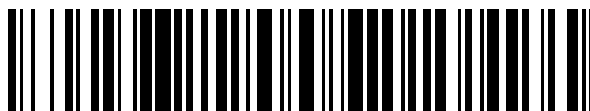


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 879**

51 Int. Cl.:

C08L 71/12 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2016 PCT/JP2016/004461**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.07.2017 WO17119017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2016 E 16883523 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3401349**

54 Título: **Éter de polifenileno y composición de resina**

30 Prioridad:

08.01.2016 JP 2016002942
02.06.2016 JP 2016111215

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.10.2020

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0006, JP

72 Inventor/es:

ORIMO, CHIHIRO;
YAMAGUCHI, TORU;
YAMAMOTO, MIHOKO y
MITSUI, AKIRA

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 787 879 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

Éter de polifenileno y composición de resina

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un éter de polifenileno y a una composición de resina que presenta unas excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento por calor.

10 **Antecedentes**

Las resinas de éter de polifenileno se utilizan ampliamente como materiales para electrodomésticos, dispositivos de OA, máquinas de oficina, dispositivos de información, automóviles, etc., debido a que presentan diversas propiedades, tales como excelentes propiedades mecánicas, propiedades eléctricas, resistencia a ácidos/álcalis, y resistencia al calor, baja densidad relativa y absorción de agua, y buena estabilidad dimensional. En los últimos años, las composiciones de resina de éter de polifenileno asimismo se han investigado con respecto a aplicaciones como artículos moldeados reflectantes para uso en proyectores, diversos accesorios de iluminación, etc., y como componentes delgados para automóviles. Se requiere que los componentes para uso en tales aplicaciones tengan una fluidez de moldeo de pared delgada y asimismo, en muchos casos, estabilidad térmica a largo plazo (propiedades de resistencia al envejecimiento por calor) bajo un cierto nivel de condiciones de alta temperatura, ya que estos componentes pueden estar expuestos a altas temperaturas durante mucho tiempo.

Sin embargo, no es necesariamente el caso de que los éteres de polifenileno tengan innatamente propiedades adecuadas de fluidez de moldeo de pared delgada y resistencia al envejecimiento por calor.

Los ejemplos de técnicas para mejorar las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor de una resina de éter de polifenileno incluyen una técnica de uso de un antioxidante sulfúrico y un antioxidante de fenol impedido en combinación en una relación cuantitativa específica (por ejemplo, PTL 1). Asimismo se ha descrito una técnica de uso de un antioxidante sulfúrico orgánico y una amina específica en combinación en una relación específica (por ejemplo, PTL 2).

Listado de referenciasBibliografía de patentes

PTL 1: JP 2009-221387 A
PTL 2: JP H2-274761 A

Los documentos JP H09 176304 A y JP H09 176305 A describen derivados de éter de polifenileno que presentan actividad absorbente de ácidos biliares. El documento JP 2013 023517 A describe composiciones de resina de éter de polifenileno que proporcionan resistencia al calor y retardo de llama a los productos curados de las mismas, que comprenden éteres de polifenileno modificados. El documento JP S63 186734A describe ésteres oligoméricos y poliméricos de éteres de polifenileno difuncionales y ácidos fosfínicos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfóricos, y su uso como retardantes de llama.

Sumario(Problema técnico)

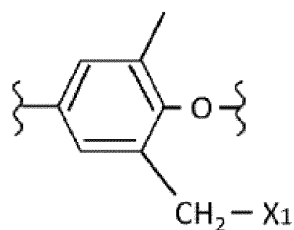
Sin embargo, aunque las composiciones de resina producidas por los métodos descritos en PTL 1 y 2 permiten mejorar las propiedades de envejecimiento por calor a baja temperatura durante un corto tiempo, no proporcionan propiedades adecuadas de resistencia al envejecimiento por calor a alta temperatura durante un tiempo prolongado, tal como a 135°C durante 1,500 horas. Además, las composiciones de resina descritas anteriormente no presentan una fluidez adecuada de moldeo en el moldeo, y la aspereza superficial debido a las finas marcas de escape de gas que son características de las resinas de éter de polifenileno se observan en los artículos moldeados de las mismas, lo que presenta un problema en términos de aspecto externo pobre en aplicaciones tales como para productos moldeados reflectantes. Además, cuando se usa un antioxidante sulfúrico como en PTL 1 y 2, esto puede conducir a problemas tales como la corrosión de piezas metálicas ubicadas cerca de un artículo moldeado. Además, una composición de resina obtenida por el método descrito en PTL 2 emite un olor (olor a amina) durante el moldeo, y por lo tanto requiere una mejora adicional.

Esta descripción se realiza a partir de las circunstancias establecidas anteriormente, y presenta como objetivo proporcionar un éter de polifenileno y una composición de resina que tenga excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento por calor.

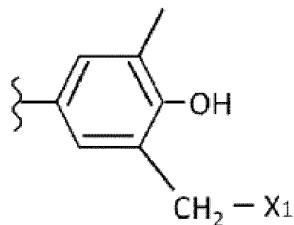
(Solución al problema)

5 Mediante una investigación diligente realizada con el objetivo de resolver los problemas expuestos anteriormente, en el contexto de la presente invención se descubre que se produce una reacción de reticulación oxidativa en una resina de éter de polifenileno cuando el éter de polifenileno se expone a altas temperaturas durante mucho tiempo, por ejemplo, y que esta reacción de reticulación oxidativa presenta un efecto significativo de reducir las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor del éter de polifenileno. Además, en el contexto de la presente invención se realiza una investigación diligente sobre la causa de esta reacción de reticulación oxidativa y se descubre de ese modo que los sustituyentes terminales y los sustituyentes de la cadena lateral en la cadena de éter de polifenileno son susceptibles a la reacción de reticulación oxidativa. En el contexto de la presente invención se descubre que la reticulación oxidativa de una resina de éter de polifenileno se puede inhibir, y las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor se pueden mejorar a un nivel notablemente alto que no se había logrado previamente mediante la inclusión de una unidad estructural específica en la cadena de éter de polifenileno, y así se completa la presente descripción.

15 [1] Un éter de polifenileno que comprende una o ambas de una unidad estructural representada por la fórmula química (1) y una unidad estructural representada por la fórmula química (2); y que comprende una unidad estructural representada por la fórmula química (3),

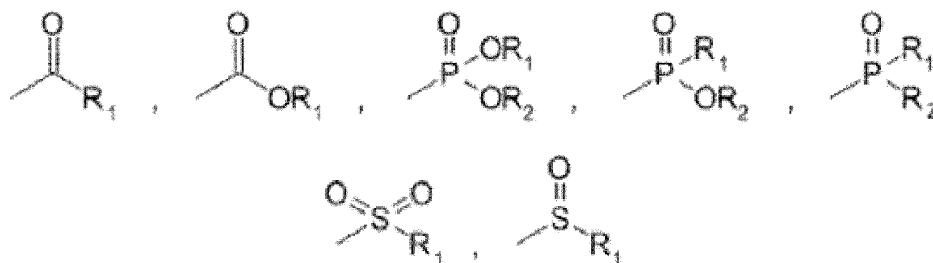


• • • (1)

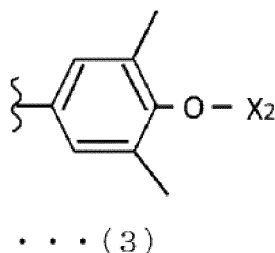


• • • (2)

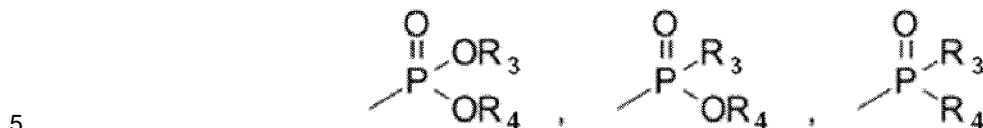
25 en las que X₁, en las fórmulas químicas (1) y (2), es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en



30 en el que R₁ y R₂ en X₁ son cada uno, independientemente entre sí, un sustituyente que presenta un número de carbonos de 1 o más,



y X_2 en la fórmula química (3) es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en

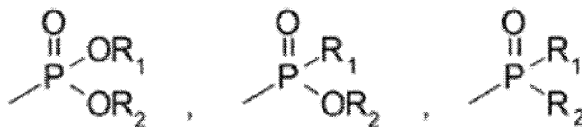


en el que R_3 y R_4 en X_2 son cada uno, independientemente entre sí, un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilamino, y un grupo arilamino, R_3 y R_4 pueden formar una estructura cíclica a través del enlace de átomos de carbono incluidos en el mismo, y la fórmula química (3) no incluye sustancialmente un doble enlace insaturado distinto de un doble enlace insaturado de anillo aromático.

10

[2] El éter de polifenileno según [1], en el que

15 X_1 es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en



en las fórmulas químicas (1) y (2).

20

[3] El éter de polifenileno según [1] o [2], en el que

se incluyen 0.01 unidades estructurales a 10.0 unidades estructurales seleccionadas de entre el grupo que consiste en las fórmulas químicas (1), (2) y (3) por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno.

25

[4] El éter de polifenileno según uno cualquiera de [1] a [3], en el que

una relación de unidades estructurales representadas por la fórmula química (1) con respecto a las unidades estructurales representadas por la fórmula química (2) es 0% en moles a 30% en moles.

30

[5] Una composición de resina, que comprende:

(A) el éter de polifenileno según uno cualquiera de [1] a [4]; y

35 (B) un antioxidante, en el que

0.1 partes en masa a 5.0 partes en masa del antioxidante (B) están contenidas por 100 partes en masa del éter de polifenileno (A).

40 [6] La composición de resina según [5], en la que

el antioxidante (B) es un antioxidante fosfórico.

[7] La composición de resina según [5] o [6], que comprende además

45 (C) una resina estirénica.

(Efecto ventajoso)

50 Según la presente divulgación, es posible proporcionar un éter de polifenileno y una composición de resina que presenta excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento por calor. Además, según la presente

divulgación, es posible proporcionar un éter de polifenileno y una composición de resina que se puede incluir en artículos moldeados de resina termoplástica que son aplicables para componentes eléctricos y electrónicos, componentes de automoción, etc., que se requiere que tengan resistencia al calor y alta resistencia al envejecimiento por calor.

5

Descripción detallada

A continuación se proporciona una descripción detallada de una forma de realización (en adelante denominada simplemente la "presente forma de realización") de un éter de polifenileno y una composición de resina que contiene el éter de polifenileno según esta descripción.

10

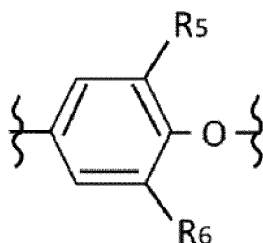
[Éter de polifenileno (A)]

A continuación se describe un éter de polifenileno (A) (en adelante, el éter de polifenileno asimismo se denomina simplemente "PPE") según la presente divulgación.

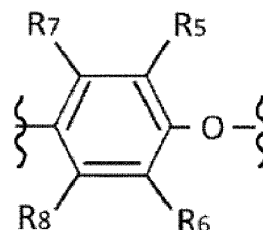
15

El éter de polifenileno (A) descrito actualmente es un homopolímero o copolímero que incluye una unidad repetitiva (unidad estructural) representada por la fórmula química (4), que se muestra a continuación, y/o una unidad repetitiva (unidad estructural) representada por la fórmula química (5), mostrada a continuación.

20



... (4)



... (5)

En las fórmulas químicas (4) y (5), R_5 , R_6 , R_7 , y R_8 representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta un número de carbonos de 1 a 4, un grupo arilo que presenta un número de carbonos de 6 a 9, o un átomo de halógeno, con la condición de que R_5 y R_6 no sean ambos hidrógeno.

25

Los ejemplos representativos de homopolímeros de éter de polifenileno que pueden usarse incluyen poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen) éter, poli(2-metil-6-etil-1,4-fenilen) éter, poli(2,6-dietil-1,4-fenilen) éter, poli(2-etil-6-n-propil-1,4-fenilen) éter, poli(2,6-di-n-propil-1,4-fenilen) éter, poli(2-metil-6-n-butil-1,4-fenilen) éter, poli(2-etil-6-isopropil-1,4-fenilen) éter, poli(2-metil-6-cloroetil-1,4-fenilen) éter, poli(2-metil-6-hidroxietil-1,4-fenilen) éter, y poli(2-metil-6-cloroetil-1,4-fenilen) éter.

30

El copolímero de éter de polifenileno es un copolímero que presenta una unidad repetitiva representada por la fórmula química (4) y/o una unidad repetitiva representada por la fórmula química (5) como una unidad repetitiva principal. Los ejemplos de copolímeros de éter de polifenileno que se pueden usar incluyen un copolímero de 2,6-dimetilfenol y 2,3,6-trimetilfenol, un copolímero de 2,6-dimetilfenol y o-cresol, y un copolímero de 2,6-dimetilfenol, 2,3,6-trimetilfenol y o-cresol.

35

40

Entre los éteres de polifenileno, resulta preferido el poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen) éter.

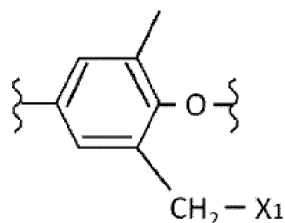
Debe apreciarse que en la presente forma de realización, una estructura en la que R_5 y R_6 en la fórmula química (4) son ambos grupos metilo (y una estructura derivada de ella como se describe a continuación) se incluye en por lo menos parte de la cadena de éter de polifenileno.

