



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116867835 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 10

(21) 申请号 202180091533.3

(22) 申请日 2021.12.15

(30) 优先权数据

2021-009705 2021.01.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/046372 2021.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/158180 JA 2022.07.28

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田中雄大 福圆真一 金载勋

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 李洋 张志楠

(51) Int.Cl.

C08G 65/44 (2006.01)

权利要求书3页 说明书33页

(54) 发明名称

聚苯醚、其制造方法、热固化组合物、预浸料和层积体

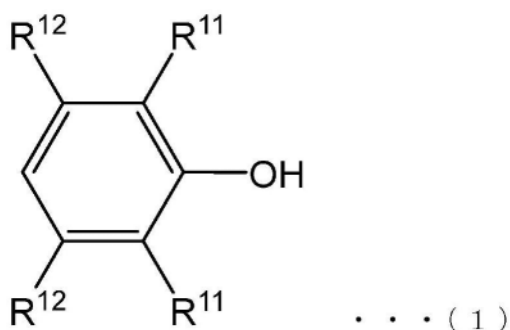
(57) 摘要

本发明的目的在于提供在通用酮系溶剂中的溶解性优异的聚苯醚及其制造方法。其目的还在于提供使用了该聚苯醚的热固化组合物、预浸料以及层积体。本发明的聚苯醚的特征在于，相对于衍生自式(1)的苯酚的重复单元和衍生自式(2)的苯酚的重复单元的合计100mol%，包含5~85mol%的衍生自式(1)的苯酚的重复单元、以及15~95mol%的衍生自式(2)的苯酚的重复单元，在30℃的0.5g/dL浓度的氯仿溶液中测定的比浓粘度(η_{sp}/c)为0.03~0.30dL/g。

1. 一种聚苯醚,其特征在于,

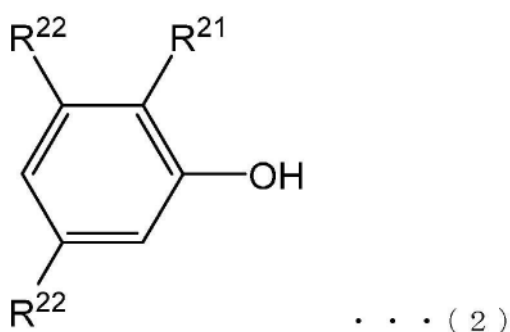
相对于衍生自下述式(1)的苯酚的重复单元和衍生自下述式(2)的苯酚的重复单元的合计100mol%,包含5mol%~85mol%的衍生自下述式(1)的苯酚的重复单元、以及15mol%~95mol%的衍生自下述式(2)的苯酚的重复单元,

在30℃的0.5g/dL浓度的氯仿溶液中测定的比浓粘度(η_{sp}/c)为0.03dL/g~0.30dL/g,
[化1]



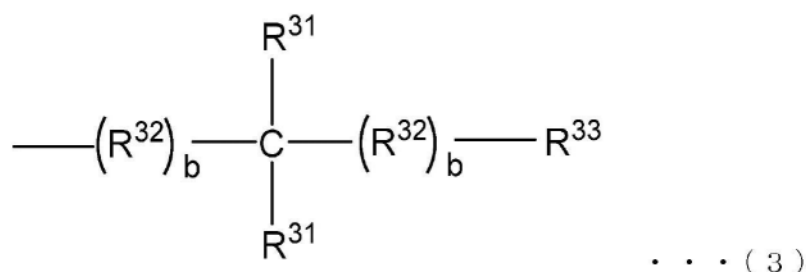
式(1)中, R^{11} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~6的饱和烃基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子, R^{12} 各自独立地为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~6的烃基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子;

[化2]



式(2)中, R^{22} 各自独立地为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~20的饱和或不饱和烃基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子,2个 R^{22} 不同时为氢原子, R^{21} 为下述式(3)所表示的部分结构;

[化3]



式(3)中, R^{31} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~8的直链烷基、或者2个 R^{31} 键合而成的碳原子数1~8的环状烷基结构, R^{32} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~8的亚烷基,b各自独立地为0或1, R^{33} 为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1

~8的烷基、或者具有或不具有取代基的苯基。

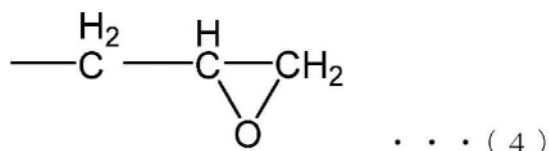
2. 如权利要求1所述的聚苯醚, 其中, 所述式(3)所表示的部分结构为叔丁基。

3. 如权利要求1或2所述的聚苯醚, 其中, 平均羟基数小于2.5个/分子。

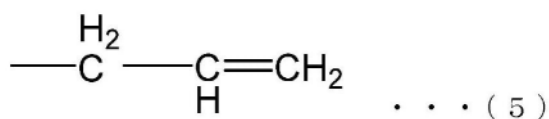
4. 如权利要求1~3中任一项所述的聚苯醚, 其中, 平均羟基数小于0.2个/分子。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的聚苯醚, 其具有选自下述式(4)、式(5)、式(6)和式(7)组成的组中的至少一个部分结构, 平均羟基数小于0.2个/分子,

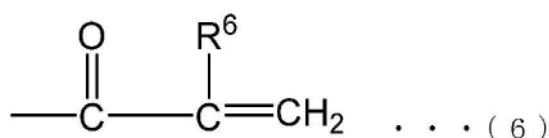
[化4]



[化5]

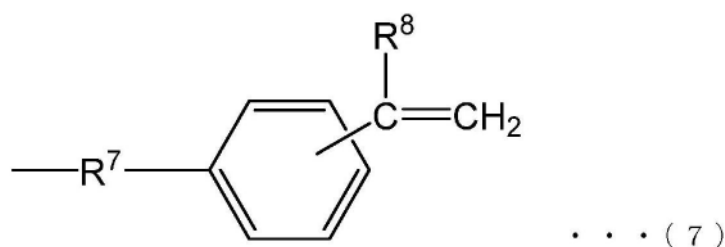


[化6]



式(6)中, R^6 为氢原子或者碳原子数1~10的饱和或不饱和的烃基, 所述饱和或不饱和的烃只要满足碳原子数1~10的条件, 也可以带有取代基;

[化7]



式(7)中, R^7 为碳原子数1~10的饱和或不饱和的2价烃基, 该饱和或不饱和的2价烃只要满足碳原子数1~10的条件, 也可以带有取代基, R^8 为氢原子或者碳原子数1~10的饱和或不饱和的烃基, 该饱和或不饱和的烃只要满足碳原子数1~10的条件, 也可以带有取代基。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的聚苯醚, 其包含衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的重复单元。

7. 如权利要求6所述的聚苯醚, 其中, 所述一元苯酚为2-烯丙基苯酚或2-甲基-6-烯丙基苯酚。

8. 一种聚苯醚的制造方法, 其是权利要求1~7中任一项所述的聚苯醚的制造方法, 其包括进行所述式(1)的苯酚、以及所述式(2)的苯酚的氧化聚合的工序。

9. 一种聚苯醚溶液, 其包含权利要求1~7中任一项所述的聚苯醚、以及酮系溶剂。

10. 一种热固化组合物, 其包含权利要求1~7中任一项所述的聚苯醚。

11. 一种预浸料, 其包含基材、以及权利要求10所述的热固化组合物。

12. 如权利要求11所述的预浸料,其中,所述基材为玻璃布。
13. 一种层积体,其包含权利要求11或12所述的预浸料的固化物、以及金属箔。

聚苯醚、其制造方法、热固化组合物、预浸料和层积体

技术领域

[0001] 本发明涉及聚苯醚、其制造方法、热固化组合物、预浸料和层积体。

背景技术

[0002] 聚苯醚(下文中也称为“PPE”)具有优异的高频特性、阻燃性、耐热性,因此被广泛用作电气/电子领域、汽车领域、食品/包装领域的产品/部件用的材料、其他各种工业材料领域的材料。特别是近年来,利用其低介电特性、耐热性,推进了作为基板材料等电子材料用途以及各种用途中的改性剂的应用。

[0003] 但是,通常具有衍生自以2,6-二甲基苯酚为代表的一元苯酚的重复单元的高分子量聚苯醚尽管可溶解于氯仿等毒性非常高的溶剂中,但其具有在室温下在已知为良溶剂的甲苯等芳香族系溶剂中难以高浓度地溶解、并且不溶于甲基乙基酮等酮系溶剂中的问题。因此,例如在作为布线板材料使用时,难以进行甲苯、甲基乙基酮等树脂清漆溶液的处理。

[0004] 专利文献1中公开了,低分子量且具有特定粒径的聚苯醚在甲基乙基酮等溶剂中的溶解性优异。

[0005] 另外,专利文献2中记载了一种改性聚苯醚化合物,其在分子结构内具有规定的聚苯醚部分,并且在其分子末端具有至少1个以上的对乙烯基苄基、间乙烯基苄基等。

[0006] 另外,专利文献3中记载了一种改性聚合物,其在分子结构内具有聚苯醚部分,并且在其分子末端具有甲基丙烯酰基。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2004-99824号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2004-339328号公报

[0011] 专利文献3:日本特表2008-510059号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 如上所述,在专利文献1~3中,公开了为了改善聚苯醚的溶剂溶解性而进行了低分子化的聚苯醚等的制造方法,但是,单单仅是降低聚苯醚的分子量等并未大幅改善其在室温下在甲基乙基酮等通用酮系溶剂中的溶解性,仍不充分。特别需要一种改善其在酮系溶剂中的长期溶剂溶解性的方法。

[0014] 本发明是鉴于上述课题而完成的,其目的在于提供在通用酮系溶剂中的溶解性优异的聚苯醚及其制造方法。其目的还在于提供使用了该聚苯醚的热固化组合物、预浸料和层积体。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 即,本发明如下。

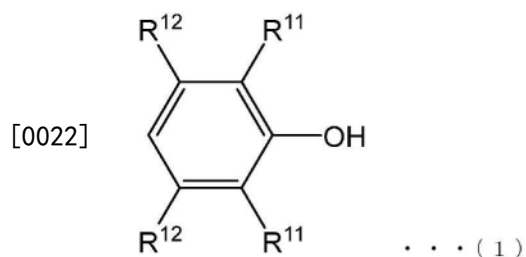
[0017] [1]

[0018] 一种聚苯醚,其特征在于,

[0019] 相对于衍生自下述式(1)的苯酚的重复单元和衍生自下述式(2)的苯酚的重复单元的合计100mol%,包含5~85mol%的衍生自下述式(1)的苯酚的重复单元、以及15~95mol%的衍生自下述式(2)的苯酚的重复单元,

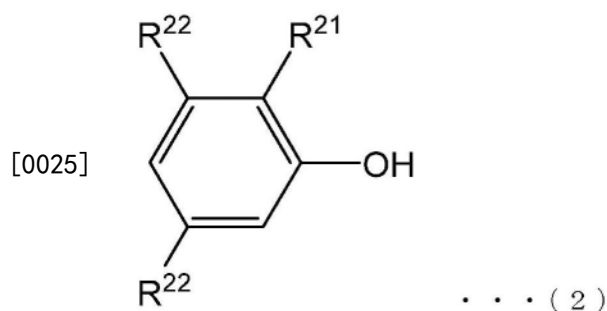
[0020] 在30℃的0.5g/dL浓度的氯仿溶液中测定的比浓粘度(η_{sp}/c)为0.03~0.30dL/g。

[0021] [化1]



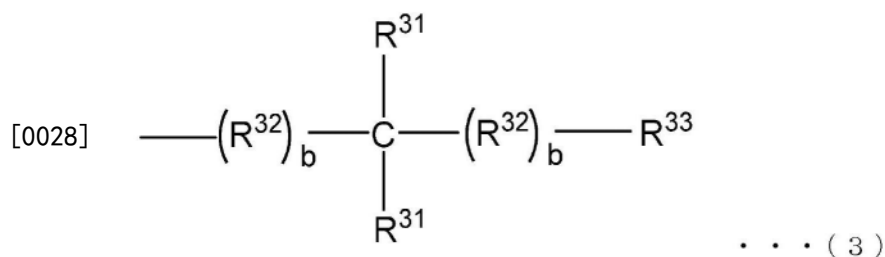
[0023] (式(1)中, R^{11} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~6的饱和烃基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子, R^{12} 各自独立地为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~6的烃基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子。)

[0024] [化2]



[0026] (式(2)中, R^{22} 各自独立地为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~20的饱和或不饱和烃基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子,2个 R^{22} 不同时为氢原子, R^{21} 为下述式(3)所表示的部分结构。

[0027] [化3]



[0029] (式(3)中, R^{31} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~8的直链烷基、或者2个 R^{31} 键合而成的碳原子数1~8的环状烷基结构, R^{32} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~8的亚烷基,b各自独立地为0或1, R^{33} 为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~8的烷基、或者具有或不具有取代基的苯基。))

[0030] [2]

[0031] 如[1]中所述的聚苯醚,其中,上述式(3)所表示的部分结构为叔丁基。

[0032] [3]

[0033] 如[1]或[2]中所述的聚苯醚,其中,平均羟基数小于2.5个/分子。

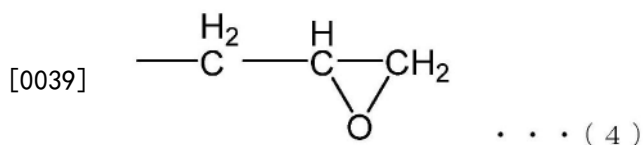
[0034] [4]

[0035] 如[1]~[3]中任一项所述的聚苯醚,其中,平均羟基数小于0.2个/分子。

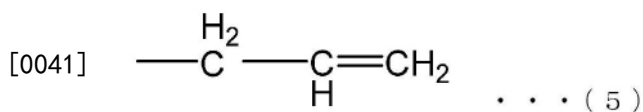
[0036] [5]

