201942190

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201942190 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：108111270 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl.： *C08G65/48 (2006.01)* *C08F290/06 (2006.01)*

(30)優先權：2018/03/29 日本 2018-065328

2018/03/29 日本 2018-065441

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：福岡大嗣 FUKUOKA, HIROSHI (JP) ；大谷尚史 OTANI, SHOJI (JP) ；岩瀨勝弘 IWASE, KATSUHIRO (JP) ；荒卷政昭 ARAMAKI, MASAAKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

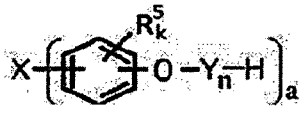
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 59 頁

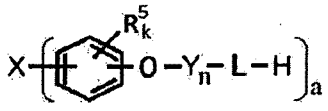
(54)名稱

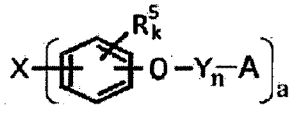
聚伸苯醚、其組成物及製造方法

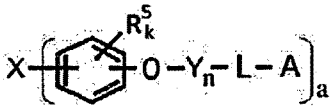
(57)摘要

本發明係一種具有既定構造的聚伸苯醚。

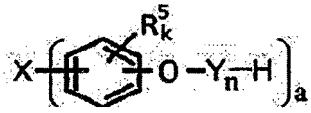

(1a)

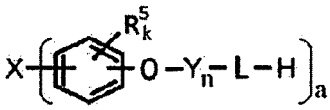

(1c)

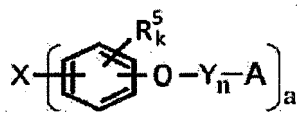

(1b)

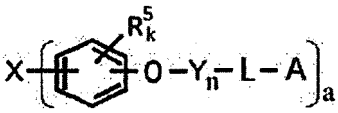

(1d)

The present invention relates to a polyphenylene ether having a predetermined structure.

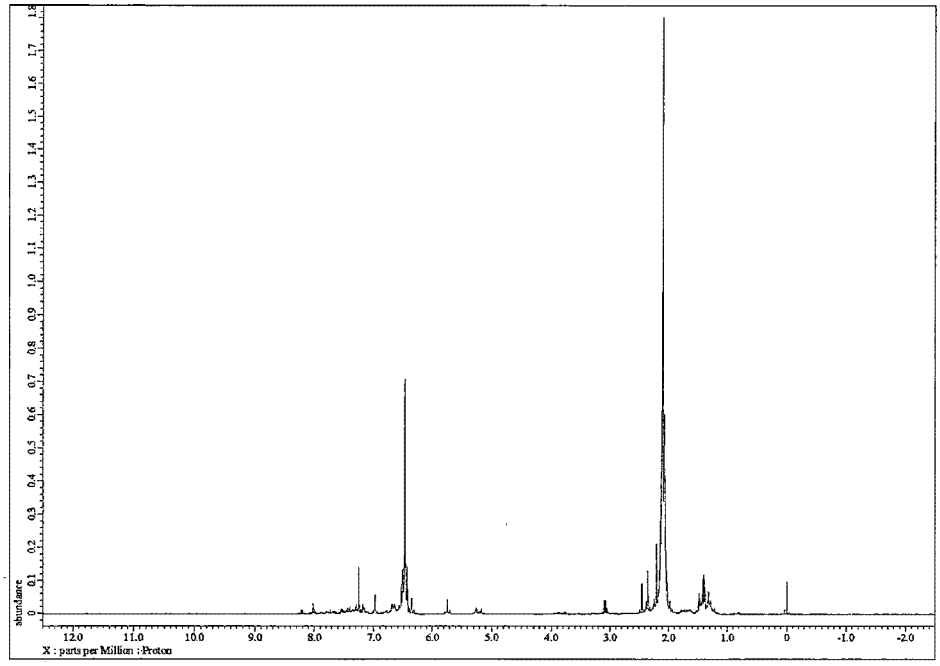

(1a)


(1c)


(1b)

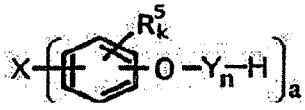

(1d)

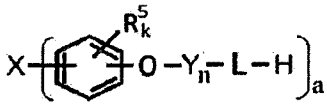
指定代表圖：

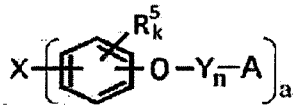


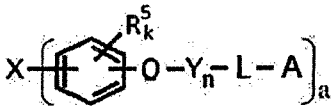
【第1圖】

特徵化學式：


(1a)


(1c)


(1b)


(1d)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚伸苯醚、其組成物及製造方法

【英文發明名稱】 POLYPHENYLENE ETHER, COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種新穎之聚伸苯醚、其組成物及製造方法。

【先前技術】

【0002】 於電氣、電子用途的材料方面，期盼具有用以高速處理高度資訊化社會中的大量數據之低介電特性的材料。其中，聚伸苯醚，已知其介電常數及介電損耗正切等介電特性優異，於 MHz 頻至 GHz 頻之高頻(高頻範圍)中之介電特性亦為優異，故聚伸苯醚系樹脂，作為高頻用形成材料，係使用作為用以構成利用高頻之電子機器所具備的印刷配線板的基材之基板材料等。

【0003】 另一方面，在利用作為基材材料等成形材料時，不僅介電特性優異，亦要求耐熱性級成形性等之優異。於該方面，以往之聚伸苯醚為熱塑性，會有無法得到足夠之耐熱性的情形。因此，提出使用於聚伸苯醚中添加環氧樹脂等熱硬化樹脂者、或使用使聚伸苯醚改質者(專利文獻 1)。

【0004】 於專利文獻 1，記載一種改質聚伸苯醚化合物，其於分子構造內具有既定之聚伸苯醚部分，並且，於該分子末端具有至少一個以上的對乙烯基苄基或間乙烯基苄基等所成之改質聚伸苯醚化合物。

【0005】 又，含有使聚伸苯醚改質者之樹脂組成物，可列舉例如：專利文獻 2 所記載之聚伸苯醚樹脂組成物。

【0006】 於專利文獻 2 記載一種聚伸苯醚樹脂組成物，其含有於分子構造內具有聚伸苯醚部分，且於該分子末端具有對乙烯基苄基或間乙烯基苄基，且數量平均分子量為 1000 至 7000 之聚伸苯醚與交聯型硬化劑。

【0007】 又，於專利文獻 3 記載一種改質聚合物，其在分子構造內具有聚伸苯醚部分，且於該分子末端具有甲基丙烯酸基。

【0008】 聚伸苯醚所具有之另一問題在於，一般而言為較高分子量，由於軟化點高，而有黏度高、流動性低的傾向。使用如此之聚伸苯醚，形成用以製造多層印刷配線基板等所使用之預浸體，若使用所形成之預浸體製造印刷配線板等，於製造時，於多層成形時會產生孔洞等之成形不良，而會產生難以製得可靠性高之印刷配線板之成形性問題之虞。

【0009】 因此，為了抑制如此問題的產生，考量使用較低分子量之聚伸苯醚，而如此使用僅使分子量降低之聚伸苯醚時，即使併用熱硬化性樹脂等，該樹脂組成物之硬化會不充分，而有無法充分提高硬化物之耐熱性的傾向。又，為了縮短硬化後之交聯間距離，一般來說聚合物會有變脆的傾向，為了改良脆性，必須添加橡膠成分。

【0010】 作為解決該等各種問題之方法，提出於價數 3 以上之多官能酚化合物存在下，藉由聚合所得之低分子的分支聚伸苯醚(專利文獻 4、5、6)。由於該等分支聚伸苯醚具有分支構造，故於相同分子量下，溶液黏度較直鏈狀之聚合物者低，即使相同分子量對於直鏈狀聚合物亦具有高流動性，於硬化時可使用較高分子量的聚合物，可期待硬化物的物性提升。又，由於交聯反應點變多，除了有助於上述物性的提升，亦可期待容易進行交聯反應的控制。

【0011】

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0012】

專利文獻 1：日本特開 2004-339328 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2004/067634 號手冊

專利文獻 3：日本專利第 5147397 號公報

專利文獻 4：美國專利第 09012572 號公報

專利文獻 5：日本專利第 5176336 號公報

專利文獻 6：日本專利第 5439700 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0013】 然而，關於該等分支聚伸苯醚，由使溶液黏度更小的觀點考量，仍具有進一步改良的空間。又，一般在使用多官能酚類進行聚合反應時，於聚合中會有聚合物彼此交聯而產生凝膠化等副反應之情形。為了防止該等反應，必須於抑制單體濃度的同時進行聚合(專利文獻 4、5)。

【0014】 作為解決該問題的方法之一而考量下述方法，其並非於多官能酚化合物存在下使其聚合(聚合法)，而係將分子量高之聚伸苯醚於多官能酚化合物與自由基起始劑的存在下，藉由再分配反應使其低分子量化而得到分支聚伸苯醚的方法(再分配法)。

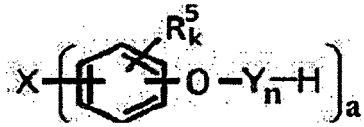
【0015】 然而，藉由再分配法的方法，必須事先將高分子量的聚伸苯醚溶解於甲苯等非極性溶劑，但一般而言，大部分的多官能酚化合物對於甲苯等非極性溶劑中為難溶。實際上，即使於專利文獻 5、6 所揭示之聚合法，亦將多官能酚化合物溶解於甲醇等極性溶劑，以極低的濃度實施聚合。無法使用如此難溶的多官能酚化合物實施再分配反應。

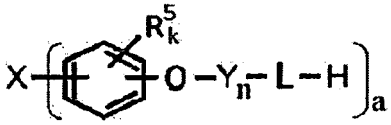
【0016】 又，如於專利文獻 5 之聚合法所採用之將多官能酚化合物溶解於甲醇等極性溶劑，並滴入聚伸苯醚溶夜時，所溶解之聚伸苯醚會析出。因此，藉由使用既存之多官能酚化合物之系經再分配反應來製得分支聚伸苯醚者，實質上極為困難，無法得到無凝膠化之高分支的聚伸苯醚。

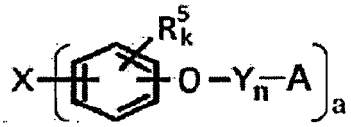
【0017】 本發明係有鑒於上述問題點所完成者，其目的在於提供一種聚伸苯醚及其組成物，該聚伸苯醚與液體混合時可提供流動性高的溶液。又，本發明之目的在於提供一種聚伸苯醚的製造方法，其能於不伴隨使聚伸苯醚凝膠化等副反應之下，以高生產性製造與液體混合時可賦予流動性高之溶液的聚伸苯醚。

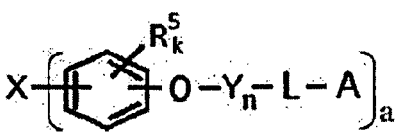
【0018】 亦即，本發明係如以下所述。

[1] 一種聚伸苯醚，其具有下述式(1a)、下述式(1b)、下述式(1c)、或下述式(1d)所示之構造。


(1a)

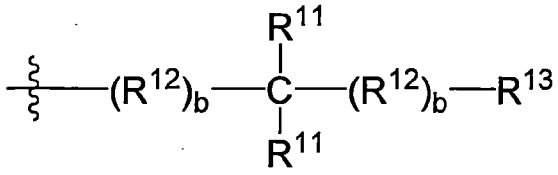

(1c)


(1b)


(1d)

式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)中，

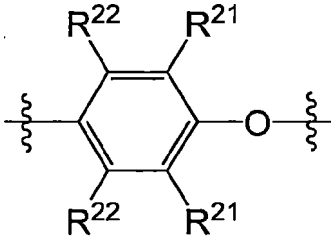
X 為 a 價之任意的鍵結基，a 為 3 至 6 的整數，R^5 各自獨立地為任意的取代基，k 各自獨立地為 1 至 4 的整數，k 個 R^5 中之至少一個包含下述式(2)所示之基，Y 各自獨立地為下述式(3)所示之 2 價的鍵結基，n 表示 Y 的重複數且各自獨立地為 1 至 200 的整數，L 各自獨立地為任意之 2 價的鍵結基，A 各自獨立地表示含有碳-碳雙鍵及/或環氧鍵的取代基。



(2)

式(2)中，

R^{11} 各自獨立地為 C1-8 之烷基，R^{12} 各自獨立地為 C1-8 之伸烷基，b 各自獨立地為 0 或 1，R^{13} 表示氫原子、C1-8 之烷基、苯基之任一者，前述烷基、伸烷基及苯基係只要滿足 C1-8 條件即可具有取代基。



(3)

式(3)中，

R^{21} 各自獨立地為 C1-6 之飽和或不飽和的烴基，R^{22} 各自獨立地為氫原子或 C1-6 之飽和或不飽和的烴基，前述飽和或不飽和的烴基係只要滿足 C1-6 條件即可具有取代基。

[2] 如[1]所記載之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基係與鍵結有 R^5 的苯環直接鍵結。

[3] 如[1]或[2]所記載之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基中之 R^{11} 及 R^{13} 為甲基。

[4] 如[1]至[3]中任一項所記載之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基為 t-Bu 基。

[5] 如[1]至[4]中任一項所記載之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基係與鍵結有 R^5 之苯環的 2 位及/或 6 位鍵結。

[6] 如[1]至[5]中任一項所記載之聚伸苯醚，其中，式(3)所示之基中的 R^{21} 為甲基。

[7] 如[1]至[6]中任一項所記載之聚伸苯醚，其中，聚苯乙烯換算之數量平均分子量為 500 至 30000。

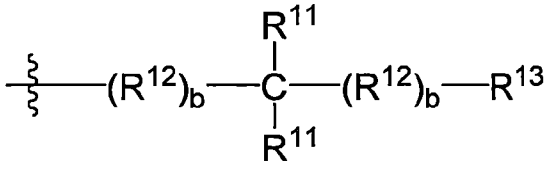
[8] 一種聚伸苯醚組成物，其含有 0.5 至 95 質量%之[1]至[7]中任一項所記載之聚伸苯醚。

[9] 如[8]所記載之聚伸苯醚組成物，其係預浸體用途。

[10] 一種聚伸苯醚之製造方法，其包含下列步驟：

使任意之聚伸苯醚、與具有下述式(2)所示之基之價數 a 的酚類(其中，a=3 至 6)進行反應的步驟；與

於所得之聚伸苯醚的末端導入含有碳-碳雙鍵及/或環氧鍵之取代基的步驟。



(2)

式(2)中，

R^{11} 各自獨立地為 C1-8 之烷基，R^{12} 各自獨立地為 C1-8 之伸烷基，b 各自獨立地為 0 或 1，R^{13} 表示氫原子、C1-8 之烷基、苯基之任一者，前述烷基、伸烷基及苯基係只要滿足 C1-8 條件即可具有取代基。

[發明之功效]

【0019】 藉由本發明，可提供一種聚伸苯醚及其製造方法、以及其組成物，該聚伸苯醚與液體混合時可賦予流動性高的溶液。又，藉此，可將原本具有介電特性及耐熱性的聚伸苯醚，更有效地利用於各種用途，例如各種電氣、電子機器用之材料用途等。

【圖式簡單說明】

【0020】

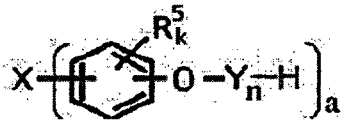
第 1 圖係實施例 7 所得之聚伸苯醚 7 之 1H-NMR 測定結果。

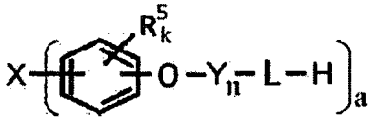
【實施方式】

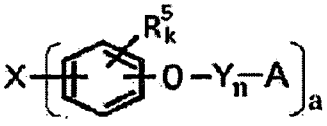
【0021】 以下，詳細說明用以實施本發明之形態(以下，僅稱為「本實施形態」)。又，本發明並不限定於以下之本實施形態，可於本發明之主旨的範圍內實施各種變更。

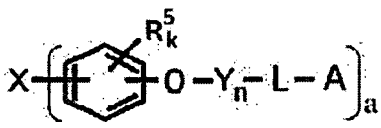
【0022】 [聚伸苯醚]

本實施形態之聚伸苯醚具有下述式(1a)、下述式(1b)、下述式(1c)、或下述式(1d)所示之構造。


(1a)


(1c)


(1b)


(1d)

