

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 200**

51 Int. Cl.:

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 65/24 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

C08G 59/06 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2007 E 07706476 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1972648**

54 Título: **Polímero de éter aromático, método para su producción y composición de polímero**

30 Prioridad:

12.01.2006 JP 2006004805

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.04.2014

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.
(100.0%)
14-1, Sotokanda 4-chome
Chiyoda-ku, Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**KAJI, MASASHI y
OGAMI, KOICHIRO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 454 200 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero de éter aromático, método para su producción y composición de polímero

5 **Campo técnico**

Esta invención se relaciona con un nuevo polímero que contiene un esqueleto de éter aromático, con un método para producir dicho polímero, con una composición que contiene dicho polímero y con un producto curado obtenido curando dicha composición de polímero.

10

Tecnología anterior

En la producción de un producto de resina epoxi curada en película o lámina, se ha utilizado una resina epoxi constituida por una resina epoxi de alto peso molecular como ingrediente esencial, típicamente una resina fenoxi. Se han utilizado ampliamente resinas fenoxi cuyo esqueleto principal está constituido por bisfenol A o bisfenol F, pero aún tienen problemas en cuanto a resistencia al calor, propiedad de expansión térmica y conductividad térmica. Por ejemplo, JP7-202418 A describe una lámina de cobre revestida de un adhesivo basado en una resina epoxi de alto peso molecular de tipo bisfenol A, y las placas de circuito impreso de múltiples capas fabricadas a partir de la misma eran inferiores a las placas de circuito impreso de múltiples capas convencionales en cuanto a resistencia al calor y propiedad de expansión térmica.

15

20

Documento de patente 1: JP7-202418 A

Documento de patente 2: JP2-45575 A

25

Se divulga una resina fenoxi preparada a partir de bisfenol A y bisfenol S (es decir, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona) en JP2-45575 A como un ejemplo de una resina fenoxi que muestra una mejor resistencia al calor. Sin embargo, esta resina fenoxi tiene una mayor viscosidad y es más difícil de manipular como resina que las resinas fenoxi de un peso molecular comparable, y no es aún suficiente en cuanto a resistencia al calor; además, es virtualmente insoluble en solventes comunes, tales como tolueno y metiletilcetona, lo cual es un defecto en lo que se refiere a la manipulación. Más aún, las resinas fenoxi conocidas hasta la fecha son en su mayor parte sólidos amorfos y sus propiedades se deterioran rápidamente por encima de sus temperaturas de transición del vidrio. Aún más, la industria de la pintura ha mantenido una demanda de resinas fenoxi aún mejores en cuanto a la propiedad de barrera frente a los gases.

30

35

Divulgación de la invención

Problemas que la invención ha de resolver

Es un objeto de esta invención proporcionar un polímero de éter aromático útil para la producción de un producto de resina epoxi curado en película o lámina, un método para producir dicho polímero, una composición de resina que contiene dicho polímero y un producto de resina curado obtenido curando dicha composición de resina.

40

Medios para resolver los problemas

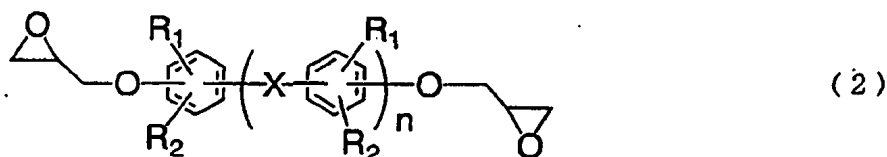
Esta invención se relaciona con un polímero de éter aromático termoplástico como se indica en la reivindicación 1.

45

El polímero de éter aromático de esta invención puede ser ventajosamente obtenido por uno de los siguientes métodos.

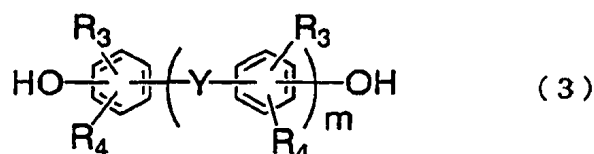
50

1) Un método que consiste en la reacción de un compuesto diglicídico representado por la siguiente fórmula general (2):



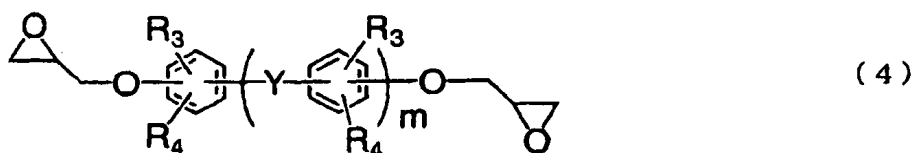
con un compuesto bisfenólico representado por la siguiente fórmula general (3):

55

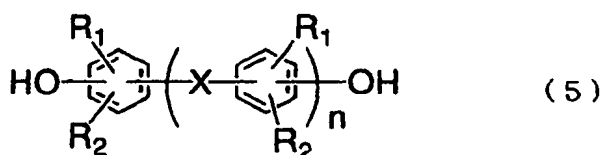


En la fórmula general (2), X, R₁, R₂ y n son como se define en la fórmula general (1); en la fórmula general (3), m es un número de 1 a 3; R₃ y R₄ son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo o un átomo de halógeno; Y es un enlace directo, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-φ-CH₂-, -CH(CH₃)-φ-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-φ-C(CH₃)₂-, -CH₂-φ-φ-CH₂-, -CH(CH₃)-φ-φ-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-φ-φ-C(CH₃)₂- o un grupo 9,9-fluorenilo, y φ es un grupo fenileno.