[0037] 如[1]~[4]中任一项所述的聚苯醚,其具有选自由下述式(4)、式(5)、式(6)和式(7)组成的组中的至少一个部分结构,平均羟基数小于0.2个/分子。

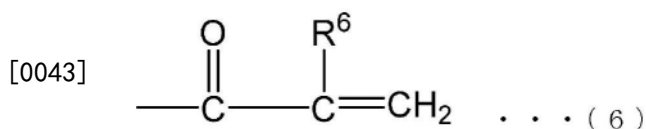
[0038] [化4]



[0040] [化5]

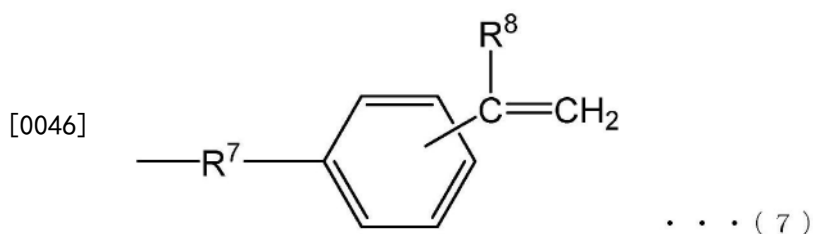


[0042] [化6]



[0044] (式(6)中, R^6 为氢原子或者碳原子数1~10的饱和或不饱和的烃基,上述饱和或不饱和的烃只要满足碳原子数1~10的条件,也可以带有取代基。)

[0045] [化7]



[0047] (式(7)中, R^7 为碳原子数1~10的饱和或不饱和的2价烃基,该饱和或不饱和的2价烃只要满足碳原子数1~10的条件,也可以带有取代基, R^8 为氢原子或者碳原子数1~10的饱和或不饱和的烃基,该饱和或不饱和的烃只要满足碳原子数1~10的条件,也可以带有取代基。)

[0048] [6]

[0049] 如[1]~[5]中任一项所述的聚苯醚,其包含衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的重复单元。

[0050] [7]

[0051] 如[6]中所述的聚苯醚,其中,上述一元苯酚为2-烯丙基苯酚或2-甲基-6-烯丙基苯酚。

[0052] [8]

[0053] 一种聚苯醚的制造方法,其是[1]~[7]中任一项所述的聚苯醚的制造方法,其包

括进行上述式(1)的苯酚、以及上述式(2)的苯酚的氧化聚合的工序。

[0054] [9]

[0055] 一种聚苯醚溶液,其包含[1]~[7]中任一项所述的聚苯醚、以及酮系溶剂。

[0056] [10]

[0057] 一种热固化组合物,其包含[1]~[7]中任一项所述的聚苯醚。

[0058] [11]

[0059] 一种预浸料,其包含基材、以及[10]中所述的热固化组合物。

[0060] [12]

[0061] 如[11]中所述的预浸料,其中,上述基材为玻璃布。

[0062] [13]

[0063] 一种层积体,其特征在于,其包含[11]或[12]中所述的预浸料的固化物、以及金属箔。

[0064] 发明的效果

[0065] 根据本发明,能够提供在通用酮系溶剂中的溶解性优异的聚苯醚及其制造方法。还能够提供使用了该聚苯醚的热固化组合物、预浸料和层积体。

具体实施方式

[0066] 以下对本发明的具体实施方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明并不局限于该本实施方式,本发明可以在其要点的范围内适宜地变形来实施。

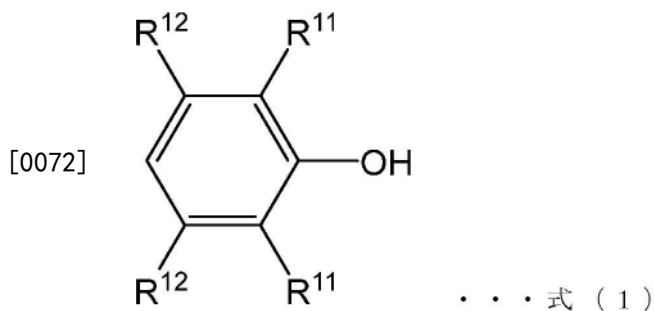
[0067] 本实施方式中,有时将聚苯醚所含有的部分或全部的羟基被改性而成的聚苯醚简单表述为“聚苯醚”。因此,在表述为“聚苯醚”的情况下,只要不特别产生矛盾,包括未改性的聚苯醚和经改性的聚苯醚这两者。

[0068] 需要说明的是,本说明书中,A(数值)~B(数值)是指A以上B以下。另外,本说明书中,取代基例如可以举出碳原子数1~10的饱和或不饱和烃基、碳原子数6~10的芳基、卤原子。

[0069] <聚苯醚>

[0070] 本实施方式的聚苯醚至少包含衍生自下述式(1)的苯酚的重复单元和衍生自下述式(2)的苯酚的重复单元,化合物中的重复单元也可以仅由衍生自下述式(1)的苯酚的重复单元和衍生自下述式(2)的苯酚的重复单元构成。

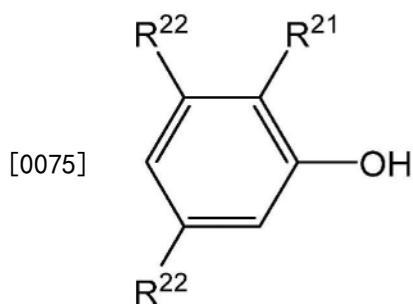
[0071] [化8]



[0073] (式(1)中, R^{11} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~6的饱和烃基、具

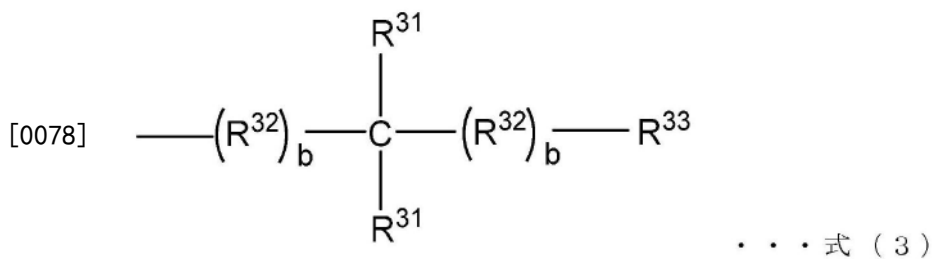
有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子, R^{12} 各自独立地为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~6的烷基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子。)

[0074] [化9]



[0076] (式(2)中, R^{22} 各自独立地为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~20的饱和或不饱和烷基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基、或者卤原子, 2个 R^{22} 不同时为氢原子, R^{21} 为下述式(3)所表示的部分结构。

[0077] [化10]



[0079] (式(3)中, R^{31} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~8的直链烷基、或者2个 R^{31} 键合而成的碳原子数1~8的环状烷基结构, R^{32} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~8的亚烷基, b 各自独立地为0或1, R^{33} 为氢原子、具有或不具有取代基的碳原子数1~8的烷基、或者具有或不具有取代基的苯基中的任一者。))

[0080] 上述式(1)中, R^{11} 各自独立地优选为碳原子数1~6的饱和烷基或碳原子数6~12的芳基, 更优选为甲基或苯基, 进一步优选为甲基。式(1)中, 2个 R^{11} 优选均为相同结构。

[0081] 作为上述 R^{11} 的碳原子数1~6的饱和烷基、碳原子数6~12的芳基中的取代基, 可以举出碳原子数1~10的饱和或不饱和烷基、碳原子数6~10的芳基、卤原子。

[0082] 上述式(1)中, R^{12} 各自独立地优选为氢原子或碳原子数1~6的烷基, 更优选为氢原子或甲基。式(1)中, 2个 R^{12} 优选不同, 更优选一者为氢原子、另一者为碳原子数1~6的烷基(优选甲基)。

[0083] 作为上述 R^{12} 的碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~12的芳基中的取代基, 可以举出碳原子数1~10的饱和或不饱和烷基、碳原子数6~10的芳基、卤原子。

[0084] 上述式(2)中, R^{22} 各自独立地优选为氢原子、碳原子数1~15的饱和或不饱和烷基、或者可以带有碳原子数1~6的烷基取代的碳原子数6~12的芳基, 更优选为氢原子、碳原子数1~6的烷基、或者可以带有碳原子数1~6的烷基取代的碳原子数6~10的芳基, 进一步优选为氢原子或甲基。式(2)中, 2个 R^{22} 优选不同, 更优选一者为氢原子、另一者为碳原子数1~6的烷基(优选甲基)。

[0085] 作为上述 R^{22} 的碳原子数1~20的饱和或不饱和烷基、碳原子数6~12的芳基中的取

代基,可以举出碳原子数1~10的饱和或不饱和烃基、碳原子数6~10的芳基、卤原子。

[0086] 作为上述式(3)所表示的部分结构,优选包含仲碳和/或叔碳的基团,例如可以举出异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、2,2-二甲基丙基、环己基、在它们的末端具有苯基的结构等,更优选为叔丁基、环己基,进一步优选为叔丁基。

[0087] 需要说明的是,作为上述 R^{31} 的碳原子数1~8的直链烷基中的取代基、上述 R^{32} 的碳原子数1~8的亚烷基中的取代基、以及上述 R^{33} 的碳原子数1~8的烷基和苯基中的取代基,可以举出碳原子数1~10的饱和或不饱和烃基、碳原子数6~10的芳基、卤原子。

[0088] 本实施方式中,聚苯醚可以通过NMR、质量分析等方法进行分析来鉴定其结构。作为鉴定聚苯醚结构的具体方法,可以实施已知不容易产生碎片的场解析质谱法(FD-MS),通过所检测的离子的间隔来推定重复单元。还可以举出通过与利用电子电离法(EI)进行的碎片离子的峰解析、基于NMR的结构解析进行组合来推定聚苯醚的结构的方法。

[0089] 本实施方式的聚苯醚中,相对于衍生自式(1)的苯酚的重复单元和衍生自式(2)的苯酚的重复单元的合计100mol%,含有5~85mol%的衍生自式(1)的苯酚的重复单元和15~95mol%的衍生自式(2)的苯酚的重复单元。从得到溶剂溶解性优异、介质损耗角正切低的聚苯醚的方面出发,衍生自式(2)的苯酚的重复单元优选为18mol%以上、更优选为20mol%以上。从同样的方面出发,衍生自式(1)的苯酚的重复单元优选为82mol%以下、更优选为80mol%以下。

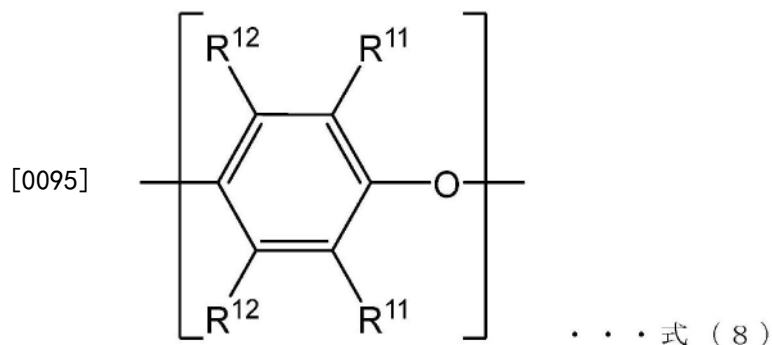
[0090] 本实施方式的聚苯醚中所包含的衍生自式(1)的苯酚的重复单元可以为一种、也可以为两种以上。另外,本实施方式的聚苯醚中所包含的衍生自式(2)的苯酚的重复单元可以为一种、也可以为两种以上。

[0091] 相对于本实施方式的聚苯醚中所包含的单体单元(例如聚苯醚中所包含的源自苯酚的全部单体单元)100mol%,衍生自式(1)的苯酚的重复单元与衍生自式(2)的苯酚的重复单元的合计摩尔优选为75mol%以上、更优选为90mol%以上、进一步优选为95mol%以上。

[0092] 衍生自式(1)的苯酚的重复单元与衍生自式(2)的苯酚的重复单元各自的比例例如可以使用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR等分析方法来求出,更具体地说,可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0093] 由于式(1)的苯酚不具有未取代的邻位(即,由于在羟基所键合的碳原子的2个邻位碳原子上未键合氢原子),因此仅在与酚羟基对位的碳原子处能够与其他酚性单体发生反应。因此,衍生自式(1)的重复单元包含具有下述式(8)的结构的重单元。

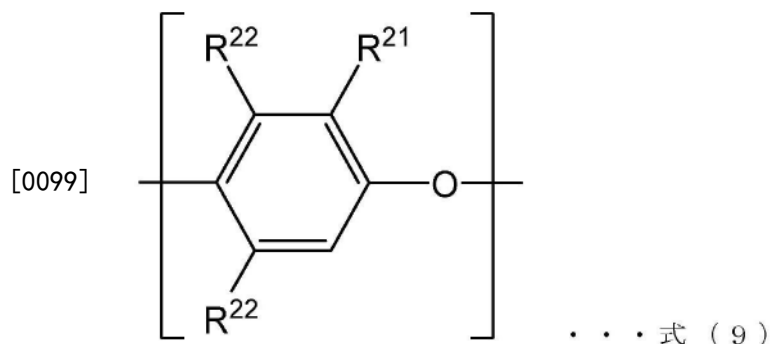
[0094] [化11]



