

明 細 書

発明の名称：ポリフェニレンエーテル組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンエーテル組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンエーテルは、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、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。近年、通常の高分子量ポリフェニレンエーテルよりも、極めて低分子量を示すポリフェニレンエーテルが基板材料等の電子材料用途に対して有効であることが期待されている。このため、2, 6-ジメチルフェノールを原料として用い一般的な高分子量ポリフェニレンエーテルよりもさらに低誘電化した低分子量ポリフェニレンエーテル及びその効率的な製造方法が、特許文献1に提案されている。

[0003] 一方、基板材料等の成形材料としてポリフェニレンエーテルを利用する際には、誘電特性に優れるだけでなく、耐熱性や成形性等に優れていることも求められる。しかし、従来のポリフェニレンエーテルは熱可塑性であり、十分な耐熱性を得ることができない場合があった。このため、ポリフェニレンエーテルに、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を添加したものをを用いることや、ポリフェニレンエーテルを変性させたものをを用いること等が提案されている。

[0004] 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。

[0005] 特許文献2や特許文献3に開示された化合物のように、末端変性した熱硬化性ポリフェニレンエーテルの耐熱性を容易に確保するためには、熱硬化性ポリフェニレンエーテルと熱硬化性架橋剤との架橋密度を高くする方法が効果的である。そのため、一つの分子に複数の末端を有する多官能ポリフェニレンエーテルが必要となる。このため、多官能フェノール化合物存在下で重合することにより得られる、低分子の多官能ポリフェニレンエーテルが特許文献4、5及び6に提案されている。これら多官能ポリフェニレンエーテルは、分岐構造を有するため、同じ分子量において、直鎖状のポリマーよりも溶液粘度が低く、同じ分子量でも直鎖状ポリマーに対して高い流動性を有するため、硬化工程で比較的高い分子量のポリマーを用いることができ、硬化物の物性向上が期待できる。また、架橋反応点が多くなることから、上記の物性向上に寄与するほかに、架橋反応コントロールが行いやすくなることも期待できる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 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：特許第5147397号公報
特許文献4：米国特許第9012572号明細書
特許文献5：特許第5176336号公報
特許文献6：特許第5439700号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 高周波対応の基板材料を製造する方法として、低誘電性ポリマー材料を溶かしたワニスを経ガラスクロスのような支持材に含浸させ熱硬化させる工程を用いるが、多官能ポリフェニレンエーテル組成物をこの工程に適用するためには様々な物性を確保する必要がある。

例えば、熱硬化工程を適用する上で、硬化生成物の耐熱性を確保するために、多官能ポリフェニレンエーテル組成物は熱硬化温度以上のガラス転移温度を有する必要がある。また、ガラスクロス等の支持材に均等に含浸させるためにワニスを作製、貯蔵する上で、ワニスに用いられるメチルエチルケトンのような溶媒に、長期にわたり溶解している必要がある。さらに、基板材料適用時の加工性、特にガラスクロス等の支持材への含浸性を良くするため、ワニスの液粘度が低い必要がある。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、高いガラス転移温度及び溶媒への長期溶解性を有し、かつ溶媒溶解時の粘度が低い、ポリフェニレンエーテル組成物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

[0009] すなわち、本発明は、以下の通りである。

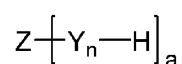
[1]

下記式(1)の構造を有するポリフェニレンエーテルを60mol%以上含み、

¹H-NMR測定結果における、下記式(2)の構造由来のピークの積算値に対する、7.6～8.3ppmに現れるピークの積算値の割合が1以下であり、

ポリスチレン換算の数平均分子量が、500～15000g/molである、
ことを特徴とする、ポリフェニレンエーテル組成物。

[化1]

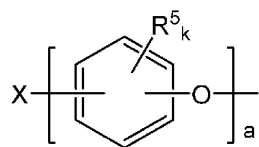


式(1)

(式(1)中、Zは下記式(2)で表されるa価の部分構造であり、aは2～6の整数を表し、Yは各々独立に下記式(4)の構造を有する2価の連結基であり、nはYの繰り返し数を表し、各々独立に0～200の整数であり

、 a 個の $(-Y_n-H)$ 中少なくとも 1 つの n は 1 以上の整数である。

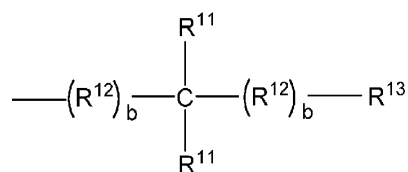
[化2]



式 (2)

式 (2) 中、 X は a 個の任意の連結基であり、 R^5 は各々独立に任意の置換基であり、 k は各々独立に 1 ～ 4 の整数であり、 R^5 のうち少なくとも 1 つは下記式 (3) で表される部分構造であり、

[化3]

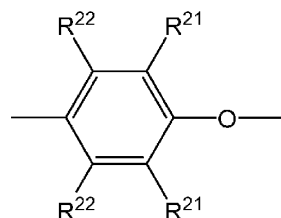


式 (3)

式 (3) 中、 R^{11} は各々独立に置換されていてもよい炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、 R^{12} 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^{13} 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のいずれかを表し、

式 (2) 中の $-O-$ が結合するベンゼン環の炭素原子を 1 位とし、2 位又は 6 位の方の炭素原子に式 (3) の部分構造を有する R^5 が結合し、2 位又は 6 位の方の炭素原子に水素原子、メチル基又はエチル基が結合し、

[化4]



式(4)

式(4)中、 R^{21} 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、及びハロゲン原子のいずれかであり、2つの R^{21} は、同時に水素原子ではなく、2つの R^{21} は、一方が上記式(3)で表される部分構造、もう一方が水素原子、メチル基又はエチル基のいずれかである組み合わせではなく、 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、及びハロゲン原子のいずれかである。)

[2]

前記式(3)で表される部分構造が t -ブチル基である、[1]に記載のポリフェニレンエーテル組成物。

[3]

前記ポリフェニレンエーテル組成物中に含まれるOH末端数が1000～3000 $\mu\text{mol/g}$ である、[1]又は[2]に記載のポリフェニレンエーテル組成物。

[4]

下記式(1)'の構造を有する変性ポリフェニレンエーテルを含み、

下記式(1)'の構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、下記式(1)'の構造において1つ以上の $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であり、かつすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び下記式(1)'の構造においてすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であるポリフェニレンエーテルをこれらの化合物の全量として60mol%以上含み、

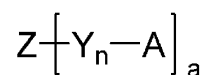
$^1\text{H-NMR}$ 測定結果における、下記式(2)'の構造由来のピークの積算値に対する、7.6～8.3 ppmに現れるピークの積算値の割合が1以下であり、

ポリスチレン換算の数平均分子量が、500～15000 g/mol であ

る、

ことを特徴とする、ポリフェニレンエーテル組成物。

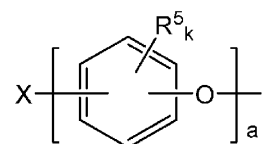
[化5]



式(1)'

(式(1)') 中、Zは下記式(2)') で表されるa価の部分構造であり、aは2～6の整数を表し、Aは各々独立に炭素-炭素二重結合及び／又はエポキシ結合を含有する置換基を表し、Yは各々独立に下記式(4)') の構造を有する2価の連結基であり、nはYの繰り返し数を表し、各々独立に0～200の整数であり、a個の(-Y_n-A) 中少なくとも1つのnは1以上の整数である。

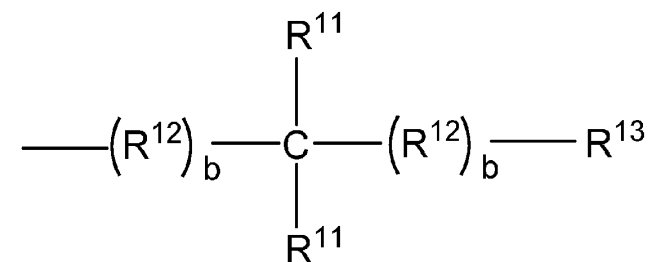
[化6]



式(2)'

式(2)') 中、Xはa価の任意の連結基であり、R⁵は各々独立に任意の置換基であり、kは各々独立に1～4の整数であり、R⁵のうち少なくとも1つは下記式(3)') で表される部分構造であり、

[化7]



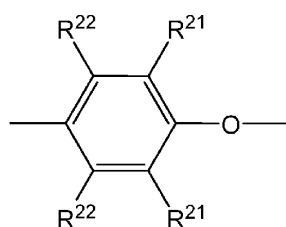
式(3)'

式(3)') 中、R¹¹は各々独立に置換されていてもよい炭素数1～8のアル

キル基であり、 R^{12} 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^{13} 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のいずれかを表し、

式(2)'中の—O—が結合するベンゼン環の炭素原子を1位とし、2位又は6位の一方の炭素原子に式(3)'の部分構造を有する R^5 が結合し、2位又は6位の方の炭素原子に水素原子、メチル基又はエチル基が結合し、

[化8]



式(4)'

式(4)'中、 R^{21} 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、及びハロゲン原子のいずれかであり、2つの R^{21} は、同時に水素原子ではなく、2つの R^{21} は、一方が上記式(3)'で表される部分構造、もう一方が水素原子、メチル基又はエチル基のいずれかである組み合わせではなく、 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、及びハロゲン原子のいずれかである。)

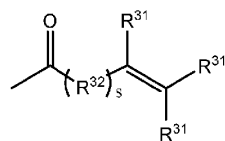
[5]

前記式(3)'で表される部分構造が t -ブチル基である、[4]に記載のポリフェニレンエーテル組成物。

[6]

前記Aが、下記式(5)'で表される基である、[4]又は[5]に記載のポリフェニレンエーテル。

[化9]



式 (5)'

(式 (5) ' 中、

R^{31} は、それぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数1～30の炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基であり、

R^{32} は、それぞれ独立に炭素数1～30の炭化水素基であり、

s は、0～5の整数である。))

[7]

前記ポリフェニレンエーテル組成物中に含まれる前記A基の数が700～3000 $\mu\text{mol/g}$ である、[4]から[6]のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高いガラス転移温度及び溶媒への長期溶解性を有し、かつ溶媒溶解時の粘度が低い、ポリフェニレンエーテル組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 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。

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] 本実施形態に係るポリフェニレンエーテル組成物は、下記式(1)で表される構造を有するポリフェニレンエーテルを60mol%以上含み、 $^1\text{H-N}$

MR測定結果における、下記式(2)の構造由来のピークの積算値に対する7.6～8.3ppmに現れるピークの積算値の割合が1以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が、500～15000g/molである。本明細書において、該ポリフェニレンエーテル組成物を「多官能ポリフェニレンエーテル組成物」と称する場合がある。

[0013] また、本実施形態に係るポリフェニレンエーテル組成物は、下記式(1)'で表される構造を有するポリフェニレンエーテルを含む。上記変性ポリフェニレンエーテル組成物は、下記式(1)'で表される構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、及び下記式(1')の構造において少なくとも1つの $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ である変性又は未変性ポリフェニレンエーテルを60mol%以上含み、 1H -NMR測定結果における、下記式(2)'の構造由来のピークの積算値に対する7.6～8.3ppmに現れるピークの積算値の割合が1以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が、500～15000g/molである。本明細書において、該ポリフェニレンエーテル組成物を、「多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物」、「変性ポリフェニレンエーテル組成物」と称する場合がある。

[0014] <多官能ポリフェニレンエーテル組成物>

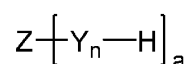
本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物に含まれる上記ポリフェニレンエーテルは、一種であってもよいし、複数種であってもよい。

本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物は、さらに、溶媒、重合触媒、界面活性剤等の添加物を含んでいてもよい。本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物は、固体であってもよい。

[0015] (ポリフェニレンエーテル)

上記ポリフェニレンエーテルとしては、下記式(1)で表される構造であることが好ましい。

[化10]



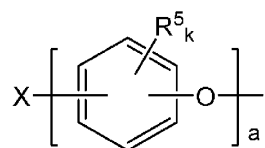
式（１）

[0016] 式（１）中、Ｚに結合するａ個の（－Ｙ_n－Ｈ）は、それぞれ同じであってもよいし、異なってもよい。Ｚは下記式（２）で表されるａ価の中心フェノール部位である。ａは２～６の整数である。

[0017] 上記中心フェノール部位とは、多官能ポリフェニレンエーテルを重合する際に反応の起点となる中心骨格を意味し、多官能ポリフェニレンエーテル組成物を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。多官能ポリフェニレンエーテル組成物から上記中心フェノール部位の構造を同定する具体的方法としては、多官能ポリフェニレンエーテル組成物の質量分析結果から低分子量成分のみを分析し、ＥＩでフラグメントイオンのピークから中心フェノール部位の構造を推定する方法が挙げられる。さらに、多官能ポリフェニレンエーテル組成物のＮＭＲ測定を行い、公知の多官能フェノール化合物のＮＭＲ測定結果と照らし合わせることで中心フェノール部位の構造を推定する方法が挙げられる。この質量分析結果とＮＭＲ測定結果を組み合わせることにより正確に中心フェノール部位の構造を同定することが可能となる。

[0018] 上記ポリフェニレンエーテルは、ａ価の中心部Ｘにａ個の部分構造（例えば、Ｒ⁵_k等で置換されていてもよいフェノール）が結合し、ａ価の部分構造（即ち、式（２）で表される中心フェノール部位）に式（１）の（－Ｙ_n－Ｈ）が結合する構造であってよい。

[化11]



式（２）

（式（２）中、ａは式（１）と同様の整数が挙げられ、式（１）と同じ整数であることが好ましい。式（２）の中心フェノール部位において、ａ個の各部分構造は、同じ構造であってもよいし、異なってもよい。中でも、ガ

ラス転移温度が一層高く、溶媒への長期溶解性に一層優れ、溶媒溶解時の粘度が一層低いポリフェニレンエーテル組成物が得られる観点から、 a 個の各部分構造は同じ構造であることが好ましい。）

[0019] 式(2)中、 X は a 価の任意の連結基であり、特に制限されないが、例えば、鎖式炭化水素、環式炭化水素等の炭化水素基；窒素、リン、ケイ素及び酸素から選ばれる、一つ又は複数の原子を含有する炭化水素基；窒素、リン、ケイ素等の原子；若しくはこれらを組み合わせた基；等が挙げられる。 X は単結合を除く連結基であってよい。

