(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0133876
(43) 공개일자 2023년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/48 (2006.01) *C07C 67/08* (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/485 (2013.01)
C07C 67/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7027170
(22) 출원일자(국제) 2022년01월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/000838
(87) 국제공개번호 WO 2022/163360
국제공개일자 2022년08월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-010870 2021년01월27일 일본(JP)

(71) 출원인
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고
(72) 발명자
아오야기 나오토
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고 미츠비시가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄겡큐쇼 나이
우오타니 다쿠야
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고 미츠비시가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄겡큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

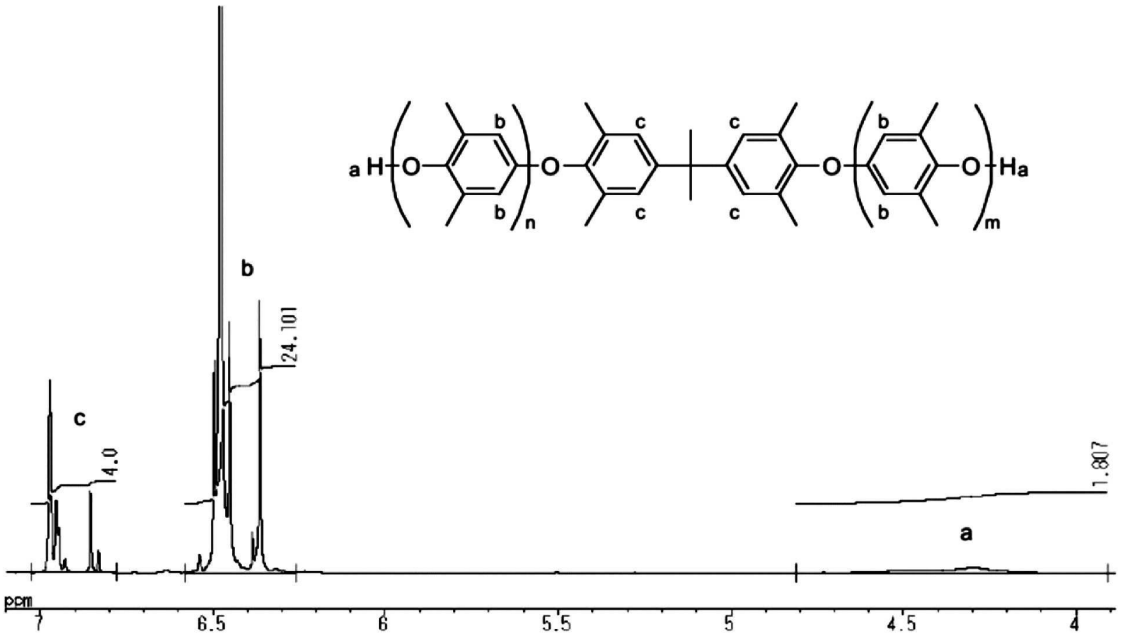
(54) 발명의 명칭 **(메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법**

(57) 요 약

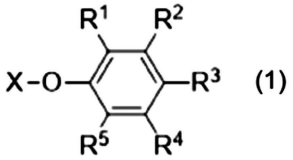
높은 도입률로 에스테르화할 수 있고, 또한, 얻어진 에스테르 화합물을 효율적으로 회수할 수 있는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법의 제공. 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종의 존재하에서 (메트)아크릴산 무수물과 반응시키는 것을 포함하는, (메트)아크릴산에

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



스테르 화합물의 제조 방법.



식 (1) 중, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택되고, 또한, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 적어도 1 개는, 단결합, -O-*, -S-*, -S(=O)-*, $-S(=O)_2-*$ 및 알킬렌기-* 에서 선택되고, X 는 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다.

(52) CPC특허분류
C07C 69/54 (2013.01)

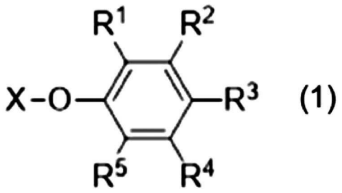
명 세 서

청구범위

청구항 1

식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종의 존재하에서 (메트)아크릴산 무수물과 반응시키는 것을 포함하는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

식 (1)



(식 (1) 중, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택되고, 또한, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 적어도 1 개는, 단결합, -O-*, -S-*, -S(=O)-*, $-S(=O)_2-*$ 및 알킬렌기-* 에서 선택되고, * 는 다른 부위와의 결합 위치이다. X 는 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 중, (메트)아크릴산 무수물과 반응시킨 후의 X 가 수소 원자인 비율은, 10 몰% 이하인, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, 추가로, 아실 화합물과 반응시키고, 상기 반응시킨 후의 X 의 일부가 아실기인, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수 평균 분자량이, 1,000 ~ 10,000 인, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당의 질량인 수산기가가 100 ~ 5,000 g/mol 인, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

청구항 6

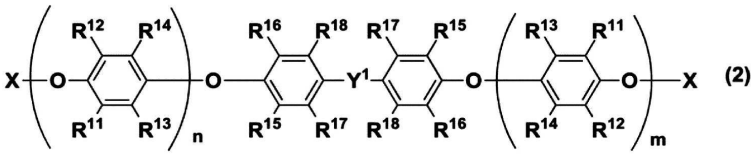
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종을 합계로 1.0 ~ 10.0 몰, (메트)아크릴산 무수물을 1.0 ~ 10.0 몰 사용하는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

