

## 明 細 書

発明の名称：

ポリフェニレンエーテル粉体及びポリフェニレンエーテル樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンエーテル粉体及びポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] ポリフェニレンエーテルは、加工性及び生産性に優れ、熔融射出成型や熔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。ポリフェニレンエーテルは、このような利点を生かし、電気・電子材料分野及び自動車分野における部品用材料、並びにその他各種工業材料分野及び食品の包装分野における部品用材料として幅広く用いられている。

[0003] 近年、ポリフェニレンエーテルの新たな工業用途として、他樹脂と組み合わせで優れた特性を得るための複合材料としての用途や、電子材料としての用途、表面をコーティングする用途等が検討されている。これらの用途に対しては、従来公知のポリフェニレンエーテルよりも低分子量のポリフェニレンエーテルが有効であると考えられている。特に、ポリフェニレンエーテルをベンゼンやトルエンなどの芳香族有機溶剤に溶解させた樹脂組成物を、金属・ガラス・金属酸化物などの無機物表面や木材・樹脂などの有機物表面へ塗装・塗布による被覆を行う用途においては、ポリフェニレンエーテルを効率的に溶解させるだけでなく、被覆表面の密着性・機械的強度に優れることが重要となり、双方の特性を満たすポリフェニレンエーテルが求められている。一般的に、ポリフェニレンエーテルは、分子量が低いほど溶剤への溶解性が高く、分子量が高いほど機械的強度を十分に満足することができる。

[0004] 特許文献1では、種々のポリマーを有機溶媒から分離する方法としてポリマーと有機溶媒とを含む水溶液スラリーから顆粒状のポリマーを回収する方

法が開示されている。ポリマーとしてポリカーボネートを用いた場合に高い見かけ比重（ $0.15 \sim 0.60 \text{ g/cc}$ ）が得られ、また、ポリフェニレンエーテルを用いた実施例（実施例5）では得られたポリマーの見かけ比重は $0.30 \text{ g/cc}$ であると記載されている。

[0005] 特許文献2及び特許文献3では、平均粒径の揃ったポリフェニレンエーテル樹脂粉粒体の製造方法を開示する。即ち、ポリフェニレンエーテルの重合反応液を水に添加して水分散液（ポリフェニレンエーテルの沈殿体と水とを含むスラリー溶液）とし、前記水分散液を攪拌、もしくは水分散液を循環しながら加温することにより脱溶媒して造粒するに際し、水分散液の少なくとも一部を湿式粉碎機に循環して粉碎することにより、乾燥後、平均粒径が $0.2 \sim 2 \text{ mm}$ 、嵩比重が $0.3 \sim 0.6 \text{ g/cc}$ の固形化ポリフェニレンエーテル樹脂が得られることが示されている。しかしながら、その実施例では嵩比重が最大で $0.39 \text{ g/cc}$ のポリフェニレンエーテルしか得られていない。

[0006] また、例えば、溶剤溶解性を高めることや変性させることを目的とした低分子量のポリフェニレンエーテル（例えば、特許文献4及び5参照。）、ガスバリア性を高めることを目的とした高分子量のポリフェニレンエーテル（例えば、特許文献6参照。）等が挙げられる。

[0007] 更に、低分子量のポリフェニレンエーテルと高分子量のポリフェニレンエーテルとを混合し、流動性を改善したもの等も提案されている（例えば、特許文献7～9参照。）。

[0008] 特許文献9には、メインの重合ラインで重合させた還元粘度 $0.4 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ を有するポリフェニレンエーテルと、メインの重合ラインからバイパスさせた還元粘度 $0.05 \sim 0.6 \text{ dl/g}$ を有するポリフェニレンエーテルとを混合し、2峰性の分子量分布を持つポリフェニレンエーテルを連続的に製造する方法が提案されている。この方法は、スラリー重合では困難であった低粘度のポリフェニレンエーテルの連続製造を可能としたものである。

[0009] 一方で、溶融加工時にゲル等の異物が生成することもあり、そのためゲルを抑制するための技術及び添加剤の開発も要求されるようになってきている。

[0010] 比較的低分子量のポリフエニレンエーテルの製造方法としては、ポリフエニレンエーテルの重合工程において2, 4, 6-トリメチルフェニールを加え、その添加量を制御することによりポリフエニレンエーテルの分子量を変化させる技術が提案されている（例えば、特許文献10参照。）。

[0011] また、特許文献10には、溶媒としてポリフエニレンエーテルの良溶媒（例えばベンゼン、トルエン又はキシレン）とポリフエニレンエーテルの貧溶媒（例えばケトン、エーテル又はアルコール）との混合溶媒を用い、良溶媒／貧溶媒の比を変えることにより、種々の分子量のポリフエニレンエーテルを得ることが記載されている。

[0012] また、ポリフエニレンエーテルの良溶媒である芳香族炭化水素（例えばベンゼン、トルエン又はキシレン等）と、ポリフエニレンエーテルの貧溶媒である脂肪族炭化水素（例えばn-ヘキサノール、イソヘキサノール又はn-ヘプタノール等）との混合溶媒中で、ポリフエニレンエーテルの重合を実施する方法が開示されている（例えば、特許文献11参照。）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0013] 特許文献1：米国特許第4603194号明細書

特許文献2：特開2000-281799号公報

特許文献3：特開2000-281798号公報

特許文献4：米国特許出願公開第2003/0130438号明細書

特許文献5：特開2004-99824号公報

特許文献6：国際公開第WO2002/12370号

特許文献7：米国公開特許2003/23006号公報

特許文献8：英国特許第EP0401690号明細書

特許文献9：特開平11-012354号公報

特許文献10：米国特許第3440217号明細書

特許文献11：特公昭50-6520号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0014] ポリフェニレンエーテルは粉体で得られるものが多く、その取扱性が問題となる場合がある。特にポリフェニレンエーテル粉体を溶剤に溶解する際の、溶剤溶解性が問題となることが多い。ポリフェニレンエーテル粉体の溶剤溶解性は、そのゆるみ見かけ比重により大きく左右される。一般的に、ゆるみ見かけ比重が低いポリフェニレンエーテル粉体は、粒子形状がポーラスであることから溶剤が粒子中に浸透しやすく、溶剤溶解性が良好であることが知られている。

しかしながら、ゆるみ見かけ比重が低いポリフェニレンエーテル粉体は、溶剤への溶解時等の容器への注入時に、ゆるめ見かけ比重が低いために、効率よく投入することが困難という問題を有している。更に、ゆるめ見かけ比重が低いポリフェニレンエーテル粉体は、輸送時の運搬性など取扱性に劣るということは周知の事実である。

一方、ポリフェニレンエーテル粉体の溶剤溶解性は、その分子量分布にも大きく左右される。低分子量でありながら分子量分布の狭いことにより、物性面で優れた特性を有しながら、溶剤溶解性も高いポリフェニレンエーテル粉体への要求が高まっている。

[0015] しかしながら、特許文献1～8に記載のポリフェニレンエーテルは、溶剤溶解性、被覆表面の密着性及び機械的強度特性の全てを満足するものではない。また、特許文献1には、ポリフェニレンエーテルの平均分子量や分子量分布については重合方法の開示がないため不明である。さらに、特許文献2及び特許文献3の実施例では、嵩比重が最大で0.39g/ccのポリフェニレンエーテルしか得られていない。

[0016] また、ポリフェニレンエーテルにおいて、一般的に、良好な加工流動性を得るためには、分子量分布は広い方が好ましいが、物性面で優れた特性を得

るためには、分子量分布が狭い方が好ましい。そのため、近年においては、分子量分布の狭いポリフェニレンエーテルが要求されるようになってきている。

[0017] 特に、低分子量体で分子量分布が狭いポリフェニレンエーテルに高分子量のポリフェニレンエーテルが混在していると、その高分子特性が明確に現れる傾向にある。

例えば、溶剤への溶解時に速度斑や濃度斑が生じやすい傾向があるため、かかる不都合を回避する観点から、低分子量体でありながら分子量分布が狭いポリフェニレンエーテルが要求されるようになってきている。

[0018] 特許文献 9 において開示されている方法によって得られるポリフェニレンエーテルは、分子量分布が広く、近年において要求されている分子量分布の狭く、物性面で優れたポリフェニレンエーテルを得る技術として、必ずしも満足のものではない。

[0019] 特許文献 10 に開示されている方法は、要求する分子量のポリマーを得る方法としては正確性に欠けるという問題を有している。

[0020] 特許文献 11 において開示されている方法においては、生成水やアミン類が反応系内に存在し、かかる状態で反応を進めると、オリゴフェニレンエーテルの粒子が不均一に生じ、これが反応器等に付着しやすいという欠点を有している。

[0021] そこで、本発明においては、ゆるめ見かけ比重が高く取扱性が良好で、しかも溶剤溶解性が高く、また、塗装及び塗布などによる良好な被覆性を有し、さらに、被覆膜を形成した際に、機械的物性に優れるポリフェニレンエーテル粉体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

[0022] 本発明者は、上記課題に対して鋭意研究を行った結果、所定の分子量以上の成分と所定の分子量以下の成分とを特定量もった低分子量体のポリフェニレンエーテル粉体は、驚くべきことにゆるめ見かけ比重が高いほど溶剤溶解性が良好であることを見出した。

[0023] 本発明者は、これらの影響因子を詳細に検討した結果、分子量を制御し、更にゆるめ見かけ比重を制御した特定のポリフェニレンエーテル粉体が、溶剤への溶解性が良好で、取扱性に優れ、被覆膜を形成した際に高い機械的強度を有することを見出した。

更に本発明者は、上記した分子量分布の特徴とゆるめ見かけ比重を有するポリフェニレンエーテル粉体を得るためには、重合条件、精製条件及び析出条件を制御すること、粉砕すること、特に湿潤状態（ウェットケーキ状態）で粉砕することが重要なことを見出し、本発明を完成するに至った。

困みに、特許文献１～３では本願の如く湿潤状態（ウェットケーキ）で粉砕していないため、嵩比重の低い粒子しか得ることができないものと推定される。

[0024] すなわち、本発明は以下の通りである。

[0025] [１]

ゆるめ見かけ比重が０．４０以上０．８５以下であり、分子量５０，０００以上の成分を５～２０質量％の量で含み、かつ、分子量８，０００以下の成分を１２～３０質量％の量で含むポリフェニレンエーテル粉体。

[２]

還元粘度（ $\eta_{sp}/c$ ）が０．２０ｄｌ／ｇ以上０．４３ｄｌ／ｇ以下である、[１]に記載のポリフェニレンエーテル粉体。

[３]

（ａ）[１]に記載のポリフェニレンエーテル粉体と、（ｂ）ポリフェニレンエーテル粉体に対する良溶媒とを含む、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

[４]

（ｂ）良溶媒が、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、脂肪族炭化水素及びエーテルからなる群より選ばれる１種以上の溶媒である、[３]に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

[５]

(a) ポリフェニレンエーテル粉体と (b) 良溶媒との質量比 ((a) / (b)) が、5 / 95 ~ 60 / 40 である、[3] 又は [4] に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

[6]

(a) [1] に記載のポリフェニレンエーテル粉体と、(d) フィラーとを含む、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

[7]

(d) フィラーが、ガラス繊維、金属繊維、無機塩、ワラステナイト、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、シリカ及び酸化チタンからなる群より選ばれる 1 種以上のフィラーである、[6] に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

[8]

ポリフェニレンエーテルの良溶媒中、触媒の存在下で、酸素を導入しながらフェノール化合物を重合して、ポリフェニレンエーテルと良溶媒とを含む溶液 (I) を得る工程 1 と、

前記工程 1 で得られた溶液 (I) から、ポリフェニレンエーテルの濃度を 25 質量%以上 45 質量%以下に調整した溶液 (II) を得る工程 2 と、

前記工程 2 で得られた溶液 (II) をポリフェニレンエーテルの貧溶媒と混合して、ポリフェニレンエーテルを析出させてスラリーを得る工程 3 と、

前記工程 3 で得られたスラリーを固液分離し、該固液分離で得られた湿潤ポリフェニレンエーテルを粉砕する工程 4 とを含み、

前記工程 1 において、酸素の導入量がフェノール化合物 1 モル当たり 20 ~ 30 NL であり、

前記工程 3 において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度が 15 質量%以上 30 質量%以下である、  
[1] 又は [2] に記載のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法。