X は、 a 価の部分構造を互いに連結する連結基であってよい。

上記 X としては、単結合又はエステル結合等を介して、 R^5 が結合しているベンゼン環に結合する a 価のアルキル骨格、単結合又はエステル結合等を介して、 R^5 が結合しているベンゼン環に結合する a 価のアリール骨格、単結合又はエステル結合等を介して、 R^5 が結合しているベンゼン環に結合する a 価の複素環骨格、等が挙げられる。

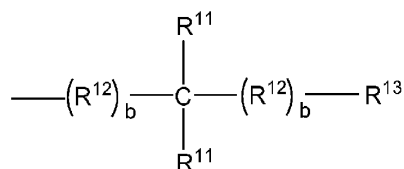
ここで、アルキル骨格としては、特に制限されないが、例えば、炭素数2～6の少なくとも a 個に分岐した鎖式炭化水素（例えば、鎖式飽和炭化水素）の分岐末端が部分構造のベンゼン環に直接結合する骨格（ a 個の分岐末端にベンゼン環が結合していればよく、ベンゼン環が結合しない分岐末端があってもよい。）、等が挙げられる。また、アリール骨格としては、特に制限されないが、例えば、ベンゼン環、メシチレン基、又は2-ヒドロキシ-5-メチル-1,3-フェニレン基が、単結合又はアルキル鎖を介して、 R^5 が結合しているベンゼン環に結合する骨格等が挙げられる。さらに、複素環骨格としては、特に制限されないが、例えば、トリアジン環が単結合又はアルキル鎖を介して、 R^5 が結合しているベンゼン環に結合する骨格等が挙げられる。

[0020] 式(2)中の R^5 は各々独立に任意の置換基であり、 k は各々独立に1～4の整数である。

上記 R^5 としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等の炭素数1～8

の直鎖状アルキル基、下記式（３）の部分構造を有する基、等が挙げられ、
 R^5 のうち少なくとも１つは下記式（３）の部分構造であることが好ましい。

[化12]



式（３）

上記式（３）中、

R^{11} は各々独立に置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基であり、

R^{12} 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^{13} は水素原子、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基又はフェニル基のいずれかを表す。

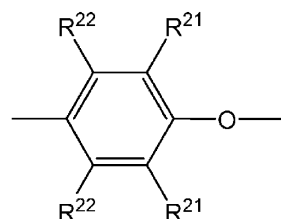
上記置換基としては、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0021] 上記式（３）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や、これらの末端にフェニル基を有する構造等が挙げられ、より好ましくは、*tert*-ブチル基である。

[0022] 上記式（２）の a 価の部分構造は、式（２）の ---O--- が結合するベンゼン環の炭素原子を１位とし、２位又は６位の一方の炭素原子に式（３）の部分構造を有する R^5 が結合し、２位又は６位の方の炭素原子に水素原子、メチル基又はエチル基が結合している。２位及び６位の炭素原子に、炭化水素基又は上記式（３）の部分構造が結合する構造であってもよい。上記式（２）のベンゼン環は、２位及び６位以外の炭素原子に、中心部 X 及び酸素原子を介して上記式（１）の $(Y_n\text{---}H)$ が結合していてよく、１位に酸素原子を介して上記式（１）の $(Y_n\text{---}H)$ が結合し、４位に中心部 X が結合することが好ましい。

[0023] 上記式（１）中、Ｙは各々独立に下記式（４）の構造を有する２価の連結基（置換基を持つフェノールユニット）であり、 n はＹの繰り返し数を表し、各々独立に０～２００の整数であり、少なくとも１つの n は１以上の整数である。

[化13]



式（４）

上記式（４）中、 R^{21} 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；ハロゲン原子；を表し、置換されていてもよい炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、ビニル基、アリール基、エチニル基、プロパルギル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。上記式（４）中、２つの R^{21} は、同時に水素原子ではなく、２つの R^{21} は、一方が上記式（３）で表される部分構造、もう一方が水素原子、メチル基又はエチル基のいずれかである組み合わせではない。

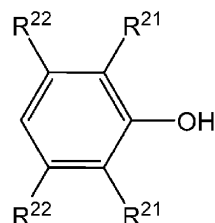
R^{22} は、各々独立に、水素原子；置換されていてもよい炭素数１～６の炭化水素基；置換されていてもよい炭素数６～１２のアリール基；ハロゲン原子；を表し、水素原子又は置換されていてもよい炭素数１～６の飽和又は不飽和の炭化水素基が好ましく、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

上記置換基としては、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0024] 上記ポリフェニレンエーテルは、例えば、下記式（５）で表される一価のフェノール化合物と下記式（６）で表される a 価のフェノール化合物（中心

フェノール)とを共重合して得られる。

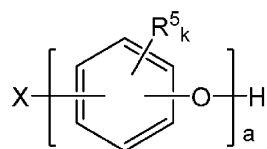
[化14]



式(5)

(上記式(5)中、 R^{21} 、 R^{22} は、上記式(4)と同様の基が挙げられ、上記式(4)と同じであることが好ましい。)

[化15]



式(6)

(上記式(6)中、 X 、 R^5 、 a は、上記式(2)と同様のものが挙げられ、上記式(2)と同じであることが好ましい。 X に結合する a 個の部分構造は、それぞれ同じであってもよいし異なってもよいが、同じであることが好ましい。)

[0025] 上記式(5)で表される一価のフェノール化合物としては、例えば、 α -クレゾール、2,6-ジメチルフェノール、2-エチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2- n -プロピルフェノール、2-エチル-6- n -プロピルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6- n -プロピルフェノール、2-エチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6- n -ブチルフェノール、2,6-ジ- n -プロピルフェノール、2-エチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2-フェニルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2,6-ビス-(4-フルオロフェニル)フェノール、2-メチル-6-トリルフェノール

ル、2, 6-ジトリルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、2-メチル-5-エチルフェノール、2-エチル-5-メチルフェノール、2-アリル-5-メチルフェノール、2, 5-ジアリルフェノール、2, 3-ジエチル-6-n-プロピルフェノール、2-メチル-5-クロルフェノール、2-メチル-5-ブromoフェノール、2-メチル-5-イソプロピルフェノール、2-メチル-5-n-プロピルフェノール、2-エチル-5-ブromoフェノール、2-メチル-5-n-ブチルフェノール、2, 5-ジ-n-プロピルフェノール、2-エチル-5-クロルフェノール、2-メチル-5-フェニルフェノール、2, 5-ジフェニルフェノール、2, 5-ビス-(4-フルオロフェニル)フェノール、2-メチル-5-トリルフェノール、2, 5-ジトリルフェノール、2, 6-ジメチル-3-アリルフェノール、2, 3, 6-トリアリルフェノール、2, 3, 6-トリブチルフェノール、2, 6-ジ-n-ブチル-3-メチルフェノール、2, 6-ジメチル-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。

上記一価のフェノール化合物の中でも、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, 6-ジエチルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノールが好ましく、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノールがより好ましい。

なお、上記フェノール化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] 上記一価のフェノール化合物としては、例えば、2, 6-ジメチルフェノールと2, 6-ジエチルフェノールとを組み合わせ使用する方法、2, 6-ジメチルフェノールと2, 6-ジフェニルフェノールとを組み合わせ用いる方法、2, 3, 6-トリメチルフェノールと2, 5-ジメチルフェノールとを組み合わせ使用する方法、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3,

6-トリメチルフェノールとを組み合わせる方法等が挙げられる。このとき、組み合わせるフェノール化合物の混合比は任意に選択できる。

また、使用するフェノール化合物には、製造の際の副産物として含まれる、少量のm-クレゾール、p-クレゾール、2,4-ジメチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノール等が含まれていてもよい。

[0027] 上記式(6)で表されるようなa価のフェノール化合物は、対応する一価のフェノール化合物と、アルデヒド類(例えば、ホルムアルデヒド等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等)、又はジハロゲン化脂肪族炭化水素との反応や、対応する一価のフェノール化合物同士の反応等により、工業的に有利に製造できる。

[0028] 上記式(6)で表される多価フェノール化合物の例を以下に列挙する。

4,4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[(4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル)メチレン]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、2,2'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(3,5,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[4-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシリデン]ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]-ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル]

エニル) - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビス (2, 6 - ジメチルフェノール)、4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル) - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビス (2, 6 - ジメチルフェノール)、2, 6 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) エチル] - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 6 - トリメチルフェニル) メチル] - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3, 5, 6 - トリメチルフェニル) メチル] - 4 - エチルフェノール、2, 4 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) メチル] - 6 - メチルフェノール、2, 6 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) メチル] - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3 - シクロヘキシルフェニル) メチル] - 6 - メチルフェノール、2, 4 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) メチル] - 6 - シクロヘキシルフェノール、2, 4 - ビス [(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) メチル] - 6 - シクロヘキシルフェノール、2, 4 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 6 - トリメチルフェニル) メチル] - 6 - シクロヘキシルフェノール、3, 6 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) メチル] - 1, 2 - ベンゼンジオール、4, 6 - ビス [(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) メチル] - 1, 3 - ベンゼンジオール、2, 4, 6 - トリス [(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) メチル] - 1, 3 - ベンゼンジオール、2, 4, 6 - トリス [(2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) メチル] - 1, 3 - ベンゼンジオール、2, 2' - メチレンビス [6 - [(4 / 2 - ヒドロキシ - 2, 5 / 3, 6 - ジメチルフェニル) メチル] - 4 - メチルフェノール]、2, 2' - メチレンビス [6 - [(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) メチル] - 4 - メチルフェノール]、2, 2' - メチレンビス [6 - [(4 / 2 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 / 3, 4, 6 - トリメチルフェニル) メチル] - 4 - メチルフェノール]、2, 2' - メチレンビス [6 - [(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル) メチル] - 4 - メ

チルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-[(2, 4-ジヒドロキシフェニル) メチル] -6-メチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-[(2, 4-ジヒドロキシフェニル) メチル] -3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-[(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル) メチル] -3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-[(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メチル] -3, 6-ジメチルフェノール]、6, 6'-メチレンビス[4-[(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メチル] -1, 2, 3-ベンゼントリオール]、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、4, 4'-シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル] フェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6-[(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メチル] フェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6-[(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデンビス[2-シクロヘキシル-6-[(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メチル] フェノール]、4, 4', 4'', 4'''-(1, 2-エタンジイリデン) テトラキス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4', 4'', 4'''-(1, 4-フェニレンジメチリデン) テトラキス(2, 6-ジメチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル) ブタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0029] 多価フェノール化合物におけるフェノール性水酸基の数は2個以上であれば特に制限はないが、ポリフェニレンエーテル末端が多くなると重合時の分子量変化が大きくなる可能性があるため、好ましくは3～6個、より好ましくは3～4個である。

[0030] 特に好ましい多価フェノール化合物は、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'-[(

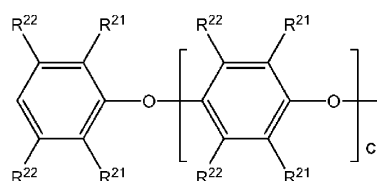
3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、4,4',4'',4'''-[(1,4-フェニレンジメチリデン)テトラキス(2,6-ジメチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターブチルフェニル)ブタンである。

[0031] 本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物は、下記式(7)で表される単官能ポリフェニレンエーテル、下記式(8)で表される二官能ポリフェニレンエーテル、及び上記式(1)の構造を有するポリフェニレンエーテルの合計モルに対して、上記式(1)の構造を有するポリフェニレンエーテルを60mol%以上含み、好ましくは70mol%以上、より好ましくは80mol%以上、さらに好ましくは90mol%以上含む。

[0032] 本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物は、上記式(1)の構造を有するポリフェニレンエーテルを製造する際に発生する副生成物を含んでいてもよい。

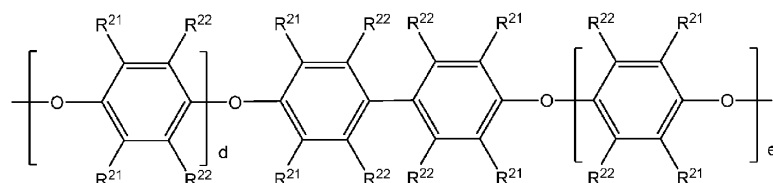
上記副生成物としては、下記式(7)で表される単官能ポリフェニレンエーテル、下記式(8)で表される中心ビフェニル構造を有する二官能ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

[化16]



式(7)

[化17]



式 (8)

上記式 (7)、式 (8) 中、 c 、 d 、 e は 1 ~ 100 の任意の整数である。 R^{21} 及び R^{22} は、上記式 (4) と同様のものが挙げられ、同じであることが好ましい。

[0033] 上記式 (7) で表される単官能ポリフェニレンエーテルは、上記式 (5) の構造を有する一価のフェノール化合物同士の酸化重合により生成する副生成物である。また、上記式 (8) で表される中心ビフェニル構造を有する二官能ポリフェニレンエーテルは、上記式 (5) の構造を有する一価のフェノール化合物同士が C-C カップリングして生成されるビフェニル化合物と別の一価のフェノール化合物の酸化重合により生成する副生成物である。

[0034] 多官能ポリフェニレンエーテル組成物中、上記式 (1) の構造を有するポリフェニレンエーテルの含有率が 60 mol % 以上であることで、多官能ポリフェニレンエーテル成分に比べ副生成物（例えば、上記式 (7) (8) で表される構造を有する副生成物）が少なく、ポリフェニレンエーテル組成物としての特性、特に溶媒への長期溶解性と、溶媒溶解時の低粘度が達成される。

[0035] 本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物において、上記式 (1) の構造を有する多官能ポリフェニレンエーテルは、単官能ポリフェニレンエーテルを酸化剤の存在下で多価フェノール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 Cooper らの米国特許第 3496236 号明細書、及び Liska らの米国特許第 5880221 号明細書に記載されている。

[0036] しかしながら、再分配反応を用いて多官能ポリフェニレンエーテル組成物

を生成する場合、反応開始剤と酸化剤として過酸化物を用いることが多いが、この過酸化物は反応性が高く様々な形態の副生成物を生成する。その副生成物の代表的な一例としては、生成するポリフェニレンエーテルへの過酸化物付加体である。また、目的物である多官能ポリフェニレンエーテルだけではなく、原料である単官能ポリフェニレンエーテル、多価フェノールにも過酸化物が付加した副生成物が生成するので、目的物である上記式（１）の構造を有する多官能ポリフェニレンエーテルの純度が低下してしまう。

[0037] 過酸化物が付加した副生成物の有無は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により判断することができる。 $^1\text{H-NMR}$ 測定において、過酸化物由来のピークは広い範囲で現れるが、フェノール原料やポリフェニレンエーテル組成物由来のピークと重ならない領域としては $7.6 \sim 8.3 \text{ ppm}$ である。