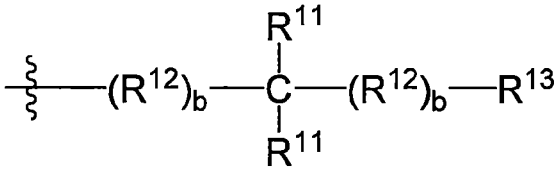
【0023】 式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)中，X 為 a 價之任意的鍵結基，a 為 3 至 6 的整數。

【0024】 X所示之a價的任意鍵結基，並無特別限制，可列舉例如：烴；含有選自氮、磷、矽或氧之一個或複數個元素之烴；或者氮、磷、矽等元素或含有該等之基。

【0025】 如此之X的具體例，可列舉如：透過單鍵或酯鍵等，與鍵結有R^5之苯環鍵結之a價的烷基骨架；透過單鍵或酯鍵等，與鍵結有R^5之苯環鍵結之a價的芳基骨架；透過單鍵或酯鍵等，與鍵結有R^5之苯環鍵結之a價的雜環骨架。此處，烷基骨架，並無特別限制，可列舉例如：新戊四醇透過酯鍵，與鍵結有R^5之苯環鍵結者。又，芳基骨架，並無特別限制，可列舉例如：苯環、均三甲苯基、或2-羥基-5-甲基-1,3-伸苯基，透過單鍵或烷基鏈，與鍵結有R^5的苯環鍵結者。再者，雜環骨架，並無特別限制，可列舉例如：三嗪環透過單鍵或烷基鏈，與鍵結有R^5的苯環鍵結者。

【0026】 又，X之更具體的構造，可列舉例如：後述之Z的具體例。

【0027】 又，R^5各自獨立地為任意的取代基，k各自獨立地為1至4的整數，當k為2以上時，2個R^5亦可連結而形成為環。k個R^5中之至少一個包含以下之式(2)所示之基。



(2)

式(2)中，

R^{11}各自獨立地為C1-8之烷基，

R^{12}各自獨立地為C1-8之伸烷基，b各自獨立地為0或1，

R^{13}表示氫原子、C1-8之烷基或苯基之任一者，

前述烷基、伸烷基及苯基係只要滿足C1-8條件即可具有取代基。

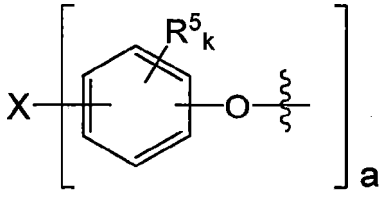
【0028】 式(2)之較佳為含有 2 級及/或 3 級碳之基，可列舉例如：異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、三級戊基、2,2-二甲基丙基、或於該等之末端具有苯基的構造等。

【0029】 式(2)所示之基，較佳為與式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)中之 R^5 所鍵結的苯環直接鍵結。

【0030】 又，式(2)所示之基，較佳為與式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)中之 R^5 所鍵結之苯環的 2 位及/或 6 位(位於-O-之鄰位)鍵結。

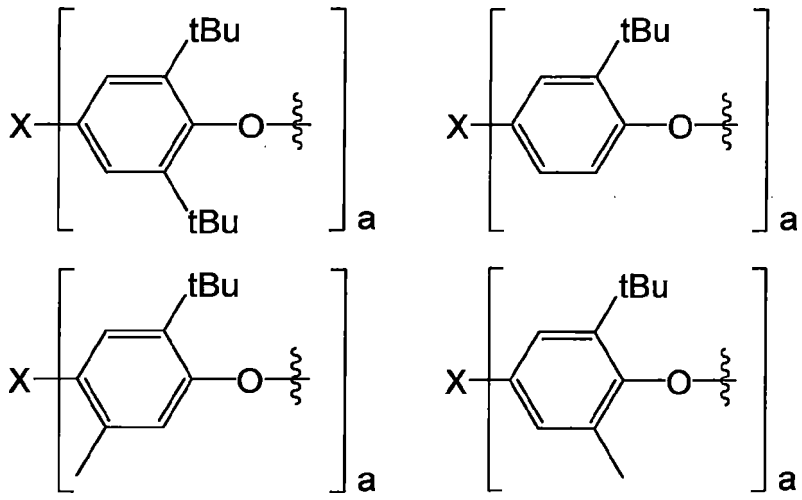
【0031】 式(2)所示之基以外的 R^5 所表示之基，並無特別限制，可列舉例如：碳數 1 至 8 之具有鏈狀或環狀構造的烴基。碳數 1 至 8 之具有鏈狀或環狀構造的烴基，可列舉例如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基、苯基、苄基、2-乙基己基。其中，較佳為氫原子、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基，更佳為甲基。

【0032】 式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)之構造之中，除去-Y_n-H、-Y_n-A、-Y_n-A-H、或-Y_n-L-A 所示之構造的部分，可以下述式(1')表示。



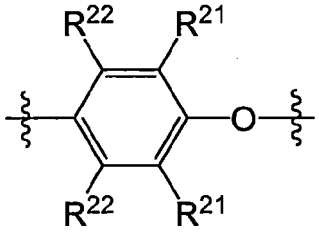
(1')

【0033】 式(1')所示之基，較佳為具有以下任一構造之基。



【0034】 式(1')所示之基之具體例，並無特別限制，可列舉例如：由以下之化合物，將末端之酚性羥基的氫原子全部除去之基：4,6-二-三級丁基苯 1,2,3-三醇、2,6-雙(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基酚、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷、2,4,6-三(3',5'-二-三級丁基-4'-羥基苄基)均三甲苯、新戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-三酮、1,3,5-三[[4-(1,1-二甲基乙基)-3-羥基-2,6-二甲基苯基]甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮。

【0035】 式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)中之 Y 各自獨立地為式(3)所示之 2 價的鍵結基(具有取代基的酚單元)，n 表示 Y 的重複數且各自獨立地為 1 至 200 的整數。



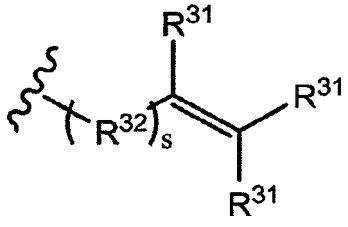
(3)

【0036】 R^{21} 各自獨立地為 C1-6 之飽和或不飽和的烴基，較佳為甲基、乙基、正丙基、乙烯基、烯丙基、乙炔基、丙炔基等，更佳為甲基、乙基，又更佳為甲基。

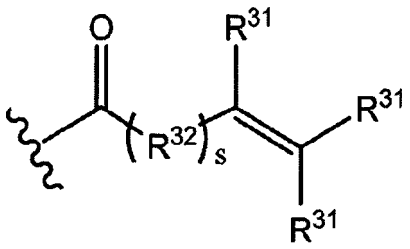
【0037】 R^{22} 各自獨立地為氫原子或 C1-6 之飽和或不飽和的烴基，較佳為氫原子、甲基、乙基、正丙基等，更佳為氫原子、甲基，又更佳為氫原子。

【0038】 此處，飽和或不飽和之烴基，於滿足 C1-6 之條件即，可具有取代基。

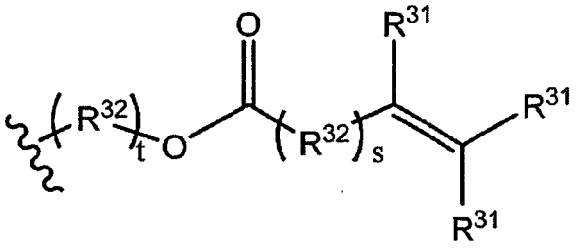
【0039】 式(1b)或式(1d)中之 A 為含有碳-碳雙鍵及/或環氧鍵的取代基。A 所表示之取代基並無特別限制，可列舉例如：下述式(4)至(8)所示之基。



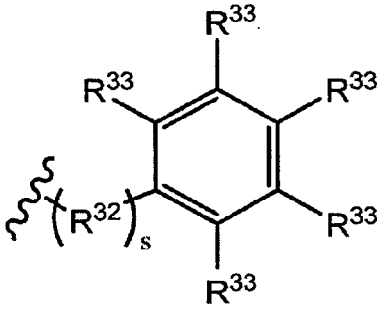
(4)



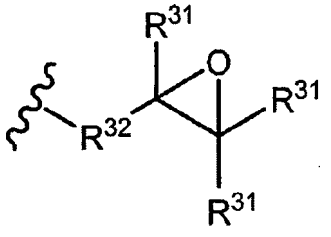
(5)



(6)



(7)



(8)

【0040】 上述式中，R^{31} 各自獨立地為氫原子、羥基或 C1 至 30 之烴基、芳基、烷氧基、芳氧基、胺基、羥基烷基。R^{32} 各自獨立地為 C1 至 30 之烴基。R^{33} 各自獨立地為氫原子、羥基或 C1 至 30 之烴基、芳基、烷氧

基、芳氧基、胺基、羥基烷基、乙烯基、異丙烯基，R^{33} 中之至少一者為乙烯基或異丙烯基。s 與 t 為 0 至 5 之整數。

【0041】 R^{31} 之烴基的具體例，可列舉如：甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、1-乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、戊基、環戊基、2,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、正己基、環己基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基伸戊基、4-甲基伸戊基、1,1-二甲基伸丁基、2,2-二甲基伸丁基、3,3-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、1,1-二甲基戊基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3,4-二甲基戊基、2-甲基-3,3-二甲基戊基、1-甲基-3,3-二甲基戊基、1,2,3-三甲基丁基、1,3-二甲基-2-戊基、2-異丙基丁基、2-甲基環己基、3-甲基環己基、4-甲基環己基、1-環己基甲基、2-乙基環戊基、3-乙基環戊基、2,3-二甲基環戊基、2,4-二甲基環戊基、2-甲基環戊基甲基、2-環戊基乙基、1-環戊基乙基、正辛基、2-辛基、3-辛基、4-辛基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、5-乙基己基、1,1-二甲基己基、2,2-二甲基己基、3,3-二甲基己基、4,4-二甲基己基、5,5-二甲基己基、1,2-二甲基己基、1,3-二甲基己基、1,4-二甲基己基、1,5-二甲基己基、2,3-二甲基己基、2,4-二甲基己基、2,5-二甲基己基、1,1-乙基甲基戊基、2,2-乙基甲基戊基、3,3-乙基甲基戊基、4,4-乙基甲基戊基、1-乙基-2-乙基戊基、1-乙基-3-甲基戊基、1-乙基-4-甲基戊基、2-乙基-1-甲基戊基、3-乙基-1-甲基戊基、4-乙基-1-甲基戊基、2-乙基-3-甲基戊基、2-乙基-4-甲

基戊基、3-乙基-2-甲基戊基、4-乙基-3-甲基戊基、3-乙基-4-甲基戊基、4-乙基-3-甲基戊基、1-(2-甲基丙基)丁基、1-(2-甲基丙基)-2-甲基丁基、1,1-(2-甲基丙基)乙基、1,1-(2-甲基丙基)乙基丙基、1,1-二乙基丙基、2,2-二乙基丙基、1,1-乙基甲基-2,2-二甲基丙基、2,2-乙基甲基-1,1-二甲基丙基、2-乙基-1,1-二甲基丁基、2,3-二甲基環己基、2,3-二甲基環己基、2,5-二甲基環己基、2,6-二甲基環己基、3,5-二甲基環己基、2-甲基環己基甲基、3-甲基環己基甲基、4-甲基環己基甲基、2-乙基環己基、3-乙基環己基、4-乙基環己基、2-環己基乙基、1-環己基乙基、1-環己基-2-伸乙基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一基、十二基、苄基、2-苯基乙基等。

【0042】 其中，R^{31}之烴基，較佳為甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、1-乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、戊基、環戊基、正己基、環己基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、2-甲基環己基、3-甲基環己基、4-甲基環己基、正辛基、2-辛基、3-辛基、4-辛基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、5-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一基、十二基、苄基等。

【0043】 其中，R^{31}之烴基，更佳為甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、1-乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基、2-辛基、3-辛基、4-辛基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、5-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一基、十二基、苄基等。

【0044】 其中，R^{31}之烴基，又更佳為甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基、2-辛基、3-辛基、4-辛基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、5-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一基、十二基、苄基等。

【0045】 R^{32}之烴基的具體例，可列舉如：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、1,2-伸丙基、四亞甲基、2-甲基-1,3-三亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、五亞甲基、1-乙基-1,3-伸丙基、1-甲基-1,4-伸丁基、2-甲基-1,4-伸丁基、3-甲基-1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,1-二甲基-1,3-伸丙基、3,3-二甲基-1,3-伸丙基、六亞甲基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、1-乙基-1,4-伸丁基、2-乙基-1,4-伸丁基、3-乙基-1,4-伸丁基、1-甲基-1,5-伸戊基、2-甲基-1,5-伸戊基、3-甲基-1,5-伸戊基、4-甲基伸戊基、1,1-二甲基-1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,4-伸丁基、3,3-二甲基-1,4-伸丁基、1,2-二甲基-1,4-伸丁基、1,3-二甲基-1,4-伸丁基、2,3-二甲基-1,4-伸丁基、七亞甲基、1-甲基-1,6-伸己基、2-甲基-1,6-伸己基、3-甲基-1,6-伸己基、4-甲基-1,6-伸己基、5-甲基-1,6-伸己基、1-乙基-1,5-伸戊基、2-乙基-1,5-伸戊基、3-乙基-1,5-伸戊基、1,1-二甲基-1,5-伸戊基、2,2-二甲基-1,5-伸戊基、3,3-二甲基-1,5-伸戊基、4,4-二甲基-1,5-伸戊基、1,2-二甲基-1,5-伸戊基、1,3-二甲基-1,5-伸戊基、1,4-二甲基-1,5-伸戊基、2,3-二甲基-1,5-伸戊基、2,4-二甲基-1,5-伸戊基、3,4-二甲基-1,5-伸戊基、2-甲基-3,3-二甲基-1,4-伸丁基、1-甲基-3,3-二甲基-1,4-伸丁基、1,2,3-三甲基-1,4-伸丁基、1,3-二甲基-1,4-伸戊基、2-異丙基-1,4-伸丁基、2-甲基-1,4-伸環己基、3-甲基-1,4-伸環己基、4-甲基-1,4-伸環己基、1-環己基亞甲基、2-乙基-1,3-伸環戊基、3-乙基-1,3-伸環戊基、

2,3-二甲基-1,3-伸環戊基、2,4-二甲基-1,3-伸環戊基、2-甲基-1,3-環戊基亞甲基、2-環戊基伸乙基、1-環戊基伸乙基、八亞甲基、1-甲基-1,7-伸庚基、1-乙基-1,6-伸己基、1-丙基-1,5-伸戊基、2-甲基-1,7-伸庚基、3-甲基-1,7-伸庚基、4-甲基-1,7-伸庚基、5-甲基-1,7-伸庚基、6-甲基-1,7-伸庚基、2-乙基-1,6-伸己基、3-乙基-1,6-伸己基、4-乙基-1,6-伸己基、5-乙基-1,6-伸己基、1,1-二甲基-1,6-伸己基、2,2-二甲基-1,6-伸己基、3,3-二甲基-1,6-伸己基、4,4-二甲基-1,6-伸己基、5,5-二甲基-1,6-伸己基、1,2-二甲基-1,6-伸己基、1,3-二甲基-1,6-伸己基、1,4-二甲基-1,6-伸己基、1,5-二甲基-1,6-伸己基、2,3-二甲基-1,6-伸己基、2,4-二甲基-1,6-伸己基、2,5-二甲基-1,6-伸己基、1,1-乙基甲基-1,5-伸戊基、2,2-乙基甲基-1,5-伸戊基、3,3-乙基甲基-1,5-伸戊基、4,4-乙基甲基-1,5-伸戊基、1-乙基-2-甲基-1,5-伸戊基、1-乙基-3-甲基-1,5-伸戊基、1-乙基-4-甲基-1,5-伸戊基、2-乙基-1-甲基-1,5-伸戊基、3-乙基-1-甲基-1,5-伸戊基、4-乙基-1-甲基-1,5-伸戊基、2-乙基-3-甲基-1,5-伸戊基、2-乙基-4-甲基-1,5-伸戊基、3-乙基-2-甲基-1,5-伸戊基、4-乙基-3-甲基-1,5-伸戊基、3-乙基-4-甲基-1,5-伸戊基、4-乙基-3-甲基-1,5-伸戊基、3-乙基-4-甲基-1,5-伸戊基、4-乙基-3-甲基-1,5-伸戊基、1-(2-甲基丙基)-1,4-伸丁基、1-(2-甲基丙基)-2-甲基-1,4-伸丁基、1,1-(2-甲基丙基)伸乙基、1,1-(2-甲基丙基)乙基-1,3-伸丙基、1,1-二乙基-1,3-伸丙基、2,2-二乙基-1,3-伸丙基、1,1-乙基甲基-2,2-二甲基-1,3-伸丙基、2,2-乙基甲基-1,1-二甲基-1,3-伸丙基、2-乙基-1,1-二甲基-1,4-伸丁基、2,3-二甲基-1,4-伸環己基、2,3-二甲基-1,4-伸環己基、2,5-二甲基-1,4-伸環己基、2,6-二甲基-1,4-伸環己基、3,5-二甲基-1,4-伸環己基、2-甲基-1,4-環己基-1-亞甲基、3-甲基-1,4-環己基-1-亞甲基、4-甲基-1,4-環己基-1-亞甲基、2-乙基-1,4-伸環己基、3-乙基-1,4-伸環己基、4-乙基-1,4-伸環己基、2-環己基伸乙基、1-環己基伸