[9]

前記工程 3 において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー

温度を0℃以上70℃以下にする、[8]に記載のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法。

### 発明の効果

[0026] 本発明によれば、ゆるめ見かけ比重が高く取扱性が良好で、溶剤溶解性が高いポリフェニレンエーテルを得ることができる。また、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物によれば、機械的物性に優れた被覆膜を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

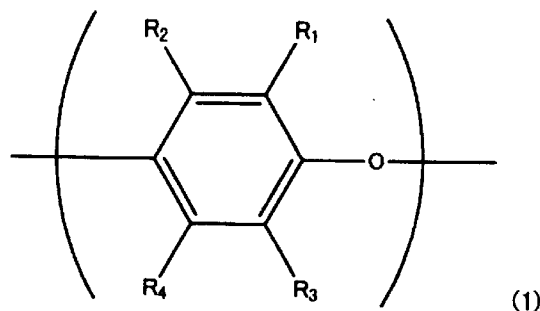
[0027] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施の形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明をこの本実施の形態にのみ限定する趣旨ではない。そして、本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0028] [ポリフェニレンエーテル粉体]

本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が0.40以上0.85以下であり、分子量50,000以上の成分を5～20質量%の量で含み、かつ、分子量8,000以下の成分を12～30質量%の量で含む。

本実施の形態に係るポリフェニレンエーテル（以下、単に「PPE」という場合がある。）粉体は、下記式（1）で表される繰返し単位構造からなるホモ重合体及び／又は共重合体の粉体であることが好ましい。

[0029] [化1]



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、炭素数 1 ～ 7 のアルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又は少なくとも 2 個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択される。

[0030] 前記式 (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、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。

[0031] 前記式 (1) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  で示される「アルキル基」は、炭素数が好ましくは 1 ～ 6、より好ましくは 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る。メチル、エチルが好ましく、メチルがより好ましい。

[0032] 前記式 (1) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  で示されるアルキル基は、置換可能な位置に、1 又は 2 以上の置換基で置換されていてもよい。

[0033] このような置換基としては、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。

[0034] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が 0.40 以上 0.85 以下である。該ゆるめ見かけ比重の下限は 0.45 以上であることがより好ましく、0.48 以上であることが更に好ましく、0.5 以上であることが特に好ましい。該ゆるめ見かけ比重の上限は、0.85 以下であることがより好ましく、0.70 以下であることが更に好ましく、0

、60以下であることが特に好ましい。

[0035] ポリフェニレンエーテル粉体のゆるめ見かけ比重が0.85以下であれば、溶剤に溶解する際にポリフェニレンエーテル粉体が溶剤で膨潤して溶剤中に沈み込んでしまうことなく、ポリフェニレンエーテル粉体を均一に分散させることが可能であり、溶剤への溶解性に優れる。

また、ポリフェニレンエーテル粉体のゆるめ見かけ比重が0.40以上であれば、ポリフェニレンエーテル粉体は、溶剤に溶解する際に所謂ダマ状になることがなく、溶剤中に均一に分散するため、短時間で溶剤に溶解することが可能であり、更にはポリフェニレンエーテル粉体を容器に詰め運搬する際の運搬効率、ポリフェニレンエーテル粉体を取り扱う際の計量性や取扱性に優れる。

[0036] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法において、例えば、重合条件、精製条件や析出条件を制御すること、粉砕すること、特に湿潤状態（ウェットケーキ状態）で粉砕することにより、ゆるめ見かけ比重と分子量分布とを前記範囲としたポリフェニレンエーテル粉体を得ることができる。

[0037] なお、本実施の形態において、ゆるめ見かけ比重は後述の実施例に記載の方法で測定した値である。

[0038] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体は、分子量8,000以下の成分量及び50,000以上の成分量を特定の範囲にすることで、溶剤への溶解性が良好で、高い機械的強度を有する。具体的には、溶剤への良好な溶解性の観点から、ポリフェニレンエーテル粉体全体に対して、分子量50,000以上の成分が5～20質量%であり、5～18質量%であることが好ましい。機械的特性の観点からは、ポリフェニレンエーテル粉体全体に対して、分子量8,000以下の成分が12～30質量%であり、15～30質量%であることがより好ましい。

[0039] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法において、例えば重合時間、酸素含有ガスの通気量、酸素含有ガスの通気時間、原料の追添有

無、原料の追添時間や用いる触媒量、モノマー量、溶剤組成等を制御することにより、分子量50,000以上の成分を上述の特定量に制御し、かつ、分子量8,000以下の成分を上述の特定量に制御することができる。

[0040] ポリフェニレンエーテル粉体を製造した後、例えば、分子量8,000以下のポリフェニレンエーテル粉体が30質量%を超えるか、若しくは12質量%に満たない場合、又は分子量50,000以上のポリフェニレンエーテル粉体が20質量%を超えるか、若しくは5質量%未満の場合には、下記の方法により分子量を調整できる。

[0041] 例えば、ポリフェニレンエーテル粉体を良溶媒に溶解し貧溶媒で再沈させ単離する、良溶媒と貧溶媒の混合溶媒で洗浄する等の方法が適用できる。

[0042] これらの方法は、処理温度により分子量を調整可能なため、ポリフェニレンエーテル粉体の分子量調整方法として使用できるが、低減された不要な成分がポリマー損失となり収率が低下する可能性が高い。そのため、分子量調整方法を使用せず、本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体を重合段階で製造する方法が、効率的にポリフェニレンエーテル粉体を製造するという観点から好ましい。

[0043] 従来、一般的に使用されているポリフェニレンエーテルは、分子量50,000以上の成分量が通常分子量タイプのもので40質量%前後であり、低分子量タイプと呼ばれるものでも25質量%前後である。一方、分子量8,000以下の成分量が通常分子量タイプや低分子量タイプでも3～10質量%前後である。本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体は、これらのポリフェニレンエーテルとは異なる低分子量タイプのポリフェニレンエーテル粉体である。

[0044] なお、本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の分子量に関わる情報は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置を用いた測定により得られる。具体的なゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定条件としては、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System 21（カラム：昭和電工（株）製K-805Lを2本直列、カラム温

度：40℃、溶媒：クロロホルム、溶媒流量：1.0 ml/min、サンプル濃度：ポリフェニレンエーテルの1 g/Lクロロホルム溶液）を用いて、標準ポリスチレン（標準ポリスチレンの分子量は、3,650,000、2,170,000、1,090,000、681,000、204,000、52,000、30,200、13,800、3,360、1,300、550）の検量線を作成するという、測定条件とする。

[0045] 検出部のUVの波長は、標準ポリスチレンの場合は254 nm、ポリフェニレンエーテルの場合は283 nmを、それぞれ選択できる。

[0046] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の数平均分子量（Mn）は、7,000以上15,000以下であることが好ましい。より好ましい下限は8,000以上であり、さらに好ましい下限は9,000以上である。また、より好ましい上限は14,000以下であり、さらに好ましい上限は13,000以下である。機械的特性を発揮する観点から、数平均分子量の下限は7,000以上であることが好ましく、優れた溶剤溶解性を得る観点から、数平均分子量の上限は15,000以下であることが好ましい。

[0047] 上記式（1）により表されるポリフェニレンエーテルは、以下のフェノール化合物を重合することにより製造できる。

[0048] フェノール化合物として、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romo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romo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romo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romo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。

[0049] 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-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。

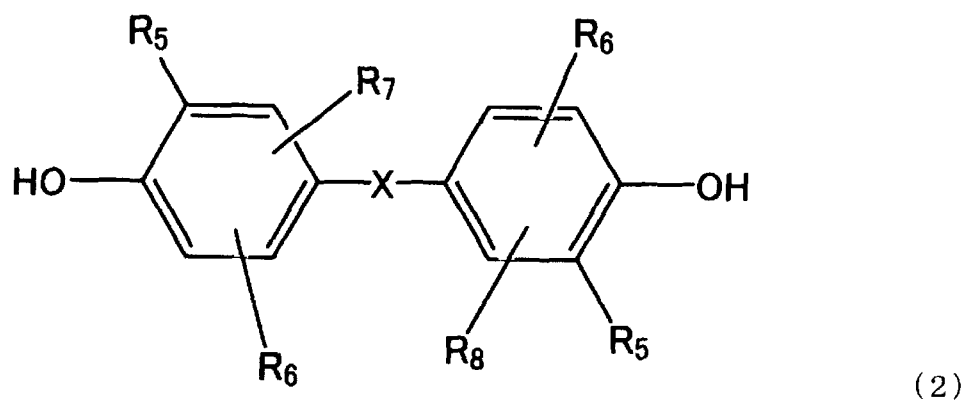
[0050] 上記フェノール化合物は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0051] 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用いる方法、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用いる方法等が挙げられる。混合比は任意に選択できる。また使用する

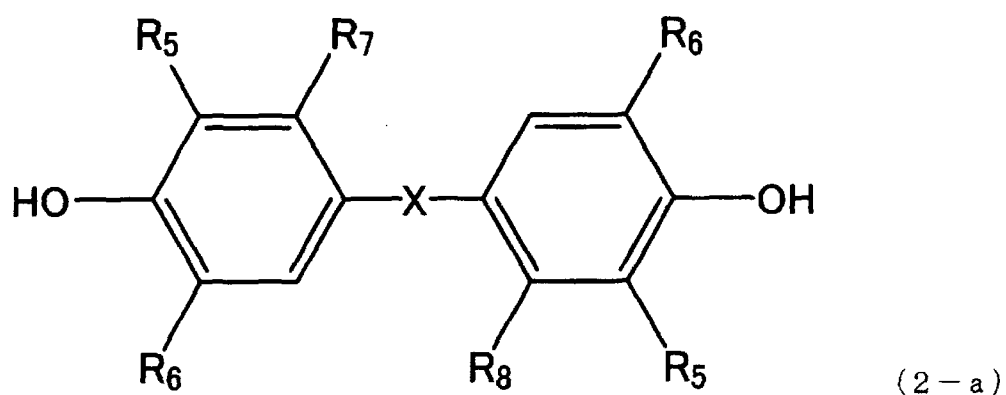
フェノール化合物の中には、製造の際の副産物として含まれている少量の *m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール等が含まれていてもよい。

[0052] 上記フェノール化合物の他に、使用する化合物の中に下記式 (2) で表される二価のフェノール化合物が含まれていてもよい。下記式 (2) で表されるような二価のフェノール化合物は対応する一価のフェノール化合物とケトン類、又はジハロゲン化脂肪族炭化水素との反応や、対応する一価のフェノール化合物同士の反応等により工業的に有利に製造できる。例えばホルムアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサン等の汎用ケトン化合物と一価のフェノール化合物との反応により得られる化合物群や、一価のフェノール化合物同士の反応により得られる化合物群がある。例えば下記一般式 (2-a)、(2-b)、(2-c) で表される化合物が挙げられる。

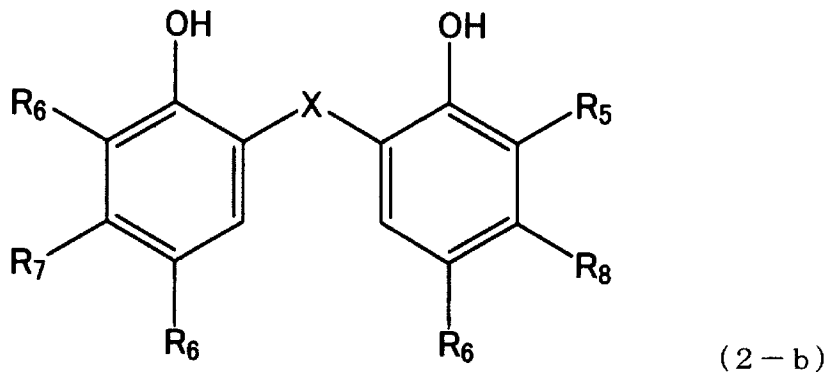
[0053] [化2]