[0038] 本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果において上記式（１）中に含まれる上記式（２）で表される中心フェノール部位由来のピークの積算値に対する、上記 $7.6 \sim 8.3 \text{ ppm}$ の領域に現れる過酸化物由来のピークの積算値の割合が、１以下であり、０．８以下であることが好ましく、０．５以下であることがより好ましい。上記中心フェノール部位由来ピークの積算値に対して、過酸化物由来ピークの積算値が１以下であることは、多官能ポリフェニレンエーテル組成物中に副生成物の過酸化物付加体が含まれておらず、目的物の多官能ポリフェニレンエーテルの純度が高いことを意味する。その結果、ポリフェニレンエーテル組成物のガラス転移温度（ T_g ）を高くすることができる。

上記割合は、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。

[0039] 本実施形態における多官能ポリフェニレンエーテル組成物の数平均分子量（ M_n ）は、 $500 \sim 15000 \text{ g/mol}$ であり、好ましくは $1000 \sim 10000 \text{ g/mol}$ であり、より好ましくは $2000 \sim 8000 \text{ g/mol}$ である。数平均分子量（ M_n ）が上記範囲内であることにより、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がより向上し、基板材料適用時の加工性を確保することができる。

数平均分子量は、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。

- [0040] 本実施形態における多官能ポリフェニレンエーテル組成物のOH末端数は、特に制限されない。その中でも、組成物中に $1000 \sim 3000 \mu\text{mol/g}$ のOH末端数を含むことが好ましく、より好ましくは $1000 \sim 2000 \mu\text{mol/g}$ 、さらに好ましくは $1200 \sim 2000 \mu\text{mol/g}$ を含む。組成物中のOH末端数が $1000 \mu\text{mol/g}$ 以上であることで、多官能ポリフェニレンエーテル組成物を末端変性し熱硬化させる際に、架橋密度を高くすることができ、高いガラス転移温度を有し、誘電特性に優れた硬化物を得られる傾向にある。組成物中のOH末端数が $3000 \mu\text{mol/g}$ 以下であることで、多官能ポリフェニレンエーテル組成物を溶媒に溶かしたワニスの粘度を低くでき、基板材料適用時に加工性が良好となる傾向にある。

上記OH末端数は、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。

- [0041] 本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物の液粘度は、 $35 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、さらに好ましくは $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

上記液粘度は、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。

- [0042] 本実施形態における多官能ポリフェニレンエーテル組成物は、基板材料を製造するときワニスに用いる溶剤を乾燥する温度、及びワニス組成物を熱硬化するときに加える温度以上であることが好ましいことから、ガラス転移温度は 120°C 以上であることが好ましく、 140°C 以上であることがより好ましい。

- [0043] <多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法>

本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法は、重合溶剤として、芳香族系溶媒を少なくとも一種類使用し、重合触媒として、銅触媒とアミン系配位子を使用することが好ましい。当該製造方法により、好適に本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物を得ることができる。

[0044] (重合工程)

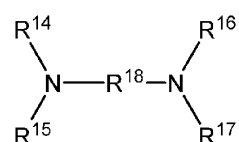
ここで、本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法では、重合工程において、重合溶剤として多官能ポリフェニレンエーテル組成物の良溶剤である芳香族系溶剤を用いることが好ましい。

ここで、多官能ポリフェニレンエーテル組成物の良溶剤とは、多官能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、スチレ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。

[0045] 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。

[0046] 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一般式（9）で表されるジアミン化合物を含む触媒である。

[0047] [化18]



式（9）

式（9）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。R¹⁸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。

[0048] 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良い。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。

[0049] 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良い。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。

これらの化合物の使用量は、特に限定されないが、銅原子のモル量に対してハロゲン原子として 2 倍以上 20 倍以下が好ましく、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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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良い。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。

[0053] 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、Aliquat 336やCapriquat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。

[0054] 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、更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。

[0055] 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高分子量成分が生成する恐れがあるので、 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0056] 本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法では、ポリフェニレンエーテル重合時において、溶液状態で重合すること（本明細書中、「溶液重合」とも称する）が好ましい。溶液重合により製造することにより、かさ高い構造を有している中心フェノールを用いた場合においても、上記式（１）の構造を含まないポリフェニレンエーテル成分や、過酸化物による副生成物が生成する割合を少なくし、目的物の上記式（１）の構造を含む多官能ポリフェニレンエーテルを純度よく生成することができる。

[0057] （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。

[0058] （液液分離工程）

本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物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基礎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。

[0059] (濃縮・乾燥工程)

続いて、本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法においては、液液分離後の上記多官能ポリフェニレンエーテル組成物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。

[0060] 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。

[0061] 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。多官能ポリフェニレンエーテル組成物の乾燥を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。

[0062] 多官能ポリフェニレンエーテル組成物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。

[0063] 本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法は、上述の本実施形態の多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法に限定されることなく、上述の、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。

[0064] <多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物>

本実施形態に係る多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物は、下記式(1)'で表される構造を有するポリフェニレンエーテルを含む。上記変性ポリフェニレンエーテル組成物は、下記式(1)'で表される構造を有する変

性ポリフェニレンエーテル、及び下記式(1)'の構造において少なくとも1つの $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ である変性又は未変性ポリフェニレンエーテルを60mol%以上含み、 ^1H-NMR 測定結果における、下記式(2)'の構造由来のピークの積算値に対する7.6~8.3ppmに現れるピークの積算値の割合が1以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が、500~15000g/molである。

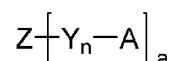
[0065] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物に含まれる下記式(1)'で表される構造を有する変性ポリフェニレンエーテルは、一種であってもよいし、複数種であってもよい。また、本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物は、下記式(1)'の構造において1つ以上の $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であり、かつすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び下記式(1)'の構造においてすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ である未変性ポリフェニレンエーテルを含んでいてもよい。ここで、変性ポリフェニレンエーテルの $(-Y_n-A)$ と、未変性ポリフェニレンエーテルの $(-Y_n-H)$ とにおいて、Y及びnは同じであることが好ましい。

本実施形態の多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物は、さらに、溶媒、重合触媒、界面活性剤等の添加物を含んでいてもよい。本実施形態の多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物は、固体であってよい。

[0066] (変性ポリフェニレンエーテル)

上記変性ポリフェニレンエーテルとしては、下記式(1)'で表される構造であることが好ましい。

[化19]



式(1)'

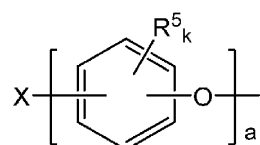
[0067] 式(1)'中、Zに結合するa個の $(-Y_n-A)$ は、それぞれ同じであってもよいし、異なってもよい。Zは下記式(2)'で表されるa価の中

心フェノール部位である。a は 2 ～ 6 の整数である。

[0068] 上記中心フェノール部位とは、多官能ポリフェニレンエーテルを重合する際に反応の起点となる中心骨格を意味し、多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物を 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。多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物から上記中心フェノール部位の構造を同定する具体的方法としては、多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物の質量分析結果から低分子量成分のみを分析し、EI でフラグメントイオンのピークから中心フェノール部位の構造を推定する方法が挙げられる。さらに、多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物の NMR 測定を行い、公知の多官能フェノール化合物の NMR 測定結果と照らし合わせることで中心フェノール部位の構造を推定する方法が挙げられる。この質量分析結果と NMR 測定結果を組み合わせることでより正確に中心フェノール部位の構造を同定することが可能となる。

[0069] 上記変性ポリフェニレンエーテルは、a 価の中心部 X に a 個の部分構造（例えば、R⁵等で置換されていてもよいフェノール）が結合し、a 価の部分構造（即ち、式（2）' で表される中心フェノール部位）に式（1）' の（-Y_n-A）が結合する構造であってよい。

[化20]



式（2）'

（式（2）' 中、a は式（1）' と同様の整数が挙げられ、式（1）' と同じ整数であることが好ましい。式（2）' の中心フェノール部位において、a 個の各部分構造は、同じ構造であってもよいし、異なってもよい。中でも、ガラス転移温度が一層高く、溶媒への長期溶解性に一層優れ、溶媒溶解時の粘度が一層低い変性ポリフェニレンエーテル組成物が得られる観点から、a 個の各部分構造は同じ構造であることが好ましい。）

[0070] 式(2)'中、Xはa個の任意の連結基であり、特に制限されないが、例えば、鎖式炭化水素、環式炭化水素等の炭化水素基；窒素、リン、ケイ素及び酸素から選ばれる、一つ又は複数の原子を含有する炭化水素基；窒素、リン、ケイ素等の原子；若しくはこれらを組み合わせた基；等が挙げられる。Xは単結合を除く連結基であってよい。

Xは、a個の部分構造を互いに連結する連結基であってよい。

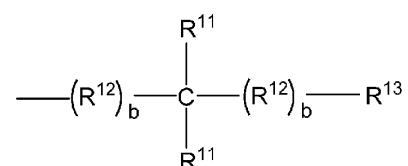
上記Xとしては、単結合又はエステル結合等を介して、R⁵が結合しているベンゼン環に結合するa個のアルキル骨格、単結合又はエステル結合等を介して、R⁵が結合しているベンゼン環に結合するa個のアリール骨格、単結合又はエステル結合等を介して、R⁵が結合しているベンゼン環に結合するa個の複素環骨格、等が挙げられる。

ここで、アルキル骨格としては、特に制限されないが、例えば、炭素数2～6の少なくともa個に分岐した鎖式炭化水素（例えば、鎖式飽和炭化水素）の分岐末端が部分構造のベンゼン環に直接結合する骨格（a個の分岐末端にベンゼン環が結合していればよく、ベンゼン環が結合しない分岐末端があってもよい。）、等が挙げられる。また、アリール骨格としては、特に制限されないが、例えば、ベンゼン環、メシチレン基、又は2-ヒドロキシ-5-メチル-1,3-フェニレン基が、単結合又はアルキル鎖を介して、R⁵が結合しているベンゼン環に結合する骨格等が挙げられる。さらに、複素環骨格としては、特に制限されないが、例えば、トリアジン環が単結合又はアルキル鎖を介して、R⁵が結合しているベンゼン環に結合する骨格等が挙げられる。

[0071] 式(2)'中のR⁵は各々独立に任意の置換基であり、kは各々独立に1～4の整数である。

上記R⁵としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の炭素数1～8の直鎖状アルキル基、下記式(3)'の部分構造を有する基、等が挙げられ、R⁵のうち少なくとも1つは下記式(3)'の部分構造であることが好ましい。

[化21]



式(3)'

上記式(3)'中、

R¹¹は各々独立に置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基であり、R¹²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、

R¹³は水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基又はフェニル基のいずれかを表す。

上記置換基としては、ハロゲン原子等が挙げられる。

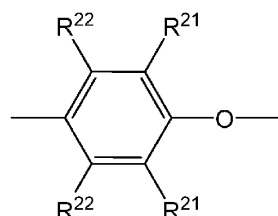
[0072] 上記式(3)'は、好ましくは、2級及び／又は3級炭素を含む基であり、例えばイソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、2,2-ジメチルプロピル基や、これらの末端にフェニル基を有する構造等が挙げられ、より好ましくは、tert-ブチル基である。

[0073] 上記式(2)'のa価の部分構造は、式(2)'の-O-が結合するベンゼン環の炭素原子を1位とし、2位又は6位の一方の炭素原子に式(3)'の部分構造を有するR⁵が結合し、2位又は6位の方の炭素原子に水素原子、メチル基又はエチル基が結合している。2位及び6位の炭素原子に、炭化水素基又は上記式(3)'の部分構造が結合する構造であってもよい。上記式(2)'のベンゼン環は、2位及び6位以外の炭素原子に、中心部X及び酸素原子を介して上記式(1)'の(Y_n-A)が結合してよく、1位に酸素原子を介して上記式(1)'の(Y_n-A)が結合し、4位に中心部Xが結合することが好ましい。

[0074] 上記式(1)'中、Yは各々独立に下記式(4)'の構造を有する2価の連結基（置換基を持つフェノールユニット）であり、nはYの繰り返し数を

表し、各々独立に 0 ～ 200 の整数であり、少なくとも 1 つの n は 1 以上の整数である。

[化22]



式 (4)'

上記式 (4)' 中、 R^{21} 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；ハロゲン原子；を表し、置換されていてもよい炭素数 1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、ビニル基、アリール基、エチニル基、プロパルギル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。上記式 (4)' 中、2 つの R^{21} は、同時に水素原子ではなく、2 つの R^{21} は、一方が上記式 (3)' で表される部分構造、もう一方が水素原子、メチル基又はエチル基のいずれかである組み合わせではない。

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；ハロゲン原子；を表し、水素原子又は置換されていてもよい炭素数 1 ～ 6 の飽和又は不飽和の炭化水素基が好ましく、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

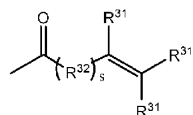
上記置換基としては、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0075] 上記式 (1)' 中、 A は、各々独立に、炭素-炭素 2 重結合及び／又はエポキシ結合を含有する置換基である。

上記 A としては、ガラス転移温度が一層高く、溶媒への長期溶解性に一層優れ、溶媒溶解時の粘度が一層低い変性ポリフェニレンエーテル組成物が得

られる観点から下記式 (5)' で表される置換基が好ましい。

[化23]



式 (5)'

[0076] 上記式 (5)' 中、 R^{31} は、それぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基（例えば、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基）、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基である。 R^{32} は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基（例えば、アルキレン基）である。 s は、0 ～ 5 の整数である。

[0077] R^{31} の炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、2-プロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、1-エチルプロピル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、アミル、シクロペンチル、2, 2-ジメチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、 n -ヘキシル、シクロヘキシル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、3-エチルブチル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチレン、4-メチルペンチレン、1, 1-ジメチルブチレン、2, 2-ジメチルブチレン、3, 3-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、 n -ヘプチル、1-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、5-メチルヘキシル、1-エチルペンチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル、1, 1-ジメチルペンチル、2, 2-ジメチルペンチル、3, 3-ジメチルペンチル、4, 4-ジメチルペンチル、1, 2-ジメチルペンチル、1, 3-ジメチルペンチル、1, 4-ジメチルペンチル、2, 3-ジメチルペンチル、2, 4-ジメチルペンチル、3, 4-ジメチルペンチル、2-メチル-3, 3-ジメチルブチル、1-メチル-3, 3-ジメチルブチル、1, 2, 3-トリメチルブチル、1, 3-ジメチル-2-ペンチル、2-イソプロピルブチル、2-メチルシクロヘキシル、3-メチルシ

クロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、1-シクロヘキシルメチル、2-エチルシクロペンチル、3-エチルシクロペンチル、2, 3-ジメチルシクロペンチル、2, 4-ジメチルシクロペンチル、2-メチルシクロペンチルメチル、2-シクロペンチルエチル、1-シクロペンチルエチル、n-オクチル、2-オクチル、3-オクチル、4-オクチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、6-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、5-エチルヘキシル、1, 1-ジメチルヘキシル、2, 2-ジメチルヘキシル、3, 3-ジメチルヘキシル、4, 4-ジメチルヘキシル、5, 5-ジメチルヘキシル、1, 2-ジメチルヘキシル、1, 3-ジメチルヘキシル、1, 4-ジメチルヘキシル、1, 5-ジメチルヘキシル、2, 3-ジメチルヘキシル、2, 4-ジメチルヘキシル、2, 5-ジメチルヘキシル、1, 1-エチルメチルペンチル、2, 2-エチルメチルペンチル、3, 3-エチルメチルペンチル、4, 4-エチルメチルペンチル、1-エチル-2-メチルペンチル、1-エチル-3-メチルペンチル、1-エチル-4-メチルペンチル、2-エチル-1-メチルペンチル、3-エチル-1-メチルペンチル、4-エチル-1-メチルペンチル、2-エチル-3-メチルペンチル、2-エチル-4-メチルペンチル、3-エチル-2-メチルペンチル、4-エチル-3-メチルペンチル、3-エチル-4-メチルペンチル、4-エチル-3-メチルペンチル、1-(2-メチルプロピル)ブチル、1-(2-メチルプロピル)-2-メチルブチル、1, 1-(2-メチルプロピル)エチル、1, 1-(2-メチルプロピル)エチルプロピル、1, 1-ジエチルプロピル、2, 2-ジエチルプロピル、1, 1-エチルメチル-2, 2-ジメチルプロピル、2, 2-エチルメチル-1, 1-ジメチルプロピル、2-エチル-1, 1-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルシクロヘキシル、2, 3-ジメチルシクロヘキシル、2, 5-ジメチルシクロヘキシル、2, 6-ジメチルシクロヘキシル、3, 5-ジメチルシクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシルメチル、3-メチルシクロヘキシルメチル、4-メチルシク

ロヘキシルメチル、2-エチルシクロヘキシル、3-エチルシクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、2-シクロヘキシルエチル、1-シクロヘキシルエチル、1-シクロヘキシル-2-エチレン、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、ベンジル、2-フェニルエチル等が挙げられ、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、1-エチルプロピル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、アミル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、3-エチルブチル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、n-ヘプチル、1-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、5-メチルヘキシル、1-エチルペンチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル、2-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、n-オクチル、2-オクチル、3-オクチル、4-オクチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、6-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、5-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、ベンジルであり、より好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、1-エチルプロピル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、アミル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-オクチル、3-オクチル、4-オクチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、6-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、5-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、ベンジルであり、さらに好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、アミル、

シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-オクチル、3-オクチル、4-オクチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、6-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、5-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、ベンジルである。

[0078] R^{32} の炭化水素基の具体例としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、1, 2-プロピレン、テトラメチレン、2-メチル-1, 3-トリメチレン、1, 1-ジメチルエチレン、ペンタメチレン、1-エチル-1, 3-プロピレン、1-メチル-1, 4-ブチレン、2-メチル-1, 4-ブチレン、3-メチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン、1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン、1, 1-ジメチル-1, 3-プロピレン、3, 3-ジメチル-1, 3-プロピレン、ヘキサメチレン、1, 2-シクロヘキシル、1, 3-シクロヘキシル、1, 4-シクロヘキシル、1-エチル-1, 4-ブチレン、2-エチル-1, 4-ブチレン、3-エチル-1, 4-ブチレン、1-メチル-1, 5-ペンチレン、2-メチル-1, 5-ペンチレン、3-メチル-1, 5-ペンチレン、4-メチルペンチレン、1, 1-ジメチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン、3, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン、1, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン、1, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン、2, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン、ヘプタメチレン、1-メチル-1, 6-ヘキシル、2-メチル-1, 6-ヘキシル、3-メチル-1, 6-ヘキシル、4-メチル-1, 6-ヘキシル、5-メチル-1, 6-ヘキシル、1-エチル-1, 5-ペンチレン、2-エチル-1, 5-ペンチレン、3-エチル-1, 5-ペンチレン、1, 1-ジメチル-1, 5-ペンチレン、2, 2-ジメチル-1, 5-ペンチレン、3, 3-ジメチル-1, 5-ペンチレン、4, 4-ジメチル-1, 5-ペンチレン、1, 2-ジメチル-1, 5-ペンチレン、1, 3-

ジメチル-1, 5-ペンチレン、1, 4-ジメチル-1, 5-ペンチレン、
2, 3-ジメチル-1, 5-ペンチレン、2, 4-ジメチル-1, 5-ペン
チレン、3, 4-ジメチル-1, 5-ペンチレン、2-メチル-3, 3-ジ
メチル-1, 4-ブチレン、1-メチル-3, 3-ジメチル-1, 4-ブチ
レン、1, 2, 3-トリメチル-1, 4-ブチレン、1, 3-ジメチル-1
, 4-ペンチレン、2-イソプロピル-1, 4-ブチレン、2-メチル-1
, 4-シクロヘキシレン、3-メチル-1, 4-シクロヘキシレン、4-メ
チル-1, 4-シクロヘキシレン、1-シクロヘキシルメチレン、2-エチ
ル-1, 3-シクロペンチレン、3-エチル-1, 3-シクロペンチレン、
2, 3-ジメチル-1, 3-シクロペンチレン、2, 4-ジメチル-1, 3
-シクロペンチレン、2-メチル-1, 3-シクロペンチルメチレン、2-
シクロペンチルエチレン、1-シクロペンチルエチレン、オクタメチレン、
1-メチル-1, 7-ヘプチレン、1-エチル-1, 6-ヘキシレン、1-プロ
ピル-1, 5-ペンチレン、2-メチル-1, 7-ヘプチレン、3-メチル
-1, 7-ヘプチレン、4-メチル-1, 7-ヘプチレン、5-メチル-1
, 7-ヘプチレン、6-メチル-1, 7-ヘプチレン、2-エチル-1, 6
-ヘキシレン、3-エチル-1, 6-ヘキシレン、4-エチル-1, 6-ヘ
キシレン、5-エチル-1, 6-ヘキシレン、1, 1-ジメチル-1, 6-
ヘキシレン、2, 2-ジメチル-1, 6-ヘキシレン、3, 3-ジメチル-
1, 6-ヘキシレン、4, 4-ジメチル-1, 6-ヘキシレン、5, 5-ジ
メチル-1, 6-ヘキシレン、1, 2-ジメチル-1, 6-ヘキシレン、1
, 3-ジメチル-1, 6-ヘキシレン、1, 4-ジメチル-1, 6-ヘキシ
レン、1, 5-ジメチル-1, 6-ヘキシレン、2, 3-ジメチル-1, 6
-ヘキシレン、2, 4-ジメチル-1, 6-ヘキシレン、2, 5-ジメチル
-1, 6-ヘキシレン、1, 1-エチルメチル-1, 5-ペンチレン、2,
2-エチルメチル-1, 5-ペンチレン、3, 3-エチルメチル-1, 5-
ペンチレン、4, 4-エチルメチル-1, 5-ペンチレン、1-エチル-2
-メチル-1, 5-ペンチレン、1-エチル-3-メチル-1, 5-ペンチ

レン、1-エチル-4-メチル-1, 5-ペンチレン、2-エチル-1-メチル-1, 5-ペンチレン、3-エチル-1-メチル-1, 5-ペンチレン、4-エチル-1-メチル-1, 5-ペンチレン、2-エチル-3-メチル-1, 5-ペンチレン、2-エチル-4-メチル-1, 5-ペンチレン、3-エチル-2-メチル-1, 5-ペンチレン、4-エチル-3-メチル-1, 5-ペンチレン、3-エチル-4-メチル-1, 5-ペンチレン、4-エチル-3-メチル-1, 5-ペンチレン、1-(2-メチルプロピル)-1, 4-ブチレン、1-(2-メチルプロピル)-2-メチル-1, 4-ブチレン、1, 1-(2-メチルプロピル)エチレン、1, 1-(2-メチルプロピル)エチル-1, 3-プロピレン、1, 1-ジエチル-1, 3-プロピレン、2, 2-ジエチル-1, 3-プロピレン、1, 1-エチルメチル-2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン、2, 2-エチルメチル-1, 1-ジメチル-1, 3-プロピレン、2-エチル-1, 1-ジメチル-1, 4-ブチレン、2, 3-ジメチル-1, 4-シクロヘキシレン、2, 3-ジメチル-1, 4-シクロヘキシレン、2, 5-ジメチル-1, 4-シクロヘキシレン、2, 6-ジメチル-1, 4-シクロヘキシレン、3, 5-ジメチル-1, 4-シクロヘキシレン、2-メチル-1, 4-シクロヘキシル-1-メチレン、3-メチル-1, 4-シクロヘキシル-1-メチレン、4-メチル-1, 4-シクロヘキシル-1-メチレン、2-エチル-1, 4-シクロヘキシレン、3-エチル-1, 4-シクロヘキシレン、4-エチル-1, 4-シクロヘキシレン、2-シクロヘキシルエチレン、1-シクロヘキシルエチレン、1-シクロヘキシル-2-エチレン、ノニルメチレン、1-メチル-1, 8-オクチレン、デシルメチレン、1-メチル-1, 8-ノニレン、ウンデシルメチレン、ドデシルメチレン、1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、メチレン-1, 4-フェニレン-メチレン、エチレン-1, 4-フェニレン-エチレン等が挙げられ、好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレン、1, 2-プロピレン、テトラメチレン、2-メチル-1, 2-プロピレン、1, 1-ジメチルエチレン、ペンタメチレン、

1-エチル-1, 3-プロピレン、1-メチル-1, 4-ブチレン、2-メチル-1, 4-ブチレン、3-メチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 6-ヘキサメチレン、1, 4-シクロヘキシレン、1-エチル-1, 4-ブチレン、2-エチル-1, 4-ブチレン、3-エチル-1, 4-ブチレン、1-メチル-1, 5-ペンチレン、2-メチル-1, 5-ペンチレン、3-メチル-1, 5-ペンチレン、4-メチル-1, 5-ペンチレン、ヘプタメチレン、1-メチル-1, 6-ヘキシレン、2-メチル-1, 6-ヘキシレン、3-メチル-1, 6-ヘキシレン、4-メチル-1, 6-ヘキシレン、5-メチル-1, 6-ヘキシレン、1-エチル-1, 5-ペンチレン、2-エチル-1, 5-ペンチレン、3-エチル-1, 5-ペンチレン、2-メチル-1, 4-シクロヘキシレン、3-メチル-1, 4-シクロヘキシレン、4-メチル-1, 4-シクロヘキシレン、オクタメチレン、1-メチル-1, 7-ヘプチレン、3-メチル-1, 7-ヘプチレン、4-メチル-1, 7-ヘプチレン、2-メチル-1, 7-ヘプチレン、5-メチル-1, 7-ヘプチレン、6-メチル-1, 7-ヘプチレン、2-エチル-1, 6-ヘキシレン、3-エチル-1, 6-ヘキシレン、4-エチル-1, 6-ヘキシレン、5-エチル-1, 6-ヘキシレン、ノニルメチレン、デシルメチレン、ウンデシルメチレン、ドデシルメチレンであり、より好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレン、1, 2-プロピレン、テトラメチレン、2-メチル-1, 2-プロピレン、1, 1-ジメチルエチレン、ペンタメチレン、1-エチル-1, 3-プロピレン、1-メチル-1, 4-ブチレン、2-メチル-1, 4-ブチレン、3-メチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 6-ヘキサメチレン、1, 4-シクロヘキシレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、1-メチル-1, 7-ヘプチレン、3-メチル-1, 7-ヘプチレン、4-メチル-1, 7-ヘプチレン、2-メチル-1, 7-ヘプチレン、5-メチル-1, 7-ヘプチレン、6-メチル-1, 7-ヘプチレン、2-エチル-1, 6-ヘキシレン、3-

ーエチルー1, 6-ヘキシレン、4-エチルー1, 6-ヘキシレン、5-エチルー1, 6-ヘキシレン、ノニルメチレン、デシルメチレン、ウンデシルメチレン、ドデシルメチレンであり、さらに好ましくは、メチレン、エチレン、トリメチレン、1, 2-プロピレン、テトラメチレン、2-メチルー1, 2-プロピレン、1, 1-ジメチルエチレン、ペンタメチレン、2, 2-ジメチルー1, 3-プロピレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 6-ヘキサメチレン、1, 4-シクロヘキシレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、1-メチルー1, 7-ヘプチレン、3-メチルー1, 7-ヘプチレン、4-メチルー1, 7-ヘプチレン、2-メチルー1, 7-ヘプチレン、5-メチルー1, 7-ヘプチレン、6-メチルー1, 7-ヘプチレン、2-エチルー1, 6-ヘキシレン、3-エチルー1, 6-ヘキシレン、4-エチルー1, 6-ヘキシレン、5-エチルー1, 6-ヘキシレン、ノニルメチレン、デシルメチレン、ウンデシルメチレン、ドデシルメチレンである。

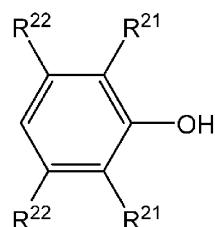
[0079] Aの炭素-炭素2重結合を含有する置換基の具体例としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、p-ビニルフェニル基、p-イソプロペニルフェニル基、m-ビニルフェニル基、m-イソプロペニルフェニル基、o-ビニルフェニル基、o-イソプロペニルフェニル基、p-ビニルベンジル基、p-イソプロペニルベンジル基、m-ビニルベンジル基、m-イソプロペニルベンジル基、o-ビニルベンジル基、o-イソプロペニルベンジル基、p-ビニルフェニルエテニル基、p-ビニルフェニルプロペニル基、p-ビニルフェニルブテニル基、m-ビニルフェニルエテニル基、m-ビニルフェニルプロペニル基、m-ビニルフェニルブテニル基、o-ビニルフェニルエテニル基、o-ビニルフェニルプロペニル基、o-ビニルフェニルブテニル基、メタクリル基、アクリル基、2-エチルアクリル基、2-ヒドロキシメチルアクリル基等が挙げられる。