2) Un método que consiste en la reacción de un compuesto diglicídico representado por la siguiente fórmula general (4):



con un compuesto bisfenólico representado por la siguiente fórmula general (5):



En la fórmula general (4), m, R₃, R₄ e Y son como se ha definido en la fórmula general (3); en la fórmula general (5), X, R₁, R₂ y n son como se ha definido en la fórmula general (2).

3) Un método que consiste en la reacción de un compuesto bisfenólico representado por la fórmula general (5) antes mencionada con epiclorohidrina en presencia de un hidróxido de metal alcalino.

Los polímeros de éteres aromáticos antes mencionados preferiblemente satisfacen una o más de las siguientes condiciones.

a) En la fórmula (1), el anillo de benceno tiene una estructura de 1,4-fenileno, R₁ y R₂ son cada uno un átomo de hidrógeno y n es 1.

b) Los polímeros tienen un calor de fusión de 10 J/g o más.

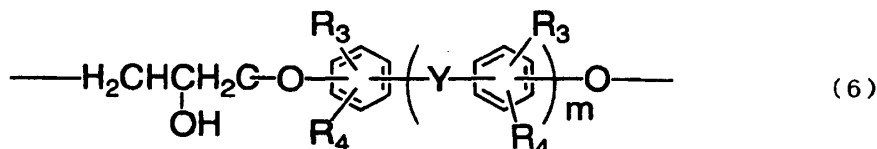
Esta invención se relaciona además con una composición de resina que contiene el polímero de éter aromático antes mencionado. Aún más, esta invención se relaciona con un producto de resina curado obtenido curando la composición de resina antes mencionada. El polímero de éter aromático es preferiblemente una resina fenoxi.

Breve descripción de los dibujos

- La Fig. 1 es un gráfico de DSC del polímero A.
- La Fig. 2 es un espectro de absorción de infrarrojos del polímero A.
- La Fig. 3 es un gráfico de DSC del polímero B.
- La Fig. 4 es un espectro de absorción de infrarrojos del polímero B.

Realizaciones preferidas de la invención

- 5 El polímero de éter aromático de esta invención (al que de aquí en adelante se puede hacer referencia simplemente como el polímero) comprende la unidad representada por la fórmula general (1) en una proporción de un 10 a un 100% mol, preferiblemente de un 40 a un 100% mol, más preferiblemente de un 60 a un 100% mol. Cuando la proporción está fuera del límite inferior, resulta difícil conseguir los efectos de esta invención, es decir, una baja expansión térmica y una elevada conductividad térmica. El grupo de unión X en la fórmula general (1) es oxígeno o azufre, y se prefiere el oxígeno al azufre, ya que se produce más fácilmente la cristalización cuando X es oxígeno.
- 10 El polímero de esta invención puede contener unidades distintas de la representada por la fórmula general (1), por ejemplo, una unidad representada por la siguiente fórmula general (6):



- 15 donde m, R₃, R₄ e Y son como se ha definido en la fórmula general (3). De estas unidades, una unidad representada por la fórmula general (6) donde Y es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un enlace directo o un grupo metileno es adecuada para facilitar la cristalización del polímero. Esta unidad puede existir en el rango de un 0 a un 90% mol, preferiblemente de un 0 a un 60% mol y más preferiblemente de un 0 a un 40% mol.
- 20 El polímero de esta invención tiene un peso molecular medio ponderal de 3.000 o más. Cuando se aplica una composición de resina que contiene un polímero que tiene un peso molecular de menos de 3.000 a un sustrato, tal como una lámina de cobre, una lámina de SUS, una película de tereftalato de polietileno, una película de poliimida o una placa de vidrio, y se seca, pueden surgir problemas, tales como el doblamiento de los bordes del sustrato o el desprendimiento de polvo durante el corte del sustrato. Por otra parte, una composición de resina que contiene un
- 25 polímero que tiene un peso molecular por encima de 200.000, incluso cuando se disuelve en un solvente hasta una concentración del 40 al 70% en peso, la cual es comúnmente utilizada en la industria, da una solución con una viscosidad demasiado alta como para ser aplicada fácilmente a un sustrato. Por esta razón, el peso molecular medio ponderal del polímero de esta invención es preferiblemente de 5.000 a 100.000, más preferiblemente de 10.000 a 60.000.
- 30 El polímero de la invención muestra un punto de fusión de 100 a 250°C en términos del pico endotérmico determinado con un aparato de DTA a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min. Cuando el punto de fusión está por debajo del límite inferior, se deterioran las propiedades de alta resistencia al calor, baja expansión térmica y elevada barrera frente a gases debida a la cristalinidad. Por otra parte, se afecta de manera adversa la
- 35 facilidad de manipulación del polímero cuando el punto de fusión está por encima del límite superior. Se puede conocer el grado de cristalización por DTA, y el calor de fusión correspondiente al pico endotérmico en el DTA es preferiblemente de 10 J/g o más, más preferiblemente de 20 J/g o más, más preferiblemente de 40 J/g o más. Cuando el calor de fusión es inferior a esto, se deterioran las propiedades de resistencia al calor, expansión térmica y barrera frente a gases debida a la cristalinidad.
- 40 El polímero de esta invención puede ser cristalizado, en general, por recocido a una temperatura inferior a su punto de fusión. El recocido es generalmente llevado a cabo a una temperatura que es inferior al punto de fusión en 10 a 100°C durante un período de 5 minutos a 12 horas. En algunos casos, se puede efectuar la cristalización por adición de un solvente o de una resina epoxi de bajo peso molecular.
- 45 Los grupos terminales del polímero de esta invención incluyen grupos epoxi, hidroxilo, carboxilo, vinilo y aromáticos, siendo preferidos los grupos epoxi.
- 50 El polímero de esta invención es generalmente producido por reacción directa de un dihidroxifenol con epiclorohidrina o por reacción de polimerización de adición de un éter diglicídico con un dihidroxifenol. Se puede usar cualquiera de los métodos en esta invención.
- 55 En la reacción directa de un dihidroxifenol con epiclorohidrina, se usa un compuesto bisfenólico representado por la fórmula general (5) como dihidroxifenol. En este caso, es necesario que un compuesto bisfenólico representado por la fórmula general (5) donde X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre represente un 10% mol o más de los dihidroxifenoles totales usados. Cuando el compuesto bisfenólico en cuestión representa menos de un 10% mol, el efecto del esqueleto de éter fenílico así introducido no es suficiente y no es posible obtener un producto curado que