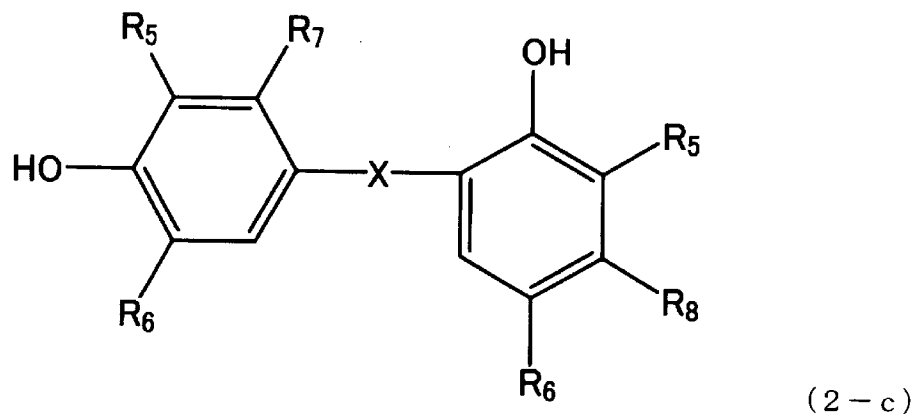
[0054] [化2-a]



[0055] [化2-b]



[0056] [化2-c]



上記式で表される代表的な化合物が、 $R_5$ 及び $R_6$ がメチル基、 $R_7$ 及び $R_8$ が水素でXが両方のアリール基を直結している化合物、 $R_5$ 及び $R_6$ がメチル基、 $R_7$ 及び $R_8$ が水素でXがメチレンである化合物、 $R_5$ 及び $R_6$ がメチル基、 $R_7$ 及び $R_8$ が水素でXがチオである化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ がメチル基、 $R_8$ が水素でXがエチレンである化合物、 $R_5$ 及び $R_6$ がメチル基、 $R_7$ 及び $R_8$ が水素でXがイソプロピリデンである化合物、 $R_5$ 及び $R_6$ がメチル基、 $R_7$ 及び $R_8$ が水素でXがシクロヘキシリデンである化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ がメチル基、 $R_8$ が水素でXが両方のアリール基を直結している化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ がメチル基、 $R_8$ が水素でXがメチレンである化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ がメチル基、 $R_8$ が水素でXがエチレンである化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ がメチル基、 $R_8$ が水素でXがチオである化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ がメチル基、 $R_8$ が水素でXがイソプロピリデンである化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ がメチル基でXがメチレン

である化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ がメチル基で $X$ がエチレンである化合物、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ がメチル基で $X$ がイソプロピリデンである化合物等であるが、これらの例に限定されない。

[0057] さらに上記フェノール化合物の他に、多価フェノール化合物を共存させることが可能である。多価フェノール化合物として、例えば、分子内に3個以上9個未満のフェノール性水酸基を有し、その内の少なくとも1個のフェノール性水酸基の2, 6位にアルキル基又はアルキレン基を有する化合物が挙げられる。多価フェノール化合物の一例として、以下に列挙する。4,4'-[ (3-ヒドロキシフェニル) メチレン]ビス (2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[ (3-ヒドロキシフェニル) メチレン]ビス (2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[ (4-ヒドロキシフェニル) メチレン]ビス (2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[ (4-ヒドロキシフェニル) メチレン]ビス (2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[ (2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル) メチレン]ビス (2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[ (4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル) メチレン]ビス (2,3,6-トリメチルエチルフェノール)、4,4'-[ (3,4-ジヒドロキシフェニル) メチレン]ビス (2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[ (3,4-ジヒドロキシフェニル) メチレン]ビス (2,3,6-トリメチルフェノール)、2,2'-[ (4-ヒドロキシフェニル) メチレン]ビス (3,5,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[4-(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシリデン] ビス (2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[ (2-ヒドロキシフェニル) メチレン]-ビス (2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) -1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス (2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル) -1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス (2,6-ジメチルフェノール)、2,6-ビス [ (4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) エチル] -4-メチルフェノール、2,6-ビス [ (4-ヒドロキシ-2,3,6-トリメチルフェニル) メチル] -4-メチルフェノール、2,6-ビス [ (4-ヒドロキシ-3,5,6-トリメチルフェニル) メチル] -4-エチルフェノール、2,4-ビス [ (4-ヒドロキシ-3-メチル

エニル) メチル] -6-メチルフェノール、2,6-ビス [(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メチル] -4-メチルフェノール、2,4-ビス [(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル) メチル] -6-メチルフェノール、2,4-ビス [(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メチル] -6-シクロヘキシルフェノール、2,4-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル] -6-シクロヘキシルフェノール、2,4-ビス [(4-ヒドロキシ-2,3,6-トリメチルフェニル) メチル] -6-シクロヘキシルフェノール、3,6-ビス [(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) メチル] -1,2-ベンゼンジオール、4,6-ビス [(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) メチル] -1,3-ベンゼンジオール、2,4,6-トリス [(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) メチル] -1,3-ベンゼンジオール、2,4,6-トリス [(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) メチル] -1,3-ベンゼンジオール、2,2' -メチレンビス[6- [(4/2-ヒドロキシ-2,5/3,6-ジメチルフェニル) メチル] -4-メチルフェノール]、2,2' -メチレンビス[6- [(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) メチル] -4-メチルフェノール]、2,2' -メチレンビス[6- [(4/2-ヒドロキシ-2,3,5/3,4,6-トリメチルフェニル) メチル] -4-メチルフェノール]、2,2' -メチレンビス[6- [(4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル) メチル] -4-メチルフェノール]、4,4' -メチレンビス[2- [(2,4-ジヒドロキシフェニル) メチル] -6-メチルフェノール]、4,4' -メチレンビス[2- [(2,4-ジヒドロキシフェニル) メチル] -3,6-ジメチルフェノール]、4,4' -メチレンビス[2- [(2,4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル) メチル] -3,6-ジメチルフェノール]、4,4' -メチレンビス[2- [(2,3,4-トリヒドロキシフェニル) メチル] -3,6-ジメチルフェノール]、6,6' -メチレンビス[4- [(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) メチル] -1,2,3-ベンゼントリオール]、4,4' -シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6- [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル] フェノール]、4,4' -シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6- [(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) メチル] フェノール]、4,4' -シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6- [(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール]、4,

4'-シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6-[ (2,3,4-トリヒドロキシフェニル) メチル] フェノール]、4,4',4'',4''' - (1,2-エタンジイリデン) テトラキス (2,6-ジメチルフェノール) 、4,4',4'',4''' - (1,4-フェニレンジメチリデン) テトラキス (2,6-ジメチルフェノール) 、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。フェノール性水酸基の数は3個以上であれば特に制限はないが、数が多くなると重合の制御が困難になり、溶剤溶解性に優れたポリフェニレンエーテル粉体を得にくくなる可能性があるため、好ましくは3～6個、さらに好ましくは3～4個であり、また、2,6位のアルキル基又はアルキレン基としてはメチル基が好ましい。最も好ましい多価フェノール化合物は、4,4' -[ (4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2,6-ジメチルフェノール) 、4,4' -[ (3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2,6-ジメチルフェノール) 、4,4' -[ (4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2,3,6-トリメチルフェノール) 、4,4' -[ (3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2,3,6-トリメチルフェノール) 、4,4',4'',4''' - (1,4-フェニレンジメチリデン) テトラキス (2,6-ジメチルフェノール) である。

[0058] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の還元粘度 (0.5 dl/g クロロホルム溶液、30℃測定) は、優れた溶解性、優れた被覆性及び機械的特性の観点から、0.20～0.43 dl/g の範囲が好ましく、0.23～0.40 dl/g の範囲がより好ましく、0.25～0.38 dl/g の範囲がさらに好ましい。

[0059] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体としては、2種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテル粉体をブレンドしたものであってもよいが、これは従来技術にあるような分子量分布を広げる目的ではない。例えば、還元粘度0.40 dl/g 以下のポリフェニレンエーテル粉体と還元粘度0.45 dl/g 以上のポリフェニレンエーテル粉体との混合物であってもよいが、それらの混合物の還元粘度は、0.20～0.43 dl/g の範囲であることが好ましい。

[0060]     〔ポリフェニレンエーテル粉体の製造方法〕

本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体は、例えば、沈殿析出重合法又は溶液重合法の2種類の製造方法により製造できる。沈殿析出重合法とは、所定の分子量となったポリフェニレンエーテルが沈殿析出する重合形態である。沈殿析出重合法においては、ポリフェニレンエーテルの重合が進行するにつれて、溶媒組成などに応じて決まる分子量に達したものが析出し、それ以下の分子量のものは溶解した状態となる。溶媒としては、トルエン、キシレン及びエチルベンゼン等のポリフェニレンエーテルの良溶媒と、メタノール及びブタノール等の貧溶媒との混合溶媒が用いられる。析出したポリフェニレンエーテルは重合反応速度が遅くなるので、理論上、得られるポリフェニレンエーテルの分子量分布が狭くなっていく。さらに、重合途中でポリフェニレンエーテルが析出するため、系内の粘度は徐々に低下していくことから重合時のモノマー濃度（フェノール化合物濃度）を高くすることができる。また、析出したポリフェニレンエーテルをろ過することで容易に取り出すことができるので、極めて簡易な工程によりポリフェニレンエーテル粉体を得ることができる。

[0061]     一方、溶液重合法とは、ポリフェニレンエーテルの良溶媒中で重合が行われ、重合中に沈殿が析出しない重合方法である。全ポリフェニレンエーテル分子が溶解した状態にあり、分子量分布は広くなる傾向にある。溶液重合法では、後工程において、ポリフェニレンエーテルが溶解した重合液を、メタノール等のポリフェニレンエーテルの貧溶媒と混合することによって粉体状のポリフェニレンエーテルを得ることができる。

[0062]     効率良くポリフェニレンエーテル粉体を製造する観点及び特定の分子量分布をもつポリフェニレンエーテル粉体を製造する観点から、モノマー濃度は、重合液の全量を基準として、10～30質量%が好ましく、10～28質量%がより好ましく、13～25質量%が更に好ましい。前記濃度が10質量%以上であると、ポリフェニレンエーテル粉体の製造効率が高くなる。

[0063]     一方、前記濃度が30質量%以下であると、分子量を特定の値に調整する

のが容易になる傾向にある。この理由について本発明者は以下のように推定している。前記濃度が30質量%以下の場合、重合終結時の液粘度が高くなるのを抑えることが出来、均一な攪拌が容易となる。そのため、不均一な反応が起こることがなく、予想外の分子量のポリフェニレンエーテル粉体が得られる場合が少ない。その結果、本実施の形態の、特定の分子量をもつポリフェニレンエーテル粉体を効率よく製造することが容易になると考えられる。

[0064] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の重合工程においては、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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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5 N m L /分以上が好ましく、10 N m L /分以上がさらに好ましい。

[0068] ポリフェニレンエーテルの重合反応系には、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。

[0069] 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、A l i q u a t 3 3 6やC a p R i q u a t（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。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。

[0070] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造に用いる触媒としては

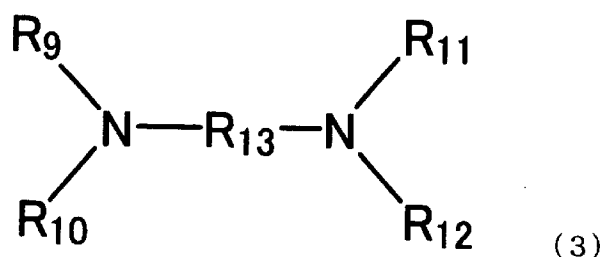
、一般的にポリフェニレンエーテルの製造に用いられる公知の触媒系が使用できる。

[0071] 例えば、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。

[0072] 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若しくは更なるアミンを加えてもよい。

[0073] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造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。