[0080] Aのエポキシ結合を含有する置換基の具体例としては、グリシジル基等が挙げられる。

[0081] 上記変性ポリフェニレンエーテルは、例えば、下記式(6)'で表される

一価のフェノール化合物と下記式（７）' で表される a 価のフェノール化合物（中心フェノール）とを共重合し、変性反応をして得られる。

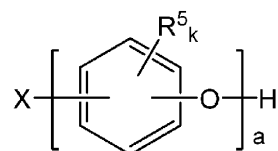
[化24]



式（６）'

（上記式（６）' 中、 R^{21} 、 R^{22} は、上記式（４）' と同様の基が挙げられ、上記式（４）' と同じであることが好ましい。）

[化25]



式（７）'

（上記式（７）' 中、 X 、 R^5 、 a は、上記式（２）' と同様のものが挙げられ、上記式（２）' と同じであることが好ましい。 X に結合する a 個の部分構造は、それぞれ同じであってもよいし異なってもよいが、同じであることが好ましい。）

[0082] 上記式（６）' で表される一価のフェノール化合物としては、例えば、 α -クレゾール、2, 6-ジメチルフェノール、2-エチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2- n -プロピルフェノール、2-エチル-6- n -プロピルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6- n -プロピルフェノール、2-エチル-6-ブロモフェノール、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

ル、2-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ビス- (4-フルオロフェニル) フェノール、2-メチル-6-トリルフェノール、2, 6-ジトリルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、2-メチル-5-エチルフェノール、2-エチル-5-メチルフェノール、2-アリル-5-メチルフェノール、2, 5-ジアリルフェノール、2, 3-ジエチル-6-n-プロピルフェノール、2-メチル-5-クロルフェノール、2-メチル-5-ブromoフェノール、2-メチル-5-イソプロピルフェノール、2-メチル-5-n-プロピルフェノール、2-エチル-5-ブromoフェノール、2-メチル-5-n-ブチルフェノール、2, 5-ジ-n-プロピルフェノール、2-エチル-5-クロルフェノール、2-メチル-5-フェニルフェノール、2, 5-ジフェニルフェノール、2, 5-ビス- (4-フルオロフェニル) フェノール、2-メチル-5-トリルフェノール、2, 5-ジトリルフェノール、2, 6-ジメチル-3-アリルフェノール、2, 3, 6-トリアリルフェノール、2, 3, 6-トリブチルフェノール、2, 6-ジ-n-ブチル-3-メチルフェノール、2, 6-ジメチル-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。

上記一価のフェノール化合物の中でも、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, 6-ジエチルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノールが好ましく、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノールがより好ましい。

なお、上記フェノール化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] 上記一価のフェノール化合物としては、例えば、2, 6-ジメチルフェノールと2, 6-ジエチルフェノールとを組み合わせ使用する方法、2, 6-ジメチルフェノールと2, 6-ジフェニルフェノールとを組み合わせ用

いる方法、2, 3, 6-トリメチルフェノールと2, 5-ジメチルフェノールとを組み合わせる方法、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとを組み合わせる方法等が挙げられる。このとき、組み合わせるフェノール化合物の混合比は任意に選択できる。

また、使用するフェノール化合物には、製造の際の副産物として含まれ得る、少量のm-クレゾール、p-クレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール等が含まれていてもよい。

[0084] 上記式(7)'で表されるようなa価のフェノール化合物は、対応する一価のフェノール化合物と、アルデヒド類(例えば、ホルムアルデヒド等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等)、又はジハロゲン化脂肪族炭化水素との反応や、対応する一価のフェノール化合物同士の反応等により、工業的に有利に製造できる。

[0085] 上記式(7)'で表される多価フェノール化合物の例を以下に列挙する。

4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)、4, 4' - [(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル)メチレン]ビス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)、2, 2' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(3, 5, 6-トリメチルフェノール)、4, 4' - [4-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシリデン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [(2-ヒ

ドロキシフェニル)メチレン]ービス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)、4, 4'ー[1ー[4ー[1ー(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ー1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'ー[1ー[4ー[1ー(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)ー1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エチル]ー4-メチルフェノール、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル]ー4-メチルフェノール、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3, 5, 6-トリメチルフェニル)メチル]ー4-エチルフェノール、2, 4-ビス[(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]ー6-メチルフェノール、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]ー4-メチルフェノール、2, 4-ビス[(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)メチル]ー6-メチルフェノール、2, 4-ビス[(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]ー6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]ー6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル]ー6-シクロヘキシルフェノール、3, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]ー1, 2-ベンゼンジオール、4, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]ー1, 3-ベンゼンジオール、2, 4, 6-トリス[(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]ー1, 3-ベンゼンジオール、2, 4, 6-トリス[(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]ー1, 3-ベンゼンジオール、2, 2'ーメチレンビス[6-[(4/2-ヒドロキシ-2, 5/3, 6-ジメチルフェニル)メチル]ー4-メチルフェノール]、2, 2'ーメチレンビス[6-[(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]ー4-メチルフェノール]、2, 2'ーメチレンビス[6-[(4/2-ヒドロキシ-2, 3, 5/3, 4, 6-トリメチルフェ

ニル) メチル] - 4 - メチルフェノール]、2, 2' - メチレンビス [6 -
 [(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル) メチル] - 4 - メ
 チルフェノール]、4, 4' - メチレンビス [2 - [(2, 4 - ジヒドロキシ
 フェニル) メチル] - 6 - メチルフェノール]、4, 4' - メチレンビス
 [2 - [(2, 4 - ジヒドロキシフェニル) メチル] - 3, 6 - ジメチルフ
 エノール]、4, 4' - メチレンビス [2 - [(2, 4 - ジヒドロキシ - 3
 - メチルフェニル) メチル] - 3, 6 - ジメチルフェノール]、4, 4' -
 メチレンビス [2 - [(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル) メチル] -
 3, 6 - ジメチルフェノール]、6, 6' - メチレンビス [4 - [(4 - ヒ
 ドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) メチル] - 1, 2, 3 - ベンゼント
 リオール]、1, 1 - ビス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチル
 フェニル) ブタン、4, 4' - シクロヘキシリデンビス [2 - シクロヘキシ
 ル - 6 - [(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) メチル] フェノール]
 、4, 4' - シクロヘキシリデンビス [2 - シクロヘキシル - 6 - [(4 -
 ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) メチル] フェノール]、4, 4'
 - シクロヘキシリデンビス [2 - シクロヘキシル - 6 - [(4 - ヒドロキシ
 - 2 - メチル - 5 - シクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール]、4,
 4' - シクロヘキシリデンビス [2 - シクロヘキシル - 6 - [(2, 3, 4
 - トリヒドロキシフェニル) メチル] フェノール]、4, 4' , 4' ' , 4
 ' ' ' - (1, 2 - エタンジイリデン) テトラキス (2, 6 - ジメチルフ
 エノール)、4, 4' , 4' ' , 4' ' ' - (1, 4 - フェニレンジメチリデ
 ン) テトラキス (2, 6 - ジメチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス - (2
 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - ターシャリーブチルフェニル) ブタン等
 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

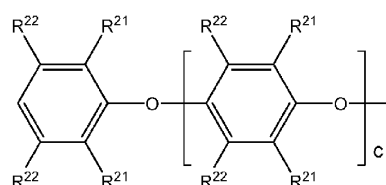
[0086] 多価フェノール化合物におけるフェノール性水酸基の数は2個以上であれ
 ば特に制限はないが、ポリフェニレンエーテル末端が多くなると重合時の分
 子量変化が大きくなる可能性があるため、好ましくは3～6個、より好まし
 くは3～4個である。

- [0087] 特に好ましい多価フェノール化合物は、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2, 3, 6-トリメチルフェノール)、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス (2, 3, 6-トリメチルフェノール)、4, 4', 4'', 4'' - (1, 4-フェニレンジメチリデン) テトラキス (2, 6-ジメチルフェノール)、1, 1, 3-トリス- (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタンである。
- [0088] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物は、下記式 (8)' で表される単官能ポリフェニレンエーテル、下記式 (8)' で表される単官能ポリフェニレンエーテルの末端変性物、下記式 (9)' で表される二官能ポリフェニレンエーテル、下記式 (9)' で表される二官能ポリフェニレンエーテルの末端変性物、上記式 (1)' の構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、上記式 (1)' の構造において1つ以上の $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であり、かつすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び上記式 (1)' の構造においてすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であるポリフェニレンエーテルの合計モル (100mol%) に対して、上記式 (1)' の構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、上記式 (1)' の構造において1つ以上の $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であり、かつすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び上記式 (1)' の構造においてすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であるポリフェニレンエーテルをこれらの化合物の全量として60mol%以上含み、好ましくは70mol%以上、より好ましくは80mol%以上、さらに好ましくは90mol%以上含む。
- [0089] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物は、上記式 (1)' の構造を有する変性ポリフェニレンエーテルを製造する際に発生する副生成物を

含んでいてもよい。

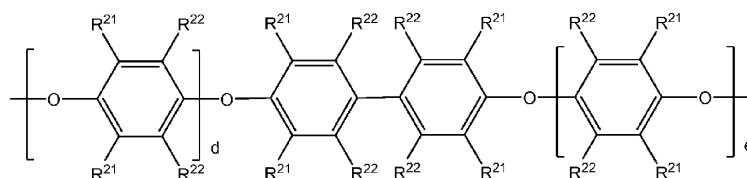
上記副生成物としては、下記式(8)'で表される単官能ポリフェニレンエーテル、下記式(8)'で表される単官能ポリフェニレンエーテルの末端変性物、下記式(9)'で表される中心ビフェニル構造を有する二官能ポリフェニレンエーテル、下記式(9)'で表される二官能ポリフェニレンエーテルの末端変性物、上記式(1)'の構造において1つ以上の(−Y_n−A)が(−Y_n−H)であり、かつすべての(−Y_n−A)が(−Y_n−H)ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び上記式(1)'の構造においてすべての(−Y_n−A)が(−Y_n−H)であるポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

[化26]



式(8)'

[化27]



式(9)'

上記式(8)'、式(9)'中、c、d、eは1～100の任意の整数である。R²¹及びR²²は、上記式(4)'と同様のものが挙げられ、同じであることが好ましい。

[0090] 上記式(8)'で表される単官能ポリフェニレンエーテルは、上記式(6)'の構造を有する一価のフェノール化合物同士の酸化重合により生成する副生成物である。また、上記式(9)'で表される中心ビフェニル構造を有する二官能ポリフェニレンエーテルは、上記式(6)'の構造を有する一価

のフェノール化合物同士がC-Cカップリングして生成されるビフェニル化合物と別の一価のフェノール化合物の酸化重合により生成する副生成物である。本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物には、これらの副生成物が末端変性された副生成物を含んでいてよい。

- [0091] 変性ポリフェニレンエーテル組成物中、上記式(1)'の構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、上記式(1)'の構造において1つ以上の $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であり、かつすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び上記式(1)'の構造においてすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であるポリフェニレンエーテル全量の含有率が60mol%以上であることで、多官能ポリフェニレンエーテル成分に比べ副生成物(例えば、上記式(8)'、(9)'で表される構造を有する副生成物)が少なく、変性ポリフェニレンエーテル組成物としての特性、特に溶媒への長期溶解性と、溶媒溶解時の低粘度が達成される。
- [0092] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物において、上記式(1)'の構造を有する多官能変性ポリフェニレンエーテルの原料となる多官能ポリフェニレンエーテルは、単官能ポリフェニレンエーテルを酸化剤の存在下で多価フェノール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Cooperらの米国特許第3496236号明細書、及びLiskaらの米国特許第5880221号明細書に記載されている。
- [0093] しかしながら、再分配反応を用いて多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物を生成する場合、反応開始剤と酸化剤として過酸化物を用いることが多いが、この過酸化物は反応性が高く様々な形態の副生成物を生成する。その副生成物の代表的な一例としては、生成するポリフェニレンエーテルへの過酸化物付加体である。また、目的物である多官能ポリフェニレンエーテルだけではなく、原料である単官能ポリフェニレンエーテル、多価フェノールにも過酸化物が付加した副生成物が生成するので、目的物である上記式(1)'の構造を有する多官能変性ポリフェニレンエーテル等の純度が低下してし

まう。

[0094] 過酸化物が付加した副生成物の有無は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により判断することができる。 $^1\text{H-NMR}$ 測定において、過酸化物由来のピークは広い範囲で現れるが、フェノール原料やポリフェニレンエーテル組成物由来のピークと重ならない領域としては7.6～8.3 ppmである。

[0095] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果において上記式(1)'の構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、上記式(1)'の構造において1つ以上の $(-\text{Y}_n-\text{A})$ が $(-\text{Y}_n-\text{H})$ であり、かつすべての $(-\text{Y}_n-\text{A})$ が $(-\text{Y}_n-\text{H})$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び上記式(1)'の構造においてすべての $(-\text{Y}_n-\text{A})$ が $(-\text{Y}_n-\text{H})$ であるポリフェニレンエーテルに含まれる、上記式(2)'で表される中心フェノール部位由来のピークの積算値に対する、上記7.6～8.3 ppmの領域に現れる過酸化物由来のピークの積算値の割合が、1以下であり、0.8以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましい。上記中心フェノール部位由来ピークの積算値に対して、過酸化物由来ピークの積算値が1以下であることは、変性ポリフェニレンエーテル組成物中に副生成物の過酸化物付加体が含まれておらず、目的物の多官能変性ポリフェニレンエーテル等の純度が高いことを意味する。その結果、変性ポリフェニレンエーテル組成物のガラス転移温度(T_g)を高くすることができる。

上記割合は、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。

[0096] 本実施形態における変性ポリフェニレンエーテル組成物の数平均分子量(M_n)は、500～15000 g/molであり、好ましくは1000～10000 g/molであり、より好ましくは2000～8000 g/molである。数平均分子量(M_n)が上記範囲内であることにより、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がより向上し、基板材料適用時の加工性を確保することができる。

