

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3729558号
(P3729558)

(45) 発行日 平成17年12月21日(2005.12.21)

(24) 登録日 平成17年10月14日(2005.10.14)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 65/44

F I

C08G 65/44

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-144455	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成8年6月6日(1996.6.6)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開平9-324045		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成9年12月16日(1997.12.16)	(74) 代理人	100076439
審査請求日	平成15年4月10日(2003.4.10)		弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100093285
			弁理士 久保山 隆
		(72) 発明者	東村 秀之
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
			会社内
		(72) 発明者	佐々木 俊夫
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
			会社内
		審査官	松浦 新司

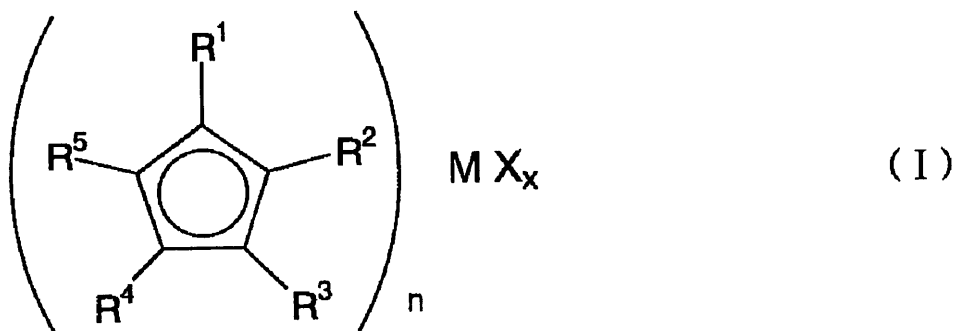
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ-1, 4-フェニレンエーテルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(Ⅰ)で表されるメタロセン錯体を触媒として、下記構造式で表される原料を酸化剤存在下で重合することを特徴とするポリ-1, 4-フェニレンエーテルの製造方法。

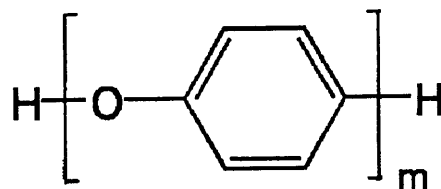


10

(式中、Mは第4～11族の第一遷移元素系列の遷移金属原子である。R¹～R⁵はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基またはハロゲン原子であり、隣接するものどうしが環を形成してもよい。nは1または2である。nが2の場合、それぞれ2つのR¹～R⁵は同一でも異なってもよく、R¹～R⁵のかわりに2価の共有架橋基を介して2つのシクロペンタジエニル環を結合していてもよい。Xはカウンターイオンである。x

20

は X の個数であり、M の価数に応じて、0 ~ 3 の整数である。)



(式中、m は数平均ユニット数を表し、 $1 < m$ である。)

【請求項 2】

数平均ユニット数 m が、 $1.01 \leq m \leq 6$ であることを特徴とする請求項 1 記載のポリ - 1, 4 - フェニレンエーテルの製造方法。

【請求項 3】

酸化剤が、酸素又はパーオキサイドであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリ - 1, 4 - フェニレンエーテルの製造方法。

【請求項 4】

前記一般式 (I) における M が鉄原子であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリ - 1, 4 - フェニレンエーテルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリ - 1, 4 - フェニレンエーテルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

2, 6 - ジメチルフェノールの遷移金属錯体触媒を用いた酸化重合 (例として、特公昭 63 - 6091 号公報、特開昭 59 - 131627 号公報等、多数を挙げることができる。) によって得られるポリ - (2, 6 - ジメチルフェニレンエーテル) (以下、PPE と略すことがある。) は有用な樹脂であることが知られている。しかし、PPE は、芳香環に置換されたメチル基が酸化劣化を受けやすいため、PPE 単独で熔融成形することが難しいという欠点があり、一般にはポリスチレンとのポリマーアロイとして汎用エンブラに位置づけられている。