乙基、1-環己基-2-伸乙基、壬基亞甲基、1-甲基-1,8-伸辛基、癸基亞甲基、1-甲基-1,8-伸壬基、十一基亞甲基、十二基亞甲基、1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、1,2-伸苯基、亞甲基-1,4-伸苯基-亞甲基、伸乙基-1,4-伸苯基-伸乙基等。

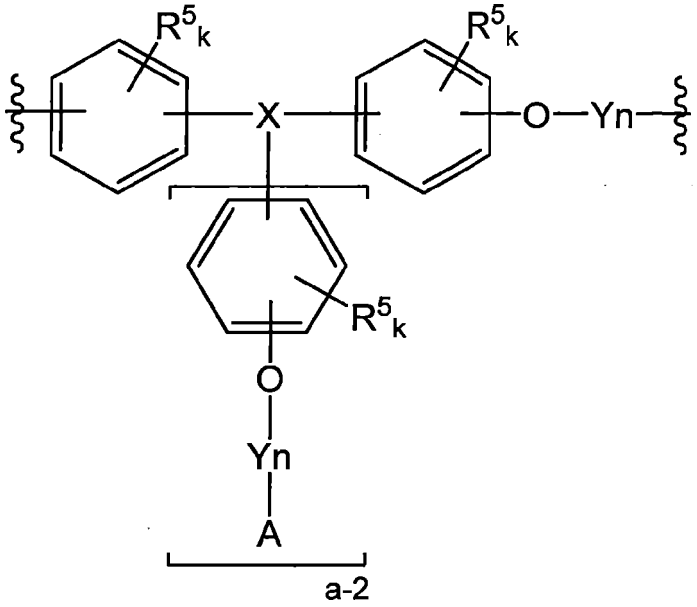
【0046】 其中，R^{32}之烴基，較佳為亞甲基、伸乙基、三亞甲基、1,2-伸丙基、四亞甲基、2-甲基-1,2-伸丙基、1,1-二甲基伸乙基、五亞甲基、1-乙基-1,3-伸丙基、1-甲基-1,4-伸丁基、2-甲基-1,4-伸丁基、3-甲基-1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,3-伸環戊基、六亞甲基、1,4-伸環己基、1-乙基-1,4-伸丁基、2-乙基-1,4-伸丁基、3-乙基-1,4-伸丁基、1-甲基-1,5-伸戊基、2-甲基-1,5-伸戊基、3-甲基-1,5-伸戊基、4-甲基-1,5-伸戊基、七亞甲基、1-甲基-1,6-伸己基、2-甲基-1,6-伸己基、3-甲基-1,6-伸己基、4-甲基-1,6-伸己基、5-甲基-1,6-伸己基、1-乙基-1,5-伸戊基、2-乙基-1,5-伸戊基、3-乙基-1,5-伸戊基、2-甲基-1,4-伸環己基、3-甲基-1,4-伸環己基、4-甲基-1,4-伸環己基、八亞甲基、1-甲基-1,7-伸庚基、3-甲基-1,7-伸庚基、4-甲基-1,7-伸庚基、2-甲基-1,7-伸庚基、5-甲基-1,7-伸庚基、6-甲基-1,7-伸庚基、2-乙基-1,6-伸己基、3-乙基-1,6-伸己基、4-乙基-1,6-伸己基、5-乙基-1,6-伸己基、壬基亞甲基、癸基亞甲基、十一基亞甲基、十二基亞甲基等。

【0047】 其中，R^{32}之烴基，更佳為亞甲基、伸乙基、三亞甲基、1,2-伸丙基、四亞甲基、2-甲基-1,2-伸丙基、1,1-二甲基伸乙基、五亞甲基、1-乙基-1,3-伸丙基、1-甲基-1,4-伸丁基、2-甲基-1,4-伸丁基、3-甲基-1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,3-伸環戊基、1,6-伸環己基、1,4-伸環己基、七亞甲基、八亞甲基、1-甲基-1,7-伸庚基、3-甲基-1,7-伸庚基、4-甲基-1,7-伸庚基、2-甲基-1,7-伸庚基、5-甲基-1,7-伸庚基、6-甲基-1,7-伸庚基、2-乙基-1,6-伸己基、3-乙基-1,6-伸己基、4-乙基-1,6-伸己基、5-乙基-1,6-伸己基、壬基亞甲基、癸基亞甲基、十一基亞甲基、十二基亞甲基等。

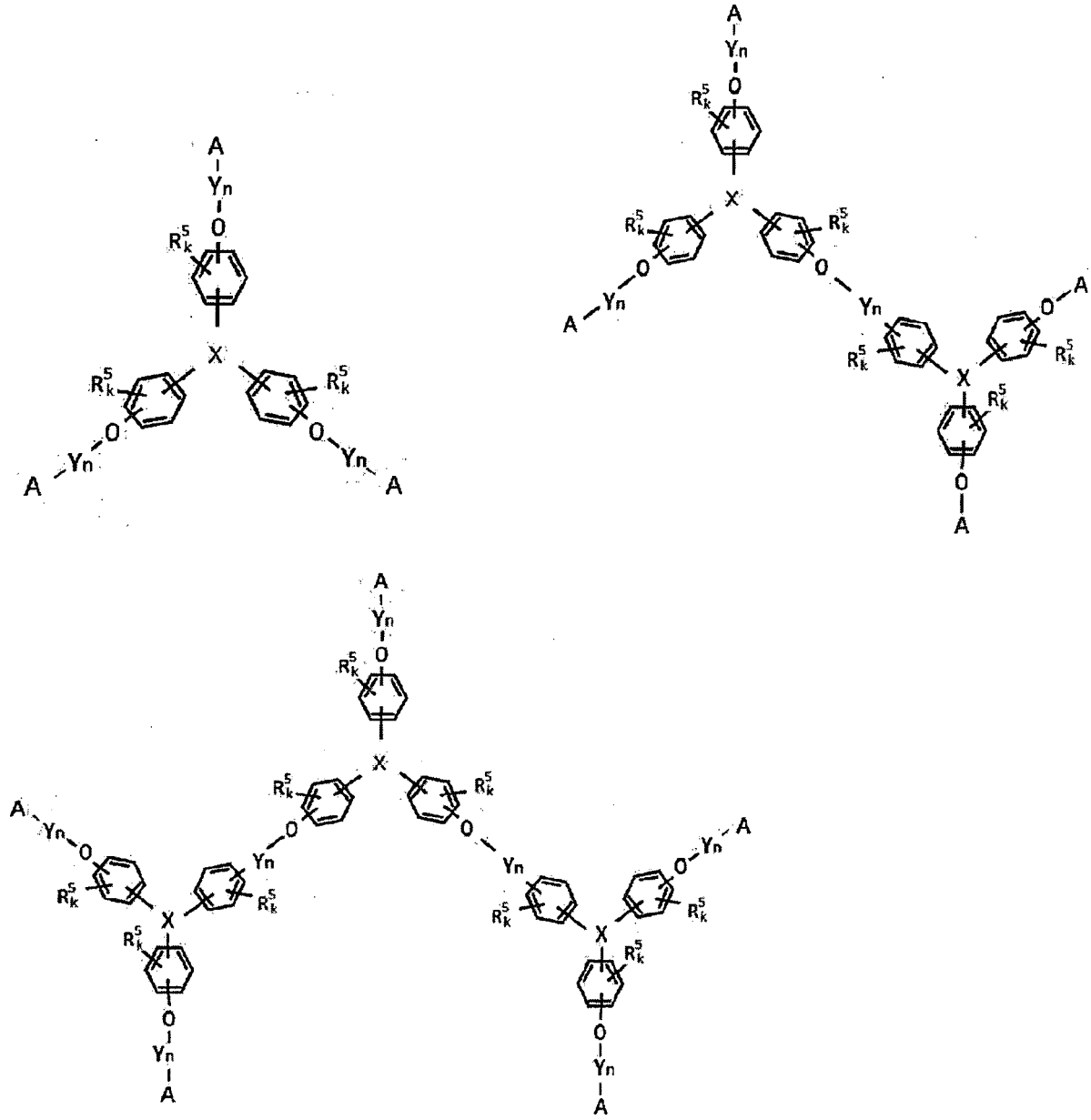
【0048】 其中，R^{32}之烴基，又更佳為亞甲基、伸乙基、三亞甲基、1,2-伸丙基、四亞甲基、2-甲基-1,2-伸丙基、1,1-二甲基伸乙基、五亞甲基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,3-伸環戊基、六亞甲基、1,4-伸環己基、七亞甲基、八亞甲基、1-甲基-1,7-伸庚基、3-甲基-1,7-伸庚基、4-甲基-1,7-伸庚基、2-甲基-1,7-伸庚基、5-甲基-1,7-伸庚基、6-甲基-1,7-伸庚基、2-乙基-1,6-伸己基、3-乙基-1,6-伸己基、4-乙基-1,6-伸己基、5-乙基-1,6-伸己基、壬基亞甲基、癸基亞甲基、十一基亞甲基、十二基亞甲基等。

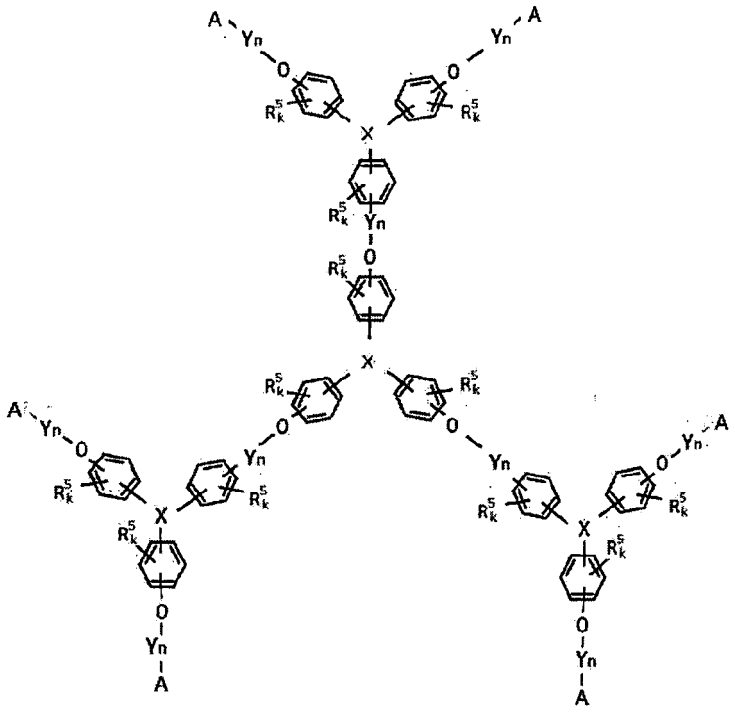
【0049】 A之具有碳-碳雙鍵之官能基的具體例，可列舉如：乙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、對乙烯基苯基、對異丙烯基苯基、間乙烯基苯基、間異丙烯基苯基、鄰乙烯基苯基、鄰異丙烯基苯基、對乙烯基苄基、對異丙烯基苯基、間乙烯基苄基、間異丙烯基苯基、鄰乙烯基苄基、鄰異丙烯基苄基、對乙烯基苯基乙烯基、對乙烯基苯基丙烯基、對乙烯基苯基丁烯基、間乙烯基苯基乙烯基、間乙烯基苯基丙烯基、間乙烯基苯基丁烯基、鄰乙烯基苯基乙烯基、鄰乙烯基苯基丙烯基、鄰乙烯基苯基丁烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、2-乙基丙烯酸基、2-羥基甲基丙烯酸基等。

【0050】 式(1c)、或式(1d)中之L為任意之二價的鍵結基。L之具體例，可列舉如：具有以下之式所表示之構造的鍵結基。此處，a、R^5、k、X、Y及n係如式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)之說明中所定義。



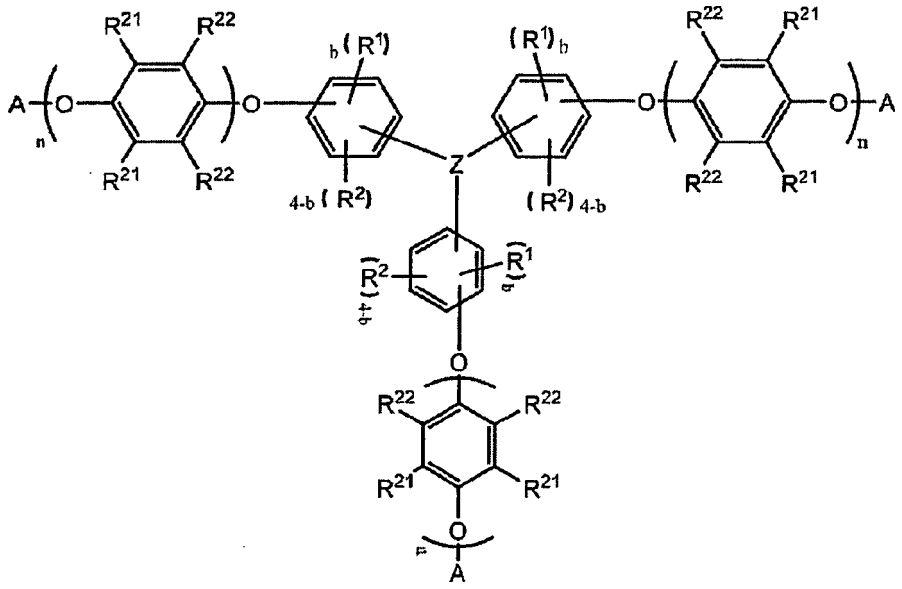
【0051】 式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)之構造，可根據 X 之價數 a 之值採取各種分支構造，例如，當 a=3 時，可列舉例如：以下之式所表示的構造。

