入を始めると同時に、貯蔵槽から送液ポンプを用い、（Ｂ）混合溶液を１７．４ｇ／分の速度で逐次添加した。２８０分通気し、反応器の内温が４０℃になるようコントロールした。なお、酸素ガスを供給開始１４０分後ポリフェニレンエーテルが析出しスラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。
【００６５】
酸素含有ガスの通気をやめ、重合混合物にエチレンジアミン四酢酸３カリウム塩（同仁化学研究所製試薬）の５０％水溶液を１１．５ｇ添加し６０分間重合混合物を撹拌し、次いでハイドロキノン（和光純薬社製試薬）を少量ずつ添加し、スラリー状のポリフェニレンエーテルが白色となるまで撹拌を続けた。

反応器の内温は４０℃になるようコントロールした。
その後、濾過して濾残の湿潤ポリフェニレンエーテルをメタノール６４００ｇともに１０Ｌ洗浄槽に入れ分散させ、３０分間撹拌した後再度ろ過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。洗浄槽の内温は４０℃になるようコントロールした。これを３回繰り返し、次いで１４０℃で１５０分真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテルを得た。
【００６６】
乾燥ポリフェニレンエーテルを用いて分子量の測定・ガラス転移温度測定を行なった。また、反応器等へのスケールは確認されなかった。また、ポリフェニレンエーテルを１ｇを裁断アルミ板の間に挟み、３３０℃、１０ＭＰａの条件下１０分間加熱し、ポリフェニレンエーテルのフィルムサンプルを作製し、フィルムサンプルの透明性を目視にて確認した。フィルムの透明性は、蛍光灯と肉眼の間にフィルムを置き、光源が確認できれば○とし、確認できない場合は×とした。結果を表１に示す。
【００６７】
［実施例２］
重合槽底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、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重合槽に５００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、１．０９３ｇの塩化第二銅２水和物、４．６８１ｇの３５％塩酸、４１．７５１ｇのＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミン、３１．４９３ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、１２６４ｇのｎ－ブタノール、５４４ｇのメタノール、３７９２ｇのキシレン、１３６ｇの２，６－ジメチルフェノール、２４ｇの２，３，６－トリ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４０℃になるまで撹拌した。
【００６８】
また、貯蔵槽に窒素ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、貯蔵槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた５リットルの貯蔵槽に、２００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、７２０ｇのメタノール、１１５２ｇの２，６－ジメチルフェノール、２８８ｇの２，３，６－トリメチルフェノールを入れ、均一溶液となるまで撹拌し、（Ｂ）混合溶液を調合した。
次いで、激しく撹拌した重合槽へ、重合槽へ１０００Ｎｍｌ／分の速度で酸素ガスをスパージャーより導入を始めると同時に、貯蔵槽から送液ポンプを用い、（Ｂ）混合溶液を１７．４ｇ／分の速度で逐次添加した。２８０分通気し、反応器の内温が４０℃になるようコントロールした。なお、酸素ガスを供給開始１４０分後ポリフェニレンエーテルが析出しスラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。
【００６９】
酸素含有ガスの通気をやめ、重合混合物にエチレンジアミン四酢酸３カリウム塩（同仁化学研究所製試薬）の５０％水溶液を１１．４ｇ添加し６０分間重合混合物を撹拌し、次いでハイドロキノン（和光純薬社製試薬）を少量ずつ添加し、スラリー状のポリフェニレンエーテルが白色となるまで撹拌を続けた。
反応器の内温は４０℃になるようコントロールした。
その後、濾過して濾残の湿潤ポリフェニレンエーテルをメタノール６４００ｇともに１０Ｌ洗浄槽に入れ分散させ、３０分間撹拌した後再度ろ過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。洗浄槽の内温は４０℃になるようコントロールした。これを３回繰り返し、次いで１４０℃で１５０分真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテルを得た。
乾燥ポリフェニレンエーテルを用いて分子量の測定・ガラス転移温度測定等を行なった。また、反応器等へのスケールは確認されなかった。結果は表１に示す。
【００７０】
［実施例３］
重合槽底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、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重合槽に５００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、１．０８７ｇの塩化第二銅２水和