exhiba una alta resistencia al calor, una alta conductividad térmica, una baja expansión térmica, una elevada dureza y una elevada propiedad de barrera frente a los gases.

5 En la reacción de polimerización de adición de un éter diglicídico con un dihidroxifenol, un dihidroxifenol representado por la fórmula general (3) o (5) reacciona con un éter diglicídico representado por la fórmula general (2) o (4). En este caso, es esencial usar al menos un tipo de dihidroxifenoles representados por la fórmula general (5) o éteres diglicídicos representados por la fórmula general (2).

10 En las fórmulas generales (1) a (5), R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo y un átomo de halógeno, y son preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. La reactividad del grupo hidroxilo cae cuando los átomos de carbono en la posición a en R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son simultáneamente secundarios o terciarios, lo cual no es deseable. En las fórmulas generales (1) a (5), los sitios de unión sobre el anillo de benceno pueden ser las posiciones 1,4, 1,3 y 1,2, y la posición 1,4 es particularmente deseable. Cuando el sitio de unión es la posición 1,3 ó 1,2, el polímero resultante muestra una menor cristalinidad y no puede producir los efectos esperados de disminución de la expansión térmica y mejoramiento de la propiedad de barrera frente a gases debida a la cristalinidad.

20 Como dihidroxifenoles preferibles representados por la fórmula general (5), se incluyen éter 4,4'-dihidroxi-difenílico, 1,4-bis(4-hidroxifenoxi)benceno, 1,3-bis(4-hidroxifenoxi)benceno, éter 4,4'-bis(4-hidroxifenoxi)difenílico y sulfuro de 4,4'-dihidroxi-difenilo, y se prefiere el éter 4,4'-dihidroxi-difenílico.

25 En la producción del polímero por la reacción de polimerización de adición de un éter diglicídico con un dihidroxifenol, un éter diglicídico representado por la fórmula general (2) reacciona con un dihidroxifenol representado por la fórmula general (3), o un éter diglicídico representado por la fórmula general (4) reacciona con un dihidroxifenol representado por la fórmula general (5). Se puede llevar a cabo la reacción en presencia de un catalizador basado en una amina, un imidazol, trifetilfosfina o una sal de fosfonio. La razón molar de éter diglicídico a dihidroxifenol es normalmente de 3:1 a 1:3, preferiblemente de 2:1 a 1:2, más preferiblemente de 1,1:1 a 1:1,1. Cuanto más cercana esté la razón molar a 1, mayor será el peso molecular del polímero resultante.

30 Aunque el éter diglicídico y el dihidroxifenol en la reacción antes mencionada pueden ser, respectivamente, una mezcla de dos o más tipos, estos dos reactivos deben ser seleccionados de tal forma que la unidad representada por la fórmula general (1) represente un 10% mol o más del polímero producto. Cuando la unidad en cuestión representa menos de un 10% mol, el esqueleto de éter fenílico así introducido no produce el efecto anticipado suficientemente y se hace imposible obtener un producto curado que exhiba una alta resistencia al calor, una baja expansión térmica, una alta conductividad térmica y una elevada dureza.

35 Se considera que el dihidroxifenol representado por la fórmula general (3) es idéntico al dihidroxifenol representado por la fórmula general (5), o se considera que el éter diglicídico representado por la fórmula general (4) es idéntico al éter diglicídico representado por la fórmula general (2), en el caso en el que Y en la fórmula general (3) o (4) es oxígeno o azufre, ya que R_3 y R_4 se definen de manera que significan lo mismo que R_1 y R_2 , es decir, que el dihidroxifenol representado por la fórmula general (3) o el éter diglicídico representado por la fórmula general (4) da la unidad representada por la fórmula general (1) en este caso. La unidad representada por la fórmula general (6) se forma cuando Y es distinto de oxígeno o de azufre.

45 Una composición de resina que contiene el polímero de esta invención cuyo peso molecular medio ponderal es de 5.000 o más muestra un flujo pobre durante el moldeo por sí misma y con frecuencia carece de suficiente capacidad para incorporar el circuito. En este caso, se puede añadir otra resina epoxi de bajo peso molecular para obtener una capacidad de incorporación satisfactoria. El peso molecular medio ponderal de dichas resinas epoxi es de 3.000 o menos, preferiblemente de 1.500 o menos, más preferiblemente de 800 o menos.

