



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110387037 B

(45) 授权公告日 2022.05.13

(21) 申请号 201910297933.4  
 (22) 申请日 2019.04.15  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110387037 A  
 (43) 申请公布日 2019.10.29  
 (30) 优先权数据  
 2018-080785 2018.04.19 JP  
 (73) 专利权人 旭化成株式会社  
 地址 日本东京都  
 (72) 发明人 福圆真一  
 (74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
 专利代理师 李洋 庞东成

(51) Int.Cl.  
 C08G 65/44 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 103145975 A, 2013.06.12  
 CN 107353401 A, 2017.11.17  
 CN 107353401 A, 2017.11.17  
 JP 2004307554 A, 2004.11.04  
 CN 107022075 A, 2017.08.08  
 CN 101389691 A, 2009.03.18  
 CN 1538945 A, 2004.10.20

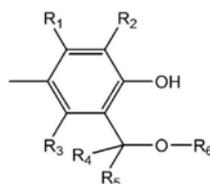
审查员 项睿

权利要求书2页 说明书23页

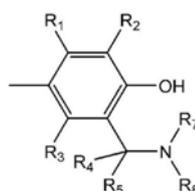
(54) 发明名称  
 聚苯醚及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供聚苯醚及其制造方法,该聚苯醚是加热加工时的作业性和物性预测得到了改善的低分子量的聚苯醚。本发明的聚苯醚的重均分子量(Mw)为2500~6000,上述重均分子量相对于数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.0~2.0,每100个构成树脂的亚苯醚单元,下述通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数为0.8个以下。(式(1)中,R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、卤基、芳基以及取代芳基组成的组,R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>为氢,R<sub>6</sub>选自由烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳基以及取代芳基组成的组。式(2)中,R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>与通式(1)中的定义相同,R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、芳基以及取代芳基组成的组,但它们不同时为氢。)



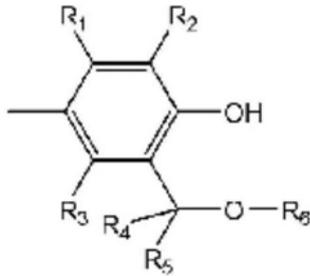
... (1)



... (2)

1. 一种聚苯醚,其特征在于,  
重均分子量 $M_w$ 为2500~6000,  
重均分子量相对于数均分子量 $M_n$ 之比 $M_w/M_n$ 为1.0~2.0,  
每100个构成树脂的亚苯醚单元,下述通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数为0.01个以上0.8个以下,

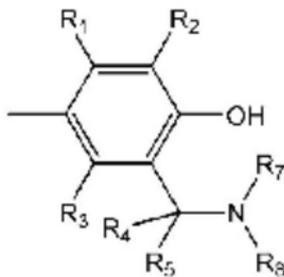
[化1]



... (1)

式(1)中, $R_1 \sim R_3$ 各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、卤基、芳基以及取代芳基组成的组, $R_4$ 、 $R_5$ 为氢, $R_6$ 选自由烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳基以及取代芳基组成的组;

[化2]



... (2)

式(2)中, $R_1 \sim R_5$ 与通式(1)中的定义相同, $R_7$ 、 $R_8$ 各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、芳基以及取代芳基组成的组,但它们不同时为氢,

所述聚苯醚通过以下的制造方法获得:

在聚苯醚的聚合工序中,

作为聚合溶剂,使用至少一种碳原子数为1~10个的醇溶剂,聚苯醚的良溶剂在聚合溶剂100质量%中为5质量%以下,

作为聚合催化剂,使用实质上不含有伯胺和仲单胺的胺化合物。

2. 如权利要求1所述的聚苯醚,其中,残留氮量为300质量ppm以下。

3. 如权利要求1或2所述的聚苯醚,其中,对于所述聚苯醚在下述加热条件下加热,加热前后测定的重均分子量之差为1000以下,

加热条件:

加热温度:230℃、加热时间:10分钟、加热压力:10MPa。

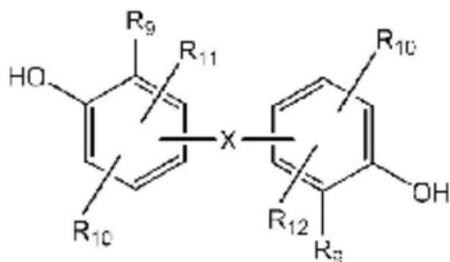
4. 如权利要求1或2所述的聚苯醚,其中,分子量为13000以上的高分子量成分的含量为8.0质量%以下,分子量低于500的低分子量成分的含量为3.0质量%以下。

5. 如权利要求1或2所述的聚苯醚,其中,其实质上不具有所述通式(2)所表示的末端基

团。

6. 如权利要求1或2所述的聚苯醚,其中,在分子链中具有来自通式(3)所表示的二元酚类化合物的结构单元,

[化3]



... (3)

式(3)中,R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、和R<sub>12</sub>各自独立地选自由氢原子、卤原子、碳原子数为1~7的烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、烃氧基以及至少2个碳原子将卤原子与氧原子隔开的卤代烃氧基组成的组,X选自由单键、2价杂原子以及碳原子数为1~12的2价烃基组成的组。

7. 如权利要求1或2所述的聚苯醚,其中,比色指数C.I值为1.0以下。

8. 如权利要求1或2所述的聚苯醚,其中,总挥发成分小于0.5质量%。

## 聚苯醚及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚苯醚及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚苯醚具有优异的高频特性、阻燃性、耐热性,因而被广泛用作电气/电子领域、汽车领域、其他各种工业材料领域的材料。关于在发挥出这些特性的同时进一步低分子量化并提高在通用溶剂等中的溶解性的聚苯醚,正在研究电子材料用途或者作为用于通过与其他树脂的组合而得到优异特性的复合材料或添加剂的用途等(例如专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2004-99824号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 此处,聚苯醚有时会观察到在加热加工时分子量上升的现象。因此,除了聚苯醚的聚合阶段的分子设计目标与加热加工后的分子设计目标不同以外,分子量的上升量也可能由于加热条件而变动。

[0008] 特别是与高分子量的聚苯醚相比,低分子量的聚苯醚具有在溶剂中的溶解性和玻璃化转变温度随着加热加工时的分子量的增加而显著变化的倾向,因此加热加工时的操作和物性预测多数很困难。另外,低分子量的聚苯醚在加热加工时可能会产生异味,这样的异味还会带来作业性的恶化,希望提高加热加工时的作业性。

[0009] 因此,本发明是鉴于上述课题而完成的,其目的在于提供加热加工时的作业性和物性预测得到了改善的低分子量的聚苯醚及其制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明如下。

[0012] [1]

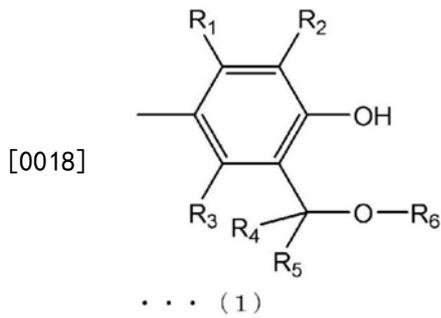
[0013] 一种聚苯醚,其特征在于,

[0014] 重均分子量(Mw)为2500~6000,

[0015] 重均分子量相对于数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.0~2.0,

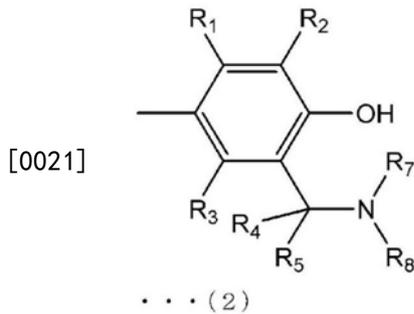
[0016] 每100个构成树脂的亚苯醚单元,下述通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数为0.8个以下。

[0017] [化1]



[0019] (式(1)中,  $R_1 \sim R_3$ 各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、卤基、芳基以及取代芳基组成的组,  $R_4$ 、 $R_5$ 为氢,  $R_6$ 选自由烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳基以及取代芳基组成的组。)

[0020] [化2]



[0022] (式(2)中,  $R_1 \sim R_5$ 与通式(1)中的定义相同,  $R_7$ 、 $R_8$ 各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、芳基以及取代芳基组成的组, 但它们不同时为氢。)

[0023] [2]

[0024] 如上述[1]所述的聚苯醚, 其中, 每100个构成树脂的亚苯醚单元, 上述通式(1)和上述通式(2)所表示的末端基团的总数为0.01个以上。

[0025] [3]

[0026] 如上述[1]或[2]所述的聚苯醚, 其中, 对于上述聚苯醚在下述加热条件下加热, 加热前后测定的重均分子量之差为1000以下。

[0027] (加热条件) 加热温度: 230℃、加热时间: 10分钟、加热压力: 10MPa

[0028] [4]

[0029] 如上述[1]~[3]任一项所述的聚苯醚, 其中, 分子量为13000以上的高分子量成分的含量为8.0质量%以下, 分子量低于500的低分子量成分的含量为3.0质量%以下。

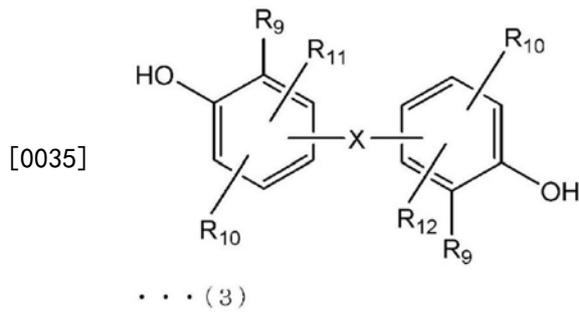
[0030] [5]