[0074] [化3]



上記式（3）中、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 及び $\text{R}_{12}$ 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。 $\text{R}_{13}$ 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。

[0075] 触媒成分を構成する銅化合物としては、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。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。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。

[0076] 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。

[0077] 例えば、酸化第一銅とハロゲン化合物（例えば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。これらの銅化合物は、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よい。

[0078] 触媒成分を構成する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。

[0079] これらのハロゲン化合物は、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よい。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 上記式(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-*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。

[0083] 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 ( $R_{13}$ ) の炭素数が2又は3のものである。

[0084] 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。

[0085] 重合触媒を構成するその他の成分について説明する。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

- [0089] これらの第3級モノアミンは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。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。
- [0090] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造において、3級モノアミン化合物は通常使用される全量を全て反応系内に初期から加える必要はない。即ち、その内の一部を途中で加えてもよいし、その一部を重合開始から逐次加えてもよい。また、重合の開始と同時にフェノール化合物又はフェノール化合物の溶液に加え、これと共に加えてもよい。
- [0091] 2級モノアミン化合物としては、第2級脂肪族アミンが挙げられる。
- [0092] 第2級脂肪族アミンとして、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。
- [0093] 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、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。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。
- [0094] 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方法が挙げられる。

- [0095] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法は、ポリフェニレンエーテルの良溶媒中、触媒の存在下で、酸素を導入しながらフェノール化合物を重合して、ポリフェニレンエーテルと良溶媒とを含む溶液（I）を得る工程 1 と、前記工程 1 で得られた溶液（I）から、ポリフェニレンエーテルの濃度を 25 質量%以上 45 質量%以下に調整した溶液（II）を得る工程 2 と、前記工程 2 で得られた溶液（II）をポリフェニレンエーテルの貧溶媒と混合して、ポリフェニレンエーテルを析出させてスラリーを得る工程 3 と、

前記工程 3 で得られたスラリーを固液分離し、該固液分離で得られた湿潤ポリフェニレンエーテルを粉砕する工程 4 とを含み、前記工程 1 において、酸素の導入量がフェノール化合物 1 モル当たり 20～30 NL であり、前記工程 3 において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度が 15 質量%以上 30 質量%以下であることが好ましい。また、本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法は、前記工程 3 において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー温度を 0℃以上 70℃以下にすることがより好ましい。

- [0096] 溶液重合法においては、例えば、上記方法により触媒を失活させた後、ポリフェニレンエーテルと良溶媒とを含む溶液（I）を良溶媒の沸点以上の温度に加熱することにより、溶液（I）中のポリフェニレンエーテルの濃度（以下「濃縮度」と記載することもある）を上げることができる。濃縮度下限の好ましい範囲は 25 質量%以上であり、より好ましくは 30 質量%以上であり、更に好ましくは 35 質量%以上である。また、濃縮度上限の好ましい範囲は 45 質量%以下であり、より好ましくは 43 質量%以下であり、更に好ましくは 40 質量%以下である。

前記濃縮度の調整方法としては、溶液（I）を良溶媒の沸点以上の温度に加熱して良溶媒を除去する方法や、溶液（I）にポリフェニレンエーテルを添加する方法などが挙げられる。中でも溶液（I）を良溶媒の沸点以上の温度に加

熱して良溶媒を除去する方法が好ましい。

[0097] ポリフェニレンエーテルの濃縮度が25質量%以上の場合には、工程3のポリフェニレンエーテル析出時において、良溶媒濃度が高くなりやすく、大量の貧溶媒を必要としないので効率的である。また、このような条件で析出させたポリフェニレンエーテルは、固液分離後の乾燥の際に良溶媒がポリフェニレンエーテル粒子中より抜けてポーラスな状態となることが起こりにくく、ゆるめ見かけ比重が高くなる。

ポリフェニレンエーテルの濃縮度が45質量%以下の場合には、液粘性が高くなりやすく、安定した運転が可能になる。

前記工程1において、酸素の導入量はフェノール化合物1モル当たり20～30NLであることが好ましい。

前記工程1において導入する酸素としては、上述したとおり純酸素の他、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。酸素と他のガスとの混合ガスの場合、上記酸素の導入量は、純酸素に換算した値とする。

[0098] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法は、前記工程2で得られた溶液(II)をポリフェニレンエーテルの貧溶媒と混合して、ポリフェニレンエーテルを析出させてスラリーを得る工程3を含み、前記工程3において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度が15質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

所定の濃縮度まで濃縮したポリフェニレンエーテルと良溶媒とを含む溶液(II)を、メタノール等のポリフェニレンエーテルの貧溶媒と混合することによって粉体状のポリフェニレンエーテルが得られる。この際、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度下限は15質量%であることが好ましく、より好ましくは18質量%であり、更に好ましくは20質量%であり、特に好ましくは21質量%である。また、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度上限は

30質量%であることが好ましく、より好ましくは25質量%であり、更に好ましくは24質量%であり、特に好ましくは23質量%である。

[0099] ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度が15質量%以上の場合、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリーの固液比率が薄過ぎず、微粉率が少なくなり、乾燥後のポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重は高くなる。また、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度が30質量%以下の場合、ポリフェニレンエーテル析出工程でのポリマーの流動性が良好であり、良溶媒をポリフェニレンエーテル粒子中に抱き込む現象が起こりにくい。よって、スラリーを固液分離後、固形部を乾燥する際、良溶媒がポリフェニレンエーテル粒子中から抜けることが起こりにくいため、乾燥後のポリフェニレンエーテル粉体は、ポーラスな状態となりにくく、ゆるめ見かけ比重が高くなる。

[0100] また、本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法は、前記工程3において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー温度を0℃以上70℃以下にすることが好ましい。ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー温度下限は、0℃であることが好ましく、より好ましくは20℃であり、更に好ましくは40℃である。ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー温度上限は、70℃が好ましく、より好ましくは65℃であり、更に好ましくは60℃である。

ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー温度が0℃以上であると、溶液(II)とポリフェニレンエーテルの貧溶媒とが混合した瞬間に、ポリフェニレンエーテルが析出固化する現象が起こりにくいため、得られるポリフェニレンエーテル粉体は、粒子の形状が不定形になりにくく、ゆるめ見かけ比重が高くなる。また、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー温度が70℃以下であると、ポリマーが良溶媒で膨潤するのを抑止する傾向にあり、スラリーを固液分離後、固形部を乾燥する際、良溶媒がポリフェニレンエーテル粒子中から抜けることが起こりにくいため、乾燥後のポリフェニレンエーテ

ル粉体は、ポーラスな状態となりにくく、ゆるめ見かけ比重が高くなる。

[0101] ポリフェニレンエーテルの貧溶媒としては、ポリフェニレンエーテルを溶解しない溶媒であれば特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；水等が挙げられる。また、これらより選ばれる2種以上の混合物であってもよい。

[0102] 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貧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。

[0103] 沈殿析出重合法又は溶液重合法で得られたスラリーは固液分離機により、ウェットケーキと濾液とに分離することができる。固液分離機は、特に限定されるものではないが、遠心分離機（振動型、スクリュウ型、デカンタ型、バスケット型など）や真空濾過機（ドラム型フィルター、ベルトフィルター、ロータリーバキュームフィルター、ヤングフィルター、ヌッチェなど）やフィルタープレス、ロールプレスを用いることが可能である。

[0104] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法において、前記工程3で得られたスラリーを固液分離し、該固液分離で得られた湿潤ポリフェニレンエーテルを粉砕する工程4とを含むことが好ましい。前記湿潤ポリフェニレンエーテル（例えば、ウェットケーキ）を粉砕することにより、ゆるめ見かけ比重を前記範囲としたポリフェニレンエーテル粉体を得ることができる。本実施の形態のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法において、粉砕は特に制限されるわけではないが、ジョークラッシャー、コーンクラッシャー、ハンマーミル、フェザーミル、ボールミル、高速回転ミル、ジェットミルなどを使用することが可能である。

[0105] 次いで、各種乾燥機を用いて、前記湿潤ポリフェニレンエーテル（例えば、ウェットケーキ）を乾燥処理することにより、ポリフェニレンエーテル粉体として回収できる。乾燥装置としては、特に制限されるものではないが、

連続式乾燥機（パドルドライヤー、インクラインドディスクドライヤー、スチームチューブドライヤー、CDドライヤーなど）やバッチ式乾燥機（タンブラー、真空乾燥機、ナウターミキサー、リボコーン型乾燥機など）を使用することができる。

[0106] 乾燥工程は混合機を併用することが好ましく、攪拌式、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。

[0107] 乾燥温度は、60℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、120℃以上がさらに好ましく、140℃以上がさらに好ましく、150℃以上が特に好ましい。

[0108] ポリフェニレンエーテルの乾燥を60℃以上の温度で行うと、ポリフェニレンエーテル中の芳香族炭化水素の含有量を効率よく1.5質量%未満に抑制できる。

[0109] ポリフェニレンエーテル粉体を高効率で得るためには、乾燥温度を上昇させる方法、前記湿潤ポリフェニレンエーテル（例えば、ウェットケーキ）を乾燥雰囲気中の気体と接触させる方法、乾燥雰囲気中で真空度を上昇させる方法、乾燥中に攪拌を行う方法等が有効であり、これらを組み合わせた乾燥方法が可能であるが、特に、乾燥温度を上昇させて、前記湿潤ポリフェニレンエーテル（例えば、ウェットケーキ）を乾燥雰囲気中の気体と接触させる方法が製造効率の観点から好ましい。

[0110] [ポリフェニレンエーテル樹脂組成物]

本実施の形態に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物（A）は、上述した（a）ポリフェニレンエーテル粉体と、（b）ポリフェニレンエーテル粉体に対する良溶媒とを含む。

[0111] （b）ポリフェニレンエーテル粉体に対する良溶媒は、ポリ（2,6-ジメチルフェニレン）エーテルを溶解させることができる溶媒（以下「（b）良溶媒」ともいう）である。

[0112] （b）良溶媒は、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、脂肪族炭化水素及びエーテルからなる群より選ばれる1種以上の溶媒である

ことが好ましい。

[0113] (b) 良溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン（オー、*m*、*p*の各異性体を含む）、エチルベンゼン、スチレン等の芳香族炭化水素；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、その他の(b)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；酢酸エチル、ギ酸エチル等のエステル；テトラヒドロラン、ジエチルエーテル等のエーテル；ジメチルスルホキシドが挙げられる。

[0114] 上記各種(b)良溶媒は、1種を単独で用いられても、2種以上を組み合わせて用いられてもよい。これらの中でも好ましい(b)良溶媒としては、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；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が挙げられる。(b)良溶媒に溶解後のポリフエニルエーテル樹脂組成物中に占める、ポリフエニルエーテルの濃度は、塗布及び塗装等による被覆時の肉持ち性の観点から5質量%以上60質量%以下であることが好ましく、10質量%以上60質量%以下であることが好ましい。すなわち、(a)ポリフエニルエーテル粉末と(b)良溶媒との質量比((a)/(b))は、5/95~60/40であることが好ましく、10/90~60/40であることが好ましい。

[0115] また、別の実施態様として、本実施の形態のポリフエニルエーテル樹脂組成物(B)は、上述した(a)ポリフエニルエーテル粉末と、(d)フイラーを含む。本実施の形態のポリフエニルエーテル樹脂組成物(B)は、例えば押出機などを用いて上記した(a)成分及び(d)成分を熔融混練することなどで得られる。上記(d)フイラーの含有量は(a)成分に対して1~60質量%の量が好ましく、より好ましくは5~55質量%であり

、更に好ましくは5～50質量%である。

[0116] (d) フィラーとは、上記した(a)成分及び(a)成分を含む樹脂組成物に対して数多くの機能を与える成分であり、例えば、剛性の付与、耐熱性の付与、熱伝導性の付与、導電性の付与、成形収縮率の改善、線膨張率の改善などその目的に応じて選択することができる。