청구항 7

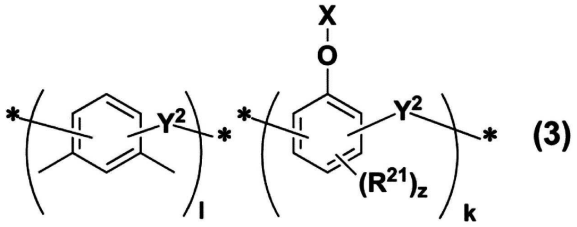
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 식 (2) 또는 식 (3) 으로 나타내는 중합체를 포함하는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.



(2)

(식 (2) 중, R^{11} ~ R^{18} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택되고, Y^1 은, 단결합, -O-, -S-, -S(=O)-, $-S(=O)_2-$, -C(=O)-, 또는, $-C(R^9)(R^{10})-$ 이고, R^9 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알키닐기, 수산기, 아미노기, 아릴기, 또는, 복소 고리기이고, R^9 및 R^{10} 은 서로 결합하여, 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, X 는, 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다. n 은 0 이상의 정수이고, m 은 0 이상의 정수이고, m + n 은 1 이상의 정수이다.)



(3)

(식 (3) 중, R^{21} 은, 알킬기, 수산기, 또는, 아릴기이고, Y^2 는, $-CH_2-$, $-CH_2O-$, 또는, $-CH_2OCH_2-$ 이고, X 는, 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다. l 은 1 이상의 정수이고, k 는 2 이상의 정수이고, z 는 0 ~ 3 의 정수이다. * 는, 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 부위이다.)

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응을, 방향족 탄화수소 용매, 및, 에테르 용매의 적어도 1 종의 존재하에서 실시하는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

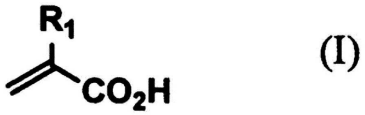
[0001] 본 발명은, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터, 페놀 화합물을 에스테르화하여, 에스테르 화합물을 제조하는 것이 검토되어 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 물과 공비하는 용제 중에서, 페놀과 하기 일반식 (I)

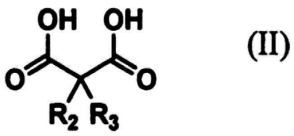
[0004] [화학식 1]

[0005] 

(I)

[0006] (식 (I) 중, R_1 은 수소 또는 메틸기를 나타낸다) 로 나타내는 카르복실산을 산 촉매에 의해 에스테르화하는 페닐에스테르의 제조 방법으로서, 상기 에스테르화 반응의 반응계 내에, 붕산 및 하기 일반식 (II)

[0007] [화학식 2]



(II)

[0008]

[0009] (식 (II) 중, R_2 또는 R_3 은 직사슬 또는 분기형의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기를 나타낸다) 로 나타내는 2,2-디알킬말론산을 각각 상기 일반식 (I) 로 나타내는 카르복실산에 대해 2 ~ 50 몰% 첨가하는 것을 특징으로 하는 페닐에스테르의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0010] 또, 특허문헌 2 에는, 비봉쇄 폴리(아릴렌에테르) 와 무수물 봉쇄제의 반응으로 제조된 봉쇄 폴리(아릴렌에테르) 및 올레핀성 불포화 모노머를 포함하여 이루어지는 경화성 조성물로서, 경화 후의 상기 조성물의 85 ℃ 및 상대 습도 85 % 에 있어서의 7 일 후의 흡수량이 1 중량% 미만인, 경화성 조성물이 개시되어 있다. 여기서, 비봉쇄 폴리(아릴렌에테르) 와 무수물 봉쇄제의 반응이 4-디알킬아미노피리딘을 포함하는 봉쇄 촉매의 존재하에서 실시되는 것이 기재되어 있다.

[0011] 또한, 특허문헌 3 에는, 아세트산나트륨의 존재하, 소정의 폴리페닐렌옥사이드 올리고머를 2-메타크릴산 무수물 (무수 메타크릴산) 과 반응시켜, 말단기가 관능화된 폴리페닐렌옥사이드 올리고머를 얻는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-105667호

(특허문헌 0002) 일본 공표특허공보 2007-507592호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2019-210451호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기 서술한 바와 같이, 페놀 화합물을 에스테르화하는 방법은 개시되어 있다. 그러나, 본 발명자가 검토를 실시한 결과, 특허문헌 1 의 실시예의 기재에 따라, 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르의 에스테르화를 시도한 결과, 에스테르의 도입률이 매우 낮았다. 또, 특허문헌 2 의 실시예의 기재에 따라, 촉매로서, 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP) 을 사용하여, 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르의 에스테르화를 시도한 결과, 생성물로부터의 촉매의 분리가 곤란하고, 또, 부생성물도 많이 잔류하였다. 애당초 DMAP 는 고가로, 비용면에서도 문제가 있다. 한편, 특허문헌 3 의 실시예에서 사용하고 있는 아세트산나트륨을 촉매로서 사용한 결과, (메트)아크릴산 무수물에 대해 과잉의 양을 사용하지 않으면, (메트)아크릴기의 도입이 어려운 것을 알 수 있었다.