【0003】

一方、ポリ - 1, 4 - フェニレンエーテル (以下、PAO と略すことがある。) は、Europ. Polym. J., 4, 275 (1968). に記載されているように融点が 298 (ガラス転移温度は 83) であり、一般にスーパーエンブラと呼ばれるポリフェニレンサルファイドの融点 (285) を凌ぎ、ポリエーテルエーテルケトンの融点 (334) に次ぐ高い融点を有しており、超高耐熱性の樹脂としてその有用性は極めて大である。

【0004】

PAO の製造方法としては、Europ. Polym. J., 4, 275 (1968). に p - プロモフェノールのナトリウム塩を銅触媒存在下で重合することが記載されているが、反応温度が 200 と高温が必要であり、また反応量と当量の塩が生成するという問題があった。

特開昭 59 - 56426 号公報には、フェノールの電解酸化重合により PAO を製造する方法が記載されているが、単位時間あたりのポリマー生産量が電極表面積に支配されるため、大量生産が困難であった。

また、特公昭 44 - 28918 号公報には、4 - フェノキシフェノールを光増感剤存在下、特定波長の光を照射する方法が提案されているが、重合の進行とともにフェノールが副生すること、及び光照射による方法のため大量生産が困難である等が問題であった。

さらに、特公昭 44 - 28917 号公報には、4 - フェノキシフェノールをフェノールが蒸留される温度に加熱する方法も提案されているが、高温が必要であり、フェノールが副生するという問題点があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

これらの問題点を解決する方法として、反応温度が比較的 low、脱離する副生成物質が水である等の理由から、遷移金属錯体触媒による酸化重合法は優れた方法である。フェノールの遷移金属錯体触媒による酸化重合方法の例として、特公昭 3 6 - 1 8 6 9 2 号公報、工業化学雑誌, 72 巻, 10 号, 106 (1969)、特公昭 4 8 - 1 7 3 9 5 号公報等が挙げられるが、これらの方法ではオルト位分岐または C - C 結合構造が生じるという問題があった。

【 0 0 0 6 】

ここでオルト位分岐とは、フェノール重合体中のベンゼン環が 1, 2, 4 - 三置換ベンゼン構造をとることを指し、本来望まれる 1, 4 - 二置換ベンゼン構造の連鎖を乱す構造である。

10

また C - C 結合構造とは、フェノールの重合が、酸素原子とベンゼン環との反応で起こらずに、ベンゼン環同士の反応で起こり、結果的にビフェニル構造が生じることを指す。オルト位分岐や C - C 結合構造が多くなると融点が低くなり、ついには PAO は融点を示さない非晶性樹脂となって、高融点による超高耐熱性樹脂としての有用性を失う。

【 0 0 0 7 】

特公昭 3 6 - 1 8 6 9 2 号公報および工業化学雑誌, 72 巻, 10 号, 106 (1969) では、3 級アミンと第一銅塩の触媒による酸化重合において、フェノールのオルト位での反応を妨害するために嵩高い置換基を有する 3 級アミン (2, 6 - ジメチルピリジン等が示されている。) を用いることが提案されている。しかし、この方法で得られた重合体でも、C - C 結合構造を含む上に、オルト位分岐の抑制も十分ではなく、融点が観測されない非晶性樹脂であるなど、PAO と呼べるものではなかった。

20

【 0 0 0 8 】

一方、Tetrahedron, 23, 2253 (1967) に 4 - フェノキシフェノールを第一銅塩と N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミン触媒により酸化重合する例が示されているが、この方法で得られる重合体も、オルト位分岐が多く、融点は観測されなかった。

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

以上述べたように、現状の遷移金属錯体触媒を用いる酸化重合法ではオルト位分岐や C - C 結合構造が多く生成し、有用なポリマーは得られていない。そこで現状の課題としては、融点を示すことのできる PAO を製造することにある。即ち本発明の目的は、C - C 結合構造が生成せず、かつオルト位の分岐も少ないという構造の制御された、融点を示す、ポリ - 1, 4 - フェニレンエーテルを製造する方法を提供することにある。