[0031] 如上述[1]~[4]任一项所述的聚苯醚, 其中, 其实质上不具有上述通式(2)所表示的末端基团。

[0032] [6]

[0033] 如上述[1]~[5]任一项所述的聚苯醚, 其中, 其在分子链中具有来自通式(3)所表示的二元酚类化合物的结构单元。

[0034] [化3]



[0036] (式(3)中,  $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、和 $R_{12}$ 各自独立地选自由氢原子、卤原子、碳原子数为1~7的烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、炔氧基以及至少2个碳原子将卤原子与氧原子隔开的卤代炔氧基组成的组, X选自由单键、2价杂原子以及碳原子数为1~12的2价烃基组成的组。)

[0037] [7]

[0038] 如上述[1]~[6]任一项所述的聚苯醚,其中,残留氮量为300质量ppm以下。

[0039] [8]

[0040] 如上述[1]~[7]任一项所述的聚苯醚,其中,比色指数(C.I)值为1.0以下。

[0041] [9]

[0042] 如上述[1]~[8]任一项所述的聚苯醚,其中,总挥发成分小于0.5质量%。

[0043] [10]

[0044] 上述[1]~[9]任一项所述的聚苯醚的制造方法,其特征在于,

[0045] 在聚苯醚的聚合工序中,

[0046] 作为聚合溶剂,使用至少一种碳原子数为1~10个的醇溶剂,

[0047] 作为聚合催化剂,使用实质上不含有伯胺和仲单胺的胺化合物。

[0048] 发明的效果

[0049] 根据本发明,能够提供加热加工时的作业性和物性预测得到了改善的低分子量的聚苯醚及其制造方法。

## 具体实施方式

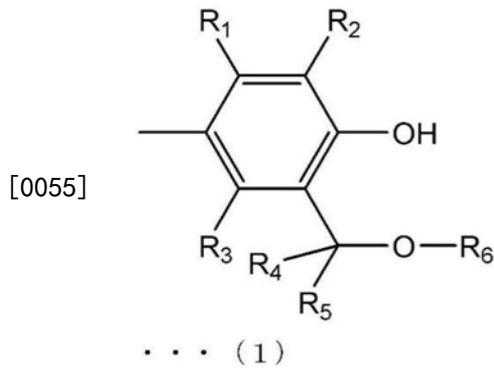
[0050] 下面对本发明的具体实施方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明并不局限于该实施方式,本发明可以在其要点的范围内适宜地变形来实施。

[0051] 需要说明的是,本发明的实施方式中,A(数值)~B(数值)是指A以上B以下。

[0052] <聚苯醚>

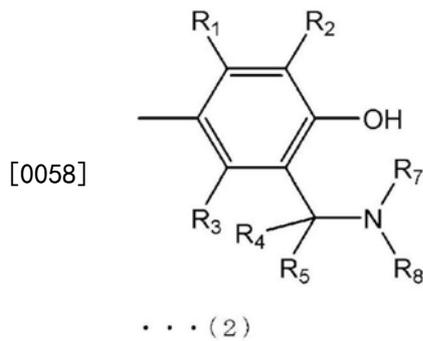
[0053] 本实施方式的聚苯醚的重均分子量( $M_w$ )为2500~6000,重均分子量相对于数均分子量( $M_n$ )之比( $M_w/M_n$ )为1.0~2.0,下述通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数相对于每100个构成树脂的亚苯醚单元为0.8个以下。由此能够得到在发挥出聚苯醚的优异的高频特性、阻燃性、耐热性的同时进一步低分子量化并提高在通用溶剂等中的溶解性的聚苯醚,另外,该低分子量化的聚苯醚的加热加工时的作业性和物性预测能够得到改善。

[0054] [化4]



[0056] (式(1)中,  $R_1 \sim R_3$ 各自独立地为氢原子、烷基、取代烷基、卤基、芳基、取代芳基,  $R_4$ 、 $R_5$ 为氢原子,  $R_6$ 选自由烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳基以及取代芳基组成的组。)

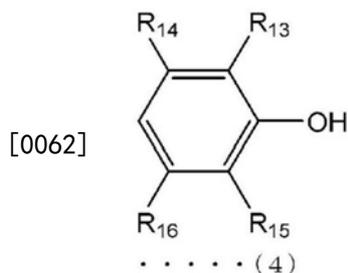
[0057] [化5]



[0059] (式(2)中,  $R_1 \sim R_5$ 与上述通式(1)中的定义相同,  $R_7$ 、 $R_8$ 各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、芳基以及取代芳基组成的组,但它们不同时为氢。)

[0060] 本实施方式的聚苯醚没有特别限定,优选为将下述式(4)所表示的酚类化合物聚合而得到的具有来自下述式(4)所表示的酚类化合物的结构单元的均聚物和/或共聚物。

[0061] [化6]



[0063] 式(4)中,  $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 各自独立地选自由氢原子、卤原子、碳原子数为1~7的烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、烃氧基以及至少2个碳原子将卤原子与氧原子隔开的卤代烃氧基组成的组。

[0064] 上述式(4)中,作为 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 所表示的卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子等,优选氯原子、溴原子。

[0065] 上述式(4)中,作为 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 所表示的烷基,表示碳原子数优选为1~6、更优选为1~3的直链状或支链状的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等,优选甲基、乙基,更优选甲基。

[0066] 上述式(4)中,  $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 所表示的烷基可以在能够取代的位置带有1个或2个

以上的取代基的取代。

[0067] 作为这样的取代基,可以举出卤原子(例如氟原子、氯原子、溴原子等)、碳原子数为1~6的烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等)、芳基(例如苯基、萘基等)、链烯基(例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等)、炔基(例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等)、芳烷基(例如苄基、苯乙基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基等)等。

[0068] 作为上述式(4)所表示的酚类化合物,例如可以举出邻甲酚、2,6-二甲基苯酚、2-乙基苯酚、2-甲基-6-乙基苯酚、2,6-二乙基苯酚、2-正丙基苯酚、2-乙基-6-正丙基苯酚、2-甲基-6-氯苯酚、2-甲基-6-溴苯酚、2-甲基-6-异丙基苯酚、2-甲基-6-正丙基苯酚、2-乙基-6-溴苯酚、2-甲基-6-正丁基苯酚、2,6-二正丙基苯酚、2-乙基-6-氯苯酚、2-甲基-6-苯基苯酚、2-苯基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,6-双(4-氟苯基)苯酚、2-甲基-6-甲苯基苯酚、2,6-二甲苯基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,5-二乙基苯酚、2-甲基-5-乙基苯酚、2-乙基-5-甲基苯酚、2-烯丙基-5-甲基苯酚、2,5-二烯丙基苯酚、2,3-二乙基-6-正丙基苯酚、2-甲基-5-氯苯酚、2-甲基-5-溴苯酚、2-甲基-5-异丙基苯酚、2-甲基-5-正丙基苯酚、2-乙基-5-溴苯酚、2-甲基-5-正丁基苯酚、2,5-二正丙基苯酚、2-乙基-5-氯苯酚、2-甲基-5-苯基苯酚、2,5-二苯基苯酚、2,5-双(4-氟苯基)苯酚、2-甲基-5-甲苯基苯酚、2,5-二甲苯基苯酚、2,6-二甲基-3-烯丙基苯酚、2,3,6-三烯丙基苯酚、2,3,6-三丁基苯酚、2,6-二正丁基-3-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-3-甲基苯酚、2,6-二甲基-3-正丁基苯酚、2,6-二甲基-3-叔丁基苯酚等。

[0069] 上述酚类化合物中,特别是出于低成本、容易获得的理由,优选2,6-二甲基苯酚、2,6-二乙基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚,更优选2,6-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚。

[0070] 需要说明的是,上述酚类化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

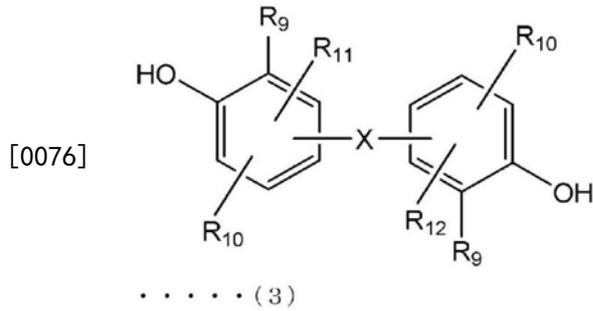
[0071] 例如可以举出组合使用2,6-二甲基苯酚和2,6-二乙基苯酚的方法、组合使用2,6-二甲基苯酚和2,6-二苯基苯酚的方法、组合使用2,3,6-三甲基苯酚和2,5-二甲基苯酚的方法、组合使用2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚的方法等。此时,进行组合的酚类化合物的混合比可以任意地选择。

[0072] 另外,所使用的酚类化合物中也可以含有作为制造时的副产物可能含有的少量的间甲酚、对甲酚、2,4-二甲基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚等。

[0073] 本实施方式中,聚苯醚可以具有将上述式(4)所表示的酚类化合物与下述式(3)所表示的二元酚类化合物共聚而得到的来自下述式(3)所表示的二元酚类化合物的结构单元。

[0074] 上述式(3)所表示的二元酚类化合物可以通过相应的一元酚类化合物与醛类(例如甲醛等)、酮类(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯乙酮、环己酮等)或二卤代脂肪族烃的反应、或者通过相应的一元酚类化合物彼此间的反应等而在工业上有利地制造。