50 Al formular una composición de resina en el caso antes mencionado, la razón del polímero de esta invención con respecto a la resina epoxi de bajo peso molecular es de 100 partes en peso del primero por 10 a 90 partes en peso, preferiblemente 20 a 60 partes en peso, de la segunda. La composición de resina muestra un flujo pobre durante el moldeo cuando se añaden menos de 10 partes en peso de la resina epoxi de bajo peso molecular, o el producto curado se deteriora en cuanto a la resistencia al calor y la resistencia a la humedad cuando se añaden más de 90 partes en peso de la resina epoxi de bajo peso molecular.

60 Las resinas epoxi que son aromáticas y tienen un equivalente epoxi de 100 a 2.000 g/equiv. son útiles como la resina epoxi de bajo peso molecular antes mencionada para aportar una capacidad suficiente de incorporación del circuito sin deteriorar las propiedades, tales como la flexibilidad y la resistencia al calor, tras el curado. Una resina que tenga un equivalente epoxi por encima de 2.000 g/equiv. no incorpora suficientemente el circuito y, además, la densidad de entrecruzamiento cae y no se obtiene una película curada con la resistencia al calor deseada. Una

resina epoxi alifática consigue una incorporación suficiente del circuito, pero da una película curada de baja resistencia al calor. Cuando la resina utilizada tiene un equivalente epoxi de menos de 100 g/equiv., el producto curado muestra una mayor densidad de entrecruzamiento y un gran encogimiento, sufre un cambio excesivo de forma y absorbe más humedad. En tales circunstancias, el equivalente epoxi de la resina epoxi de bajo peso molecular es preferiblemente de 130 a 1.500 g/equiv., más preferiblemente de 150 a 1.000 g/equiv. Se prefieren las resinas epoxi producidas por la reacción de un dihidroxifenol representado por la fórmula general (3) antes mencionada con epiclorohidrina, y se incluyen, aunque sin estar particularmente limitadas a éstas, resinas epoxi de tipo bisfenol A, resinas epoxi de tipo bisfenol F, resinas epoxi de tipo tetrametilbisfenol F y resinas epoxi de tipo tetrabromobisfenol A. Estas resinas epoxi pueden ser usadas individualmente o como una mezcla de dos o más tipos.

Por el contrario, el producto curado de una composición de resina de esta invención muestra una propiedad de formación de película más pobre y una menor flexibilidad cuando el polímero de esta invención incorporado en la composición tiene un peso molecular de 5.000 o menos. En este caso, se puede añadir otra resina epoxi de alto peso molecular (es decir, una resina epoxi que tenga un Mw mayor que el polímero de esta invención) para aportar una buena propiedad de formación de película.

Se hace aquí la adición a un ritmo preferiblemente de 10 a 90 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 60 partes en peso, de la resina epoxi de alto peso molecular por 100 partes en peso de la suma del polímero de esta invención y la resina epoxi de alto peso molecular. El producto curado forma una película con mayor dificultad cuando se añaden menos de 10 partes en peso de la resina epoxi de alto peso molecular, o el producto curado se deteriora en cuanto a la resistencia al calor, la expansión térmica y la conductividad térmica cuando se añaden más de 90 partes en peso de la resina epoxi de alto peso molecular.

Las resinas epoxi de alto peso molecular antes mencionadas tienen preferiblemente un peso molecular medio ponderal de 5.000 a 100.000, más preferiblemente de 10.000 a 60.000, e incluyen, aunque sin limitarse particularmente a éstas, resinas epoxi de tipo bisfenol A, resinas epoxi de tipo bisfenol F, resinas epoxi de tipo tetrametilbisfenol F y resinas epoxi de tipo tetrabromobisfenol A.

La composición de resina de esta invención comprende ventajosamente una resina epoxi, una resina fenoxi o un compuesto que contiene un grupo epoxi. El polímero de esta invención puede servir como dicha resina. En el caso de que la composición de resina de esta invención incluya una resina epoxi o un compuesto que contiene un grupo epoxi, es deseable utilizar un agente curante.

Se pueden usar todos los agentes curantes generalmente conocidos, y como ejemplos se incluyen los siguientes agentes curantes comúnmente empleados para resinas epoxi, aunque sin limitación a éstos: diciandiamida y sus derivados; derivados del imidazol, tales como 2-metilimidazol y 2-etil-4-metilimidazol; dihidroxifenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol A bromado, naftalenodiol y dihidroxibifenilo; resinas fenólicas de tipo novolaca obtenidas mediante la reacción de condensación de un fenol, tal como fenol, cresol, bisfenol A, naftol y naftalenodiol, con un aldehído o una cetona, tal como formaldehído; resinas fenólicas de tipo aralquilo obtenidas mediante la reacción de condensación de un fenol, tal como fenol, cresol, bisfenol A, naftol y naftalenodiol, con xililenoglicol; anhídridos de ácido, tales como anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido maleico y anhídrido hexahidroftálico; aminas, tales como diaminodifenilmetano, trietilentetramina, isoforonodiamina y poliamidoaminas obtenidas mediante la reacción de condensación de un ácido, tal como un ácido dimérico, con una poliamina; e hidrazidas, tales como la dihidrazida del ácido adípico y la dihidrazida del ácido isoftálico. Estos agentes curantes pueden ser usados individualmente o como una mezcla de dos o más tipos.