数平均分子量は、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。

。

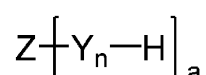
- [0097] 本実施形態における多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物に含まれるA置換基の数は特に制限されない。その中でも、組成物中に700～3000 $\mu\text{mol/g}$ のA置換基数を含むことが好ましく、より好ましくは700～2000 $\mu\text{mol/g}$ を含む。組成物中のA置換基数が700 $\mu\text{mol/g}$ 以上であることで、硬化させる際に、架橋密度を高くすることができ、高いガラス転移温度を有し、誘電特性に優れた硬化物を得られる傾向にある。組成物中のA置換基数が3000 $\mu\text{mol/g}$ 以下であることで、変性ポリフェニレンエーテル組成物を溶媒に溶かしたワニスの粘度を低くでき、基板材料適用時に加工性が良好となる傾向にある。
- [0098] A置換基数の評価方法は、官能基の種類に応じて滴定法、分光法、定量NMR法等、公知の方法を用いることができる。例えば定量NMR法では、 ^1H -NMRを用いる場合は構造既知の標準試料と多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物を共存させて測定する。重量既知の多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物と標準試料を重水素化溶媒に溶解させて ^1H -NMRを測定し、A由来のピークと標準試料のピークの積分値の比、多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物の重量、標準試料の重量、及び標準試料の分子量から計算により求めることができる。標準試料は重水素化溶媒に溶解し、多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物と反応せず、かつ ^1H -NMRにおけるピークが多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物由来のピークと干渉しないものであれば特に制限されない。
- [0099] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテル組成物の液粘度は、35 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であることが好ましく、より好ましくは30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは28 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。
- 上記液粘度は、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。
- [0100] 本実施形態における多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物は、基板材料を製造するときワニスに用いる溶剤を乾燥する温度、及びワニス組成物を熱硬化するときに加える温度以上であることが好ましいことから、ガラス転移温度は120℃以上であることが好ましく、140℃以上であることがよ

り好ましい。

[0101] <多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法>

本実施形態の多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法は、例えば、重合法により下記式(1)'''で表される、分子末端が水酸基である多官能ポリフェニレンエーテル組成物（以下、未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物ともいう）を合成し、その末端に式(1)'''におけるA置換基を導入する、すなわち変性することにより製造することができる。

[化28]



式(1)'''

（式(1)'''中、Z、Y_n、aは式(1)'''と同様のものが挙げられ、同じであることが好ましい。）

[0102] （重合工程）

ここで、未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法では、重合工程において、重合溶剤として未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物の良溶剤である芳香族系溶剤を用いることが好ましい。

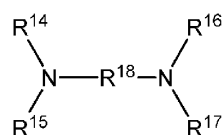
ここで、未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物の良溶剤とは、多官能ポリフェニレンエーテルを溶解させることができる溶剤であり、このような溶剤を例示すると、ベンゼン、トルエン、キシレン（o-、m-、p-の各異性体を含む）、エチルベンゼン、スチレン等の芳香族炭化水素やクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼンのようなニトロ化合物；等が挙げられる。

[0103] 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。

[0104] 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一般式(10)'で表されるジアミン化合物を含む触媒である。

[0105] [化29]



式(10)'

式(10)'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。

[0106] 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良い。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。

[0107] 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良い。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。

これらの化合物の使用量は、特に限定されないが、銅原子のモル量に対してハロゲン原子として2倍以上20倍以下が好ましく、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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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良い。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。

[0111] 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。

[0112] 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、更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。

[0113] 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高分子量成分が生成する恐れがあるので、0～60℃、好ましくは10～50℃の範囲である。

[0114] 本実施形態の未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法では、ポリフェニレンエーテル重合時において、溶液状態で重合すること（本明細書中、「溶液重合」とも称する）が好ましい。溶液重合により製造することにより、かさ高い構造を有している中心フェノールを用いた場合においても、未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物の製造時に上記式（1）'の構造を含まないポリフェニレンエーテル成分や、過酸化物による副生成物が生成する割合を少なくし、目的物の上記式（1）'の構造を含む多官能変性ポリフェニレンエーテル等を純度よく生成することができる。

[0115] （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。

[0116] （液液分離工程）

本実施形態の未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物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基礎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。

[0117] （濃縮・乾燥工程）

続いて、本実施形態の多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法においては、液液分離後の上記未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物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。なお、続いて変性反応（未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物の末端に式（1）'における置換基Aを導入する反応）を行う場合はこの工程を省略してもよい。

[0118] 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。

[0119] 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。多官能ポリフェニレンエーテル組成物の乾燥を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。

[0120] 未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物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。

[0121] [変性反応工程]

Aの置換基（例えば、上記式（5）'の官能基）を得られた未変性ポリフェニレンエーテルの末端へ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末端の水酸基と、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出来る。たとえば、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、等があげられる。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かまわない。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かまわない。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かまわない。反応後は、アミン塩等の副生物等を除くために、水、酸性、もしくはアルカリ性の水溶液で洗浄してもかまわないし、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かまわない。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かまわない。

- [0122] 本実施形態の多官能変性ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法は、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組成物の製造方法に限定されることなく、上述の、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。

実施例

- [0123] (多官能ポリフェニレンエーテル組成物の実施例)

以下、実施例に基づいて本実施形態を更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。

- [0124] 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。

- [0125] (1) 式(1)の構造を有するポリフェニレンエーテル(主成分ポリフェニレンエーテル)の存在割合

(1-1)

実施例1～2及び比較例1～3で得られたポリフェニレンエーテル組成物、及び原料として用いる多価フェノールを重クロロホルムに溶解し、テトラメチルシランを内部標準として用い、 $^1\text{H-NMR}$ 測定(JEOL製500MHz)を行った。

(1-2)

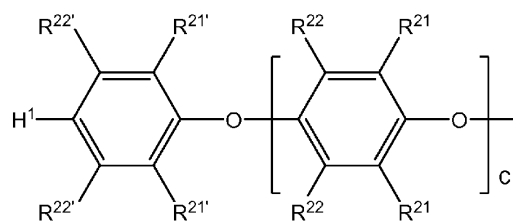
中心フェノール部位に起因するピーク位置より、生成物に含まれる多価フェノールのピークを同定した。

(1-3)

式(2)で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノールユニット、及び式(10)で表される副生成物に特有の末端フェノキシユニット、また式(11)で表される副生成物に特有のジフェニルユニットを、得ら

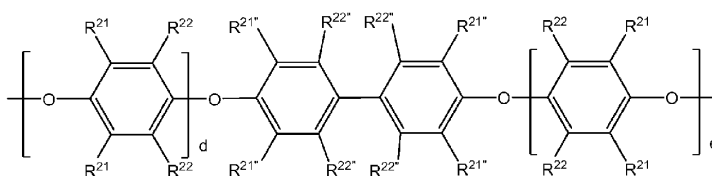
れたNMRスペクトル中のピークにそれぞれ帰属させ、各種ポリフェニレンエーテルの存在割合を下記数式（１２）に従い定量した。

[化30]



式（１０）

[化31]



式（１１）

上記式（１０）、式（１１）中、 c 、 d 、 e は１～１００の任意の整数である。

[数1]

$$\text{主成分ポリフェニレンエーテルの存在比率 (mol\%)} = \frac{\frac{E}{F}}{\frac{C}{3} + \frac{D}{4} + \frac{E}{F}} \times 100$$

数式（１２）

C ：式（１０）で表される副生成物に特有の末端フェノキシユニットの H^1 、 $R^{22'}$ 部位に起因するピーク面積の積算値

D ：式（１１）で表される副生成物に特有の中心フェノール内部の $R^{22''}$ 部位に起因するピーク面積の積算値

E ：式（２）で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノール部位に起因するピーク面積の積算値

F ：積分値 E を求めたピークに該当する式（２）で表される中心フェノール部位由来のプロトン数

なお、実施例及び比較例に用いられる式(2)で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノール部位に起因するピークや式(10)で表される副生成物末端フェノールの H^1 、 $R^{22'}$ に起因するピーク、式(11)で表される副生成物の中心フェノール内部の $R^{22''}$ に起因するピークは次のような領域に現れる。

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(1H) : 2.8~3.2 ppm

1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(1H) : 4.0~4.3 ppm

2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(4H) : 6.95~7.0 ppm

式(10)で表される副生成物末端フェノキシユニット(3H) : 7.05~7.1 ppm

式(11)で表される副生成物のジフェニル(4H) : 7.34~7.4 ppm

[0126] (2) 式(2)の構造由来のピークの積算値に対する、7.6~8.3 ppmに現れるピークの積算値の割合(過酸化物ピークの存在割合)

式(2)で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノール部位に起因するピーク面積の積算値をEとし、7.6~8.3 ppmの領域に現れる過酸化物由来の不純物ピーク面積の積算値Gを計算し、下記数式(13)に代入することで不純物ピークの存在割合を解析した。

[数2]

$$\text{過酸化物ピークの存在比率} = \frac{G}{E}$$

数式(13)

[0127] (3) 数平均分子量(Mn)

測定装置として、昭和電工(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィーSystem 21を用い、標準ポリスチレンとエチルベンゼンにより検

量線を作成し、この検量線を利用して、得られたポリフェニレンエーテル組成物の数平均分子量 (M_n) の測定を行った。

標準ポリスチレンとしては、分子量が、3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550のものをを用いた。

カラムは、昭和電工（株）製K-805Lを2本直列につないだものを使用した。溶剤は、クロロホルムを使用し、溶剤の流量は1.0 mL/分、カラムの温度は40℃として測定した。測定用試料としては、ポリフェニレンエーテル組成物の1 g/Lクロロホルム溶液を作製して用いた。検出部のUVの波長は、標準ポリスチレンの場合は254 nm、ポリフェニレンエーテルの場合は283 nmとした。

上記測定データに基づきGPCにより得られた分子量分布を示す曲線に基づくピーク面積の割合から数平均分子量 (M_n) (g/mol) 算出した。

[0128] (4) ガラス転移温度 (T_g)

ポリフェニレンエーテル組成物のガラス転移温度は、示差走査熱量計DSC (PerkinElmer製-Pyris1) を用いて測定した。窒素雰囲気中、毎分20℃の昇温速度で室温から200℃まで加熱後、50℃まで毎分20℃で降温し、その後、毎分20℃の昇温速度でガラス転移温度を測定した。

[0129] (5) 組成物中に含まれるOH末端数

ポリフェニレンエーテル組成物を5.0 mg秤量した。そして、この秤量したポリフェニレンエーテル組成物を、25 mLの塩化メチレンに溶解させた。調製した溶液2.0 mLに対して、2質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH) のエタノール溶液を150 μL 添加した後、UV分光光度計 (日立製作所: U-3210型) を用いて、318 nmの吸光度 (Abs) を測定した (セル長1 cmの吸光度測定用セルを使用)。そして、その測定結果に基づき、吸光度から得られる擬似分子量を、下記数式 (9) により求めた。

吸光度から得られる擬似分子量 (g/mol) = $[(\epsilon \times 5) / (25 \times \text{Abs})]$

数式 (9)

ここで、 ϵ は、吸光係数を示し、 $4700 \text{ L}/\text{mol} \cdot \text{cm}$ である。

また、上記擬似分子量の逆数に 106 をかけることでポリフェニレンエーテル組成物 1 g 当たりの OH 末端数 ($\mu\text{mol}/\text{g}$) を計算した。

[0130] (6) メチルエチルケトンに対する溶解性 (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組成物を 2 g とメチルエチルケトン 3 g を秤量した。攪拌子とマグネチックスターラーを用い 1 時間攪拌し溶液が透明になるまで完全に溶解させることで $40 \text{ wt}\%$ のメチルエチルケトン溶液を調製した。この溶液を 25°C で 7 日間放置し、透明性を保っている場合は「○」(良好)、溶液中に濁りが発生した場合は「×」(不良)と判定した。

[0131] (7) ポリフェニレンエーテル組成物のトルエン溶液の粘度 (液粘度)

ポリフェニレンエーテル組成物を 2 g とトルエン 3 g を秤量した。攪拌子とマグネチックスターラーを用い 1 時間攪拌し溶液が透明になるまで完全に溶解させることで $40 \text{ wt}\%$ のトルエン溶液を調製した。この溶液を、B 型粘度計を用い 25°C 、 30 rpm の条件で液粘度を測定した。

[0132] 以下、各実施例及び比較例のポリフェニレンエーテル組成物の製造方法を説明する。

[0133] (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 1.5 リットルのジャケット付き反応器に、予め調整した 0.1026 g の酸化第一銅及び 0.7712 g の 47% 臭化水素の混合物と、 0.2471 g の N 、 N' -ジ- t -ブチルエチレンジアミン、 3.6407 g のジメチル- n -ブチルアミン、 1.1962 g のジ- n -ブチルアミン、 894.04 g のトルエン、 73.72 g の $2,6$ -ジメチルフェノール、 26.28 g の 1 ,

1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(ADEKA製:AO-30)を入れた。次いで激しく攪拌しながら反応器へ1.05L/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160分後、空気の通気をやめ、この重合混合物に1.1021g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100gの水溶液として添加し、70℃に温めた。70℃にて2時間保温し触媒抽出と副生したジフェノキノン除去処理を行った後、混合液をシャープレス社製遠心分離機に移し、ポリフェニレンエーテル組成物溶液(有機相)と、触媒金属を移した水性相とに分離した。得られたポリフェニレンエーテル組成物溶液をジャケット付き濃縮槽に移し、ポリフェニレンエーテル組成物溶液中の固形分が55質量%になるまでトルエンを留去させて濃縮した。次いで、230℃に設定したオイルバスとロータリーエバポレーターを用いて更にトルエンを留去し、固形分を乾固させてポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られたポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表1に示す。

[0134] (実施例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0.1081gの酸化第一銅及び0.8126gの47%臭化水素の混合物と、0.2603gのN,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、3.8360gのジメチル-n-ブチルアミン、1.2604gのジ-n-ブチルアミン、893.72gのトルエン、76.33gの2,6-ジメチルフェノール、23.67gの1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(ADEKA製:AO-40)を入れた。次いで激しく攪拌しながら反応器へ1.05L/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160分後、空気の通気をやめ、この重合混合物に1.1612g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100gの水溶液として添加し、70℃に温めた。70℃にて2時間保温し触媒抽出と副生したジフェノキノン除去処理を行った後、混合液をシャープレス社製遠心分離機に移し、ポリフェニレンエーテル組成物溶液（有機相）と、触媒金属を移した水性相とに分離した。得られたポリフェニレンエーテル組成物溶液をジャケット付き濃縮槽に移し、ポリフェニレンエーテル組成物溶液中の固形分が55質量%になるまでトルエンを留去させて濃縮した。次いで、230℃に設定したオイルバスとロータリーエバポレーターを用いて更にトルエンを留去し、固形分を乾固させてポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られたポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表1に示す。