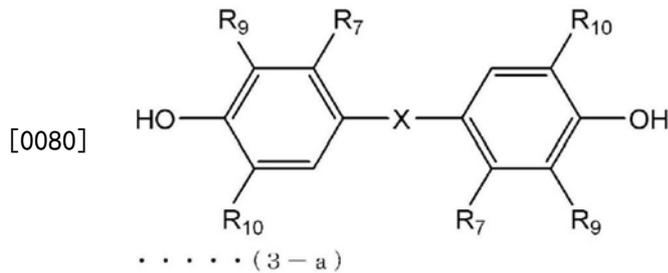
[0075] [化7]



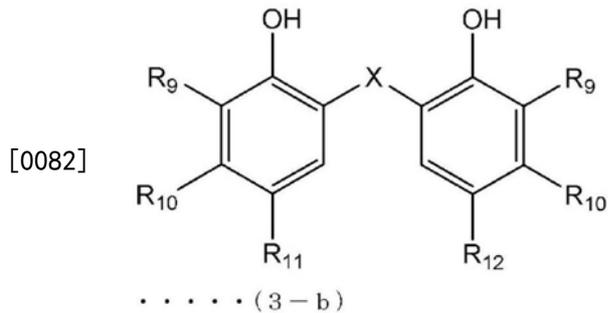
[0077] 式(3)中,  $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  各自独立地选自由氢原子、卤原子、碳原子数为1~7的烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、炔氧基以及至少2个碳原子将卤原子与氧原子隔开的卤代炔氧基组成的组。式(3)中, X选自由单键、2价杂原子以及碳原子数为1~12的2价烃基组成的组。

[0078] 详细地说, 作为上述式(3)所表示的二元酚类化合物, 例如可以举出下述通式(3-a)、式(3-b)、式(3-c)所表示的化合物等。

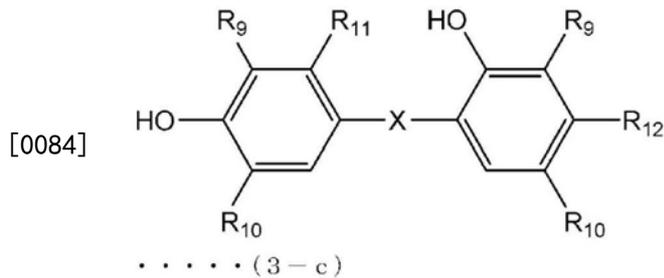
[0079] [化8]



[0081] [化9]



[0083] [化10]



[0085] 式(3-a)、式(3-b)、式(3-c)中,  $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  各自独立地选自由氢原子、卤原子、碳原子数为1~7的烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、炔氧基以及至少2个碳原子将卤原子与氧原子隔开的卤代炔氧基组成的组。

[0086] 式(3-a)、式(3-b)、式(3-c)中, X选自由单键、2价杂原子以及碳原子数为1~12的2

价烃基组成的组。

[0087] 作为上述式(3-a)、式(3-b)、式(3-c)所表示的代表性化合物,存在但不限于下述化合物: $R_9$ 和 $R_{10}$ 为甲基、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为氢、X将两芳基直接连接的化合物; $R_9$ 和 $R_{10}$ 为甲基、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为氢、X为亚甲基的化合物; $R_9$ 和 $R_{10}$ 为甲基、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为氢、X为硫的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 为甲基、 $R_{12}$ 为氢、X为亚乙基的化合物; $R_9$ 和 $R_{10}$ 为甲基、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为氢、X为异丙叉基的化合物; $R_9$ 和 $R_{10}$ 为甲基、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为氢、X为环己叉基的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 为甲基、 $R_{12}$ 为氢、X将两芳基直接连接的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 为甲基、 $R_{12}$ 为氢、X为亚甲基的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 为甲基、 $R_{12}$ 为氢、X为亚乙基的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 为甲基、 $R_{12}$ 为氢、X为硫的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 为甲基、 $R_{12}$ 为氢、X为异丙叉基的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为甲基、X为亚甲基的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为甲基、X为亚乙基的化合物; $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 为甲基、X为异丙叉基的化合物;等等。

[0088] 在与通式(3)所表示的二元酚类化合物共聚的情况下,通式(3)的二元酚类化合物相对于通式(4)记载的一元酚类化合物的用量没有特别限制,相对于一元酚类化合物100摩尔%,该通式(3)的二元酚类化合物优选为0.1~30摩尔%。

[0089] 此外,本实施方式中,聚苯醚还可以具有通过上述式(4)所表示的酚类化合物与多元酚类化合物的共聚而得到的来自多元酚类化合物的结构单元。

[0090] 作为多元酚类化合物,例如可以举出在分子内具有3个以上且小于9个酚羟基、其中至少1个酚羟基的2,6位具有烷基或亚烷基的化合物。

[0091] 以下列举多元酚类化合物的实例。可以举出4,4'-[(3-羟基苯基)亚甲基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[(3-羟基苯基)亚甲基]双(2,3,6-三甲基苯酚)、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双(2,3,6-三甲基苯酚)、4,4'-[(2-羟基-3-甲氧基苯基)亚甲基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[(4-羟基-3-乙氧基苯基)亚甲基]双(2,3,6-三甲基乙基苯酚)、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[(3,4-二羟基苯基)亚甲基]双(2,3,6-三甲基苯酚)、2,2'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双(3,5,6-三甲基苯酚)、4,4'-[4-(4-羟基苯基)环己叉基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[(2-羟基苯基)亚甲基]-双(2,3,6-三甲基苯酚)、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙叉基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基-3-氟苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙叉基]双(2,6-二甲基苯酚)、2,6-双[(4-羟基-3,5-二甲基苯基)乙基]-4-甲基苯酚、2,6-双[(4-羟基-2,3,6-三甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚、2,6-双[(4-羟基-3,5,6-三甲基苯基)甲基]-4-乙基苯酚、2,4-双[(4-羟基-3-甲基苯基)甲基]-6-甲基苯酚、2,6-双[(4-羟基-3-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚、2,4-双[(4-羟基-3-环己基苯基)甲基]-6-甲基苯酚、2,4-双[(4-羟基-3-甲基苯基)甲基]-6-环己基苯酚、2,4-双[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-6-环己基苯酚、2,4-双[(4-羟基-2,3,6-三甲基苯基)甲基]-6-环己基苯酚、3,6-双[(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基]-1,2-苯二醇、4,6-双[(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基]-1,3-苯二醇、2,4,6-三[(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基]-1,3-苯二醇、2,4,6-三[(2-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基]-1,3-苯二醇、2,2'-亚甲基双[6-[(4/2-羟基-2,5/3,6-二甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-[(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-[(4/2-羟基-2,3,5/3,4,6-三甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-[(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚]、4,4'-亚甲基双[2-[(2,4-二羟基苯基)甲基]-6-甲基苯酚]、4,4'-亚甲基双[2-[(2,4-二羟基苯基)甲基]-

3,6-二甲基苯酚]、4,4'-亚甲基双[2-[(2,4-二羟基-3-甲基苯基)甲基]-3,6-二甲基苯酚]、4,4'-亚甲基双[2-[(2,3,4-三羟基苯基)甲基]-3,6-二甲基苯酚]、6,6'-亚甲基双[4-[(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基]-1,2,3-苯三酚]、4,4'-环己叉基双[2-环己基-6-[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]苯酚]、4,4'-环己叉基双[2-环己基-6-[(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基]苯酚]、4,4'-环己叉基双[2-环己基-6-[(4-羟基-2-甲基-5-环己基苯基)甲基]苯酚]、4,4'-亚环己基双[2-环己基-6-[(2,3,4-三羟基苯基)甲基]苯酚]、4,4',4'',4'''-(1,2-乙二叉基)四(2,6-二甲基苯酚)、4,4',4'',4'''-(1,4-亚苯基二甲叉基)四(2,6-二甲基苯酚)等,但并不限于这些。

[0092] 多元酚类化合物中的酚羟基数只要为3个以上就没有特别限制,但若聚苯醚末端增多,则加热时的分子量变化可能会增大,因而该酚羟基数优选为3~6个、进一步优选为3~4个。

[0093] 另外,作为多元酚类化合物中的2,6位的烷基或亚烷基,优选甲基。

[0094] 最优选的多元酚类化合物为4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[(3-羟基苯基)亚甲基]双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-[(4-羟基苯基)亚甲基]双(2,3,6-三甲基苯酚)、4,4'-[(3-羟基苯基)亚甲基]双(2,3,6-三甲基苯酚)、4,4',4'',4'''-(1,4-亚苯基二甲叉基)四(2,6-二甲基苯酚)。

[0095] 本实施方式的聚苯醚的重均分子量( $M_w$ )为2,500~6,000、优选为2,700~5,000、更优选为3,000~4,700。通过使重均分子量( $M_w$ )为2,500以上,能够有效地发挥出作为聚苯醚树脂的优异的高频特性、阻燃性、耐热性。另外,通过使重均分子量( $M_w$ )为6,000以下,能够提高在通用溶剂(例如甲苯、二氯甲烷、甲基乙基酮等)中的溶解性以及与其他树脂的混合性。

[0096] 需要说明的是,重均分子量( $M_w$ )是通过后述实施例中的测定方法进行测定得到的值。

[0097] 作为重均分子量( $M_w$ )的控制方法没有特别限定,例如,通过调整聚合时间或单体追加时间或者利用浆料聚合法进行聚合时进一步提高不良溶剂性高的溶剂的比例,能够将重均分子量( $M_w$ )控制得较小。

[0098] 本实施方式的聚苯醚的重均分子量相对于数均分子量( $M_n$ )之比( $M_w/M_n$ )为1.0~2.0、优选为1.0~1.9、更优选为1.0~1.8。通过使重均分子量相对于数均分子量之比为2.0以下,能够在有效地发挥出作为聚苯醚树脂的优异的高频特性、阻燃性、耐热性的同时提高在通用溶剂中的溶解性、与其他树脂的混合性。

