

明 細 書

発明の名称：

ポリフェニレンエーテル、その製造方法、熱硬化組成物、プリプレグ、及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンエーテル、その製造方法、熱硬化組成物、プリプレグ、及び積層体に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンエーテル（以下、「PPE」ともいう。）は、優れた高周波特性、難燃性、耐熱性を有するため、電気・電子分野、自動車分野、食品・包装分野の製品・部品用の材料、その他の各種工業材料分野の材料として幅広く用いられている。特に、近年、その低誘電特性や耐熱性を活かし基板材料等の電子材料用途及び様々な用途における改質剤としての応用が進められている。

[0003] しかしながら、一般的に2, 6-ジメチルフェノールに代表される1価フェノールから誘導される繰返し単位を有する高分子量のポリフェニレンエーテルはクロロホルム等の非常に毒性が高い溶媒には溶解するものの、良溶媒として知られているトルエン等の芳香族系溶媒にも室温では高濃度では溶けにくく、またメチルエチルケトン等のケトン系溶媒には不溶であるという問題があった。そのため、例えば配線板材料として用いる際にはトルエンやメチルエチルケトン等の樹脂ワニス溶液の取り扱いが困難となる。

[0004] 特許文献1には、低分子量でかつ特定の粒子径を持つポリフェニレンエーテルがメチルエチルケトン等の溶媒への溶解性に優れることが開示されている。

また、特許文献2には、所定のポリフェニレンエーテル部分を分子構造内に有し、かつ、この分子末端に、p-エテニルベンジル基やm-エテニルベンジル基等を少なくとも1つ以上有してなる変性ポリフェニレンエーテル化

合物が記載されている。

また、特許文献3にはポリフェニレンエーテル部分を分子構造内に有し、かつ、この分子末端に、メタクリル基を有した変性ポリマーについて記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-99824号公報
特許文献2：特開2004-339328号公報
特許文献3：特表2008-510059号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述のとおり、特許文献1-3にはポリフェニレンエーテルの溶剤溶解性を改善するため低分子化したポリフェニレンエーテル等の製造方法が開示されているが、単にポリフェニレンエーテルの分子量を低下させるだけ等ではメチルエチルケトン等の汎用ケトン系溶媒への室温での溶解性は大幅には改善されておらず、未だ不十分であり、ケトン系溶媒への長期の溶剤溶解性を改善する手法が望まれている。また、高分子量であってもトルエンへの室温での溶解性に優れたポリフェニレンエーテルの開発が望まれている。
- [0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、汎用溶媒への溶解性に優れるポリフェニレンエーテル及びその製造方法を提供することを目的とする。

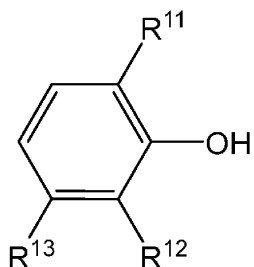
課題を解決するための手段

- [0008] 即ち、本発明は以下のとおりである。

[1]

式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位を含む、ポリフェニレンエーテル。

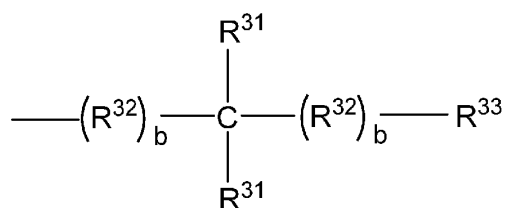
[化1]



・・・式(1)

(式(1)中、 R^{13} は置換されていてもよい炭素数15の飽和又は不飽和炭化水素基、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、水素原子、炭素数1～12の直鎖状飽和炭化水素基、及び下記式(3)で表される置換基のいずれかであり、 R^{11} 及び R^{12} の両方とも同時に水素原子ではない。)

[化2]



・・・式(3)

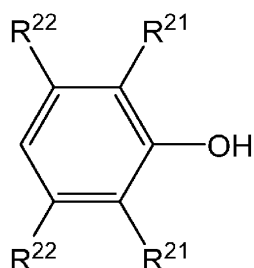
(式(3)中、 R^{31} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～8の直鎖アルキル基であるか、又は2つの R^{31} がそれらに含まれる原子が互いに結合して炭素数1～8の環状アルキル基を形成しており、 R^{32} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキレン基であり、 b は各々独立に、0又は1であり、 R^{33} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、又は置換されていてもよいフェニル基である。)

[2]

前記式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位と、下記式(2)のフェノールから誘導された繰り返し単位とを含む、[1]に記載のポリフ

エニレンエーテル。

[化3]



・・・式(2)

(式(2)中、 R^{21} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～6の飽和炭化水素基、置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子であり、 R^{22} は各々独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～6の炭化水素基、置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

[3]

前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位との合計100mol%に対して、前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位0.1～100mol%と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位0～99.9mol%とを含む、[2]に記載のポリフェニレンエーテル。

[4]

前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位との合計100mol%に対して、前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位20～100mol%と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位0～80mol%とを含む、[3]に記載のポリフェニレンエーテル。

[5]

30℃において0.5g/dLの濃度のクロロホルム溶液でウペローデ型

粘度管を用いて測定された還元粘度 (η_{sp}/c) が 0.03 ~ 0.90 dL/g である、[1] ~ [4] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル。

[6]

前記 R^{11} が t-ブチル基であり、前記 R^{12} が水素原子である、[1] ~ [5] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル。

[7]

前記式 (1) のフェノールの酸化重合を行う工程を含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。

[8]

[1] ~ [6] のいずれかに記載のポリフェニレンエーテルを含む、熱硬化組成物。

[9]

基材と、[8] に記載の熱硬化組成物とを含む、プリプレグ。

[10]

前記基材がガラスクロスである、[9] に記載のプリプレグ。

[11]

[9] 又は [10] に記載のプリプレグの硬化物と、金属箔とを含む、積層体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、芳香族系溶媒やケトン系溶媒への溶解性に優れるポリフェニレンエーテル及びその製造方法を提供することができる。また、該ポリフェニレンエーテルを用いた、熱硬化組成物、プリプレグ、及び積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は、この本実施形態にのみ限定されるものではなく、本発

明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

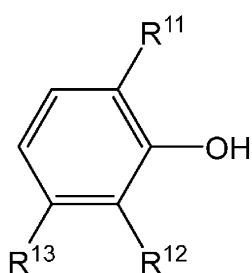
[0011] 本実施形態において、ポリフェニレンエーテルが含有する一部又は全部の水酸基が変性されたポリフェニレンエーテルを、単に「ポリフェニレンエーテル」と表現する場合がある。従って、「ポリフェニレンエーテル」と表現された場合には、特に矛盾が生じない限り、未変性のポリフェニレンエーテル及び変性されたポリフェニレンエーテルの両方を含む。

なお、本明細書において、A（数値）～B（数値）は、A以上B以下を意味する。

[0012] <ポリフェニレンエーテル>

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、下記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含む。

[化4]



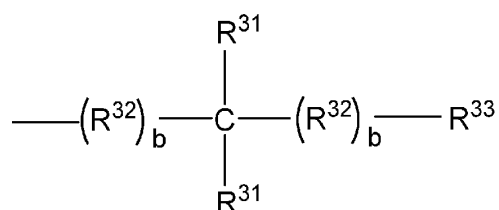
・・・式（１）

（式（１）中、R¹³は置換されていてもよい炭素数１５の飽和又は不飽和炭化水素基、R¹¹及びR¹²は各々独立に、水素原子、炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基、及び下記式（３）で表される置換基のいずれかであり、R¹¹及びR¹²の両方とも同時に水素原子ではない。）

式（１）中、R¹¹及びR¹²としては、各々独立に、水素原子、炭素数１～１２の直鎖状飽和炭化水素基、式（３）で表される置換基からなる群から選ばれる少なくとも一つである。ただし、R¹¹及びR¹²の両方とも同時に水素原子ではない。R¹¹及びR¹²としては、各々独立に、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、式（３）で表される置換基の中から選択される。

さらに好ましくは、 R^{11} が式(3)で表される置換基の中から選択され、 R^{12} が水素原子である。

[0013] [化5]



・・・式(3)

(式(3)中、 R^{31} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～8の直鎖アルキル基であるか、又は2つの R^{31} がそれらに含まれる原子が互いに結合して炭素数1～8の環状アルキル基を形成しており、 R^{32} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキレン基であり、 b は各々独立に、0又は1であり、 R^{33} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、又は置換されていてもよいフェニル基である。)

式(3)で表される置換基としては、好ましくは、2級及び／又は3級炭素を含む基であり、例えばイソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロヘキシル基、これらの基における末端の炭化水素基の水素がフェニル基で置換された基等が挙げられ、より好ましくは、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基であり、さらに好ましくは*tert*-ブチル基である。それらに含まれる原子が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

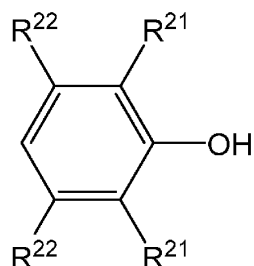
[0014] 本実施形態では、式(1)中、 R^{11} が*t*-ブチル基であり、かつ、 R^{12} が水素原子である態様が好ましい。

[0015] 式(1)中、 R^{13} としては、置換されていてもよい炭素数15の飽和又は不飽和炭化水素基であり、より好ましくは、 R^{13} が $C_{15}H_{31-2n}$ で表され、 n は各々独立に0～3の整数である混合物である。

[0016] また、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、式(1)のフェノールか

ら誘導された繰り返し単位に加え、式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位を含んでもよい。

[化6]



・・・式（２）

（式（２）中、 R^{21} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数１～６の飽和炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基、又はハロゲン原子であり、 R^{22} は各々独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～６の炭化水素基、置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基、又はハロゲン原子である。）

[0017] 式（２）中、 R^{21} は各々独立に、炭素数１～６の飽和炭化水素基又は炭素数６～１２のアリール基であることが好ましく、より好ましくはメチル基又はフェニル基、さらに好ましくはメチル基である。式（２）中、２つの R^{21} は、共に同じ構造であることが好ましい。