45

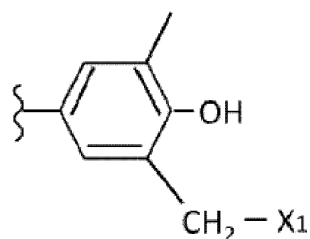
La viscosidad reducida (unidades: dl/g; medida de la disolución de cloroformo a 30°C) del éter de polifenileno está preferentemente dentro de un intervalo de 0.25 a 0.6, y más preferentemente dentro de un intervalo de 0.35 a 0.55. El peso molecular medio numérico (Mn) del éter de polifenileno es preferentemente 10,000 o más, y más preferentemente 14,000 o más, y es preferentemente 20,000 o menos, y más preferentemente 19,000 o menos. Los intervalos de peso molecular expuestos anteriormente proporcionan un excelente equilibrio de retardo de llama, fluidez, adherencia cercana a una carga, etc.

En general, el éter de polifenileno (A) se puede adquirir como un polvo que, en términos de tamaño de partículas, preferentemente presenta un diámetro medio de partículas de 1 µm a 1,000 µm, más preferentemente 10 µm a 700 µm, y particularmente preferido 100 µm a 500 µm. Resulta preferido un diámetro medio de partículas de 1 µm o más desde el punto de vista de la facilidad de manipulación durante el procesamiento, y resulta preferido un diámetro medio de partículas de 1,000 µm o menos para inhibir la aparición de materia no fundida en el amasado por fusión.

El éter de polifenileno (A) descrito actualmente incluye una o ambas de una unidad estructural representadas por la fórmula química (1) y una unidad estructural representada por la fórmula química (2); y una unidad estructural representada por la fórmula química (3), que se muestra a continuación.

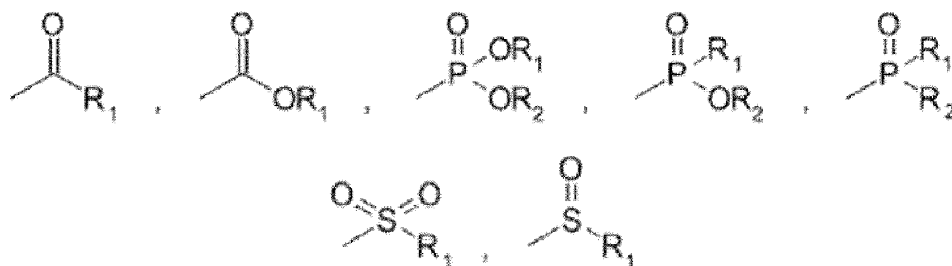


... (1)



... (2)

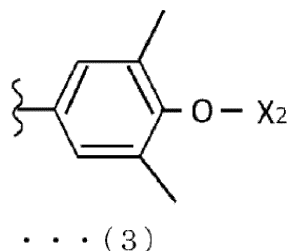
X₁, en las fórmulas químicas (1) y (2), es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en



en el que R₁ y R₂ en X₁ son cada uno, independientemente entre sí, un sustituyente que presenta un número de carbonos de 1 o más, tal como un grupo alquilo lineal o cíclico.

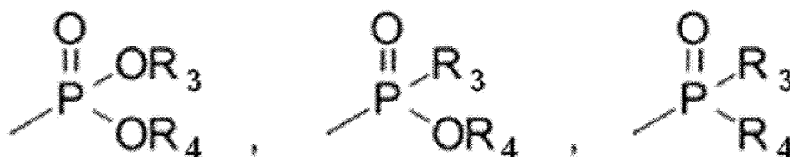
Un sustituyente que no presenta un grupo funcional reactivo resulta preferido como la estructura de R₁ y R₂. Esto se debe a que en una situación en la que se incluyen sustituyentes reactivos, puede producirse una reacción de reticulación de los sustituyentes reactivos tras la exposición a largo plazo de una composición de resina a alta temperatura, lo que puede deteriorar las propiedades físicas posteriores al envejecimiento. Los ejemplos de sustituyentes reactivos incluyen un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo vinilo, y un grupo

carbonilo. Además, la estructura de R_1 y R_2 puede ser una estructura en la que R_1 y R_2 están enlazados, o una estructura que incluye un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno.



5

X_2 en la fórmula química (3) es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en



10 en el que R_3 y R_4 en X_2 son cada uno, independientemente entre sí, un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilamino, y un grupo arilamino.

15 Además, R_3 y R_4 pueden formar una estructura cíclica a través del enlace de átomos de carbono incluidos en ellos. Sin embargo, la fórmula (3) no incluye sustancialmente un doble enlace insaturado que no sea un doble enlace insaturado de anillo aromático. Más precisamente, la fórmula (3) no incluye sustancialmente un doble enlace carbono-carbono que no sea un doble enlace de anillo aromático.

20 Los ejemplos de grupos alquilo que pueden estar representados por R_3 y R_4 incluyen grupos alquilo que presentan un número de carbonos de 1 a 30 y, más específicamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo octilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo hexadecilo, y un grupo octadecilo.

25 Los ejemplos de grupos arilo que pueden estar representados por R_3 y R_4 incluyen grupos arilo que presentan un número de carbonos de 6 a 30 y, más específicamente, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo dimetilfenilo, un grupo trimetilfenilo, un grupo naftilo, y un grupo tritilo.

30 Los ejemplos del grupo alquilo en el grupo alquilamino mencionado anteriormente incluyen grupos alquilo que presentan un número de carbonos de 1 a 30 y, más específicamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo octilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo hexadecilo, y un grupo octadecilo. Los ejemplos del grupo alquilamino incluyen un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamino, un grupo dietilamino, un grupo isopropilamino, un grupo diisopropilamino, un grupo butilamino, un grupo dibutilamino, un grupo octilamino, y un grupo dioctilamino. Los ejemplos del grupo arilamino mencionado anteriormente incluyen un grupo fenilamino, un grupo difenilamino, un grupo tollamino, y un grupo ditollilamino.

35 El éter de polifenileno (A) descrito actualmente incluye preferentemente: una o ambas de una unidad estructural representada por la fórmula química (1) y una unidad estructural representada por la fórmula química (2); y una unidad estructural representada por la fórmula química (3).

40 A continuación se describe la acción y el efecto del éter de polifenileno descrito actualmente.

45 Cuando un éter de polifenileno convencional se expone a alta temperatura durante un tiempo prolongado, grupos metilo en unidades terminales (en adelante, asimismo denominados "grupos metilo terminales"), grupos metilo en unidades intermedias (en adelante, asimismo denominados "grupos metilo de cadena lateral"), y grupos hidroxilo en unidades terminales (en adelante, asimismo denominados "grupos hidroxilo terminales") pueden causar una reacción de reticulación oxidativa, que presenta un efecto significativo de reducción de las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor del éter de polifenileno y una composición de resina del mismo. Más específicamente, la generación de radicales se produce de manera relativamente fácil en los grupos metilo terminales, los grupos metilo de cadena lateral y los grupos hidroxilo terminales, y los radicales generados actúan como causa de la reticulación oxidativa. Sin embargo, en el éter de polifenileno descrito actualmente, los grupos metilo terminales, los grupos metilo de cadena lateral y los grupos hidroxilo terminales que actúan como sitios de oxidación están en un estado bloqueado mediante sustitución con una molécula específica. Esto puede inhibir la reacción de reticulación de los grupos metilo terminales, los grupos metilo de cadena lateral y los grupos hidroxilo terminales, y

50

de ese modo mejorar las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor del éter de polifenileno. Además, como resultado de que los grupos metilo terminales, los grupos metilo de cadena lateral y los grupos hidroxilo terminales se encuentran en un estado bloqueado mediante la sustitución con una molécula específica en el éter de polifenileno (A) según la presente forma de realización, es posible inhibir los cambios en estructura en los terminales (grupos metilo terminales y grupos hidroxilo terminales) de una cadena molecular mientras que una composición de resina en la que se usa el PPE se encuentra en una extrusora o máquina de moldeo, y de este modo es posible mejorar las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor y al mismo tiempo prevenir la coloración y mejorar el aspecto externo de un artículo moldeado. Resulta preferido que el bloqueo con una molécula específica se realice en mayor grado en los terminales porque los grupos metilo terminales y los grupos hidroxilo terminales presentan mayor capacidad de generación de radicales como sitios de oxidación que los grupos metilo de cadena lateral.

En la cadena del éter de polifenileno (A), el número de unidades estructurales seleccionadas de entre el grupo que consiste en las fórmulas químicas (1), (2) y (3) que se incluyen por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno es preferentemente 0.01 unidades a 10.0 unidades, y más preferentemente 0.03 unidades a 5.0 unidades, desde el punto de vista de las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor y propiedades mecánicas.

Además, la relación de unidades estructurales representadas por la fórmula química (1) con respecto a las unidades estructurales representadas por la fórmula química (2) es preferentemente 0% en moles a 30% en moles, y más preferentemente 0% en moles a 28% en moles, desde un punto de vista de las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor y de las propiedades mecánicas.

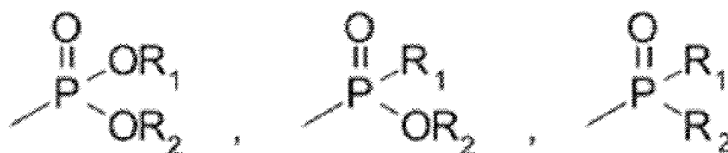
Esta relación se puede ajustar dentro de cualquiera de los intervalos expuestos anteriormente mediante el ajuste del tipo de un compuesto reactivo descrito posteriormente, la temperatura de reacción, la eficiencia de agitación, y el tiempo de reacción en una reacción de un PPE precursor con el compuesto reactivo, etc.

El éter de polifenileno (A) descrito actualmente incluye por lo menos una unidad estructural seleccionada de entre las fórmulas químicas (1) y (2), y el número de unidades estructurales seleccionadas de entre el grupo que consiste en fórmulas químicas (1) y (2) que están incluidas en la cadena de éter de polifenileno (A) está preferentemente dentro de un intervalo de 0.1 unidades a 10 unidades por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno. La inclusión de 0.1 o más unidades estructurales seleccionadas de entre el grupo que consiste en fórmulas químicas (1) y (2) por 100 unidades puede mejorar las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor, mientras que la inclusión de 10 o menos unidades estructurales seleccionadas de entre el grupo que consiste en fórmulas químicas (1) y (2) por 100 unidades pueden mejorar la resistencia al envejecimiento por calor sin deteriorar las propiedades mecánicas. El número de unidades estructurales seleccionadas de entre el grupo que consiste en fórmulas químicas (1) y (2) por 100 unidades está más preferentemente dentro de un intervalo de 0.1 unidades a 3.0 unidades, y aún más preferentemente dentro de un intervalo de 0.1 unidades a 1.0 unidades.

El éter de polifenileno (A) descrito actualmente incluye una unidad estructural representada por la fórmula química (3), y el número de unidades estructurales representadas por la fórmula (3) que se incluyen por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno está preferentemente dentro de un intervalo de 0.01 unidades a 10 unidades, más preferentemente dentro de un intervalo de 0.01 unidades a 5.0 unidades, incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 0.03 unidades a 3.0 unidades, y particularmente de forma preferible dentro de un intervalo de 0.03 unidades a 1.0 unidades. La inclusión de 0.01 o más unidades estructurales representadas por la fórmula (3) puede mejorar las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor, mientras que la inclusión de 10 o menos unidades estructurales representadas por la fórmula (3) puede mejorar la resistencia al envejecimiento por calor sin el deterioro de las propiedades mecánicas, y la inclusión de 5 o menos unidades estructurales representadas por la fórmula (3), en particular, mejoran aún más el equilibrio de fluidez y resistencia al envejecimiento por calor.

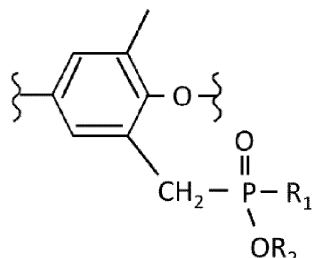
En la presente forma de realización, la inclusión de unidades estructurales representadas por todas las fórmulas (1), (2) y (3) resulta preferida tanto para inhibir la reticulación del éter de polifenileno como para lograr buenas propiedades mecánicas a largo plazo.

El éter de polifenileno (A) descrito actualmente es un éter de polifenileno que incluye una o ambas de una unidad estructural representada por la fórmula química (1) y una unidad estructural representada por la fórmula química (2); y una unidad estructural representada por la fórmula química (3), y es preferentemente un éter de polifenileno para el cual X₁ es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en

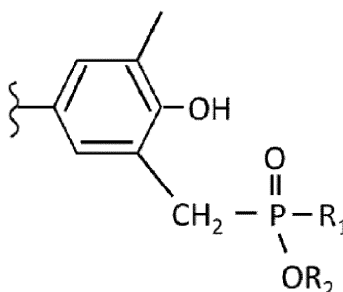


en las fórmulas químicas (1) y (2).

5 Además, específicamente, en la presente forma de realización, resulta preferido que se incluya por lo menos una estructura seleccionada de entre las fórmulas químicas (6) y (7) para lograr tanto las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor como el aspecto superficial de un artículo moldeado.