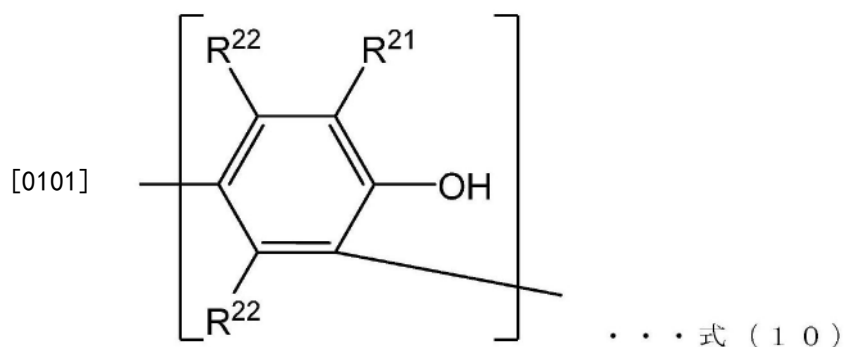
[0096] (式(8)中, R^{11} 和 R^{12} 与式(1)中相同。)

[0097] 式(2)的苯酚中,除了酚羟基以外,在苯酚的邻位或对位的任一处能够与其他酚性单体发生反应。因此,衍生自式(2)的苯酚的重复单元具有下述式(9)、下述式(10)的单体单元或者它们的组合。

[0098] [化12]



[0100] [化13]



[0102] (式(9)、式(10)中的 R^{21} 、 R^{22} 与式(2)中相同。)

[0103] 本实施方式中的聚苯醚在30℃的0.5g/dL浓度的氯仿溶液中测定的比浓粘度优选为0.03~0.30dL/g、更优选为0.06~0.30dL/g。

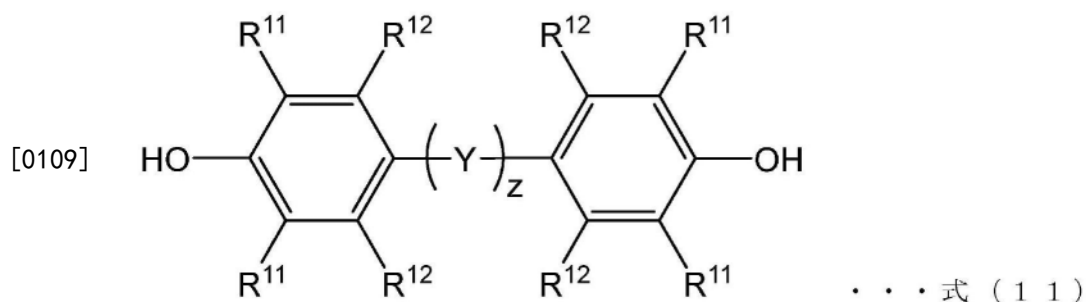
[0104] 比浓粘度能够根据用途适宜地选择。例如,在希望进一步提高在基板材料的应用工序中溶解于制作清漆的溶剂中时的流动性的情况下,优选比浓粘度低。

[0105] 比浓粘度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0106] 本实施方式中的聚苯醚也可以包含除了式(1)的苯酚和式(2)的苯酚以外还含有源自下述式(11)的二元酚的结构三元共聚物作为杂质(本说明书中,有时将其简称为“杂质A”)。本实施方式的聚苯醚可以为上述聚苯醚与上述杂质A的混合物。作为杂质A相对于实施方式的聚苯醚100摩尔%的摩尔比例,优选为10摩尔%以下、更优选为5摩尔%以下。

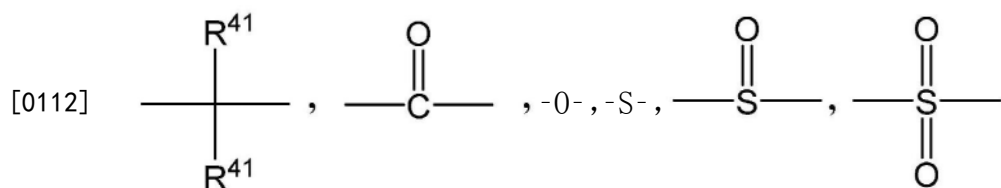
[0107] 上述杂质A例如可通过在一元苯酚的氧化聚合时作为副产物产生的下述式(12)与由一元苯酚构成的聚苯醚的反应而作为含有式(11)的 $z=0$ 的二元酚来源的结构三元共聚物的形式合成出。

[0108] [化14]



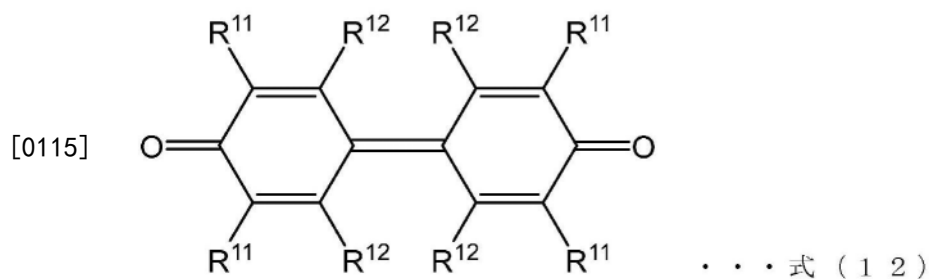
[0110] (式(11)中, R^{11} 和 R^{12} 与式(1)中相同。 z 为0或1, Y 为

[化15]



[0113] (式中, R^{41} 各自独立地为具有或不具有取代基的碳原子数1~6的烷基、具有或不具有取代基的碳原子数6~12的芳基以及卤原子中的任一者)中的任一者。)

[0114] [化16]



[0116] (式(12)中, R^{11} 和 R^{12} 与式(1)中相同。)

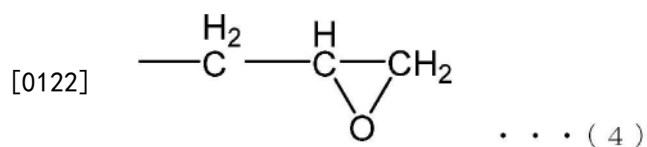
[0117] 关于本实施方式中的聚苯醚的平均羟基数,在未改性聚苯醚的情况下优选小于2.5个/分子、更优选小于2.2个/分子、进一步优选小于2.0个/分子。平均羟基数超过2.5个/分子的情况下,意味着其是未完成结构控制的多分支型的未改性聚苯醚。

[0118] 平均羟基数可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

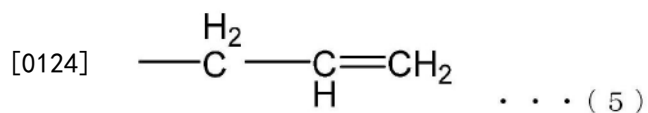
[0119] 本实施方式中的聚苯醚可以是聚苯醚中所包含的羟基被改性成官能团(例如包含不饱和碳键的官能团等)的改性聚苯醚。在改性聚苯醚的情况下,优选平均羟基数小于0.2个/分子、更优选小于0.1个/分子、进一步优选小于0.01个/分子。

[0120] 本实施方式中的聚苯醚可以具有选自由下述式(4)、式(5)、式(6)和式(7)组成的组中的至少一个部分结构。

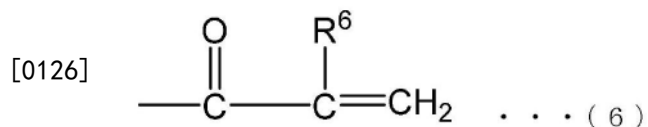
[0121] [化17]



[0123] [化18]

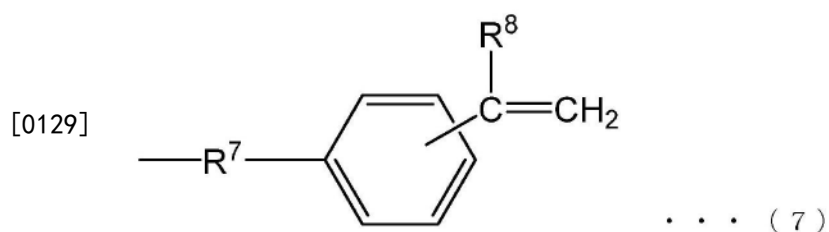


[0125] [化19]



[0127] (式(6)中, R^6 为氢原子或者碳原子数1~10的饱和或不饱和的烃基,上述饱和或不饱和的烃可以在 R^6 的合计碳原子数为1~10个的范围内带有取代基。)

[0128] [化20]



[0130] (式(7)中, R^7 为碳原子数1~10的饱和或不饱和的2价烃基,上述饱和或不饱和的2价烃可以在 R^7 的合计碳原子数为1~10个的范围内带有取代基, R^8 为氢原子或者碳原子数1~10的饱和或不饱和的烃基,该饱和或不饱和的烃可以在 R^8 的合计碳原子数为1~10个的范围内带有取代基。)

[0131] 需要说明的是,由选自由上述式(4)、式(5)、式(6)、式(7)组成的组中的至少一者所表示的部分结构可以与聚苯醚中所包含的羟基直接键合。

[0132] 导入有由选自由上述式(4)、式(5)、式(6)、式(7)组成的组中的至少一者所表示的部分结构的改性聚苯醚中所包含的衍生自式(1)的苯酚的重复单元与衍生自式(2)的苯酚的重复单元各自的比例例如可使用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR等分析方法来求出,更具体地说,可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0133] 本实施方式中的聚苯醚可以包含在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚。上述一元苯酚中,键合在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上的不饱和烃基优选为1个。上述不饱和烃可以在上述一元苯酚的羟基所键合的碳原子的两个邻位碳原子分别键合一个,也可以在一个邻位碳原子上键合一个。需要说明的是,在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的上述一元苯酚是指与上述式(1)的苯酚、或者上述式(2)的苯酚不同的一元苯酚。

[0134] 作为不饱和烃基,优选为碳原子数3~10的不饱和烃基,优选为碳原子数3~5的不饱和烃基。作为这样的不饱和烃基,可以举出烯基(例如乙烯基、烯丙基等)、炔基(例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等)等。

[0135] 上述不饱和烃只要满足碳原子数3~10的条件,也可以带有取代基。

[0136] 作为在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的导入率,可以为了调整固化性官能团数适宜地调整,相对于式(1)的苯酚与在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的合计,在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚优选为0.1~

30mol%、更优选为0.1~25mol%。

[0137] 相对于本实施方式的聚苯醚中的衍生自式(1)的苯酚的重复单元与衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的重复单元的合计,作为衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的上述一元苯酚的重复单元的摩尔比例,优选为0.1~40mol%、更优选为0.1~10mol%。

[0138] <聚苯醚的制造方法>

[0139] 本实施方式的聚苯醚例如通过至少包括进行上述式(1)、式(2)所表示的一元苯酚化合物的氧化聚合的工序的方法而得到。上述进行氧化聚合的工序中,优选对至少包含上述式(1)的苯酚和式(2)的苯酚的原料进行氧化聚合。

[0140] 作为上述式(1)所表示的一元苯酚化合物,例如可以举出2,6-二甲基苯酚、2-甲基-6-乙基苯酚、2,6-二乙基苯酚、2-乙基-6-正丙基苯酚、2-甲基-6-氯苯酚、2-甲基-6-溴苯酚、2-甲基-6-正丙基苯酚、2-乙基-6-溴苯酚、2-甲基-6-正丁基苯酚、2,6-二正丙基苯酚、2-乙基-6-氯苯酚、2-甲基-6-苯基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2-甲基-6-甲基苯基苯酚、2,6-二甲苯基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,3-二乙基-6-正丙基苯酚、2,3,6-三丁基苯酚、2,6-二正丁基-3-甲基苯酚、2,6-二甲基-3-正丁基苯酚、2,6-二甲基-3-叔丁基苯酚等。其中,特别是出于成本低、容易获得的原因,优选2,6-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,6-二苯基苯酚。

[0141] 上述式(1)所表示的一元苯酚化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0142] 作为上述式(2)所表示的一元苯酚化合物,例如可以举出2-异丙基-5-甲基苯酚、2-环己基-5-甲基苯酚、2-叔丁基-5-甲基苯酚、2-异丁基-5-甲基苯酚等。从抑制多分支化、抑制凝胶化的观点出发,更优选作为大体积取代基的2-叔丁基-5-甲基苯酚、2-环己基-5-甲基苯酚。

[0143] 上述式(2)所表示的一元苯酚化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0144] 上述进行氧化聚合的工序例如可以为对于除了上述式(1)的苯酚和式(2)的苯酚以外还包含在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的原料进行氧化聚合的工序。

[0145] 作为在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚,优选为在上述邻位碳原子上键合至少一个(优选一个)不饱和烃基、在间位和对位的碳原子上键合氢原子的一元苯酚,更优选为2-烯丙基苯酚、2-烯丙基-6-甲基苯酚,进一步优选为2-烯丙基苯酚。

[0146] 在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的上述一元苯酚可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0147] 通常,由于在邻位具有氢原子的苯酚的氧化聚合(例如2-甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2-苯基苯酚)也可在邻位形成醚键,因此在氧化聚合时难以进行苯酚化合物的键合位置的控制,得到平均羟基数为3个/分子以上的聚合成分支状的高分子量聚合物,最终产生不溶于溶剂的凝胶成分(参照下述参考例1的2,5-二甲基苯酚与2,6-二甲基苯酚的氧化聚合)。

[0148] 另一方面,在使用上述式(2)所表示的在单侧邻位具有大体积取代基的苯酚的情况下,即使在相反侧的邻位具有氢原子,也能够进行氧化聚合时的苯酚化合物的键合位置的控制,能够得到平均羟基小于2.5个/分子的聚苯醚。

[0149] 此外,在使用上述式(2)所表示的在单侧邻位具有大体积取代基的苯酚的情况下,在作为第3成分使用在苯酚的氧原子的邻位具有并非大体积的取代基(例如,氢原子、烯丙基、甲基、乙基、甲氧基等)的一元苯酚的情况下,也能够得到未发生凝胶化、平均羟基小于2.5个/分子的聚苯醚。

[0150] 本实施方式中的聚苯醚的分子量可以通过衍生自上述式(2)的重复单元相对于衍生自上述式(1)的重复单元与衍生自上述式(2)的重复单元的合计的摩尔比例而进行调整。即,衍生自上述式(2)的重复单元的摩尔比例高的情况下,能够降低所达到的分子量(比浓粘度),衍生自上述式(2)的重复单元的摩尔比例低的情况下,能够将分子量(比浓粘度)调整得较高。该理由尚不明确,据推测,通过上述式(2)的邻位的大体积取代而抑制了高分子量化。