[0018] 式（２）中、 R^{22} は各々独立に、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基であることが好ましく、より好ましくは水素原子又はメチル基である。式（２）中、２つの R^{22} は、同一でも異なってもよく、好ましい態様として、双方が水素原子である態様、及び一方が水素原子、他方が炭素数１～６の炭化水素基（好ましくはメチル基）である態様が挙げられる。

[0019] 本実施形態において、ポリフェニレンエーテルをNMR、質量分析等の手法で解析することによりその構造を同定できる。

ポリフェニレンエーテルの構造を同定する具体的方法としては、フラグメ

ンテーションを起こしにくいことが知られている電界脱離質量分析法（F D－MS）を実施し、検出されるイオンの間隔により繰り返しユニットを推定することが可能である。さらに電子イオン化法（E I）でフラグメントイオンのピーク解析やNMRによる構造解析と組み合わせることでポリフェニレンエーテルの構造を推定する方法が挙げられる。また、例えば¹H NMR等の解析手法を用いて求めることができる。

ポリフェニレンエーテルの構造は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法により同定することができる。

[0020] 本実施形態のポリフェニレンエーテルは、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対して、上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位０．１～１００ｍｏｌ％と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位０～９９．９ｍｏｌ％とを含むことが好ましい。

[0021] 溶媒への溶解性向上の観点より、上記式（１）のフェノールから誘導された繰返し単位と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対する上記式（１）のフェノールから誘導された繰返し単位は、０．１ｍｏｌ％以上であることが好ましく、より好ましくは１ｍｏｌ％以上であり、さらに好ましくは２０ｍｏｌ％以上である。上記式（１）のフェノールから誘導された繰返し単位を２０ｍｏｌ％以上含む場合には、芳香族系溶媒への溶解度向上に加え、従来のポリフェニレンエーテルが不溶であったケトン系溶媒等への溶解性も向上する傾向にある。

上記式（１）のフェノールから誘導された繰返し単位と、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対する上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位は、９９．９ｍｏｌ％以下であることが好ましく、より好ましくは９９ｍｏｌ％以下であり、さらに好ましくは８０ｍｏｌ％以下である。

[0022] また、上記式（２）のフェノールから誘導された繰返し単位の含有量は

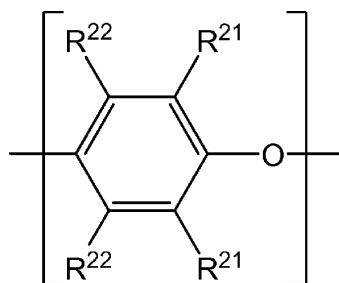
用途に応じ適宜選択することが可能である。例えば、基板材料等の耐熱性が
必要である場合には、溶剤溶解性を維持する範囲内で、上記式（２）のフェ
ノールから誘導された繰り返し単位は多い方が好ましい。

[0023] 本実施形態のポリフェニレンエーテル１００ｍｏｌ％に対して、上記式（
１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、上記式（２）のフェノー
ルから誘導された繰り返し単位との合計モル比率は、６０ｍｏｌ％以上であ
ることが好ましく、より好ましくは８０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは９
５ｍｏｌ％以上であり、１００ｍｏｌ％であってもよい。

[0024] 上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位と、上記式（２）
のフェノールから誘導された繰り返し単位との合計１００ｍｏｌ％に対する、
上記式（１）のフェノールから誘導された繰り返し単位、及び上記式（２）
のフェノールから誘導された繰り返し単位のモル比率は、例えば $^1\text{H-NMR}$
、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等の解析手法を用いて求めることができ、より具体的には後
述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] 上記式（２）のフェノールは未置換のオルト位を有さないため（即ち、ヒ
ドロキシル基が結合する炭素原子に関してオルト位の２つの炭素原子には水
素原子が結合しないため）、フェノール性ヒドロキシル基とパラ位の炭素原
子において支配的に別のフェノール性モノマーと反応できる。従って、上記
式（２）のフェノールから誘導された繰り返し単位は、下記式（４）の構造
を有する繰り返し単位を含む。

[化7]



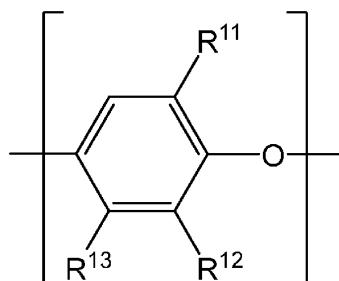
・・・式（４）

(式(4)中、 R^{21} と R^{22} は式(2)における R^{21} と R^{22} と同じである。)

[0026] 上記式(2)のフェノールから誘導された繰り返し単位における式(4)の構造を有する繰り返し単位のもル基準での含有量は、好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、さらに好適には99%であり、100%であってもよい。

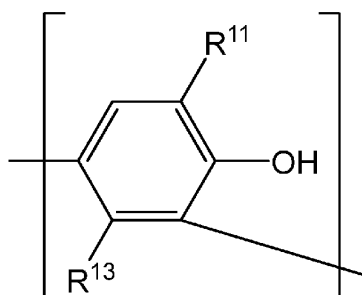
[0027] 一方、上記式(1)のフェノールの R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、水素原子、炭素数1～12の直鎖状飽和炭化水素基、及び前述の式(3)で表される置換基のいずれかであり(ただし、 R^{11} 及び R^{12} の両方とも同時に水素原子ではない)、 R^{11} 及び R^{12} のいずれか一方が水素原子である場合、フェノール性ヒドロキシル基に加えて、フェノールのオルト位又はパラ位のいずれかで別のフェノール性モノマーと反応し得る。従って、上記式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位は、下記式(5)の構造単位、下記式(6)の構造単位、下記式(7)の構造単位からなる群から選ばれる少なくとも一つを含む。

[化8]



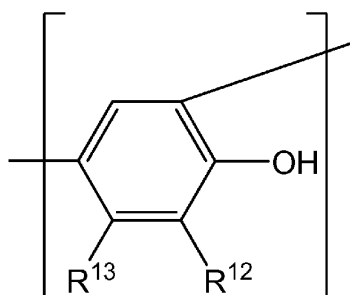
・・・式(5)

[化9]



・・・式(6)

[化10]



・・・式(7)

(式(5)、式(6)、式(7)中の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は式(1)における R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} と同じである。)

[0028] 上記式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位における、上記式(5)の構造単位、上記式(6)の構造単位、上記式(7)の構造単位のもル基準での合計含有量は、好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、さらに好適には99%であり、100%であってもよい。

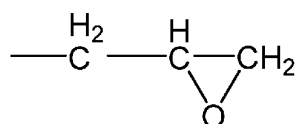
[0029] 本実施形態におけるポリフェニレンエーテルの、30℃において0.5 g/dLの濃度のクロロホルム溶液でウベローデ型粘度管を用いて測定された還元粘度(η_{sp}/c)は、0.03~0.90 dL/gであることが好ましく、より好ましくは0.05~0.60 dL/gである。上記還元粘度の上限は、0.60 dL/g以下、0.40 dL/g以下としてもよい。

還元粘度は用途に応じ適宜選択することが可能である。例えば、基板材料への適用工程においてワニスを作製する溶媒に溶解させた際の流動性をより向上させたい場合には、還元粘度が低いことが好ましい。

還元粘度は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

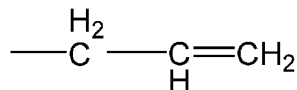
[0030] 本実施形態におけるポリフェニレンエーテルは、下記式（８）の部分構造、下記式（９）の部分構造、下記式（１０）の部分構造、及び下記式（１１）の部分構造からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造を有してもよい。

[化11]



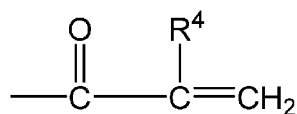
．．．（８）

[化12]



．．．（９）

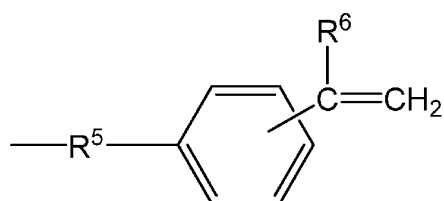
[化13]



．．．（１０）

（式（１０）中、 R^4 は、水素原子又は炭素数１～１０の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であり、上記飽和若しくは不飽和の炭化水素は R^4 の合計炭素数が１～１０個となる範囲内で置換基を有していてもよい。）

[化14]



・・・ (11)

(式(11)中、 R^5 は、炭素数1～10の飽和又は不飽和の2価の炭化水素基であり、上記飽和又は不飽和の2価の炭化水素は R^5 の合計炭素数が1～10個となる範囲内で置換基を有していてもよく、 R^6 は、水素原子又は炭素数1～10の飽和若しくは不飽和の炭化水素基であり、該飽和又は不飽和の炭化水素は R^6 の合計炭素数が1～10となる範囲内で置換基を有していてもよい。)

[0031] なお、式(8)の部分構造、式(9)の部分構造、式(10)の部分構造、式(11)の部分構造からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造は、後述の変性工程により導入されてよく、ポリフェニレンエーテルに含まれる水酸基の酸素原子と直接結合してよい。

[0032] <ポリフェニレンエーテルの製造方法>

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、例えば、上記式(1)のフェノールを含む一価の原料フェノールの酸化重合を行う工程を少なくとも含む方法により得られる。上記酸化重合を行う工程は、上記式(1)のフェノール及び上記式(2)のフェノールを含む原料フェノールを酸化重合する工程であることが好ましい。

[0033] 式(1)のフェノールとしては、3-ペンタデシルフェノール、市販のカルダノール、3-ペンタデシルフェノールに炭素数1～12の直鎖状飽和炭化水素基又は式(3)で表される置換基を導入した変性3-ペンタデシルフェノール、市販のカルダノールに炭素数1～12の直鎖状飽和炭化水素基又は式(3)で表される置換基を導入した変性カルダノールが挙げられる。3

ーペンタデシルフェノールや市販のカルダノールに導入する置換基としては、多分岐化抑制、ゲル化抑制の観点より R^{11} に嵩高い置換基であるtert-ブチル基、シクロヘキシル基を導入すること、又は R^{11} と R^{12} の両方にメチル基を導入することが好ましい。 R^{11} と R^{12} への置換基の導入方法としては、A) ルイス酸存在下、ハロゲン化アルキルを反応させる方法や、B) ブレンステッド酸存在下、イソブテン等を反応させる方法が挙げられる。