• • • (6)



• • • (7)

10

Debe apreciarse que R_1 y R_2 en las fórmulas químicas (6) y (7) pueden ser iguales a X_1 en las fórmulas químicas (1) y (2).

15 <Método de síntesis de éter de polifenileno (A)>

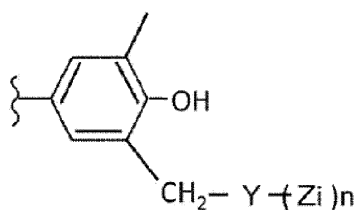
20 Resulta preferido que el éter de polifenileno (A) según la presente forma de realización se obtenga haciendo reaccionar un compuesto reactivo descrito posteriormente con un precursor del éter de polifenileno (A) (en adelante, asimismo denominado "éter de polifenileno precursor") que presenta un sustituyente en el grupo metileno en la fórmula química (1) y la fórmula química (2) para el éter de polifenileno (A) que es diferente de X_1 en la fórmula (1) y la fórmula (2). Esto se debe a que el éter de polifenileno (A) según la presente forma de realización puede obtenerse más eficientemente a través de la síntesis del éter de polifenileno precursor que a través de la síntesis de un éter de polifenileno para el cual la parte de X_1 en las fórmulas químicas (1) y (2) para el éter de polifenileno (A) es hidrógeno (en adelante, asimismo denominado "éter de polifenileno no sustituido").

25

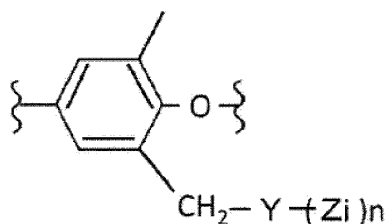
30 Resulta preferido que se obtenga una unidad estructural de fórmula química (3) en el éter de polifenileno (A) según la presente forma de realización haciendo reaccionar un éter de polifenileno precursor y un compuesto reactivo descrito posteriormente por calentamiento de la misma manera que se describió anteriormente. Asimismo resulta preferido que la unidad estructural de la fórmula química (3) se obtenga haciendo reaccionar el compuesto reactivo con un grupo hidroxilo terminal del éter de polifenileno.

35 El éter de polifenileno precursor es preferentemente un éter de polifenileno en el que las unidades estructurales que contienen grupos terminales y cadenas laterales representadas por las fórmulas químicas (8) y (9), mostradas a continuación, se incluyen en una cadena de éter de polifenileno no sustituido. Mediante la inclusión de unidades estructurales de las siguientes fórmulas químicas (8) y (9) en el PPE precursor, el éter de polifenileno (A) se puede obtener con suficiente eficiencia (específicamente, en la producción del PPE (A), el PPE (A) se puede obtener a través del PPE precursor con suficiente eficiencia porque la parte CH_2-Y de las estructuras de las fórmulas químicas (8) y (9) se escinde selectivamente y experimenta una reacción de sustitución con el compuesto reactivo descrito posteriormente). Además, dado que el PPE precursor puede sintetizarse fácilmente a partir de un PPE no sustituido, el PPE (A) puede sintetizarse eficientemente a través del PPE precursor. Además, el contenido total de las unidades estructurales mencionadas anteriormente en la cadena de éter de polifenileno del PPE precursor es preferentemente de 0.1 unidades a 10 unidades por 100 unidades de la cadena de éter de polifenileno.

40



... (8)



... (9)

5 (En las fórmulas químicas (8) y (9), Y representa un átomo de N o un átomo de O, y Zi representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado que presenta un número de carbonos de 1 a 20 y que es cíclico o en forma de cadena (es decir, lineal o ramificado). Además, en las fórmulas químicas (8) y (9), i y n son cada uno un número entero de 1 o 2, en las que Z1 y Z2 pueden ser iguales o diferentes y pueden formar una estructura cíclica en conjunción con Y enlazado al mismo a través del enlace entre ellos).

10 No se imponen limitaciones específicas al método utilizado para producir el éter de polifenileno precursor que incluye unidades estructurales de las fórmulas químicas (8) y (9). Los ejemplos de métodos que pueden usarse incluyen un método en el que (a1) se añade un compuesto tal como una amina, un alcohol o morfolina, y se hace reaccionar en una reacción de polimerización de un éter de polifenileno; y un método en el que un éter de polifenileno no sustituido que se ha polimerizado se agita, por ejemplo, de 20°C a 60°C, y preferentemente a 40°C, en un disolvente tal como tolueno en el que el PPE es soluble, y el compuesto (a1) mencionado anteriormente se añade al mismo y se hace reaccionar.

20 Aunque no se imponen limitaciones específicas al compuesto (a1), los ejemplos específicos del mismo incluyen aminas primarias tales como n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, isobutilamina, sec-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, laurilamina y bencilamina; aminas secundarias tales como dietilamina, di-n-propilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, di-n-octilamina, piperidina y 2-pipecolina; alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y sec-butanol; y morfolina.

25 No se imponen limitaciones específicas al método utilizado para obtener el éter de polifenileno (A). Los ejemplos de métodos que pueden usarse incluyen un método en el que se añade un compuesto reactivo descrito posteriormente en la polimerización de un éter de polifenileno y se lleva a cabo la polimerización del éter de polifenileno (A); un método en el que una pequeña cantidad de un monómero sustituido con un compuesto reactivo descrito posteriormente se añade en la polimerización de un éter de polifenileno y se realiza la polimerización del éter de polifenileno (A); y un método en el que un éter de polifenileno no sustituido y un compuesto reactivo se amasan en estado fundido y se hacen reaccionar. Los ejemplos más específicos incluyen un método en el que se añade el compuesto (a1) y se hace reaccionar en la polimerización de PPE, y entonces se hace reaccionar un compuesto reactivo descrito posteriormente; un método en el que se añade una pequeña cantidad de 2,6-dimetilfenol que se ha sustituido con el compuesto (a1), y se hace reaccionar en la polimerización de PPE; y un método en el que se obtiene un PPE precursor, y el PPE precursor y un compuesto reactivo se amasan en estado fundido y se hacen reaccionar (es decir, el PPE precursor y el compuesto reactivo se amasan en estado fundido, por ejemplo, en la producción de una composición de resina mediante amasado en estado fundido usando el PPE precursor).

40 «Compuesto reactivo»

Los ejemplos de compuestos reactivos que se pueden usar para obtener el éter de polifenileno (A) según la presente forma de realización incluyen, pero no se limitan a, ácidos fosfónicos, ésteres de ácido fosfónico, ácidos fosfínicos, ésteres de ácido fosfínico, ácidos monocarboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, y carbonatos.

45

Los ejemplos de ácidos fosfónicos que se pueden usar incluyen ácido fosfónico (ácido fosforoso), ácido metilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido vinilfosfónico, ácido decilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido aminometilfosfónico, ácido metilendifosfónico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido 4-metoxifenilfosfónico, y anhídrido propilfosfónico.

5 Los ejemplos de ésteres de ácido fosfónico que pueden usarse incluyen fosfonato de dimetilo, fosfonato de dietilo, fosfonato de bis(2-etilhexilo), fosfonato de dioctilo, fosfonato de dilaurilo, fosfonato de dioleilo, fosfonato de difenilo, fosfonato de dibencilo, metilfosfonato de dimetilo, metilfosfonato de difenilo, metilfosfonato de dioctilo, etilfosfonato de dietilo, etilfosfonato de dioctilo, bencilfosfonato de dietilo, fenilfosfonato de dimetilo, fenilfosfonato de dietilo, fenilfosfonato de dipropilo, fenilfosfonato de dioctilo, (metoximetil)fosfonato de dietilo, (metoximetil)fosfonato de dioctilo, vinilfosfonato de dietilo, hidroximetilfosfonato de dietilo, (2-hidroxietil)fosfonato de dimetilo, (metoximetil)fosfonato de dioctilo, p-metilbencilfosfonato de dietilo, p-metilbencilfosfonato de dioctilo, ácido dietilfosfonoacético, dietilfosfonoacetato de etilo, dietilfosfonoacetato de terc-butilo, dietilfosfonato de dioctilo, (4-clorobencil)fosfonato de dietilo, (4-chlorobencil)fosfonato de dioctilo, cianofosfonato de dietilo, cianometilfosfonato de dietilo, cianofosfonato de dioctilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dietilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dioctilo, y (metiltiometilo)fosfonato de dietilo.

Los ejemplos de ácidos fosfínicos que se pueden usar incluyen ácido dimetilfosfínico, ácido etilmetilfosfínico, ácido dietilfosfínico, ácido metil-n-propilfosfínico, ácido difenilfosfínico, ácido dioleilfosfínico, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, y derivados de los mismos.

Los ejemplos de ésteres de ácido fosfínico que pueden usarse incluyen dimetilfosfinato de metilo, dimetilfosfinato de etilo, dimetilfosfinato de n-butilo, dimetilfosfinato de ciclohexilo, dimetilfosfinato de vinilo, dimetilfosfinato de fenilo, etilmetilfosfinato de metilo, etilmetilfosfinato de etilo, etilmetilfosfinato de n-butilo, etilmetilfosfinato de ciclohexilo, etilmetilfosfinato de vinilo, etilmetilfosfinato de fenilo, dietilfosfinato de metilo, dietilfosfinato de etilo, dietilfosfinato de n-butilo, dietilfosfinato de ciclohexilo, dietilfosfinato de vinilo, dietilfosfinato de fenilo, difenilfosfinato de metilo, difenilfosfinato de etilo, difenilfosfinato de n-butilo, difenilfosfinato de ciclohexilo, difenilfosfinato de vinilo, difenilfosfinato de fenilo, metil-n-propilfosfinato de metilo, metil-n-propilfosfinato de etilo, metil-n-propilfosfinato de n-butilo, metil-n-propilfosfinato de ciclohexilo, metil-n-propilfosfinato de vinilo, metil-n-propilfosfinato de fenilo, dioleilfosfinato de metilo, dioleilfosfinato de etilo, dioleilfosfinato de n-butilo, dioleilfosfinato de ciclohexilo, dioleilfosfinato de vinilo, y dioleilfosfinato de fenilo.

Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos que pueden usarse incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido octadecanoico, ácido docosanoico, ácido hexacosanoico, ácido octadecenoico, ácido docosenoico, y ácido isooctadecanoico, ácidos monocarboxílicos alicíclicos tal como el ácido ciclohexanocarboxílico, ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como el ácido benzoico y el ácido metilbenzoico, ácidos monocarboxílicos hidroxialifáticos tales como ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxioctadecanoico, y ácido hidroxioctadecenoico, y ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen azufre tales como ácido alquiltiopropiónico.

Los ejemplos de ácidos sulfónicos que pueden usarse incluyen ácidos alquilsulfónicos, ácido bencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido antraquinonasulfónico, ácido canfosulfónico, y derivados de los ácidos sulfónicos anteriores. Estos ácidos sulfónicos pueden ser ácidos monosulfónicos, ácidos disulfónicos, o ácidos trisulfónicos. Los ejemplos de derivados del ácido bencenosulfónico que pueden usarse incluyen ácido fenolsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido toluenosulfónico, y ácido dodecibencenosulfónico. Los ejemplos de derivados del ácido naftalenosulfónico que se pueden usar incluyen ácido 1-naftalenosulfónico, ácido 2-naftalenosulfónico, ácido 1,3-naftalenodisulfónico, ácido 1,3,6-naftaleno-trisulfónico, y ácido 6-etil-1-naftalenosulfónico. Los ejemplos de derivados del ácido antraquinonasulfónico que pueden usarse incluyen ácido antraquinona-1-sulfónico, ácido antraquinona-2-sulfónico, ácido antraquinona-2,6-disulfónico, y ácido 2-metil-antraquinona-6-sulfónico.

Los ejemplos de ácidos sulfínicos que se pueden usar incluyen ácidos alcanosulfínicos tales como ácido etanosulfínico, ácido propanosulfínico, ácido hexanosulfínico, ácido octanosulfínico, ácido decanosulfínico, y ácido dodecanosulfínico; ácidos sulfínicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanosulfínico y ácido cicloctanosulfínico; y ácidos sulfínicos aromáticos tales como ácido bencenosulfínico, ácido o-toluenosulfínico, ácido p-toluenosulfínico, ácido etilbencenosulfínico, ácido decilbencenosulfínico, ácido dodecibencenosulfínico, ácido clorobencenosulfínico, y ácido naftalenosulfínico.

Los ejemplos de carbonatos que se pueden usar incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dioctilo, carbonato de difenilo, carbonato de metilo y etilo, carbonato de metilo y fenilo, carbonato de etilo y fenilo, carbonato de butilo y fenilo, y carbonato de ditolilo.

Desde el punto de vista de la reactividad, el compuesto reactivo es preferentemente un compuesto fosfórico. Específicamente, el compuesto reactivo es preferentemente fosfonato de difenilo, fosfonato de dioleilo, fosfonato de dioctilo, ácido difenilfosfínico, ácido dioleilfosfínico, o similares, y es más preferentemente 9,10-dihidro-9-oxa-

10-fosfafenantreno-10-óxido. Mediante el uso de un éter de polifenileno (A) obtenido usando 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, es posible mejorar las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor y asimismo mejorar aún más la fluidez durante el amasado en estado fundido de una composición de resina en la que se usa el PPE.

5

[Composición de resina]

A continuación, se describe una composición de resina descrita actualmente.

10 La composición de resina descrita actualmente contiene preferentemente un antioxidante (B) en el éter de polifenileno (A) descrito anteriormente.