[0014] 본 발명은 이러한 과제를 해결하는 것으로서, 페놀 화합물을 에스테르화하여 생성되는 에스테르 화합물을 얻는 방법으로서, 높은 도입률로 에스테르화할 수 있고, 또한, 얻어진 에스테르 화합물을 효율적으로 회수할 수 있는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

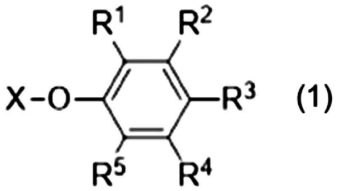
과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제 아래, 소정의 염기성 촉매의 존재하에서 (메트)아크릴산 무수물을 사용하여 에스테르화함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 하기 수단에 의해, 상기 과제는 해결되었다.

[0016] <1> 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종의 존재하에

서 (메트)아크릴산 무수물과 반응시키는 것을 포함하는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

[0017] [화학식 3]

[0018] 

[0019] (식 (1) 중, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택되고, 또한, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 적어도 1 개는, 단결합, -O-*, -S-*, -S(=O)-*, $-S(=O)_2-$* 및 알킬렌기-* 에서 선택되고, * 는 다른 부위와의 결합 위치이다. X 는 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다.)

[0020] <2> 상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 중, (메트)아크릴산 무수물과 반응시킨 후의 X 가 수소 원자인 비율은, 10 몰% 이하인, <1> 에 기재된 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

[0021] <3> 상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, 추가로, 아실 화합물과 반응시키고, 상기 반응시킨 후의 X 의 일부가 아실기인, <1> 또는 <2> 에 기재된 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

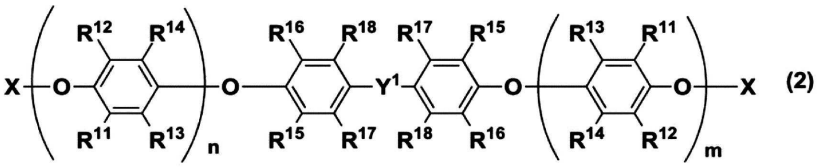
[0022] <4> 상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수 평균 분자량이, 1,000 ~ 10,000 인, <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

[0023] <5> 상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당의 질량인 수산기가가 100 ~ 5,000 g/mol 인, <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

[0024] <6> 상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종을 합계로 1.0 ~ 10.0 몰, (메트)아크릴산 무수물을 1.0 ~ 10.0 몰 사용하는, <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

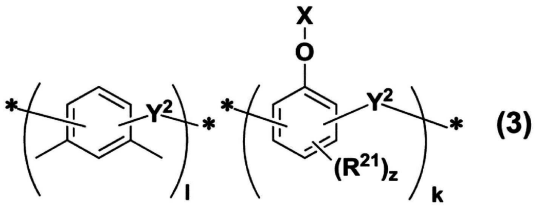
[0025] <7> 상기 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 식 (2) 또는 식 (3) 으로 나타내는 중합체를 포함하는, <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

[0026] [화학식 4]

[0027] 

[0028] (식 (2) 중, R^{11} ~ R^{18} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택되고, Y^1 은, 단결합, -O-, -S-, -S(=O)-, $-S(=O)_2-$, -C(=O)-, 또는, $-C(R^9)(R^{10})-$ 이고, R^9 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알키닐기, 수산기, 아미노기, 아릴기, 또는, 복소 고리기이고, R^9 및 R^{10} 은 서로 결합하여, 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, X 는, 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다. n 은 0 이상의 정수이고, m 은 0 이상의 정수이고, m + n 은 1 이상의 정수이다.)

[0029] [화학식 5]

[0030] 

[0031] (식 (3) 중, R^{21} 은, 알킬기, 수산기, 또는, 아릴기이고, Y^2 는, $-CH_2-$, $-CH_2O-$, 또는, $-CH_2OCH_2-$ 이고, X 는, 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다. l 은 1 이상의 정수이고, k 는 2 이상의 정수이고, z 는 0 ~ 3 의 정수이다. * 는, 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 부위이다.)

[0032] <8> 상기 반응을, 방향족 탄화수소 용매, 및, 에테르 용매의 적어도 1 종의 존재하에서 실시하는, <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 의해, 페놀 화합물을 에스테르화하여 에스테르 화합물을 얻는 방법으로서, 높은 도입률로 에스테르화할 수 있고, 또한, 얻어진 에스테르 화합물을 효율적으로 회수할 수 있는, (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법을 제공 가능해졌다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1 은, 원료 수지 (SA90) 화합물의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 2 는, 실시예 5 에서 얻어진 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 3 은, 비교예 1 에서 얻어진 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태 (이하, 간단히「본 실시형태」라고 한다) 에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 본 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 본 실시형태에만 한정되지 않는다.