[0151] (氧化聚合工序)

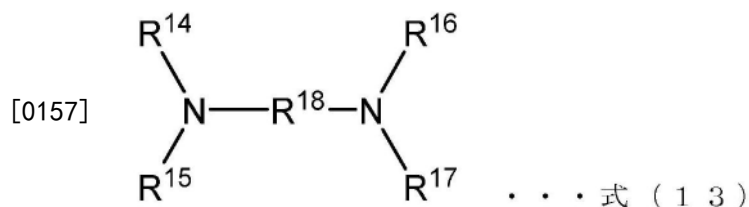
[0152] 此处,在聚苯醚的制造方法中,在氧化聚合工序中,可以使用作为聚苯醚的良溶剂的芳香族系溶剂作为聚合溶剂。

[0153] 此处,聚苯醚的良溶剂是指能够溶解聚苯醚的溶剂,若例示出这样的溶剂,则可以举出苯、甲苯、二甲苯(包括邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的各异构体)、乙苯等芳香族烃;氯苯、二氯苯等卤代烃;硝基苯之类的硝基化合物;等等。

[0154] 作为本实施方式中使用的聚合催化剂,可以使用通常能够用于聚苯醚的制造的公知的催化剂体系。作为通常已知的催化剂体系,已知有由具有氧化还原能力的过渡金属离子和能够与该过渡金属离子形成络合的胺化合物构成的体系,例如为由铜化合物和胺化合物构成的催化剂体系、由锰化合物和胺化合物构成的催化剂体系、由钴化合物和胺化合物构成的催化剂体系等。由于聚合反应在稍显碱性的条件下有效地进行,因而也可以在其中加入少许碱或者进一步加入胺化合物。

[0155] 在本实施方式中适宜聚合的催化剂是由作为催化剂的构成成分的铜化合物、卤化物以及胺化合物构成的催化剂,更优选为包含下述式(13)所表示的二胺化合物作为胺化合物的催化剂。

[0156] [化21]



[0158] 式(13)中, R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立地为氢原子、碳原子数1~6的直链状或支链状烷基,不全部同时为氢原子。 R^{18} 是碳原子数2至5的直链状或具有甲基支链的亚烷基。

[0159] 此处列举出上述催化剂成分的铜化合物的示例。作为适宜的铜化合物,可以使用一价铜化合物、二价铜化合物或它们的混合物。作为二价铜化合物,例如可例示出氯化铜、溴化铜、硫酸铜、硝酸铜等。另外,作为一价铜化合物,例如可例示出氯化亚铜、溴化亚铜、硫

酸亚铜、硝酸亚铜等。这些之中,特别优选的金属化合物为氯化亚铜、氯化铜、溴化亚铜、溴化铜。另外,这些铜盐也可以在使用时由氧化物(例如氧化亚铜)、碳酸盐、氢氧化物等与相对应的卤素或酸来合成。经常使用的方法为前面所例示的将氧化亚铜与卤化氢(或卤化氢的溶液)混合来制作的方法。

[0160] 作为卤化物,例如为氯化氢、溴化氢、碘化氢、氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化钾、溴化钾、碘化钾、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基碘化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵等。另外,它们可以以水溶液或使用了适当的溶剂的溶液的形式使用。这些卤化物可以单独作为成分使用,也可以将两种以上组合使用。优选的卤化物为氯化氢的水溶液、溴化氢的水溶液。

[0161] 这些化合物的用量没有特别限定,相对于铜原子的摩尔量,以卤原子计优选为2倍以上20倍以下,相对于添加至聚合反应中的苯酚化合物100摩尔,优选的铜原子的用量为0.02摩尔至0.6摩尔的范围。

[0162] 接着列举催化剂成分的二胺化合物的示例。例如可以举出N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N-甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N'-三乙基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N-乙基乙二胺、N,N-二甲基-N'-乙基乙二胺、N,N'-二甲基-N-乙基乙二胺、N-正丙基乙二胺、N,N'-正丙基乙二胺、N-异丙基乙二胺、N,N'-异丙基乙二胺、N-正丁基乙二胺、N,N'-正丁基乙二胺、N-异丁基乙二胺、N,N'-异丁基乙二胺、N-叔丁基乙二胺、N,N'-叔丁基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N,N'-三甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷、N-甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基-1-甲基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基-2-甲基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,4-二氨基丁烷、N,N,N',N'-四甲基-1,5-二氨基戊烷等。本实施方式中优选的二胺化合物是连接2个氮原子的亚烷基的碳原子数为2或3的二胺化合物。这些二胺化合物的用量没有特别限定,相对于在聚合反应中添加的苯酚化合物100摩尔,优选为0.01摩尔至10摩尔的范围。

[0163] 本实施方式中,作为聚合催化剂的构成成分,可以包含伯胺和仲单胺。作为仲单胺,可以举出但不限于例如二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二异丁胺、二叔丁胺、二戊胺类、二己胺类、二辛胺类、二癸胺类、二苄基胺类、甲基乙胺、甲基丙胺、甲基丁胺、环己胺、N-苯基甲醇胺、N-苯基乙醇胺、N-苯基丙醇胺、N-(间甲基苯基)乙醇胺、N-(对甲基苯基)乙醇胺、N-(2',6'-二甲基苯基)乙醇胺、N-(对氯苯基)乙醇胺、N-乙基苯胺、N-丁基苯胺、N-甲基-2-甲基苯胺、N-甲基-2,6-二甲基苯胺、二苯胺等。

[0164] 作为本实施方式中的聚合催化剂的构成成分,也可以包含叔单胺化合物。叔单胺化合物是指包括脂环式叔胺在内的脂肪族叔胺。例如可以举出三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三异丁胺、二甲基乙胺、二甲基丙胺、烯丙基二乙胺、二甲基正丁胺、二乙基异丙胺、N-甲基环己胺等。这些叔单胺可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。它们的用量没有特别限定,相对于在聚合反应中添加的苯酚化合物100摩尔优选为15摩尔以下的范围。

[0165] 本实施方式中,对于添加现有的已知对聚合活性具有提高效果的表面活性剂这一点没有任何限制。作为这样的表面活性剂,例如可以举出以商品名Aliquat336、Capriquat为人所知的三辛基甲基氯化铵。相对于聚合反应混合物的总量100质量%,其用量优选为不超过0.1质量%的范围。

[0166] 作为本实施方式的聚合中的含氧气体,除纯氧外,还可以使用氧与氮等惰性气体以任意比例混合而成的气体、空气、以及空气与氮等惰性气体以任意比例混合而成的气体等。聚合反应中的体系内压力为常压足矣,但也可以根据需要使用减压或加压。

[0167] 聚合的温度没有特别限定,但若温度过低,则反应难以进行,另外,若温度过高,则可能降低反应选择性、生成凝胶,因此为0~60℃、优选为10~40℃的范围。

[0168] 在聚苯醚的制造方法中,也可以在醇等不良溶剂中进行聚合。

[0169] (铜提取和副产物除去工序)

[0170] 本实施方式中,对于聚合反应结束后的后处理方法没有特别限制。通常向反应液中加入盐酸或乙酸等酸、或者乙二胺四乙酸(EDTA)及其盐、次氨基三乙酸及其盐等,使催化剂失活。另外,对于通过聚苯醚的聚合而产生的二元酚体的副产物进行除去处理的方法也可以使用现有已知的方法。若如上述那样作为催化剂的金属离子处于实质上失活的状态,则仅通过对该混合物加热来进行脱色。另外,还可以为添加必要量的已知的还原剂的方法。作为已知的还原剂,可以举出氢醌、连二亚硫酸钠等。

[0171] (液液分离工序)

[0172] 聚苯醚的制造方法中,为了提取铜催化剂失活后的化合物,可以添加水,进行液液分离而分离为有机相和水相后除去水相,由此从有机相中除去铜催化剂。该液液分离工序没有特别限定,可以举出静置分离、利用离心分离机的分离等方法。为了促进上述液液分离,可以使用公知的表面活性剂等。

[0173] (浓缩-干燥工序)

[0174] 接着,在本实施方式的聚苯醚的制造方法中,可以通过使液液分离后的包含上述聚苯醚的有机相中的溶剂挥发而进行浓缩-干燥。

[0175] 作为使上述有机相中包含的溶剂挥发的方法没有特别限定,可以举出:将有机相转移至高温的浓缩槽中,蒸馏除去溶剂进行浓缩的方法;使用旋转蒸发器等设备蒸馏除去甲苯进行浓缩的方法;等等。

[0176] 作为干燥工序中的干燥处理的温度,优选至少为60℃以上、更优选为80℃以上、进一步优选为120℃以上、最优选为140℃以上。在60℃以上的温度进行聚苯醚的干燥时,能够有效地降低聚苯醚粉体中的高沸点挥发成分的含量。

[0177] 为了高效地得到聚苯醚,提高干燥温度的方法、提高干燥气氛中的真空度的方法、在干燥中进行搅拌的方法等是有效的,特别是从制造效率的方面出发,优选提高干燥温度的方法。干燥工序优选使用具备混合功能的干燥机。作为混合功能,可以举出搅拌式、转动式的干燥机等。由此能够增加处理量,能够维持高生产率。

[0178] 本实施方式的聚苯醚也可以通过将衍生自上述式(1)的苯酚的聚苯醚在氧化剂的存在下与上述式(2)的苯酚化合物进行平衡化的再分配反应来制造。再分配反应在本领域中是公知的,例如记载于Cooper等人的美国专利第3496236号说明书、以及Liska等人的美国专利第5880221号说明书中。

[0179] (改性反应工序)

[0180] 向未改性聚苯醚的羟基导入官能团的方法没有限定,例如通过未改性聚苯醚的羟基与具有碳-碳双键的羧酸(以下称为羧酸)的酯键形成反应而得到。酯键的形成法可以利用公知的各种方法。例如可以举出:a.羧酰卤化物与聚合物末端的羟基的反应;b.通过与羧

酸酐的反应而形成酯键;c.与羧酸的直接反应;d.基于酯交换反应的方法;等等。a的与羧酰卤化物的反应是最常见的方法之一。作为羧酰卤化物,通常使用氯化物、溴化物,但也可以利用其他卤素。反应可以为与羟基的直接反应、与羟基的碱金属盐的反应中的任一者。在羧酰卤化物与羟基的直接反应中,会产生卤化氢等酸,因此为了捕获酸,可以使胺等弱碱共存。在b的与羧酸酐的反应、c的与羧酸的直接反应中,为了将反应点活化、促进反应,也可以使用例如碳化二亚胺类、二甲氨基吡啶等化合物共存。在d的酯交换反应的情况下,优选根据需要除去所生成的醇类。另外,为了促进反应,也可以使公知的金属催化剂类共存。在反应后,为了除去胺盐等副产物等,也可以利用水、酸性或碱性的水溶液进行清洗,还可以将聚合物溶液滴加至醇类这样的不良溶剂中,通过再沉淀回收目的物。另外,也可以在对聚合物溶液进行清洗后在减压下蒸馏除去溶剂,对聚合物进行回收。

[0181] 本实施方式的改性聚苯醚的制造方法并不限于上述本实施方式的多官能改性聚苯醚的制造方法,也可以对上述的氧化聚合工序、铜提取和副产物除去工序、液液分离工序、浓缩-干燥工序的顺序、次数等适宜地进行调整。

[0182] (聚苯醚溶液)

[0183] 本实施方式的聚苯醚溶液至少包含上述本实施方式的聚苯醚和酮系溶剂,也可以进一步包含其他成分。另外,作为溶剂,也可以包含酮系溶剂以外的溶剂。

[0184] 作为上述酮系溶剂,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮等。

[0185] 作为上述聚苯醚和上述酮系溶剂的总质量相对于上述聚苯醚溶液100质量%的比例,优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、特别优选为100质量%。

[0186] 作为上述聚苯醚相对于上述聚苯醚溶液100质量%的质量比例,优选为1~40质量%。另外,作为上述酮系溶剂相对于上述聚苯醚溶液100质量%的质量比例,优选为60~99质量%。

[0187] 上述聚苯醚溶液例如可以通过将上述聚苯醚、上述酮系溶剂以及任选的其他成分、其他溶剂等进行混合来制造。

[0188] <热固化组合物>

[0189] 本实施方式的聚苯醚可以作为热固化组合物的原料使用。热固化组合物只要包含聚苯醚就没有特别限定,优选进一步包含交联剂、以及有机过氧化物,可以根据希望进一步包含热塑性树脂、阻燃剂、其他添加剂、氧化硅填料、溶剂等。下面对本实施方式的热固化组合物的构成要素进行说明。

[0190] (聚苯醚)

[0191] 如上所述,本实施方式的聚苯醚在热固化组合物中可以作为单独的树脂使用,也可以与具有其他结构的聚苯醚合用,还可以与公知的各种添加剂组合使用。

[0192] 与其他成分组合使用的情况下,热固化组合物中的聚苯醚的含量优选为0.5~95质量%、更优选为20~93质量%、进一步优选为40~90质量%。

[0193] (交联剂)

[0194] 本实施方式的熱固化组合物中,可以使用具有引发或促进交联反应的能力的任意的交联剂。

[0195] 交联剂优选数均分子量为4,000以下。交联剂的数均分子量为4,000以下时,能够抑制热固化组合物的粘度的增大,并且可得到加热成型时的良好的树脂流动性。

[0196] 需要说明的是,数均分子量为利用常规的分子量测定方法测定出的值即可,具体地说,可以举出使用GPC测定出的值等。

[0197] 从交联反应的方面出发,交联剂优选在1分子中具有平均2个以上的碳-碳不饱和双键。交联剂可以由一种化合物构成,也可以由两种以上的化合物构成。

[0198] 需要说明的是,关于本说明书中所说的“碳-碳不饱和双键”,在交联剂为聚合物或低聚物的情况下,是指位于从主链分支出的末端的双键。作为碳-碳不饱和双键,例如可以举出聚丁二烯中的1,2-乙烯基键。