[0099] 重均分子量相对于数均分子量之比的下限值只要为1.0以上就没有特别限制,例如可以为1.3。

[0100] 需要说明的是,重均分子量相对于数均分子量之比( $M_w/M_n$ )通常也被称为分子量分布。

[0101] 作为重均分子量相对于数均分子量之比( $M_w/M_n$ )的控制方法没有特别限定,例如可以通过将聚苯醚的制造中的聚合利用浆料聚合法进行、或者利用溶液聚合法进行等方法来进行控制。

[0102] 对于本实施方式的聚苯醚没有特别限定,下述加热条件(加热温度:230℃、加热时间:10分钟、加热压力:10MPa)下的加热前后的重均分子量之差优选为1000以下、更优选为

700以下、进一步优选为500以下。上述加热条件下的加热前后的重均分子量之差的下限值没有特别限定,为0以上即可。上述加热条件下的加热前后的重均分子量之差为上述范围内时,可抑制因加热加工所致的分子量的上升,减小在溶剂中的溶解性和玻璃化转变温度等的变动,由此能够容易地进行聚苯醚的加热加工时的物性预测,还能够提高作业性。

[0103] 如上所述,聚苯醚通常会由于加热加工而使分子量上升,因而加热前后的重均分子量之差可以通过从加热后的重均分子量的值减去加热前的重均分子量的值而求出。但是,由于可能会产生测定误差等,因而从较大的重均分子量的值减去较小的重均分子量的值来求出即可。

[0104] 需要说明的是,上述加热条件下的加热可以使用例如压缩成型机等来进行。此处,加热时间为压缩成型机等装置的温度达到230℃之后的加热时间。加热压力为表压,施加至聚苯醚的压力为10MPa即可。

[0105] 本实施方式的聚苯醚中,分子量为13,000以上的高分子量成分的含量优选为8.0质量%以下、更优选为6.0质量%以下、进一步优选为5.0质量%以下。高分子量成分的含量上限值为该范围时,聚苯醚在通用溶剂中的溶解性更为优异,并且能够有效地提高与其他树脂的混合性。另外,结合在聚苯醚末端的胺等通过加热加工而发生脱离、分子量增加的情况下,高分子量成分的含量越多,分子量变化越倾向于增大,因而优选高分子量成分的含量为该范围。

[0106] 需要说明的是,分子量为13,000以上的高分子量成分的含量下限值没有特别限定,为0质量%以上即可,该下限值越低、即接近0质量%越优选。

[0107] 本实施方式的聚苯醚中,从提高树脂纯度的方面出发,分子量小于500的低分子量成分的含量优选为3.0质量%以下、更优选为2.0质量%以下、进一步优选为1.0质量%以下。低分子量成分的含量上限值为该范围时,成为不希望的数聚物(低聚物)的含量低的、高纯度的聚苯醚,能够抑制因加热加工所致的物性降低。

[0108] 需要说明的是,分子量小于500的低分子量成分的含量下限值没有特别限定,为0质量%以上即可,该下限值越低、即接近0质量%越优选。

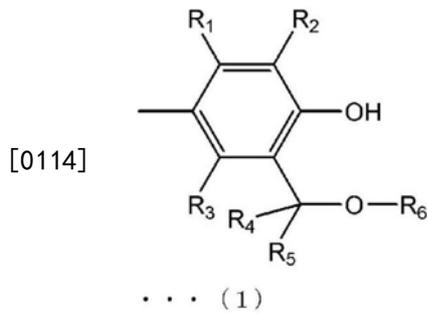
[0109] 对于本实施方式的聚苯醚而言,上述分子量为聚苯乙烯换算分子量,可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定。另外,高分子量成分以及低分子量成分的含量可以由基于表示通过GPC得到的分子量分布的曲线的峰面积的比例来计算出。

[0110] 需要说明的是,关于聚苯醚的聚苯乙烯换算分子量以及高分子量成分和低分子量成分的含量,更具体地说,可以通过后述实施例记载的方法来求出。

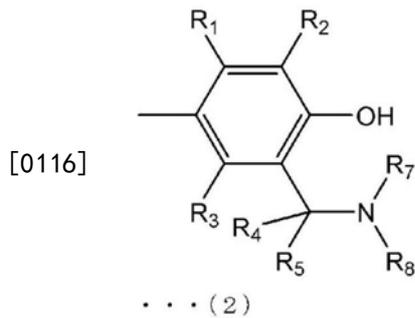
[0111] 本实施方式的聚苯醚的制造方法中,将分子量为13,000以上的高分子量成分和分子量小于500的低分子量成分控制在特定含量的方法没有特别限定,例如可以举出调整聚合溶剂或清洗溶剂中不良溶剂和良溶剂的比例的方法、增加或减少清洗溶剂的量或清洗次数的方法等。

[0112] 此处,本实施方式的聚苯醚中,针对每100个构成树脂的亚苯醚单元,通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数为0.8个以下。

[0113] [化11]



[0115] [化12]



[0117] 上述式(1)中,  $R_1 \sim R_3$ 各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、卤基、芳基以及取代芳基组成的组。 $R_4$ 、 $R_5$ 为氢原子。 $R_6$ 选自由烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳基以及取代芳基组成的组。

[0118] 另外,  $R_1 \sim R_3$ 优选为氢原子或烷基,更优选 $R_1$ 和 $R_3$ 为氢、 $R_2$ 为烷基。 $R_6$ 优选为烷基或取代烷基、更优选为烷基。

[0119] 上述式(2)中,  $R_1 \sim R_5$ 与通式(1)中的定义相同,  $R_7$ 、 $R_8$ 各自独立地选自由氢原子、烷基、取代烷基、芳基以及取代芳基组成的组,但它们不同时为氢原子。

[0120] 另外,  $R_7$ 、 $R_8$ 优选为烷基或芳基、更优选为烷基。

[0121] 上述式(1)、式(2)中,  $R_1 \sim R_3$ 和 $R_6 \sim R_8$ 中的烷基可以进行选择,作为烷基表示碳原子数优选为1~6、更优选为1~3的直链状或支链状的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等,优选甲基或乙基、更优选甲基。

[0122] 上述式(1)、式(2)中,  $R_1 \sim R_3$ 和 $R_6 \sim R_8$ 中的取代烷基、取代链烯基或取代芳基可以进行选择,此处所说的取代是指可以在各基团中的能够取代的位置带有1个或2个以上的取代基的取代。

[0123] 作为这样的取代基,可以举出卤原子(例如氟原子、氯原子、溴原子等)、碳原子数为1~6的烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等)、芳基(例如苯基、萘基等)、链烯基(例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等)、炔基(例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等)、芳烷基(例如苄基、苯乙基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基等)等。

[0124] 本实施方式的聚苯醚中,通过使通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数相对于每100个构成树脂的亚苯醚单元为0.8个以下,能够提高加热加工时的作业性和物性预测。

[0125] 具体地说,通过使末端基团的总数处于规定的范围,能够抑制在加热加工时该末端发生反应而使聚苯醚的分子量上升的情况。由此能够抑制在溶剂中的溶解性和玻璃化转

变温度的变化,能够提高加热加工时的作业性和物性预测。

[0126] 另外,特别是通式(2)所表示的末端基团的氨基在加热加工时会发生脱离,由此加热加工时成为异味,并可能导致作业性的恶化。因此,通过使末端基团的总数、特别是通式(2)所表示的末端基团数处于规定的范围,能够抑制加热加工时的异味,提高加热加工时的作业性。

[0127] 另外,通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数相对于每100个所构成的亚苯醚单元优选为0.6个以下、更优选为0.4个以下。

[0128] 需要说明的是,从提高加热加工时的作业性和物性预测的方面出发,通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数在聚苯醚中越少越优选,但从得到色调更优异的聚苯醚的方面出发,末端基团的总数相对于每100个所构成的亚苯醚单元优选大于0个、更优选为0.01个以上。更具体地说,对于聚合时的聚苯醚中间体,加成在其末端芳香环上的取代基可能活化而发生副反应,由此可能使聚苯醚发生着色。但是,若例如溶剂等加成(例如烷氧基加成或胺加成)在聚合时的聚苯醚中间体的活性部位,则能够抑制成为着色的起因的副反应。即,末端基团的总数相对于每100个所构成的亚苯醚单元为0个的情况下,会发生成为着色的起因的副反应;另一方面,末端基团的总数相对于每100个所构成的亚苯醚单元若超过0个,则能够抑制成为着色的起因的副反应。

[0129] 另外,上述末端基团的总数相对于每100个所构成的亚苯醚单元小于0.01个的情况下,可以将上述末端基团的总数设为0.01个以上,因为上述加热加工时会不容易产生分子量的变化、不容易产生异味。

[0130] 聚苯醚末端取代有烷氧基的单元(通式(1))和取代有氨基的单元(通式(2))的比例可以利用后述实施例中记载的方法通过<sup>1</sup>H-NMR等计算出。

[0131] 关于上述通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的总数的控制方法,如下文所述,可以举出以下方法:在聚苯醚的制造方法的聚合工序中,作为聚合溶剂使用至少一种碳原子数为1~10个的醇溶剂,作为聚合催化剂使用实质上不含伯胺和仲单胺的胺化合物。另外,关于上述通式(1)所表示的末端基团的总数的控制方法,可以通过聚合时间的延长、氧供给量的增加、或高温下的聚合来进行控制以使该末端基团的数目增加。另外,关于上述通式(2)所表示的末端基团的总数的控制方法,可以通过增加作为催化剂成分的胺化合物的添加量、或者在胺化合物中选择催化能力高的物质来进行控制以使该末端基团的数目增加。