<Éter de polifenileno (A)>

15 En la presente forma de realización, el éter de polifenileno (A) presenta la estructura descrita anteriormente y, desde el punto de vista de aumentar los efectos de esta descripción, la composición de resina que contiene el éter de polifenileno (A) contiene preferentemente el éter de polifenileno (A) en una proporción de adecuadamente 10% en masa o más, y más adecuadamente 20% en masa o más, y adecuadamente 90% en masa o menos, y más adecuadamente 80% en masa o menos.

20

En la presente forma de realización, la composición de resina que contiene el éter de polifenileno (A) contiene más preferentemente el éter de polifenileno (A) en una proporción de 30% en masa a 90% en masa.

25 En esta configuración, la composición de resina puede proporcionar resistencia mecánica como resultado de que el contenido del componente (A) es del 30% en masa o más, y la fluidez durante el amasado en estado fundido puede garantizarse como resultado de que el contenido del componente (A) es 90% en masa o menos.

25

<Antioxidante (B)>

30 Tanto los antioxidantes primarios que actúan como inhibidores de la cadena radicalica como los antioxidantes secundarios que presentan el efecto de descomponer los peróxidos pueden usarse como antioxidantes en esta descripción. Es decir, mediante el uso de un antioxidante, se pueden capturar radicales que pueden surgir en los grupos metilo terminales o grupos metilo de cadena lateral cuando el éter de polifenileno se expone a alta temperatura durante un tiempo prolongado (antioxidante primario), o se pueden descomponer peróxidos que pueden surgir en los grupos metilo terminales o los grupos metilo de cadena lateral debido a los radicales mencionados anteriormente (antioxidante secundario). En consecuencia, se puede evitar la reticulación oxidativa del éter de polifenileno.

35

40 Como antioxidantes primarios se pueden usar principalmente antioxidantes fenólicos impedidos, y ejemplos específicos de los mismos incluyen 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de] pentaeritritol, 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,6-di-t-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol, acrilato de 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo, acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilo, 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol), bisfenol alquilado, tetraquis[metileno-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, y 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxiespiro[5,5]undecano.

45

50 Como antioxidantes secundarios se pueden usar principalmente antioxidantes fosfóricos y antioxidantes sulfúricos. Los ejemplos específicos de antioxidantes fosfóricos que se pueden usar incluyen fosfito de trisnonilfenilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, y 3,9-bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro[5,5]undecano. Los ejemplos específicos de antioxidantes sulfúricos que pueden usarse incluyen 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo, 3,3'-tiodipropionato de dimiristilo, 3,3'-tiodipropionato de diestearilo, tetraquis(3-lauriltiopropionato de) pentaeritritilo, 3,3'-tiodipropionato de ditridecilo, 2-mercaptobencimidazol, y 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol.

55

Además, los ejemplos de otros antioxidantes que pueden usarse junto con los antioxidantes descritos anteriormente incluyen óxidos y sulfuros metálicos tales como óxido de cinc, óxido de magnesio, y sulfuro de cinc.

60 De estos antioxidantes, los antioxidantes secundarios son efectivos para mejorar las propiedades a largo plazo de la resina de éter de polifenileno, y entre los antioxidantes secundarios, resultan preferidos los antioxidantes fosfóricos.

60

65 La cantidad aditiva total de antioxidante (B) con respecto al éter de polifenileno (A) es preferentemente 0.1 partes en masa a 5.0 partes en masa, más preferentemente 0.1 partes en masa a 3.0 partes en masa, e incluso más preferentemente 0.1 partes en masa a 1.5 partes en masa. Cuando la cantidad aditiva total de antioxidante (B)

está dentro de cualquiera de los intervalos expuestos anteriormente, se puede obtener una composición de resina retardante de la llama que presenta un excelente retardo de la llama de envejecimiento por calor inicial y posterior a largo plazo, y se puede obtener una excelente resistencia mecánica.

5 <Resina estirénica (C)>

La composición de resina según la presente forma de realización puede contener una resina estirénica (C) con el objetivo de ajustar la resistencia al calor o la fluidez en el moldeo. Las resinas estirénicas comúnmente conocidas se pueden usar como la resina estirénica (C) sin ninguna limitación específica. Por ejemplo, puede usarse un homopolímero de un compuesto estirénico o un copolímero obtenido mediante polimerización de un compuesto estirénico y un compuesto que es copolimerizable con el compuesto estirénico en presencia o ausencia de un polímero cauchoide.

Los ejemplos del compuesto estirénico incluyen, pero no se limitan específicamente a, estireno, α -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, monocloroestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, y etilestireno. De estos compuestos estirénicos, el estireno es preferible desde el punto de vista práctico de la materia prima.

Los ejemplos del compuesto que es copolimerizable con el compuesto estirénico incluyen ésteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo y metacrilato de etilo; compuestos de nitrilo insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; y anhídridos de ácido tales como anhídrido maleico.

El poliestireno es preferido como la resina estirénica (C) en la presente forma de realización desde el punto de vista de la miscibilidad con el éter de polifenileno. Entre los poliestirenos, el poliestireno reforzado con caucho es preferible desde el punto de vista de mejorar la resistencia al impacto, mientras que el poliestireno de uso general es preferido desde el punto de vista de mejorar el aspecto externo de un artículo moldeado.

El poliestireno reforzado con caucho puede ser un polímero que se obtiene mediante la polimerización de un compuesto estirénico y un compuesto que es copolimerizable con el compuesto estirénico en presencia de un polímero cauchoide.

El contenido del compuesto que es copolimerizable con el compuesto estirénico en el polímero es preferentemente 20% en masa o menos, y más preferentemente 15% en masa o menos con respecto al 100% en masa, en total, del compuesto estirénico y el compuesto que es copolimerizable con el compuesto estirénico. Los ejemplos de polímeros cauchoideos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, un caucho de dieno conjugado, un copolímero de un dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático, y un caucho de copolímero de etileno-propileno, y más específicamente incluyen polibutadieno, un copolímero al azar de estireno-butadieno, un copolímero de bloques de estireno-butadieno, y un polímero obtenido mediante hidrogenación parcial o casi completa de cualquiera de los ejemplos anteriores.

Un ejemplo específico de poliestireno reforzado con caucho es el poliestireno de alto impacto (HIPS). El polímero cauchoide contenido en este HIPS puede ser adecuadamente un copolímero de bloques de estireno-butadieno.

Las partículas de caucho del polímero cauchoide contenido en el HIPS pueden presentar, por ejemplo, una forma de estructura de salami (estructura multicelular) o un núcleo de poliestireno (estructura de célula única). La expresión "estructura de salami" se refiere a una estructura en la cual las partículas de caucho dispersadas en una matriz de poliestireno presentan una sección transversal similar a la salchicha de salami. En otras palabras, esta es una estructura en la que las partículas de poliestireno están contenidas en forma de panal dentro de una fase de partículas de caucho que presenta una capa externa delgada. La expresión "núcleo de poliestireno" se refiere a una forma en la que las partículas de caucho dispersas en una matriz de poliestireno presentan una estructura celular única (estructura núcleo-cubierta).

El poliestireno reforzado con caucho se puede producir mediante polimerización en masa o polimerización en suspensión en masa, y la forma de las partículas de caucho se puede controlar controlando el estado de agitación durante una etapa de polimerización, el estado de mezclado en la producción de partículas de caucho, o similares.

El contenido de la resina estirénica (C) que se puede usar en la presente forma de realización está preferentemente dentro de un intervalo de 0% en masa a 70% en masa, más preferentemente dentro de un intervalo de 5% en masa a 50% en masa, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 10% en masa a 40% en masa entre 100% en masa de la composición de resina. Con respecto al contenido de la resina estirénica (C), resulta preferido que la resina estirénica (C) se incluya desde el punto de vista de mejorar la fluidez de moldeo de la composición de resina, y es preferible que la resina estirénica (C) se incluya en una relación de 70% en masa o menos desde el punto de vista de mantener suficientemente la resistencia al calor.

<Componente de elastómero (D)>

La composición de resina según la presente forma de realización puede contener además un componente de elastómero (D) con el objetivo de mejorar la resistencia al impacto.

Los componentes de elastómero comúnmente conocidos se pueden usar como el componente de elastómero (D). Desde el punto de vista de la miscibilidad con el componente (A) y la resistencia al calor, es preferible que esté incluido un copolímero de bloques que tenga un bloque de estireno y un bloque de compuesto de dieno conjugado hidrogenado (en adelante, asimismo denominado copolímero de bloques de bloque de estireno-compuesto de dieno conjugado hidrogenado).

El bloque de compuesto de dieno conjugado se hidrogena preferentemente con un porcentaje de hidrogenación del 50% o más, más preferentemente 80% o más, e incluso más preferentemente 95% o más desde el punto de vista de la estabilidad térmica.

Los ejemplos del bloque de compuesto de dieno conjugado incluyen, pero no se limitan a, polibutadieno, poliisopreno, poli(etileno-butileno), poli(etileno-propileno), y vinil-poliisopreno. Un tipo de bloque de compuesto de dieno conjugado puede usarse individualmente, o dos o más tipos de bloques de compuesto de dieno conjugado pueden usarse en combinación.

La disposición de las unidades repetidas que componen el copolímero de bloques puede ser de tipo lineal o radial. Además, los bloques de poliestireno y los bloques intermedios de caucho pueden formar una estructura de dos, tres o cuatro bloques. Entre dichos copolímeros de bloques, resulta preferido un copolímero de bloques de tipo lineal tribloque formado por una estructura de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno desde el punto de vista de exhibir suficientemente los efectos que se desean en la presente forma de realización. Debe considerarse que los bloques de compuesto de dieno conjugado pueden incluir unidades de butadieno dentro de un intervalo que no exceda el 30% en masa.

El copolímero de bloques de bloque de estireno-compuesto de dieno conjugado hidrogenado que se puede usar en la presente forma de realización presenta preferentemente un peso molecular medio ponderal M_w dentro de un intervalo de 50,000 a 300,000, más preferentemente dentro de un intervalo de 70,000 a 280,000, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 100,000 a 250,000 desde el punto de vista de mejorar la resistencia al impacto. El peso molecular medio ponderal M_w del copolímero de bloques de bloque de estireno-compuesto de dieno conjugado hidrogenado es preferentemente 50,000 o más desde el punto de vista de impartir suficiente resistencia al impacto, y es preferentemente 300,000 o menos desde el punto de vista de la fluidez del producto moldeado, de la retención de aspecto externo, y de la miscibilidad.

El copolímero de bloques de bloque de estireno-compuesto de dieno conjugado hidrogenado que se puede usar en la presente forma de realización presenta preferentemente un contenido de estireno unido dentro de un intervalo de 20% en masa a 80% en masa, más preferentemente dentro de un intervalo de 30% en masa a 60% en masa, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 30% en masa a 45% en masa. El contenido de estireno unido del copolímero de bloques de bloque de estireno-compuesto de dieno conjugado hidrogenado es preferentemente 20% en masa o más desde un punto de vista de miscibilidad, y es preferentemente 80% en masa o menos desde el punto de vista de impartir resistencia al impacto.

El contenido del componente de elastómero (D) que puede usarse en la composición de resina según la presente forma de realización está preferentemente dentro de un intervalo de 1% en masa a 15% en masa, más preferentemente dentro de un intervalo de 3% en masa a 12% en masa, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 5% en masa a 12% en masa en 100% en masa de la composición de resina. El contenido del componente de elastómero (D) es preferentemente 1% en masa o más desde el punto de vista de impartir la resistencia al impacto requerida para las aplicaciones descritas en la presente memoria, y es preferentemente 15% en masa o menos desde el punto de vista de la resistencia al calor y la retención de rigidez.

<Otros componentes>

La composición de resina según la presente forma de realización puede contener además antioxidantes distintos de (B), absorbentes de ultravioleta, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes de liberación, y similares, en la medida en que la resistencia al calor y las propiedades mecánicas de la composición de resina, el aspecto de la superficie y las propiedades de resistencia al envejecimiento por calor de un artículo moldeado, etc., no se reduzcan significativamente.

En términos de contenido de estos otros componentes en la composición de resina según la presente forma de realización, cada componente puede estar contenido dentro de un intervalo de 0.001% en masa a 3% en masa entre 100% en masa de la composición de resina, está contenido preferentemente dentro de un intervalo de 0.01% en masa a 0.5% en masa, y más preferentemente está contenido dentro de un intervalo de 0.2% en masa a 0.5% en masa. El contenido de otros antioxidantes y similares es preferentemente 0.001% en masa o más desde el

punto de vista de exhibir un efecto aditivo suficiente, y es preferentemente 3% en masa o menos desde el punto de vista del aspecto externo adecuado del artículo moldeado y la retención de propiedades físicas.

5 La composición de resina utilizada en la presente forma de realización puede contener además una carga inorgánica como agente de refuerzo con el objetivo de mejorar la resistencia mecánica. La carga inorgánica utilizada como agente de refuerzo es un material que se usa comúnmente para reforzar las resinas termoplásticas, y sus ejemplos incluyen fibra de vidrio, fibra de carbono, escamas de vidrio, talco, clorita, y mica.