30

【 0 0 1 0 】

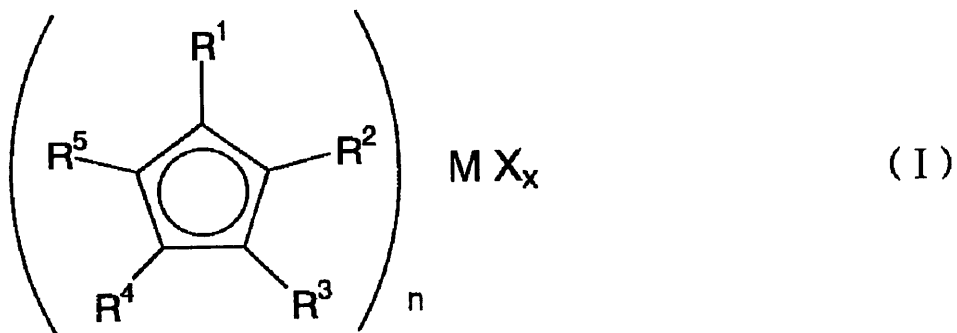
【 課題を解決するための手段 】

このような状況下にあつて、本研究者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の遷移金属錯体触媒の存在下に特定の原料を用いる酸化重合法を見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

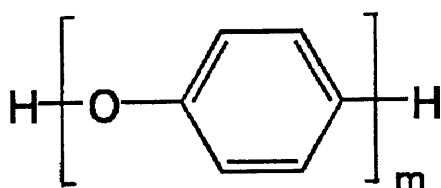
即ち本発明は、下記一般式 (I) で表されるメタロセン錯体を触媒として、下記構造式で表される原料を酸化剤存在下で重合するポリ - 1, 4 - フェニレンエーテルの製造方法にかかるとのである。

40



10

(式中、Mは第4～11族の第一遷移元素系列の遷移金属原子である。R¹～R⁵はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基またはハロゲン原子であり、隣接するものどうしが環を形成してもよい。nは1または2である。nが2の場合、それぞれ2つのR¹～R⁵は同一でも異なってもよく、R¹～R⁵のかわりに2価の共有架橋基を介して2つのシクロペンタジエニル環を結合していてもよい。Xはカウンターイオンである。xはXの個数であり、Mの価数に応じて、0～3の整数である。)



20

(式中、mは数平均ユニット数を表し、1 < mである。)

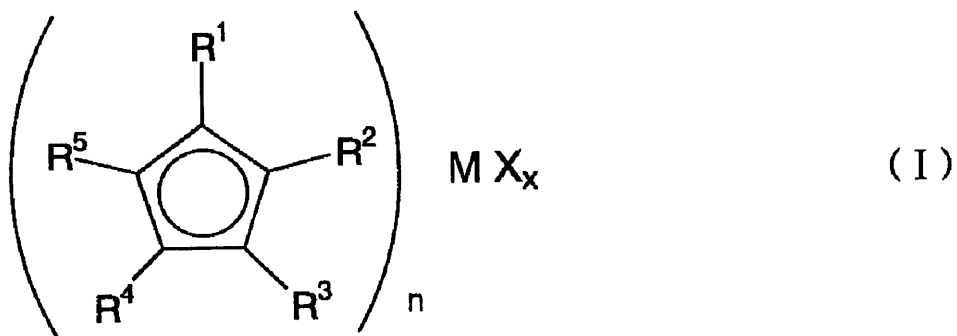
次に本発明を詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】