物、４．６５６ｇの３５％塩酸、４１．５３３ｇのＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミン、３１．３２８ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、６３２ｇのｎ－ブタノール、５４４ｇのメタノール、４４２５ｇのキシレン、１４０ｇの２，６－ジメチルフェノール、４０ｇの２，３，６－トリ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４０℃になるまで撹拌した。

【００７１】

また、貯蔵槽に窒素ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、貯蔵槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた５リットルの貯蔵槽に、２００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、７２０ｇのメタノール、１０８０ｇの２，６－ジメチルフェノール、３６０ｇの２，３，６－トリメチルフェノールを入れ、均一溶液となるまで撹拌し、（Ｂ）混合溶液を調合した。

次いで、激しく撹拌した重合槽へ、重合槽へ１０００Ｎｍｌ／分の速度で酸素ガスをスパージャーより導入を始めると同時に、貯蔵槽から送液ポンプを用い、（Ｂ）混合溶液を１７．５ｇ／分の速度で逐次添加した。２８０分通気し、反応器の内温が４０℃になるようコントロールした。なお、酸素ガスを供給開始１４０分後ポリフェニレンエーテルが析出しスラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。

【００７２】

酸素含有ガスの通気をやめ、重合混合物にエチレンジアミン四酢酸３カリウム塩（同仁化学研究所製試薬）の５０％水溶液を１１．５ｇ添加し６０分間重合混合物を撹拌し、次いでハイドロキノン（和光純薬社製試薬）を少量ずつ添加し、スラリー状のポリフェニレンエーテルが白色となるまで撹拌を続けた。

反応器の内温は４０℃になるようコントロールした。

その後、濾過して濾残の湿潤ポリフェニレンエーテルをメタノール６４００ｇともに１０Ｌ洗浄槽に入れ分散させ、３０分間撹拌した後再度ろ過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。洗浄槽の内温は４０℃になるようコントロールした。これを３回繰り返し、次いで１４０℃で１５０分真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテルを得た。

乾燥ポリフェニレンエーテルを用いて分子量の測定・ガラス転移温度測定等を行なった。また、反応器等へのスケールは確認されなかった。結果は表１に示す。

【００７３】

［実施例４］

重合槽内に入れる塩化第二銅２水和物を２．７４７ｇ、３５％塩酸を７．７１２ｇ、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミンを６３．７９６ｇ、ジ－ｎ－ブチルアミンを３１．６５８、ｎ－ブタノールを４４１ｇ、メタノール４１３ｇ、キシレンを４７２１ｇ、２，６－ジメチルフェノールの量を１３６ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールの量を２４ｇとし、貯蔵槽内に入れる２，６－ジメチルフェノールの量を１２２４ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールの量を２１６ｇとし、酸素通気時間を３８０分とした以外は実施例３と同様に実施した。なお、酸素ガスを供給開始１５５分後ポリフェニレンエーテルが析出しスラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表１に示す。

【００７４】

［実施例５］

重合槽内に入れる２，６－ジメチルフェノールの量を９６ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールの量を６４ｇとし、貯蔵槽内に入れる２，６－ジメチルフェノールの量を８６４ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールの量を５７６ｇとした以外は実施例３と同様に実施した。なお、酸素ガスを供給開始１３０分後ポリフェニレンエーテルが析出しスラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表１に示す。

【００７５】

［実施例６］

重合槽に入れる塩化第二銅２水和物を１．１１０ｇ、３５％塩酸を４．７５４ｇ、Ｎ，

Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミンを４２．４０９ｇ、ジ－ｎ－ブチルアミンを１５．９９４ｇ、ｎ－ブタノールを１２６７ｇ、メタノール１１８１ｇ、キシレンを３１６８ｇ、２，６－ジメチルフェノールを１５２ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを８ｇとし、貯蔵槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを１３６８ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを７２ｇとした以外は実施例１と同様に実施した。酸素ガス供給開始１５０分後にポリフェニレンエーテルが析出し、スラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表１に示す。