10 El contenido de carga inorgánica usada en la presente forma de realización entre 100% en masa de la composición de resina es preferentemente 50% en masa o menos, más preferentemente 0.5% en masa a 40% en masa, e incluso más preferentemente 1% en masa a 30% en masa. La inclusión de una carga inorgánica resulta preferida desde el punto de vista de mejorar la resistencia mecánica de la composición de resina, mientras que un contenido de carga inorgánica de 50% en masa o menos es preferible desde el punto de vista del aspecto externo del artículo moldeado adecuado y la retención de la fluidez en el moldeo.

15 [Método de producción de composición de resina]

20 La composición de resina según la presente forma de realización se puede producir amasando en estado fundido el componente (A) y el componente (B) descritos anteriormente, y otras materias primas opcionales en condiciones de amasado en estado fundido que se ajustan según sea apropiado. Aunque no se imponen limitaciones específicas en las condiciones de amasado en estado fundido del componente (A), el componente (B) y los otros componentes en la producción de la composición de resina, es apropiado usar una extrusora de doble tornillo que tenga un diámetro de tornillo de 25 mm a 90 mm desde el punto de vista de obtener de manera estable una gran cantidad de una composición de resina que pueda exhibir suficientemente los efectos deseados en la presente forma de realización. Como ejemplo, en un caso en el que se use una extrusora de doble tornillo TEM-58SS (producida por Toshiba Machine Co., Ltd.; número de barriles: 13; diámetro del tornillo: 58 mm; L/D = 53; patrón de tornillo que incluye 2 discos de amasado L, 14 discos de amasado R, y 2 discos de amasado N), el amasado en estado fundido puede llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura del cilindro de 270°C a 330°C, una velocidad de rotación del tornillo de 150 rpm a 700 rpm, una velocidad de extrusión de 150 kg/h a 600 kg/h, y un grado de vacío de 11.0 kPa a 1.0 kPa.

35 La temperatura de la resina extruida está preferentemente dentro de un intervalo de 250°C a 380°C. La temperatura de la resina extruida está más preferentemente dentro de un intervalo de 270°C a 360°C, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 300°C a 350°C. Una temperatura de resina extruida de 250°C o superior es preferible desde el punto de vista de obtener suficiente reactividad y capacidad de extrusión, mientras que una temperatura de resina extruida de 380°C o inferior es preferible desde un punto de vista de suficiente retención de propiedades mecánicas y capacidad de extrusión.

40 En una situación en la que la composición de resina según la presente forma de realización se produce usando una extrusora de doble tornillo a gran escala (diámetro de tornillo: 40 mm a 90 mm), el gel y los carburos que pueden generarse a partir del componente (A) pueden mezclarse en peletes de resina extruida durante la extrusión, y esto puede causar el deterioro del aspecto de la superficie y el brillo de un artículo moldeado. Por lo tanto, resulta preferido que el componente (A) se alimente desde una entrada de alimentación de materia prima aguas arriba más alejada (alimentación superior), y que la concentración de oxígeno dentro de un conducto de la entrada de alimentación de materia prima aguas arriba más alejada se ajuste como 15% en volumen o menos, más preferentemente 8% en volumen o menos, e incluso más preferentemente 1% en volumen o menos.

50 Debe considerarse que el ajuste de la concentración de oxígeno se puede realizar, después de purgar suficientemente con nitrógeno el interior de una tolva de almacenamiento de materia prima y sellar herméticamente una línea de alimentación desde la tolva de almacenamiento de materia prima hasta la entrada de alimentación de materia prima de la extrusora de manera que el aire no entre ni salga de la línea de alimentación, ajustando el caudal de alimentación de nitrógeno y la apertura de una ventilación de gas.

55 [Artículo moldeado]

Se puede obtener un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina según la presente forma de realización mediante el moldeo de la composición de resina expuesta anteriormente.

60 Los ejemplos de métodos adecuados para moldear la composición de resina incluyen, pero no se limitan a, moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo a vacío, y moldeo a presión. En particular, el moldeo por inyección es más adecuado desde el punto de vista del aspecto externo del moldeo y el brillo.

65 Con respecto a la temperatura de moldeo en el moldeo de la composición de resina, el moldeo se realiza preferentemente con un ajuste de temperatura máxima del barril dentro de un intervalo de 250°C a 350°C, más preferentemente dentro de un intervalo de 270°C a 340°C, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 280°C a 330°C. Una temperatura de moldeo de 250°C o superior es preferida desde un punto de vista de

procesabilidad de moldeo suficiente, mientras que una temperatura de moldeo de 350°C o inferior es preferida desde el punto de vista de inhibir la degradación térmica de la resina.

5 La temperatura del molde en el moldeo de la composición de resina está preferentemente dentro de un intervalo de 40°C a 170°C, más preferentemente dentro de un intervalo de 80°C a 150°C, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 80°C a 130°C. Una temperatura del molde de 40°C o superior es preferida desde el punto de vista de retener el aspecto externo adecuado del artículo moldeado, mientras que una temperatura del molde de 170°C o inferior es preferida desde el punto de vista de la estabilidad del moldeo.

10 Un artículo moldeado según la presente forma de realización se puede usar adecuadamente en diversas aplicaciones para automóviles, electrodomésticos, máquinas de oficina, productos industriales, etc., debido a sus excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento por calor y, en particular, es preferido como un componente automotriz que se requiere que tenga una alta resistencia al envejecimiento por calor.

15 Ejemplos

A continuación se proporciona una descripción más específica de la presente forma de realización a través de ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente forma de realización no se limita solo a estos ejemplos. Los métodos de medida de las propiedades físicas y las materias primas utilizadas en los ejemplos y ejemplos comparativos fueron los siguientes.

[Métodos de medida de propiedades físicas]

25 1. Temperatura de deflexión bajo carga (DTUL)

Los peletes de una composición de resina obtenida se secaron durante 3 horas a 90°C en un secador de aire caliente. Se usó una máquina de moldeo por inyección (IS-80EPN producida por Toshiba Machine Co., Ltd.), equipada con un molde de probeta de propiedades físicas ISO, para moldear la composición de resina seca con ajustes de una temperatura del cilindro de 330°C, una temperatura del molde de 120°C, una presión de inyección de 50 MPa (presión manométrica), una velocidad de inyección de 200 mm/s, y un tiempo de inyección/tiempo de enfriamiento de 20 s/20 s, para formar una pieza moldeada con forma de mancuernas como una probeta de múltiples fines de tipo A, ISO 3167. Una probeta de 80 mm × 10 mm × 4 mm preparada cortando la pieza moldeada obtenida se usó en la medida de la temperatura de deflexión bajo carga (DTUL) (°C) a 1.82 MPa mediante el método de dirección perpendicular a la estratificación según ISO 75.

35 En términos de criterios de evaluación, se consideró que un valor más alto para el DTUL era más beneficioso en términos de diseño de material de la presente composición.

40 2. Fluidez de moldeo (MFR)

Los peletes de una composición de resina obtenida se secaron durante 3 horas a 120°C en un secador de aire caliente. Después de este secado, se midió el índice de fluidez (MFR) (g/10 min) de los peletes de la composición de resina con un ajuste de temperatura del cilindro de 280°C y una carga de 10 kg usando un medidor del índice de fluidez (P-111 producido por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.).

45 En términos de criterios de evaluación, se consideró que un valor más alto para el MFR era más beneficioso en términos de diseño de material de la presente composición.

50 3. Aspecto externo del artículo moldeado (evaluación visual de la pieza moldeada)

En el moldeo descrito en la sección 1, se moldeó una pieza moldeada con forma de mancuernas realizando un disparo corto sin relleno completo (estado en el que el moldeo se realiza con inyección en un molde con mancuernas ISO de modo que se forma un espacio de 5 mm o menos en el punto muerto final). Se observó visualmente una sección de agarre en el punto muerto final en el que el llenado no estaba completo, y el estado de la superficie de la pieza moldeada se juzgó como "bueno" o "malo". Se hizo un juicio de "malo" en un caso en el que había un defecto tal como plateado, rugosidad de la superficie debido a marcas finas de escape de gas, o turbidez, y se hizo un juicio de "bueno" en un caso en el que tales defectos no se observaron.

60 4. Propiedades de resistencia al envejecimiento por calor (resistencia a la tracción después del envejecimiento a 135°C)

Las piezas moldeadas con forma de mancuernas obtenidas como se describe en la sección 1 se envejecieron en un horno de aire caliente con un ajuste de temperatura de 135°C durante 500 horas, 1,000 horas, y 1,500 horas, respectivamente. Las piezas moldeadas con forma de mancuernas se dejaron entonces durante 8 horas a 23°C. La resistencia a la tracción de cinco piezas moldeadas con forma de mancuernas se midió a 23°C según ISO 527 para cada uno de estos tiempos de envejecimiento, y se consideró que un valor promedio de las medidas era la

resistencia a la tracción (MPa). En términos de criterios de evaluación, la tasa de mantenimiento de la resistencia a la tracción se calculó sobre la base de la siguiente ecuación (1), y se consideró que una tasa de mantenimiento de la resistencia a la tracción del 75% o más indicaba excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento por calor.

5 Tasa de mantenimiento de resistencia a la tracción (%) = $\frac{\text{Resistencia a la tracción después de 1,500 horas}}{\text{Resistencia a la tracción inicial}} \times 100$ (1)

10 [Materias primas]

<Éter de polifenileno>

(Éter de polifenileno precursor: PPE-1)

15 Un reactor con camisa con una capacidad de 10 l y equipado con un agitador, un termómetro, un condensador, y un tubo de suministro de oxígeno que se extendía hasta el fondo del reactor se cargó con 2 g de bromuro cúprico que se disolvió entonces en 35 g de di-n-butilamina y 800 g de tolueno. Se añadió una disolución de 200 g de 2,6-dimetilfenol disuelto en 500 g de tolueno a la disolución de catalizador resultante. El líquido mezclado de estas disoluciones se sometió a polimerización durante 3 horas a 40°C en el reactor mientras se suministraba oxígeno al mismo. Después de terminar la reacción, el líquido de reacción se puso en contacto con agua, y el catalizador se retiró del líquido de reacción para obtener un líquido de reacción de éter de polifenileno. El líquido de reacción de éter de polifenileno se puso continuamente en contacto con metanol bajo agitación mientras se realizaba la solidificación para obtener una suspensión de éter de polifenileno. La pulverización húmeda de la suspensión se llevó a cabo utilizando una rendija de entramado de 1 mm en un Disintegrator (nombre del producto) producido por Komatsu Zenoah Co., y la separación sólido-líquido de la suspensión pulverizada se llevó a cabo mientras se suministraba continuamente la suspensión pulverizada en un filtro de vacío de tipo filtro de Young. El lavado de enjuague se realizó con metanol en una cantidad equivalente a tres veces el peso de éter de polifenileno después del secado en el filtro de vacío de tipo filtro de Young. Después de este lavado, las partículas de éter de polifenileno resultantes se secaron. Las partículas de éter de polifenileno en la suspensión después de la pulverización húmeda tenían un contenido de partículas mayores de 1,700 µm de 0% en peso y un diámetro de partículas promedio en peso de 220 µm.

35 El poli(2,6-dimetil-1,4-fenil)éter (PPE-1) obtenido como un éter de polifenileno precursor por el método de producción descrito anteriormente tenía una viscosidad reducida de 0.38 dl/g, un peso molecular medio numérico de 15,300, un número de grupos OH terminales por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno precursor de 0.72, y un número de grupos di-n-butilaminometilo por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno precursor de 0.43.

40 La viscosidad reducida se midió mediante un viscosímetro de tipo Ubbelohde a 30°C usando una disolución de cloroformo de 0.5 g/dl.

(Éter de polifenileno precursor: PPE-2)

45 Un reactor con camisa con una capacidad de 10 l y equipado con un agitador, un termómetro, un condensador, y un tubo de suministro de oxígeno que se extendía hasta el fondo del reactor se cargó con 2 g de bromuro cúprico que se disolvió entonces en 35 g de di-n-butilamina y 800 g de tolueno. Se añadió una disolución de 200 g de 2,6-dimetilfenol disuelto en 500 g de tolueno a la disolución de catalizador resultante. El líquido mezclado de estas disoluciones se sometió a polimerización durante 1 hora a 40°C en el reactor mientras se suministraba oxígeno al mismo. Después de terminar la reacción, el líquido de reacción se puso en contacto con agua, y el catalizador se retiró del líquido de reacción para obtener un líquido de reacción de éter de polifenileno. El líquido de reacción de éter de polifenileno se puso continuamente en contacto con metanol bajo agitación mientras se realizaba la solidificación para obtener una suspensión de éter de polifenileno. La pulverización húmeda de la suspensión se llevó a cabo utilizando una rendija de entramado de 1 mm en un Disintegrator (nombre del producto) producido por Komatsu Zenoah Co., y la separación sólido-líquido de la suspensión pulverizada se realizó mientras se suministraba continuamente la suspensión pulverizada en un filtro de vacío de tipo filtro de Young. El lavado de enjuague se realizó con metanol en una cantidad equivalente a tres veces el peso de éter de polifenileno después del secado en el filtro de vacío de tipo filtro de Young. Después de este lavado, las partículas de éter de polifenileno resultantes se secaron. Las partículas de éter de polifenileno en la suspensión después de la pulverización húmeda tenían un contenido de partículas mayores de 1,700 µm de 0% en peso y un diámetro de partículas promedio de 220 µm.

65 El poli(2,6-dimetil-1,4-fenil)éter (PPE-2) obtenido como un éter de polifenileno precursor por el método de producción descrito anteriormente tenía una viscosidad reducida de 0.13 dl/g, un peso molecular medio numérico de 3,000, un número de grupos OH terminales por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno precursor de 5.2, y un número de grupos de di-n-butilaminometilo por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno precursor de 0.5.