[0117] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物(B)のペレットは、(a)ポリフェニレンエーテル粉体と(d)フィラーとを押出機などで熔融混練することにより得ることができる。該ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(B)のペレットを成形した成形片は、例えばアルカリ水溶液に浸漬した前後でも引張り強さ等の機械的物性の低下が少ない。本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物(B)は、耐アルカリ性という点でも、従来にない性能を有している。

[0118] (d) フィラーとしては、例えば、無機塩、ガラス繊維(ガラス長繊維、チョップドストランドガラス繊維)、セルロース、ガラスフレーク、ガラスビーズ、カーボン長繊維、チョップドストランドカーボン繊維、ウスカ、マイカ、クレイ、タルク、カオリン、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム及びその繊維、シリカ、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、フライアッシュ(石炭灰)、チタン酸カリウム、ワラステナイト、熱伝導性物質(グラファイト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナ、酸化ベリリウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、硝酸アルミニウム、硫酸バリウムなど)、導電性金属繊維、導電性金属フレーク、導電性を示すカーボンブラック、導電性を示すカーボンファイバー、カーボンナノチューブ、金属単体、及び2種類以上の金属単体からなる合金からなる群の中から選ばれる少なくとも1種を選択して用いることができる。好ましくは、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、無機塩、ワラステナイト、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタンなどが挙げられる。より好ましくは、ガラス繊維、金属繊維、無機塩、ワラステナイト、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、シリカ及び酸化チタンからなる群より選ばれる1種以上のフィラ

ーである。

これらのフィラーは、さらにシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、脂肪族カルボン酸、脂肪族金属塩等の表面処理剤で処理した物や、インターカレーション法によりアンモニウム塩等による有機化処理した物や、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂をバインダーとして処理した物でも構わない。

[0119] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（B）中には、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（g）や熱可塑性エラストマー（h）を加えることがより好ましい。

[0120] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（B）は、上記した各成分を用いて溶融混練することで得られるが、溶融混練温度としては260～370℃の範囲内が好ましく、260～360℃の範囲内がより好ましく、260～350℃の範囲が更に好ましい。本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（B）を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダー、バンバリミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましい。

[0121] また、本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（A）又は（B）においては、ポリフェニレンエーテルの安定化のために公知の各種安定剤（c）も好適に使用することができる。（c）安定剤としては、例えば、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の金属系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤、リン酸エステル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等の有機安定剤が挙げられる。

[0122] （c）安定剤の好ましい配合量は、（a）ポリフェニレンエーテル粉体100質量部に対して0.001質量部以上、5質量部未満であることが好ましく、0.010質量部以上、3質量部未満であることがより好ましい。安定剤の中でも特に好ましいのは、分子内にイオウ元素と水酸基とを同時に有する酸化防止剤である。具体的な商品名としては、チバススペシャルティーケミカルズ社から入手可能な、Irganox 1520、若しくはIrgan

o x 1 7 2 6 が挙げられる。これらの安定剤は上記配合量で用いると、酸化反応による P P E の変色等を未然に防止する観点から極めて有効である。

[0123] さらに、本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（A）又は（B）中には、従来既知の熱可塑性樹脂（e）及び熱硬化性樹脂（f）を、（a）成分に対して 0.01～60 質量%の量、より好ましくは 1～57 質量%の量、更に好ましくは 5～55 質量%の量、最も好ましくは 5～50 質量%の量で含んでいてもよい。（e）熱可塑性樹脂及び（f）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、ポリテトラフルオロエチレン、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。

[0124] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（A）又は（B）に配合することのできるその他の成分としては、例えば、離型剤、加工助剤、難燃剤、ドリップ防止剤、造核剤、UV 遮断剤、染料、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、発泡剤などの添加剤を挙げることができる。これらの添加剤は当技術分野で公知の物であれば使用でき、添加剤の配合量の下限值は（a）成分 100 質量部に対して、0.01 質量部以上であり、より好ましくは、0.05 質量部以上、更に好ましくは、0.1 質量部以上である。当該添加剤の配合量の上限としては、（a）成分 100 質量部に対して、10 質量部以下であり、より好ましくは 5 質量部以下、更に好ましくは 3 質量部以下である。ただし、難燃剤の場合は、配合量の上限值は（a）成分 100 質量部に対して、好ましくは 100 質量部以下であり、より好ましくは 70 質量部以下、更に好ましくは 50 質量部以下である。かかる難燃剤としては、有機リ

ン酸エステル系化合物、ホスフィン酸金属塩、水酸化マグネシウム、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤、メラミン系難燃剤、トリアジン系難燃剤、芳香族ハロゲン系難燃剤、シリコン系難燃剤及びフッ素系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を選択して用いることができる。

[0125] 本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（A）は、上記した各成分を用いて種々の方法により、各種表面を塗装により被覆することができる。例えば、本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物（A）を用いて、無機粒子、金属シート、金属板、金属顔料粒子などの表面を被覆することができる。

[0126] 塗装方法としては、例えば、上記各成分を、刷毛塗装、手動ローラー塗装、バーコーター塗装、スピンコーター塗装、フィラーコーター塗装、グラビアコーター塗装、ブレードコーター塗装、ナイフコーター塗装、エアナイフコーター塗装、ダイコーター塗装、含浸コーター塗装、ロータリースクリーンコーター塗装、ホットメルトコーター塗装、ロールコーター塗装、真空塗装、フローコーター塗装、スピンドル塗装、電着塗装、スプレー塗装、キャスト塗装等により、塗装する方法が挙げられる。また塗装面が粒子状のものである場合は、例えば金属微粒子などの無機微粒子、顔料微粒子を被覆する場合、樹脂組成物と共に、ヘンシェルミキサー、ミルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ロックミキサー、レオニーダー、スピーードニーダー、V型混合機、W型混合機、パドルミキサー、ナウターミキサー等のミキサー類にいで混合する方法が挙げられる。この際、被覆面の乾燥温度としては特に限定されるものではないが、通常室温～350℃の範囲から任意に選ぶことができる。

## 実施例

[0127] 以下、本実施の形態について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本実施の形態の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

先ず、実施例及び比較例に適用した、物性及び特性等の測定方法を下記に示す。

[0128] (1) 分子量 8,000 以下の成分及び分子量 50,000 以上の成分の定量、並びに数平均分子量 ( $M_n$ ) の測定

測定装置として、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 System 21 を用い、標準ポリスチレンにより検量線を作成し、この検量線を利用して測定を行った。

標準ポリスチレンの分子量は、3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550 のものを用いた。

カラムは、昭和電工 (株) 製 K-805 L を 2 本直列につないだものを使用した。

溶媒は、クロロホルムを使用し、溶媒の流量は 1.0 mL/min、カラムの温度は 40°C として測定した。

測定用試料としては、ポリフェニレンエーテル粉体の 1 g/L クロロホルム溶液を作製して用いた。

検出部の UV の波長は、標準ポリスチレンの場合は 254 nm、ポリフェニレンエーテルの場合は 283 nm とした。

[0129] (2) ゆるめ見かけ比重の測定

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 TYPE P-T-E) により、その操作マニュアルに従って測定した。具体的には、以下の (2-1) ~ (2-7) のとおり測定した。

(2-1) ケーシング前面の 2 個のピンに固定シュートをはめ、振動台に、バイブロシュート、スペースリング、フルイ (目開き 710  $\mu$ m)、フルイオサエ、オサエバーの順で取り付け、各々をノブナットで固定した。

(2-2) 矩形バットを固定シュートの真下に置き、テーブル・カップベースの凹みに、ゆるみ見かけ比重測定用カップ (以下、単に「カップ」とも記す。) を置いた。この際、カップと固定シュートとの中心をあわせた (カップ空重量は事前に秤量した)。

(2-3) スコップを用いて測定用の粉体を適当量フルイの上に静かに入れ

た。

(2-4) 振動・タッピング切替スイッチをVIB. にセットした。タイマーは右側一杯にセットし、レオスタットの電圧が0になっていることを確認し、スタートボタンを押した。

(2-5) レオスタットの電圧を徐々に上げ粉体をカップに流出させた。カップに粉体が山盛りになるまでの時間が20～30秒位になるように、レオスタットの電圧を調整した。カップに粉体が山盛りに充填されたらレオスタットの電圧を0にして振動を停止した。

(2-6) ブレードを垂直に立ててカップに山盛りに充填された粉体の側面をすり切って、カップ内の粉体の重量(粉体重量)を秤量した。

(2-7) カップの内容量は100ccなので、粉体重量÷100の計算でゆるみ見かけ比重を算出し、記録した。

[0130] (3) 溶剤溶解性の評価

5Lのポリプロピレン製広口瓶に、トルエンを2kg仕込み、ポリフェニレンエーテル粉体1kgを投入後、さらにトルエン2kg投入し、瓶の蓋を閉めた。その後、当該瓶を15回上下に振り攪拌した後、ダブルアクションラボシェイカー(アズワン製)に設置し攪拌を1時間行った。温度は50℃にした。1時間後目視にて溶剤への溶解性を確認し、ポリフェニレンエーテル粉体が、完全溶解している場合は○、少量残っている場合は△、多量に残っている場合を×とした。

[0131] (4) 塗装による被覆後のポリフェニレンエーテル特性の評価

ポリフェニレンエーテル粉体10gをトルエン40gに混合し、完全に溶解させた液を150mm×200mm×0.2mmのアルミ板に展開し、バーコーターにより均一に被覆した。当該被覆したアルミ板を、70℃に設定したホットプレートに載せ、トルエンの匂いが消えたのを確認し、室温に戻した。

ついで、ポリフェニレンエーテルの膜で被覆されたアルミ板の4隅をクランプで固定し、アルミ板から60cmの高さから、アルミ板の中心に向かっ

て直径 10 mm のスチールボールを落下させた際、膜が割れる、或いはヒビが入ったものは×、割れやヒビが確認されなかったものは○とした。割れやヒビがない場合、被覆膜の機械的特性が高いことを示す。

[0132] (5) 耐アルカリ性の評価

ポリフェニレンエーテル粉体とフィラーとを含む組成物を用い、ISO 527 に準じて、成形品を作成し、23℃、50%RH 条件で、引張り強さを評価した。その際、成形品を苛性ソーダ 10 質量%水溶液に 100 hr 浸漬し、浸漬前後での引張り強さの保持率を評価した。

[0133] <実施例 1～5>

重合槽底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフルを備え、重合槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた 40 リットルのジャケット付き重合槽に、0.5 L/分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、表 1 に示す量の酸化第二銅、4.7 質量%臭化水素水溶液、ジブチルエチレンジアミン、ジブチルアミン、ブチルジメチルアミン、トルエン、及び 2,6-ジメチルフェノールを入れ、均一溶液となり、かつ重合槽の内温が 25℃になるまで攪拌した。

次に、表 1 に示した速度及び通気時間で乾燥空気をスパージャーより重合槽へ導入し、重合混合物を得た。実施例 2～4 では、表 1 に示した速度で乾燥空気をスパージャーより重合槽へ導入したと同時に、プランジャーポンプにより表 1 に示すトルエン、2,6-ジメチルフェノール、及びブチルジメチルアミンからなる溶液を表 1 に示す追添時間をかけて重合槽に添加した。

なお、重合終結時の内温が 40℃になるようコントロールした。重合終結時の重合混合物は溶液状態であった。

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 10 kg 添加した。70℃で 150 分間、重合混合物を攪拌し、その後 20 分静置し、液-液分離により有機相と水相とを分離した。該有機相は、ポリフェニレンエーテルとトルエン（沸点：110.6℃）とを含んでいた。

得られた有機相を120℃に加熱し、有機相中のポリフェニレンエーテル（PPE）濃度が36質量%になるまでトルエン蒸気を系外へ抜出した。

得られた有機相を室温まで冷却した後、メタノールを加えてポリフェニレンエーテルが析出したスラリーを作成した。その際、スラリー温度は55℃であり、スラリー中のポリフェニレンエーテル（PPE）濃度は21質量%であった。その後、前記スラリーを、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加え、再度濾過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。