En la aplicación de una composición de resina en esta invención, ventajosamente una composición de resina epoxi, a un sustrato, se puede usar un solvente para mantener la composición a un nivel adecuado de viscosidad. Los solventes para el ajuste de la viscosidad no deben quedar en la composición de resina epoxi después de secar el solvente a una temperatura de 80 a 200°C y dichos solventes incluyen, aunque sin limitación, tolueno, xileno, metiletilcetona, metilisobutilcetona, dioxano, etanol, alcohol isopropílico, metil-Cellosolve, etil-Cellosolve, ciclohexanona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y sulfóxido de dimetilo. Estos solventes pueden ser usados individualmente o como una mezcla de dos o más tipos.

Se puede añadir sílice, carbonato de calcio, talco, hidróxido de aluminio, mica, alúmina o nitruro de aluminio para dar a la composición de esta invención mayor resistencia al calor y piroretardancia, propiedad de baja expansión térmica y alta conductividad térmica, o se puede añadir un agente copulante epoxisilano o caucho para mejorar la fuerza adhesiva de la composición en la medida en que dicha adición no deteriore las propiedades del producto curado.

Se puede añadir un acelerador del curado a la composición de resina de esta invención si es necesario. Como ejemplos, se incluyen, aunque sin limitación, una variedad de aceleradores del curado conocidos basados en

aminas, imidazoles, trifetilfosfina y sales de fosfonio. Cuando se usa un acelerador del curado, se añade preferiblemente en un 0,01 a un 10% en peso en base a los componentes de resina (es decir, la suma del polímero de esta invención y otras resinas añadidas). No es deseable añadir más de un 10% en peso, ya que existe la posibilidad de que se deteriore la estabilidad en almacenamiento.

5 En caso de que la composición de resina de esta invención sea una composición de resina epoxi, se cura la composición disolviendo la composición en uno de los solventes antes mencionados hasta una viscosidad de 15 Pa·s o menos, preferiblemente de 10 Pa·s o menos, añadiendo un agente curante adecuado a la solución en una cantidad tal que dé un cierto tiempo de curado, añadiendo además un acelerador del curado si es necesario, aplicando el barniz resultante a un sustrato, evaporando el solvente a una temperatura de 100 a 160°C para formar un preimpregnado y curando el preimpregnado por calentamiento.

Ejemplos

15 Se describirá a continuación esta invención concretamente haciendo referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

20 En un matraz separable de vidrio de 500 ml equipado con un agitador, un termómetro y una entrada de nitrógeno gaseoso, se pusieron 161,0 partes de éter 4,4'-(bisglicidilo) difenílico (YSLV-80DE, que tiene un equivalente epoxi de 161 g/equiv., un producto de Tohto Kasei Co., Ltd.), 99,0 partes de éter 4,4'-dihidroxi difenílico y 260 partes de ciclohexanona, se calentó la mezcla hasta 100°C con agitación en una atmósfera de nitrógeno para formar una solución, se añadieron 0,05 partes de 2-etil-4-metilimidazol como catalizador a la solución y se llevó a cabo la reacción a 160°C durante 5 horas, para obtener una solución polimérica. Se añadió la solución gota a gota a una gran cantidad de metanol y se recuperaron 241 g de un polímero blanco (polímero A). El polímero mostraba una reducida viscosidad de 0,76 cuando se midió a 30°C usando N-metilpirrolidona como solvente. Se muestra el gráfico de DSC del polímero, determinado con un aparato de DTA a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min., en la Fig. 1. Se observó el pico para el punto de fusión a 178,2°C y el calor de fusión era de 60,5 mJ/mg. En la Fig. 2 se muestra el espectro de absorción de infrarrojos.

Ejemplo 2

35 Se llevó a cabo la reacción como en el Ejemplo 1, excepto por usar 170,0 partes de sulfuro de 4,4'-(bisglicidilo) difenilo (YSLV-50TE, que tiene un equivalente epoxi de 170 g/equiv., un producto de Tohto Kasei Co., Ltd.) en lugar de éter 4,4'-(bisglicidilo) difenílico y 106,8 partes de sulfuro de 4,4'-dihidroxi difenilo en lugar de éter 4,4'-dihidroxi difenílico, para obtener 257 partes de un polímero (polímero B). El polímero mostró una viscosidad reducida de 0,54 cuando se midió a 30°C usando N-metilpirrolidona como solvente. Se muestra el gráfico de DSC del polímero, determinado con un aparato de DTA a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min., en la Fig. 3. Se observó el pico para el punto de fusión a 122,3°C y el calor de fusión era de 24,8 mJ/mg. En la Fig. 4 se muestra el espectro de absorción de infrarrojos.

Ejemplo 3

45 En un matraz separable de cuatro bocas de 500 ml equipado con un agitador, un termómetro, un condensador y una entrada de nitrógeno, se pusieron 245 partes de éter 4,4'-(bisglicidilo) difenílico (YSLV-80DE, que tiene un equivalente epoxi de 161 g/equiv., un producto de Tohto Kasei Co., Ltd.) y 38 partes de éter 4,4'-dihidroxi difenílico, se fundió la mezcla y se mezcló con agitación a 150°C en una atmósfera de nitrógeno, se añadieron 0,12 partes de trifetilfosfina y se llevó a cabo la reacción durante 2 horas, para obtener 281 partes de una resina diglicidílica. La resina diglicidílica (resina diglicidílica A) cristalizó cuando se dejó enfriar a temperatura ambiente. La resina diglicidílica así obtenida mostraba un equivalente epoxi de 261 g/equiv., un punto de fusión de 100 a 122°C cuando se midió por el método capilar y una viscosidad de 0,037 Pa·s a 150°C. La razón de las fracciones respectivas en la fórmula general (1) fue determinada por GPC de la resina como sigue: n = 0, 45,8%; n = 2, 28,0%, n = 4, 12,3% y n ≥ 6, 13,9%. Se midió la viscosidad con un Contraves Rheomat 115. Se hicieron las mediciones de GPC en las siguientes condiciones: aparato, HLC-82A, fabricado por Tosoh Corporation; columnas, TSK-GEL2000 × 3 y TSK-GEL4000 × 1, fabricadas por Tosoh Corporation; solvente, tetrahidrofurano; velocidad de flujo, 1 ml/min.; temperatura, 38°C; detector, índice de refracción.