(1) 遷移金属錯体触媒

本発明で使用する触媒は、下記一般式(I)で表されるメタロセン錯体である。



30

(式中、Mは第4～11族の第一遷移元素系列の遷移金属原子である。R¹～R⁵はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基またはハロゲン原子であり、隣接するものどうしが環を形成してもよい。nは1または2である。nが2の場合、それぞれ2つのR¹～R⁵は同一でも異なってもよく、R¹～R⁵のかわりに2価の共有架橋基を介して2つのシクロペンタジエニル環を結合していてもよい。Xはカウンターイオンである。xはXの個数であり、Mの価数に応じて、0～3の整数である。)

40

【0013】

本発明の遷移金属錯体触媒における遷移金属原子は、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第4～11族の遷移金属原子である。好ましくは、第一遷移元素系列の遷移金属原子であり、特に好ましくはFeである。

該遷移金属原子の価数は、自然界に通常存するものを適宜選択して使用することができ、

50

例えば Fe の場合は 2 ~ 5 価を用いることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明のメタロセン錯体としては、 η^5 配位結合により遷移金属原子と結合するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を有する錯体を挙げることができる。

本発明において配位子とは、化学大辞典（第 1 版、東京化学同人、1989 年）に記載の通り、ある原子に配位結合で結合している分子またはイオンを指す。結合に直接かかわっている原子を配位原子という。

【 0 0 1 6 】

上記一般式（I）において、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基またはハロゲン原子であり、隣接するものどうしが環を形成してもよい。

10

【 0 0 1 7 】

$R^1 \sim R^5$ における炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、アラルキル基及びアリール基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基、iso - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

$R^1 \sim R^5$ における置換炭化水素基は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、二置換アミノ基、ニトロ基等で置換された炭化水素基であり、具体例としては、トリフルオロメチル基、2 - t - ブチルオキシエチル基、3 - ジフェニルアミノプロピル基等が挙げられる。

20

【 0 0 1 9 】

$R^1 \sim R^5$ におけるハロゲン原子として好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、さらに好ましくは塩素原子、臭素原子である。

【 0 0 2 0 】

$R^1 \sim R^5$ は隣接するものどうしが環を形成してもよいが、そのようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子の例としては、インデニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

上記一般式（I）において、n は 1 または 2 である。n が 2 の場合、2 つの $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^5$ のかわりに 2 価の共有架橋基を介して 2 つのシクロペンタジエニル環を結合していてもよい。

30

【 0 0 2 2 】

2 価の共有架橋基の例としては、二官能性の炭化水素基、置換炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、及びオキソ基、チオ基等が挙げられ、具体例としては、炭化水素基としてメチレン基、1, 2 - エチレン基、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基等のアルキレン基、1, 2 - シクロペンチレン基、1, 2 - シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基等を挙げることができ、ケイ素含有基としてはジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基等を挙げることができ、窒素含有基として、N（メチル）、N（iso - プロピル）、N（フェニル）等を挙げることができ、リン含有基として、P（メチル）、P（iso - プロピル）、P（フェニル）等を挙げることができる。好ましくは、メチレン基、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、オキソ基である。

40

【 0 0 2 3 】

上記一般式（I）において、X はカウンターイオンである。カウンターイオンの例としてはブレンステッド酸の共役塩基が挙げられ、具体例としては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェイトイオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、水酸化物

50

イオン、酸化物イオン、メトキサイドイオン、エトキサイドイオン等が挙げられる。

xはXの個数であり、Mの価数に応じて、0～3の整数である。

【0024】

好ましくは、上記一般式(I)において $R^1 \sim R^5$ がそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基であり、nが2でxが0である、ビス(置換)シクロペンタジエニル錯体である。

【0025】

本発明の遷移金属錯体の合成法は、例えば「The Merck Index (11th edition)」No. 3985, Merck & Co., Inc.に記載の方法等により得ることができる。