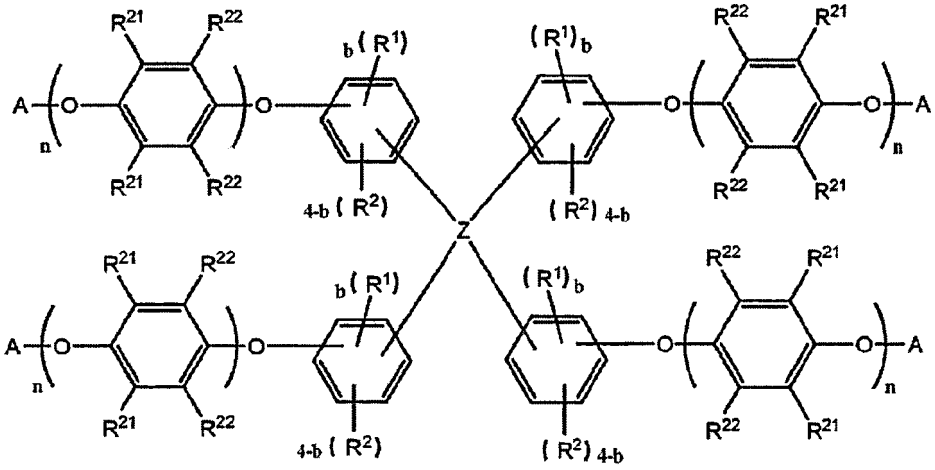


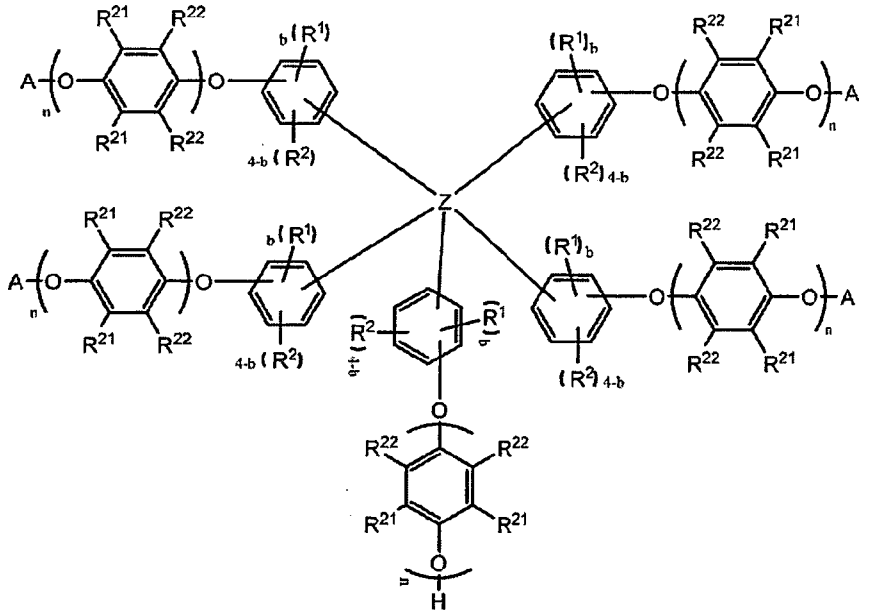


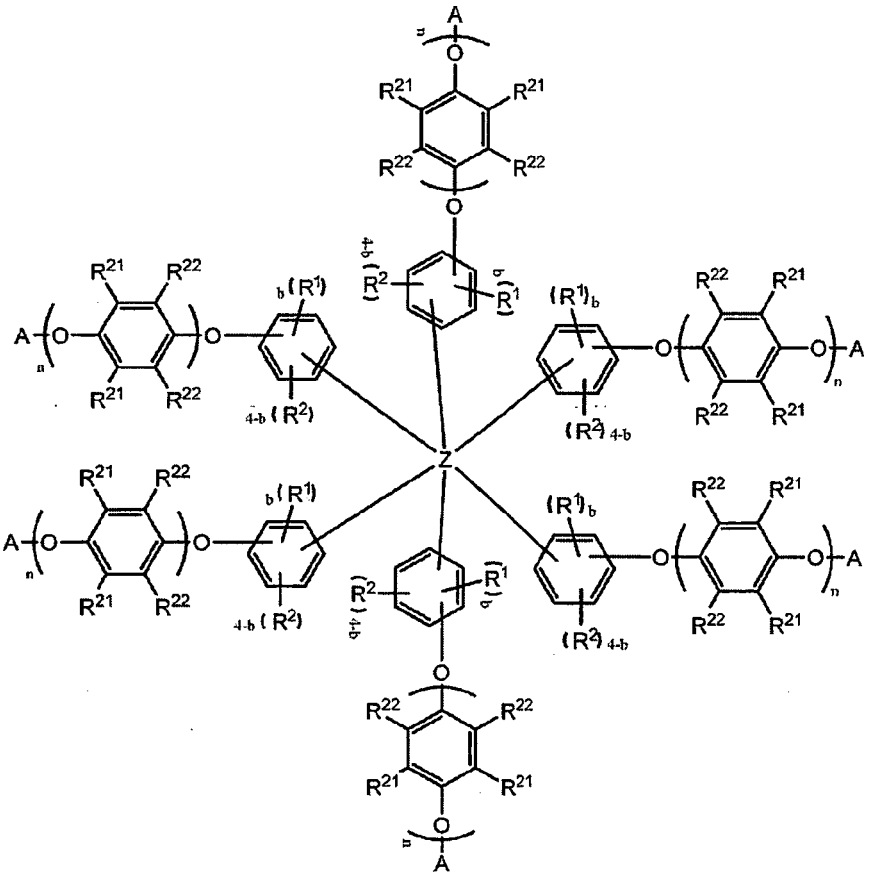
上述式中，n 表示 Y 的重複數，為 0 至 200 的整數。

【0052】 式(1c)或式(1d)所示之化合物的構造並無特別限制，可列舉例如：下述所示之構造。









【0053】 上述式中，Z 相當於式(1c)或式(1d)中的 X 之任意的鍵結基。

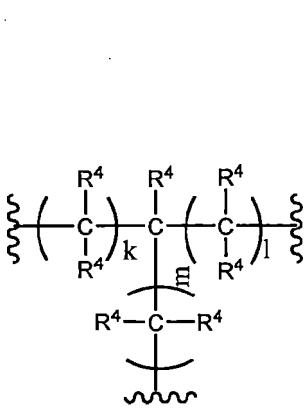
【0054】 R^1 各自獨立地為式(2)所示之取代基，b 為 1 至 4 之整數。又，苯環上之 R^1 的鍵結位置並無特別限定，可鍵結於任意的位置。又，當 b 為 2 以上時，複數之 R^1 可分別為相同構造、亦可為不同構造。R^1 係可列舉例如：異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、三級戊基、2,2-二甲基丙基、或於該等之末端具有苯基的構造等。

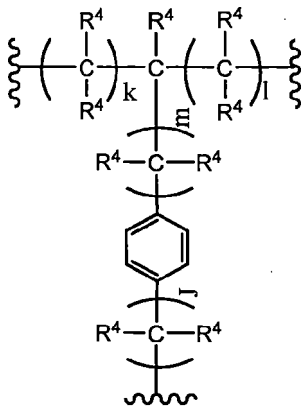
【0055】 A 為含有碳-碳雙鍵及/或環氧鍵的取代基。具體例係可列舉如：式(4)至(8)所示者。

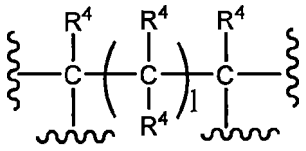
【0056】 R^2 各自獨立地為氫原子、碳數 1 至 8 之具有鏈狀或環狀構造的烴基。R^2 之具體例，可列舉如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基、苯基、苄基、2-乙基己基等。其中，由合成時之反應性的觀點，較佳為氫原子、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基。原本，合成時之反應性，當可藉由適當地設定 R^2 的位置或合成時的反應條件來控制時，R^2 之構造並無限制，只要為 C1 至 8 之範圍即可，可為任何構造。然而，設定 R^2 不與式(2)所示之取代基成為相同的基。

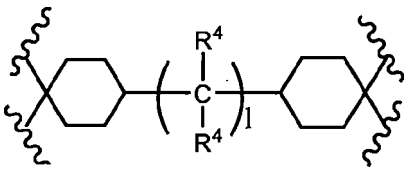
【0057】 Z 為烴基；含有選自氮、磷、矽、氧之一個或複數個元素的烴基；或氮、磷、矽等元素或含有該等之基。

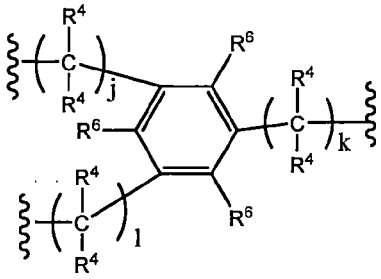
【0058】 當 Z 為烴基時之具體例，可列舉如：下述之構造。









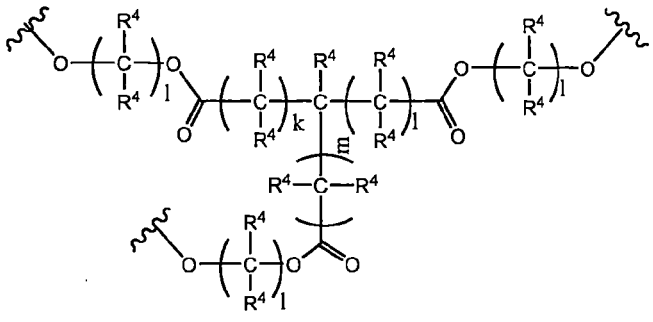


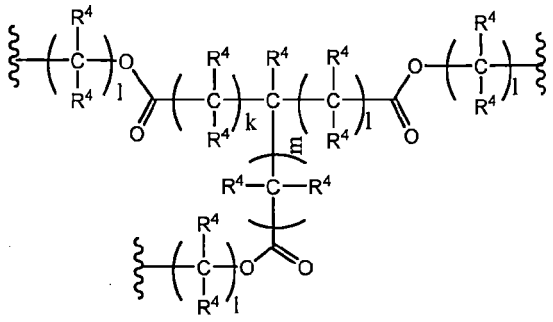
【0059】 上述式中，R^4 各自獨立地表示氫原子或 C1 至 C8 之烴基。又，R^6 各自獨立地表示氫原子或 C1 至 C6 之烴基。j、k、l、m 各自獨立地為 0 至 4 之整數。

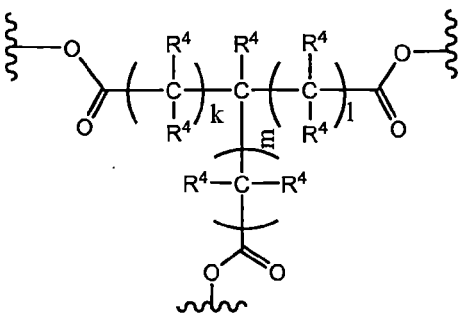
【0060】 R^4 之具體例，可列舉如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、環戊基、正己基、2-己基、3-己基、環己基、正庚基、2-庚基、3-庚基、正辛基、2-乙基己基等。

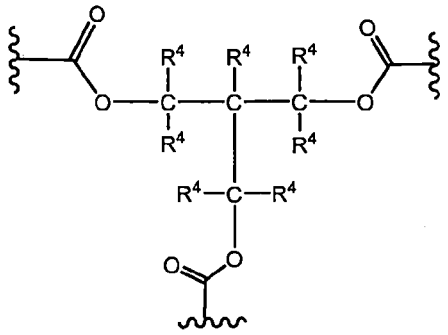
【0061】 R^6 之具體例，可列舉如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、環戊基、正己基、2-己基、3-己基、環己基。

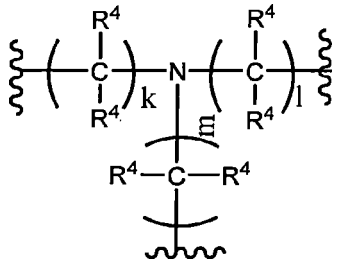
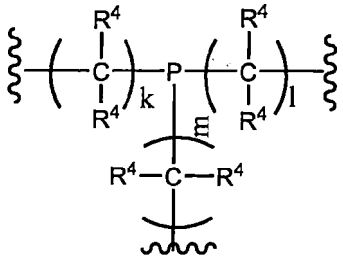
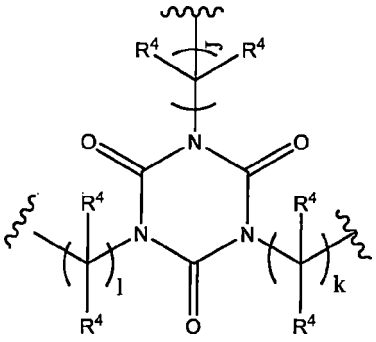
【0062】 又，Z 之含有選自氮、磷、矽、氧之一個或複數個元素之烴基的具體例係可列舉如：以下所示之構造。







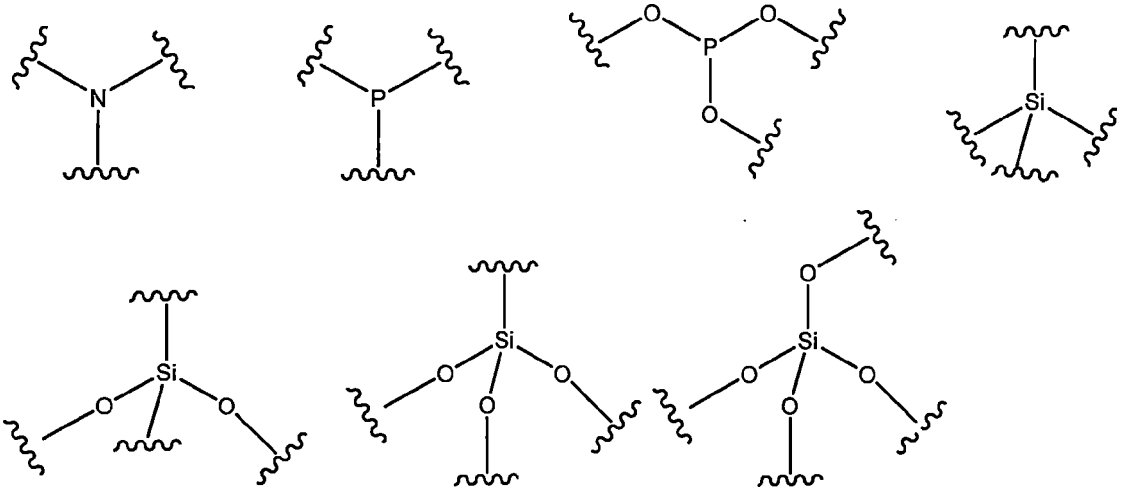


【0063】 上述式中，R^4 各自獨立地表示氫原子或 C1 至 C8 之烴基。j、k、l、m 各自獨立地為 0 至 4 之整數。

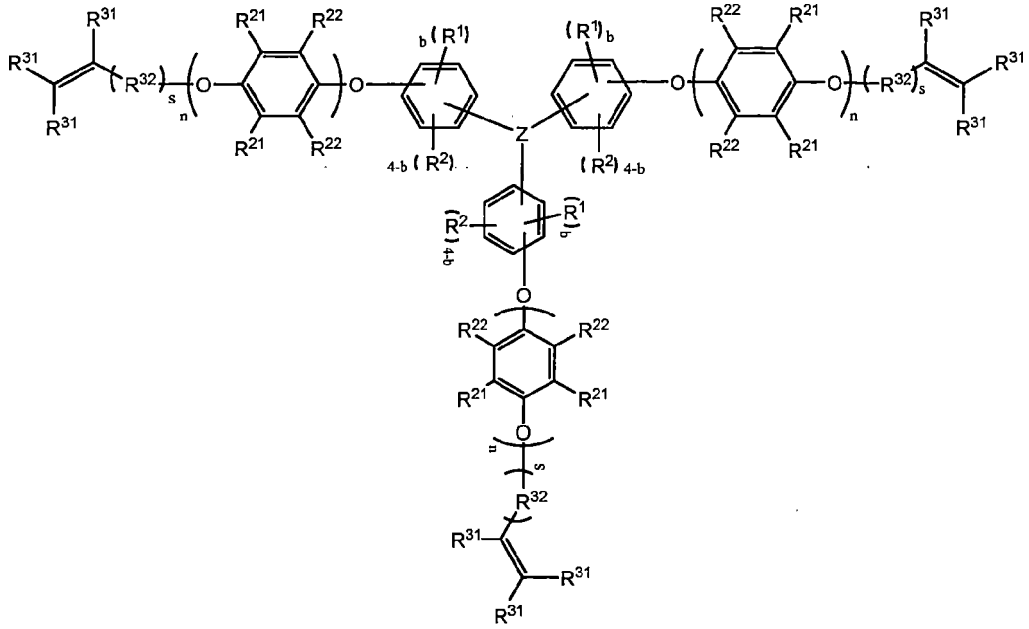
【0064】 R^4 之具體例，可列舉如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、環戊基、正己基、2-己基、3-己基、環己基、正庚基、2-庚基、3-庚基、正辛基、2-乙基己基等。

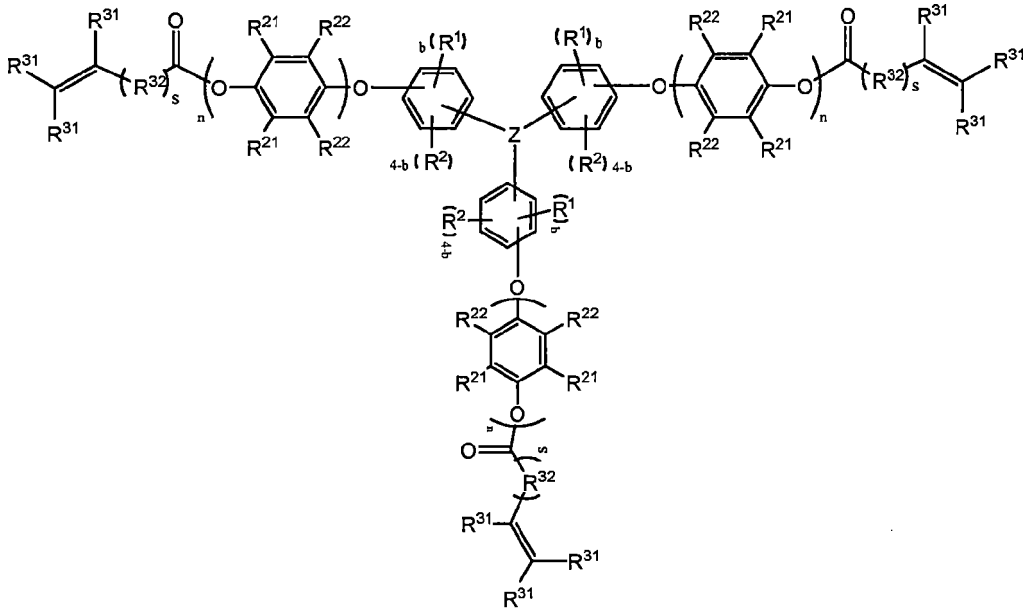
【0065】 又，當 Z 為氮、磷、矽等元素或含有該等之基時之例，可列舉如：以下之構造。