[0132] 此处,本实施方式的聚苯醚中,上述通式(2)所表示的末端基团的总数相对于每100个所构成的亚苯醚单元优选为0.1个以下、更优选为0.01个以下、进一步优选实质上为0个、最优选为0个。由此能够抑制该末端基团在加热加工时发生反应而使聚苯醚的分子量上升,并且能够进一步抑制加热加工时的异味。此处的“实质上”是指可以不妨碍本实施方式的聚苯醚的效果的程度含有,更具体地说,是指不含有的有意添加的具有上述通式(2)所表示的末端基团的聚苯醚。

[0133] 作为聚苯醚的纯度的指标,可以利用残留氮量。通过确认聚苯醚中的残留氮量,可以确认聚苯醚中的胺成分等成为加热加工时的异味的起因的杂质。残留氮量可以利用氮测定装置进行定量,具体地说,可以通过后述实施例中记载的方法求出。

[0134] 由于残留氮量成为加热加工时的异味的起因,因而其在聚苯醚中优选为300质量

ppm以下、更优选为250质量ppm以下、进一步优选为200质量ppm以下。

[0135] 由于总挥发成分也同样成为加热加工时的异味的起因,因而聚苯醚中的总挥发成分相对于聚苯醚100质量%优选小于0.5质量%、更优选小于0.1质量%、进一步优选为0质量%。

[0136] 需要说明的是,关于总挥发成分,具体地说,可通过后述实施例中记载的方法求出。

[0137] 比色指数(C.I)值越大,表示聚苯醚越发生了着色。本实施方式的聚苯醚中,从调色性的方面出发,比色指数值优选为1.0以下、更优选为0.6以下、进一步优选为0.5以下。

[0138] 需要说明的是,C.I值可以通过后述实施例中记载的方法求出。

[0139] 此处,本实施方式的聚苯醚可以为粉体状、粒体状中的任一种形态,优选为粉体状。本实施方式的聚苯醚为粉体状的情况下,从在溶剂中的溶解时间的缩短和处理性的方面出发,优选平均粒径为500 $\mu\text{m}$ ~5 $\mu\text{m}$ 。

[0140] 需要说明的是,上述平均粒径为由通过激光衍射散射法测定的体积平均粒径的粒度分布的累积曲线求出的中央累积值(中值径)。更具体地说,可以通过后述实施例中记载的方法求出。

[0141] [聚苯醚的制造方法]

[0142] 本实施方式的聚苯醚的制造方法没有特别限定,优选在聚苯醚的聚合工序中,作为聚合溶剂,使用至少一种碳原子数为1~10个的醇溶剂,作为聚合催化剂,使用实质上不含伯胺和仲单胺的胺化合物。通过该制造方法能够得到加热加工时的作业性和物性预测得到改善的低分子量的聚苯醚。

[0143] [[聚合工序]]

[0144] 此处,本实施方式的聚苯醚的制造方法中,在聚合工序中,作为聚合溶剂优选使用醇溶剂,通过在该聚合工序中使用醇溶剂,在所得到的聚苯醚中不容易残留溶剂,能够降低挥发成分。由此能够抑制聚苯醚的加热加工时的异味,提高加热加工时的作业性。

[0145] 需要说明的是,在聚苯醚的聚合工序中,在作为聚合溶剂不使用醇溶剂而使用例如与聚苯醚的亲水性比较高的芳香族烃的情况下,难以将所得到的聚苯醚中的溶剂充分除去,残留挥发成分可能会升高。另外,在使用亲水性比较高的芳香族烃的情况下,具有在以溶液状态得到聚合生成物的聚苯醚中大量含有数聚物(低聚物)的倾向,在聚苯醚的加热加工时存在物性降低的担忧。

[0146] 本实施方式的聚苯醚的制造方法中,在聚合工序中,作为聚合溶剂,聚苯醚的良溶剂在聚合溶剂100质量%中优选为5质量%以下、更优选为2质量%以下、进一步优选为1质量%以下、特别优选为0质量%。聚合溶剂中的良溶剂的含量为上述范围内时,能够抑制聚苯醚的加热加工时的异味,提高加热加工时的作业性。

[0147] 此处,聚苯醚的良溶剂是指能够溶解聚苯醚的溶剂,若例示这样的溶剂,则可以举出苯、甲苯、二甲苯(包括邻、间、对的各异构体)、乙苯、苯乙烯等芳香烃;氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯等卤代烃;硝基苯之类的硝基化合物等。另外,作为稍具有不良溶剂性但被分类在良溶剂中的溶剂,可以例示戊烷、己烷、庚烷、环己烷、环庚烷等脂肪烃类;乙酸乙酯、甲酸乙酯等酯类;四氢呋喃、二乙醚等醚类;二甲基亚砷等。

[0148] 在本实施方式的聚苯醚的制造方法中,在聚合工序中,作为聚合溶剂,优选使用仅

由醇溶剂构成的溶剂,但只要在聚合溶剂中为例如10质量%以下(优选为5质量%以下),也可以含有聚苯醚的不良溶剂(醇溶剂以外)。

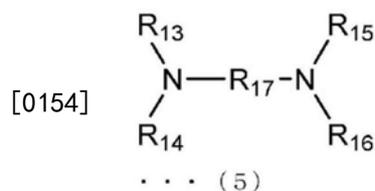
[0149] 需要说明的是,聚苯醚的不良溶剂是指完全不溶解聚苯醚、或能够稍微溶解聚苯醚的溶剂,例如为醚类、酮类等。

[0150] 本实施方式的聚苯醚的制造方法中,作为聚合溶剂,优选使用包含至少一种碳原子数为1~10个的醇溶剂的溶剂,更优选由至少一种碳原子数为1~10个的醇溶剂构成的溶剂。作为碳原子数为1~10个的醇溶剂,优选甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇等,更优选甲醇。其中,作为上述醇溶剂,优选在醇溶剂100质量%中含有50~100质量%的甲醇、含有0~50质量%的碳原子数为2~10个的醇。

[0151] 作为本实施方式中使用的聚合催化剂,可以使用通常能够用于聚苯醚的制造的公知的催化剂体系。作为通常已知的催化剂体系,已知有由具有氧化还原能力的过渡金属离子和能够与该过渡金属离子形成络合的胺化合物构成的催化体系,例如为由铜化合物和胺化合物构成的催化体系、由锰化合物和胺化合物构成的催化体系、由钴化合物和胺化合物构成的催化体系等。由于聚合反应在稍显碱性的条件下会有效地进行,因而可以在其中加入少许碱或进一步加入胺化合物。

[0152] 本实施方式中适宜使用的聚合催化剂是由铜化合物、卤化物以及实质上不含有伯胺和仲单胺的胺化合物作为催化剂的构成成分而形成的催化剂,更优选为包含通式(5)所表示的二胺化合物作为胺化合物的催化剂。若使用含有伯胺或仲单胺的胺化合物作为聚合催化剂,伯胺或仲单胺加成在聚合后所得到的聚苯醚的末端,会生成上述通式(2)所表示的末端基团,而本实施方式中,通过使用实质上不含有伯胺和仲单胺的胺化合物作为聚合催化剂,能够防止在聚合后得到的聚苯醚的末端生成上述通式(2)所表示的末端基团。因而,针对聚合后得到的聚苯醚,能够改善加热加工时的作业性和物性预测。

[0153] [化13]



[0155] (式中, $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ 各自独立地为氢原子、碳原子数为1~6的直链状或支链状烷基,它们不全部同时为氢原子。 $\text{R}_{17}$ 是碳原子数为2至5的直链状或具有甲基支链的亚烷基。)

[0156] 在此列举出上述的催化剂成分的铜化合物的实例。作为适宜的铜化合物,可以使用一价铜化合物、二价铜化合物或它们的混合物。作为二价铜化合物,例如可例示出氯化铜、溴化铜、硫酸铜、硝酸铜等。另外,作为一价铜化合物,例如可例示出氯化亚铜、溴化亚铜、硫酸亚铜、硝酸亚铜等。这些之中,特别优选的金属化合物为氯化亚铜、氯化铜、溴化亚铜、溴化铜。另外,这些铜盐也可以在使用时由氧化物(例如氧化亚铜)、碳酸盐、氢氧化物等与对应的卤素或酸来合成。经常使用的方法为前面所例示的将氧化亚铜与卤化氢(或卤化氢的溶液)混合来制作的方法。

[0157] 作为卤化物,例如为氯化氢、溴化氢、碘化氢、氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化钾、溴化钾、碘化钾、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基碘化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵等。另外,它们可以以水溶液或使用了适当的溶剂而成的溶液的形式使用。这

些卤化物可以单独作为成分使用,也可以将两种以上组合使用。优选的卤化物为氯化氢的水溶液、溴化氢的水溶液。

[0158] 这些化合物的用量没有特别限定,相对于铜原子的摩尔量,以卤原子计优选为2倍以上20倍以下,相对于所使用的酚类化合物100摩尔,优选的铜原子的用量为0.02摩尔至0.6摩尔的范围。

[0159] 接着列举出催化剂成分的二胺化合物的实例。例如可以举出N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N-甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N'-三乙基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N-乙基乙二胺、N,N-二甲基-N'-乙基乙二胺、N,N'-二甲基-N-乙基乙二胺、N-正丙基乙二胺、N,N'-正丙基乙二胺、N-异丙基乙二胺、N,N'-异丙基乙二胺、N-正丁基乙二胺、N,N'-正丁基乙二胺、N-异丁基乙二胺、N,N'-异丁基乙二胺、N-叔丁基乙二胺、N,N'-叔丁基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N,N'-三甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷、N-甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基-1-甲基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基-2-甲基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,4-二氨基丁烷、N,N,N',N'-四甲基-1,5-二氨基戊烷等。本实施方式中优选的二胺化合物是连接2个氮原子的亚烷基的碳原子数为2或3的二胺化合物。这些二胺化合物的用量没有特别限定,相对于通常使用的酚类化合物100摩尔,优选为0.01摩尔至10摩尔的范围。