[0036] 또한, 본 명세서에 있어서「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0037] 본 명세서에 있어서, 각종 물성값 및 특성값은, 특별히 서술하지 않는 한, 23 ℃ 에 있어서의 것으로 한다.

[0038] 본 명세서에 있어서의 기 (원자단) 의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기 (원자단) 와 함께 치환기를 갖는 기 (원자단) 도 포함한다. 예를 들어,「알킬기」란, 치환기를 갖지 않는 알킬기 (무치환 알킬기) 뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기 (치환 알킬기) 도 포함한다. 본 명세서에서는, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 무치환 쪽이 바람직하다.

[0039] 본 명세서에 있어서,「(메트)아크릴」은, 아크릴 및 메타크릴의 쌍방, 또는, 어느 것을 나타낸다. 본 발명에 있어서는, 메타크릴이 바람직하다.

[0040] 본 명세서에서 나타내는 규격이 연도에 따라 측정 방법 등이 상이한 경우, 특별히 서술하지 않는 한, 출원 시점에 있어서의 규격에 기초하는 것으로 한다.

[0041] 본 실시형태의 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 제조 방법 (이하, 간단히「본 실시형태의 제조 방법」이라고 하는 경우가 있다) 은, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종의 존재하에서 (메트)아크릴산 무수물과 반응시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 높은 도입률로 에스테르화할 수 있고, 또한, 얻어진 (메트)아크릴산에스테르 화합물을 효율적으로 회수할 수 있다. 예를 들어, 본 실시형태의 제조 방법에서는, 반응 후에 1 회의 여과로 잉여의 반응

시제 및 부생성물의 대부분을 제거할 수 있어, 높은 수율로 목적물인 (메트)아크릴산에스테르 화합물을 회수할 수 있다.

[0042] 본 실시형태에서는, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종의 존재하에서, 에스테르화 반응을 진행시키고 있다. 즉, 칼륨 이온, 루비듐 이온 또는 세슘 이온이 식 (1) 에 있어서의 페놀성 수산기 (OX) 부위를 O^- 로 하고, 반응이 진행되는 것으로 추정된다. 특히, 칼륨 이온, 루비듐 이온, 세슘 이온은, 카티온으로서의 사이즈가 크기 때문에, 페녹시 아니온이 프리해지기 쉬워, 아실화제에 대한 구핵 공격성을 높게 할 수 있는 것으로 추정된다. 한편, 나트륨 이온, 리튬 이온은, OH 를 이온화하여 O^- 로 하는 능력이 작고, 이온화해도 O^- 와 나트륨 이온 또는 리튬 이온과의 이온 결합력이 강하여, 아실화제에 대한 반응성이 낮아지는 것으로 추정된다. 또, 탄산수소칼륨 등은, 수소 (H) 의 영향으로 탄산칼륨과 비교하여 이온 반경 및 염기성이 낮고, O^- 로 하는 능력이 작기 때문에 반응성은 낮은 것으로 추정된다. 본 실시형태에서는, 또한, 탄산염을 사용하고 있다. 탄산염보다 염기성이 강한 촉매를 채용하면, 촉매가 메타크릴산 무수물을 공격해 버리는 것으로 추정된다. 예를 들어 수산화칼륨이나 수산화세슘은, 메타크릴산 무수물을 메타크릴산으로 분해해 버린다. 본 실시형태에서는, 식 (1) 이 갖는 페놀성 수산기 (OX) 부위를 우선적으로 활성화하도록, 탄산염을 선택한 것이다. 또한, 탄산염은 저렴하여, 공업적 이용 가치가 높다.

[0043] 또한, 본 실시형태의 제조 방법으로 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르 화합물은, 종래의 저유전 수지와 동등한 성능을 갖는 것으로 할 수 있다. 또한, 유리 전이 온도도 높은 수지가 얻어져, 내열성이 우수한 재료가 얻어진다.

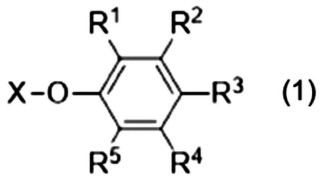
[0044] 이하, 본 실시형태의 제조 방법의 상세에 대해 서술한다.

[0045] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를 (메트)아크릴산 무수물과 반응시켜, 에스테르화 반응을 실시한다. 이 결과, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 갖는 페놀성 수산기, 즉, 식 (1) 의 X 부위에 (메트)아크릴기가 도입된 (메트)아크릴산에스테르 화합물이 얻어진다.

[0046] 본 실시형태의 제조 방법에서는, 원료로서, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를 사용한다. 이와 같은 수지를 사용함으로써, 저유전성과 내열성이 우수한 열경화성 수지를 제조하는 것이 가능해진다.

[0047] 식 (1)

[0048] [화학식 6]

[0049] 

[0050] (식 (1) 중, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택되고, 또한, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 적어도 1 개는, 단결합, -O-*, -S-*, $-S(=O)-*$, $-S(=O)_2-*$ 및 알킬렌기-* 에서 선택되고, * 는 다른 부위와의 결합 위치이다. X 는 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다.)