該遷移金属錯体は、あらかじめ合成された錯体を用いることができるが、反応系中で錯体を形成させてもよい。 10

【0026】

また本発明の遷移金属錯体触媒には、錯体の原料、合成過程および/または酸化重合過程で、溶媒などが配位していても良い。

【0027】

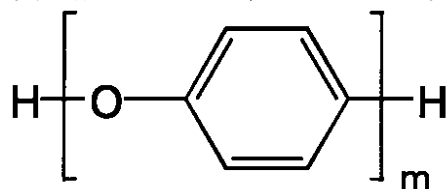
本発明においては、該触媒を単独でまたは混合して使用することができる。

本発明においては、該触媒は任意の量で用いることができるが、一般的にはフェノール性出発原料に対する遷移金属化合物の量として0.01～50モル%が好ましく、0.02～10モル%がより好ましい。

【0028】

(2) フェノール性出発原料

本発明においては、フェノール性出発原料として、下記構造式で表される原料を用いる。 20



(式中、mは数平均ユニット数を表し、 $1 < m$ である。)

【0029】

数平均ユニット数 $m = 1$ の場合、つまりフェノールのみから重合する場合には、たとえ特公昭36-18692号公報および工業化学雑誌、72巻、10号、106(1969)で提案されているようなフェノールのオルト位での反応を妨害する触媒を用いても、得られる重合体はC-C結合構造を含み、オルト位の分岐が多く、融点が観測されないものとなり、有用なポリ-1,4-フェニレンエーテルを製造することが不可能となる。

【0030】

数平均ユニット数 m が1より大きい場合の具体例を挙げると、4-フェノキシフェノール、4-(4-フェノキシフェノキシ)フェノール、4-{4-(4-フェノキシフェノキシ)フェノキシ}フェノール等の1,4-フェニレンエーテル構造ユニットを2以上の整数個もつフェノール性化合物、及びこれらの化合物とフェノールから選ばれる少なくとも2種以上の混合物である。4-フェノキシフェノールは市販のものを入手することができる。他の化合物は公知の方法により得ることができる。例えばTetrahedron, 23, 2253(1967)に記載の方法を例示することができる。 40

【0031】

数平均ユニット数 m は、 $1.01 \leq m \leq 6$ であることが好ましく、 $1.05 \leq m \leq 2$ であることがより好ましい。フェノール性出発原料として、4-フェノキシフェノールを用いることがさらに好ましい。

【0032】

(3) 酸化重合

本発明において、酸化剤は任意のものが使用されるが、好ましくは酸素またはパーオキサ 50

イドが使用できる。酸素は不活性ガスとの混合物であってもよく、空気でもよい。またパーオキシサイドの例としては、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、過酢酸、過安息香酸等を示すことができる。酸化剤としてさらに好ましくはヒドロパーオキシサイドである。

【0033】

本発明において、酸化剤の使用量に特に限定はなく、酸素を用いる場合は、フェノール性出発原料に対して通常、当量以上大過剰に使用する。パーオキシサイドを用いる場合は、フェノール性出発原料に対して通常、当量以上3当量以下を使用するが、当量以上2当量以下を使用するのが好ましい。

10

【0034】

本発明の反応は、反応溶媒の不在下でも実施することは可能であるが、一般には溶媒を用いることが望ましい。溶媒はフェノール性出発原料に対し不活性でかつ反応温度において液体であれば、特に限定されるものではない。好ましい溶媒の例を示すならば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状及び環状の脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール等のアルコール類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物類；水等が挙げられる。これらは単独あるいは混合物として使用される。

20

【0035】

該溶媒を用いる場合は、フェノール性出発原料の濃度が好ましくは0.5~50重量%、より好ましくは1~30重量%になるような割合で使用される。

本発明を実施する反応温度は、反応媒体が液状を保つ範囲であれば特に制限はない。溶媒を用いない場合はフェノール性出発原料の融点以上の温度が必要である。好ましい温度範囲は0~180であり、より好ましくは0~150である。

【0036】

【実施例】

30

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

【0037】

フェノール性出発原料の転化率 (Conv.) :