ついで、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）に投入し粉碎後、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。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法により各測定を行った。結果を表1に併せて示す。

[0134] <実施例6>

湿潤ポリフェニレンエーテルを粉碎する際のフェザミル（ホソカワミクロン社製FM-1S）にセットする丸穴メッシュを、8mmの丸穴メッシュとした以外は、実施例1と同様に乾燥状態のポリフェニレンエーテル粉体を得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法により各測定を行った。結果を表1に併せて示す。

[0135] <実施例7>

湿潤ポリフェニレンエーテルを粉碎する際のフェザミル（ホソカワミクロン社製FM-1S）にセットする丸穴メッシュを、11mmの丸穴メッシュとした以外は、実施例1と同様に乾燥状態のポリフェニレンエーテル粉体を得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法により各測定を行った。結果を表1に併せて示す。

[0136]

[表1]

| 初期仕込         | 実施例1                             |          |        |        |        |        |        |
|--------------|----------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
|              | 酸化第二銅                            | [g]      | 4.57   | 4.02   | 4.57   | 4.57   | 4.57   |
| 追液           | 4.7質量%臭化水素水溶液                    | [g]      | 24.18  | 29.876 | 24.18  | 24.18  | 24.18  |
|              | ジ- <i>n</i> -ブチルエチレンジアミン         | [g]      | 11     | 9.684  | 11     | 11     | 11     |
|              | ジ- <i>n</i> -ブチルアミン              | [g]      | 62.72  | 46.88  | 62.72  | 62.72  | 62.72  |
|              | ブチルジメチルアミン                       | [g]      | 149.92 | 122.28 | 128.14 | 149.92 | 149.92 |
|              | トルエン                             | [Kg]     | 20.65  | 17.53  | 17.53  | 20.65  | 20.65  |
|              | 2,6-ジメチルフェノール                    | [Kg]     | 3.12   | 1.5    | 1.5    | 3.12   | 3.12   |
|              | 乾燥空気 導入速度                        | [NL/min] | 32.8   | 32.8   | 32.8   | 32.8   | 32.8   |
|              | 乾燥空気 通気時間                        | [min]    | 86     | 86     | 87     | 95     | 86     |
|              | トルエン                             | [Kg]     | 0      | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 0      |
|              | 2,6-ジメチルフェノール                    | [Kg]     | 0      | 1.62   | 1.62   | 0      | 0      |
| 析出条件         | ブチルジメチルアミン                       | [g]      | 0      | 0      | 21.56  | 128.43 | 0      |
|              | 追添時間                             | [min]    | —      | 30     | 30     | 30     | —      |
|              | 2,6-ジメチルフェノール1mol当たり<br>の純酸素の導入量 | [NL]     | 23     | 23     | 23     | 29     | 23     |
|              | 有機相中のPPE濃度                       | [質量%]    | 36     | 36     | 36     | 36     | 36     |
|              | スラリー温度                           | [°C]     | 55     | 55     | 55     | 55     | 55     |
|              | スラリー中のPPE濃度                      | [質量%]    | 21     | 21     | 21     | 21     | 21     |
|              | フェザーミル丸穴メッシュ径                    | [mm]     | 10     | 10     | 10     | 10     | 11     |
|              | 分子量50,000以上                      | [質量%]    | 12     | 12     | 8      | 12     | 12     |
|              | 分子量8,000以下                       | [質量%]    | 22     | 18     | 18     | 24     | 22     |
|              | Mn                               |          | 11000  | 11500  | 11000  | 10500  | 11000  |
| 粉砕条件<br>評価結果 | 還元粘度                             | [dl/g]   | 0.34   | 0.35   | 0.34   | 0.38   | 0.34   |
|              | ゆるめ見かけ比重                         | [g/cc]   | 0.51   | 0.51   | 0.52   | 0.51   | 0.55   |
|              | 溶剤溶解性                            |          | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |
|              | 被覆膜強度                            |          | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |
|              |                                  |          | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |

実施例 1～7 で得られたポリフェニルエーテル粉体は、分子量 50,000 以上の成分が 5～20 質量%の範囲であり、分子量 8,000 以下の成分が 12～30 質量%の範囲である低分子量を有するポリフェニルエーテル粉体であり、優れた溶剤溶解性を示した。また、実施例 1～7 で得られたポリフェニルエーテル粉体を用いて、機械的強度も優れた被覆膜を形成することができた。

[0137] <実施例 8～23>

重合槽底部に酸素含有ガス導入の為にスパージャー、攪拌タービン翼及びバツフルを備え、重合槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた 40 リットルのジャケット付き重合槽に、0.5 L/分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、表 2 及び 3 に示す量の酸化第二銅、47 質量%臭化水素水溶液、ジエーテ-ブチルエチレンジアミン、ジ-ノ-ブチルアミン、ブチルジメチルアミン、トルエン、及び 2,6-ジメチルフェニルを入れ、均一溶液となり、かつ重合槽の内温が 25℃になるまで攪拌した。

次に、表 2 及び 3 に示した速度で乾燥空気をスパージャーより重合槽へ導入したと同時に、ブランチャーポンプにより表 2 及び 3 に示すトルエン、2,6-ジメチルフェニル、及びブチルジメチルアミンからなる溶液を表 2 及び 3 に示す追添時間をかけて重合槽に添加した。乾燥空気を表 2 及び 3 に示した時間通気し、重合混合物を得た。なお、重合最終時の内温が 40℃になるようコントロールした。重合最終時の重合混合物は溶液状態であった。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 10 kg 添加した。70℃で 150 分間、重合混合物を攪拌し、その後 20 分静置し、液-液分離により有機相と水相とを分離した。

該有機相は、ポリフェニルエーテルとトルエン（沸点：110.6℃）とを含んでいた。

得られた有機相を 120℃に加熱し、有機相中のポリフェニルエーテル（PPE）濃度が表 2 及び 3 に示す値になるまでトルエン蒸気を系外へ排出

し、濃縮した。

更に、濃縮した有機相にメタノールを加えてポリフェニレンエーテルが析出したスラリーを作成した。この際、スラリー温度が55℃になるようにコントロールした。スラリー中のポリフェニレンエーテル濃度（PPE濃度）を表2及び3に示した。

その後、前記スラリーを、バスケットセントル（タナベウィルテック製O-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加え、再度濾過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。

ついで、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ーミル（ホソカワミクロン社製FM-1S）に投入し粉碎後、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。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法により各測定を行った。結果を表2及び3に併せて示す。

[0138]

[表2]



[0139]

[表3]

|              |                    | 実施例16    | 実施例17  | 実施例18  | 実施例19  | 実施例20  | 実施例21  | 実施例22  | 実施例23  |
|--------------|--------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 初期仕込         | 酸化第二銅              | [g]      | 4.57   | 4.57   | 4.57   | 4.57   | 4.57   | 4.57   | 4.57   |
|              | 4.7質量%臭化水素水溶液      | [g]      | 24.18  | 24.18  | 24.18  | 24.18  | 24.18  | 24.18  | 24.18  |
|              | ジ-tert-ブチルエチレンジアミン | [g]      | 11     | 11     | 11     | 11     | 11     | 11     | 11     |
|              | ジ-n-ブチルアミン         | [g]      | 62.72  | 62.72  | 62.72  | 62.72  | 62.72  | 62.72  | 62.72  |
|              | ブチルジメチルアミン         | [g]      | 149.92 | 149.92 | 149.92 | 149.92 | 149.92 | 149.92 | 149.92 |
|              | トルエン               | [Kg]     | 20.65  | 20.65  | 20.65  | 20.65  | 20.65  | 20.65  | 20.65  |
|              | 2,6-ジメチルフェノール      | [Kg]     | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   |
| 追添液          | 乾燥空気 導入速度          | [NL/min] | 32.8   | 32.8   | 32.8   | 32.8   | 32.8   | 32.8   | 32.8   |
|              | 乾燥空気 通気時間          | [min]    | 86     | 86     | 86     | 86     | 86     | 86     | 86     |
|              | トルエン               | [Kg]     | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 3.12   |
|              | 2,6-ジメチルフェノール      | [Kg]     | 1.62   | 1.62   | 1.62   | 1.62   | 1.62   | 1.62   | 1.62   |
|              | ブチルジメチルアミン         | [g]      | 21.56  | 21.56  | 21.56  | 21.56  | 21.56  | 21.56  | 21.56  |
|              | 追添時間               | [min]    | 30     | 30     | 30     | 30     | 30     | 30     | 30     |
|              | 有機相中のPPE濃度         | [質量%]    | 39     | 38     | 38     | 40.5   | 40.5   | 40.5   | 40.5   |
| 析出条件         | スラリー温度             | [°C]     | 55     | 55     | 55     | 55     | 55     | 55     | 55     |
|              | スラリー中のPPE濃度        | [質量%]    | 22     | 19     | 27.5   | 22     | 27     | 19     | 17     |
|              | フェザーミル丸穴メッシュ径      | [mm]     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| 粉砕条件<br>評価結果 | 分子量50,000以上        | 質量%      | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
|              | 分子量8,000以下         | 質量%      | 23     | 22.5   | 25     | 23     | 27.5   | 21     | 19     |
|              | Mn                 |          | 10300  | 10400  | 10050  | 10280  | 10000  | 10300  | 10900  |
|              | 還元粘度               | [dl/g]   | 0.33   | 0.33   | 0.32   | 0.33   | 0.31   | 0.33   | 0.34   |
|              | ゆるめ見かけ比重           | [g/cc]   | 0.59   | 0.55   | 0.45   | 0.49   | 0.48   | 0.49   | 0.47   |
|              | 溶剤溶解性              |          | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |
|              | 被覆膜強度              |          | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |

実施例 8 ～ 23 で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、分子量 50,000 以上の成分が 5 ～ 20 質量%の範囲であり、分子量 8,000 以下の成分が 12 ～ 30 質量%の範囲である低分子量を有するポリフェニレンエーテル粉体であり、優れた溶剤溶解性を示した。また、実施例 8 ～ 23 で得られたポリフェニレンエーテル粉体を用いて、機械的強度も優れた被覆膜を形成することができた。

[0140] <比較例 1>

ポリフェニレンエーテルが析出したスラリーを作成するまでは実施例 1 と同様に行った。その後、作成したスラリーをガラスフィルターにより濾過した。濾過後、再度過剰のメタノールに分散させ濾過を行い、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。湿潤ポリフェニレンエーテルを 150℃、1 mmHg 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。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法により各測定を行った。結果を表 4 に示す。得られたポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が低かったため、溶剤溶解性試験を行う際、容器からあふれないようにゆっくりと投入せざるを得なかった。

[0141] <比較例 2 ～ 8>

重合槽底部に酸素含有ガス導入の為にスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフルを備え、重合槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた 40 リットルのジャケット付き重合槽に、0.5 L/分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、表 4 に示す量の酸化第二銅、4.7 質量%臭化水素水溶液、ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、ジ-n-ブチルアミン、ブチルジメチルアミン、トルエン、及び 2,6-ジメチルフェノールを入れ、均一溶液となり、かつ重合槽の内温が 25℃になるまで攪拌した。

次に、表 4 に示した速度で乾燥空気をスパージャーより重合槽へ導入したと同時に、プランジャーポンプにより表 4 に示すトルエン、2,6-ジメチルフェノール、及びブチルジメチルアミンからなる溶液を表 4 に示す追添時間をかけて重合槽に添加した。乾燥空気を表 4 に示した時間通気し、重合混

合物を得た。なお、重合終結時の内温が40℃になるようコントロールした。重合終結時の重合混合物は溶液状態であった。

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10kg添加した。70℃で150分間、重合混合物を攪拌し、その後20分静置し、液-液分離により有機相と水相とを分離した。