[0051] R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택된다. 알킬기는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 알킬기는, 직사슬, 분기, 고리형 중 어느 것이어도 되지만, 직사슬 또는 분기인 것이 바람직하고, 직사슬인 것이 더욱 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 되지만, 치환기를 갖고 있지 않은 것이 바람직하다. 치환기를 갖고 있는 경우, 치환기로는, 할로겐 원자, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기가 예시된다. 알킬기는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기가 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0052] 상기 단결합, -O-*, -S-*, $-S(=O)-*$, $-S(=O)_2-*$ 또는 알킬렌기-* 는, -O-*, -S-*, $-S(=O)-*$, $-S(=O)_2-*$ 또는 알킬렌기-* 가 바람직하고, -O-* 가 보다 바람직하다.

[0053] 본 실시형태에 있어서는, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는, 그 2 개 또는 3 개가 수소 원자이고, 2 개 또는 3 개가 알킬기 (바람직하게는 메틸기) 이고, 나머지가, 단결합, -O-*, -S-*, -S(=O)-*, $-S(=O)_2-$* 또는 알킬렌기-* (바람직하게는 -O-*) 인 것이 바람직하고, R^2 및 R^4 가 수소 원자이고, R^1 및 R^5 가 알킬기 (바람직하게는 메틸기) 이고, R^3 이 단결합, -O-*, -S-*, -S(=O)-*, $-S(=O)_2-$* 또는 알킬렌기-* 인 것이 보다 바람직하다.

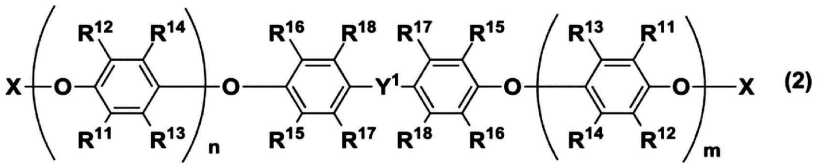
[0054] 식 (1) 에 있어서, * 는 다른 부위와의 결합 위치를 나타내고 있지만, 통상적으로는, 중합체의 주사슬에 결합되어 있다. 그러나, 식 (1) 로 나타내는 구조는, 중합체의 측사슬에 결합되어 있어도 된다.

[0055] 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 (원료) 에 있어서, X 는 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다. 본 실시형태에 있어서는, (메트)아크릴산 무수물과 반응시킨 후의 X 가 수소 원자인 비율은, 15 몰% 이하인 것이 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 7 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3 몰% 이하인 것이 한층 바람직하다. X 가 수소 원자인 비율의 하한값은 0 몰% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상세를 후술하는 바와 같이, X 의 일부는 아실 화합물 등과 반응하여, 아실기 등이 되어도 된다.

[0056] 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 한 특별히 정하는 것은 아니다. 식 (1) 로 나타내는 구조는, 중합체의 말단에 갖고 있어도 되고, 중합체의 말단 이외의 부분에 갖고 있어도 된다. 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 일 실시형태로는, 적어도 말단 (바람직하게는 양 말단) 에 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 것을 들 수 있다. 또, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 일 실시형태로는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 폴리페닐렌에테르 화합물인 것이 예시된다.

[0057] 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체는, 구체적으로는, 하기 식 (2) 또는 식 (3) 로 나타내는 중합체인 것이 바람직하다.

[0058] [화학식 7]

[0059] 

[0060] (식 (2) 중, R^{11} ~ R^{18} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택되고, Y^1 은, 단결합, -O-, -S-, -S(=O)-, $-S(=O)_2-$, -C(=O)-, 또는, $-C(R^9)(R^{10})-$ 이고, R^9 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알키닐기, 수산기, 아미노기, 아릴기, 또는, 복소 고리기이고, R^9 및 R^{10} 은 서로 결합하여, 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, X 는, 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다. n 은 0 이상의 정수이고, m 은 0 이상의 정수이고, m + n 은 1 이상의 정수이다.)

[0061] R^{11} ~ R^{18} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 및, 알킬기에서 선택된다. 알킬기는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 알킬기는, 직사슬, 분기, 고리형 중 어느 것이어도 되지만, 직사슬 또는 분기인 것이 바람직하고, 직사슬인 것이 더욱 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 되지만, 치환기를 갖고 있지 않은 것이 바람직하다. 치환기를 갖고 있는 경우, 치환기로는, 할로겐 원자, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기가 예시된다. 알킬기는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기가 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0062] R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14} 는, 그 1 ~ 3 개가 수소 원자이고, 나머지가 알킬기 (바람직하게는 메틸기) 인 것이 바람직하고, R^{13} 및 R^{14} 가 수소 원자이고, R^{11} 및 R^{12} 가 알킬기 (바람직하게는 메틸기) 인 것이 보다 바람직하다.

[0063] R^{15}, R^{16}, R^{17} 및 R^{18} 은, 그 1 ~ 3 개가 수소 원자이고, 나머지가 알킬기 (바람직하게는 메틸기) 인 것이 바람직하고, 그 1 개 또는 2 개가 수소 원자이고, 나머지가 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0064] Y^1 은, 단결합, -O-, -S-, -S(=O)-, $-S(=O)_2-$, -C(=O)-, 또는, $-C(R^9)(R^{10})-$ 이고, 단결합, -O- 또는

$-C(R^9)(R^{10})-$ 가 바람직하고, 단결합 또는 $-C(R^9)(R^{10})-$ 가 보다 바람직하다.