[0199] 在交联剂的数均分子量小于600的情况下,交联剂每1分子的碳-碳不饱和双键的数目(平均值)优选为2~4。交联剂的数均分子量为600以上且小于1,500的情况下,交联剂每1分子的碳-碳不饱和双键的数目(平均值)优选为4~26。交联剂的数均分子量为1,500以上且小于4,000的情况下,交联剂每1分子的碳-碳不饱和双键的数目(平均值)优选为26~60。交联剂的数均分子量处于上述范围内的情况下,通过使碳-碳不饱和双键的数目为上述特定值以上,本实施方式的热固化组合物的交联剂的反应性进一步提高,热固化组合物的固化物的交联密度进一步提高,其结果,能够赋予更优异的耐热性。另一方面,在交联剂的数均分子量处于上述范围内的情况下,通过使碳-碳不饱和双键的数目为上述特定值以下,能够在加热成型时赋予更优异的树脂流动性。

[0200] 作为交联剂,例如可以举出:异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)等三烯基异氰脲酸酯化合物、氰脲酸三烯丙酯(TAC)等三烯基氰脲酸酯化合物、在分子中具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯酸酯化合物、在分子中具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物、聚丁二烯等在分子中具有2个以上的乙烯基的多官能乙烯基化合物、在分子中具有乙烯基苄基的二乙烯基苯等乙烯基苄基化合物、4,4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷等在分子中具有2个以上的马来酰亚胺基的多官能马来酰亚胺化合物等。这些交联剂可以单独使用一种、或者将两种以上组合使用。这些之中,交联剂优选包含选自异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯以及聚丁二烯组成的组中的至少一种化合物。通过使交联剂包含上述说明的至少一种以上的化合物,热固化组合物具有交联剂与聚苯醚的相容性和涂布性更为优异、并且在安装于电子电路基板时基板特性更为优异的倾向。

[0201] 从使交联剂与改性聚苯醚的相容性、热固化组合物的涂布性、以及进行了安装电子电路基板的特性更为优异的方面出发,聚苯醚与交联剂的质量比(聚苯醚:交联剂)优选为25:75~95:5、更优选为32:68~85:15。

[0202] (有机过氧化物)

[0203] 本实施方式中,可以使用具有促进包含聚苯醚和交联剂的热固化组合物的聚合反应的能力的任意的有机过氧化物。作为有机过氧化物,例如可以举出过氧化苯甲酰、枯烯过氧化氢、2,5-二甲基己烷-2,5-二过氧化氢、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化间苯二甲酸酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、二(三甲基甲硅烷基)过氧化物、三甲基甲硅烷基三苯基甲硅烷基过氧化

物等过氧化物。需要说明的是,2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等自由基引发剂也可作为用于热固化组合物的反应引发剂使用。其中,从所得到的耐热性和机械特性优异、进而能够提供具有低介质损耗角正切(进而优选介电常数也低)的固化物的方面出发,优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。

[0204] 有机过氧化物的1分钟半衰期温度优选为155~185℃、更优选为160~180℃、进一步优选为165~175℃。通过使有机过氧化物的1分钟半衰期温度处于155~185℃的范围内,具有有机过氧化物与改性PPE的相容性、热固化组合物的涂布性、以及进行了安装的电子电路基板的特性更为优异的倾向。

[0205] 需要说明的是,本说明书中,1分钟半衰期温度是有机过氧化物发生分解并且其活性氧量达到一半的时间为1分钟的温度。1分钟半衰期温度是通过将有机过氧化物在对自由基为惰性的溶剂、例如苯等中溶解至0.05~0.1mol/L的浓度并在氮气气氛下使有机过氧化物溶液发生热分解的方法而确认的值。

[0206] 作为1分钟半衰期温度处于155~185℃的范围内的有机过氧化物,例如可以举出过氧化异丙基单碳酸叔己酯(155.0℃)、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯(166.0℃)、过氧化月桂酸叔丁酯(159.4℃)、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯(158.8℃)、过氧化2-乙基己基单碳酸叔丁酯(161.4℃)、过氧化苯甲酸叔己酯(160.3℃)、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷(158.2℃)、过氧化乙酸叔丁酯(159.9℃)、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷(159.9℃)、过氧化苯甲酸叔丁酯(166.8℃)、4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯(172.5℃)、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯(175.4℃)、二枯基过氧化物(175.2℃)、二叔己基过氧化物(176.7℃)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(179.8℃)和叔丁基枯基过氧化物(173.3℃)等。

[0207] 关于有机过氧化物的含量,以聚苯醚和交联剂的合计100质量份作为基准,从使有机过氧化物与改性PPE的相容性以及热固化组合物的涂布性更为优异的方面出发,优选为0.05质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1质量份以上、更进一步优选为1.5质量份以上,从将热固化组合物安装于电子电路基板时基板特性优异的方面出发,优选为5质量份以下、更优选为4.5质量份以下。

[0208] (热塑性树脂)

[0209] 热塑性树脂优选为选自由乙烯基芳香族化合物与链烯烃系烯烃化合物的嵌段共聚物及其氢化物(对乙烯基芳香族化合物与链烯烃系烯烃化合物的嵌段共聚物进行氢化而得到的氢化嵌段共聚物)、以及乙烯基芳香族化合物的均聚物组成的组中的至少一种。

[0210] 另外,从使与聚苯醚的相容性、树脂流动性、热固化组合物的涂布性以及固化时的耐热性等更为优异的方面出发,热塑性树脂的重均分子量优选大于50,000且为780,000以下、更优选为60,000~750,000、进一步优选为70,000~700,000。

[0211] 热固化组合物包含聚苯醚、交联剂和有机过氧化物、以及具有上述说明的种类和重均分子量的热塑性树脂时,具有改性PPE与其他含有成分的相容性以及基材等的涂布性良好的倾向,进而在组装到电子电路基板中时,基板特性也会优异。

[0212] 需要说明的是,重均分子量通过后述实施例中记载的方法而求出。

[0213] 上述嵌段共聚物或其氢化物的乙烯基芳香族化合物来源的单元的含量的下限值优选为20质量%以上、更优选为22质量%以上、24质量%以上、26质量%以上、28质量%以

上、30质量%以上、32质量%以上。另外,上限值优选为70质量%以下、更优选为69质量%以下、68质量%以下、67质量%以下。通过使上述嵌段共聚物或其氢化物的乙烯基芳香族化合物来源的单元的含量为20~70质量%,具有与改性聚苯醚的相容性进一步提高、和/或与金属箔的密合强度进一步提高的倾向。

[0214] 作为乙烯基芳香族化合物,只要在分子内具有芳香环和乙烯基即可,例如可以举出苯乙烯等。

[0215] 作为链烯烃系烯烃化合物,只要为在分子内具有直链或支链结构的烯烃即可,例如可以举出乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、丁二烯以及异戊二烯等。

[0216] 作为热塑性树脂,从与聚苯醚的相容性更为优异的方面出发,优选为选自由苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-丁二烯-丁烯嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的氢化物和苯乙烯的均聚物(聚苯乙烯)组成的组中的至少一种,更优选为选自由苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的氢化物和聚苯乙烯组成的组中的1种以上。

[0217] 上述氢化物中的氢化率没有特别限定,链烯烃系烯烃化合物来源的碳-碳不饱和双键可以残留一部分。

[0218] 以聚苯醚和交联剂的合计100质量份作为基准,热塑性树脂的含量优选为2~20质量份、更优选为3~19质量份、进一步优选为4~18质量份、特别优选为5~17质量份。通过使该含量处于上述数值范围内,本实施方式的热固化组合物具有热塑性树脂与改性聚苯醚的相容性和涂布性更为优异、并且在安装于电子电路基板时基板特性更为优异的倾向。

[0219] 需要说明的是,本实施方式的热固化组合物也可以包含具有上述说明的种类和重均分子量的热塑性树脂以外的热塑性树脂。

[0220] (阻燃剂)

[0221] 本实施方式的热固化组合物优选包含阻燃剂。作为阻燃剂,从能够提高耐热性的方面出发,只要在热固化组合物固化后与热固化组合物中的其他含有成分不相容就没有特别限制。优选阻燃剂在热固化组合物固化后与热固化组合物中的聚苯醚和/或交联剂不相容。

[0222] 作为阻燃剂,例如可以举出:三氧化锑、氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌等无机阻燃剂;六溴苯、十溴二苯基乙烷、4,4'-二溴联苯、亚乙基双(四溴邻苯二甲酰亚胺)等芳香族溴化合物;间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、间苯二酚双(二(二甲苯基)磷酸酯)等磷系阻燃剂等。这些阻燃剂可以单独使用1种、或者将2种以上组合使用。这些之中,从阻燃剂与改性PPE的相容性、热固化组合物的涂布性、进行了安装的电子电路基板的特性更为优异的方面出发,阻燃剂优选为十溴二苯基乙烷。

[0223] 阻燃剂的含量没有特别限定,从维持UL标准94的V-0等级的阻燃性的方面出发,相对于聚苯醚和交联剂的合计100质量份,优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为15质量份以上。另外,从能够将所得到的固化物的介质损耗角正切维持得较低的方面出发(从优选进一步也能够将介电常数维持得较低的方面出发),阻燃剂的含量优选为

50质量份以下、更优选为45质量份以下、进一步优选为40质量份以下。

[0224] (氧化硅填料)

[0225] 本实施方式的热固化组合物可以含有氧化硅填料。作为氧化硅填料,例如可以举出天然氧化硅、熔融氧化硅、合成氧化硅、无定形氧化硅、AEROSIL、以及中空氧化硅等。

[0226] 相对于聚苯醚和交联剂的合计100质量份,氧化硅填料的含量可以为10~100质量份。另外,氧化硅填料可以为对其表面使用硅烷偶联剂等进行了表面处理的物质。

[0227] 本实施方式的热固化组合物中,除了阻燃剂和氧化硅填料以外,还可以进一步包含热稳定剂、抗氧化剂、UV吸收剂、表面活性剂、润滑剂等添加剂、溶剂等。

[0228] 本实施方式的热固化组合物包含溶剂的情况下,可以为热固化组合物中的固体成分溶解或分散于溶剂中而成的清漆的形态,另外,可以由本实施方式的热固化组合物形成树脂膜。

[0229] (溶剂)

[0230] 作为溶剂,从溶解性的方面出发,优选甲苯、二甲苯等芳香族系化合物、甲基乙基酮(MEK)、环戊酮、环己酮和氯仿等。这些溶剂可以单独使用1种、或者将2种以上组合使用。

[0231] <预浸料>

[0232] 本实施方式的预浸料包含基材和上述本实施方式的热固化组合物,优选为包含基材以及浸渗或涂布至该基材的本实施方式的热固化组合物的复合体。预浸料例如通过使玻璃布等基材浸渗在上述热固化组合物的清漆中后,利用热风干燥机等将溶剂成分干燥除去而得到。

[0233] 作为基材,可以举出:无捻粗纱布、布、短切毡、表面毡等各种玻璃布;石棉布、金属纤维布以及其他合成或天然的无机纤维布;由全芳香族聚酰胺纤维、全芳香族聚酯纤维、聚苯并噁唑纤维等液晶纤维得到的纺织物或无纺布;棉布、麻布、毡等天然纤维布;碳纤维布、牛皮纸、棉纸、由纸-玻璃混纤纱得到的布等天然纤维素类基材;聚四氟乙烯多孔质膜;等等。其中优选玻璃布。这些基材可以单独使用1种、或者将2种以上组合使用。

[0234] 预浸料中的本实施方式的热固化组合物固体成分(热固化组合物的溶剂以外的成分)的比例优选为30~80质量%、更优选为40~70质量%。通过使上述比例为30质量%以上,将预浸料用于电子基板用等的情况下具有绝缘可靠性更为优异的倾向。通过使上述比例为80质量%以下,在电子基板等用途中具有弯曲模量等机械特性更为优异的倾向。

[0235] <层积体>

[0236] 本实施方式的层积体包含上述本实施方式的预浸料的固化物和金属箔,优选为将本实施方式的热固化组合物或本实施方式的预浸料与金属箔层积并进行固化而得到的覆金属层积板。覆金属层积板优选具有将预浸料的固化物(下文中也称为“固化物复合体”)与金属箔层积并密合的形态,可适当地用作电子基板用材料。

[0237] 作为金属箔,例如可以举出铝箔和铜箔,这些之中,铜箔由于电阻低而优选。

[0238] 与金属箔组合的固化物复合体可以是1片、也可以是2片以上,根据用途在复合体的单面或双面叠置金属箔并加工成层积板。

[0239] 作为覆金属层积板的制造方法,例如可以举出下述方法:形成由热固化组合物和基材构成的复合体(例如上述的预浸料),将其与金属箔叠置后,使热固化组合物固化,由此得到固化物层积体与金属箔层积而成的层积板。

[0240] 上述覆金属层积板的特别优选的用途之一是印刷布线板。印刷布线板中,优选将金属箔的至少一部分从覆金属层积板除去。

[0241] <印刷布线板>

[0242] 可以从上述覆金属层积板除去金属箔的至少一部分而制成印刷布线板。上述印刷布线板代表性地可以通过使用上述本实施方式的预浸料进行加压加热成型的方法来形成。作为基材,可以举出与针对预浸料在上述说明的基材同样的物质。

[0243] 上述印刷布线板通过包含本实施方式的热固化组合物,具有优异的耐热性和电学特性(低介质损耗角正切和/或低介电常数),进而能够抑制伴随环境变动的电学特性的变动,进而具有优异的绝缘可靠性和机械特性。