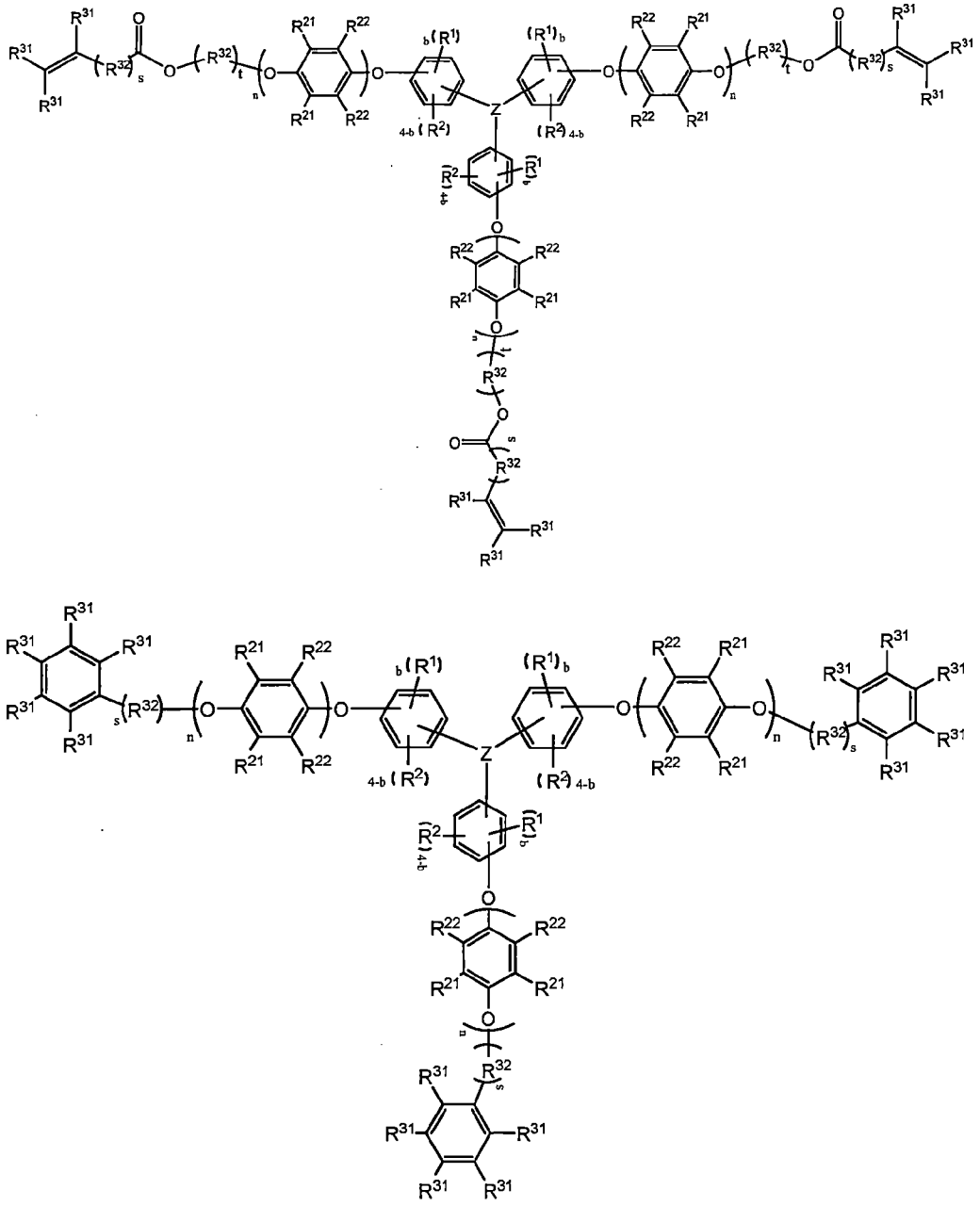


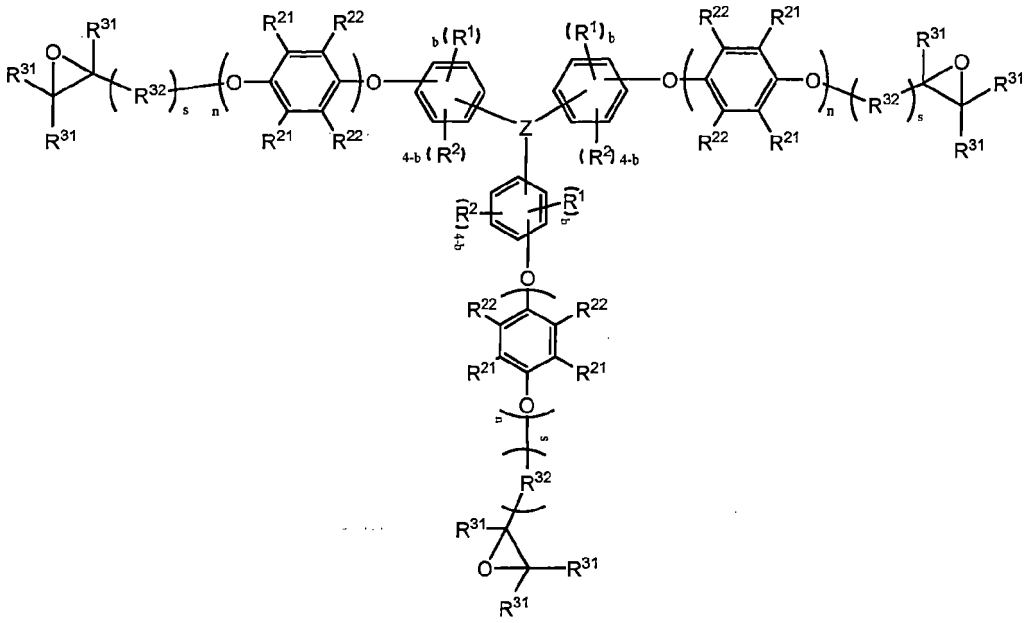
【0066】 上述具體例之中，關於第一個，A 之具體構造係如以下之構造。又，4 至 6 分支者亦相同。

又，以下中之 R^{31}、R^{32}、s 及 t，係如 A 之具體例中所定義者。









【0067】 本實施形態中之聚伸苯醚的分子量範圍，並無特別限制。其中，聚伸苯醚的數量平均分子量(Mn)，較佳為500至3000、更佳為700至 15000、又更佳為 700 至 10000。藉由使聚伸苯醚的數量平均分子量(Mn)為上述範圍，有更為提升溶解於溶劑時之流動性的傾向。

【0068】 又，聚伸苯醚之 Mw(重量平均分子量)/Mn 所表示之分子量分布，較佳為 1.1 至 5、更佳為 1.4 至 4、又更佳為 1.5 至 3。又，上述中，數量平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)，係指使用 GPC 之聚苯乙烯換算分子量之意。

【0069】 [聚伸苯醚之製造方法]

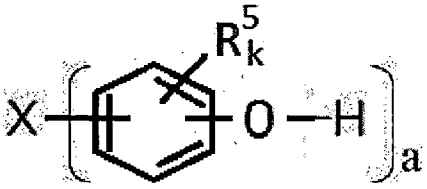
本實施形態中，式(1a)或式(1c)所示之聚伸苯醚，例如，可藉由使用更高分子之聚伸苯醚聚合物(以下，亦稱為「原料聚伸苯醚」)之再分配反應法調製。又，式(1b)或式(1d)所示之聚伸苯醚，亦可藉由於經上述操作所得之式(1a)或式(1c)所示之聚伸苯醚之末端導入 A 所表示之取代基來製造。

【0070】 又，於以下，將再分配反應所得之式(1b)或式(1d)所示之聚伸苯醚，稱為「H型聚伸苯醚」，將A所表示之取代基導入所得之聚伸苯醚，稱為「A型聚伸苯醚」。

【0071】 藉由再分配反應法之 H 型聚伸苯醚之製造，可依據習知反應條件實施。於此情況下，所得H型聚伸苯醚之分子量較原料聚伸苯醚為低。因此，必須配合目的之分子量，調整原料聚伸苯醚、與含有式(2)所示之基之價數 a(a=3 至 6)之酚化合物(以下，亦稱為「多官能酚化合物」)之比率。

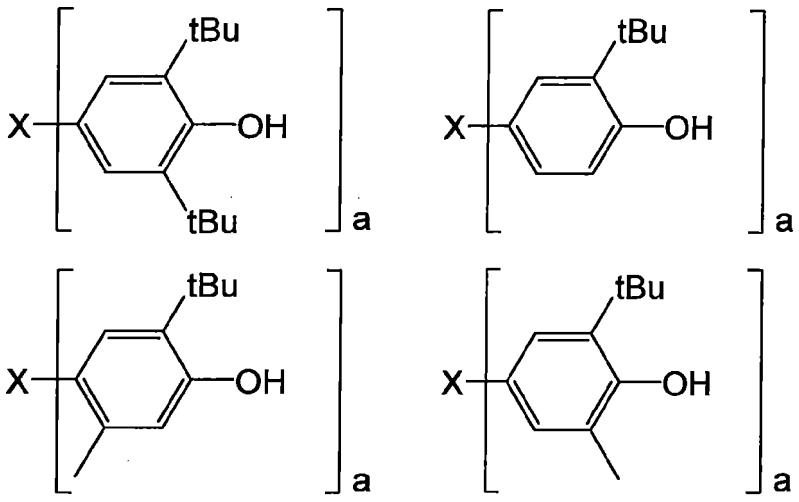
【0072】 本實施形態之製造方法(再分配反應法)係包含使任意之原料聚伸苯醚與多官能酚化合物反應的步驟。

【0073】 具體而言，可用下述方式進行再分配反應：其係將於惰性氣體環境下可衍生式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)之構造之一部分的下述式(9)所示之價數 a 的多官能酚化合物、與原料聚伸苯醚，以既定之比率添加至溶劑，升溫至反應溫度後，將在溶劑中稀釋之自由基起始劑加入反應系內等，以進行再分配反應。



式中，X、R^5、k 及 a 係與式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)中之定義相同。

【0074】 式(9)所示之價數 a 的多官能酚化合物，更佳為具有以下之任一構造的化合物。



【0075】 再分配反應所使用之溶劑，較佳為可溶解原料並與自由基起始劑之反應性低，且具有可加熱至自由基起始劑可分解之溫度的沸點。特別是，使用多官能酚化合物之本實施形態之製造方法中，可使用非極性溶劑作為溶劑。

【0076】 反應並無特別限制，可於常壓下之沸點以下的溫度進行，亦可於回流條件下進行。又，所使用之溶劑的沸點過低時，亦可於高壓釜等加熱反應器中進行。

【0077】 溶劑之具體例，可列舉如：苯、間二甲苯、鄰二甲苯、對二甲苯、甲苯、異丙苯、乙苯、正丙苯、大茴香醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、苯乙酮、二乙基酮、甲基正丁基酮、環戊酮、環己酮、四氫呋喃、環己烷、辛烷、己烷、環戊烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、氯仿等。

【0078】 其中，溶劑之較佳為苯、間二甲苯、鄰二甲苯、對二甲苯、甲苯、乙苯、正丙苯、大茴香醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、甲乙酮、甲基異丁基酮、苯乙酮、甲基正丁基酮、環戊酮、環己酮、四氫呋喃、環己烷、辛烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、氯仿等。

【0079】 又，溶劑之更佳為苯、間二甲苯、鄰二甲苯、對二甲苯、甲苯、異丙苯、乙苯、正丙苯、大茴香醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、甲乙酮、甲基異丁基酮、苯乙酮、甲基正丁基酮、環己酮、四氫呋喃、乙酸乙酯、乙酸丁酯、氯仿等與該等之混合溶劑系。

【0080】 原料聚伸苯醚之數量平均分子量，較佳為 5000 至 100000、更佳為 5000 至 50000，又更佳為 5000 至 30000。原料聚伸苯醚之數量平均分子量並不限於上述，可視目的而適當地調整。

【0081】 反應時之原料聚伸苯醚的濃度，相對於反應液的總量，較佳為 0.5 至 70 質量%、更佳為 5 至 65 質量%、又更佳為 10 至 60 質量%。原料聚伸苯醚之濃度，並不限於上述，可視目的而適當地調整。特別是，調整為原料聚伸苯醚全部溶解且在反應液可攪拌的範圍。

【0082】 多官能酚化合物與原料聚伸苯醚的比，係視目的物之 H 型聚伸苯醚之分子量而決定，故可視目的分子量設定於任意的比。

【0083】 本實施形態中，反應時之裝填比率，例如，可以多官能酚化合物與原料聚伸苯醚之羥基的比率表示。多官能酚化合物之每 1 莫耳的羥基量，可由其分子構造計算出，原料聚伸苯醚之每 1 莫耳的羥基量，可根據其數量分子量計算出。又，根據聚合方法，當於原料聚伸苯醚混合存在有單末端羥基的聚合物、與兩末端羥基的聚合物時，可藉由 NMR 等之測定而修正羥基量。

【0084】 於反應時，相對於原料聚伸苯醚之羥基量，多官能分化合物之羥基量的比率(多官能酚化合物之羥基量/原料酚之羥基量)較佳為 0.5/100 至 80/100、更佳為 1/100 至 50/100、又更佳為 5/100 至 30/100。相對於原料聚伸苯醚之羥基量，多官能分化合物之羥基量的比率並不限於上述，可適當地調整。

【0085】 多官能酚化合物與原料聚伸苯醚之裝填方法，並無特別限定。例如，可事先將兩者的總量於反應開始前裝填於反應器，亦可視目的分割裝填量而添加至反應系。又，亦可將事先溶解於溶劑之多官能酚化合物或原料聚伸苯醚溶液，於反應開始後添加至反應系中。

【0086】 反應所使用之自由基起始劑，例如，可使用能產生自由基之任意的過氧化物。

【0087】 上述過氧化物，並無特別限制，可列舉例如：對薄荷烷過氧化氫、過氧化苯甲醯、過氧化二月桂醯、過氧化二(3,5,5-三甲基己醯基)、過氧化二琥珀酸、二異丁醯基過氧化物、二正丙基過氧基二碳酸酯、二異丙基過氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧基二碳酸酯、雙(4-三級丁基環己基)過氧基二碳酸酯、二-二級丁基過氧基二碳酸酯、三級丁基過氧基異丙基單碳酸酯、三級丁基過氧基新癸酸酯、三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯、三級丁基過氧基新戊酸酯、三級丁基過氧基苯甲酸酯、三級丁基過氧基-3-甲基苯甲酸酯、三級丁基過氧基-2-乙基己基單碳酸酯、三級丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、三級丁基過氧基月桂酸酯、三級丁基過氧基乙酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、苯甲醯基間甲基苯甲醯基過氧化物、間甲苯基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧基新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧基-2-乙基己酸酯、異丙苯過氧化氫、異丙苯基過氧基新癸酸酯、二異丁基苯過氧化氫、2,2-雙(4,4-二-三級丁基過氧基環己基)丙烷、三級丁基異丙苯基過氧化物、二-三級丁基過氧化物、三級丁基過氧化氫、2,2 二(三級丁基過氧基)丁烷、2,5-二甲基-2,5-二(苄基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基羥基過氧基)己烷、1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷、1,1-二(三級己基過氧基)環己烷、正丁基 4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸酯、二-三級丁基過氧化物、三級己基過氧基異丁基