該有機相は、ポリフェニレンエーテルとトルエン（沸点：110.6℃）とを含んでいた。

得られた有機相中を120℃に加熱し、有機相中のポリフェニレンエーテル（PPE）濃度が36質量%の濃縮度になるまでトルエン蒸気を系外へ抜出した。

得られた有機相を室温まで冷却した後、メタノールを加えてポリフェニレンエーテルが析出したスラリーを作成した。その際、スラリー温度は55℃であり、スラリー中のポリフェニレンエーテル（PPE）濃度は21質量%であった。

その後、前記スラリーを、バスケットセントル（タナベウィルテック製O-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加え、再度濾過し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。

ついで、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ーミル（ホソカワミクロン社製FM-1S）に投入し粉碎後、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。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法により各測定を行った。結果を表4に併せて示す。

[0142]

[表4]

| 初期仕込  |                             | 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 比較例6 比較例7 比較例8 |        |        |        |        |        |        |        |
|-------|-----------------------------|-----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|       |                             | [g]                                     | [g]    | [g]    | [g]    | [g]    | [g]    | [g]    | [g]    |
| 追添液   | 酸化第二銅                       | 4.57                                    | 4.57   | 4.57   | 4.57   | 9.28   | 4.57   | 4.57   | 4.57   |
|       | 47質量%臭化水素水溶液                | 24.18                                   | 24.18  | 24.18  | 24.18  | 69.744 | 24.18  | 24.18  | 24.18  |
|       | ジ-tert-ブチルエチレンジアミン          | 11                                      | 11     | 11     | 11     | 22.346 | 11     | 11     | 11     |
|       | ジ-n-ブチルアミン                  | 62.72                                   | 62.72  | 62.72  | 62.72  | 108.2  | 62.72  | 62.72  | 62.72  |
|       | ブチルジメチルアミン                  | 149.92                                  | 149.92 | 149.92 | 149.92 | 329.26 | 149.92 | 128.14 | 14.27  |
|       | トルエン                        | 20.65                                   | 20.65  | 20.65  | 20.65  | 16.26  | 20.65  | 17.53  | 16.15  |
|       | 2,6-ジメチルフェノール               | 3.12                                    | 3.12   | 3.12   | 3.12   | 7.2    | 3.12   | 1.5    | 1.5    |
|       | 乾燥空気 導入速度                   | 32.8                                    | 32.8   | 32.8   | 32.8   | 75.7   | 32.8   | 32.8   | 40.4   |
|       | 乾燥空気 通気時間                   | 86                                      | 125    | 185    | 71     | 120    | 51     | 72     | 120    |
|       | トルエン                        | 0                                       | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 3.12   | 3.12   |
| 析出条件  | 2,6-ジメチルフェノール               | 0                                       | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 1.62   | 1.62   |
|       | ブチルジメチルアミン                  | 0                                       | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 21.56  | 128.43 |
|       | 追添時間                        | —                                       | —      | —      | —      | —      | —      | 30     | 30     |
|       | 2,6-ジメチルフェノール1mol当りの純酸素の導入量 | 23                                      | 34     | 50     | 19     | 32     | 14     | 19     | 40     |
| 評価結果  | 有機相中のPPE濃度                  | 36                                      | 36     | 36     | 36     | 36     | 36     | 36     | 36     |
|       | スラリー温度                      | 55                                      | 55     | 55     | 55     | 55     | 55     | 55     | 55     |
|       | スラリー中のPPE濃度                 | 21                                      | 21     | 21     | 21     | 21     | 21     | 21     | 21     |
|       | 分子量50,000以上                 | 12                                      | 23     | 43     | 3      | 24     | 0      | 6      | 20     |
|       | 分子量8,000以下                  | 22                                      | 10     | 6      | 38     | 35     | 65     | 31     | 11     |
|       | Mn                          | 11000                                   | 16000  | 21000  | 7000   | 11000  | 3000   | 8300   | 13300  |
|       | 還元粘度                        | 0.34                                    | 0.44   | 0.52   | 0.22   | 0.34   | 0.15   | 0.25   | 0.41   |
|       | ゆるめ見かけ比重                    | 0.37                                    | 0.51   | 0.50   | 0.44   | 0.51   | 0.32   | 0.48   | 0.49   |
| 被覆膜強度 | 溶剤溶解性                       | △                                       | ×      | ×      | ○      | ×      | ○      | △      | △      |
|       | 被覆膜強度                       | ○                                       | ○      | ○      | ×      | ○      | ×      | ×      | ○      |

比較例 1 及び 6 で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が低いため、溶剤溶解時の操作に注意を要し、取扱性に劣っていた。特に比較例 1 は分子量も高く、溶剤溶解性が悪かった。また、比較例 2 及び 3 で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、分子量が高く機械的強度に優れた被覆膜を形成できたが、溶剤溶解性が悪く、溶剤への溶解がスムーズにできなかった。比較例 4、6 及び 7 で得られたポリフェニレンエーテル粉体では、被覆膜強度が充分ではなく、被覆膜表面の色が黄色を帯びた。被覆膜表面の色が黄色を帯びたのは、フェノール性水酸基が多いためであると、本発明者らは推定している。比較例 5 及び 8 で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、溶剤溶解性が悪化した。

[0143] <比較例 9>

重合槽底部に酸素含有ガス導入用のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフルを備え、重合槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備え、重合槽側面に第二重合槽へのオーバーフローラインを備えた 1.6 リットルのジャケット付き第一重合槽に、500 mL/分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、0.239 g の塩化第二銅 2 水和物、1.122 g の 35 質量%塩酸、3.531 g のジ n-ブチルアミン、18.154 g の N, N, N', N'-テトラメチルプロパンジアミン、445.1 g のキシレン、170.8 g の n-ブタノール、及び 509.5 g のメタノールを入れた。

同様に、重合槽底部に酸素含有ガス導入用のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフルを備え、重合槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備え、重合槽側面に洗浄槽へのオーバーフローラインを備えた 4.0 リットルのジャケット付き第二重合槽に、1000 mL/分の流量で窒素ガスを吹き込みながら、1007.8 g のキシレン、578.4 g の n-ブタノール、及び 309.5 g のメタノールを入れた。

また、プランジャーポンプにより第一重合槽に送液できるライン、攪拌タービン翼及び槽上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた 6.0 リットルの第一原料タンクに、窒素ガス流入口から 500 mL/分の流量で窒素ガ

スを吹き込みながら、0.642 gの塩化第二銅2水和物、2.827 gの35質量%塩酸、9.247のジ-n-ブチルアミン、24.519 gのN, N, N', N'-テトラメチルプロパンジアミン、1206.5 gのキシレン、854.5 gのn-ブタノール、962.2 gのメタノール、及び920.0 gの2,6-ジメチルフェノールを入れ、攪拌して液を混合して、重合溶液を得た。なお、第一原料タンク中の仕込み液は、重合槽に供給すると減量するため、第一原料タンクに、適宜上記液組成のものを追加添加した。

次に、激しく攪拌した第一重合槽へ、第一原料タンクより19.42 g／分の流量で重合溶液を供給し、同時にスパージャーより第一重合槽へ329.42 mL／分の速度での酸素の導入を開始した。更に、第一重合槽より第二重合槽へのオーバーフローが開始されると同時に、スパージャーより第二重合槽へ32.4 mL／分の速度で酸素を導入した。重合温度は第一重合槽及び第二重合槽ともに30℃を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した。なお、第二重合槽からのオーバーフローは、回収容器に回収した。

その後、40時間後からオーバーフローしたスラリーを回収し始め、その後23時間重合を継続し、重合を完了した。得られたポリフェニレンエーテルのスラリーは約26.8 kgであった。

上述したようにして得られたポリフェニレンエーテルのスラリーの4分の1の量(6.7 kg)を攪拌タービン翼及びバッフル、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槽に入れ、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10質量%水溶液を70 g添加し、50℃に温めた。

次に、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、50℃での保温を続けた。白色となったスラリー状のポリフェニレンエーテルをろ過し、ろ残のポリフェニレンエーテルにメタノールを加えて、洗浄処理を行い、ポリフェニレンエーテル粉体を得た。

残りのポリフェニレンエーテルのスラリーにも同様の処理を行い、ポリフェニレンエーテル粉体を合計約6 kg得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法により各測定を行った。結果を表5に示す。

[0144] [表5]

|      |             |        | 比較例9  |
|------|-------------|--------|-------|
| 評価結果 | 分子量50,000以上 | [質量%]  | 7     |
|      | 分子量8,000以下  | [質量%]  | 7     |
|      | Mn          |        | 11500 |
|      | 還元粘度        | [dl/g] | 0.35  |
|      | ゆるめ見かけ比重    | [g/cc] | 0.51  |
|      | 溶剤溶解性       |        | ×     |
|      | 被覆膜強度       |        | ○     |

比較例9で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が高く、機械的強度の優れた剥離膜を形成することができた。しかし、分子量が8,000以下の低分子量成分の比率が低く、溶剤溶解時には不溶分が残っていることが確認できた。

[0145] &lt;比較例10&gt;

臭化第二銅0.02 kgをジブチルアミン0.35 kg及びトルエン8 kgに溶解させて触媒溶液を得た。この触媒溶液に、2,6-ジメチルフェノール2 kgをトルエン5 kgに溶かした溶液を加えた。これらの混合液を用いて、反応機内にて、酸素を供給しながら40℃で重合を3時間行った。反応停止後、反応液を水と接触させて反応液から触媒を除去し、ポリフェニレンエーテル重合反応液を得た。ポリフェニレンエーテル重合反応液中のポリフェニレンエーテル濃度は、13.3質量%であった。このポリフェニレンエーテル重合反応液をメタノールに添加し攪拌しながら、ポリフェニレンエーテルを析出及び沈殿化させた。その後、ポリフェニレンエーテル重合反応液から、固液分離機にて液を分離し、湿潤固体を得た。この湿潤固体中の含液率は60質量%であった。またこの湿潤固体中には106 μm以下の粒子が、粒子全体100質量%に対して、77質量%含まれていた。

上記記載の方法にて得られる湿潤固体1 kgに水を添加して水分散液を得た。この水分散液を攪拌しながら80℃の温水中に添加した。この時ポリフ

エニレンエーテル湿潤固体／水の重量比は0.01であった。この水分散液を加温しつつ溶媒であるトルエン、メタノールを留去しながら、この液を湿式粉碎機（商品名：ゴラトル）に全水分散液の20倍／時間の量で循環して湿式粉碎した。この溶媒の留去及び湿式粉碎を1時間行った後、水分散液を抜き出した。この液を固液分離しポリフェニレンエーテル湿潤固体を得た。このポリフェニレンエーテル湿潤固体を140℃、窒素気流下にて6時間乾燥してポリフェニレンエーテル粉体を得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法によりゆるめ見かけ比重と溶解性の測定を行った。結果を表6に示す。

[0146] <比較例11>

ポリフェニレンエーテル湿潤固体／水の重量比を0.5にし、湿式粉碎機に全水分散液の0.1倍／時間の量で循環すること以外は<比較例10>と同様にし、ポリフェニレンエーテル粉体を得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法によりゆるめ見かけ比重と溶剤溶解性との測定を行った。結果を表6に示す。

[0147] <比較例12>

ポリフェニレンエーテル湿潤固体／水の重量比を0.5にし、湿式粉碎機に全水分散液の40倍／時間の量で循環すること以外は<比較例10>と同様にし、ポリフェニレンエーテル粉体を得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法によりゆるめ見かけ比重と溶剤溶解性との測定を行った。結果を表6に示す。

[0148] <比較例13>

ポリフェニレンエーテル湿潤固体／水の重量比を0.5にし、湿式粉碎機に全水分散液の20倍／時間の量で循環すること以外は<比較例10>と同様にし、ポリフェニレンエーテル粉体を得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法によりゆるめ見かけ比重と溶剤溶解性との測定を行った。結果を表6に示す。