内部標準物質としてジフェニルエーテルを含む反応混合物15mgをサンプリングし、濃塩酸を若干量加えて酸性とし、メタノール2gを加え、測定サンプルとした。このサンプルを、高速液体クロマトグラフィー（ポンプ：ウォーターズ社製600Eシステム、検出器：ウォーターズ社製UV/VIS-486、検出波長：278nm、カラム：YMC社製ODS-AM、展開溶媒：メタノール/水=50:50よりスタートして25分後に100/0となるよう変化させ、その後45分まで保持）により分析し、ジフェニルエーテルを内部標準物質として定量した。

40

【0038】

重合体の赤外吸収スペクトル分析およびピーク面積定量：

パーキンエルマー社製1600赤外分光光度計（KBr法）を用いて測定した。ピーク面積の定量は解析ソフト（パーキンエルマー社製GRAMS Analyst 1600）を用いて行った。

【0039】

重合体のC-C結合構造量 (C-C/C-O) :

赤外吸収スペクトルについて、C-C結合構造ピーク面積を996~1004 cm^{-1} の面積とし、C-O結合構造ピーク面積を996~1018 cm^{-1} の面積からC-C結合構造

50

ピーク面積を差し引いた値とした。重合体のC - C結合量の目安として、C - C結合構造ピーク面積 / C - O結合構造ピーク面積により求めた値 (C-C/C-O) を用いた。なお、C - C結合構造ピークが観測されない場合は、N.D.と記した。

【0040】

重合体のオルト位分岐量 (o/p) :

赤外吸収スペクトルについて、オルト位分岐ピーク面積を $960 \sim 986 \text{ cm}^{-1}$ の面積とした。重合体のオルト位分岐量の目安として、オルト位分岐ピーク面積 / パラ位連結C - O結合構造ピーク面積により求めた値 (o/p) を用いた。

【0041】

重合体の数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) :

10

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (ポンプ: ウォーターズ社製 600E システム、検出器: ウォーターズ社製 UV/VIS - 484、検出波長: 254 nm、カラム: ウォーターズ社製 Ultrastyrigel Linear = 2本 + 1000A = 1本 + 100A = 1本、展開溶媒: クロロホルム) により分析し、標準ポリスチレン換算値として重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) を測定した。

【0042】

重合体の融点:

窒素雰囲気下の熱分析 (島津社製 DSC - 50) で、まず $10^\circ \text{C}/\text{min}$ で室温から 300°C まで昇温し (1st scan)、次に $-10^\circ \text{C}/\text{min}$ で 300°C から室温まで降温し、再び $10^\circ \text{C}/\text{min}$ で室温から 350°C まで昇温した (2nd scan)。2nd scanにおいて、 100°C 以上で 10 J/g 以上の吸熱ピークについて、最高温のピーク温度を融点とした。

20

【0043】

実施例 1

電磁攪拌機を備えた 25 ml 二つ口丸底フラスコに、窒素を充填したゴム風船を取付け、フラスコ内を窒素に置換した。これに、フェロセン ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$ と記す。) 0.030 mmol を入れ、4 - フェノキシフェノール (4-PhOPhOH) 1.2 mmol を o - ジクロロベンゼン (o-DCB) 3 g に溶解したものを加え、さらに t - ブチルヒドロパーオキシド (tBuOOH) 1.8 mmol を加えた。内容物を攪拌しながら、フラスコを 50°C のウォーターバスで 2.5 時間保温した。反応終了後、 2 mmol の Na_2SO_3 を溶解した水溶液を加えた後、メタノール 60 を加え、沈殿した重合体を濾取した。メタノール 10 で3回、イオン交換水 10 で3回、さらにメタノール 10 ml で3回洗浄し、 100°C で5時間減圧乾燥した後、重合体を得た。この重合体の分析結果を表1に示し、赤外吸収スペクトルを図1に示す。