[0244] 实施例

[0245] 以下基于实施例更详细地说明本实施方式,但本实施方式并不限于以下实施例。

[0246] 首先,下面叙述各物性和评价的测定方法和评价基准。

[0247] (1)未改性聚苯醚中所包含的衍生自式(1)或式(2)的苯酚的重复单元相对于衍生自式(1)的苯酚的重复单元和衍生自式(2)的苯酚的重复单元的合计的摩尔比例

[0248] 将实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚溶解于氘代氯仿中,使用四甲基硅烷作为内标,进行¹H-NMR测定(JEOL制500MHz)。在测定时,将聚苯醚事先在140℃、1mmHg条件下保持8小时,由此除去甲苯、水等挥发成分,作为干燥状态的未改性聚苯醚进行测定。鉴定衍生自式(1)和式(2)的苯酚的单元的信号,计算出各自的比例。

[0249] 例如,在实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚中,对来源于衍生自式(1)的苯酚的重复单元即2,6-二甲基苯酚来源的结构(2,6-二甲基亚苯基单元)的信号、以及来源于衍生自式(2)的苯酚的重复单元即2-叔丁基-5-甲基苯酚来源的结构(2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元)的信号的归属方法如下进行分析。衍生自各苯酚的重复单元的峰出现在下述区域。

[0250] 2,6-二甲基亚苯基单元和2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的甲基的氢原子来源的峰(各自分别为6H、3H):1.60~2.50ppm(其中不包括甲苯的甲基的氢原子来源的峰)

[0251] 2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基的氢原子来源的峰(9H):1.00~1.52ppm(其中不包括水的氢原子来源的峰)

[0252] 调查上述信号的积分值,可以通过下述数学式(1)求出2,6-二甲基亚苯基单元的甲基的氢原子来源的峰的每一质子的积分值。

[0253] $E = \{C - 3 \times (D/9)\} / 6 \cdots \cdots$ 数学式(1)

[0254] C:2,6-二甲基亚苯基单元和2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的积分值

[0255] D:2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基来源的峰的积分值

[0256] E:2,6-二甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的每一质子的积分值

[0257] 进一步可以通过下述数学式(2)、(3)计算出衍生自式(1)或式(2)的苯酚的重复单元的比例(mol%)。

[0258] 衍生自式(1)的苯酚的重复单元的比例(mol%) = $E / \{(D/9) + E\} \times 100 \cdots \cdots$ 数学式(2)

[0259] 衍生自式(2)的苯酚的重复单元的比例(mol%) = $(D/9) / \{(D/9) + E\} \times 100 \cdots \cdots$ 数学式(3)

[0260] (2) 未改性聚苯醚中所包含的衍生自杂质A的重复单元相对于衍生自式(1)的苯酚的重复单元、衍生自式(2)的苯酚的重复单元和衍生自杂质A的重复单元的合计的摩尔比例

[0261] 将实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚溶解于氘代氯仿中,使用四甲基硅烷作为内标,进行¹H-NMR测定(JEOL制500MHz)。在测定时,将聚苯醚事先在140℃、1mmHg条件下保持8小时,由此除去甲苯、水等挥发成分,作为干燥状态的未改性聚苯醚进行测定。鉴定衍生自式(1)、式(2)和杂质A的苯酚的单元的信号,计算出各自的比例。

[0262] 例如,在实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚中,对来源于衍生自式(1)的苯酚的重复单元即2,6-二甲基苯酚来源的结构(2,6-二甲基亚苯基单元)的信号、来源于衍生自式(2)的苯酚的重复单元即2-叔丁基-5-甲基苯酚来源的结构(2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元)的信号、以及来源于衍生自杂质A的重复单元即式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元的信号归属方法如下进行分析。衍生自各苯酚的重复单元的峰出现在下述区域。

[0263] 来源于2,6-二甲基亚苯基单元、2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元以及式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元的信号甲基的氢原子来源的峰(各自分别为6H、3H、12H):1.60~2.50ppm(其中不包括甲苯的甲基的氢原子来源的峰)

[0264] 2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基的氢原子来源的峰(9H):1.00~1.52ppm(其中不包括水的氢原子来源的峰)

[0265] 式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元的甲基的氢原子来源的峰(4H):7.35ppm

[0266] 调查上述信号的积分值,可以通过下述数学式(4)求出2,6-二甲基亚苯基单元的甲基的氢原子来源的峰的每一质子的积分值。

[0267] $E = \{C - 3 \times (D/9) - 12 \times (F/4)\} / 6 \cdots \cdots$ 数学式(4)

[0268] C:2,6-二甲基亚苯基单元和2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的积分值

[0269] D:2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基来源的峰的积分值

[0270] F:式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元的苯环的氢原子来源的峰的积分值

[0271] E:2,6-二甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的每一质子的积分值

[0272] 进一步可以通过下述数学式(5)计算出式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的结构的比例(mol%)。

[0273] 式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元的比例(mol%) = $(F/4) / \{(D/9) + E + (F/4)\} \times 100 \cdots \cdots$ 数学式(5)

[0274] (3) 未改性聚苯醚中所包含的衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的重复单元相对于衍生自式(1)的苯酚的重复单元、以及衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的上述一元苯酚的重复单元的合计的摩尔比例

[0275] 将实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚溶解于氘代氯仿中,使用四甲基硅烷作为内标,进行¹H-NMR测定(JEOL制500MHz)。在测定时,将聚苯醚事先在140℃、1mmHg条件下保持8小时,由此除去甲苯、水等挥发成分,作为干燥状态的未改性聚苯醚进行测定。鉴定衍

生自式(1)的苯酚的重复单元、衍生自式(2)的苯酚的重复单元、以及衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的重复单元的信号,计算出各自的比例。

[0276] 例如,在实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚中,来源于衍生自式(1)的苯酚的重复单元即2,6-二甲基苯酚来源的结构(2,6-二甲基亚苯基单元)的信号、来源于衍生自式(2)的苯酚的重复单元即2-叔丁基-5-甲基苯酚来源的结构(2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元)的信号、以及来源于衍生自在苯酚的羟基所键合的碳原子的邻位碳原子上具有至少一个不饱和烃基的一元苯酚的重复单元即2-烯丙基苯酚来源的结构(2-烯丙基亚苯基单元)的信号出现在下述区域。

[0277] 2,6-二甲基亚苯基单元和2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的甲基的氢原子来源的峰(各自分别为6H、3H):1.60~2.50ppm(其中不包括甲苯的甲基的氢原子来源的峰)

[0278] 2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基的氢原子来源的峰(9H):1.00~1.52ppm(其中不包括水的氢原子来源的峰)

[0279] 2-烯丙基亚苯基单元的亚甲基的氢原子来源的峰(2H):3.40ppm

[0280] 调查上述信号的积分值,可以通过下述数学式(6)求出2,6-二甲基亚苯基单元的甲基的氢原子来源的峰的每一质子的积分值。

[0281] $E = \{C - 3 \times (D/9)\} / 6 \cdots \cdots$ 数学式(6)

[0282] C:2,6-二甲基亚苯基单元和2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的积分值

[0283] D:2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基来源的峰的积分值

[0284] E:2,6-二甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的每一质子的积分值

[0285] 进一步可以通过下述数学式(7)计算出2-烯丙基亚苯基单元的比例(mol%)。

[0286] 2-烯丙基亚苯基单元的比例(mol%) = $(G/2) / \{E + (G/2)\} \times 100 \cdots \cdots$ 数学式(7)

[0287] G:2-烯丙基亚苯基单元的亚甲基来源的峰的每一质子的积分值

[0288] (4)改性聚苯醚中所包含的衍生自式(1)或式(2)的苯酚的重复单元相对于衍生自式(1)的苯酚的重复单元和衍生自式(2)的苯酚的重复单元的合计的摩尔比例

[0289] 对于改性聚苯醚实施如下测定。

[0290] 将实施例和比较例中得到的改性聚苯醚溶解在测定溶剂(为了使羟基消失而加入了1滴重水的氘代氯仿)中,使用四甲基硅烷作为内标,进行¹H-NMR测定(JEOL制500MHz)。在测定时,将聚苯醚事先在80℃、1mmHg条件下保持8小时,由此除去甲苯、水等挥发成分,作为干燥状态的改性聚苯醚进行测定。鉴定衍生自式(1)和式(2)的苯酚的单元的信号,计算出各自的比例。

[0291] 例如,在实施例和比较例中得到的改性聚苯醚中,对来源于衍生自式(1)的苯酚的重复单元即2,6-二甲基苯酚来源的结构(2,6-二甲基亚苯基单元)的信号、以及来源于衍生自式(2)的苯酚的重复单元即2-叔丁基-5-甲基苯酚来源的结构(2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元)的信号、来源于选自由式(4)、式(5)、式(6)或式(7)组成的组中的部分结构的信号即来源于甲基丙烯酰基来源的结构的信号的归属方法如下进行分析。衍生自各苯酚的重复单元的峰出现在下述区域。

[0292] 2,6-二甲基亚苯基单元、2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元和甲基丙烯酰基的甲基的

氢原子来源的峰(各自分别为6H、3H、3H):1.60~2.50ppm(其中不包括甲苯的甲基的氢原子来源的峰)

[0293] 2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基的氢原子来源的峰(9H):1.00~1.52ppm(其中不包括水的氢原子来源的峰)

[0294] 甲基丙烯酰基的亚甲基的一个氢原子来源的峰(1H):4.4~5.8ppm

[0295] 调查上述信号的积分值,可以通过下述数学式(8)求出2,6-二甲基亚苯基单元的甲基的氢原子来源的峰的每一质子的积分值。

[0296] $E = \{C - 3 \times (D/9) - 3 \times (H/1)\} / 6 \cdots \cdots$ 数学式(8)

[0297] C:2,6-二甲基亚苯基单元和2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的积分值

[0298] D:2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基来源的峰的积分值

[0299] E:2,6-二甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的每一质子的积分值

[0300] H:甲基丙烯酰基的亚甲基的一个氢原子来源的峰的积分值

[0301] 进一步可以通过下述数学式(9)、(10)计算出衍生自式(1)或式(2)的苯酚的重复单元的比例(mol%)。

[0302] 衍生自式(1)的苯酚的重复单元的比例(mol%) = $E / \{(D/9) + E\} \times 100 \cdots \cdots$ 数学式(9)

[0303] 衍生自式(2)的苯酚的重复单元的比例(mol%) = $(D/9) / \{(D/9) + E\} \times 100 \cdots \cdots$ 数学式(10)

[0304] (5)改性聚苯醚中所包含的衍生自杂质A的重复单元相对于衍生自式(1)的苯酚的重复单元、衍生自式(2)的苯酚的重复单元和衍生自杂质A的重复单元的合计的摩尔比例

[0305] 将实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚溶解在测定溶剂(为了使羟基消失而加入了1滴重水的氘代氯仿)中,使用四甲基硅烷作为内标,进行¹H-NMR测定(JEOL制500MHz)。在测定时,将聚苯醚事先在80℃、1mmHg条件下保持8小时,由此除去甲苯、水等挥发成分,作为干燥状态的未改性聚苯醚进行测定。鉴定衍生自式(1)、式(2)和杂质A的苯酚的单元的信号,计算出各自的比例。

[0306] 例如,在实施例和比较例中得到的未改性聚苯醚中,对来源于衍生自式(1)的苯酚的重复单元即2,6-二甲基苯酚来源的结构(2,6-二甲基亚苯基单元)的信号、以及来源于衍生自式(2)的苯酚的重复单元即2-叔丁基-5-甲基苯酚来源的结构(2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元)的信号、来源于选自由式(4)、式(5)、式(6)或式(7)组成的组中的部分结构的信号即来源于甲基丙烯酰基来源的结构的信号、以及来源于衍生自杂质A的重复单元即式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元的信号,的归属方法如下进行分析。衍生自各苯酚的重复单元的峰出现在下述区域。

[0307] 来源于2,6-二甲基亚苯基单元、2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元、式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元、甲基丙烯酰基的信号,的甲基的氢原子来源的峰(各自分别为6H、3H、12H、3H):1.60~2.50ppm(其中不包括甲苯的甲基的氢原子来源的峰)

[0308] 2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基的氢原子来源的峰(9H):1.00~1.52ppm(其中不包括水的氢原子来源的峰)

[0309] 式(11)中的R¹¹=甲基、R¹²=氢原子、z=0的重复单元的甲基的氢原子来源的峰

(4H):7.35ppm

[0310] 甲基丙烯酰基的亚甲基的一个氢原子来源的峰(1H):4.4~5.8ppm

[0311] 调查上述信号的积分值,可以通过下述数学式(11)求出2,6-二甲基亚苯基单元的甲基的氢原子来源的峰的每一质子的积分值。

[0312] $E = \{C - 3 \times (D/9) - 12 \times (F/4) - 3 \times (H/1)\} / 6 \cdots$ 数学式(11)

[0313] C:2,6-二甲基亚苯基单元和2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的积分值

[0314] D:2-叔丁基-5-甲基亚苯基单元的叔丁基来源的峰的积分值

[0315] F:式(11)中的 R^{11} =甲基、 R^{12} =氢原子、 $z=0$ 的重复单元的苯环的氢原子来源的峰的积分值

[0316] E:2,6-二甲基亚苯基单元的甲基来源的峰的每一质子的积分值

[0317] H:甲基丙烯酰基的亚甲基的一个氢原子来源的峰的积分值

[0318] 进一步可以通过下述数学式(12)计算出式(11)中的 R^{11} =甲基、 R^{12} =氢原子、 $z=0$ 的结构的比例(mol%)。

[0319] 式(11)中的 R^{11} =甲基、 R^{12} =氢原子、 $z=0$ 的重复单元的比例(mol%) = $(F/4) / \{(D/9) + E + (F/4)\} \times 100 \cdots$ 数学式(12)

[0320] (6)比浓粘度(η_{sp}/c)