單碳酸酯、三級己基過氧基新癸酸酯、三級己基過氧基-2-乙基己酸酯、三級己基過氧基新戊酸酯、三級己基過氧基苯甲酸酯等與該等之混合物。

【0088】 其中，過氧化物，較佳可列舉例如：對薄荷烷過氧化氫、過氧化二月桂醯、過氧化二(3,5,5-三甲基己醯基)、過氧化二琥珀酸、三級丁基過氧基異丙基單碳酸酯、三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯、三級丁基過氧基新戊酸酯、三級丁基過氧基苯甲酸酯、三級丁基過氧基-3-甲基苯甲酸酯、三級丁基過氧基-2-乙基己基單碳酸酯、三級丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、三級丁基過氧基月桂酸酯、三級丁基過氧基乙酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、苯甲醯基間甲基苯甲醯過氧化物、間甲苯基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧基 2-2 乙基己酸酯、2,2-雙(4,4-二-三級丁基過氧基環己基)丙烷、三級丁基異丙苯基過氧化物、二-三級丁基過氧化物、2,2 二(三級丁基過氧基)丁烷、2,5-二甲基-2,5-二(苄基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基羥基過氧基)己烷、1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷、1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷、正丁基 4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸酯、二-三級丁基過氧化物、三級己基過氧基異丁基單碳酸酯、三級己基過氧基新癸酸酯、三級己基過氧基-2-乙基己酸酯、三級己基過氧基新戊酸酯、三級己基過氧基苯甲酸酯。

【0089】 又，於反應時亦可使環烷酸鈷等金屬觸媒共存。

【0090】 反應溫度並無特別限定，較佳為原料聚伸苯醚與多官能酚化合物可溶解之溫度，且於反應時起始劑可產生自由基的溫度。作為反應溫度之標準，較佳為所使用之自由基起始劑之一小時半衰期溫度之±20℃的範圍。又，自由基起始劑添加後，為了使反應完成，亦可於既定之加熱條件下持續攪拌，使反應繼續。

【0091】 自由基起始劑之添加方法，可列舉下述方法：於反應開始時一次添加之方法；於反應途中分成數次添加之方法；自反應開始起連續地或斷續地添加之方法；事先使多官能酚化合物之全部或一部分與自由基起始劑反應，將其添加至原料聚伸苯醚或含有原料聚伸苯醚與多官能酚化合物之反應系中的方法；事先使原料聚伸苯醚之全部或一部分與自由基起始劑反應，將其添加至多官能酚化合物或含有原料聚伸苯醚與多官能酚化合物之反應系中的方法等。

【0092】 該等自由基起始劑之添加方法，可視目的物之 A 型聚伸苯醚、自由基起始劑的性質、控制反應條件等之目的而適當地選擇。

【0093】 反應時間，例如可為 0.5 至 6 小時。反應時間並不限定於此，可依反應溫度、基質、原料濃度適當地調整。

【0094】 由反應後之含有 H 型聚伸苯醚之溶液(以下，亦稱為「聚合物溶液」)回收 H 型聚伸苯醚的方法，並無特別限定。可列舉例如：將聚合物溶液添加至乙醇等貧溶劑中，藉由再沉澱使 H 型聚伸苯醚析出，之後與溶劑分離後進行乾燥的方法。於再沉澱可使用之貧溶劑，可列舉例如：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丙醇、正己烷等。較佳可列舉例如：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丙醇等。

【0095】 又，作為其他方法，可列舉如：反應後於減壓下將溶劑餾除的方法。於此情況下，視需要亦可於餾除溶劑之前添加聚合抑制劑等自由基穩定劑。

【0096】 又，於 H 型聚伸苯醚回收前，為了除去聚合物溶液中之來自起始劑的化合物、反應副生成物，亦可洗淨聚合物溶液。聚合物溶液之洗

淨時，較佳可使用水、或水/醇混合溶劑系。又，亦可視需要而於洗淨溶劑中添加氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸氫碳、氫氧化鉀、碳酸鉀、碳酸氫鉀等鹼。

【0097】 同樣地，亦可視需要，於反應後，當於未反應之原料聚伸苯醚、或溶劑產生不溶的副生成物等時，於實施過濾等操作後進行上述操作。

【0098】 所得 H 型聚伸苯醚之鑑定，可藉 NMR、IR、GPC 等進行。

【0099】 藉由於上述操作所得 H 型聚伸苯醚之末端，導入 A 所表示之取代基，可得式(1b)或式(1d)所示之聚伸苯醚。A 所表示之取代基(例如，式(4)至(7)所示之官能基)於所得 H 型聚伸苯醚末端之導入方法，並無特別限定，可視官能基的種類而使用習知之各種方法。

【0100】 例如，式(4)、(6)、或(7)所示之官能基，一般而言，係可藉由 Williamson 合成法形成醚鍵而導入 H 型聚伸苯醚的末端。具體而言，係將 H 型聚伸苯醚末端的羥基，藉由鹼等作成鹼金屬鹽之後，與鹵烷基末端反應。羥基於鹼金屬鹽的取代，例如，可藉由將鹼金屬、鹼金屬氫化物、鹼金屬醯胺、鹼金屬氫氧化物等與 H 型聚伸苯醚末端的羥基反應來進行。

【0101】 反應所使用之溶劑，一般係選擇對反應為惰性並可溶解 H 型聚伸苯醚的溶劑。另外，例如，當於鹼金屬鹽之合成時使用鹼金屬氫氧化物等時，可在使 H 型聚伸苯醚溶解之有機相、與使鹼金屬氫氧化物等溶解之水相的二層系中進行反應。又，當為如此之反應系時，於反應時，視需要，可使四級胺鹽等鹽共存，作為相轉移觸媒利用。反應後，為了除去副生成物之鹼鹽、或反應所使用之胺鹽等，可用水、酸性或鹼性之水溶液洗淨，亦可將聚合物溶液滴入如醇類之貧溶劑中，藉由再沉澱而回收目的物。又，亦可於洗淨聚合物溶液後，於減壓下將溶劑餾除並回收聚合物。

【0102】 又，如為式(6)所示之官能基時，亦可事先以上述方法將羥基烷基導入 H 型聚伸苯醚之末端後，再以下述方法形成酯鍵。

【0103】 (5)所示之官能基，係可藉由 H 型聚伸苯醚末端之羥基、與具有碳-碳雙鍵之羧酸(以下，亦僅稱為「不飽和羧酸」)之羧基的酯鍵來導入。酯鍵之形成方法，可利用習知的各種方法。可列舉例如下述方法：方法 a. 係不飽和羧酸鹵化物與聚合物末端之羧基反應的方法；方法 b. 係藉由與不飽和羧酸酐之反應而形成酯鍵的方法；方法 c.係 與不飽和羧酸直接反應之方法；方法 d.係 藉由酯交換反應之方法等。

【0104】 方法 a 之與不飽和羧酸鹵化物之反應為最一般的方法之一。羧酸鹵化物，一般係使用氯化物、溴化物，而亦可使用其他鹵素。反應可為與羥基之直接反應、與羥基之鹼金屬鹽之反應的任一者。不飽和羧酸鹵化物與羥基之直接反應中，由於會產生鹵化氫等酸，為了捕捉所產生之酸而可使胺等弱鹼共存於反應系。

【0105】 方法 b 之與不飽和酸酐的反應、或方法 c 之與不飽和羧酸之直接反應中，為了使反應點活化、促進酯反應，例如可使碳二亞胺類或二甲基胺基吡啶等化合物共存於反應系。

【0106】 如為方法 d 之酯交換反應時，較佳為視需要進行生成之醇類的去除。又，為了促進酯交換反應而可使習知金屬觸媒類共存。反應後之副生成物的去除係可使用與酯反應合成時之方法相同的方法。

【0107】 如上述操作所得之 A 型聚伸苯醚的鑑定係可藉 NMR、IR、GPC 等進行。

【0108】 本實施形態之聚伸苯醚係具有低介電特性，且耐熱性優異，故可適用作為各種電氣、電子機器用的材料。特別是，由於本實施形態之聚伸苯醚兼具良好的流動性及成形性，故可適用於電氣、電子零件(印刷配線板基材等)用之預浸體的製造。

【0109】 如此具有良好流動性的原因尚未明確，但可推測為如本實施形態之聚伸苯醚於分子內具有多官能酚化合物的局部構造，並且該多官能酚化合物的局部構造具有體積大的部位，藉此可抑制聚伸苯醚分子彼此的緊密(packing)，而有助於減弱分子間的相互作用。

【0110】 [聚伸苯醚組成物]

本實施形態之聚伸苯醚，可單獨作為熱塑性樹脂使用，可與具有其他構造之聚伸苯醚組合作成組成物使用，亦可與習知之各種添加劑組合作成組成物使用。於此情況下，聚伸苯醚組成物中之本實施形態之聚伸苯醚的含量，例如可為 0.5 至 95 質量%。

【0111】 再者，本實施形態之聚伸苯醚，視需要亦可組合可與該聚伸苯醚反應之多官能硬化劑、硬化促進劑、環氧樹脂、具有可聚合之不飽和基之化合物以作成硬化劑組成物使用。如此之硬化劑組成物中之聚伸苯醚的含量並無特別限定，例如，可為 0.5 至 95 質量%。於硬化劑組成物，另外，亦可添加阻燃劑、彈性體、無機填料等習知添加劑。

由於本實施形態之聚伸苯醚具有高硬化反應性，故可得到耐熱性高的硬化物。

[實施例]

【0112】 以下，列舉實施例以詳細說明本發明，但本實施形態並不因下述實施例之任何限定。

【0113】 (聚伸苯醚之合成反應)

反應所使用之溶劑係可直接利用市售試劑。所使用之原料、試劑類係如以下所述。

1. 溶劑

甲苯：直接使用和光純藥製試劑特級品。

甲基異丁基酮：直接使用和光純藥製試劑特級品。

甲乙酮：直接使用和光純藥製試劑特級品。

甲醇：直接使用和光純藥製試劑特級品。

異丙醇：直接使用和光純藥製試劑特級品。

乙醇：直接使用和光純藥製試劑特級品。

2. 起始劑

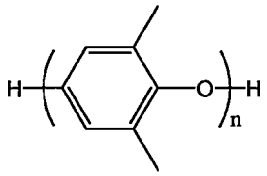
NyperBMT：直接使用日本油脂製品。

3. 原料聚伸苯醚

S202A(聚苯乙烯換算數量平均分子量 16000)：旭化成股份有限公司製製品。

S203A(聚苯乙烯換算數量平均分子量 10000)：旭化成股份有限公司製製品。

S202A 及 S203A 皆具有下述構造。



【0114】 4. 原料酚(多官能/二官能酚)

4-1. 含有式(2)所示之基之價數 a(a=3 至 6)之酚類。

1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷：直接使用 ADEKA 股份有限公司製品(ADK STAB AO-30)。

2,4,6-三(3',5'-二-三級丁基-4'-羥基苄基)均三甲苯：直接使用 ADEKA 股份有限公司製品(ADK STAB AO-330)。

新戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]：直接使用ADEKA股份有限公司製品(ADK STAB AO-60)。

1,3,5-三[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-三酮：直接使用 ADEKA 股份有限公司製品(ADK STAB AO-20)。

【0115】 4-2. 不含式(2)所示之基之價數 3 的酚類

三(4-羥基苯基)乙烷：直接使用旭有機材製品。

4-3. 不含式(2)所示之基之價數 2 的酚類

雙酚 A：直接使用 Aldrich 試劑。

【0116】 5. 改質原料

甲基丙烯酸酐：直接使用 Aldrich 試劑。

二甲基胺基吡啶：直接使用 Aldrich 試劑。

甲基丙烯醯氯：直接使用 Aldrich 試劑。

三乙胺：直接使用 Aldrich 試劑。

氯甲基苯乙烯(對氯甲基苯乙烯與間氯甲基苯乙烯之比為 50/50)：直接使用東京化成工業品。

四-正丁基銨溴化物：直接使用 Aldrich 試劑。

溴丙烯：直接使用 Aldrich 試劑。

【0117】 (聚伸苯醚之鑑定、分析)

1. 數量平均分子量測定

分子量係於氯仿溶劑下，以 GPC 進行測定。分子量係以使用標準聚苯乙烯之校準曲線為基準並通過聚苯乙烯換算法求得。

2. 1H-NMR 測定

於氘代氯仿，以使濃度為 5 質量%的方式溶解試樣，實施 1H-NMR 測定。反應之進行，可由多官能酚單元之來自芳香族基之峰值、與來自羥基之峰值的比，藉由確認來自羥基之峰值的減少來確認。

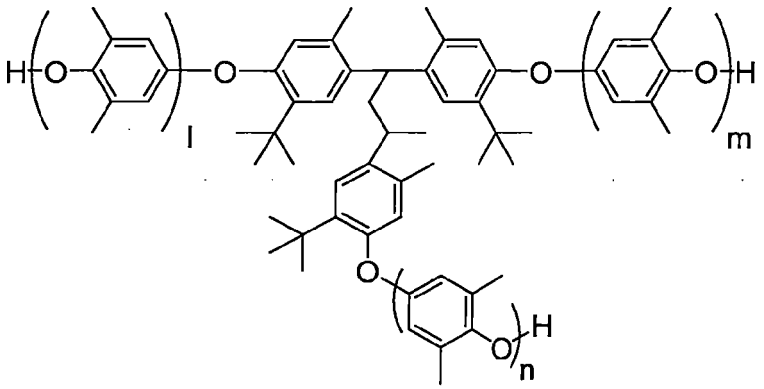
3. 溶液黏度之測定

將各樣品之 20 質量%甲乙酮溶液 200mL 置入燒杯，使用 B 型旋轉黏度計，在 25℃下以轉數 30rpm 測定黏度。再者，使用 50 質量%甲苯溶液 1.1mL，使用錐板型黏度計在 25℃下測定黏度。

【0118】 (實施例 1)

聚伸苯醚 1 之合成

於 500mL 之三口燒瓶安裝三個旋塞，設置戴式冷凝器、等靜壓滴液漏斗。將燒瓶內取代為氮後，加入原料聚伸苯醚 S202A 100g、甲苯 200g、作為多官能酚之 1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷 12.8g。於燒瓶內設置溫度計，於磁攪拌器中一面攪拌，一面以油浴將燒瓶加熱至 90℃，使原料聚伸苯醚溶解。作為起始劑，係將過氧化苯甲醯、苯甲醯基間甲基苯甲醯過氧化物、間甲苯基過氧化物之混合物之 40%間二甲苯溶液(日本油脂製：NyperBMT)之 37.5g，以甲苯 87.5g 稀釋，裝填至等靜壓滴液漏斗。使燒瓶內之溫度降溫至 80℃之後，將起始劑溶液開始滴入燒瓶內，使反應開始。將起始劑以 2 小時滴入，滴入後再升溫至 90℃，持續攪拌 4 小時。反應後，將聚合物溶液滴入甲醇中，使其再沉澱後與溶液過濾分離，回收聚合物。之後，使其於真空下以 100℃乾燥 3 小時。藉由 1H-NMR，確認低分子酚係取自聚合物中，來自羥基的波峰消失。由該 1H-NMR 測定結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的聚伸苯醚。



【0119】 GPC 之測定結果，以聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1500。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 125cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 159mPa·s。又，上述式中，l、m、及 n，表示可由分子量及構造式估算的重複數。

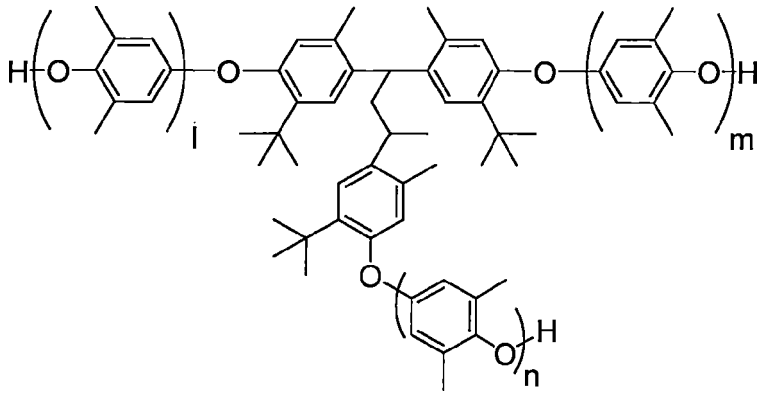
【0120】 (實施例 2)

聚伸苯醚 1'之合成

於反應器底部具有用以導入含氧氣體之噴灑器、攪拌渦輪機葉片及緩衝板、於反應器頂部之排氣管具備回流冷凝器的 1.5L 護套反應器，置入 0.10g 之氯化銅二水合物、0.59g 之 35%鹽酸、3.05g 之 N,N,N',N'-四甲基丙烷二胺、215.0g 之正丁醇及 501.0g 之甲醇、132.7g 之 2,6-二甲基酚、47.3g 之 1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷。所使用之溶劑的組成重量比為正丁醇：甲醇=30：70。接著，於劇烈攪拌下，開始以 120mL/分鐘的速度將氧由噴灑器導入反應器，同時透過熱媒調節護套以使聚合溫度保持於 45℃。聚合液逐漸呈現漿料的形態。