式(1)のフェノールは、1種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 式(2)のフェノールとしては、例えば、2, 6-ジメチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2-エチル-6-n-プロピルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-ブromoフェノール、2-メチル-6-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-ブromoフェノール、2-メチル-6-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2-メチル-6-トリルフェノール、2, 6-ジトリルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 3-ジエチル-6-n-プロピルフェノール、2, 3, 6-トリブチルフェノール、2, 6-ジ-n-ブチル-3-メチルフェノール、2, 6-ジメチル-3-n-ブチルフェノール、2, 6-ジメチル-3-t-ブチルフェノール等が挙げられる。中でも、特に、安価であり入手が容易であるため、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノールが好ましい。

式(2)のフェノールは、1種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0035] (酸化重合工程)

ここで、ポリフェニレンエーテルの製造方法では、酸化重合工程において、重合溶剤としてポリフェニレンエーテルの良溶剤である芳香族系溶剤を用

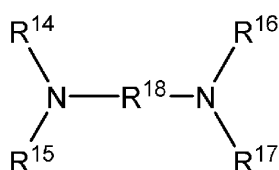
いることができる。

ここで、ポリフェニレンエーテルの良溶剤とは、ポリフェニレンエーテルを溶解させることができる溶剤であり、このような溶剤を例示すると、ベンゼン、トルエン、キシレン（*o*－、*m*－、*p*－の各異性体を含む）、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素やクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼンのようなニトロ化合物；等が挙げられる。

[0036] 本実施形態で用いられる重合触媒としては、一般的にポリフェニレンエーテルの製造に用いることが可能な公知の触媒系を使用できる。一般的に知られている触媒系としては、酸化還元能を有する遷移金属イオンと当該遷移金属イオンと錯形成可能なアミン化合物からなるものが知られており、例えば、銅化合物とアミン化合物からなる触媒系、マンガン化合物とアミン化合物からなる触媒系、コバルト化合物とアミン化合物からなる触媒系、等である。重合反応は若干のアルカリ性条件下で効率よく進行するため、ここに若干のアルカリもしくは更なるアミン化合物を加えることもある。

[0037] 本実施形態で好適に使用される重合触媒は、触媒の構成成分として銅化合物、ハロゲン化合物並びにアミン化合物からなる触媒であり、より好ましくは、アミン化合物として下記式（１２）で表されるジアミン化合物を含む触媒である。

[0038] [化15]



・・・式（１２）

（式（１２）中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１から６の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、全てが同時に水素原子ではない。 R^{18} は、炭素数２から５の直鎖状又はメチル分岐を持つアルキレン基である。）

- [0039] ここで述べられた触媒成分の銅化合物の例を列挙する。好適な銅化合物としては、第一銅化合物、第二銅化合物又はそれらの混合物を使用することができる。第二銅化合物としては、例えば、塩化第二銅、臭化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅等を例示することができる。また、第一銅化合物としては、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、硫酸第一銅、硝酸第一銅等を例示することができる。これらの中で特に好ましい金属化合物は、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅である。またこれらの銅塩は、酸化物（例えば酸化第一銅）、炭酸塩、水酸化物等と対応するハロゲン又は酸から使用時に合成してもよい。しばしば用いられる方法は、先に例示の酸化第一銅とハロゲン化水素（又はハロゲン化水素の溶液）を混合して作製する方法である。
- [0040] ハロゲン化合物としては、例えば、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム等である。また、これらは、水溶液や適当な溶剤を用いた溶液として使用できる。これらのハロゲン化合物は、成分として単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。好ましいハロゲン化合物は、塩化水素の水溶液、臭化水素の水溶液である。
- [0041] これらの化合物の使用量は、特に限定されないが、銅原子のモル数に対してハロゲン原子として2倍以上20倍以下が好ましく、重合反応に添加するフェノール化合物100モルに対して好ましい銅原子の使用量としては0.02モルから0.6モルの範囲である。
- [0042] 次に触媒成分のジアミン化合物の例を列挙する。例えば、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N' -トリメチルエチレンジアミン、N, N' -ジメチルエチレンジアミン、N, N -ジメチルエチレンジアミン、N -メチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラエ

チルエチレンジアミン、N, N, N' - トリエチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N - ジエチルエチレンジアミン、N - エチルエチレンジアミン、N, N - ジメチル - N' - エチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチル - N - エチルエチレンジアミン、N - n - プロピルエチレンジアミン、N, N' - n - プロピルエチレンジアミン、N - i - プロピルエチレンジアミン、N, N' - i - プロピルエチレンジアミン、N - n - ブチルエチレンジアミン、N, N' - n - ブチルエチレンジアミン、N - i - ブチルエチレンジアミン、N, N' - i - ブチルエチレンジアミン、N - t - ブチルエチレンジアミン、N, N' - t - ブチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N' - トリメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノ - 1 - メチルプロパン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノ - 2 - メチルプロパン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 4 - ジアミノブタン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 5 - ジアミノペンタン等が挙げられる。本実施形態にとって好ましいジアミン化合物は、2つの窒素原子をつなぐアルキレン基の炭素数が2又は3のものである。これらのジアミン化合物の使用量は、特に限定されないが、重合反応に添加するフェノール化合物100モルに対して0.01モルから10モルの範囲が好ましい。

[0043] 本実施形態においては、重合触媒の構成成分として、第1級アミン及び第2級モノアミンを含むことができる。第2級モノアミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - i - プロピルアミン、ジ - n - ブチルアミン、ジ - i - ブチルアミン、ジ - t - ブチルアミン、ジペンチルアミン類、ジヘキシルアミン類、ジオクチルアミン類、ジデシルアミン類、ジベンジルアミン類、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、シクロヘキシルアミン、N - フェニルメタノールアミン、N - フェニルエタノ

ールアミン、N-フェニルプロパノールアミン、N-(m-メチルフェニル)エタノールアミン、N-(p-メチルフェニル)エタノールアミン、N-(2', 6'-ジメチルフェニル)エタノールアミン、N-(p-クロロフェニル)エタノールアミン、N-エチルアニリン、N-ブチルアニリン、N-メチル-2-メチルアニリン、N-メチル-2, 6-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

[0044] 本実施形態における重合触媒の構成成分として、第3級モノアミン化合物を含むこともできる。第3級モノアミン化合物とは、脂環式第3級アミンを含めた脂肪族第3級アミンである。例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、アリルジエチルアミン、ジメチル-n-ブチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。これらの第3級モノアミンは、単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。これらの使用量は、特に限定されないが、重合反応に添加するフェノール化合物100モルに対して15モル以下の範囲が好ましい。

[0045] 本実施形態では、従来より重合活性に向上効果を有することが知られている界面活性剤を添加することについて、何ら制限されない。そのような界面活性剤として、例えば、A l i q u a t 3 3 6やC a p r i q u a tの商品名で知られるトリオクチルメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。その使用量は、重合反応混合物の全量100質量%に対して0.1質量%を超えない範囲が好ましい。

[0046] 本実施形態の重合における酸素含有ガスとしては、純酸素の他、酸素と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの、空気、さらには空気と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの等が使用できる。重合反応中の系内圧力は、常圧で充分であるが、必要に応じて減圧でも加圧でも使用できる。

[0047] 重合の温度は、特に限定されないが、低すぎると反応が進行しにくく、ま

た高すぎると反応選択性の低下やゲルが生成するおそれがあるので、0～60℃、好ましくは10～40℃の範囲である。

[0048] ポリフェニレンエーテルの製造方法では、アルコール等の貧溶剤中で重合を行うこともできる。

[0049] (銅抽出及び副生成物除去工程)

本実施形態において、重合反応終了後の後処理方法については、特に制限はない。通常、塩酸や酢酸等の酸、又はエチレンジアミン4酢酸(EDTA)及びその塩、ニトリロトリ酢酸及びその塩等を反応液に加えて、触媒を失活させる。また、ポリフェニレンエーテルの重合により生じる二価フェノール体の副生成物を除去処理する方法も、従来既知の方法を用いて行うことができる。上記の様に触媒である金属イオンが実質的に失活されている状態であれば、該混合物を加熱するだけで脱色される。また既知の還元剤を必要量添加する方法でも可能である。既知の還元剤としては、ハイドロキノン、亜ニチオン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0050] (液液分離工程)

ポリフェニレンエーテルの製造方法においては、銅触媒を失活させた化合物を抽出するため水を添加し、有機相と水相に液液分離を行った後、水相を除去することで有機相から銅触媒を除去してよい。この液液分離工程は、特に限定しないが、静置分離、遠心分離機による分離等の方法が挙げられる。上記液液分離を促進させるためには、公知の界面活性剤等を用いてもよい。

[0051] (濃縮・乾燥工程)

続いて、本実施形態のポリフェニレンエーテルの製造方法においては、液液分離後の上記ポリフェニレンエーテルが含まれた有機相を、溶剤を揮発させることで濃縮・乾燥させてよい。

[0052] 上記有機相に含まれる溶剤を揮発させる方法としては、特に限定はしないが、有機相を高温の濃縮槽に移し溶剤を留去させて濃縮する方法やロータリーエバポレーター等の機器を用いてトルエンを留去させて濃縮する方法等が挙げられる。

[0053] 乾燥工程における乾燥処理の温度としては、少なくとも60℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、120℃以上がさらに好ましく、140℃以上が最も好ましい。ポリフェニレンエーテルの乾燥を60℃以上の温度で行うと、ポリフェニレンエーテル粉体中の高沸点揮発成分の含有量を効率よく低減できる。

[0054] ポリフェニレンエーテルを高効率で得るためには、乾燥温度を上昇させる方法、乾燥雰囲気中の真空度を上昇させる方法、乾燥中に攪拌を行う方法等が有効であるが、特に、乾燥温度を上昇させる方法が製造効率の観点から好ましい。乾燥工程は、混合機能を備えた乾燥機を使用することが好ましい。混合機能としては、攪拌式、転動式の乾燥機等が挙げられる。これにより処理量を多くすることができ、生産性を高く維持できる。