[0149] <比較例14>

臭化第二銅 0.02 kg をジブチルアミン 0.35 kg、トルエン 8 kg、に溶解させて触媒溶液を得た。この触媒溶液に、2,6-ジメチルフェノール 2 kg をトルエン 5 kg に溶かした溶液を加えた。これらの混合液を用いて、反応器内にて、酸素を供給しながら 40℃ で重合を 3 時間行った。反応停止後、反応液を水と接触させて反応液から触媒を除去し、ポリフェニレンエーテルが均一に溶解した重合反応液を得た。このポリフェニレンエーテル重合反応液を攪拌しながら 90℃ の温水中に添加した。この時ポリフェニレンエーテル重合反応液／水の重量比は 0.1 であった。この水分散液を 90℃ に保ちつつ、湿式粉砕機（商品名：ゴラトル）に全水分散液の 20 倍／時間の量で循環して湿式粉砕を 1 時間行った後、水分散液を抜き出した。該水分散液を固液分離し、ポリフェニレンエーテル湿潤固体を得た。このポリフェニレンエーテル湿潤固体を乾燥してポリフェニレンエーテル粉体を得た。乾燥したポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法によりゆるめ見かけ比重と溶剤溶解性との測定を行った。結果を表 6 に示す。

[0150] <比較例 15>

ポリフェニレンエーテル重合反応液／水の重量比を 0.005、かつ湿式粉砕機（商品名：ゴラトル）に全水分散液の 20 倍／時間の量で循環した以外は<比較例 14>と同じ方法により乾燥ポリフェニレンエーテル粉体を得た。得られたポリフェニレンエーテル粉体について上述した方法によりゆるめ見かけ比重と溶剤溶解性との測定を行った。結果を表 6 に示す。

[0151] [表6]

|          |        | 比較例 10 | 比較例 11 | 比較例 12 | 比較例 13 | 比較例 14 | 比較例 15 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ゆるめ見かけ比重 | [g/cc] | 0.34   | 0.33   | 0.37   | 0.39   | 0.39   | 0.32   |
| 溶剤溶解性    |        | ○      | ○      | △      | △      | △      | ○      |

比較例 10～15 で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、溶剤溶解性は必ずしも悪いとはいえないが、ゆるめ見かけ比重が低いため取扱性が悪かった。

[0152] <実施例 24～29>

ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー温度を表 7 に示した温

度にコントロールした以外は、実施例 16 と同様に実施した。評価結果を表 7 に示す。

[0153] [表7]

|                    | 実施例 24   | 実施例 25   | 実施例 26   | 実施例 27   | 実施例 28   | 実施例 29   |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 初期仕込               |          |          |          |          |          |          |
| 酸化第二銅              | [g]      | [g]      | [g]      | [g]      | [g]      | [g]      |
| 47質量%臭化水素水溶液       | 4.57     | 4.57     | 4.57     | 4.57     | 4.57     | 4.57     |
| ジ-tert-ブチルエチレンジアミン | 24.18    | 24.18    | 24.18    | 24.18    | 24.18    | 24.18    |
| ジ-n-ブチルアミン         | 11       | 11       | 11       | 11       | 11       | 11       |
| ブチルジメチルアミン         | 62.72    | 62.72    | 62.72    | 62.72    | 62.72    | 62.72    |
| トルエン               | 149.92   | 149.92   | 149.92   | 149.92   | 149.92   | 149.92   |
| 2,6-ジメチルフェノール      | 20.65    | 20.65    | 20.65    | 20.65    | 20.65    | 20.65    |
| 乾燥空気 導入速度          | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     |
| 乾燥空気 通気時間          | [NL/min] | [NL/min] | [NL/min] | [NL/min] | [NL/min] | [NL/min] |
| トルエン               | 32.8     | 32.8     | 32.8     | 32.8     | 32.8     | 32.8     |
| 追添液                | [min]    | [min]    | [min]    | [min]    | [min]    | [min]    |
| 2,6-ジメチルフェノール      | 86       | 86       | 86       | 86       | 86       | 86       |
| ブチルジメチルアミン         | 3.12     | 3.12     | 3.12     | 3.12     | 3.12     | 3.12     |
| 追添時間               | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     | [Kg]     |
| 有機相中のPPE濃度         | 1.62     | 1.62     | 1.62     | 1.62     | 1.62     | 1.62     |
| 析出時のスラリー温度         | 21.56    | 21.56    | 21.56    | 21.56    | 21.56    | 21.56    |
| スラリー中のPPE濃度        | [g]      | [g]      | [g]      | [g]      | [g]      | [g]      |
| フェザーミル丸穴メッシュ径      | [min]    | [min]    | [min]    | [min]    | [min]    | [min]    |
| 分子重量50,000以上       | 30       | 30       | 30       | 30       | 30       | 30       |
| 分子重量8,000以下        | 39       | 39       | 39       | 39       | 39       | 39       |
| Mn                 | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    |
| 還元粘度               | 42       | 58       | 22       | 62       | 2        | 63       |
| ゆるめ見かけ比重           | [°C]     | [°C]     | [°C]     | [°C]     | [°C]     | [°C]     |
| 溶剤溶解性              | 22       | 22       | 22       | 22       | 22       | 22       |
| 被覆膜強度              | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    | [質量%]    |
|                    | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       |
|                    | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        |
|                    | 24       | 18       | 25       | 16.5     | 28       | 13.5     |
|                    | 10300    | 11000    | 10050    | 11200    | 9500     | 11150    |
|                    | 0.33     | 0.34     | 0.31     | 0.33     | 0.29     | 0.34     |
|                    | 0.56     | 0.57     | 0.48     | 0.47     | 0.42     | 0.45     |
|                    | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        |
|                    | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        |

実施例 24 ～ 29 で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、分子量 50

， 000以上の成分が5～20質量%の範囲であり、分子量8,000以下の成分が12～30質量%の範囲である低分子量を有するポリフェニレンエーテル粉体であり、優れた溶剤溶解性を示した。また、実施例24～29で得られたポリフェニレンエーテル粉体は、機械的強度も優れた被覆膜を形成することができた。

[0154] <比較例16～23>

有機相中のPPE濃度、スラリー中のPPE濃度を表8に示すように変更した以外は、実施例16と同様に実施した。評価結果を表8に示す。

[0155]

[表8]



比較例 16 では、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリーは、ポリフェニレンエーテル（PPE）濃度が低い上にメタノールリッチな組成であり、得られたポリフェニレンエーテル粉体は、分子量 8,000 以下の比率が本願の範囲外であり、ゆるめ見かけ比重は高いものの溶剤溶解性が悪かった。比較例 17 では、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリーは、ポリフェニレンエーテル（PPE）濃度が高くトルエンリッチであったため、得られたポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が不十分であり、溶剤に溶解させた際にも不溶分が残った。比較例 18 では、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリーがメタノールリッチであり、分子量 8,000 以下が本願の範囲外であり、得られたポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重は高いものの、溶剤溶解時には不溶分が残った。比較例 19 では、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー濃度がトルエンリッチな組成であり、得られたポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が低く、溶剤溶解時にも不溶分が残った。比較例 20 及び 21 では、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー濃度がトルエンリッチな組成であり、得られたポリフェニレンエーテル粉体は、ゆるめ見かけ比重が低く、取扱性が悪い。比較例 22 では、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー濃度がメタノールリッチな組成であり、得られたポリフェニレンエーテル粉体は、分子量 8,000 以下が本願の範囲外であり、溶剤溶解性が悪かった。比較例 23 では、ポリフェニレンエーテル析出時のスラリー濃度がトルエンリッチな組成であり、得られたポリフェニレンエーテル粉体は、分子量 8,000 以下が本願の範囲外であり、ゆるめ見かけ比重は高いものの、溶剤溶解時に不溶分が残った。

[0156] <実施例 30>

実施例 5 で得られたポリフェニレンエーテル粉体 80 質量%とガラス繊維 20 質量%とを二軸押出機にて熔融混練し、ガラス繊維強化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のペレットを作成した。その際の樹脂温度は 344℃であった。該ガラス繊維強化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物ペレットを用

いて、上述の方法により耐アルカリ性の評価を行った。苛性ソーダ水溶液浸漬前の引張り強さは88MPaであり、苛性ソーダ水溶液浸漬後の引張り強さは83MPaであった。苛性ソーダ水溶液浸漬前後での引張り強さ保持率は、94.3%であった。

[0157] <比較例24>

比較例3で得られたポリフェニレンエーテル粉体80質量%とガラス繊維20質量%とを二軸押出機で熔融混練し、ガラス繊維強化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のペレットを作成した。その際の樹脂温度は340℃であった。該ガラス繊維強化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物ペレットを用いて、上述の方法により耐アルカリ性の評価を行った。苛性ソーダ水溶液浸漬前の引張り強さは90MPaであり、苛性ソーダ水溶液浸漬後の引張り強さは72MPaであった。苛性ソーダ水溶液浸漬前後での引張り強さ保持率は、80.0%であった。

実施例30と比較例24との比較により、本願のポリフェニレンエーテル粉体を用いた場合、苛性ソーダ水溶液浸漬前後の引張り強さの低下を大きく低減することが可能であり、耐アルカリ性が向上したことを確認できた。

[0158] 本出願は、2010年10月13日出願の日本特許出願（特願2010-230775号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0159] 本発明のポリフェニレンエーテル粉体は、自動車用部品、耐熱部品、電子機器用部品、工業用部品、被覆剤、絶縁性被膜などの材料としての産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

[請求項1]  ゆるめ見かけ比重が0.40以上0.85以下であり、分子量50

，000以上の成分を5～20質量%の量で含み、かつ、分子量8，

000以下の成分を12～30質量%の量で含むポリフェニレエー

テル粉体。

[請求項2]

還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) が0.20dl/g以上0.43dl/g

以下である、請求項1に記載のポリフェニレエーテル粉体。

[請求項3]

(a) 請求項1に記載のポリフェニレエーテル粉体と、(b) ポ

リフェニレエーテル粉体に対する良溶媒とを含む、ポリフェニレ

エーテル樹脂組成物。

[請求項4]

(b) 良溶媒が、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化

合物、脂肪族炭化水素及びエーテルからなる群より選ばれる1種以上

の溶媒である、請求項3に記載のポリフェニレエーテル樹脂組成物

[請求項5]

(a) ポリフェニレエーテル粉体と (b) 良溶媒との質量比 ( (

a) / (b) ) が、5/95～60/40である、請求項3又は4に

記載のポリフェニレエーテル樹脂組成物。

[請求項6]

(a) 請求項1に記載のポリフェニレエーテル粉体と、(d) フ

イラーを含む、ポリフェニレエーテル樹脂組成物。

[請求項7]

(d) フイラーが、ガラス繊維、金属繊維、無機塩、ワスチナイ

ト、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、シリカ及び酸化チタンから

なる群より選ばれる1種以上のフイラーである、請求項6に記載のポ

リフェニレエーテル樹脂組成物。

[請求項8]

ポリフェニレエーテルの良溶媒中、触媒の存在下で、酸素を導入

しながらフェノール化合物を重合して、ポリフェニレエーテルと良

溶媒とを含む溶液 (I) を得る工程1と、

前記工程1で得られた溶液 (I) から、ポリフェニレエーテルの

濃度を25質量%以上45質量%以下に調整した溶液 (II) を得る工

程 2 と、

前記工程 2 で得られた溶液 (II) をポリフェニレンエーテルの貧溶媒と混合して、ポリフェニレンエーテルを析出させてスラリーを得る工程 3 と、

前記工程 3 で得られたスラリーを固液分離し、該固液分離で得られた湿潤ポリフェニレンエーテルを粉砕する工程 4 とを含み、

前記工程 1 において、酸素の導入量がフェノール化合物 1 モル当たり 20 ~ 30 NL であり、

前記工程 3 において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー中のポリフェニレンエーテル濃度が 15 質量%以上 30 質量%以下である、請求項 1 又は 2 に記載のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法。

[請求項 9]

前記工程 3 において、ポリフェニレンエーテルを析出させる際のスラリー温度を 0℃以上 70℃以下にする、請求項 8 に記載のポリフェニレンエーテル粉体の製造方法。