【００７６】

［実施例７］

重合槽に入れる塩化第二銅２水和物を１．１０５ｇ、３５％塩酸を４．７３０ｇ、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミンを４２．１９０ｇ、ジ－ｎ－ブチルアミンを３１．８２３ｇ、ｎ－ブタノールを１２６４ｇ、メタノール５４４ｇ、キシレンを３７９２ｇ、２，６－ジメチルフェノールを１４４ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを１６ｇとし、貯蔵槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを１２９６ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを１４４ｇとした以外は実施例１と同様に実施した。酸素ガス供給開始１５０分後にポリフェニレンエーテルが析出し、スラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表１に示す。

【００７７】

［実施例８］

重合槽に入れる塩化第二銅２水和物を１．０８２ｇ、３５％塩酸を４．６３２ｇ、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミンを４１．３１４ｇ、ジ－ｎ－ブチルアミンを３１．１６２ｇ、ｎ－ブタノールを１２６７ｇ、メタノール５４４ｇ、キシレンを３７９３ｇ、２，６－ジメチルフェノールを１１２ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを４８ｇとし、貯蔵槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを１００８ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを４３２ｇとした以外は実施例１と同様に実施した。酸素ガス供給開始１５０分後にポリフェニレンエーテルが析出し、スラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表１に示す。

【００７８】

［実施例９］

重合槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを３６０ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを１２０ｇとし、貯蔵槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを８４０ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを２８０ｇとした以外は実施例３と同様に実施した。酸素ガス供給開始１３０分後にポリフェニレンエーテルが析出し、スラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表１に示す。

【００７９】

［実施例１０］

重合槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを１６０ｇとし、貯蔵槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを１４４０ｇとした以外は実施例１と同様に実施した。酸素ガス供給開始１３０分後にポリフェニレンエーテルが析出し、スラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。反応器等へのスケールは確認されなかった。結果を表２に示す。

【００８０】

［比較例２］

重合槽底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、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重合槽に５００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、１．０９９ｇの塩化第二銅２水和物、４．７０５ｇの３５％塩酸、４１．９７１ｇのＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロパンジアミン、３１．６５８ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、１２６４ｇのｎ－ブタノール、１２６４ｇのメタノール、３７９２ｇのキシレン、１３６０ｇの２，６－ジメチルフェノール、２４０ｇの２，３，６－トリ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４０℃になるまで撹拌した。

【００８１】

次いで、激しく撹拌した重合槽へ、重合槽へ１０００Ｎｍｌ／分の速度で酸素ガスをスパージャーより２８０分通気し、反応器の内温が４０℃になるようコントロールした。なお、酸素ガスを供給開始１４０分後ポリフェニレンエーテルが析出しスラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。

酸素含有ガスの通気をやめ、重合混合物にエチレンジアミン四酢酸３カリウム塩（同仁化学研究所製試薬）の５０％水溶液を１１．５ｇ添加し６０分間重合混合物を撹拌し、次いでハイドロキノン（和光純薬社製試薬）を少量ずつ添加し、スラリー状のポリフェニレンエーテルが白色となるまで撹拌を続けた。

【００８２】

反応器の内温は４０℃になるようコントロールした。

その後、濾過して濾残の湿潤ポリフェニレンエーテルをメタノール６４００ｇともに１０Ｌ洗浄槽に入れ分散させ、３０分間撹拌した後再度ろ過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。洗浄槽の内温は４０℃になるようコントロールした。これを３回繰り返し、次いで１４０℃で１５０分真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテルを得た。

乾燥ポリフェニレンエーテルを用いて分子量の測定・ガラス転移温度測定を行なった。また、反応器等へのスケールは確認されなかった。結果を表２に示す。

【００８４】

［実施例１１］

重合槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを７２ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを８８ｇとし、貯蔵槽に入れる２，６－ジメチルフェノールを６４８ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを７９２ｇとし、酸素ガス通気時間を２００分とした以外は実施例１と同様に実施した。酸素ガス供給開始１００分後にポリフェニレンエーテルが析出し、スラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表２に示す。

【００８５】

［比較例５］

重合槽に入れる塩化第二銅２水和物を１．１１０ｇ、３５％塩酸を４．７５４ｇ、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'－テトラメチルプロパンジアミンを４２．４０９ｇ、ジ－ｎ－ブチルアミンを１５．９９４ｇ、ｎ－ブタノールを１２６７ｇ、メタノール１９０１ｇ、キシレンを３１６８ｇ、２，６－ジメチルフェノールを１５２０ｇ、２，３，６－トリメチルフェノールを８０ｇとした以外は実施例１と同様に実施した。酸素ガス供給開始１４０分後にポリフェニレンエーテルが析出し、スラリー状の形態を示した。重合終結時の重合液の形態は沈殿析出重合である。結果を表２に示す。