60 Se llevó a cabo la reacción de 151,7 partes de la resina diglicidílica obtenida anteriormente con 53,4 partes de éter 4,4'-dihidroxi difenílico según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, para obtener 202 partes de un polímero cristalino blanco (polímero C). El polímero mostraba una reducida viscosidad de 0,59 cuando se midió a 30°C usando N-metilpirrolidona como solvente, un peso molecular medio ponderal de 35.710 y un peso molecular medio numérico de 6.210 cuando se determinó por GPC. En un análisis de DSC, se observó el pico para el punto de fusión a 181,4°C y el calor de fusión era de 42,0 J/g.

Ejemplo 4

5 Se llevó a cabo la reacción como en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 93 partes de 4,4'-dihidroxibifenilo en lugar de éter 4,4'-dihidroxidifenílico, para obtener 251 partes de un polímero. El polímero mostraba una reducida viscosidad de 0,61 cuando se midió a 30°C usando N-metilpirrolidona como solvente, un pico endotérmico de 242,5°C resultante de la fusión de cristales y una cantidad de calor absorbido de 50,2 J/g.

Ejemplo 5

10 Se llevó a cabo la reacción como en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 100,0 partes de 4,4'-dihidroxidifenilmetano en lugar de éter 4,4'-dihidroxidifenílico, para obtener 257 partes de un polímero. El polímero mostraba una viscosidad reducida de 0,48 cuando se midió a 30°C usando N-metilpirrolidona como solvente, un pico endotérmico de 142,5°C resultante de la fusión de cristales y una cantidad de calor absorbido de 20,4 J/g.

15 Ejemplos 6 y 7 y Ejemplo comparativo 1

20 Se preparó un barniz con un contenido sólido del 30% en peso, respectivamente, a partir del polímero A obtenido en el Ejemplo 1, del polímero B obtenido en el Ejemplo 2 y del polímero D (YP-50, una resina fenoxi de tipo bisfenol A que tiene un peso molecular medio ponderal de 70.000, un producto de Tohto Kasei Co., Ltd.), y se aplicó el barniz a una película de tereftalato de polietileno y se secó, para obtener una película de polímero de 30 µm de espesor. Se midió la película en cuanto a temperatura de transición del vidrio y coeficiente de expansión lineal, y en la Tabla 1 se muestran los resultados.

25 Se determinaron la temperatura de transición del vidrio y el coeficiente de expansión lineal con un analizador termomecánico a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min.

[Tabla 1]

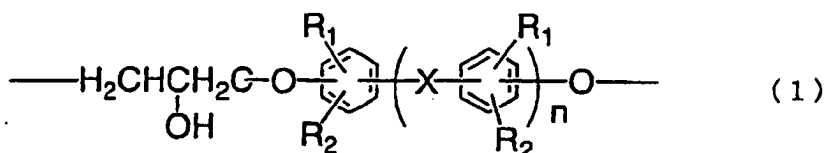
	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1
Polímero	A	B	D
Aspecto de la película	Opaco	Algo opaco	Transparente
Punto de fusión (°C)	178,2	122,3	Ninguno
Calor de fusión (J/g)	60,5	24,8	0
Temperatura de transición del vidrio (°C)	94	82	98
Coeficiente de expansión lineal ($T_g, \times 10^{-5}$)	51	59	76
Alargamiento (%)	30°C - 100°C	0,3	3,7
	30°C - 125°C	0,6	>35 ¹⁾
	30°C - 150°C	1,0	>35 ¹⁾
1) Alargamiento por encima del límite de medición.			

30 Aplicabilidad industrial

35 El polímero de esta invención es cristalino y tiene un punto de fusión de 100°C o más y se espera que su producto curado exhiba una alta resistencia al calor, una alta conductividad térmica, una baja expansión térmica, una elevada propiedad de barrera frente a gases y una elevada dureza, y puede ser usado como resina epoxi curada en forma de película o de lámina en aplicaciones tales como placas de circuito impreso de múltiples capas, adhesivos y materiales de revestimiento.