[0055] 本実施形態のポリフェニレンエーテルは上記式(2)のフェノールから誘導されるポリフェニレンエーテルを酸化剤の存在下で上記式(1)のフェノール化合物と平衡化する再分配反応によって製造することもできる。再分配反応は、当該技術において公知であり、例えばC o o p e rらの米国特許第3496236号明細書、及びL i s k aらの米国特許第5880221号明細書に記載されている。

[0056] (変性反応工程)

未変性ポリフェニレンエーテルの水酸基へ官能基を導入する方法に限定はなく、例えば、未変性ポリフェニレンエーテルの水酸基と、炭素-炭素2重結合を有するカルボン酸(以下カルボン酸)とのエステル結合の形成反応により得られる。

エステル結合の形成法は、公知の様々な方法を利用することができる。例えば、a. カルボン酸ハロゲン化物とポリマー末端の水酸基との反応、b. カルボン酸無水物との反応によるエステル結合の形成、c. カルボン酸との直接反応、d. エステル交換反応による方法、等が挙げられる。

aのカルボン酸ハロゲン化物との反応は最も一般的な方法の一つである。カルボン酸ハロゲン化物としては、塩化物、臭化物が一般的に用いられるが

、他のハロゲンを利用しても構わない。反応は、水酸基との直接反応、水酸基のアルカリ金属塩との反応いずれでも構わない。カルボン酸ハロゲン化物と水酸基との直接反応ではハロゲン化水素等の酸が発生するため、酸をトラップする目的でアミン等の弱塩基を共存させてもよい。

bのカルボン酸無水物との反応やcのカルボン酸との直接反応では、反応点を活性化し、反応を促進するために、例えばカルボジイミド類やジメチルアミノピリジン等の化合物を共存させても構わない。

dのエステル交換反応の場合は、必要に応じて、生成したアルコール類の除去を行うことが望ましい。また、反応を促進させるために公知の金属触媒類を共存させても構わない。反応後は、アミン塩等の副生物等を除くために、水、酸性、又はアルカリ性の水溶液で洗浄しても構わないし、ポリマー溶液をアルコール類のような貧溶媒中に滴下し、再沈殿により、目的物を回収しても構わない。またポリマー溶液を洗浄後、減圧下に溶媒を留去し、ポリマーを回収しても構わない。

[0057] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテルの製造方法は、上述の本実施形態の多官能変性ポリフェニレンエーテルの製造方法に限定されることなく、上述の、酸化重合工程、銅抽出及び副生成物除去工程、液液分離工程、濃縮・乾燥工程の順序や回数等を適宜調整してよい。

[0058] なお、例示的にいえば、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、式(1)のフェノールとしての3-ペンタデシルフェノールや市販のカルダノール及び、任意で式(2)のフェノールとしての2,6-ジメチルフェノールを酸化重合を行った後に、得られたポリフェニレンエーテルに対して、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造を導入することによって得られたものであってもよく、また、本実施形態のポリフェニレンエーテルは、式(1)のフェノールとしての変性3-ペンタデシルフェノールや変性カルダノール及び、任意で式(2)のフェノールとしての2,6-ジメチルフェノールの酸化重合を行うことによって得られたものであってもよく、さらに、本実施形態のポリフェニレン

エーテルは、式（１）のフェノールとしての変性３－ペンタデシルフェノールや変性カルダノール及び、任意で式（２）のフェノールとしての２，６－ジメチルフェノールを酸化重合を行った後に、得られたポリフェニレンエーテルに対して、式（８）、式（９）、式（１０）、式（１１）からなる群から選ばれる少なくとも一つの部分構造を導入することによって得られたものであってもよい。

[0059] ＜熱硬化組成物＞

本実施形態のポリフェニレンエーテルは、熱硬化組成物の原料として用いることができる。本実施形態の熱硬化組成物は、本実施形態のポリフェニレンエーテルを含むものであれば特に限定されないが、架橋剤と、有機過酸化物とをさらに含むことが好ましく、所望により、熱可塑性樹脂（本実施形態のポリフェニレンエーテル以外のポリフェニレンエーテルも含む）、難燃剤、シリカフィラー、溶剤等をさらに含むことができる。

[0060] 本実施形態の熱硬化組成物における本実施形態のポリフェニレンエーテルの含有量は、０．５～９５質量％であることが好ましく、より好ましくは２０～９３質量％、さらに好ましくは４０～９０質量％である。

[0061] 本実施形態の熱硬化組成物の構成要素について以下に説明する。

[0062] （架橋剤）

本実施形態の熱硬化組成物では、架橋反応を起こすか、又は促進する能力を有する任意の架橋剤を使用することができる。

架橋剤は、数平均分子量が４，０００以下であることが好ましい。架橋剤の数平均分子量が４，０００以下であると、熱硬化組成物の粘度の増大を抑制でき、また加熱成形時の良好な樹脂流動性が得られる。

なお、数平均分子量は、一般的な分子量測定方法で測定した値としてよく、具体的には、ＧＰＣを用いて測定した値等が挙げられる。

[0063] 架橋剤は、架橋反応の観点から、炭素－炭素不飽和二重結合を１分子中に平均２個以上有することが好ましい。架橋剤は、１種類の化合物で構成されてもよく、２種類以上の化合物で構成されてもよい。

なお、本明細書にいう「炭素－炭素不飽和二重結合」とは、架橋剤がポリマー又はオリゴマーである場合、主鎖より分岐した末端に位置する二重結合をいう。炭素－炭素不飽和二重結合としては、例えば、ポリブタジエンにおける1，2－ビニル結合が挙げられる。

[0064] 架橋剤の数平均分子量が600未満である場合、架橋剤の1分子当たりの炭素－炭素不飽和二重結合の数（平均値）は、2～4であることが好ましい。架橋剤の数平均分子量が600以上1，500未満の場合には、架橋剤の1分子当たりの炭素－炭素不飽和二重結合の数（平均値）は、4～26であることが好ましい。架橋剤の数平均分子量が1，500以上4，000未満の場合には、架橋剤の1分子当たりの炭素－炭素不飽和二重結合の数（平均値）は、26～60であることが好ましい。架橋剤の数平均分子量が上記範囲内にある場合に、炭素－炭素不飽和二重結合の数が上記特定値以上であることにより、本実施形態の熱硬化組成物は、架橋剤の反応性が一層高まり、熱硬化組成物の硬化物の架橋密度が一層向上し、その結果、一層優れた耐熱性を付与できる。一方で、架橋剤の数平均分子量が上記範囲内にある場合に、炭素－炭素不飽和二重結合の数が、上記特定値以下であることにより、加熱成形時に一層優れた樹脂流動性を付与できる。

[0065] 架橋剤としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）等のトリアルケニルイソシアヌレート化合物、トリアリルシアヌレート（TAC）等のトリアルケニルシアヌレート化合物、分子中にメタクリル基を2個以上有する多官能メタクリレート化合物、分子中にアクリル基を2個以上有する多官能アクリレート化合物、ポリブタジエン等の分子中にビニル基を2個以上有する多官能ビニル化合物、分子中にビニルベンジル基を有するジビニルベンゼン等のビニルベンジル化合物、4，4'－ビスマレイミドジフェニルメタン等の分子中にマレイミド基を2個以上有する多官能マレイミド化合物等が挙げられる。これらの架橋剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。架橋剤は、これらの中でも、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、及びポリブタジエンからなる群より選択さ

れる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。架橋剤が、上記で説明された少なくとも1種以上の化合物を含むことにより、熱硬化組成物は、架橋剤とポリフェニレンエーテルとの相溶性及び塗工性に一層優れ、そして電子回路基板に実装されると基板特性に一層優れる傾向にある。

[0066] 本実施形態のポリフェニレンエーテルと架橋剤との質量比（本実施形態のポリフェニレンエーテル：架橋剤）は、架橋剤とポリフェニレンエーテルとの相溶性、熱硬化組成物の塗工性、及び実装された電子回路基板の特性に一層優れるという観点から、25：75～95：5であることが好ましく、より好ましくは、32：68～85：15である。

[0067] （有機過酸化物）

本実施形態では、本実施形態のポリフェニレンエーテル及び架橋剤を含む熱硬化組成物の重合反応を促進する能力を有する任意の有機過酸化物を使用することができる。有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2，5－ジメチルヘキサン－2，5－ジハイドロパーオキサイド、2，5－ジメチル－2，5－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）ヘキシン－3、ジ－*t*－ブチルパーオキサイド、*t*－ブチルクミルパーオキサイド、ジ（2－*t*－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、ジ－*t*－ブチルパーオキシイソフタレート、*t*－ブチルパーオキシベンゾエート、2，2－ビス（*t*－ブチルパーオキシ）ブタン、2，2－ビス（*t*－ブチルパーオキシ）オクタン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ジ（トリメチルシリル）パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物が挙げられる。なお、2，3－ジメチル－2，3－ジフェニルブタン等のラジカル発生剤も熱硬化組成物のための反応開始剤として使用することができる。中でも、得られる耐熱性及び機械特性に優れ、さらに低い誘電正接（さらに誘電率も低いことが好ましい）を有する硬化物を提供することができるという観点から、2，5－ジメチル－2，5－ジ（*t*－ブチルパーオ

キシ) ヘキシノー 3、ジ (2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、及び 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサンが好ましい。

- [0068] 有機過酸化物の 1 分間半減期温度は、好ましくは 155～185℃であり、より好ましくは 160～180℃、さらに好ましくは 165～175℃である。有機過酸化物の 1 分間半減期温度が 155～185℃の範囲内にあることにより、有機過酸化物と変性 PPE との相溶性、熱硬化組成物の塗工性、及び実装された電子回路基板の特性に一層優れる傾向にある。

なお、本明細書において、1 分間半減期温度とは、有機過酸化物が分解して、その活性酸素量が半分になる時間が 1 分間となる温度である。1 分間半減期温度は、ラジカルに対して不活性な溶剤、例えばベンゼン等に有機過酸化物を 0.05～0.1 mol/L の濃度となるように溶解させ、有機過酸化物溶液を窒素雰囲気化で熱分解させる方法で確認される値である。