La viscosidad reducida se midió mediante un viscosímetro de tipo Ubbelohde a 30°C usando una disolución de cloroformo de 0.5 g/dl.

5 (Éter de polifenileno precursor: PPE-3)

Un tanque de polimerización con camisa de 40 l equipado con un burbujeador para la introducción de un gas que contiene oxígeno en el fondo del tanque de polimerización, un impulsor de turbina de agitación, y un deflector, y que presenta un condensador de reflujo en una línea de gas de ventilación en la parte superior del tanque de polimerización, se cargó con 4.57 g de óxido cúprico, 24.18 g de disolución acuosa de bromuro de hidrógeno al 47% en masa, 11.00 g de di-t-butiletildiamina, 62.72 g de di-n-butilamina, 149.92 g de butildimetilamina, 20.65 kg de tolueno, y 3.12 kg de 2,6-dimetilfenol mientras se inyecta gas nitrógeno en el tanque de polimerización a un caudal de 0.5 l/min. Los contenidos del tanque de polimerización se agitaron hasta que se obtuvo una disolución homogénea, y la temperatura interna del tanque de polimerización fue 25°C. A continuación, se usó el burbujeador para comenzar a introducir aire seco en el tanque de polimerización a un caudal de 32.8 NL/min, y se inició la polimerización. El paso de aire seco se continuó durante 140 minutos y se obtuvo una mezcla de polimerización. La temperatura interna durante la polimerización se controló a 40°C. Se detuvo el paso de aire seco, y se añadieron a la mezcla de polimerización 10 kg de una disolución acuosa al 2.5% en masa de una sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético (reactivo producido por Dojindo Laboratories). La mezcla de polimerización se agitó durante 150 minutos a 70°C y entonces se dejó en reposo durante 20 minutos. Posteriormente, la fase orgánica y la fase acuosa se separaron por separación líquido-líquido.

La fase orgánica obtenida se puso continuamente en contacto con metanol bajo agitación mientras se realizaba la solidificación para obtener una suspensión de éter de polifenileno. La pulverización húmeda de la suspensión se llevó a cabo utilizando una rendija de entramado de 1 mm en un Disintegrator (nombre del producto) producido por Komatsu Zenoah Co., y la separación sólido-líquido de la suspensión pulverizada se realizó mientras se suministraba continuamente la suspensión pulverizada en un filtro de vacío de tipo filtro de Young. El lavado de enjuague se realizó con metanol en una cantidad equivalente a tres veces el peso de éter de polifenileno después del secado en el filtro de vacío de tipo filtro de Young. Después de este lavado, las partículas de éter de polifenileno resultantes se secaron. Las partículas de éter de polifenileno en la suspensión después de la pulverización húmeda tenían un contenido de partículas mayores de 1,700 µm de 0% en peso y un diámetro de partículas promedio en peso de 220 µm.

El poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno)éter (PPE-1) obtenido como un éter de polifenileno precursor por el método de producción descrito anteriormente tenía una viscosidad reducida de 0.38 dl/g, un peso molecular medio numérico de 15,300, un número de grupos OH terminales por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno precursor de 0.72, y un número de grupos N,N-dibutilaminometilo por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno de 0.43.

40 La viscosidad reducida se midió mediante un viscosímetro de tipo Ubbelohde a 30°C usando una disolución de cloroformo de 0.5 g/dl.

(A-1)

45 Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de PPE-1 y 1.2 partes en masa de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (producido por Sanko Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

50 Los peletes se disolvieron en cloroformo, y después se reprecipitaron usando metanol para extraer un componente (A-2) del éter de polifenileno (A). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo (A-2) del éter de polifenileno (A).

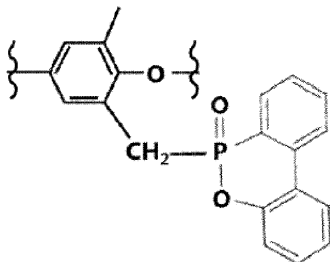
55 Fue posible identificar el éter de polifenileno (A) obtenido (A-2) por RMN ³¹P (método single plus) y RMN ¹H. La cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos metilo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ¹H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ¹H que se origina a partir de anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total de estructuras de fórmulas químicas (10) y (11), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero en la cadena de éter de polifenileno fue 0.25.

65 Además, la cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos hidroxilo terminales se pudo determinar mediante la ecuación (2), que se muestra a continuación, utilizando un valor integrado [A] para un pico a 146.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al átomo de oxígeno del enlace de éter formado mediante la adición de compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (12), que se muestra a continuación, que se incluyeron por 100

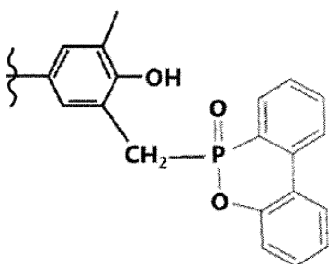
unidades de monómero que forman el éter de polifenileno fue 0.03. Además, se confirmó que no surgió un nuevo pico de doblete de 3.5 ppm a 5.5 ppm en RMN ¹H.

5 Número de adiciones de compuesto reactivo por 100 unidades de monómero que forman éter de polifenileno = (Número de grupos OH terminales por 100 unidades de monómero que forman éter de polifenileno precursor) × $\frac{[A]}{[A] + [B]}$ (2)

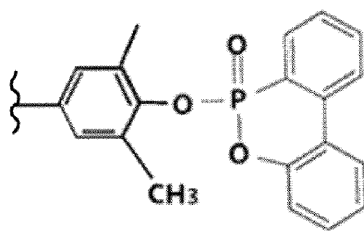
10 Se determinó que la relación de la fórmula química (10) con respecto a la fórmula química (11) era 27% en moles calculando la relación de un valor integrado para un pico de 34 ppm a 36 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de una fórmula química (10) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 42 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (11).



... (10)



... (11)



... (12)

20 Condiciones de medida de RMN ³¹P

20 Dispositivo: JEOL RESONANCE ECS400
 Núcleo observado: ³¹P
 Frecuencia de observación: 161.8 MHz
 Anchura de pulso: 45°
 25 Tiempo de espera: 5 s
 Número acumulativo: 10,000
 Disolvente: CDCl₃
 Concentración de la muestra: 20% p/v
 Patrón de desplazamiento químico: disolución acuosa de ácido fosfórico al 85% (patrón externo) 0 ppm
 30

Condiciones de medida de RMN ¹H

Dispositivo: JEOL-ECA500
 Núcleo observado: ¹H

Frecuencia de observación: 500.16 MHz
 Método de medida: Single-plus
 Anchura de pulso: 7 μ s
 Tiempo de espera: 5 s
 Número acumulativo: 512
 Disolvente: CDCl_3
 Concentración de la muestra: 5% en peso
 Patrón de desplazamiento químico: TMS 0.00 ppm

10 Condiciones de medida de RMN ^{13}C

Dispositivo: Bruker Biospin Avance 600
 Núcleo observado: ^{13}C
 Frecuencia de observación: 150.9 MHz
 Método de medida: Desacoplamiento de compuerta inversa
 Anchura de pulso: 30°
 Tiempo de espera: 10 s
 Número acumulativo: 2,000
 Disolvente: CDCl_3
 Concentración de muestra: 20% p/v
 Patrón de desplazamiento químico: TMS 0 ppm

La medida de éteres de polifenileno por RMN ^{31}P , RMN ^1H y RMN ^{13}C descritos a continuación se realizó en las condiciones mostradas anteriormente.

25 (A-2)

Primero, se produjo un éter de polifenileno precursor que tenía los mismos tipos de unidades que PPE-1 mediante el siguiente método de producción.

Un reactor con camisa con una capacidad de 10 l y equipado con un agitador, un termómetro, un condensador, y un tubo de suministro de oxígeno que se extendía hasta el fondo del reactor se cargó con 2.9 kg de xileno, 905 g de metanol, y 1.0 kg (8.2 moles) de 2,6-dimetilfenol, y después de obtener un líquido uniforme, se añadió una disolución de 26.2 g (655 mmoles) de hidróxido de sodio disuelto en 175 g de metanol, y después se añadieron 20.8 g de una premezcla obtenida mezclando 810 mg (4.1 mmoles) de cloruro de manganeso tetrahidratado y 20 g (328 mmoles) de monoetanolamina durante 1 hora a 50°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Además, se añadieron 20.4 g (329 mmoles) de etilenglicol y 10.6 g (82 mmoles) de di-n-butilamina. Los contenidos del reactor se agitaron vigorosamente mientras se le soplaba oxígeno a un caudal de 200 Nml/min, y se llevó a cabo una reacción durante 3 horas mientras se mantenía una temperatura de reacción de 40°C. Posteriormente, el caudal de soplado de oxígeno se cambió a 80 Nml/min, y la temperatura de reacción se redujo a 30°C, y el suministro de oxígeno se detuvo una vez que pasaron 5 horas desde el comienzo de la reacción. A continuación, se eliminaron 600 g de la mezcla de reacción, y se añadieron 280 g de metanol a la misma. El polímero precipitado se filtró por succión y posteriormente se lavó dos veces con 1 l de metanol y se filtró por succión. El polímero resultante se dispersó en una disolución de 2.9 g de pirofosfato de sodio y 1.9 g de hidrosulfito de sodio disuelto en 500 ml de agua desionizada, y se trató durante 10 minutos a 80°C con agitación. El polímero obtenido por filtración por succión se lavó dos veces con 1 l de agua desionizada y se filtró por succión. El polímero húmedo se secó a presión reducida durante 5 horas a 150°C para obtener 110 g de un éter de polifenileno en forma de polvo.

El éter de polifenileno precursor obtenido por el método de producción descrito anteriormente incluía los mismos tipos de unidades que PPE-1 pero tenía una viscosidad reducida de 0.47 dl/g y un número de grupos N,N-dibutilaminometilo por 100 unidades de 3.6.

A continuación, se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa del éter de polifenileno precursor descrito anteriormente y 1.2 partes en masa de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (producido por Sanko Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer un componente (A-3) de éter de polifenileno (A). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A) (A-3).

Fue posible identificar el éter de polifenileno (A) (A-3) obtenido por RMN ^{31}P (método single plus) y RMN ^1H . La cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos metilo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ^1H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm

en RMN ¹H que se origina a partir de anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total de estructuras de las fórmulas químicas mostradas previamente (10) y (11) que se incluyeron por 100 unidades de monómero en la cadena de éter de polifenileno fue 3.4.

5 Además, la cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos hidroxilo terminales se pudo determinar mediante la ecuación (2) mostrada anteriormente utilizando un valor integrado [A] para un pico a 146.4 ppm en RMN ¹³C - (carbono adyacente al átomo de oxígeno de enlace de éter formado mediante la adición de compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C - (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (12) que se incluyeron por 100 unidades de monómero que
10 forman el éter de polifenileno fue 0.03. Además, se confirmó que no surgió un nuevo pico de doblete de 3.5 ppm a 5.5 ppm en RMN ¹H.

Se determinó que la relación de la fórmula química (10) con respecto a la fórmula química (11) era 5.0% en moles calculando la relación de un valor integrado para un pico de 34 ppm a 36 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (10) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 42 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (11).
15

(A-3)

20 Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de éter de polifenileno precursor (PPE-2) y 1.2 partes en masa de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (producido por Sanko Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de
25 peletes.

Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer el componente (A-3) de éter de polifenileno (A). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A) (A-3).
30

Fue posible identificar el éter de polifenileno obtenido (A-3) por RMN ³¹P (método single plus) y RMN ¹H. La cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos metilo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ¹H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ¹H que se origina a partir de anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total de estructuras de fórmulas químicas (10) y (11), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero en la cadena de éter de polifenileno fue 0.25.
35

Además, el éter de polifenileno (A) (A-3) obtenido se pudo identificar mediante RMN ¹³C, y la cantidad añadida de compuesto reactivo se pudo determinar mediante la ecuación (2) mostrada previamente usando un valor integrado [A] para un pico a 146.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al átomo de oxígeno del enlace de éter formado mediante la adición de un compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de la fórmula química (12) mostrada anteriormente que se incluyeron por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno fue 4.9. Además, se confirmó que no surgió un nuevo pico de doblete de 3.5 ppm a 5.5 ppm en RMN ¹H.
40
45

Se determinó que la relación de la fórmula química (10) con respecto a la fórmula química (11) era 27% en moles calculando la relación de un valor integrado para un pico de 34 ppm a 36 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de una fórmula química (10) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 42 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (11).
50

(A-4)

Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de PPE-3 y 1.2 partes en masa de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (producido por Sanko Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.
55

Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer el componente (A-4) del éter de polifenileno (A). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A) (A-4).
60

Fue posible identificar el éter de polifenileno (A) (A-4) obtenido por RMN ³¹P (método single plus) y RMN ¹H. La cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos metilo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ¹H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ¹H que se origina a partir de anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total
65

de estructuras de fórmulas químicas (10) y (11), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero en la cadena de éter de polifenileno fue 0.25.

Además, la cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos hidroxilo terminales se pudo determinar mediante la ecuación (2), que se muestra a continuación, utilizando un valor integrado [A] para un pico a 146.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al átomo de oxígeno) de enlace de éter formado mediante la adición de compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (12), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno fue 0.03. Además, se confirmó que no surgió un nuevo pico de doblete de 3.5 ppm a 5.5 ppm en RMN ¹H.