[0065] R^9 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알키닐기, 수산기, 아미노기, 아릴기, 또는, 복소 고리기이고, R^9 및 R^{10} 은 서로 결합하여, 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. 알킬기, 알키닐기, 아릴기, 및, 복소 고리기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 되지만, 치환기를 갖고 있지 않은 것이 바람직하다. 치환기로는, 할로겐 원자, 알케닐기, 알키닐기, 및, 아릴기가 예시된다.

[0066] R^9 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, 수산기, 아미노기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 혹은, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 복소 고리기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 수산기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기인 것이 한층 바람직하다.

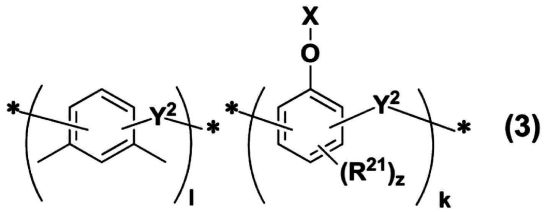
[0067] X 는, 식 (1) 과 동일한 의미이다.

[0068] n 은 0 이상의 정수이고, 1 이상의 정수가 바람직하고, 5 이상의 정수가 보다 바람직하고, 또, 50 이하의 정수가 바람직하고, 20 이하의 정수가 보다 바람직하다.

[0069] m 은 0 이상의 정수이고, 1 이상의 정수가 바람직하고, 5 이상의 정수가 보다 바람직하고, 또, 50 이하의 정수가 바람직하고, 20 이하의 정수가 보다 바람직하다.

[0070] m + n 은 1 이상의 정수이고, 10 이상의 정수가 바람직하고, 11 이상의 정수가 보다 바람직하고, 또, 100 이하의 정수가 바람직하고, 30 이하의 정수가 보다 바람직하다.

[0071] [화학식 8]

[0072] 

[0073] (식 (3) 중, R^{21} 은, 알킬기, 수산기, 또는, 아릴기이고, Y^2 는, $-CH_2-$, $-CH_2O-$, 또는, $-CH_2OCH_2-$ 이고, X 는, 수소 원자이고, 그 적어도 일부는, (메트)아크릴산 무수물과 반응하여, (메트)아크릴기가 된다. l 은 1 이상의 정수이고, k 는 2 이상의 정수이고, z 는 0 ~ 3 의 정수이다. * 는, 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 부위이다.)

[0074] R^{21} 은, 알킬기, 수산기, 또는, 아릴기이고, 알킬기가 바람직하다.

[0075] 알킬기는, 탄소수 1 ~ 15 의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 3 ~ 7 의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 알킬기는, 직사슬, 분기, 고리형 중 어느 것이어도 되지만, 직사슬 또는 분기인 것이 바람직하고, 분기인 것이 더욱 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 되지만, 치환기를 갖고 있지 않은 것이 바람직하다. 치환기를 갖고 있는 경우, 치환기로는, 할로겐 원자, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기가 예시된다. 알킬기는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 부틸기가 바람직하고, t-부틸기가 더욱 바람직하다.

[0076] 아릴기는, 페닐기가 바람직하다.

[0077] Y^2 는, $-CH_2-$, $-CH_2O-$, 또는, $-CH_2OCH_2-$ 이고, $-CH_2-$ 가 바람직하다.

[0078] X 는, 식 (1) 과 동일한 의미이다.

[0079] l 은 1 이상의 정수이고, 4 이상의 정수가 바람직하고, 5 이상의 정수가 보다 바람직하고, 또, 50 이하의 정수가 바람직하고, 20 이하의 정수가 보다 바람직하다.

[0080] k 는 2 이상의 정수이고, 3 이상의 정수가 바람직하고, 6 이상의 정수가 보다 바람직하고, 또, 50 이하의 정수

가 바람직하고, 20 이하의 정수가 보다 바람직하다.

[0081] z 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 이상의 정수가 바람직하고, 1 이상의 정수가 보다 바람직하고, 또, 3 이하의 정수가 바람직하고, 1 이하의 정수가 보다 바람직하다.

[0082] * 는, 다른 구성 단위 또는 말단기와의 결합 부위이다. 말단기로는, 수소 원자, 수산기가 예시되고, 수소 원자가 바람직하다.

[0083] 상기 식 (2) 로 나타내는 중합체 및 식 (3) 으로 나타내는 중합체는, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 다른 구성 단위를 포함하고 있어도 된다. 상기 식 (2) 로 나타내는 중합체 및 식 (3) 으로 나타내는 중합체는, 다른 구성 단위를 포함하지 않거나, 다른 구성 단위의 비율이, 식 (2) 로 나타내는 중합체 및 식 (3) 으로 나타내는 중합체의 3 질량% 이하 (바람직하게는 1 질량% 이하) 인 것이 바람직하다.