[0135]（比較例1）

500mLの3つ口フラスコに、3方コックをつけた、ジムロート、等圧滴下ロートを設置した。フラスコ内を窒素に置換した後、原料ポリフェニレンエーテルとしてS202A 100g、トルエン200g、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン（ADEKA製：AO-30）12.8gを加えた。フラスコに温度計を設置し、マグネチックスターラーにて攪拌しながら、オイルバスにてフラスコを90℃に加熱し、原料ポリフェニレンエーテルを溶解させた。開始剤として、ベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルm-メチルベンゾイルペルオキシド、m-トルイルペルオキシドの混合物の40%メタキシレン溶液（日本油脂製：ナイパーBMT）の37.5gをトルエン87.5gに希釈し、等圧滴下ロートに仕込んだ。フラスコ内の温度を80℃まで降温させたのち、開始剤溶液を、フラスコ内へ滴下開始し、反応を開始した。開始剤を2時間かけて滴下し、滴下後、再び90℃に昇温し、4時間攪拌を継続した。反応後、ポリマー溶液をメタノール中に滴下し、再沈させた後、溶液と濾別し、ポリマーを回収した。その後、これを真空中100℃で3時間乾燥させた。得ら

れたポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表1に示す。

[0136] (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1.5Lのジャケット付き反応器に、0.04gの塩化第二銅2水和物、0.19gの35%塩酸、1.70gのN, N, N', N' -テトラメチルプロパンジアミン、718.0gのメタノール、21.0gの2, 6-ジメチルフェノール、59.0gの1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(ADEKA製: AO-30)を入れた。次いで激しく攪拌しながら反応器へ1.05L/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120分後、酸素含有ガスの通気をやめ、この重合混合物に0.23g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、60℃で2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組成物(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組成物を得た。次いで120℃で1時間、真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られたポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表1に示す。

[0137] (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0.1590gの酸化第一銅及び2.2854gの47%臭化水素の混合物と、0.4891gのN, N' -ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、7.1809gのジメチル-n-ブチルアミン、3.3629gのジ-n-ブチルアミン、666.52gのトルエン、265.6gの2, 6-ジメチルフェノール、54.40gの2,

2-ビス(3, 5-ジメチル-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2.19 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160分後、空気の通気をやめ、この重合混合物に1.0053 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100 gの水溶液として添加し、70℃に温めた。70℃にて2時間保温し触媒抽出と副生したジフェノキノン除去処理を行った後、混合液をシャープレス社製遠心分離機に移し、ポリフェニレンエーテル組成物溶液(有機相)と、触媒金属を移した水性相とに分離した。得られたポリフェニレンエーテル組成物溶液をジャケット付き濃縮槽に移し、ポリフェニレンエーテル組成物溶液中の固形分が55質量%になるまでトルエンを留去させて濃縮した。次いで、230℃に設定したオイルバスとロータリーエバポレーターを用いて更にトルエンを留去し、固形分を乾固させてポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られたポリフェニレンエーテル組成物中の主成分は2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを中心フェノールとして2, 6-ジメチルフェノールが結合した重合体であり、式(7)で表される単官能ポリフェニレンエーテル、式(8)で表される二官能ポリフェニレンエーテル、及び2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを中心フェノールとして2, 6-ジメチルフェノールが結合した重合体の合計モルに対する、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを中心フェノールとして2, 6-ジメチルフェノールが結合した重合体のモル割合は、93 mol%であった。また、得られたポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表1に示す。

[0138]

[表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
式(1)の構造を有するポリフェニレンエーテルの存在割合	mol%	91	88	70	49	-
過酸化ピークの存在割合	-	0	0	11.7	0	0
数平均分子量	g/mol	1644	1629	1917	1657	1582
T _g	°C	164	141	105	141	140
OH末端数	μmol/g	1280	1020	750	880	1030
MEK 溶解性	-	○	○	×	×	○
液粘度	mPa・s	20	23	29	28	42

[0139] 表1に示す通り、実施例1、2では、主成分ポリフェニレンエーテルの存在割合が60mol%以上を示し、過酸化ピークの存在割合も低いポリフェニレンエーテル組成物を得ることができた。さらに、実施例1～2によるポリフェニレンエーテル組成物は140℃以上の高いT_gを有しメチルエチルケトンへの長期溶解性にも優れ、同水準の数平均分子量におけるトルエン溶液の液粘度が低いので、基板材料適用時の加工性にも優れていることが判明した。

一方、比較例1によるポリフェニレンエーテル組成物は主成分ポリフェニレンエーテルの存在割合は60mol%以上を示し、トルエン溶液の液粘度は低かったが、過酸化由来の不純物ピークが多く、メチルエチルケトンへの長期溶解性が確保できず、かつ低いT_gを示しており、基板材料への適用が困難と考えられる。

比較例2によるポリフェニレンエーテル組成物は不純物ピークが存在せず、高いT_gを示したものの、主成分ポリフェニレンエーテルの存在割合が低く、メチルエチルケトンへの長期溶解性が確保できないことから基板材料への適用は困難と考えられる。

また、比較例3によるポリフェニレンエーテル組成物は、主成分ポリフェニレンエーテルの存在割合、不純物ピークの存在有無、OH末端数、T_g、メチルエチルケトンへの長期溶解性に関しては優れた物性を示したものの、数平均分子量に対するトルエン溶液の液粘度が高く、各実施例に比較して基板材料適用時に加工性が劣ると考えられる。

[0140] (変性ポリフェニレンエーテル組成物の実施例)

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。

[0141] (1) ポリフェニレンエーテル (式 (1)') の構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、式 (1)') の構造において1つ以上の $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であり、かつすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び式 (1)') の構造においてすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であるポリフェニレンエーテル (主成分ポリフェニレンエーテル) の存在割合

(1-1)

実施例及び比較例で得られた変性ポリフェニレンエーテル組成物、及び原料として用いる多価フェノールを重クロロホルムに溶解し、テトラメチルシランを内部標準として用い、 ^1H-NMR 測定 (J E O L 製 500 MHz) を行った。

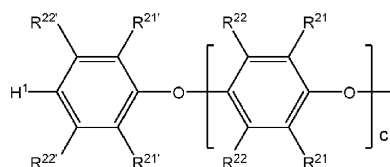
(1-2)

中心フェノール部位に起因するピーク位置より、生成物に含まれる多価フェノールのピークを同定した。

(1-3)

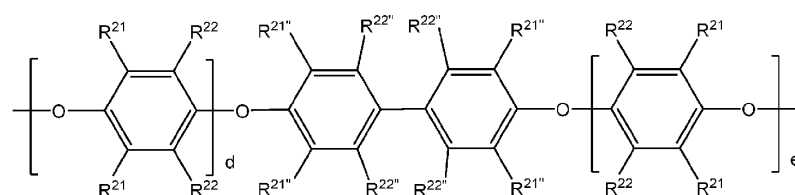
式 (2)' で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノールユニット、及び式 (11)' で表される副生成物に特有の末端フェノキシユニット、また式 (12)' で表される副生成物に特有のジフェニルユニットを、得られた NMR スペクトル中のピークにそれぞれ帰属させ、各種ポリフェニレンエーテルの存在割合を下記数式 (13)' に従い定量した。

[化32]



式 (11)'

[化33]



式(12)'

上記式(11)'及び式(12)'中、c、d、eは1～100の任意の整数である。

[数3]

$$\text{主成分ポリフェニレンエーテルの存在比率 (mol\%)} = \frac{\frac{E}{F}}{\frac{C}{3} + \frac{D}{4} + \frac{E}{F}} \times 100$$

数式(13)'

C：式(11)'で表される副生成物に特有の末端フェノキシユニットのH¹、R^{22'}に起因するピーク面積の積算値

D：式(12)'で表される副生成物に特有の中心フェノール内部のR^{22''}に起因するピーク面積の積算値

E：式(2)'で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノール部位に起因するピーク面積の積算値

F：積分値Eを求めたピークに該当する式(2)'で表される中心フェノール部位由来のプロトン数

なお、実施例及び比較例に用いられる式(2)'で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノール部位に起因するピークや式(11)'で表される副生成物末端フェノールのH¹、R^{22'}に起因するピーク、式(12)'で表される副生成物の中心フェノール内部のR^{22''}に起因するピークは次のような領域に現れる。

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(1H)：2.8～3.2 ppm

1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)

ブタン (1 H) : 4. 0 ~ 4. 3 p p m

2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (4 H) : 6. 95 ~ 7. 0 p p m

式 (11)' で表される副生成物末端フェノキシユニット (3 H) : 7. 05 ~ 7. 1 p p m

式 (12)' で表される副生成物のジフェニル (4 H) : 7. 34 ~ 7. 4 p p m

[0142] (2) 式 (2)' の構造由来のピークの積算値に対する、7. 6 ~ 8. 3 p p m に現れるピークの積算値の割合 (過酸化物ピークの存在割合)

式 (2)' で表される主成分ポリフェニレンエーテルの中心フェノール部位に起因するピーク面積の積算値を E とし、7. 6 ~ 8. 3 p p m の領域に現れる過酸化物由来の不純物ピーク (過酸化物ピーク) 面積の積算値 G を計算し、下記数式 (14)' に代入することで過酸化物ピークの存在割合を解析した。

[数4]

$$\text{不純物ピークの存在比率} = \frac{G}{E}$$

数式 (14)'

[0143] (3) 数平均分子量 (Mn)

測定装置として、昭和電工 (株) 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー System 21 を用い、標準ポリスチレンとエチルベンゼンにより検量線を作成し、この検量線を利用して、得られた変性ポリフェニレンエーテル組成物の数平均分子量 (Mn) の測定を行った。

標準ポリスチレンとしては、分子量が、3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550 のものを用いた。

カラムは、昭和電工 (株) 製 K-805 L を 2 本直列につないだものを使用した。溶剤は、クロロホルムを使用し、溶剤の流量は 1. 0 mL / 分、カ

ラムの温度は40℃として測定した。測定用試料としては、変性ポリフェニレンエーテル組成物の1g/Lクロロホルム溶液を作製して用いた。検出部のUVの波長は、標準ポリスチレンの場合は254nm、ポリフェニレンエーテルの場合は283nmとした。

上記測定データに基づきGPCにより得られた分子量分布を示す曲線に基づくピーク面積の割合から数平均分子量(Mn)(g/mol)算出した。

[0144] (4) ガラス転移温度(Tg)

変性ポリフェニレンエーテル組成物のガラス転移温度は、示差走査熱量計DSC(PerkinElmer製-Pyris1)を用いて測定した。窒素雰囲気中、毎分20℃の昇温速度で室温から200℃まで加熱後、50℃まで毎分20℃で降温し、その後、毎分20℃の昇温速度でガラス転移温度を測定した。

[0145] (5) 組成物に含まれるA置換基数

変性ポリフェニレンエーテル組成物及び内部標準試料として1, 3, 5-トリメトキシベンゼン標準品(富士フィルム和光純薬株式会社製、分子量168.19)を規定量採り、トリメチルシラン入り重クロロホルムに溶解させ、¹H-NMR測定(JEOL製500MHz)を行った。

次いで、1, 3, 5-トリメトキシベンゼンのメトキシ基由来のプロトンのピーク(3.7~3.8ppm:9H)の積分値、及びメタクリル基のC=C結合末端のプロトンのうち高磁場側に現れるピーク(5.5~5.9ppm:1H)の積分値を求め、これらの積分値と、測定に用いたポリフェニレンエーテル組成物と1, 3, 5-トリメトキシベンゼンの重量から変性ポリフェニレンエーテル組成物1g当たりのメタクリル基数(単位μmol/g)を算出した。

[0146] (6) メチルエチルケトンに対する溶解性(MEK溶解性)

ガラス製の透明スクリー管に変性ポリフェニレンエーテル組成物を2gとメチルエチルケトン3gを秤量した。攪拌子とマグネチックスターラーを用い1時間攪拌し溶液が透明になるまで完全に溶解させることで40wt%

のメチルエチルケトン溶液を調製した。この溶液を25℃で7日間放置し、透明性を保っている場合は「○」（良好）、溶液中に濁りが発生した場合は「×」（不良）と判定した。

[0147] （7）変性ポリフェニレンエーテル組成物のトルエン溶液の粘度（液粘度）

変性ポリフェニレンエーテル組成物を2gとトルエン3gを秤量した。攪拌子とマグネチックスターラーを用い1時間攪拌し溶液が透明になるまで完全に溶解させることで40wt%のトルエン溶液を調製した。この溶液を、B型粘度計を用い25℃、30rpmの条件で液粘度を測定した。

[0148] 以下、各製造例、製造比較例の未変性ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法、及び各実施例及び比較例の変性ポリフェニレンエーテル組成物の製造方法を説明する。

[0149] （製造例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1.5リットルのジャケット付き反応器に、予め調整した0.1026gの酸化第一銅及び0.7712gの47%臭化水素の混合物と、0.2471gのN,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、3.6407gのジメチル-n-ブチルアミン、1.1962gのジ-n-ブチルアミン、894.04gのトルエン、73.72gの2,6-ジメチルフェノール、26.28gの1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン（ADEKA製：AO-30）を入れた。次いで激しく攪拌しながら反応器へ1.05L/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160分後、空気の通気をやめ、この重合混合物に1.1021g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100gの水溶液として添加し、70℃に温めた。70℃にて2時間保温し触媒抽出と副生したジフェノキノン除去処理を行った後、混合液をシャープレス社製遠心分離機に移し、未変性ポリフェニレンエー

テル組成物溶液（有機相）と、触媒金属を移した水性相とに分離した。得られた未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液をジャケット付き濃縮槽に移し、未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液中の固形分が55質量%になるまでトルエンを留去させて濃縮した。次いで、230℃に設定したオイルバスとロータリーエバポレーターを用いて更にトルエンを留去し、固形分を乾固させて未変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。

[0150]（製造例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0.1081gの酸化第一銅及び0.8126gの47%臭化水素の混合物と、0.2603gのN,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、3.8360gのジメチル-n-ブチルアミン、1.2604gのジ-n-ブチルアミン、893.72gのトルエン、76.33gの2,6-ジメチルフェノール、23.67gの1,1-ビス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン（ADEKA製：AO-40）を入れた。次いで激しく攪拌しながら反応器へ1.05L/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160分後、空気の通気をやめ、この重合混合物に1.1612g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100gの水溶液として添加し、70℃に温めた。70℃にて2時間保温し触媒抽出と副生したジフェノキノン除去処理を行った後、混合液をシャープレス社製遠心分離機に移し、未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液（有機相）と、触媒金属を移した水性相とに分離した。得られた未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液をジャケット付き濃縮槽に移し、未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液中の固形分が55質量%になるまでトルエンを留去させて濃縮した。次いで、230℃に設定したオイルバスとロータリーエバポレーターを用いて更にトルエンを留去し、固形分を乾固さ

せて未変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。

[0151] (製造比較例1)