Número de adiciones de compuesto reactivo por 100 unidades de monómero que forman éter de polifenileno = (Número de grupos OH terminales por 100 unidades de monómero que forman éter de polifenileno precursor) × $\frac{[A]}{[A] + [B]}$ (2)

Se determinó que la relación de la fórmula química (10) con respecto a la fórmula química (11) era 27% en moles calculando la relación de un valor integrado para un pico de 34 ppm a 36 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de una fórmula química (10) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 42 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (11).

(A-5)

Primero, se produjo un éter de polifenileno bromado mediante el siguiente método de producción.

Se cargó un reactor con camisa de 10 l con 100 partes en masa de PPE-1, se añadieron 2.0 l de cloroformo, y la agitación se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 15.0 partes en masa de N-bromosuccinimida y 2.0 partes en masa de azobisisobutironitrilo, y se llevó a cabo una reacción durante 8 horas a reflujo. El líquido de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente, posteriormente se añadieron 3 l de n-hexano, y se solidificó un éter de polifenileno bromado para producir una suspensión. La pulverización húmeda de la suspensión se llevó a cabo utilizando una rendija de entramado de 1 mm en un Disintegrator (nombre del producto) producido por Komatsu Zenoah Co., y la separación sólido-líquido de la suspensión pulverizada se llevó a cabo mientras se suministraba continuamente la suspensión pulverizada en un filtro de vacío de tipo filtro de Young. El lavado de enjuague se realizó con metanol en una cantidad equivalente a tres veces el peso de éter de polifenileno después del secado en el filtro de vacío de tipo filtro de Young. Después de este lavado, las partículas de éter de polifenileno resultantes se secaron.

En el éter de polifenileno bromado obtenido por el método de producción descrito anteriormente, solo los grupos metilo de cadena lateral y los grupos metilo terminales se bromaron con una tasa de bromación de 4.3 grupos por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno.

Un reactor con camisa de 10 l se cargó con 100 partes en masa del éter de polifenileno bromado y 500 partes en masa de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (producido por Sanko Co., Ltd.), y se agitó durante 24 horas a 160°C para llevar a cabo una reacción. El líquido de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 2 l de metanol, y el material reaccionado se solidificó para producir una suspensión. La suspensión se filtró para obtener un polvo que luego se secó a vacío durante 4 horas para producir un polvo de un éter de polifenileno (A-5).

Fue posible identificar el éter de polifenileno (A-5) obtenido por RMN ³¹P (método single plus) y RMN ¹H. La cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos metilo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ¹H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ¹H que se origina a partir de anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total de estructuras de fórmulas químicas (10) y (11), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero en la cadena de éter de polifenileno fue 4.0.

Cuando la cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos hidroxilo terminales se midió por RMN ¹³C como se describió anteriormente, no se pudo confirmar la estructura de la fórmula química (12).

Se determinó que la relación de la fórmula química (10) con respecto a la fórmula química (11) era 570% en moles calculando un valor integrado para un pico de 34 ppm a 36 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (10) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 42 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (11).

(A-6)

Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de PPE-1 y 1.5 partes en masa de fosfonato de dioctilo (producido por Johoku Chemical Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera

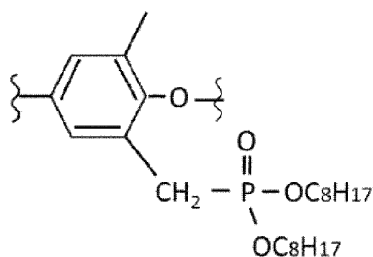
entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

5 Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer el componente (A-6) del éter de polifenileno (A). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A) (A-6).

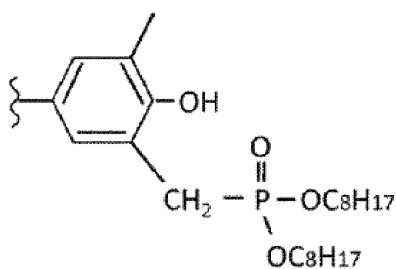
10 Fue posible identificar el éter de polifenileno (A) (A-6) obtenido por RMN ³¹P (método single plus) y RMN ¹H. La cantidad añadida de compuesto reactivo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ¹H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ¹H que se origina a partir de anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total de estructuras de fórmulas químicas (13) y (14) que se incluyeron por 100 unidades de monómero en el éter de polifenileno fue 0.25.

15 Además, el éter de polifenileno (A) (A-6) obtenido se pudo identificar mediante RMN ¹³C, y la cantidad añadida de compuesto reactivo se pudo determinar mediante la ecuación (2) mostrada previamente usando un valor integrado [A] para un pico a 146.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al átomo de oxígeno del enlace de éter formado mediante la adición de compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (15) que se incluyeron por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno fue 0.25. Además, se confirmó que no surgió un nuevo pico de doblete de 3.5 ppm a 5.5 ppm en RMN ¹H.

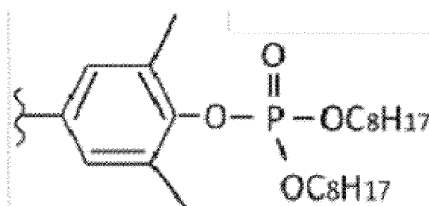
25 Se determinó que la relación de la fórmula química (13) con respecto a la fórmula química (14) era 25% en moles calculando la relación de un valor integrado para un pico de 32 ppm a 38 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de una fórmula química (13) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 45 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (14).



... (13)



... (14)



... (15)

30

(A-7)

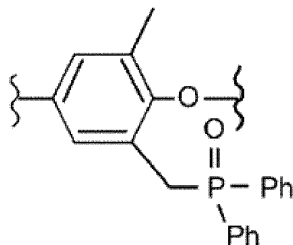
5 Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de éter de polifenileno precursor (PPE-1) y 1.5 partes en masa de óxido de difenilfosfina (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido a una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

10 Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer un componente de éter de polifenileno (A-7). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A-7).

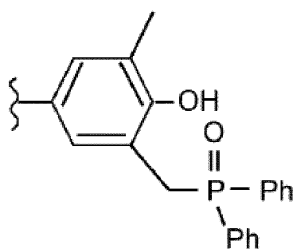
15 Fue posible identificar el éter de polifenileno obtenido (A-7) por RMN ³¹P (método single plus) y RMN ¹H. La cantidad añadida de compuesto reactivo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ¹H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ¹H que se origina en anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total de estructuras de fórmulas químicas (16) y (17) que se incluyeron por 100 unidades de monómero en el éter de polifenileno fue 0.25.

20 Además, el éter de polifenileno (A) (A-7) obtenido se pudo identificar mediante RMN ¹³C, y la cantidad añadida de compuesto reactivo se pudo determinar mediante la ecuación (2) mostrada previamente usando un valor integrado [A] para un pico a 146.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al átomo de oxígeno del enlace de éter formado mediante la adición de un compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (18), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno fue 0.04. Además, se confirmó que no surgió un nuevo pico de doblete de 3.5 ppm a 5.5 ppm en RMN ¹H.

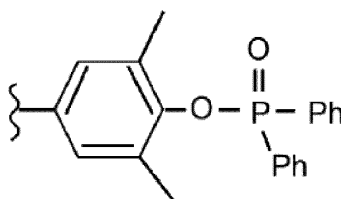
30 Se determinó que la relación de la fórmula química (16) con respecto a la fórmula química (17) era 25% en moles calculando la relación de un valor integrado para un pico de 32 ppm a 38 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de una fórmula química (16) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 45 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (17).



... (16)



... (17)



... (18)

35

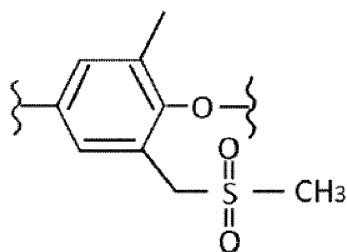
(A-8)

Se preparó una disolución disolviendo 100 partes en masa de PPE-1, 0.1 partes en masa de N-hidroxifitalimida (producida por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), 0.5 partes en masa de trietilamina (producida por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), y 1.0 partes en masa de cloruro de metanosulfonilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en 1 l de cloroformo, y se agitó durante 5 horas a 60°C. La disolución de reacción obtenida se neutralizó con disolución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio y se sometió a una operación de separación de líquidos para obtener una capa orgánica. Se añadió metanol gradualmente a la capa orgánica obtenida para provocar la precipitación de un componente de PPE que luego se separó filtración y se secó para extraer un componente (A-8) de éter de polifenileno (A). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A) (A-8).

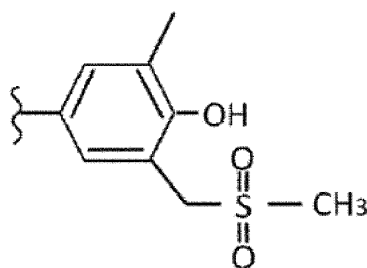
Fue posible identificar el éter de polifenileno (A) (A-8) obtenido por RMN ¹H y RMN ¹³C. La cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos metilo se determinó dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.8 ppm a 3.6 ppm en RMN ¹H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ¹H que se origina a partir de anillos aromáticos del éter de polifenileno. Se confirmó que el número total de estructuras de fórmulas químicas (19) y (20) que se incluyeron por 100 unidades de monómero en el éter de polifenileno fue 0.3.

Además, la cantidad añadida de compuesto reactivo en los grupos hidroxilo terminales se pudo determinar mediante la ecuación (2) mostrada anteriormente utilizando un valor integrado [A] para un pico a 146.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al átomo de oxígeno de enlace de éter formado mediante la adición de compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (21), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno fue 0.1. Además, se confirmó que no surgió un nuevo pico de doblete de 3.5 ppm a 5.5 ppm en RMN ¹H.

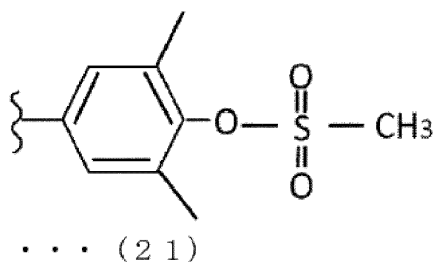
Se determinó que la relación de la fórmula química (19) con respecto a la fórmula química (20) era 20% en moles calculando la relación de un valor integrado para un pico de 34 ppm a 36 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de una fórmula química (19) con respecto a un valor integrado para un pico de 38 ppm a 42 ppm en RMN ³¹P que se origina a partir de la fórmula química (20).



... (19)

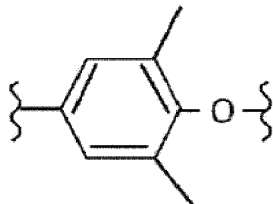


... (20)

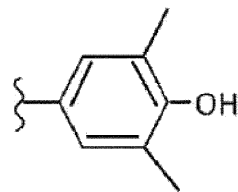
(A-9)

- 5 El PPE-1 se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble husillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH), se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm, y se peletizó. Los peletes de PPE obtenidos se analizaron para confirmar una estructura en la que se había eliminado la dibutilamina. Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de estos peletes de PPE y 1.2 partes en masa de 9,10-dihidro-9-oxa-10-
- 10 fosfafenantreno-10-óxido (producido por Sanko Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.
- 15 Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer un componente de éter de polifenileno (A-9). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A-9).

20 Como resultado de la identificación del éter de polifenileno (A-9) obtenido por RMN ¹H, se confirmó que el éter de polifenileno (A-9) se formó a partir de estructuras de fórmulas químicas (22) y (23) sin adición de compuesto de bajo peso molecular en grupos metilo en las unidades de monómero. Además, se confirmó mediante RMN ¹³C que el compuesto de bajo peso molecular no había reaccionado con los grupos OH terminales.



25

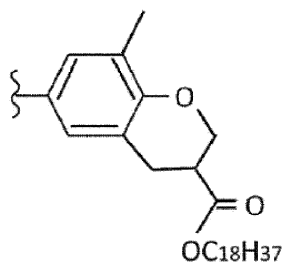
(A-10)

- 30 Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de PPE-1 y 1.6 partes en masa de acrilato de estearilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

35 Estos peletes se disolvieron en cloroformo. Posteriormente, se añadió agua purificada, se separaron una capa orgánica y una capa acuosa mediante una operación de separación de líquidos, y se recogió la capa orgánica. Se reprecipitó un componente de PPE de la capa orgánica usando metanol para extraer un componente de éter de polifenileno (A-10). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un

40 polvo de A-10.

5 Fue posible identificar el A-10 obtenido por RMN ^1H . Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (24) que se incluyeron por 100 unidades de monómero en el éter de polifenileno fue 0.4 dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.5 ppm a 4.0 ppm en RMN ^1H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ^1H que se origina a partir de anillos aromáticos en el éter de polifenileno.



... (24)

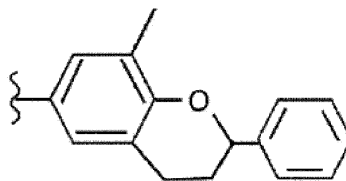
10 (A-11)

Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de PPE-1 y 10 partes en masa de estireno. La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

15 Estos peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer un componente de éter de polifenileno. Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo de A-11.

20 Fue posible identificar el A-11 obtenido por RMN ^1H . Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (25) que se incluyeron por 100 unidades de monómero en el éter de polifenileno fue 0.4 dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.5 ppm a 4.0 ppm en RMN ^1H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ^1H que se origina a partir de anillos aromáticos en el éter de polifenileno.