[0084] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 (나아가서는, 식 (2), 식 (3) 으로 나타내는 중합체) 가, 통상적으로는, 원료인 중합체 성분의 90 질량% 이상을 차지하고, 95 질량% 이상을 차지하는 것이 바람직하다.

[0085] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 (나아가서는, 식 (2), 식 (3) 으로 나타내는 중합체) 를 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다.

[0086] 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체는, 수산기 1 몰당의 중합체의 질량인 수산기가가 100 ~ 5,000 g/mol 인 것이 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 유전 특성을 낮게 할 수 있다. 또, 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르 화합물에 충분한 양의 (메트)아크릴기를 도입할 수 있고, 내열성이 보다 우수한 (메트)아크릴산에스테르 화합물로 할 수 있다. 상기 수산기가는, 2000 g/mol 이하인 것이 보다 바람직하고, 1200 g/mol 이하인 것이 더욱 바람직하고, 또, 200 g/mol 이상인 것이 보다 바람직하고, 300 g/mol 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0087] 상기 수산기가는, 후술하는 실시예의 기재에 따라 측정된다.

[0088] 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수 평균 분자량은, 1,000 ~ 10,000 인 것이 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르 화합물을 경화시켰 때의 성능이 밸런스 양호하게 우수한 경향이 있다. 구체적으로는, 저유전성, 내열성, 경화의 용이성, 균일한 성막성 등이 보다 우수한 경향이 있다. 상기 수 평균 분자량은, 1,200 이상인 것이 보다 바람직하고, 1,500 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또, 6,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 5,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 4,000 미만인 것이 한층 바람직하고, 3,500 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0089] 상기 수 평균 분자량 (Mn) 은, 후술하는 실시예의 기재에 따라 측정된다.

[0090] 본 실시형태에서 사용하는 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체는, 상기 수 평균 분자량과 수산기가의 양방을 만족하는 것이 바람직하다. 이와 같은 경우에, 본 발명의 효과가 보다 효과적으로 발휘된다.

[0091] 또, 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, 1.01 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.10 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또, 10.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.00 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3.00 이하인 것이 한층 바람직하다. 특히, 본 실시형태에 있어서는, 분자량 분포 (Mw/Mn) 가 1.50 이상이어도, 적절히 수산기를 에스테르화할 수 있다.

[0092] 상기 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 후술하는 실시예의 기재에 따라 측정된다.

[0093] 다음으로, 본 실시형태의 제조 방법에서 사용되는 촉매에 대해 설명한다. 본 실시형태에서는, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종의 촉매를 사용한다. 이들 촉매를 사용함으로써, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체와 (메트)아크릴산 무수물의 반응을 효과적으로 촉진시킬 수 있다. 또한, 얻어진 (메트)아크릴산에스테르 화합물을 높은 수율로 회수할 수 있다.

[0094] 본 실시형태에서는, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘 중, 탄산칼륨 및 탄산세슘이 바람직하고, 탄산칼륨이 보다 바람직하다.

[0095] 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 형태에 대해서는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 분말상인 것이 바람직하다. 또, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 형태는, 미분 (평균 입경 10 ~ 200 ㎛ 정도) 의 것이 바람직하다. 분말상의 것을 사용하면, 비표면적이 커져, 반응성을 높일 수 있다.

[0096] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 적어도 1 종을 합계로 1.0 몰 (mol/mol-OH) 이상 사용하는 것이 바람직하고, 3.0 몰 이상 사용하는 것이 보다 바람직하고, 또, 10.0 몰 이하 사용하는 것이 바람직하고, 7.0 몰 이하 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기와 (메트)아크릴산 무수물의 반응성이 보다 향상되는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 제조 비용의 저감 효과가 보다 향상되는 경향이 있다.

[0097] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘 중, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다. 2 종 이상 사용하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0098] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 종래 일반적으로 사용되고 있던 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP) 을 사용하지 않고 에스테르화 반응을 실시할 수 있다. 즉, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, DMAP 가 실질적으로 존재하지 않는 상태에서, 에스테르화 반응을 진행시킬 수 있다. 실질적으로 존재하지 않는다란, DMAP 의 존재량이, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 합계량 1.0 몰에 대해, 0.1 몰 이하인 것이 바람직하고, 0.05 몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.03 몰 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 몰 이하인 것이 한층 바람직하다. 하한값은 0 몰이다.

[0099] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 또한, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘 이외의 에스테르화 촉매가 실질적으로 존재하지 않는 상태에서, 에스테르화 반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 실질적으로 존재하지 않는다란, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘 이외의 에스테르화 촉매의 존재량이, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 합계량 1.0 몰에 대해, 0.1 몰 이하인 것이 바람직하고, 0.05 몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.03 몰 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 몰 이하인 것이 한층 바람직하다. 하한값은 0 몰이다. 이와 같은 범위로 함으로써, 보다 높은 수율로 (메트)아크릴산에스테르 화합물을 단리할 수 있다.

[0100] 본 실시형태에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를 (메트)아크릴산 무수물과 반응시킨다. (메트)아크릴산 무수물이란, 메타크릴산 무수물 및/또는 아크릴산 무수물이고, 메타크릴산 무수물이 바람직하다. 메타크릴산 무수물을 사용함으로써, 열경화성 수지를 제조했을 때의 내열성 향상 효과가 보다 효과적으로 발휘된다.