30

【0044】

比較例 1

電磁攪拌機を備えた 25 ml 二つ口丸底フラスコに、酸素を充填したゴム風船を取付け、フラスコ内を酸素に置換した。これに、塩化第一銅 (CuCl) 0.030 mmol を入れ、フェノール (PhOH) 0.6 mmol と 2, 6 - ジメチルピリジン (Me_2Py) 0.030 mmol をニトロベンゼン (PhNO_2) 1.2 g に溶解したものを加えた。内容物を攪拌しながら、フラスコを 60°C のウォーターバスで8時間保温した。反応終了後、濃塩酸数滴を加えて酸性にした後、メタノール 20 ml を加え、沈殿した重合体を濾取した。メタノール 10 ml で3回洗浄し、 100°C で5時間減圧乾燥した後、重合体を得た。この重合体の分析結果を表1に示し、赤外吸収スペクトルを図2に示す。

40

【0045】

比較例 2 および 3

フェノール性出発原料、触媒、溶媒、反応温度、反応時間を表1に示すように変えた以外は、比較例1と同様にして重合体を得た。表1に結果を示す。なお、teedはN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミン、PhMeはトルエンを表す。

【0046】

重合体の融点は、実施例1の重合体は 187°C に融点を有していたが、比較例1 ~ 3の重

50

合体は融点が観測されなかった。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

	原料 [mmol]	触媒 [mmol]	溶媒 [g]	温度 [°C]	時間 [hr]	Conv. [%]	Y. C-C-O [%]	Mw	Mn
実施例 1	4-PhOPhOH 1.2	Fe(Cp) ₂ 0.030	o-DCB 3	50	2.5	91	25	1700	1200
比較例 1	PhOH 0.6	CuCl/Me ₂ Py=1/1 0.030	PhNO ₂ 1.2	60	8	63	54	26500	6400
比較例 2	4-PhOPhOH 0.6	CuCl/teed=1/0.5 0.030	PhMe 1.2	60	0.5	95	66	4000	2300
比較例 3	4-PhOPhOH 0.6	CuCl/teed=1/0.5 0.030	PhMe 1.2	40	2	69	7	1700	1100

【 0 0 4 8 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明の特定のフェノール性出発原料を使用し、かつ本発明の触媒を用いた酸化重合方法によって、C - C結合構造がなく、オルト位の分岐も少なく、融点を有し、着色の少ないポリ - 1 , 4 - フェニレンエーテルを経済的に製造でき、本発明の工業的価値はすこぶる大である。また、本法で得られる重合体は、C - C結合構造が生成していないことから、架橋構造がないと考えられ、機械特性等の改善も期待できる。

10

20

30

40

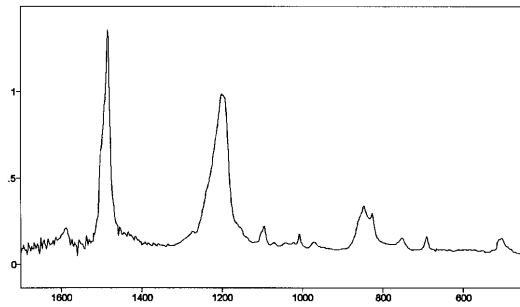
50

【図面の簡単な説明】

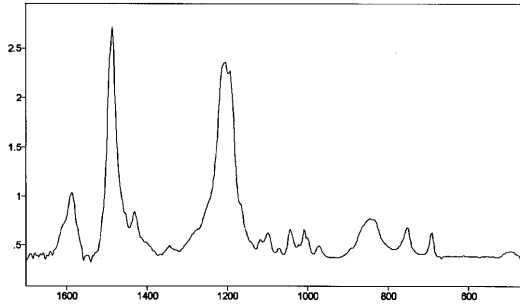
【図 1】実施例 1 の重合体の赤外吸収スペクトル。

【図 2】比較例 1 の重合体の赤外吸収スペクトル。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-053545(JP,A)
特開昭50-012031(JP,A)
特開昭49-026264(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 65/44
CA(STN)