【0121】 開始導入氧經 190 分鐘後，停止含氧氣體的通氣，於該聚合混合物中添加溶解有 0.52g 伸乙二胺四乙酸三鉀鹽(同仁化學研究所製試劑)的 50%水溶液，以 60℃反應 3 小時。反應結束後，進行過濾，以甲醇洗淨液(b)、與被洗淨之聚伸苯醚(a)之質量比(b/a)為 4 之量的洗淨液(b)洗

淨 3 次，製得濕潤聚伸苯醚。接著，以 120℃真空乾燥 1 小時而得乾燥聚伸苯醚。藉由 1H-NMR，確認低分子酚被引入聚合物中，來自羥基的波峰消失。由該 1H-NMR 測定結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的聚伸苯醚。



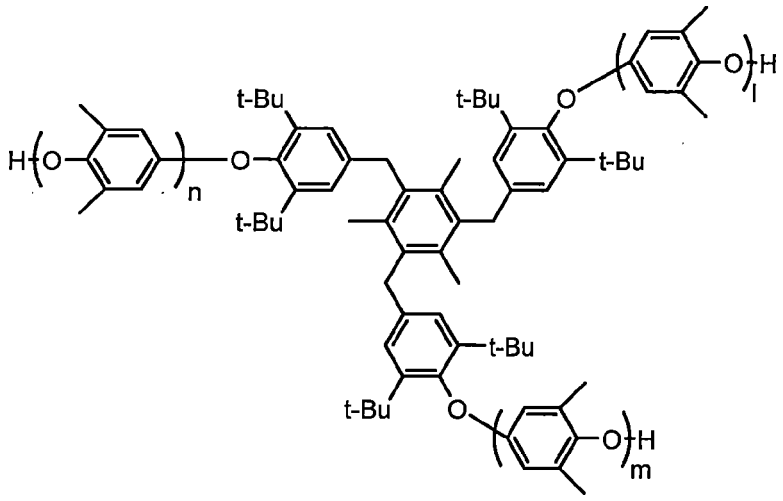
【0122】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1500。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 125cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 158mPa・s。

【0123】 (實施例 3)

聚伸苯醚 2 之合成

使用作為多官能酚之 2,4,6-三(3',5'-二-三級丁基-4'-羥基苄基)均三甲苯 18.1g 以取代 1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷，除此之外，以與實施例 1 之相同方法進行反應。藉由 1H-NMR，確認低分子酚係取自聚合物中，來自羥基的波峰消失。由該 1H-NMR 測定結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的聚伸苯醚。

【0124】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1600。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 127cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 187mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。

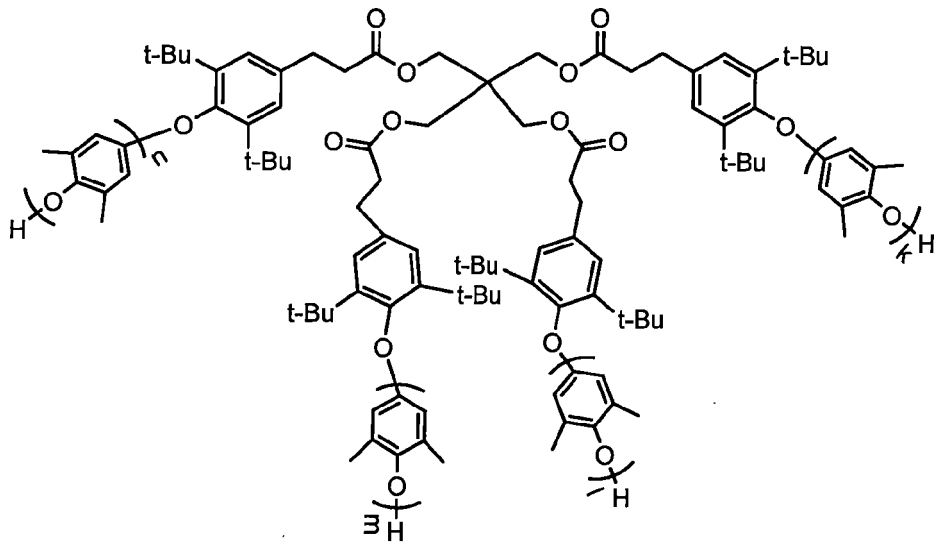


【0125】 (實施例 4)

聚伸苯醚 3 之合成

使用作為多官能酚之新戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]20.7g 以取代 1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷，除此之外，以與實施例 1 之相同方法進行反應。藉由 1H-NMR，確認低分子酚係取自聚合物中，來自羥基的波峰消失。由該 1H-NMR 測定結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的聚伸苯醚。

【0126】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=2000。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 130cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 180mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。

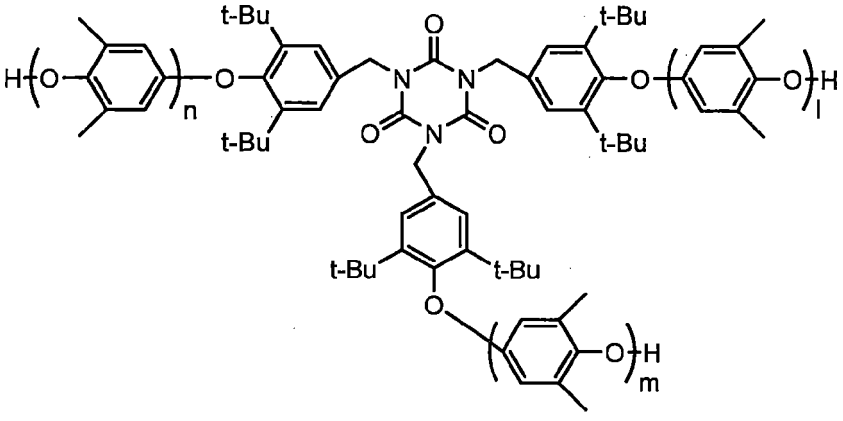


【0127】(實施例 5)

聚伸苯醚 4 之合成

使用作為多官能酚之 1,3,5-三[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-三酮 18.3g 以取代 1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷，除此之外，以與實施例 1 之相同方法進行反應。藉由 1H-NMR，確認多官能酚係取自聚合物中，來自羥基的波峰消失。由該 1H-NMR 測定結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的聚伸苯醚。

【0128】GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1800。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 128cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 175mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。



【0129】(比較例 1)

聚伸苯醚 5 之合成

除了使用雙酚 A8.0g 以取代多官能酚以外，以與實施例 1 之相同方法進行合成。藉由 1H-NMR，確認多官能酚係取自聚合物中，來自羥基的波峰消失。

【0130】GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1800。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 254cPois，與使用多官能酚的情形相比，為高溶液黏度。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 280mPa・s，與使用多官能酚的情形相比，為高溶液黏度。

【0131】(比較例 2)

使用作為多官能酚之 1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷 7.2g 以取代 1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷，除此之外，以與實施例 1 之相同方法進行反應，但多官能酚未溶解，於反應後亦殘存未反應之低分子量酚。

【0132】又，所得化合物之 20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 254cPois，與使用具有式(2)所示之基之多官能酚的情形相比，為高溶液黏度。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 392mPa・s，與使用具有式(2)所示之基之多官能酚的情形相比，為高溶液黏度。

【0133】(實施例 6)

聚伸苯醚 6 之合成

除了使用作為原料聚伸苯醚之 S203A 100g 以外，以與實施例 1 之相同方法進行反應。藉由 1H-NMR，確認多官能酚係取自聚合物中，來自羥基的波峰消失。由該結果，可確認所得聚合物為具有與實施例 1 所記載之構造為相同構造的聚伸苯醚。

【0134】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1500。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 138cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 170mPa・s。

【0135】 (實施例 7)

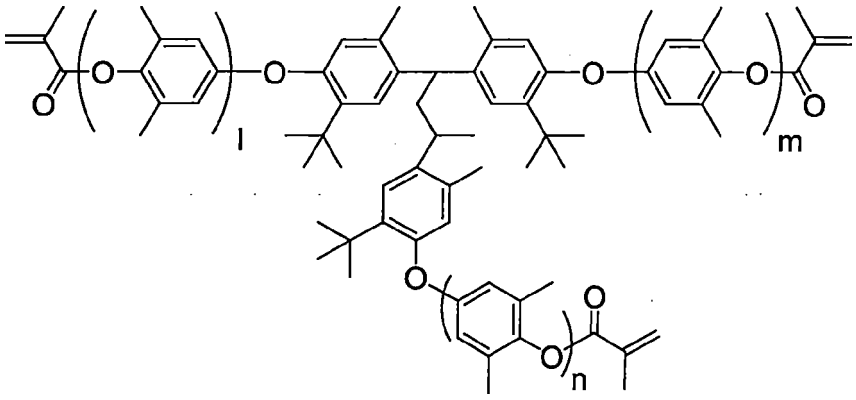
聚伸苯醚 7 之合成

混合甲苯 80g 及合成之聚伸苯醚 1 26g，加熱至約 85℃。添加二甲基胺基吡啶 0.55g。於認為固體全部溶解的時間點，慢慢地添加甲基丙烯酸酐 4.9g。將所得溶液連續混合，同時於 85℃維持 3 小時。接著，將溶液冷卻至室溫，製得甲基丙烯酸酯改質聚伸苯醚的甲苯溶液。

【0136】 採取溶液的一部分，實施乾燥後 1H-NMR 測定。由來自聚伸苯醚之羥基之波峰的消失，判斷反應正在進行，移至精製操作。將上述甲基丙烯酸酯改質聚伸苯醚的甲苯溶液 120g，以 30 分鐘滴入 1L 燒杯中以磁攪拌器劇烈攪拌的甲醇 360g 中。將所得之沉澱物，以膜過濾器減壓過濾後乾燥，得到 38g 之聚合物。

【0137】 乾燥後之聚合物之 1H-NMR 測定結果示於第 1 圖。確認 4.5ppm 附近之來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及於 5.75ppm 附近發現來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自二甲基胺基吡啶、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰，為鍵結於聚伸苯醚末端之甲基丙烯酸者。由該結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的改質聚伸苯醚。

【0138】 又，GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1600。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 131cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 140mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。

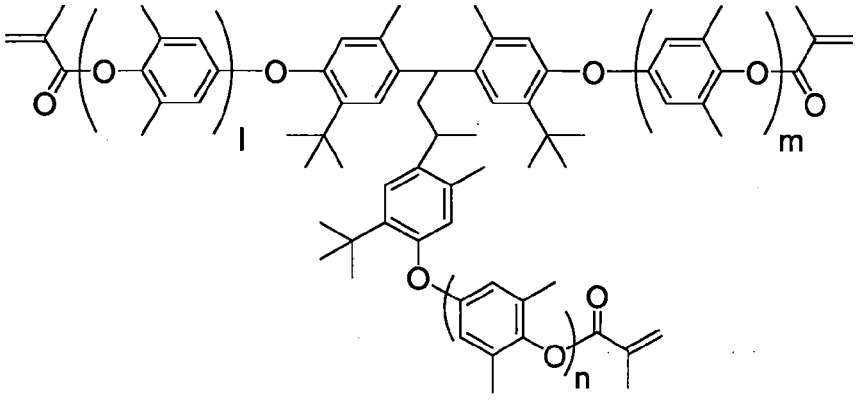


【0139】 (實施例 8)

聚伸苯醚 8 之合成

除了使用聚伸苯醚 1’ 26g 以取代聚伸苯醚 1 之外，以與實施例 7 之相同方法進行合成。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自二甲基胺基吡啶、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰，為鍵結於聚伸苯醚末端之甲基丙烯酸基者。由該結果，可確認所得聚合物為具有以下之構造的改質聚伸苯醚。

【0140】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1600。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 131cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 142mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。

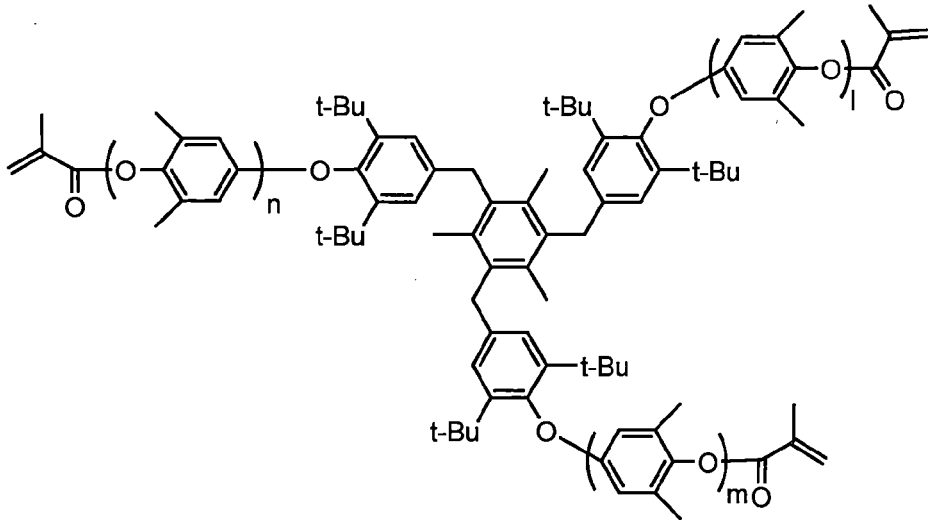


【0141】 (實施例 9)

聚伸苯醚 9 之合成

除了使用聚伸苯醚 2 25g 以取代聚伸苯醚 1 之外，以與實施例 7 之相同方法進行合成。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自二甲基胺基吡啶、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰，為鍵結於聚伸苯醚末端之甲基丙烯酸者。由該結果，可確認所得之聚合物為具有以下之構造的改質聚伸苯醚。

【0142】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1720。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 132cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 149mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。



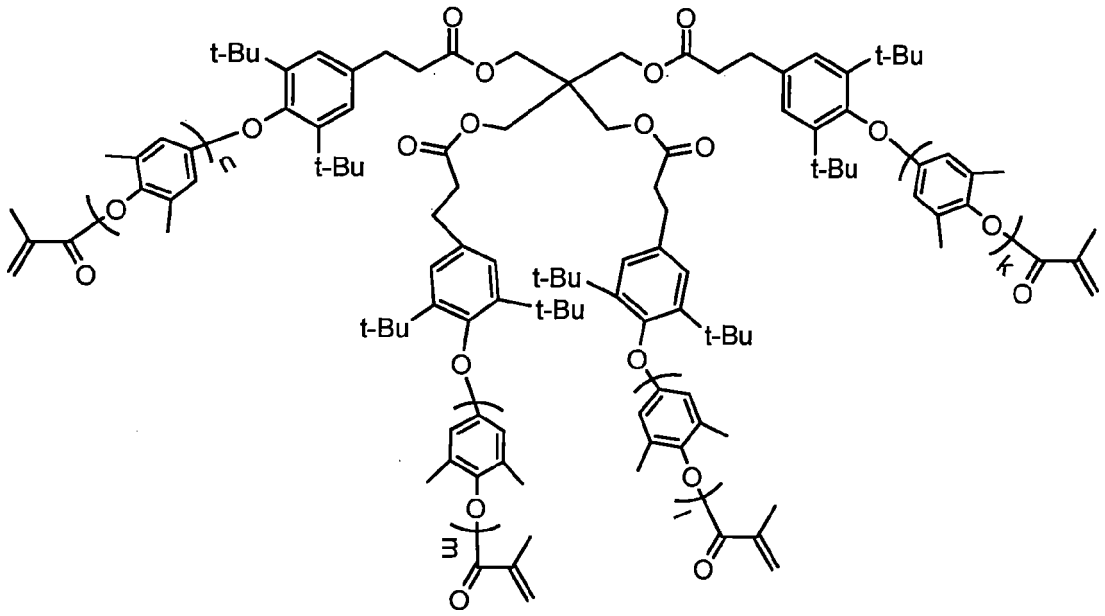
【0143】 (實施例 10)

聚伸苯醚 10 之合成

除了使用聚伸苯醚 3 20g 以取代聚伸苯醚 1 之外，以與實施例 7 之相同方法進行合成。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自二甲基胺基吡啶、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來

自烯烴的波峰為鍵結於聚伸苯醚末端之甲基丙烯酸基者。由該結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的改質聚伸苯醚。

【0144】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=2100。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 135cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 150mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。