- [0069] 1 分間半減期温度が 155～185℃の範囲内にある有機過酸化物としては、例えば、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート (155.0℃)、*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート (166.0℃)、*t*-ブチルペルオキシラウレート (159.4℃)、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート (158.8℃)、*t*-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキシルモノカーボネート (161.4℃)、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート (160.3℃)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン (158.2℃)、*t*-ブチルペルオキシアセテート (159.9℃)、2, 2-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ブタン (159.9℃)、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート (166.8℃)、*n*-ブチル 4, 4-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) バレラート (172.5℃)、ジ (2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン (175.4℃)、ジクミルパーオキサイド (175.2℃)、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド (176.7℃)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン (179.8℃)、及び *t*-ブチル

クミルパーオキサイド（173，3℃）等が挙げられる。

[0070] 有機過酸化物の含有量は、本実施形態のポリフェニレンエーテルと架橋剤との合計100質量部を基準として、有機過酸化物と変性PPEとの相溶性及び熱硬化組成物の塗工性に一層優れるという観点から、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは1質量部以上、よりさらに好ましくは1.5質量部以上であり、熱硬化組成物が電子回路基板に実装されると基板特性に優れるという観点から、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4.5質量部以下である。

[0071] （熱可塑性樹脂）

熱可塑性樹脂は、ビニル芳香族化合物とオレフィン系アルケン化合物とのブロック共重合体及びその水素添加物（ビニル芳香族化合物とオレフィン系アルケン化合物とのブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体）、並びにビニル芳香族化合物の単独重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

また、熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、本実施形態のポリフェニレンエーテルとの相溶性、樹脂流動性、熱硬化組成物の塗工性及び硬化時の耐熱性等に一層優れる観点から、好ましくは50,000超780,000以下、より好ましくは60,000～750,000、さらに好ましくは70,000～700,000である。

熱硬化組成物は、本実施形態のポリフェニレンエーテル、架橋剤及び有機過酸化物と、上記で説明された種類及び重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂とを含むと、本実施形態のポリフェニレンエーテルと他の含有成分との相溶性及び基材等への塗工性が良好になる傾向にあり、ひいては電子回路基板に組み込まれたときの基板特性にも優れることがある。

なお、重量平均分子量は、後述の実施例に記載の方法により求められる。

[0072] 上記ブロック共重合体又はその水素添加物のビニル芳香族化合物由来の単位の含有率は、下限値について、20質量%以上であることが好ましく、より好ましくは、22質量%以上、24質量%以上、26質量%以上、28質

量%以上、30質量%以上、32質量%以上である。また、上限値について、70質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、69質量%以下、68質量%以下、67質量%以下である。上記ブロック共重合体又はその水素添加物のビニル芳香族化合物由来の単位の含有率が20～70質量%であることにより、本実施形態のポリフェニレンエーテルとの相溶性が一層向上し、かつ／又は金属箔との密着強度が一層向上する傾向にある。

[0073] ビニル芳香族化合物としては、分子内に芳香環及びビニル基を有すればよく、例えば、スチレン等が挙げられる。

オレフィン系アルケン化合物としては、分子内に直鎖若しくは分岐構造を有するアルケンであればよく、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ブタジエン、及びイソプレン等が挙げられる。

[0074] 具体的には、熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンエーテルとの相溶性に一層優れる観点から、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーエチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーエチレンーブチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーブチレンブロック共重合体、スチレンーイソブレンブロック共重合体、スチレンーエチレンープロピレンブロック共重合体、スチレンーイソブチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレンーエチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレンーブタジエンーブチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレンーイソブレンブロック共重合体の水素添加物、及びスチレンの単独重合体（ポリスチレン）からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物、及びポリスチレンからなる群より選択される1種以上であることがより好ましい。

[0075] 上記水素添加物における水素添加率は、特に限定されず、オレフィン系アルケン化合物由来の炭素ー炭素不飽和二重結合が一部残存していてもよい。

[0076] 熱可塑性樹脂の含有量は、本実施形態のポリフェニレンエーテルと架橋剤との合計100質量部を基準として、2～20質量部であることが好ましく

、3～19質量部であることがより好ましく、4～18質量部であることがさらに好ましく、5～17質量部であることが特に好ましい。この含有量が上記数値範囲内にあることにより、本実施形態の熱硬化組成物は、熱可塑性樹脂と本実施形態のポリフェニレンエーテルとの相溶性及び塗工性に一層優れ、そして電子回路基板に実装されると基板特性に一層優れる傾向にある。

[0077] なお、本実施形態の熱硬化組成物は、上記で説明された種類及び重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂を含むこともできる。

[0078] (難燃剤)

本実施形態の熱硬化組成物は、難燃剤を含むことが好ましい。難燃剤としては、耐熱性を向上できる観点から、熱硬化組成物の硬化後に熱硬化組成物中の他の含有成分と相溶しないものであれば特に制限されない。好ましくは、難燃剤は、熱硬化組成物の硬化後に熱硬化組成物中の本実施形態のポリフェニレンエーテル及び／又は架橋剤と相溶しない。

難燃剤としては、例えば、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛等の無機難燃剤；ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエタン、4,4-ジブロモビフェニル、エチレンビステトラブロモフタルイミド等の芳香族臭素化合物；レゾルシノールビス-ジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス-ジキシレニルホスフェート等のリン系難燃剤等が挙げられる。これらの難燃剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、難燃剤は、難燃剤と変性PPEとの相溶性、熱硬化組成物の塗工性、実装された電子回路基板の特性に一層優れる観点から、デカブロモジフェニルエタンであることが好ましい。

[0079] 難燃剤の含有量は、特に限定されないが、UL規格94のV-0レベルの難燃性を維持するという観点から、本実施形態のポリフェニレンエーテル樹脂と架橋剤との合計100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは15質量部以上である。また、得られる硬化物の誘電正接を低く維持できる観点から（好ましくはさらに

誘電率も低く維持できる観点から)、難燃剤の含有量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは45質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下である。

[0080] (シリカフィラー)

本実施形態の熱硬化組成物は、シリカフィラーを含有してもよい。シリカフィラーとしては、例えば、天然シリカ、熔融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、及び中空シリカ等が挙げられる。

シリカフィラーの含有量は、本実施形態のポリフェニレンエーテル樹脂と架橋剤との合計100質量部に対して、10～100質量部としてよい。また、シリカフィラーは、その表面にシランカップリング剤等を用いて表面処理をされたものであってもよい。

[0081] (溶剤)

溶剤としては、溶解性の観点から、トルエン、キシレン等の芳香族系化合物、メチルエチルケトン(MEK)、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びクロロホルム等が好ましい。これらの溶剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本実施形態の熱硬化組成物は、溶剤を含む場合には、熱硬化組成物中の固形成分が溶剤に溶解又は分散したワニスの形態であることが可能であり、また、本実施形態の熱硬化組成物から樹脂フィルムを形成することができる。

[0082] <プリプレグ>

本実施形態のプリプレグは、基材と上述の本実施形態の熱硬化組成物とを含み、基材とこの基材に含浸又は塗布された本実施形態の熱硬化組成物とを含む複合体であることが好ましい。プリプレグは、例えば、ガラスクロス等の基材をワニスの形態とした上記熱硬化組成物に含浸させた後、熱風乾燥機等で溶剤分を乾燥除去することにより得られる。

[0083] 基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマット等の各種ガラスクロス；アスベスト布、金属繊維布、及びその他の合成若しくは天然の無機繊維布；全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポ

リエステル繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維等の液晶繊維から得られる織布又は不織布；綿布、麻布、フェルト等の天然繊維布；カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙ーガラス混繊維糸から得られる布等の天然セルロース系基材；ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルム；等が挙げられる。中でもガラスクロスが好ましい。これらの基材は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0084] プリプレグ中の本実施形態の熱硬化組成物固形分（熱硬化組成物の溶剤以外の成分）の割合は、３０～８０質量％であることが好ましく、４０～７０質量％であることがより好ましい。上記割合が３０質量％以上であることにより、プリプレグを電子基板用等に用いた場合に絶縁信頼性に一層優れる傾向にある。上記割合が８０質量％以下であることにより、電子基板等の用途において、曲げ弾性率等の機械特性に一層優れる傾向にある。

[0085] ＜積層体＞

本実施形態の積層体は、上述の本実施形態のプリプレグの硬化物と金属箔とを含み、本実施形態の熱硬化組成物又は本実施形態のプリプレグと金属箔とを積層して、熱硬化組成物又はプリプレグを硬化して得られる、金属張積層板であることが好ましい。金属張積層板は、プリプレグの硬化物（以下、「硬化物複合体」ともいう。）と金属箔とが積層して密着している形態を有することが好ましく、かかる形態の金属張積層板は、電子基板用材料として好適に用いられる。

金属箔としては、例えば、アルミ箔及び銅箔が挙げられ、これらの中でも銅箔は電気抵抗が低いため好ましい。

金属箔と組み合わせる硬化物複合体は１枚でも複数枚でもよく、用途に応じて硬化物複合体の片面又は両面に金属箔を重ねて金属張積層板に加工してよい。

[0086] 金属張積層板の製造方法としては、例えば、熱硬化組成物と基材とから構成される複合体（例えば、上述のプリプレグ）を形成し、これを金属箔と重ねた後、熱硬化組成物を硬化させることにより、硬化物積層体と金属箔とが

積層されている積層板を得る方法が挙げられる。

- [0087] 上記金属張積層板から金属箔の少なくとも一部を除去して、プリント配線板とすることができる。上記プリント配線板は、典型的には、上述した本実施形態のプリプレグを用いて、加圧加熱成形する方法で形成できる。基材としてはプリプレグに関して上述したのと同様のものが挙げられる。

上記プリント配線板は、本実施形態の熱硬化組成物を含むことにより、優れた耐熱性及び電気特性（低誘電正接及び／又は低誘電率）を有し、さらには環境変動に伴う電気特性の変動を抑制可能であり、さらには優れた絶縁信頼性及び機械特性を有する。