25



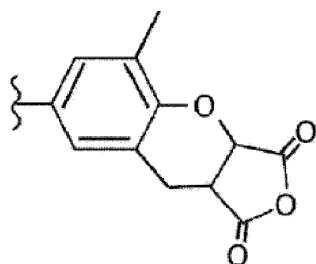
... (25)

30 (A-12)

Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de PPE-1 y 5.0 partes en masa de anhídrido maleico. La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

35 Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer un componente de éter de polifenileno modificado. Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo de A-12.

40 Fue posible identificar el A-12 obtenido por RMN ^1H . Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (26) que se incluyeron por 100 unidades de monómero en el éter de polifenileno fue 0.3 dividiendo un valor integrado para un pico que aparece de 2.5 ppm a 4.0 ppm en RMN ^1H entre un valor integrado para un pico de 6.0 ppm a 7.0 ppm en RMN ^1H que se origina a partir de anillos aromáticos en el éter de polifenileno.



... (26)

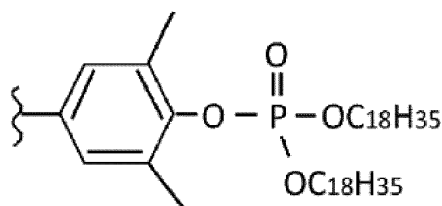
(A-13)

5 Se usó un mezclador de vaso para mezclar 100 partes en masa de éter de polifenileno precursor (PPE-1) y 1.5 partes en masa de hidrogenofosfito de dioleilo (producido por Johoku Chemical Co., Ltd.). La mezcla de polvo resultante se alimentó desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) y se amasó en estado fundido a una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm para obtener una composición de resina en forma de peletes.

10 Los peletes se disolvieron en cloroformo y después se reprecipitaron usando metanol para extraer un componente de éter de polifenileno (A-13). Posteriormente, el secado a vacío se llevó a cabo durante 4 horas a 60°C para obtener un polvo del éter de polifenileno (A-13).

15 Fue posible identificar el éter de polifenileno obtenido (A-13) por RMN ³¹P (método single plus), RMN ¹³C, y MALDI-TOF/MS. La cantidad añadida de compuesto reactivo se pudo determinar mediante la ecuación (2) mostrada anteriormente usando un valor integrado [A] para un pico a 146.3 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al átomo de oxígeno del enlace de éter formado mediante la adición de compuesto reactivo en el grupo OH) y un valor integrado [B] para 145.4 ppm en RMN ¹³C (carbono adyacente al grupo OH). Se confirmó que el número de estructuras de fórmula química (27), que se muestran a continuación, que se incluyeron por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno fue 0.03. Se confirmó un pico de doblete de olefina que se origina a partir de un grupo oleílico a 4.2 ppm en RMN ¹H.

25 Debe considerarse que la medida por RMN ³¹P, RMN ¹³C, MALDI-TOF/MS, y RMN ¹H se realizó con las mismas condiciones que se describieron anteriormente.



... (27)

30 Condiciones de medida de MALDI-TOF/MS

Dispositivo: Bruker ultrafleXtreme
 Láser: smartbeam-II
 Formato del detector: Reflector
 35 Detección de iones: Ion positivo (modo positivo)
 Número acumulativo: 2,000
 Matriz: 10 mg/ml de DCTB (trans-2-[3-(4-terc-butilfenil)-2-metil-2-propeniliden] en THF
 Agente de cationización: 5 mg/ml de AgTFA en THF
 Intervalo de barrido: m/z 2,200 a 20,000
 40 Muestra: 1 mg/ml en THF

<Antioxidante (B)>

(B-1)

45 Antioxidante fosfórico (nombre químico: 3,9-bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro[5.5]undecano; producido por ADEKA Corporation; nombre del producto: ADK STAB PEP-36® (ADK

STAB PEP-36 es una marca registrada en Japón, otros países, o ambos)) (en adelante, asimismo denominado "B-1")

(B-2)

5 Antioxidante fosfórico (nombre químico: fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo); producido por BASF Corporation; nombre del producto: Irgafos 168® (Irgafos 168 es una marca registrada en Japón, otros países, o ambos)) (en adelante, asimismo conocido como "B-2")

10 (B-3)

Antioxidante sulfúrico (nombre químico: 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol; producido por BASF Corporation; nombre del producto: Irganox 565® (Irganox 565 es una marca registrada en Japón, otros países, o ambos))

15 <Resina estirénica (C)>

Poliestireno de uso general (producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation; nombre del producto: Polystyrene 680® (Polystyrene 680 es una marca registrada en Japón, otros países, o ambos)) (en adelante, asimismo denominado "GPPS")

20 <Componente de elastómero (D)>

25 Copolímero de bloques hidrogenado de tipo de tres bloques que presenta un peso molecular medio ponderal de 71,200 y que incluye un bloque de poliestireno con un contenido de estireno unido de 32% en masa y un bloque de butadieno hidrogenado con un porcentaje de hidrogenación de 98% (en adelante denominado "elastómero")

(Ejemplo comparativo 1)

30 En el ejemplo comparativo 1, se obtuvo una composición de resina realizando la alimentación desde una primera entrada de alimentación de materia prima de una extrusora de doble tornillo (ZSK-25 producida por Coperion GmbH) según la composición mostrada en la tabla 1 y realizando después un amasado en estado fundido con una temperatura del barril de 300°C y una velocidad de rotación del tornillo de 300 rpm. Las propiedades físicas de la composición de resina obtenida se muestran en la tabla 1.

35 **(Ejemplos 1 a 16 y ejemplos comparativos 2 a 9) (Los ejemplos 5 y 8 son únicamente de referencia)**

40 Las composiciones de resina que se muestran en la tabla 1 se obtuvieron realizando el amasado en estado fundido por el mismo método que en el ejemplo comparativo 1. Las propiedades físicas de las composiciones de resina obtenidas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
[Composición (% en masa)]																									
(Eter de polifenileno)																									
PPF-1																									
A-1	70	70	70	70						70								70	70				70	80	60
A-2																									
A-3												70													
A-4													70												
A-5														70											
A-6															70										
A-7																70									
A-8																	70								
A-9																									
A-10																									
A-11																									
A-12																									
A-13																									
(Antioxidante (B))																									
B-1		2																							
B-2			2																						
B-3				2																					
(Resina de poliestireno (C))																									
GPSS																									
(Componente de elastómero (D))																									
GPSS	25	23	23	23	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	24.4	22.5	24.4	24.4	24.4	24.4	14.4	34.4
Elastómero	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Total (% en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Partes en masa de componente (B) por 100 partes en masa de componente (A)	-	2.86	2.86	2.86	-	-	-	-	-	0.86	0	0	0	0	0	0	0	0.86	3.57	0.86	0.86	0.86	0.86	0.75	1.00
(Propiedades físicas)																									
HDT (°C)	146	144	144	143	148	145	147	148	148	140	144	135	144	143	153	143	150	146	140	150	150	151	145	160	133
MFR (280°C/10 kg) (g/10 min)	37	35	39	42	30	35	34	35	35	82	70	90	150	70	65	55	80	82	90	58	63	60	80	72	93
Aspecto externo del artículo moldeado	Malo	Malo	Malo	Bueno	Malo	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Propiedades de resistencia al envejecimiento por calor (135°C)																									
Resistencia a la tracción (0 h) (MPa)	77	74	73	73	80	75	77	76	70	70	75	65	75	78	75	73	76	78	65	72	73	75	78	90	64
Resistencia a la tracción (500 h) (MPa)	42	52	50	60	65	63	62	60	55	77	63	47	77	70	76	70	72	80	62	74	69	73	80	85	62
Resistencia a la tracción (1000 h) (MPa)	31	36	32	55	50	54	57	55	46	73	62	45	75	66	72	67	65	81	60	70	69	70	77	80	61
Resistencia a la tracción (1500 h) (MPa)	21	32	25	50	36	53	52	50	42	65	60	39	65	59	68	62	63	72	57	68	68	68	70	76	58
Tasa de mantenimiento de la resistencia a la tracción	27	43	34	68	45	71	68	66	60	87	92	78	87	76	91	85	83	92	88	94	93	91	90	84	91

Como se muestra en la tabla 1, fue posible obtener éteres de polifenileno y composiciones de resina que presentan excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento por calor a través de los ejemplos 1 a 16.

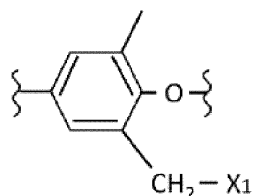
5 Además, se puede observar que en el caso de los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 14, 15 y 16 en los que se incluyó un éter de polifenileno (A) obtenido usando 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, y el ejemplo 7 en el que se incluyó un éter de polifenileno (A) obtenido usando óxido de difenilfosfina, fue posible mejorar la fluidez en el amasado en estado fundido de la composición de resina.

10 **Aplicabilidad industrial**

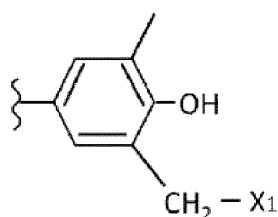
15 Según la presente divulgación, es posible obtener un éter de polifenileno y una composición de resina que contiene el éter de polifenileno que presenten unas excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento por calor y, por lo tanto, se puedan usar en diversas aplicaciones para automóviles, electrodomésticos, máquinas de oficina, productos industriales, etc. En particular, el éter de polifenileno y la composición de resina del mismo pueden utilizarse eficazmente en componentes de automoción para los que se requiere fluidez y alta resistencia al envejecimiento por calor, tales como en artículos moldeados para aplicaciones de componentes reflectantes.

REIVINDICACIONES

1. Éter de polifenileno que comprende una o ambas de una unidad estructural representada por la fórmula química (1) y una unidad estructural representada por la fórmula química (2); y que comprende una unidad estructural representada por la fórmula química (3),

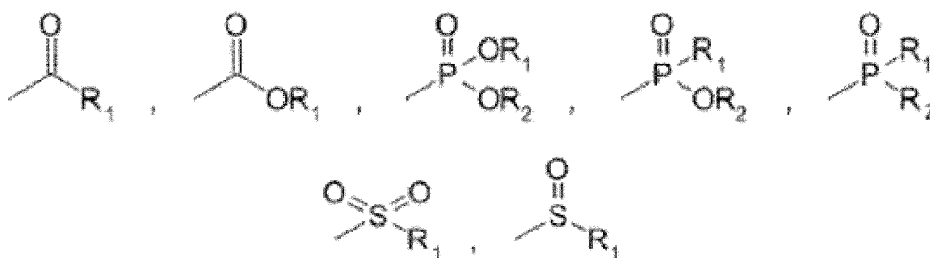


... (1)

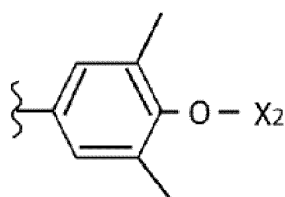


... (2)

en el que X₁, en las fórmulas químicas (1) y (2), es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en

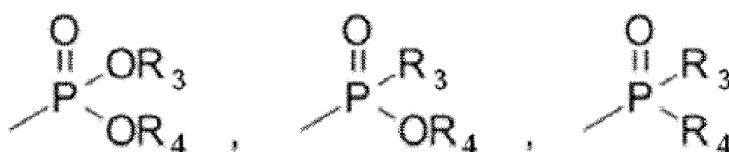


en el que R₁ y R₂ en X₁ son cada uno, independientemente entre sí, un sustituyente que presenta un número de carbonos de 1 o más,



... (3)

y X₂ en la fórmula química (3) es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en

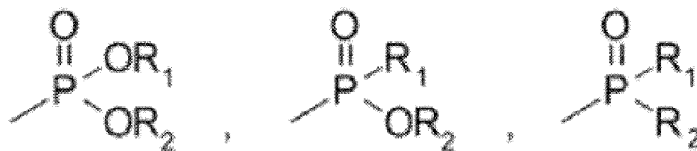


en el que R₃ y R₄ en X₂ son cada uno, independientemente entre sí, un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilamino y un grupo arilamino, R₃ y R₄ pueden formar una estructura cíclica a través del enlace de átomos de carbono incluidos en el mismo, y la

fórmula química (3) no incluye sustancialmente un doble enlace insaturado distinto de un doble enlace insaturado de anillo aromático.

2. Éter de polifenileno según la reivindicación 1, en el que

5 X₁ es un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en



10 en las fórmulas químicas (1) y (2).

3. Éter de polifenileno según la reivindicación 1 o 2, en el que

15 se incluyen 0.01 unidades estructurales a 10.0 unidades estructurales seleccionadas de entre el grupo que consiste en las fórmulas químicas (1), (2) y (3) por 100 unidades de monómero que forman el éter de polifenileno.

4. Éter de polifenileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

20 una relación de unidades estructurales representadas por la fórmula química (1) con respecto a las unidades estructurales representadas por la fórmula química (2) es 0% en moles a 30% en moles.

5. Composición de resina, que comprende:

25 (A) el éter de polifenileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
(B) un antioxidante, en la que

0.1 partes en masa a 5.0 partes en masa del (B) antioxidante están contenidas por 100 partes en masa del (A) éter de polifenileno.

30 6. Composición de resina según la reivindicación 5, en la que

(B) el antioxidante es un antioxidante fosfórico.

7. Composición de resina según la reivindicación 5 o 6, que comprende además

35 (C) una resina estirénica.