500 mLの3つ口フラスコに、3方コックをつけた、ジムロート、等圧滴下ロートを設置した。フラスコ内を窒素に置換した後、原料ポリフェニレンエーテルとしてS202A 100 g、トルエン200 g、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(ADEKA製: AO-30) 12.8 gを加えた。フラスコに温度計を設置し、マグネチックスターラーにて攪拌しながら、オイルバスにてフラスコを90℃に加熱し、原料ポリフェニレンエーテルを溶解させた。開始剤として、ベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルm-メチルベンゾイルペルオキシド、m-トルイルペルオキシドの混合物の40%メタキシレン溶液(日本油脂製: ナイパーBMT)の37.5 gをトルエン87.5 gに希釈し、等圧滴下ロートに仕込んだ。フラスコ内の温度を80℃まで降温させたのち、開始剤溶液を、フラスコ内へ滴下開始し、反応を開始した。開始剤を2時間かけて滴下し、滴下後、再び90℃に昇温し、4時間攪拌を継続した。反応後、ポリマー溶液をメタノール中に滴下し、再沈させた後、溶液と濾別し、ポリマーを回収した。その後、これを真空下100℃で3時間乾燥させ、未変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。

[0152] (製造比較例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1.5 Lのジャケット付き反応器に、0.04 gの塩化第二銅2水和物、0.19 gの35%塩酸、1.70 gのN, N, N', N'-テトラメチルプロパンジアミン、718.0 gのメタノール、21.0 gの2, 6-ジメチルフェノール、59.0 gの1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(ADEKA製: AO-30)を入れた。次いで激しく攪拌しながら反応器へ1.05 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120分後、酸素含有ガスの通気をやめ、この重合混合物に0.23g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、60℃で2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、洗浄される未変性ポリフェニレンエーテル組成物（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、湿潤未変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。次いで120℃で1時間真空乾燥し、未変性多官能ポリフェニレンエーテル組成物を得た。

[0153]（製造比較例3）

反応器底部に酸素含有ガス導入の為にスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフル、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0.1590gの酸化第一銅及び2.2854gの47%臭化水素の混合物と、0.4891gのN,N'-ジ-*n*-ブチルエチレンジアミン、7.1809gのジメチル-*n*-ブチルアミン、3.3629gのジ-*n*-ブチルアミン、666.52gのトルエン、265.6gの2,6-ジメチルフェノール、54.40gの2,2-ビス（3,5-ジメチル-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2.19L/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160分後、空気の通気をやめ、この重合混合物に1.0053g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100gの水溶液として添加し、70℃に温めた。70℃にて2時間保温し触媒抽出と副生したジフェノキノン除去処理を行った後、混合液をシャープレス社製遠心分離機に移し、未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液（有機相）と、触媒金属を移した水性相とに分離した。得られた未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液をジャケット付き濃縮槽に移し、未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液

中の固形分が55質量%になるまでトルエンを留去させて濃縮した。次いで、230℃に設定したオイルバスとロータリーエバポレーターを用いて更にトルエンを留去し、固形分を乾固させて未変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。

[0154] (実施例3)

300ml 3つ口フラスコに攪拌子を入れ、主管に三方コックを付けたジムロート冷却器を設置し、一方の側管に温度計を差したゴム栓を取り付けた。もう一方の側管から製造例1で得られた未変性ポリフェニレンエーテル組成物20gを投入し、ゴム栓を取り付けた。フラスコ内部を窒素置換した後、マグネチックスターラーで内部の攪拌をしながらシリンジを用いてトルエン140gで溶解させ、次いでトリエチルアミン6.32gを加えた。その後塩化メタクリロイル3.27gをシリンジに採取し、ゴム栓から系内に滴下した。滴下終了後から3時間常温で攪拌を継続した後にオイルバスでフラスコを加熱し、還流状態で反応を継続した。還流開始から2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1.00gを加えて反応を停止した。次いで当該反応液を固形分濃度が20重量%となるまで濃縮した後、濃縮液と等重量のイオン交換水を用いて水洗した。その後、水槽を除去し、有機層をメタノール（有機層の5倍重量）に攪拌しながら滴下した。次いで沈殿物をろ過し、ろ物を110℃で1時間真空乾燥し、変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られた変性ポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表2に示す。

[0155] (実施例4)

未変性ポリフェニレンエーテル組成物として製造例2で得られた組成物20gを用い、トリエチルアミンの量を7.94g、塩化メタクリロイルの量を4.10gとした他は実施例3と同様の方法で操作を実施し、変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られた変性ポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表2に示す。

[0156] (実施例5)

製造例 1 において未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液中の固形分が 55 質量%になるまでトルエンを留去させて濃縮した濃縮液 36.4 g にトルエン 123.6 g を加えた未変性ポリフェニレンエーテル組成物溶液を用いて実施例 3 と同様の方法で操作を実施し、変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られた変性ポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表 2 に示す。

[0157] (比較例 4)

未変性ポリフェニレンエーテル組成物として製造比較例 1 で得られた組成物 20 g を用い、トリエチルアミンの量を 10.79 g、塩化メタクリロイルの量を 5.57 g とした他は実施例 3 と同様の方法で操作を実施し、変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られた変性ポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表 2 に示す。

[0158] (比較例 5)

未変性ポリフェニレンエーテル組成物として製造比較例 2 で得られた組成物 20 g を用い、トリエチルアミンの量を 10.94 g、塩化メタクリロイルの量を 5.65 g とした他は実施例 3 と同様の方法で操作を実施し、変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られた変性ポリフェニレンエーテル組成物の分析結果を表 2 に示す。

[0159] (比較例 6)

未変性ポリフェニレンエーテル組成物として製造比較例 3 で得られた組成物 20 g を用い、トリエチルアミンの量を 7.86 g、塩化メタクリロイルの量を 4.06 g とした他は実施例 3 と同様の方法で操作を実施し、変性ポリフェニレンエーテル組成物を得た。得られた変性多官能ポリフェニレンエーテルの分析結果を表 2 に示す。

[0160]

[表2]

		実施例3	実施例4	実施例5	比較例4	比較例5	比較例6
ポリフェニレンエーテルの存在割合	mol%	92	95	92	75	49	—
過酸化ピークの存在割合	—	0	0	0	6.7	0	0
数平均分子量	g/mol	2660	2570	2660	2820	2704	2490
T _g	°C	171	141	171	133	158	152
置換基Aの数	μmol/g	1150	780	1150	670	600	890
MEK 溶解性	—	○	○	○	×	×	○
液粘度	mPa・s	26	28	26	27	31	40

[0161] 表2に示す通り、実施例3～5では、主成分ポリフェニレンエーテルの存在割合が60mol%以上を示し、過酸化ピークの存在割合も低い変性ポリフェニレンエーテル組成物を得ることができた。さらに、実施例3～5による変性ポリフェニレンエーテル組成物は140°C以上の高いT_gを有しメチルエチルケトンへの長期溶解性にも優れ、同水準の数平均分子量におけるトルエン溶液の液粘度が低いので、基板材料適用時の加工性にも優れることが判明した。

一方、比較例4によるポリフェニレンエーテル組成物は主成分ポリフェニレンエーテルの存在割合は60mol%以上を示し、トルエン溶液の液粘度は低かったが、過酸化ピークが多く、メチルエチルケトンへの長期溶解性が確保できず、低いT_gを示しており、基板材料への適用が困難と考えられる。

比較例5によるポリフェニレンエーテル組成物は過酸化ピークが存在せず、高いT_gを示したものの、主成分ポリフェニレンエーテルの存在割合が低く、メチルエチルケトンへの長期溶解性が確保できないことから基板材料への適用は困難と考えられる。

また、比較例6によるポリフェニレンエーテル組成物は、主成分ポリフェニレンエーテルの存在比率、過酸化ピークの存在有無、置換基Aの数、T_g、メチルエチルケトンへの長期溶解性に関しては優れた物性を示したものの、数平均分子量に対するトルエン溶液の液粘度が高く、各実施例に比較して基板材料適用時に加工性が劣ると考えられる。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明のポリフェニレンエーテル組成物及び／又は変性ポリフェニレンエーテル組成物は、高ガラス転移温度かつ基板材料への工程適用性をさらに向上させることができるため、電子材料用途として産業上の利用価値がある。

請求の範囲

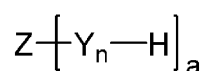
[請求項1] 下記式（１）の構造を有するポリフェニレンエーテルを60mol％以上含み、

^1H -NMR測定結果における、下記式（２）の構造由来のピークの積算値に対する、7.6～8.3ppmに現れるピークの積算値の割合が1以下であり、

ポリスチレン換算の数平均分子量が、500～15000g/molである、

ことを特徴とする、ポリフェニレンエーテル組成物。

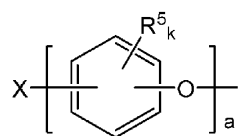
[化1]



式（１）

（式（１）中、Zは下記式（２）で表されるa価の部分構造であり、aは2～6の整数を表し、Yは各々独立に下記式（４）の構造を有する2価の連結基であり、nはYの繰り返し数を表し、各々独立に0～200の整数であり、a個の（ $-\text{Y}_n - \text{H}$ ）中少なくとも1つのnは1以上の整数である。

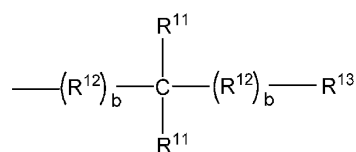
[化2]



式（２）

式（２）中、Xはa価の任意の連結基であり、 R^5 は各々独立に任意の置換基であり、kは各々独立に1～4の整数であり、 R^5 のうち少なくとも1つは下記式（３）で表される部分構造であり、

[化3]

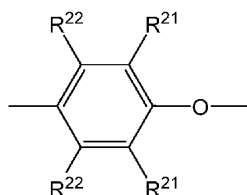


式（３）

式（３）中、 R^{11} は各々独立に置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基であり、 R^{12} 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^{13} 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のいずれかを表し、

式（２）中の－Ｏ－が結合するベンゼン環の炭素原子を１位とし、２位又は６位の一方の炭素原子に式（３）の部分構造を有する R^5 が結合し、２位又は６位の他方の炭素原子に水素原子、メチル基又はエチル基が結合し、

[化4]



式（４）

式（４）中、 R^{21} 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、及びハロゲン原子のいずれかであり、２つの R^{21} は、同時に水素原子ではなく、２つの R^{21} は、一方が上記式（３）で表される部分構造、もう一方が水素原子、メチル基又はエチル基のいずれかである組み合わせではなく、 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、及びハロゲン原子のいずれかである。）

[請求項2] 前記式(3)で表される部分構造が t -ブチル基である、請求項1に記載のポリフェニレンエーテル組成物。

[請求項3] 前記ポリフェニレンエーテル組成物中に含まれるOH末端数が1000～3000 $\mu\text{mol/g}$ 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組成物。

[請求項4] 下記式(1)'の構造を有する変性ポリフェニレンエーテルを含み、

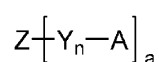
下記式(1)'の構造を有する変性ポリフェニレンエーテル、下記式(1)'の構造において1つ以上の $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であり、かつすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ ではない変性ポリフェニレンエーテル、及び下記式(1)'の構造においてすべての $(-Y_n-A)$ が $(-Y_n-H)$ であるポリフェニレンエーテルをこれらの化合物の全量として60 $\text{mol}\%$ 以上含み、

$^1\text{H-NMR}$ 測定結果における、下記式(2)'の構造由来のピークの積算値に対する、7.6～8.3 ppmに現れるピークの積算値の割合が1以下であり、

ポリスチレン換算の数平均分子量が、500～15000 g/mol である、

ことを特徴とする、ポリフェニレンエーテル組成物。

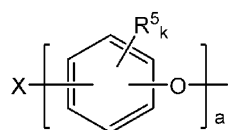
[化5]



式(1)'

(式(1)')中、Zは下記式(2)'で表されるa個の部分構造であり、aは2～6の整数を表し、Aは各々独立に炭素-炭素二重結合及び/又はエポキシ結合を含有する置換基を表し、Yは各々独立に下記式(4)'の構造を有する2個の連結基であり、nはYの繰り返し数を表し、各々独立に0～200の整数であり、a個の $(-Y_n-A)$ 中少なくとも1つのnは1以上の整数である。

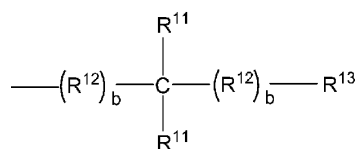
[化6]



式(2)'

式(2)' 中、Xはa個の任意の連結基であり、 R^5 は各々独立に任意の置換基であり、kは各々独立に1～4の整数であり、 R^5 のうち少なくとも1つは下記式(3)'で表される部分構造であり、

[化7]

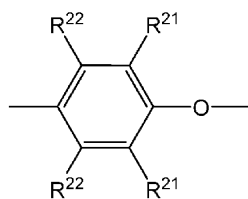


式(3)'

式(3)' 中、 R^{11} は各々独立に置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基であり、 R^{12} 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^{13} 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のいずれかを表し、

式(2)' 中の-O-が結合するベンゼン環の炭素原子を1位とし、2位又は6位の一方の炭素原子に式(3)'の部分構造を有する R^5 が結合し、2位又は6位の方の炭素原子に水素原子、メチル基又はエチル基が結合し、

[化8]



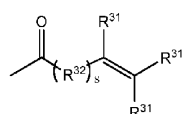
式(4)'

式(4)'中、 R^{21} 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、及びハロゲン原子のいずれかであり、2つの R^{21} は、同時に水素原子ではなく、2つの R^{21} は、一方が上記式(3)'で表される部分構造、もう一方が水素原子、メチル基又はエチル基のいずれかである組み合わせではなく、 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、及びハロゲン原子のいずれかである。
)

[請求項5] 前記式(3)'で表される部分構造が t -ブチル基である、請求項4に記載のポリフェニレンエーテル組成物。

[請求項6] 前記Aが、下記式(5)'で表される基である、請求項4又は5に記載のポリフェニレンエーテル。

[化9]



式(5)'

(式(5)'中、

R^{31} は、それぞれ独立に水素原子、水酸基又は炭素数1～30の炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基、アミノ基、ヒドロキシアルキル基であり、

R^{32} は、それぞれ独立に炭素数1～30の炭化水素基であり、

s は、0～5の整数である。)

[請求項7] 前記ポリフェニレンエーテル組成物中に含まれる前記A基の数が700～3000 $\mu\text{mol/g}$ である、請求項4から6のいずれか一項に記載のポリフェニレンエーテル組成物。