実施例

- [0088] 以下、実施例に基づいて本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態は、以下の実施例に限定されるものではない。

- [0089] まず、下記に各物性及び評価の測定方法及び評価基準について述べる。

- [0090] (1) 還元粘度 (η_{sp}/c)

ポリフェニレンエーテルの0.5 g/dLのクロロホルム溶液を調整し、ウペローデ粘度管を用いて30℃における還元粘度 (η_{sp}/c) (dL/g) を求めた。

- [0091] (2) 式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位と式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位の合計100mol%に対する、式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位及び式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位のモル比率

(2-1) 内部標準として1, 3, 5-トリメトキシベンゼン（分子量168）を0.0245 g 精秤し、重クロロホルムに溶解して、内部標準0.5質量%含有の重クロロホルム溶液を調整した。

(2-2) 実施例及び比較例で得られたポリフェニレンエーテルを0.0575 g 精秤し、内部標準0.5質量%含有の重クロロホルムに溶解して、濃度5質量%のポリフェニレンエーテル溶液を調整した。

(2-3) 濃度5質量%のポリフェニレンエーテル溶液の $^1\text{H-NMR}$ 測定（

J E O L 製 5 0 0 M H z、積算回数 5 1 2 回、測定温度；室温）を行い、クロロホルム（7. 2 5 p p m）を化学シフト基準として、下記手順により測定データを解析した。

[0092] 式（1）のフェノールから誘導された繰り返し単位、及び式（2）のフェノールから誘導された繰り返し単位に由来するシグナルを同定し、それぞれの含有量を算出した。

例えば、実施例 1～7 で得られたポリフェニレンエーテルにおいて、式（1）のフェノールから誘導された繰り返し単位、即ち、2-tert-ブチルカルダノール構造に由来するシグナル、式（2）のフェノールから誘導された繰り返し単位、即ち、2, 6-ジメチルフェノール構造に由来するシグナルの帰属方法については下記のとおり解析した。

式（1）のフェノールから誘導された繰り返し単位のピーク、式（2）のフェノールから誘導された繰り返し単位のピークは、次の領域に現れる。

2-tert-ブチルカルダノールユニットに含まれるメチル基の水素原子由来のピーク（3 H）：0. 8 0～0. 9 6 p p m

2-tert-ブチルカルダノールユニットに含まれるメチリデン基（=C H₂）の水素原子由来のピーク（2 H）：4. 9 0～5. 1 0 p p m

2, 6-ジメチルフェニレンユニットの芳香環の水素原子由来のピーク（2 H）：6. 3 9～6. 6 2 p p m

[0093] 上記シグナルの積分値を調べ、下記数式（I）～（I I I）によりポリフェニレンエーテルの重量を基準とした、式（1）のフェノールから誘導された繰り返し単位のモル数を求めることができる。

$$C = \{A \times B / 100\} / 168 \cdots \text{数式 (I)}$$

$$F = \{((Da/3) + (Db/2)) / (E/9)\} \times C \cdots \text{数式 (I I)}$$

$$H = F / G \times 10^6 \cdots \text{数式 (I I I)}$$

式中、各記号の意味は下記のとおりである。

A：測定に用いた重クロロホルムの量（g）

B : 重クロロホルム溶液に含まれる内部標準の濃度 (質量%)

C : 測定に用いたポリフェニレンエーテルの重クロロホルム溶液に含まれる 1, 3, 5-トリメトキシベンゼンのモル数 (mol)

Da : 2-tert-ブチル-カルダノールユニットに含まれるメチル基の水素原子由来のピークの積分値

Db : 2-tert-ブチル-カルダノールユニットに含まれるメチリデン基 (=CH₂) の水素原子由来のピーク (2H) の積分値

E : 1, 3, 5-トリメトキシベンゼンのメチル基の水素原子由来のピークの積分値

F : 測定に用いたポリフェニレンエーテルの重クロロホルム溶液に含まれる 2-tert-ブチル-カルダノールユニットから誘導された繰返し単位のモル数 (mol)

G : 測定に用いたポリフェニレンエーテルの量 (g)

H : ポリフェニレンエーテルの重量を基準とした 2-tert-ブチル-カルダノールユニットから誘導された繰返し単位のモル数 ($\mu\text{mol/g}$)

[0094] 上記シグナルの積分値を調べ、下記数式 (I V) ~ (V I) によりポリフェニレンエーテルの重量を基準とした、式 (2) のフェノールから誘導された繰返し単位のモル数を求めることができる。

$$C = \{A \times B / 100\} / 168 \cdots \text{数式 (I V)}$$

$$J = \{(1/2) / (E/9)\} \times C \cdots \text{数式 (V)}$$

$$K = J / G \times 10^6 \cdots \text{数式 (V I)}$$

式中、各記号の意味は下記のとおりである。

I : 2, 6-ジメチルフェニレンユニットの芳香環の水素原子由来のピークの積分値

J : 測定に用いたポリフェニレンエーテルの重クロロホルム溶液に含まれる 2, 6-ジメチルフェニレンユニットのモル数 (mol)

K : ポリフェニレンエーテルの重量を基準とした 2, 6-ジメチルフェ

ニレンユニットのモル数 ($\mu\text{mol/g}$)

- [0095] 数式 (V I I)、数式 (V I I I) により、式 (1) のフェノールから誘導された繰返し単位と、式 (2) のフェノールから誘導された繰返し単位との合計 $100\text{mol}\%$ に対する、式 (1) のフェノールから誘導された繰返し単位及び式 (2) のフェノールから誘導された繰返し単位の割合 (%) を求めた。

式 (1) のフェノールから誘導された繰返し単位の割合 (%)

$$= \{H / (H + K)\} \times 100 \cdots \text{数式 (V I I)}$$

式 (2) のフェノールから誘導された繰返し単位の割合 (%)

$$= \{K / (H + K)\} \times 100 \cdots \text{数式 (V I I I)}$$

- [0096] (3) メチルエチルケトンに対する長期溶解性 (MEK溶解性)

ガラス製の透明スクリー管にポリフェニレンエーテルを 1.5g とメチルエチルケトン 8.5g を秤量した。 20°C で攪拌子とマグネチックスターラーを用い混合した。1日後 (24時間後)、この溶液が透明性を保っている場合は「○」 (良好)、明らかに溶解していない又は不溶分が多く存在する場合は「×」 (不良)、若干溶け残りが存在する場合 (若干の濁りがある場合) は「△」と判定した。

- [0097] (4) トルエンに対する長期溶解性 (TL溶解性)

ガラス製の透明スクリー管にポリフェニレンエーテルを 2g とトルエン 8g を秤量した。 20°C で攪拌子とマグネチックスターラーを用い混合した。1日後 (24時間後)、この溶液が透明性を保っている場合は「○」 (良好)、明らかに溶解していない又は不溶分が多く存在する場合は「×」 (不良)、若干溶け残りが存在する場合 (若干の濁りがある場合) は「△」と判定した。

- [0098] (5) 熱硬化組成物の硬化物の誘電正接

実施例及び比較例で製造された積層板の 10GHz での誘電正接を、空洞共振法にて測定した。測定装置として、ネットワークアナライザー (N5230A、Agilent Technologies社製)、及び関東電子応

用開発社製の空洞共振器 (Cavity Resonator CPシリーズ) を用いた。積層板を、ガラスクロスの経糸が長辺となるように幅約 2 mm、長さ 50 mm、厚さ約 0.5 mm の短冊状に切り出した。次に、 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ のオープンに入れ 2 時間乾燥させた後、 23°C 相対湿度 $50 \pm 5\%$ の環境下に 24 ± 5 時間静置した。その後、 23°C 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の環境下で上記測定装置を用いることにより、周波数 10 GHz の条件で誘電正接の測定を行った。

[0099] 以下、各実施例及び比較例のポリフェニレンエーテルの製造方法を説明する。

[0100] (製造例 1)

— 10°C のデューワー冷却器を接続した 300 mL の 4 つ口フラスコにカルダノール (商品名 LB-7250、東北化工株式会社製、50.0 g)、 p -トルエンスルホン酸一水和物 (0.851 g)、トルエン (50 mL) を順次加え、攪拌翼で攪拌した。その後、アルミブロック加熱装置で外温を 65°C に設定して加熱した。イソブテン (21.6 g) を 2 時間 30 分かけて導入した。イソブテンの導入後、内温 60°C で 2 時間攪拌した。外温 110°C まで昇温後、反応溶液へ 27% 水酸化ナトリウム水溶液 (0.73 g) を滴下した。さらにイオン交換水 (50 mL) を投入し、15 分間攪拌した後、静置した。有機層が懸濁していたため、酢酸エチル (300 mL) を加え、完溶させ、分液ロートを用いて、有機層を回収し、飽和食塩水 (200 mL) で洗浄した得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにより濃縮することで褐色油状の粗生成物 (60.1 g) を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (カラム径: 100 mm, カラム高: 16 cm, シリカゲル: 600 g、展開溶媒: ヘプタン/酢酸エチル = 15/1) により精製した。得られたフラクションをロータリーエバポレーターにより濃縮し、単黄色油状の変性カルダノール (46.7 g) を得た。得られた化合物の構造同定は、 $^1\text{H-NMR}$ により行った。その結果、反応前のカルダノール原料の 2 位に *tert*-ブチル基が導入

されたカルダノールが主成分であることが分かった。

[0101] カルダノール原料： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.15–7.10 (m, 1H), 6.78–6.73 (m, 1H), 6.68–6.62 (m, 2H), 5.88–5.77 (m, 0.37H), 5.50–5.29 (m, 3.44H), 5.10–4.95 (m, 0.80H), 4.81–4.64 (m, 1H), 2.88–2.75 (m, 2.14H), 2.55 (t, 2.13H), 2.08–1.98 (m, 3.31H), 1.69–1.53 (m, 3.15H), 1.51–1.12 (m, 14.10H), 0.94–0.85 (m, 1.95H)