[0160] 作为本实施方式中的聚合催化剂的构成成分,也可以包含叔单胺化合物。叔单胺化合物是指包括脂环式叔胺在内的脂肪族叔胺。例如可以举出三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三异丁胺、二甲基乙胺、二甲基丙胺、烯丙基二乙胺、二甲基正丁胺、二乙基异丙胺、N-甲基环己胺等。这些叔单胺可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。它们的用量没有特别限定,相对于通常使用的酚类化合物100摩尔,优选为15摩尔以下的范围。

[0161] 本实施方式中,作为聚合催化剂的构成成分,实质上不含伯胺和仲单胺。作为仲单胺,可以举出但不限于例如:二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二异丁胺、二叔丁基胺、二戊胺类、二己胺类、二辛胺类、二癸胺类、二苄胺类、甲基乙胺、甲基丙胺、甲基丁胺、环己胺、N-苯基甲醇胺、N-苯基乙醇胺、N-苯基丙醇胺、N-(间甲基苯基)乙醇胺、N-(对甲基苯基)乙醇胺、N-(2',6'-二甲基苯基)乙醇胺、N-(对氯苯基)乙醇胺、N-乙基苯胺、N-丁基苯胺、N-甲基-2-甲基苯胺、N-甲基-2,6-二甲基苯胺、二苯胺等。关于伯胺和仲单胺的“实质上不含”是指可以不妨碍本实施方式的聚苯醚的效果的程度含有。具体地说,优选相对于通常使用的酚类化合物100摩尔为1摩尔以下的范围,更优选相对于酚类化合物100摩尔为0.5摩尔以下的范围,更具体而言,是指不包含有意添加的伯胺和仲单胺。

[0162] 本实施方式中,对于添加现有已知的对聚合活性具有提高效果的表面活性剂这一点没有任何限制。作为这样的表面活性剂,例如可以举出以商品名Aliquat336、Capriquat为人所知的三辛基甲基氯化铵。其用量优选相对于聚合反应混合物的总量100质量%不大于0.1质量%的范围。

[0163] 作为本实施方式的聚合中的含氧气体,除纯氧外,还可以使用氧与氮等惰性气体以任意比例混合而成的气体、空气、以及空气与氮等惰性气体以任意比例混合而成的气体。聚合反应中的体系内压力为常压足矣,但也可以根据需要使用减压或加压。

[0164] 聚合的温度没有特别限定,但若温度过低,则反应难以进行,若温度过高,则可能

降低反应选择性或生成高分子量成分,因而聚合温度为20~60℃、优选为30~50℃的范围。

[0165] 本实施方式的聚苯醚的制造方法中,在聚苯醚聚合时,优选以浆料状态进行聚合(在本说明书中也称为“浆料聚合”)。通过利用浆料聚合进行制造,能够降低所得到的聚苯醚中的挥发成分。

[0166] [[铜提取和副产物除去工序]]

[0167] 本实施方式中,对于聚合反应终止后的后处理方法没有特别限制。通常向反应液中加入盐酸或乙酸等酸、或者乙二胺四乙酸(EDTA)及其盐、次氨基三乙酸及其盐等,使催化剂失活。另外,对于通过聚苯醚的聚合而产生的二元酚的副产物进行除去处理的方法也可以使用现有已知的方法来进行。若如上述那样作为催化剂的金属离子处于实质上失活的状态,则仅通过对该混合物加热来进行脱色。另外,还可以为添加必要量的已知的还原剂的方法。作为已知的还原剂,可以举出氢醌、连二亚硫酸钠等。

[0168] [[清洗工序]]

[0169] 本实施方式的聚苯醚的制造方法中,出于除去催化剂和高沸点溶剂的目的,可以利用聚合中使用的主成分的不良溶剂(包括醇溶剂)对析出后的上述聚苯醚进行清洗。

[0170] 该清洗工序中,例如,通过对析出工序中得到的浆料进行固液分离而分离成溶剂和湿润聚苯醚,一边利用不良溶剂对湿润聚苯醚进行清洗一边进行固液分离,之后将湿润聚苯醚干燥。

[0171] 根据需要,出于提高清洗性的目的,在固液分离前可以向通过上述析出工序得到的浆料中追加不良溶剂,进一步进行稀释,对浆料进行搅拌。

[0172] 本实施方式的聚苯醚粉体的制造方法中,作为清洗工序中使用的不良溶剂,可以与上述聚合工序中作为主成分使用的不良溶剂相同,更具体地说,优选甲醇。

[0173] 清洗工序中使用的不良溶剂(b)与供于清洗的聚合工序后的聚苯醚(a)的质量比(b/a)优选为1.0~5.0的范围、更优选为1.5~4.0、进一步优选为2.0~3.0的范围。

[0174] 若使清洗工序中使用的不良溶剂为蒸发潜热低的不不良溶剂,则不良溶剂成分能够在干燥机内在短时间内挥发,因而是优选的。由此,能够在后述的干燥工序中将在干燥机中滞留的时间用以使具有更高的沸点的胺或溶剂挥发,能够提高后述的干燥工序的效率。

[0175] 作为在清洗工序中进行固液分离的装置没有特别限定,可以使用离心分离机(振动型、螺旋型、沉降型、篮筐型等)、真空过滤机(鼓型过滤器、带式过滤器、转筒式真空过滤机、杨氏滤器、布氏漏斗等)、压滤机以及辊压机。

[0176] [[干燥工序]]

[0177] 接着,在本实施方式的聚苯醚的制造方法中,对清洗后的上述聚苯醚进行干燥。干燥处理可以在湿润聚苯醚不会融合的程度的高温下进行。

[0178] 作为干燥工序中的干燥处理的温度,优选至少为60℃以上、更优选为80℃以上、进一步优选为120℃以上、最优选为140℃以上。在60℃以上的温度进行湿润聚苯醚的干燥时,能够有效地降低聚苯醚粉体中的高沸点挥发成分的含量。

[0179] 作为供于干燥处理的湿润聚苯醚,优选通过上述的清洗工序尽可能降低了聚苯醚中的高沸点溶剂和胺的含量。高沸点溶剂的含量越少,越能够抑制在干燥机内为高温时可能发生的聚苯醚的融合。

[0180] 关于干燥处理后的聚苯醚中所残留的醇类溶剂量,从后续加工的作业环境的方面

以及防止阻碍聚苯醚末端的羟基被置换成其他官能团的反应的方面出发,该残留的醇类溶剂量优选小于1.0质量%、更优选为0.3质量%以下、进一步优选为0.1质量%以下。

[0181] 为了高效地得到聚苯醚,提高干燥温度的方法、提高干燥气氛中的真空度的方法、在干燥中进行搅拌的方法等是有效的,从制造效率的方面出发,特别优选提高干燥温度的方法。干燥工序优选使用具备混合功能的干燥机。作为混合功能,可以举出搅拌式、转动式的干燥机等。由此能够提高处理量,能够维持高生产率。

[0182] 本实施方式的聚苯醚的制造方法并不限于上述本实施方式的聚苯醚粉体的制造方法,也可以适宜地调整上述聚合工序、铜提取和副产物除去工序、清洗工序、干燥工序的顺序、次数等。

[0183] [实施例]

[0184] 下面基于实施例对本实施方式更详细地说明,但本实施方式并不限于以下实施例。

[0185] 首先,下面描述各物性和评价的测定方法和评价基准。

[0186] (1) 重均分子量(Mw)和重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)的测定

[0187] 作为测定装置,使用昭和电工株式会社制凝胶渗透色谱仪System21,利用标准聚苯乙烯和乙苯制作校准曲线,利用该校准曲线对所得到的聚苯醚的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)进行测定。

[0188] 作为标准聚苯乙烯,使用分子量为3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550的标准聚苯乙烯。

[0189] 柱使用将2根昭和电工株式会社制K-805L串联连接而成的柱。溶剂使用氯仿,设溶剂的流量为1.0mL/分钟、柱的温度为40℃进行测定。作为测定用试样,制作聚苯醚的1g/L氯仿溶液来使用。关于检测部的UV的波长,在标准聚苯乙烯的情况下为254nm、聚苯醚的情况下为283nm。

[0190] 基于上述测定数据,由基于表示通过GPC得到的分子量分布的曲线的峰面积的比例计算出聚苯乙烯换算分子量为13,000以上的高分子量成分的含量和聚苯乙烯换算分子量小于500的低分子量成分的含量。

[0191] 对于在下述加热条件下加热后的聚苯醚,也与上述同样地求出重均分子量(Mw),求出加热前后的重均分子量(Mw)之差。

[0192] (加热条件) 加热温度:230℃、加热时间:10分钟、加热压力:10MPa

[0193] 加热前后的重均分子量(Mw)之差越小,越可抑制因加热加工所致的分子量增加,意味着加热加工时的作业性和物性预测得到了改善。

[0194] (2) 残留氮的定量

[0195] 使用氮测定装置(Mitsubishi Analytic制TN-110),对实施例和比较例中得到的聚苯醚中的残留氮量进行测定。

[0196] 需要说明的是,关于测定中使用的试样,精确称量在加热温度:230℃、加热时间:10分钟、加热压力:10MPa的加热条件下进行了前处理的实施例以及比较例的聚苯醚10mg来进行使用。关于氮测定装置的加热温度,INLET部为800℃、CATALYST部为900℃。