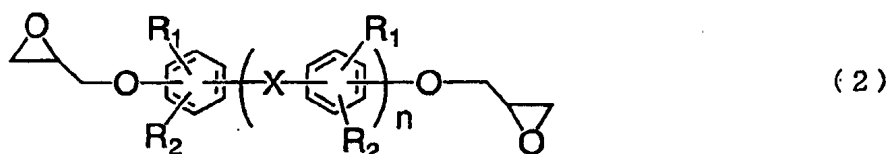
REIVINDICACIONES

1. Un polímero de éter aromático termoplástico que comprende una unidad representada por la siguiente fórmula general (1) en una proporción del 10 al 100% mol y que tiene un peso molecular medio ponderal de 3.000 o más, donde el polímero está en estado cristalizado, el polímero tiene un punto de fusión de 100°C a 250°C en términos del pico endotérmico determinado con un aparato de DTA a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min, el grado de cristalización puede ser determinado por DTA y el calor de fusión correspondiente al pico endotérmico en el DTA es preferiblemente de 10 J/g o más;

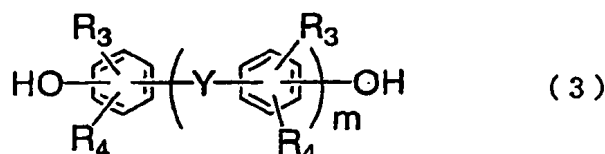


en la fórmula (1), X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; R₁ y R₂ son cada uno hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo o un átomo de halógeno, y n es un número de 1 a 3.

2. Un método para producir el polímero de éter aromático descrito en la reivindicación 1, que consiste en la reacción de un compuesto diglicidílico representado por la siguiente fórmula general (2):

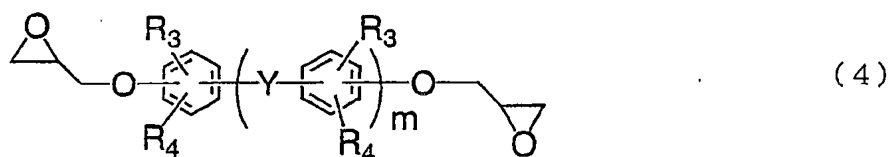


con un compuesto bisfenólico representado por la fórmula general (3):

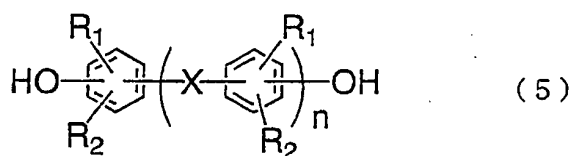


- en la fórmula general (2), X, R₁, R₂ y n son como se ha definido en la fórmula general (1); en la fórmula general (3), m es un número de 1 a 3; R₃ y R₄ son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo o un átomo de halógeno; Y es un enlace directo, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-φ-CH₂-, -CH(CH₃)-φ-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-φ-C(CH₃)₂-, -CH₂-φ-φ-CH₂-, CH(CH₃)-φ-φ-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-φ-φ-C(CH₃)₂- o un grupo 9,9-fluorenilo, y φ es un grupo fenileno.

3. Un método para producir el polímero de éter aromático descrito en la reivindicación 1, que consiste en la reacción de un compuesto diglicidílico representado por la siguiente fórmula general (4):

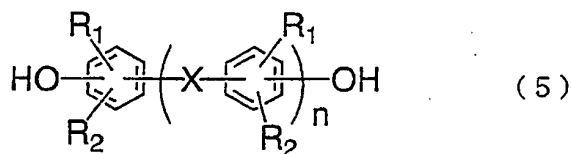


con un compuesto bisfenólico representado por la siguiente fórmula general (5):



en la fórmula general (4), m es un número de 1 a 3; R₃ y R₄ son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo o un átomo de halógeno; Y es un enlace directo, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-φ-CH₂-, -CH(CH₃)-φ-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-φ-C(CH₃)₂-, -CH₂-φ-φ-CH₂-, -CH(CH₃)-φ-φ-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-φ-φ-C(CH₃)₂- o un grupo 9,9-fluorenilo, y φ es un grupo fenileno; en la fórmula general (5), X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; R₁ y R₂ son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo o un átomo de halógeno, y n es un número de 1 a 3.

4. Un método para producir el polímero de éter aromático descrito en la reivindicación 1, que consiste en la reacción de un compuesto bisfenólico representado por la siguiente fórmula general (5):



con epiclorohidrina en presencia de un hidróxido de metal alcalino; en la fórmula general (5), X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; R₁ y R₂ son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo o un átomo de halógeno, y n es un número de 1 a 3.

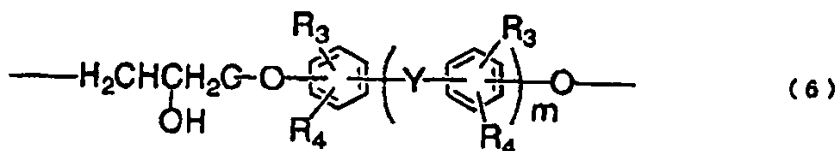
5. Un polímero de éter aromático como se describe en la reivindicación 1, donde el anillo de benceno tiene una estructura de 1,4-fenileno, R₁ y R₂ son ambos átomos de hidrógeno y n es 1.

6. Un polímero de éter aromático como se describe en la reivindicación 1, donde el polímero muestra un calor de fusión de 10 J/g o más.

7. Una composición de resina que contiene el polímero de éter aromático descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6.

8. Una resina curada obtenida curando la composición de resina descrita en la reivindicación 7.

9. Un polímero de éter aromático termoplástico descrito en la reivindicación 1, que comprende una unidad representada por la fórmula general (1) en una proporción de un 10 a un 100% mol y la siguiente fórmula general (6) en una proporción de un 0 a un 90% mol, que tiene un peso molecular medio ponderal de 3.000 o más:



en la fórmula (6), m es un número de 1 a 3; R₃ y R₄ son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo o un átomo de halógeno; Y es un enlace directo, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -SO-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂- o un grupo 9,9-fluorenilo, y es un grupo fenileno.