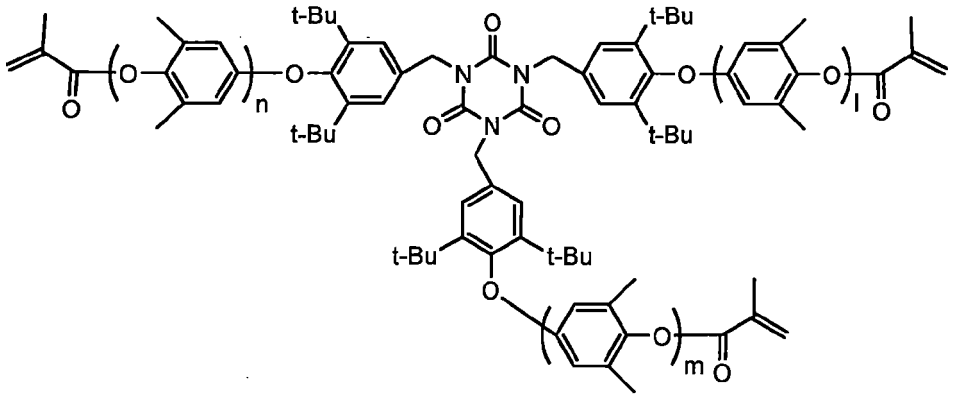
【0145】 (實施例 11)

聚伸苯醚 11 之合成

除了使用聚伸苯醚 4 25g 以取代聚伸苯醚 1 之外，以與實施例 7 之相同方法進行合成。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自二甲基胺基吡啶、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰為鍵結於聚伸苯醚末端之甲基丙烯酸基者。由該結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的改質聚伸苯醚。

【0146】 GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1900。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 135cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型

黏度計所測定之溶液黏度為 149mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。



【0147】(實施例 12)

聚伸苯醚 12 之合成

混合甲苯 80g 及聚伸苯醚 1 26g。添加三乙胺 4g，於認為固體全部溶解的時間點，慢慢地添加甲基丙烯醯氯 3.9g。將所得溶液連續混合，並於 85℃維持 3 小時。接著，將溶液冷卻至室溫，製得甲基丙烯酸酯改質聚伸苯醚的甲苯溶液。以水 120g 水洗甲苯溶液後，以與實施例 7 之相同方法進行精製。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰為鍵結於聚伸苯醚末端之甲基丙烯酸基者。由該結果，可確認所得聚合物為與實施例 7 所得之改質聚伸苯醚為相同。

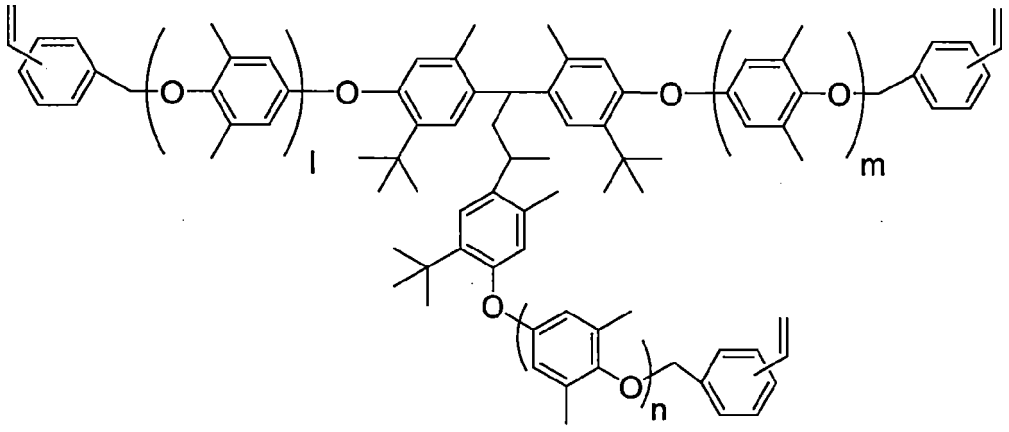
【0148】 又，GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1600。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 130cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 140mPa・s。

【0149】(實施例 13)

聚伸苯醚 13 之合成

於具備溫度調節器、攪拌裝置、冷卻裝置及滴液漏斗之 300mL 之三口燒瓶，投入實施例 1 所合成之聚伸苯醚 26g、氯甲基苯乙烯(對氯甲基苯乙烯與間氯甲基苯乙烯的比為 50/50，東京化成工業公司製)4.4g、四-正丁基銨溴化物 0.2g、甲苯 80g。將混合物攪拌溶解，使液溫為 75℃。於該混合液，以 20 分鐘滴入氫氧化鈉水溶液(氫氧化鈉 2.2g/水 3g)，再以 75℃持續攪拌 4 小時。接著，以 10%鹽酸水溶液將燒瓶內容物中和後，將聚合物溶液 120g，以 30 分鐘滴入 1L 燒杯中以磁攪拌器劇烈攪拌的甲醇 360g 中。將所得之沉澱物，以膜過濾器減壓過濾後乾燥，得到 39g 之聚合物。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自苯乙烯基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自氯甲基苯乙烯類的波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰為鍵結於聚伸苯醚末端之苯甲烯基者。由該結果，可確認所得聚合物為具有以下構造的改質聚伸苯醚。

【0150】 又，GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1590。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 130cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 144mPa・s。又，下述式中，l、m 及 n 表示可由分子量及構造式估算的重複數。



【0151】 (實施例 14)

聚伸苯醚 14 之合成

除了使用聚伸苯醚 6 26g 以取代聚伸苯醚 1 之外，以與實施例 7 之相同方法進行合成。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自二甲基胺基吡啶、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰為鍵結於聚伸苯醚末端之甲基丙烯酸基者。由該結果，可確認所得聚合物為與實施例 7 所得改質聚伸苯醚為相同。

【0152】 又，GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1600。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 130cPois。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 140mPa・s。

【0153】 (比較例 3)

除了使用比較例 1 所合成之聚伸苯醚 5 以外，以與實施例 7 之相同方法進行合成。進行 1H-NMR 測定，確認來自聚伸苯醚之羥基的波峰消失、及來自甲基丙烯酸基之烯烴的波峰。又，藉由 GC 測定，由來自二甲基胺基吡啶、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸之波峰幾乎消失，判斷 NMR 之來自烯烴的波峰，為鍵結於聚伸苯醚之末端者。

【0154】 又，GPC 測定之結果，聚苯乙烯換算之分子量為 Mn=1900。又，20%甲乙酮溶劑中之溶液黏度為 290cPois，與使用多官能酚的情形相比，為高溶液黏度。再者，50%甲苯溶液經錐板型黏度計所測定之溶液黏度為 282mPa・s，與使用多官能酚的情形相比，為高溶液黏度。

[產業上的可利用性]

【0155】 由於本發明之聚伸苯醚的流動性優異，故可以利用於各種用途。特別是，本發明之聚伸苯醚，可形成孔洞等少的預浸體，故有用於作為電氣、電子機器等零件用的材料(具體而言，高度資訊化社會中用以高速處理大量數據之具有低介電特性的材料等)。

【符號說明】

無。

201942190

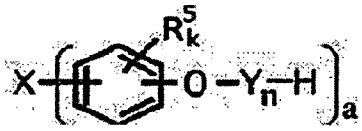
【發明摘要】

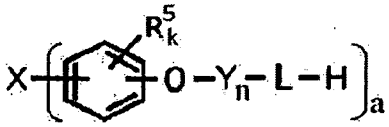
【中文發明名稱】 聚伸苯醚、其組成物及製造方法

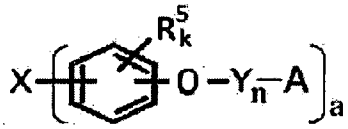
【英文發明名稱】 POLYPHENYLENE ETHER, COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

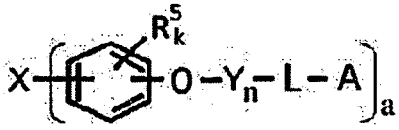
【中文】

本發明係一種具有既定構造的聚伸苯醚。

 (1a)

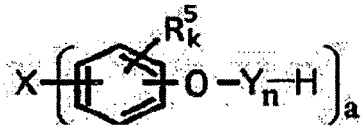
 (1c)

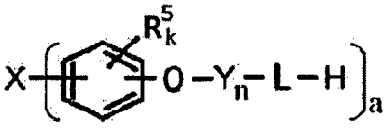
 (1b)

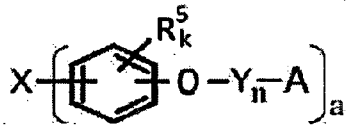
 (1d)

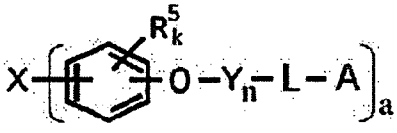
【英文】

The present invention relates to a polyphenylene ether having a predetermined structure.

 (1a)

 (1c)

 (1b)

 (1d)

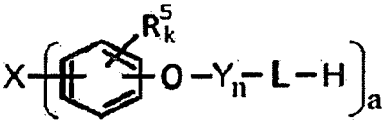
【指定代表圖】 第1圖。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

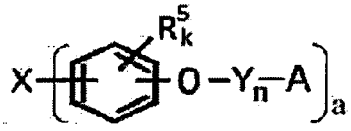
【特徵化學式】



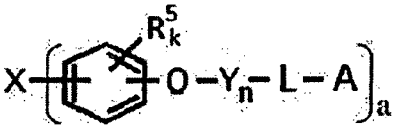
(1a)



(1c)



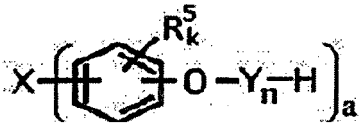
(1b)

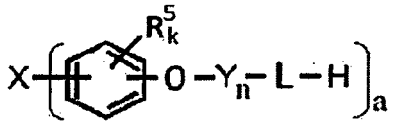


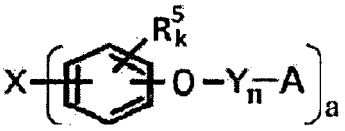
(1d)

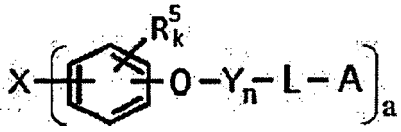
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚伸苯醚，其具有下述式(1a)、下述式(1b)、下述式(1c)、或下述式(1d)所示之構造；


(1a)

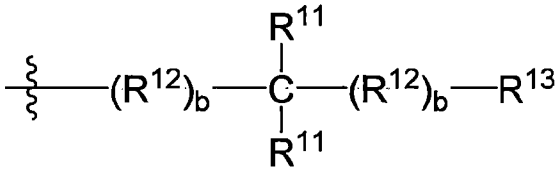

(1c)


(1b)


(1d)

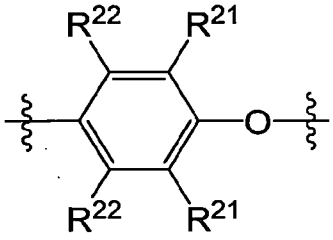
式(1a)、式(1b)、式(1c)、或式(1d)中，

X 為 a 價之任意的鍵結基，a 為 3 至 6 的整數，R^5 各自獨立地為任意的取代基，k 各自獨立地為 1 至 4 的整數，k 個 R^5 中之至少一個包含下述式(2)所示之基，Y 各自獨立地為下述式(3)所示之 2 價的鍵結基，n 表示 Y 的重複數且各自獨立地為 1 至 200 的整數，L 各自獨立地為任意之 2 價的鍵結基，A 各自獨立地表示含有碳-碳雙鍵及/或環氧鍵的取代基；


(2)

式(2)中，

R^{11} 各自獨立地為 C1-8 之烷基，R^{12} 各自獨立地為 C1-8 之伸烷基，b 各自獨立地為 0 或 1，R^{13} 表示氫原子、C1-8 之烷基、苯基之任一者，前述烷基、伸烷基及苯基係只要滿足 C1-8 條件即可具有取代基；


(3)

式(3)中，

R^{21} 各自獨立地為 C1-6 之飽和或不飽和的烴基，R^{22} 各自獨立地為氫原子或 C1-6 之飽和或不飽和的烴基，前述飽和或不飽和的烴基係只要滿足 C1-6 條件即可具有取代基。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基係與鍵結有 R^5 的苯環直接鍵結。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基中之 R^{11} 及 R^{13} 為甲基。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基為 t-Bu 基。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚伸苯醚，其中，式(2)所示之基係與鍵結有 R^5 之苯環的 2 位及/或 6 位鍵結。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚伸苯醚，其中，式(3)所示之基中的 R^{21} 為甲基。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚伸苯醚，其中，聚苯乙烯換算之數量平均分子量為 500 至 30000。

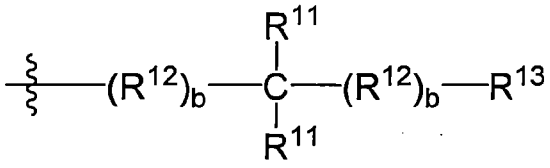
【第8項】 一種聚伸苯醚組成物，其含有 0.5 至 95 質量%之申請專利範圍第 1 或 2 項所述之聚伸苯醚。

【第9項】 如申請專利範圍第 8 項所述之聚伸苯醚組成物，其係預浸體用途。

【第10項】 一種聚伸苯醚之製造方法，其包含下列步驟：

使任意之聚伸苯醚與具有下述式(2)所示之基之價數 a 的酚類(其中，a=3 至 6)進行反應的步驟；與

於所得之聚伸苯醚的末端導入含有碳-碳雙鍵及/或環氧鍵之取代基的步驟；

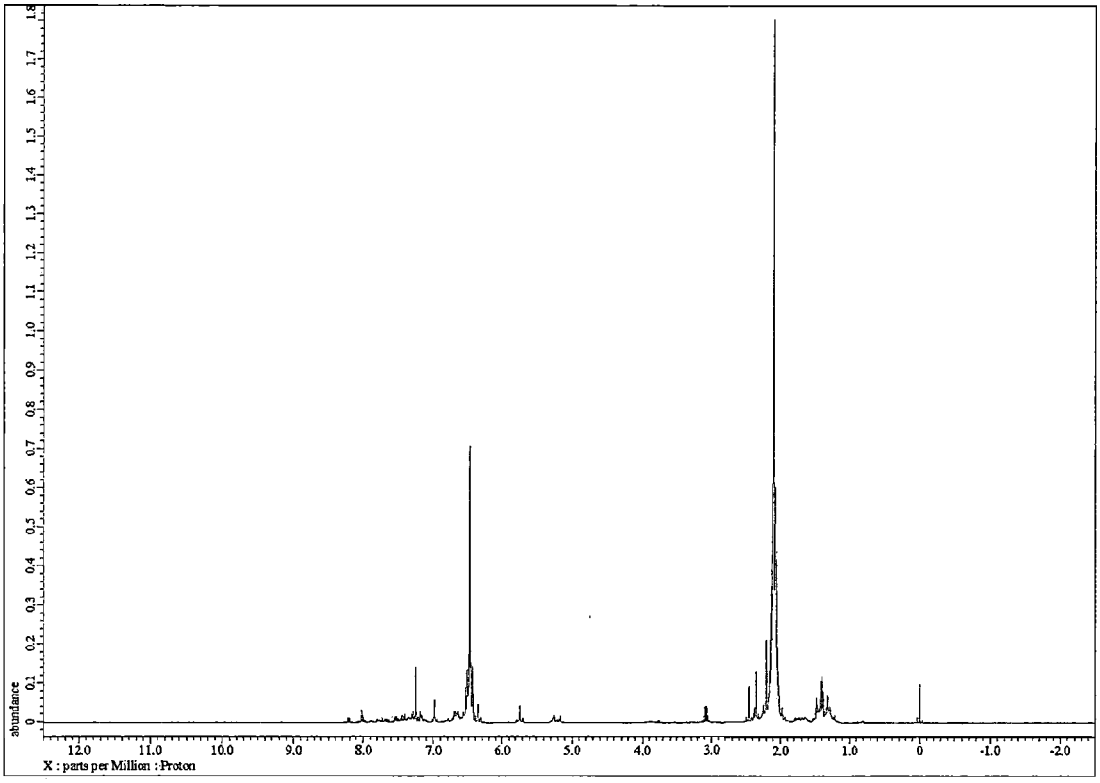


(2)

式(2)中，

R^{11} 各自獨立地為 C1-8 之烷基，R^{12} 各自獨立地為 C1-8 之伸烷基，b 各自獨立地為 0 或 1，R^{13} 表示氫原子、C1-8 之烷基、苯基之任一者，前述烷基、伸烷基及苯基係只要滿足 C1-8 條件即可具有取代基。

【發明圖式】



【第1圖】