[0197] 残留氮量越少,成为加热加工时的异味的起因的杂质(胺成分等)的含量越少,意味着聚苯醚的纯度越高。

[0198] (3) 聚苯醚中含有的通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的数目的定量

[0199] (3-1) 利用热解吸装置(Gestel公司制TDU)和GC/MS(Agilent公司制GC-7890B、JEOL公司制JMS-Q1050GC)进行的挥发成分的鉴定

[0200] 在填塞有玻璃棉的试样管中加入实施例和比较例中得到的聚苯醚约10mg,利用热解吸装置在280℃加热10分钟,将通式(1)和通式(2)所表示的末端结构部分分解,在-100℃对所生成的挥发成分进行捕捉并进行浓缩。试样的加热终止后,将冷却捕捉物和浓缩后的挥发成分急速升温至300℃,以气体成分的形式解吸,利用GC/MS进行测定。对所得到的色谱图进行分析,鉴定挥发成分。

[0201] (3-2) 基于<sup>1</sup>H-NMR(JEOL制500MHz)的末端结构分析

[0202] 将实施例和比较例中得到的聚苯醚溶解在氘代氯仿中,使用四甲基硅烷作为内标,进行<sup>1</sup>H-NMR测定。使(3-1)中记载的通过热解吸GC/MS鉴定的挥发成分所结合的通式(1)和通式(2)所表示的末端基团结构归属在所得到的NMR光谱中的峰中,鉴定末端基团结构。由起因于聚苯醚主链芳香环3,5位的峰(6.2~6.7ppm)、起因于通式(1)所表示的聚苯醚末端的氧原子所取代的亚甲基的峰(R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰)、起因于通式(2)所表示的聚苯醚末端的氮原子所取代的亚甲基的峰(R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰)、各自的面积比计算出聚苯醚的亚苯醚单元结构每100个单元中的通式(1)和通式(2)所表示的末端基团的数目。

[0203] 需要说明的是,如实施例和比较例所示,通式(1)和通式(2)所表示的末端结构来自2,6-二甲基苯酚的情况下,根据通式(1)的R<sub>6</sub>和通式(2)的R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>,起因于通式(1)所表示的聚苯醚末端的氧原子所取代的亚甲基的峰(R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰)、起因于通式(2)所表示的聚苯醚末端的氮原子所取代的亚甲基的峰(R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰)如下所述。

[0204] R<sub>6</sub>=甲基:R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰=4.55ppm

[0205] R<sub>6</sub>=乙基:R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰=4.80ppm

[0206] R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>=正丁基:R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰=3.62ppm

[0207] R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>=正辛基:R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>的峰=3.62ppm

[0208] (4) 玻璃化转变温度的测定

[0209] 聚苯醚的玻璃化转变温度使用差示扫描量热计DSC(Perkin Elmer制Pyris1)进行测定。在氮气气氛中以每分钟40℃的升温速度从室温加热至280℃后,以每分钟40℃降温至50℃,之后以每分钟40℃的升温速度测定玻璃化转变温度。

[0210] 对于加热后的聚苯醚,也与上述同样地求出玻璃化转变温度,求出加热前后的玻璃化转变温度之差。

[0211] (5) 聚苯醚的总挥发成分的测定

[0212] 将在170℃、0.1mmHg的条件下减压干燥2小时后的聚苯醚的重量从该干燥前的聚苯醚的重量中减去,对总挥发成分进行定量。通过下式由所定量的总挥发成分的重量求出总挥发成分(质量%)。

[0213] 总挥发成分(质量%)=(总挥发成分的重量/干燥前的聚苯醚的重量)×100

[0214] 总挥发成分的含量越少,成为加热加工时的异味的起因的杂质(溶剂、胺等)的含量越少,意味着聚苯醚的纯度越高。

[0215] (6) 聚苯醚的色调(比色指数)的测定方法

[0216] 制作聚苯醚0.5g的10mL氯仿溶液,使用紫外可见吸光光度计(日立制作所:U-3210

型),测定该溶液在480nm的吸光度(使用皿长1cm的吸光度测定用皿),将该测光值除以浓度(0.05g/mL),定义为比色指数。比色指数值越小,意味着聚苯醚的色调越优异。

[0217] (7) 聚苯醚的末端羟基数

[0218] 称量聚苯醚5.0mg。之后,将该称量的聚苯醚溶解在25mL的二氯甲烷中。在所制备的溶液2.0mL中添加2质量%四乙基氢氧化铵(TEAH)的乙醇溶液150 $\mu$ L,之后使用UV分光光度计(日立制作所:U-3210型)测定318nm的吸光度(Abs)(使用皿长1cm的吸光度测定用皿)。之后,基于该测定结果通过下式求出由吸光度得到的假定分子量。另外,使用上述(1)中记载的利用凝胶渗透色谱法求出的数均分子量,计算出每1分子聚苯醚中的末端羟基数。

[0219] 由吸光度得到的假定分子量(g/mol) = [  $(\epsilon \times 5) / (25 \times \text{Abs})$  ]

[0220] 此处, $\epsilon$ 表示吸光系数,为4700L/mol $\cdot$ cm。

[0221] 每1分子聚苯醚中的末端羟基数(个/分子) = (利用凝胶渗透色谱法求出的数均分子量) / (由吸光度得到的假定分子量)

[0222] (8) 聚苯醚的平均粒径

[0223] 使用岛津制作所制激光衍射散射式粒度分布测定装置(其是激光衍射散射法的粒度分布计),利用湿式法(甲醇溶剂)对所得到的聚苯醚粉体的体积平均粒径进行测定。根据体积平均粒径的粒径分布的累积曲线,将与中央累积值对应的粒子径(中值径)作为平均粒径( $\mu$ m)。

[0224] 需要说明的是,比较例4~6的聚苯醚中,由于使用蒸发器从聚苯醚聚合溶液中蒸馏除去甲苯溶剂,因而该聚苯醚以块的形式得到,无法利用上述的平均粒径的测定方法进行测定,因而未进行测定。

[0225] (9) 在甲基乙基酮中的溶解性的评价

[0226] 使用由实施例1~7和比较例1~7中得到的聚苯醚,评价在甲基乙基酮中的溶解性。试验方法如下实施。首先将100g的甲基乙基酮加入到圆底烧瓶中,在20 $^{\circ}$ C使用磁力搅拌缓慢地进行搅拌。向其中一次性地添加各例的聚苯醚20g。混合物最初浑浊,但最终变得澄清。对从一次性地添加起至变得澄清为止所需要的时间(溶解时间)进行测定。另外对溶解时烧瓶内部的状态进行观测。

[0227] 实施例1~7和比较例1~3、7的溶解时间均为约1分钟,未观察到在烧瓶内壁的附着。比较例4~6的溶解时间为20分钟,形成了聚苯醚的颗粒状的块并附着在烧瓶内壁,其不容易溶解。

[0228] 在未观测到在烧瓶内壁的附着并且溶解时间越短时,意味着溶解性越优异。

[0229] (10) 高粘度液体中的分散稳定性评价

[0230] 对于由实施例1~7和比较例1~7得到的聚苯醚,评价其在链烷烃系油(Diana Process Oil PW380、出光兴产株式会社制造)中的分散稳定性。试验方法如下实施。首先,将10g链烷烃系油加入到50mL的带盖样品管中,向其中添加各例的聚苯醚3g。充分振荡混合以使聚苯醚分散在链烷烃系油整体中,进行均匀分散。之后放置一天,观察聚苯醚在链烷烃系油中的分散状态。

[0231] 结果通过下述基准进行评价。

[0232] ○:维持了分散在链烷烃系油整体中的状态,意味着在高粘度液体中的分散稳定性优异。

[0233] ×:未能维持分散在链烷烃系油整体中的状态,意味着在高粘度液体中的分散稳定性不充分。

[0234] (11) 加热加工时的异味性

[0235] 对于实施例1至7和比较例1至7得到的聚苯醚,使用长10cm、宽20cm的模具,利用压缩成型机(株式会社神藤金属工业所)在下述条件下实施加热加压处理,对作业时的异味进行感官评价。未感觉到溶剂或胺等的异味时意味着加热加工时的作业性的提高。

[0236] (加热条件) 加热温度:230℃、加热时间:10分钟、加热压力:10MPa

[0237] 结果通过下述基准进行评价。

[0238] ○:未感觉到溶剂、胺等的异味。

[0239] ×:感觉到了溶剂、胺等的异味。

[0240] 下面说明各实施例和比较例的聚苯醚制造方法。

[0241] (实施例1)

[0242] 在1.5升的带夹套的反应器(其在反应器底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板,在反应器上部的排气管线上具备回流冷却器)中加入0.2512g的氯化铜二水合物、1.1062g的35%盐酸、9.5937g的N,N,N',N'-四甲基丙二胺、71.0g的正丁醇和638.0g的甲醇、180.0g的2,6-二甲基苯酚(表中记为“2,6-二甲苯酚”)。所使用的溶剂的组成重量比为正丁醇:甲醇=10:90。接着一边剧烈搅拌一边利用喷头以180mL/分钟的速度开始向反应器中导入氧,同时为了将聚合温度保持在45℃,在夹套中流通热介质来进行调节。聚合液逐渐呈现浆料的状态。

[0243] 在开始导入氧后120分钟之后,停止通入含氧气体,向该聚合混合物中添加溶解了1.30g乙二胺四乙酸三钾盐(同仁化学研究所制试剂)的50%水溶液,接着分次少量添加1.62g的氢醌(和光纯药株式会社制造的试剂),在45℃反应1小时,直至浆料状的聚苯醚变成白色为止。反应终止后进行过滤,利用甲醇清洗液(b)与待清洗的聚苯醚(a)的质量比(b/a)为4的量的清洗液(b)进行3次清洗,得到湿润聚苯醚。接着在120℃真空干燥1小时,得到干燥聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0244] (实施例2)