Fig.1

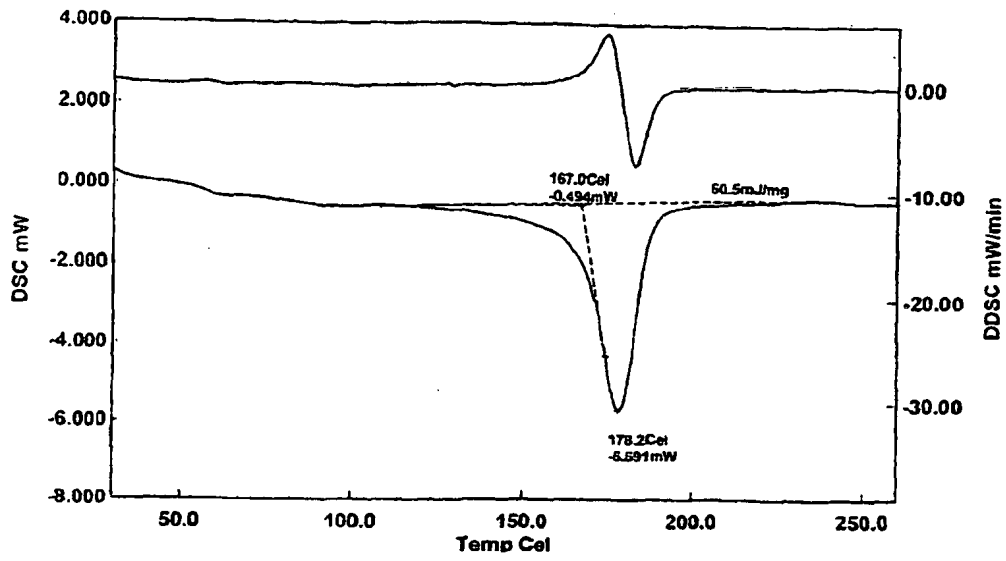


Fig.2

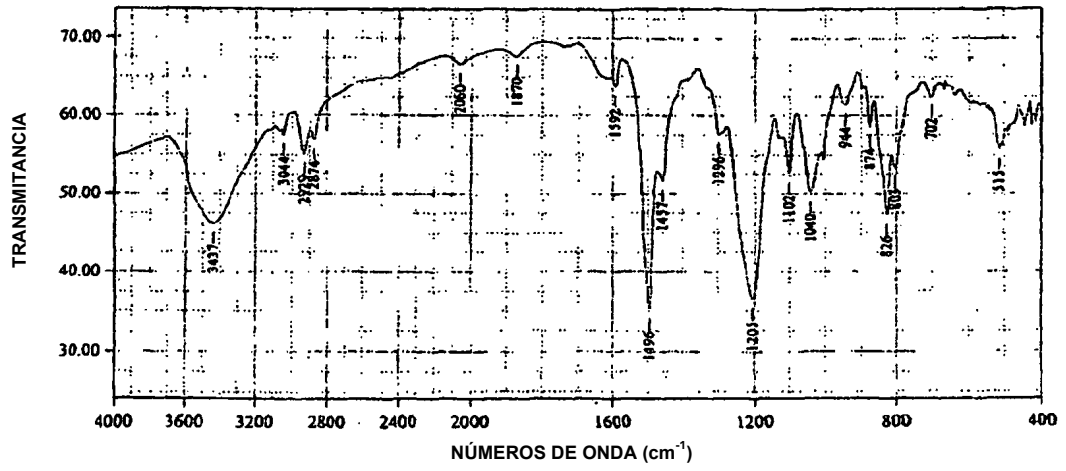


Fig.3

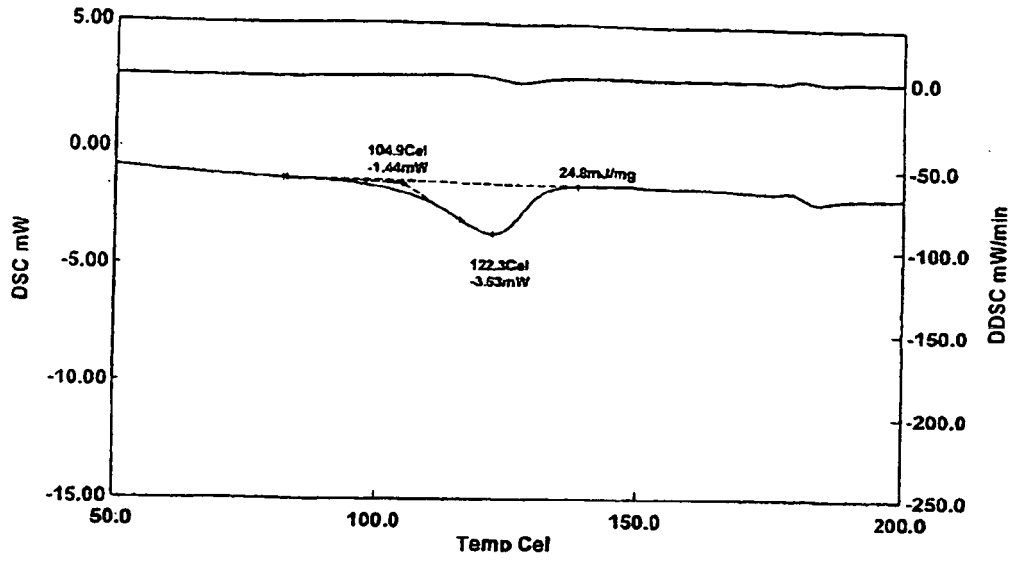


Fig.4