[0102] 変性カルダノール (生成物)： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.16 (d, 1H), 6.69 (dd, 1H), 6.49 (d, 1H), 5.88–5.77 (m, 0.39H), 5.50–5.29 (m, 3.56H), 5.10–4.95 (m, 0.80H), 4.64 (s, 1H), 2.87–2.75 (m, 2.12H), 2.56–2.46 (m, 2.22H), 2.12–1.95 (m, 3.60), 1.65–1.53 (m, 2.62H), 1.43–1.24 (m, 23.42H), 0.96–0.80 (m, 2.20H)

[0103] (実施例1)

反応器底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた1.0リットルのジャケット付き反応器に、予め調整した0.12gの酸化第一銅及び0.91gの47%臭化水素の混合物と、0.29gのN, N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、4.31gのジメチル-n-ブチルアミン、1.42gのジ-n-ブチルアミン、フェノール原料(77.7gの2, 6-ジメチルフェノール、2.29gの製造例1で製造された変性カルダノール)、713gのトルエンを入れた。次いで、激しく攪拌しながら反応器へ0.84L/分の速度で空気をスパージャーより導入し始めると同時に酸素を導入した。重合温度は40℃を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した

。空気を導入し始めてから120分後、空気の通気をやめ、反応器内の窒素ガス置換を行った後、1.30gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩四水和物（同仁化学研究所製試薬）を水200gの水溶液として添加した。70℃に加温し、70℃にて4時間銅抽出を実施した。その後、静置分離によりポリフェニレンエーテル溶液（有機相）と、触媒金属を移した水相とに分離した。上記溶液を、ポリマー溶液に対するメタノールの比が10となるメタノールを混合し、ポリマーの析出を行った。ガラスフィルターを用いた減圧濾過により湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。さらに湿潤ポリフェニレンエーテルに対するメタノールの比が2.5となる量のメタノールにより湿潤ポリフェニレンエーテルを洗浄した。上記洗浄操作を三回行った。ついで、湿潤ポリフェニレンエーテルを、100℃、1mmHgで4時間保持し、乾燥状態のポリフェニレンエーテルを得た。

得られたポリフェニレンエーテルについて上述した方法により各測定を行い、変性カルダノールが共重合されていることを確認した。

各分析結果を表1に示す。

[0104]（実施例2）

フェノール原料を60.4gの2,6-ジメチルフェノール、19.6gの変性カルダノールとした他は実施例1と同様の方法で操作を実施した。

各分析結果を表1に示す。

[0105]（実施例3）

フェノール原料を46.2gの2,6-ジメチルフェノール、33.8gの変性カルダノールとした他は実施例1と同様の方法で操作を実施した。

各分析結果を表1に示す。

[0106]（実施例4）

フェノール原料を6.3gの2,6-ジメチルフェノール、73.7gの変性カルダノールとした他は実施例1と同様の方法で操作を実施した。

各分析結果を表1に示す。

[0107]（実施例5）

フェノール原料を2.9 gの2,6-ジメチルフェノール、77.1 gの変性カルダノールとした他は実施例1と同様の方法で操作を実施した。

各分析結果を表1に示す。

[0108] (実施例6)

実施例3と同様に酸化重合、銅抽出、液液分離及びロータリーエバポレーターによる濃縮を行い、ポリマー濃度25質量%のポリマー溶液を変性反応の原液（未変性ポリフェニレンエーテル溶液A）として用いた。

反応器上部に窒素ガス導入の為のライン、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた500 mLの三口フラスコに、反応器内部を窒素置換した後、未変性ポリフェニレンエーテル溶液A 200 g、4-ジメチルアミノピリジン0.20 gを投入した。攪拌をしながらシリンジを用いてトリエチルアミン9.3 mLを加えた。その後、塩化メタクリロイル3.2 mLをシリンジに採取し、室温にて系内に滴下した。滴下終了後から1時間、オイルバスでフラスコを加熱し90℃で攪拌を継続した。その後、さらにオイルバスで加熱し、還流状態で反応を継続した。還流開始から4時間経過した段階で加熱をやめ、常温に戻った後にメタノール8 gを加えて反応を停止した。次いで、ガラスフィルターを用いて反応溶液を濾過し、副生するトリエチルアンモニウム塩を除去した溶液を得た。上記溶液を、ポリマー溶液に対するメタノールの比が10となるメタノールと混合し、ポリマーの析出を行った。ガラスフィルターを用いた減圧濾過により湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。さらに湿潤ポリフェニレンエーテルに対するメタノールの比が2.5となる量のメタノールにより湿潤ポリフェニレンエーテルを洗浄した。上記洗浄操作を三回行った。ついで、湿潤ポリフェニレンエーテルを、100℃、1 mmHgで8時間保持し、乾燥状態のポリフェニレンエーテルを得た。¹H-NMR測定を行いメタクリル基のオレフィン由来のプロトンピーク（5.5～6.5 ppm）を確認したことより、水酸基がメタクリル基に変性されていると判断した。各分析結果を表2に示す。

[0109] (実施例7)

実施例 6 に記載のポリフェニレンエーテル 79 質量部に対し、T A I C (日本化成社製) 20 質量部、有機過酸化物 (パーブチル P、日油社製) 1 質量部をトルエンに添加し、攪拌、溶解させてワニスを得た (固形分濃度 58 質量%)。このワニスに、L ガラスクロス (旭シェーベル社製、スタイル : 2116) を含浸させた後、所定のスリットに通すことにより余分なワニスを掻き落とし、105℃の乾燥オーブンにて所定時間乾燥させ、トルエンを除去することにより、プリプレグを得た。このプリプレグを所定サイズに切り出し、そのプリプレグの質量と同サイズのガラスクロスの質量とを比較することで、プリプレグにおける熱硬化組成物の固形分の含有量を算出したところ、52 質量%であった。

このプリプレグを所定枚数重ね、さらにその重ね合わせたプリプレグの両面に銅箔 (古川電気工業株式会社製、厚み 35 μm 、G T S - M P 箔) を重ね合わせた状態で、真空プレスを行うことにより、銅張積層板を得た。この真空プレスの工程では、先ず、室温から昇温速度 2℃/分で加熱しながら圧力 40 k g / c m² の条件とし、次いで、温度が 200℃に達した後に、温度を 200℃に維持したまま圧力 40 k g / c m² 及び時間 60 分間の条件を採用した。

次に、上記銅張積層板から、エッチングにより銅箔を除去することにより積層板 (厚さ約 0.5 mm) を得た。

各分析結果を表 3 に示す。

[0110] (比較例 1)

フェノール原料を 80 g の 2, 6 - ジメチルフェノールとし、空気を導入し始めてから 117 分後に空気の通気を止めた他は実施例 1 と同様の方法で操作を実施した。

各分析結果を表 1 に示す。

[0111] (比較例 2)

反応器底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた 4.1 リッ

トルのジャケット付き反応器に、0.88gの塩化第二銅2水和物、3.76gの35%塩酸、33.57gのN, N, N', N' -テトラメチルプロパンジアミン、850gのn-ブタノール及び1982gのメタノール、630gの2, 6-ジメチルフェノールを入れた。使用した溶剤の組成重量比はn-ブタノール：メタノール=30：70であった。次いで激しく攪拌しながら反応器へ410mL/分の速度で酸素をスパージャーより導入し始めると同時に、重合温度は40℃を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した。重合液は次第にスラリーの様態を呈した。

酸素を導入し始めてから200分後、酸素含有ガスの通気をやめ、この重合混合物に4.56gのエチレンジアミン四酢酸3カリウム塩（同仁化学研究所製試薬）を溶かした50%水溶液を添加し、次いで8.52gのハイドロキノン（和光純薬社製試薬）を溶かした20%メタノール溶液を少量ずつ添加した。攪拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた4.1リットルのジャケット付き反応器に得られた重合液を移し、60℃で3時間反応させた。反応終了後、濾過して、メタノール洗浄液（b）と、洗浄されるポリフェニレンエーテル（a）との質量比（b/a）が4となる量の洗浄液（b）で3回洗浄し、湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。次いで120℃で4時間、真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテルを得た。

得られたポリフェニレンエーテルの各分析結果を表1に示す。

[0112]（比較例3）

反応器底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた1.5リットルのジャケット付き反応器に、予め調整した0.092gの酸化第一銅及び0.69gの47%臭化水素の混合物と、0.22gのN, N' -ジ-*n*-ブチルエチレンジアミン、3.27gのジメチル-*n*-ブチルアミン、1.07gのジ-*n*-ブチルアミン、714.65gのトルエン、65.03gの2, 6-ジメチルフェノール、14.97gの2, 2-ビス（3, 5-

ジメチルー４－ヒドロキシフェニル) プロパンを入れた。次いで、激しく攪拌しながら反応器へ0.84 L/分の速度で空気をスパージャーより導入し始めると同時に、重合温度は20℃を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した。空気を導入し始めてから150分後、空気の通気をやめ、反応器内の窒素ガス置換を行った後、この重合混合物に0.99 gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩四水和物(同仁化学研究所製試薬)を水160 gの水溶液として添加した。次いで70℃に加温し、70℃にて2時間銅抽出を実施した。その後、静置分離により未変性ポリフェニレンエーテル溶液(有機相)と、触媒金属を移した水相とに分離した。さらにロータリーエバポレーターによる濃縮を行い、ポリマー濃度25質量%のポリマー溶液を変性反応の原液(未変性ポリフェニレンエーテル溶液B)として用いた。

反応器上部に窒素ガス導入の為のライン、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた500 mLの三口フラスコに、反応器内部を窒素置換した後、未変性ポリフェニレンエーテル溶液B 200 g、4－ジメチルアミノピリジン0.76 gを投入した。攪拌をしながらシリンジを用いてトリエチルアミン34 mLを加えた。その後、塩化メタクリロイル12 mLをシリンジに採取し、室温にて系内に滴下した。滴下終了後から1時間、オイルバスでフラスコを加熱し90℃で攪拌を継続した。その後、さらにオイルバスで加熱し、還流状態で反応を継続した。還流開始から4時間経過した段階で加熱をやめ、常温に戻った後にメタノール8 gを加えて反応を停止した。次いで、ガラスフィルターを用いて反応溶液を濾過し、副生するトリエチルアンモニウム塩を除去した溶液を得た。上記溶液を、ポリマー溶液に対するメタノールの比が10となるメタノールと混合し、ポリマーの析出を行った。ガラスフィルターを用いた減圧濾過により湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。さらに湿潤ポリフェニレンエーテルに対するメタノールの比が2.5となる量のメタノールにより湿潤ポリフェニレンエーテルを洗浄した。上記洗浄操作を三回行った。ついで、湿潤ポリフェニレンエーテルを、100℃、1 mmHgで8時間保持し、乾燥状態のポリフェニレンエーテルを得た。¹H