[0245] 使所使用的溶剂为213.0g的正丁醇和496.0g的甲醇、所使用的溶剂的组成重量比为正丁醇:甲醇=30:70,除此以外与实施例1的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0246] (实施例3)

[0247] 使所使用的溶剂为352.0g的正丁醇和352.0g的甲醇,使所使用的溶剂的组成重量比为正丁醇:甲醇=50:50,除此以外与实施例1的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0248] (实施例4)

[0249] 使所使用的苯酚性化合物为151.7g的2,6-二甲基苯酚、28.25g的2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷(表中记为“双酚”),除此以外与实施例2的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0250] (实施例5)

[0251] 使所使用的苯酚性化合物为122.8g的2,6-二甲基苯酚、57.17g的2,2-双(3,5-二

甲基-4-羟基苯基)丙烷,除此以外与实施例2的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0252] (实施例6)

[0253] 使所使用的胺为1.5g的二丁胺(表中记为“DBA”)、9.59g的N,N,N',N'-四甲基丙二胺,除此以外与实施例2的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0254] (实施例7)

[0255] 使所使用的胺为0.2g的二丁胺、9.59g的N,N,N',N'-四甲基丙二胺,除此以外与实施例2的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0256] (比较例1)

[0257] 使所使用的胺为5.71g的二丁胺、9.59g的N,N,N',N'-四甲基丙二胺,除此以外与实施例2的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0258] (比较例2)

[0259] 使所使用的胺为5.71g的二丁胺、9.59g的N,N,N',N'-四甲基丙二胺,除此以外与实施例3的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0260] (比较例3)

[0261] 使所使用的胺为4.68g的二丁胺、7.85g的N,N,N',N'-四甲基丙二胺,除此以外与实施例5的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0262] (比较例4)

[0263] 在45升的带夹套的反应器(其在反应器底部具备用于导入含氧气体的喷头、涡轮搅拌桨和导流板,在反应器上部的排气管线上具备回流冷却器)中加入预先制备的2.51g的氧化亚铜和18.96g的47%溴化氢的混合物、29.39g的二正丁胺、6.05g的N,N'-二叔丁基乙二胺、84.0g的二甲基正丁胺以及12909g的甲苯、1950g的2,6-二甲基苯酚。接着一边剧烈搅拌一边利用喷头以20.5NL/分钟(相对于2,6-二甲基苯酚1.0kg为10.5NL)的速度开始向反应器中导入空气,同时为了将聚合温度保持在40℃,在夹套中流通热介质来进行调节。在开始导入空气后65分钟之后,停止通入空气,向该聚合溶液中31.8g的乙二胺四乙酸四钠盐四水合物(同仁化学研究所制试剂)制成1500g的水溶液,加温至70℃。在70℃保温2小时,进行催化剂的提取和副生成的联苯醌的除去处理,之后将混合液转移到Sharples公司制造的离心分离机中,分离成聚苯醚溶液(有机相)和移入有催化剂金属的水性相。将所得到的聚苯醚溶液转移到带夹套的浓缩槽中,蒸馏除去甲苯进行浓缩,直至聚苯醚溶液中的固体成分达到55质量%为止。接着使用设定为230℃的油浴和旋转蒸发器进一步蒸馏除去甲苯,使固体成分干固,得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0264] 需要说明的是,通过<sup>1</sup>H-NMR确认到,在加热除去甲苯的工序中结合在聚苯醚末端的胺发生了脱离。

[0265] (比较例5)

[0266] 使催化剂为2.51g的氧化亚铜、18.96g的47%溴化氢的混合物、以及35.5g的N,N'-二叔丁基乙二胺、84.0g的二甲基正丁胺,除此以外与比较例4的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0267] 需要说明的是,通过<sup>1</sup>H-NMR确认到,在加热除去甲苯的工序中结合在聚苯醚末端的胺发生了脱离。

[0268] (比较例6)

[0269] 使所使用的苯酚性化合物为1,326g的2,6-二甲基苯酚、624g的2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷,除此以外与比较例4的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0270] 需要说明的是,通过<sup>1</sup>H-NMR确认到,在加热除去甲苯的工序中结合在聚苯醚末端的胺发生了脱离。

[0271] (比较例7)

[0272] 使从开始导入氧到停止的时间为600分钟,除此以外与实施例2的方法同样地得到聚苯醚。将所得到的聚苯醚的分析结果列于表1。

[0273]

[表 1]

聚合条件		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	
单体	2,6-二甲苯酚	100	100	100	84	68	100	100	100	100	68	100	100	68	100	
	双酚 A	0	0	0	16	32	0	0	0	0	32	0	0	32	0	
	甲醇	90	70	50	70	70	70	70	70	50	70	0	0	0	70	
	丁醇	10	30	50	30	30	30	30	30	50	30	0	0	0	30	
	甲苯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	0	
催化剂	无	无	无	无	无	无	有	有	有	有	有	有	无	有	无	
PPE 物性评价	数均分子量(Mn)	1508	2236	2353	2475	2191	2230	2150	2130	2412	2210	2517	2350	1670	2200	
	重均分子量(Mw)	2897	3518	4178	3727	3941	3550	3580	3590	4238	4110	5553	5610	4179	3558	
	Mw/Mn	1.9	1.6	1.8	1.5	1.8	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	2.2	2.4	2.5	1.6	
	末端羟基的数目	1.0	1.0	1.0	1.9	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.3	1.3	2.0	1.0	
	低分子量成分含量	2.5	0.9	0.4	0.8	1.0	0.9	1.0	0.9	0.4	0.6	3.1	3.1	5.3	0.9	
	高分子量成分含量	0.2	3.5	7.0	3.0	6.7	3.9	4.0	4.0	10.0	7.4	7.3	7.5	4.5	3.5	
	比色指数(CI)	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	3.6	4.2	3.6	0.6
	加热前 PPE	个/100单元	0	0	0	0	0	0.5	0.2	1.2	1.2	2.0	0	0	0	0
	通式(1)的末端基团的数目	个/100单元	0.2	0.2	0.2	0.6	0.4	0	0.3	0	0	0	0	0	0	1.0
	通式(2)的末端基团合计数	个/100单元	0.2	0.2	0.2	0.6	0.4	0.5	0.5	1.2	1.2	2.0	0	0	0	1.0
总挥发成分	质量%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	0.8	0.9	<0.1	
玻璃化转变温度(Tg)	°C	149	171	178	140	141	171	171	171	172	142	194	196	141	171	
在甲基基酮中的溶解时间	分	0.8	0.88	1.2	1	1.1	0.9	0.9	0.9	1.2	1.1	20	20	20	0.9	
高粘度液体中的分散稳定性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
平均粒径	μm	89	85	92	85	98	102	98	92	82	95	-	-	-	90	
残留氮量	质量 ppm	120	120	130	183	140	290	276	690	780	710	370	180	790	110	
重均分子量(Mw)	-	3489	3968	4768	4437	4671	4270	4290	4658	5648	6279	5683	5800	4409	4578	
玻璃化转变温度	°C	158	179	182	147	150	180	180	185	196	185	197	199	150	183	
加热下的Mw增加量	-	592	450	590	710	730	720	710	1068	1410	2169	130	190	230	1020	
加热下的Tg增加量	°C	9	8	4	7	9	9	9	14	24	43	3	3	9	12	
作业性 加热加工时的异味性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0274] 如表1所示,实施例1~7中,得到了有效地抑制了加热前后的重均分子量的变化、并且残留挥发成分少、纯度高的聚苯醚。另外,在共聚了2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)

丙烷的实施例4、5中,每1分子聚苯醚的末端羟基的数目接近2.0,确认到在所得到的聚苯醚的分子链中包含来自通式(3)所表示的二元酚类化合物的结构单元。

[0275] 如表1所示,比较例1、2、3中,在聚苯醚末端具有通式(2)的离去基团(氨基)的单元数的比例分别高于实施例1~7,因而加热前后的分子量变化大,玻璃化转变温度的变化也大。另外,由于化学结合在聚苯醚末端的胺受到热处理而发生脱离,因而在热处理后胺游离出,成为异味的起因,导致纯度的降低。另外,在比较例7中,由于在聚苯醚末端具有通式(1)的离去基团(甲氧基)的单元数的比例高,因而加热前后的分子量变化大,玻璃化转变温度的变化也大。

[0276] 特别是在比较例2中,由于聚苯醚生成物的分子量为1万3千以上的比例大于8质量%,因而与比较例1相比,热处理后的分子量变化更大。这被认为是由于高分子量体彼此间发生反应、分子量增加所致的。另外,比较例3中,由于共聚了2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷,因而聚苯醚的末端数增多,还包含大量通式(2)的与氨基结合的末端数。因此,与仅使用2,6-二甲基苯酚的比较例1相比,分子量变化更大。

[0277] 比较例4、5、6中为直接脱去法,因而在聚苯醚的分离工序中结合胺全部发生脱离,所得到的聚苯醚即使进行热处理,分子量变化也小。但是,在直接脱去法中,会残留有作为聚苯醚的良溶剂、与聚苯醚的亲合性高、难以除去的芳香族溶剂,其成为加热加工时的异味的起因。C.I.也显示出较高的值,在基于热处理的分离工序中也会进行氧化劣化,纯度降低。

[0278] 工业实用性

[0279] 关于本发明的聚苯醚中,残留挥发成分少,纯度高,容易控制加热处理前后的物性,因而作为用于通过与其他树脂的组合而得到优异特性的复合材料或改性剂具有产业上的利用价值。