[0321] 制备聚苯醚的0.5g/dL氯仿溶液,使用乌氏粘度管求出30℃的比浓粘度(η_{sp}/c) (dL/g)。

[0322] (7)聚苯醚的平均羟基数

[0323] 称量聚苯醚5.0mg。之后将该称量的聚苯醚溶解在25mL的二氯甲烷中。相对于所制备的溶液2.0mL添加2质量%四乙基氢氧化铵(TEAH)的乙醇溶液150 μ L后,使用UV分光光度计(日立制作所:U-3210型)对318nm的吸光度(Abs)进行测定(使用比色皿长度为1cm的吸光度测定用皿)。之后,基于该测定结果,通过下述数学式(13)求出由吸光度得到的羟基当量。另外,使用利用凝胶渗透色谱求出的数均分子量(详细内容记载于下述(8)中),计算出聚苯醚每1分子的平均羟基数。

[0324] 由吸光度得到的羟基当量(g/mol) = $[(\epsilon \times 5) / (25 \times \text{Abs})] \cdots$ 数学式(13)

[0325] (此处, ϵ 表示吸光系数,为4700L/mol \cdot cm。)

[0326] 聚苯醚每1分子的平均羟基数(个/分子) = (使用凝胶渗透色谱求出的数均分子量)/(由吸光度得到的羟基当量) \cdots 数学式(14)

[0327] (8)数均分子量(M_n)

[0328] 作为测定装置使用昭和电工株式会社制造的凝胶渗透色谱System21,利用标准聚苯乙烯和乙苯制作校正曲线,利用该校正曲线对所得到的改性聚苯醚的数均分子量(M_n)进行测定。作为标准聚苯乙烯,使用分子量为3,650,000、2,170,000、1,090,000、681,000、204,000、52,000、30,200、13,800、3,360、1,300、550的标准聚苯乙烯。

[0329] 关于柱,使用将2根昭和电工株式会社制造的K-805L串联连接而成的柱。溶剂使用氯仿,使溶剂的流量为1.0mL/分钟、柱的温度为40℃进行测定。作为测定用试样,制作改性聚苯醚的1g/L氯仿溶液来使用。关于检测部的UV的波长,在标准聚苯乙烯的情况下为254nm、在聚苯醚的情况下为283nm。

[0330] 基于上述测定数据,根据基于表示通过GPC得到的分子量分布的曲线的峰面积的比例而计算出数均分子量(Mn) (g/mol)。

[0331] (9) 相对于甲基乙基酮的长期溶解性(MEK溶解性)

[0332] 在玻璃制透明螺口管中称量聚苯醚1.5g和甲基乙基酮8.5g。在20℃使用搅拌子和磁力搅拌器进行混合。1天后,将该溶液保持透明性的情况判定为“O”(良好)、明显不溶解或不溶组分大量存在的情况判定为“×”(不良)、不溶物稍微存在的情况(稍有浑浊的情况)判定为“△”。

[0333] (10) 相对于甲苯的长期溶解性(TL溶解性)

[0334] 在玻璃制透明螺口管中称量聚苯醚2g和甲苯8g。在20℃使用搅拌子和磁力搅拌器进行混合。1天后,将该溶液保持透明性的情况判定为“O”(良好)、明显不溶解或不溶组分大量存在的情况判定为“×”(不良)、不溶物稍微存在的情况(稍有浑浊的情况)判定为“△”。

[0335] (11) 热固化组合物的固化物的介质损耗角正切

[0336] 利用空腔谐振法对于实施例和比较例中制造的层积板于10GHz的介质损耗角正切进行测定。作为测定装置,使用网络分析仪(N5230A、AgilentTechnologies公司制造)和关东电子应用开发公司制造的空腔谐振器(Cavity Resonator CP系列)。将层积板按照玻璃布的经纱为长边的方式切割成宽度约2mm、长度50mm、厚度约0.5mm的长条状。接着放入105℃±2℃的烘箱中干燥2小时后,在23℃、相对湿度50±5%的环境下静置24±5小时。其后在23℃、相对湿度50±5%的环境下通过使用上述测定装置而进行介质损耗角正切的测定。

[0337] 以下对各实施例和比较例的聚苯醚的制造方法进行说明。

[0338] (实施例1)

[0339] 使用在聚合釜底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板、在聚合釜上部的排气管线具备回流冷却器的40升的带夹套的聚合釜,向该聚合釜中一边以17.1L/分钟的流量吹送氮气一边加入2.4g的氧化二价铜、18.1g的47质量%溴化氢水溶液、5.8g的二叔丁基乙二胺、28.1g的二正丁胺、85.6g的丁基二甲胺、17.9kg的甲苯以及1497g的2,6-二甲基苯酚、503g的2-叔丁基-5-甲基苯酚,制成均匀溶液。接下来,利用喷头以10.5L/分钟的速度向聚合釜中开始导入干燥空气,引发聚合。通入干燥空气120分钟,得到聚合混合物。需要说明的是,在聚合中将内温控制为20℃。聚合结束时的聚合混合物(聚合液)为均匀的溶液状态。

[0340] 停止干燥空气的通气,将25.9g的乙二胺四乙酸4钠盐(同仁化学研究所制试剂)以水2kg的水溶液的形式添加到聚合混合物中。在70℃将聚合混合物搅拌150分钟,其后静置20分钟,通过液-液分离而进行有机相和水相的分离。将上述有机相利用旋转蒸发器浓缩至聚合物浓度达到25质量%为止。

[0341] 将上述溶液按照甲醇相对于聚合物溶液之比为6与甲醇混合,进行聚合物的析出。通过使用玻璃过滤器的减压过滤而得到湿润聚苯醚。进一步利用甲醇相对于湿润聚苯醚之比为3的量的甲醇对湿润聚苯醚进行清洗。将上述清洗操作进行三次。接着将湿润聚苯醚在140℃、1mmHg的条件下保持120分钟,得到干燥状态的聚苯醚。

[0342] 对于所得到的聚苯醚通过上述方法进行各测定。将各分析结果示于表1。

[0343] (实施例2)

[0344] 除了使苯酚原料为1269g的2,6-二甲基苯酚、731g的2-叔丁基-5-甲基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0345] 将各分析结果示于表1。

[0346] (实施例3)

[0347] 除了使苯酚原料为853g的2,6-二甲基苯酚、1147g的2-叔丁基-5-甲基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0348] 将各分析结果示于表1。

[0349] (实施例4)

[0350] 除了使苯酚原料为454g的2,6-二甲基苯酚、1517g的2-叔丁基-5-甲基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0351] 将各分析结果示于表1。

[0352] (实施例5)

[0353] 除了使苯酚原料为765g的2,6-二甲基苯酚、1142g的2-叔丁基-5-甲基苯酚、93g的2-烯丙基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0354] 将各分析结果示于表1。

[0355] (实施例6)

[0356] 除了使苯酚原料为503g的2,6-二甲基苯酚、1128g的2-叔丁基-5-甲基苯酚、369g的2-烯丙基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0357] 将各分析结果示于表1。

[0358] (实施例7)

[0359] 与实施例3同样地进行氧化聚合、铜提取、液液分离以及利用旋转蒸发器的浓缩,将聚合物浓度25质量%的聚合物溶液用作改性反应的原液。

[0360] 使用在反应器上部具备用于导入氮气的管线、在反应器上部的排气管线具备回流冷却器的500mL的三口烧瓶,在该三口烧瓶中将反应器内部进行氮气置换后,投入未改性聚苯醚溶液200g、4-二甲氨基吡啶0.64g。一边进行搅拌一边使用注射器加入三乙胺21mL。其后将甲基丙烯酰氯10.9mL采集到注射器中,在室温下滴加至体系内。滴加结束后,将烧瓶用油浴加热1小时,在90℃持续搅拌。其后进一步用油浴加热,在回流状态下继续进行反应。在回流开始后经过了4小时的阶段停止加热,恢复常温后加入甲醇8g,停止反应。接下来使用玻璃过滤器对反应溶液进行过滤,得到除去了副生成的三乙基铵盐的溶液。将上述溶液按照甲醇相对于聚合物溶液之比为10与甲醇混合,进行聚合物的析出。通过使用玻璃过滤器的减压过滤而得到湿润聚苯醚。进一步利用甲醇相对于湿润聚苯醚之比为2.5的量的甲醇对湿润聚苯醚进行清洗。将上述清洗操作进行三次。接着将湿润聚苯醚在100℃、1mmHg的条件下保持8小时,得到干燥状态的聚苯醚。通过上述方法测定聚苯醚的平均羟基数,确认到聚苯醚来源的平均羟基数小于0.2个/分子。另外进行¹H NMR测定,确认甲基丙烯酰基的烯烃来源的质子峰,由此判断羟基被改性为甲基丙烯酰基。将各分析结果示于表2。

[0361] (实施例8)

[0362] 与实施例3同样地进行氧化聚合、铜提取、液液分离以及利用旋转蒸发器的浓缩,将聚合物浓度25质量%的聚合物溶液用作改性反应的原液。

[0363] 在具备温度调节器、搅拌装置、冷却设备和滴液漏斗的500mL的三口烧瓶中投入未

改性聚苯醚溶液200g、氯甲基苯乙烯(对氯甲基苯乙烯与间氯甲基苯乙烯之比为50/50、东京化成工业公司制造)24g、四正丁基溴化铵1.0g。其后将混合物搅拌溶解,使液温为85℃。用1小时向该混合液中滴加氢氧化钠水溶液(氢氧化钠4.2g/水104g),进一步在85℃持续搅拌5小时。接下来,使用分液漏斗除去所得到的水层,得到包含聚合物的甲苯层(聚合物溶液)。与甲醇相对于聚合物溶液之比为10的甲醇混合,进行聚合物的析出。通过使用玻璃过滤器的减压过滤而得到湿润聚苯醚。进一步利用清洗溶剂(甲醇:水=80:20)相对于湿润聚苯醚之比为2.5的量的清洗溶剂(甲醇:水=80:20)对湿润聚苯醚进行清洗。进行三次上述利用甲醇水混合溶剂的清洗操作后,利用甲醇相对于湿润聚苯醚之比为2.5的量的甲醇对湿润聚苯醚进行清洗。进行两次上述利用甲醇的清洗操作后,将湿润聚苯醚在100℃、1mmHg的条件下保持8小时,得到干燥状态的聚苯醚。通过上述方法测定聚苯醚的平均羟基数,确认到聚苯醚来源的平均羟基数小于0.2个/分子。另外,进行¹H NMR测定,在5~7ppm确认到苯乙烯基来源的质子峰,由此判断羟基被改性成苯乙烯基。将各分析结果示于表2。

[0364] (实施例9)

[0365] 与实施例3同样地进行氧化聚合、铜提取、液液分离以及利用旋转蒸发器的浓缩,进一步在100℃、1mmHg的条件下保持2小时,得到干燥状态的聚苯醚。将上述干燥状态的聚苯醚用作改性反应的原料。

[0366] 在具备温度调节器、搅拌装置、冷却设备和滴液漏斗的500mL的三口烧瓶中投入未改性聚苯醚50g、四氢呋喃150g、烯丙基溴12.6g、苄基三丁基溴化铵0.8g,在液温25℃进行搅拌。用60分钟向该混合液中滴加氢氧化钠水溶液(氢氧化钠4.2g/水100mL),进一步在25℃持续搅拌12小时。

[0367] 接着,将烧瓶内容物用10%盐酸水溶液中和后,与甲醇相对于聚合物溶液之比为10的甲醇混合,进行聚合物的析出。通过使用玻璃过滤器的减压过滤而得到湿润聚苯醚。进一步利用清洗溶剂(甲醇:水=80:20)相对于湿润聚苯醚之比为2.5的量的清洗溶剂(甲醇:水=80:20)对湿润聚苯醚进行清洗。进行三次上述利用甲醇水混合溶剂的清洗操作后,利用甲醇相对于湿润聚苯醚之比为2.5的量的甲醇对湿润聚苯醚进行清洗。进行两次上述利用甲醇的清洗操作后,接着将湿润聚苯醚在100℃、1mmHg的条件下保持8小时,得到干燥状态的聚苯醚。通过上述方法测定聚苯醚的平均羟基数,确认到聚苯醚来源的平均羟基数小于0.2个/分子。并且进行¹H NMR测定,在3.5~6.5ppm确认到烯丙基来源的质子峰,由此判断羟基被改性成烯丙基。将各分析结果示于表2。

[0368] (实施例10)

[0369] 与实施例5同样地进行氧化聚合、铜提取、液液分离以及利用旋转蒸发器的浓缩,进一步在100℃、1mmHg的条件下保持2小时,得到干燥状态的聚苯醚。除了使用上述干燥状态的聚苯醚作为改性反应的原料这一点以外,与实施例7同样地进行甲基丙烯酰基改性。通过上述方法测定聚苯醚的平均羟基数,确认到聚苯醚来源的平均羟基数小于0.2个/分子。

[0370] 另外,进行¹H NMR测定确认了甲基丙烯酰基的烯烃来源的质子峰,由此判断羟基被改性成甲基丙烯酰基。将各分析结果示于表2。

[0371] (实施例11)

[0372] 相对于实施例7中记载的聚苯醚79质量份,将TAIC(日本化成公司制造)20质量份、有机过氧化物(Perbutyl P、日油公司制造)1质量份添加到甲苯中,进行搅拌、溶解,得到清

漆(固体成分浓度58质量%)。将L玻璃布(Asahi-Schwebel公司制造、型号:2116)浸渍到该清漆中,之后通过使其穿过规定的狭缝而刮掉多余的清漆,在105℃的干燥烘箱中干燥规定时间,除去甲苯,由此得到预浸料。将该预浸料切割成规定尺寸,对于该预浸料的质量与相同尺寸的玻璃布的质量进行比较,由此计算出预浸料中的热固化组合物的固体成分的含量,结果为52质量%。