【００８７】

［比較例７］

重合槽底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、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重合槽に５００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、１．６４９ｇの酸化第二銅、１２．３９９ｇの４７％臭化水素水溶液、３．９７２５ｇのジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン、１９．２３２ｇのジ－ｎ－ブチルアミン、５８．５３５ｇのブチルジメチルアミン、５９６２ｇのトルエン、１０８．８ｇの２，６－ジメチルフェノール、１９．２ｇの２，３，６－トリ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４０℃になるまで撹拌した。

【００８８】

また、貯蔵槽に窒素ガス導入の為のスパージャー、撹拌タービン翼及びバッフル、貯蔵槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた５リットルの貯蔵槽に、２００ｍｌ／分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、６４０ｇのトルエン、９７９．２ｇの２，６－ジメチルフェノール、１７２．８ｇの２，３，６－トリメチルフェノールを入れ、均一溶液と

なるまで撹拌し、（Ｂ）混合溶液を調合した。
次いで、激しく撹拌した重合槽へ、重合槽へ８００Ｎｍｌ／分の速度で酸素ガスをスパージャーより導入を始めると同時に、貯蔵槽から送液ポンプを用い、（Ｂ）混合溶液を１７．４ｇ／分の速度で逐次添加した。２８０分通気し、反応器の内温が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。

【００８９】

酸素含有ガスの通気をやめ、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％水溶液を８００ｇ添加し１００分間重合混合物を撹拌後静置し、液－液分離により有機相と水相を分離した。得られた有機相に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メタノール５１２０ｇに分散させた。
次いでハイドロキノン（和光純薬社製試薬）を少量ずつ添加し、スラリー状のポリフェニレンエーテルが白色となるまで撹拌を続けた。
反応器の内温は４０℃になるようコントロールした。

【００９０】

その後、濾過して濾残の湿潤ポリフェニレンエーテルをメタノール５１２０ｇともに１０Ｌ洗浄槽に入れ分散させ、３０分間撹拌した後再度ろ過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。洗浄槽の内温は４０℃になるようコントロールした。これを３回繰り返し、次いで１４０℃で１５０分真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテルを得た。
乾燥ポリフェニレンエーテルを用いて分子量の測定・ガラス転移温度測定を行なった。また、反応器等へのスケールは確認されなかった。結果を表２に示す。

【００９１】

【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
重合最終形態	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出
(D)フェノール化合物濃度（質量%）	15	20	25	15	40	5	10	30	25
成分(B)中の成分(A)の量(質量%)	90	90	90	90	90	90	90	90	70
Mw／Mn	2.2	2.4	2.7	2.4	2.8	2.2	2.2	2.8	2.7
Tg	228.1	230.7	232.1	230	230	222.5	223.5	232	232
ΔTg(℃)（実施例11との差）	9.6	12.2	13.6	11.5	11.5	4	5	13.5	13.5
Mn	20000	17000	16100	33500	10600	20100	20500	14700	15700
スケール	無	無	無	無	無	無	無	無	無

【００９２】

【表２】

	実施例10	比較例2	実施例11	比較例5	比較例7
重合最終形態	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	沈殿析出	溶液
(D)フェノール化合物濃度（質量%）	0	15	55	5	25
成分(B)中の成分(A)の量(質量%)	90	0	90	47	90
Mw／Mn	2.3	3.5	3.4	3.5	7.8
Tg	218.5	227	234	222	232
ΔTg(℃)（実施例11との差）	0	8.5	15.5	3.5	13.5
Mn	20000	16000	8500	13100	11300
スケール	無	有	無	有	無

【産業上の利用可能性】
【００９３】
収率の低下を抑え、分子量が十分かつ分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルを広範囲の分子量設計が可能となる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６０－１６３９２５（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３０７５５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１３９７１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭４８－０２１７９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－００３５９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ６５／００－６５／４８