—NMR測定を行いメタクリル基のオレフィン由来のプロトンピークを確認したことより、水酸基がメタクリル基に変性されていると判断した。

各分析結果を表2に示す。

[0113] (比較例4)

比較例3に記載のポリフェニレンエーテルを原料に用いた他は、実施例7と同様の方法で積層板を得た。

分析結果を表3に示す。

[0114] (製造例2)

参考文献「Catalysis Communication 111 (2018)1000-1003」に従い、メチル化反応に使用する触媒 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CuO}$ (金属モル比率は $\text{Fe}:\text{Si}:\text{Cu}=200:5:1$)を合成した。

続いて、ガラス管 (内径20mm 長さ200mm) へ石英ウール (高さ10mm) を敷き詰め、ペレット状に成形した触媒 (高さ120mm) を石英ウール上部へ敷き詰めた。さらにペレット上部へウール (高さ10mm)、次いでガラスビーズ (高さ30mm) を敷き詰めた。ガラス管上部より窒素ガス供給下 (100mL/min)、マントルヒーターで加熱して触媒層を300℃に加熱した。アセトン/ドライアイスバスで冷却した捕集フラスコをガラス管下部に設置した。

予め調整したカルダノール (商品名 LB-7250、東北化工株式会社製) : メタノール : 水 = 1 : 5 : 1.5 (モル比) の溶液を送液ポンプにより0.35mL/minで、ガラス管上部より連続供給を開始した。触媒温度300℃となるようにマントルヒーターを調整し、2時間連続供給を続けた。2時間後、捕集フラスコにて35gの溶液を回収した。エバポレーターで減圧濃縮した後、粗生成物21gを得た。さらに、粗生成物のカラム精製を実施した (展開溶媒 : ヘプタン/酢酸エチル = 14/1の混合溶媒)。エバポレーターにより、分取した溶液を濃縮・減圧乾燥した。その結果、単黄色油状の変性カルダノールを得た。得られた化合物の構造同定は、 $^1\text{H-NMR}$ により行った。その結果、反応前のカルダノール原料の2、6位にメチル基が導入さ

れ、さらに側鎖の二重結合部位に由来するシグナルが消失していることより、側鎖の二重結合部位もメチル化したカルダノールが主成分であることがわかった。

[0115] 変性カルダノール（生成物）： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 6.90–6.80 (d, 1.00H), 6.70–6.60 (d, 1.04H), 5.50–5.29 (m, 1.89H), 4.64 (s, 1.11H), 2.60–2.40 (m, 2.39H), 2.30–2.10 (m, 7.85H), 2.10–1.90 (m, 4.35H) 1.70–1.51 (m, 3.85H), 1.51–1.12 (m, 20.88H), 0.96–0.80 (m, 3.50H)

[0116] （実施例8）

フェノール原料を61.6gの2, 6-ジメチルフェノール、18.4gの製造例2で製造された変性カルダノールとした他は、実施例1と同様の方法で操作を実施した。

各分析結果を表1に示す。

[0117]

[表1]

使用した式(1)のフェノール		実施例1 製造例1	実施例2 製造例1	比較例1 製造例1	実施例3 製造例1	実施例4 製造例1	実施例5 製造例1	比較例2 —	実施例8
重合 組成	式(1)のフェノール	1	10	0	20	80	90	0	* 1
	式(2)のフェノール	99	90	100	80	20	10	100	* 1
	還元粘度	0.34	0.22	0.29	0.14	0.06	0.05	0.09	0.22
	式(1)のフェノールから誘導された 繰り返し単位 (メチル基を含む成分)	110	555	0	715	1575	1705	0	770
生成物 解析	式(1)のフェノールから誘導された 繰り返し単位 (メチリデン基を含む成分)	22	110	0	200	312	338	0	0
	式(1)のフェノールから誘導された 繰り返し単位 (合計)	132	665	0	915	1887	2043	0	770
	式(2)のフェノールから誘導された 繰り返し単位	7400	5076	8039	3157	586	249	7053	5100
	式(1)のフェノールから誘導された 繰り返し単位の割合	2	12	0	22	76	89	0	13
	式(2)のフェノールから誘導された 繰り返し単位の割合	98	88	100	78	24	11	100	87
	式(8)(9)(10)(11)で表される部分構造の有無	無	無	無	無	無	無	無	無
	メチルエチルケトンへの長期溶解性 (濃度15wt%, 20℃)	X	X	X	○	○	○	△	X
トルエンへの長期溶解性 (濃度20wt%, 20℃)		○	○	X	○	○	○	○	○

* 1 式(1)のフェノールの側鎖の二重結合もメチル化されており、正確な分子量が不明なため(モル計算できない)、モル比率での組成を記載せず

[0118] [表2]

重合組成	実施例6			比較例3
	式(1)のフェノール	mol%	20	
生成物解析	式(2)のフェノール	mol%	80	2,6-ジメチルフェノール:2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン=91:9
	還元粘度	dL/g	0.14	
	式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位	μmol/g	715	
	式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位 (メチリデン基を含む成分)	μmol/g	200	
	式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位 (合計)	μmol/g	915	
	式(2)のフェノールから誘導された繰り返し単位	μmol/g	3157	
	式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位の割合	mol%	22	
	式(2)のフェノールから誘導された繰り返し単位の割合	mol%	78	
	式(8)(9)(10)(11)で表される部分構造の有無	—	有(式10)	
	メチルエチルケトンへの長期溶解性 (濃度15wt%, 20°C)	—	○	
	トルエンへの長期溶解性 (濃度20wt%, 20°C)	—	○	

[0119] [表3]

		実施例7	比較例4
原料	用いたPPEの種類	実施例6に記載のPPE	比較例3に記載のPPE
熱硬化組成物硬化物の解析	誘電正接 (@10GHz)	0.00325	0.00399

[0120] 表1、表2、表3に示すとおり、実施例1、2、8と比較例1との比較により、トルエンへの溶解性を高めた様々な還元粘度のポリフェニレンエーテルを得ることができた。実施例3～5と比較例1、2との比較により、メチルエチルケトンへの溶解性を高めた様々な還元粘度のポリフェニレンエーテルを得ることができた。実施例6と比較例3との比較により、汎用溶媒への長期溶解性に優れることが知られている既知のポリフェニレンエーテルと同等の長期溶解性を有するポリフェニレンエーテルが得られることが示された。また、実施例7と比較例4との比較により、本発明のポリフェニレンエーテルは誘電正接に優れた基板材料として有用であることが示された。

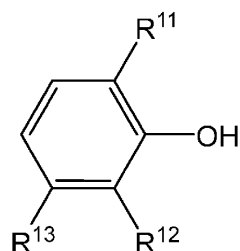
産業上の利用可能性

[0121] 本発明のポリフェニレンエーテルは、溶剤溶解性に優れるため、電子材料用途及び改質剤用途として産業上の利用価値がある。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)のフェノールから誘導された繰り返し単位を含む、ポリフェニレンエーテル。

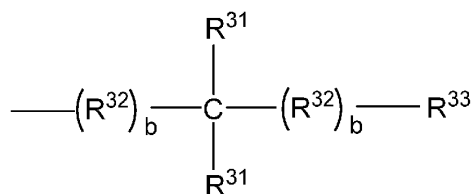
[化1]



・・・式(1)

(式(1)中、 R^{13} は置換されていてもよい炭素数15の飽和又は不飽和炭化水素基、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、水素原子、炭素数1～12の直鎖状飽和炭化水素基、及び下記式(3)で表される置換基のいずれかであり、 R^{11} 及び R^{12} の両方とも同時に水素原子ではない。)

[化2]



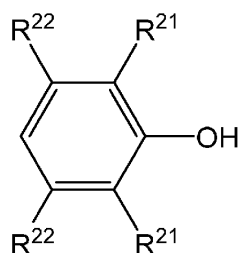
・・・式(3)

(式(3)中、 R^{31} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～8の直鎖アルキル基であるか、又は2つの R^{31} がそれらに含まれる原子が互いに結合して炭素数1～8の環状アルキル基を形成しており、 R^{32} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキレン基であり、 b は各々独立に、0又は1であり、 R^{33} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、又は置換さ

れていてもよいフェニル基である。)

[請求項2] 前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位と、下記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位とを含む、請求項1に記載のポリフェニレンエーテル。

[化3]



・・・式(2)

(式(2)中、 R^{21} は各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～6の飽和炭化水素基、置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子であり、 R^{22} は各々独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～6の炭化水素基、置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基、又はハロゲン原子である。)

[請求項3] 前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位との合計100mol%に対して、前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位0.1～100mol%と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位0～99.9mol%とを含む、請求項2に記載のポリフェニレンエーテル。

[請求項4] 前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位との合計100mol%に対して、前記式(1)のフェノールから誘導された繰返し単位20～100mol%と、前記式(2)のフェノールから誘導された繰返し単位0～80mol%とを含む、請求項3に記載のポリフェ

ニレンエーテル。

- [請求項5] 30℃において0.5 g/dLの濃度のクロロホルム溶液でウベローデ型粘度管を用いて測定された還元粘度 (η_{sp}/c) が0.03～0.90 dL/gである、請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテル。
- [請求項6] 前記R¹¹がt-ブチル基であり、前記R¹²が水素原子である、請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテル。
- [請求項7] 前記式(1)のフェノールの酸化重合を行う工程を含む、請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテルの製造方法。
- [請求項8] 請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテルを含む、熱硬化組成物。
- [請求項9] 基材と、請求項8に記載の熱硬化組成物とを含む、プリプレグ。
- [請求項10] 前記基材がガラスクロスである、請求項9に記載のプリプレグ。
- [請求項11] 請求項9又は10に記載のプリプレグの硬化物と、金属箔とを含む、積層体。