[0373] 将该预浸料叠置规定片数,进一步在该重叠的预浸料的两面重叠铜箔(古川电气工业株式会社制造、厚度35 μm 、GTS-MP箔)并在该状态下进行真空压制,由此得到覆铜层积板。在该真空压制工序中,首先为一边以2℃/分钟的升温速度从室温起加热一边使压力为40kg/cm²的条件,接下来在温度达到200℃后,采用在将温度维持在200℃的同时使压力为40kg/cm²并且时间为60分钟的条件。

[0374] 接着,通过蚀刻从上述覆铜层积板除去铜箔,由此得到层积板(厚度约0.5mm)。

[0375] 将各分析结果示于表3。

[0376] (实施例12)

[0377] 除了在原料中使用实施例10中记载的聚苯醚以外,利用与实施例11相同的方法得到层积板。

[0378] 将各分析结果示于表3。

[0379] (比较例1)

[0380] 使用在反应器底部具备用于导入含氧气体的喷头、搅拌涡轮桨和导流板、在反应器上部的排气管线具备回流冷却器的1.5升的带夹套反应器,在该反应器中加入预先制备的0.15g的氧化亚铜和1.12g的47%溴化氢的混合物、以及0.36g的N,N'-二叔丁基乙二胺、5.31g的二甲基正丁胺、1.74g的二正丁胺、491.3g的甲苯。接下来,一边剧烈搅拌一边以1.05L/分钟的速度由喷头开始向反应器中导入空气并同时开始导入氧,同时用时60分钟向该溶液中添加98.7g的2,6-二甲基苯酚、1.34g的2-叔丁基-5-甲基苯酚、400.0g的甲苯的混合溶液。使热介质在夹套中流通而对聚合温度进行调节,以使其保持40℃。开始导入空气130分钟后,停止空气的通气,进行反应器内的氮气置换,之后分次少量添加溶解有1.03g的氢醌(和光纯药公司制造试剂)的20%甲醇溶液。添加氢醌的甲醇溶液30分钟后,将1.61g的乙二胺四乙酸四钠盐四水合物(同仁化学研究所制试剂)以水200g的水溶液的形式进行添加。加热至70℃,在70℃实施2小时的铜提取。其后通过静置分离而分离成未改性聚苯醚溶液(有机相)、以及转移有催化剂金属的水相。将上述溶液与甲醇相对于聚合物溶液之比为10的甲醇进行混合,进行聚合物的析出。通过使用玻璃过滤器的减压过滤而得到湿润聚苯醚。进一步利用甲醇相对于湿润聚苯醚之比为2.5的量的甲醇对湿润聚苯醚进行清洗。将上述清洗操作进行三次。其后将湿润聚苯醚在140℃、1mmHg的条件下保持120分钟,得到干燥状态的聚苯醚。

[0381] 对于所得到的聚苯醚通过上述方法进行各测定。将各分析结果示于表1。

[0382] (比较例2)

[0383] 除了使苯酚原料为1973g的2,6-二甲基苯酚、26.8g的2-叔丁基-5-甲基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0384] 将各分析结果示于表1。

[0385] (比较例3)

[0386] 除了使苯酚原料为1740g的2,6-二甲基苯酚、260g的2-叔丁基-5-甲基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0387] 将各分析结果示于表1。

[0388] (比较例4)

[0389] 使用在聚合釜底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板、在聚合釜上部的排气管线具备回流冷却器的40升的带夹套的聚合釜,向该聚合釜中一边以0.5L/分钟的流量吹送氮气一边加入4.57g的氧化二价铜、24.18g的47质量%溴化氢水溶液、11.00g的二叔丁基乙二胺、62.72g的二正丁胺、149.92g的丁基二甲胺、20.65kg的甲苯、以及3.12kg的2,6-二甲基苯酚,制成均匀溶液,并且搅拌至聚合釜的内温达到25℃为止。接下来,利用喷头以32.8NL/分钟的速度向聚合釜中开始导入干燥空气,引发聚合。通过干燥空气140分钟,得到聚合混合物。需要说明的是,在聚合中将内温控制为40℃。聚合结束时的聚合混合物(聚合液)为均匀的溶液状态。

[0390] 停止干燥空气的通气,向聚合混合物中添加乙二胺四乙酸4钠盐(同仁化学研究所制试剂)的2.5质量%水溶液10kg。在70℃将聚合混合物搅拌150分钟,其后静置20分钟,通过液-液分离而分离成有机相和水相。

[0391] 分取出的有机相得到了包含聚苯醚13.1质量%的甲苯溶液。将上述溶液装入带夹套的搅拌槽中,在夹套中流通120℃的热介质,进行加热。将所产生的以甲苯作为主成分的蒸气利用冷凝器冷却,将甲苯抽出到体系外,浓缩至搅拌槽内的聚合物浓度达到30质量%为止。

[0392] 接着与甲醇相对于聚合物溶液之比为1.0的甲醇混合,进行聚合物的析出。通过使用玻璃过滤器的减压过滤而得到湿润聚苯醚。进一步利用甲醇相对于湿润聚苯醚之比为2.5的量的甲醇对湿润聚苯醚进行清洗。将上述清洗操作进行三次。其后将湿润聚苯醚在140℃、1mmHg的条件下保持120分钟,得到干燥状态的聚苯醚。

[0393] 对于所得到的聚苯醚通过上述方法进行各测定。将测定结果示于表1。

[0394] (比较例5)

[0395] 使用在聚合釜底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板、在聚合釜上部的排气管线具备回流冷却器的40升的带夹套的聚合釜,向该聚合釜中一边以0.5L/分钟的流量吹送氮气一边加入4.02g的氧化二价铜、29.876g的47质量%溴化氢水溶液、9.684g的二叔丁基乙二胺、46.88g的二正丁胺、122.28g的丁基二甲胺、17.53kg的甲苯、以及1.5kg的2,6-二甲基苯酚,制成均匀溶液,并且搅拌至聚合釜的内温达到25℃为止。接下来,利用喷头以32.8NL/分钟的速度向聚合釜中导入干燥空气,并且利用柱塞泵用时30分钟向聚合釜中添加由1.62kg的2,6-二甲基苯酚和3.12kg的甲苯构成的溶液。通入干燥空气86分钟,得到聚合混合物。需要说明的是,在聚合中将内温控制为40℃。聚合结束时的聚合混合物(聚合液)处于均匀的溶液状态。利用与比较例1相同的方法实施操作。

[0396] 将各分析结果示于表1。

[0397] (比较例6)

[0398] 使苯酚原料为2kg的2,6-二甲基苯酚,在从开始导入空气起117分钟后停止空气的通气,除此以外利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0399] 将各分析结果示于表1。

[0400] (比较例7)

[0401] 使用在反应器底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板、在反应器上部的排气管线具备回流冷却器的4.1升的带夹套的反应器,向该反应器中加入0.88g的氯化二价铜二水合物、3.76g的35%盐酸、33.57g的N,N,N',N'-四甲基丙二胺、850g的正丁醇和1982g的甲醇、630g的2,6-二甲基苯酚。所使用的溶剂的组成重量比为正丁醇:甲醇=30:70。接下来一边剧烈搅拌一边利用喷头以410mL/分钟的速度向反应器中开始导入氧,同时使热介质在夹套中流通以调节聚合温度保持40℃。聚合液逐渐呈浆料状态。

[0402] 从开始导入氧起200分钟后,停止含氧气体的通气,向该聚合混合物中添加溶解有4.56g的乙二胺四乙酸3钾盐(同仁化学研究所制试剂)的50%水溶液,接下来逐次少量添加溶解有8.52g的氢醌(和光纯药公司制造试剂)的20%甲醇溶液。将所得到的聚合液转移至具备涡轮搅拌桨和导流板、在反应器上部的排气管线具备回流冷却器的4.1升的带夹套的反应器中,在60℃反应3小时。反应结束后,进行过滤,利用甲醇清洗液(b)与进行清洗的聚苯醚(a)的质量比(b/a)为4的量的清洗液(b)进行3次清洗,得到湿润聚苯醚。接下来在120℃真空干燥4小时,得到干燥聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果示于表1。

[0403] (比较例8)

[0404] 除了使苯酚原料为2kg的2-叔丁基-5-甲基苯酚以外,利用与实施例1相同的方法实施操作。

[0405] 将各分析结果示于表1。

[0406] (制造例1)

[0407] 使用在反应器底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板、在反应器上部的排气管线具备回流冷却器的1.5升的带夹套的反应器,向该反应器中加入预先制备的0.092g的氧化亚铜和0.69g的47%溴化氢的混合物、以及0.22g的N,N'-二叔丁基乙二胺、3.27g的二甲基正丁胺、1.07g的二正丁胺、714.65g的甲苯、65.03g的2,6-二甲基苯酚、14.97g的2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷。接下来一边剧烈搅拌一边利用喷头以0.84L/分钟的速度向反应器中开始导入空气,同时使热介质在夹套中流通以调节聚合温度保持20℃。从开始导入空气起150分钟后,停止空气的通气,对反应器内进行氮气置换后,将0.99g的乙二胺四乙酸四钠盐四水合物(同仁化学研究所制试剂)以水160g的水溶液的形式添加到该聚合混合物中。接下来加热至70℃,在70℃实施2小时铜提取。其后通过静置分离而分离成未改性聚苯醚溶液(有机相)、以及转移有催化剂金属的水相。

[0408] 使用所得到的未改性聚苯醚,与实施例7同样地得到改性聚苯醚。

[0409] 将各分析结果示于表2。

[0410] (比较例10)

[0411] 除了在原料中使用制造例1中记载的聚苯醚以外,利用与实施例11相同的方法得到层积板。

[0412] 将各分析结果示于表3。

[0413] (参考例9)

[0414] 使用在反应器底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板、在反应器上部的排气管线具备回流冷却器的1.5升的带夹套的反应器,向该反应器中加入预先制备的0.15g的氧化亚铜和1.12g的47%溴化氢的混合物、以及0.36g的N,N'-二叔丁基乙二

胺、5.31g的二甲基正丁胺、1.74g的二正丁胺、891.3g的甲苯、50.0g的2,6-二甲基苯酚、50.0g的2,5-二甲基苯酚。接下来一边剧烈搅拌一边利用喷头以1.05L/分钟的速度向反应器中开始导入空气,同时使热介质在夹套中流通以调节聚合温度保持40℃。从开始导入空气起120分钟后,溶液整体进行高粘度化,产生了凝胶。

[0415]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
聚合组成															
	2,6-二甲基苯酚的添加比例	mol%	80	70	50	30	45	30	99	99	90	100	100	100	0
	2-叔丁基-5-甲基苯酚的添加比例	mol%	20	30	50	70	50	1	1	10	0	0	0	0	100
	2-烯丙基苯酚的添加比例	mol%	0	0	0	0	5	20	0	0	0	0	0	0	0
生成物分析	比浓粘度	dL/g	0.22	0.16	0.09	0.07	0.09	0.07	0.55	0.37	0.31	0.57	0.37	0.29	未反应
	相对于 2,6-二甲基苯酚单元和 2-叔丁基-5-甲基苯酚单元的合计摩尔的 2-叔丁基-5-甲基苯酚单元的摩尔比例	mol%	20	30	50	67	52	56	1	1	10	0	0	0	-
	相对于 2,6-二甲基苯酚单元和 2-烯丙基苯酚单元的合计摩尔的 2-烯丙基苯酚单元的摩尔比例	mol%	0	0	0	0	8	32	0	0	0	0	0	0	-
	平均羟基数	个/分子	1.5	1.8	2.0	2.3	1.7	1.7	1.1	1.1	1.5	1.1	1.1	1.0	-
	有无式(4)(5)(6)(7)所表示的部分结构	-	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	-
	杂质 A 的摩尔比例	mol%	0.5	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.0	1.0	0.7	1.2	1.2	1.0	-
	在甲基乙基酮中的长期溶解性 (浓度 15wt%, 20℃)	-	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	-
	在甲苯中的长期溶解性 (浓度 20wt%, 20℃)	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	-

N.D.=¹H NMR 检测限以下

[0416]

[表 2]			实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	制造例 1
聚合组成	2,6-二甲基苯酚的添加比例	mol%	50	50	50	45	2,6-二甲基苯酚: 2,2-双 (3,5-二甲基-4-羟苯基) 丙烷=91:9
	2-叔丁基-5-甲基苯酚的添加比例	mol%	50	50	50	50	
	2-烯丙基苯酚的添加比例	mol%	0	0	0	5	
生成物 分析	比浓粘度	dL/g	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	相对于 2,6-二甲基苯酚单元和 2-叔丁基-5-甲基苯酚 单元的合计摩尔的	mol%	50	50	50	52	-
	2-叔丁基-5-甲基苯酚单元的摩尔比例						
	平均羟基数	个/分子	小于 0.2	小于 0.2	小于 0.2	小于 0.2	小于 0.2
	有无式(4)(5)(6)(7)所表示的部分结构	-	有(式 6)	有(式 7)	有(式 5)	有(式 6)	有(式 6)
	杂质 A 的摩尔比例	mol%	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
	在甲基乙基酮中的长期溶解性 (浓度 15wt%, 20℃)	-	○	○	○	○	○
	在甲苯中的长期溶解性 (浓度 20wt%, 20℃)	-	○	○	○	○	○

[0417] [表3]

[0418]			实施例 11	实施例 12	比较例 10
	原料	所使用的 PPE 的种类	实施例 7 中记载的 PPE	实施例 10 中记载的 PPE	制造例 1 中记载的 PPE
	热固化组合物固化物的分析	介质损耗角正切 (于 10GHz)	0.00287	0.00321	0.00399

[0419] 如表1、表2所示,根据与比较例的比较,通过使用实施例的聚苯醚,得到了在甲基乙基酮中的溶剂溶解性得以提高的各种比浓粘度的聚苯醚。

[0420] 工业实用性

[0421] 本发明的聚苯醚的溶剂溶解性优异,因此作为电子材料用途和改性剂用途具有产业上的利用价值。