[0101] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 X 중 (메트)아크릴기로 치환되는 비율 (페놀성 수산기에 대한 (메트)아크릴기의 도입률) 은, 85 몰% 이상인 것이 바람직하고, 90 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 93 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 97 몰% 이상인 것이 한층 바람직하다. 상한은, 100 몰% 가 이상적이지만, 99.9 몰% 이하가 실제적이다.

[0102] 또, 에스테르화 반응에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당, (메트)아크릴산 무수물을 1.0 몰 이상 사용하는 것이 바람직하고, 1.1 몰 이상 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 보다 높은 비율로, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기가 (메트)아크릴기로 변환되는 경향이 있다. 또, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당, (메트)아크릴산 무수물이 10.0 몰 이하인 것이 바람직하고, 8.0 몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.0 몰 이하인 것이 더욱 바람직하고, 4.5 몰 이하인 것이 한층 바람직하고, 3.0 몰 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 2.0 몰 이하인 것이 더욱 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 정제가 보다 용이해져, 제조 비용을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다.

[0103] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 메타크릴산 무수물 및 아크릴산 무수물의 양방을 사용하는 경우에는 합계량이 상기 범위가 된다.

[0104] 본 실시형태의 제조 방법에서는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, 추가로, 아실 화합물과 반응시키고, 상기 반응시킨 후의 X 의 일부가 아실기인 구성이어도 된다. 본 실시형태의 제조 방법에서 사용하는 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 페놀성 수산기를 많이 포함하는 경우, (메트)아크릴산 무수물만을 반응시키면 많은 (메트)아크릴기가 도입된다. 그러나, 본 실시형태의 제조 방법으로 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르 화합물을 저유전 재료로서 사용하는 경우, (메트)아크릴산에스테르 화합물 중에 (메트)아크릴기가 필요 이상으로 많이 도입되면 유전율이나 유전 정접을 높게 해 버리는 경우가 있다. 또, 원료 올리고머 (식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체) 로서, 페놀성 수산기의 양이 적은 것만을 선택하는 것이 곤란한 경우도 있다. 이와 같은 경우에, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, (메트)아크릴산 무수물에 더하여, 아실 화합물과도 반응시키고, 상기 반응시킨 후의 X 의 일부가, (메트)아크릴기이고, 다른 일부가 아실기인

구성으로 함으로써, 원하는 저유전 재료가 얻어진다.

[0105] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, (메트)아크릴산 무수물에 더하여, 아실 화합물을 반응시키는 경우, (메트)아크릴산 무수물과 아실 화합물은 동시에 반응시켜도 되고, 어느 일방을 먼저 반응시켜도 된다. 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, (메트)아크릴산 무수물을 반응시킨 후, 아실 화합물을 반응시키는 것이 바람직하다. (메트)아크릴산 무수물을 반응시킨 후, 아실 화합물을 반응시킴으로써, 저유전 재료의 제조에 바람직한 양의 (메트)아크릴기를 가지면서, 잔존 수산기율이 낮은 중합체를 얻을 수 있다. 또, 아실 화합물을 사용한 아실화 반응도, 동일한 반응계 내에서 실시하는 것이 바람직하지만, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘이 실질적으로 존재하지 않는 반응계에서 실시해도 된다. 예를 들어, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체와 (메트)아크릴산 무수물을 반응시킨 후, 반응물을 회수하고, 다른 반응계에서, 아실 화합물을 반응시켜도 된다.

[0106] 아실 화합물은, 그 종류 등, 특별히 정하는 것은 아니지만, 제조 비용의 관점에서 무수 아세트산이 바람직하다. 본 실시예 9 에서는 무수 아세트산을 반응시키고, 메타크릴기와 아세틸기를 몰 비율로 1 : 1 의 비율로 치환시켰지만, 반응시키는 원료 수지의 수산기 당량의 다과를 고려하여, 임의의 비율로 치환시킬 수 있다.

[0107] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 아실 화합물과 반응시키는 경우, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 X 중 아실기로 치환되는 비율은, 5 몰% 이상인 것이 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 보다 양호한 유전 특성을 갖는 수지를 얻을 수 있는 경향이 있다. 또, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 X 중 아실기로 치환되는 비율은, 90 몰% 이하인 것이 바람직하고, 80 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 열경화성을 보다 양호하게 유지할 수 있다.

[0108] 또, 에스테르화 반응에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당, 아실 화합물을 0.1 몰 이상 사용하는 것이 바람직하고, 0.2 몰 이상 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 잔존율을 효과적으로 저감시킬 수 있다. 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기 1 몰당, 아실 화합물이 10 몰 이하인 것이 바람직하고, 5 몰 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 정제가 보다 하기 쉬워져, 제조 비용이 저감되는 경향이 있다.

[0109] 아실 화합물은, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다. 2 종 이상 사용하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0110] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 용매의 존재하에서 에스테르화 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 액상인 경우에는, 용매는 사용하지 않아도 되지만, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 비액상인 경우에는, 통상적으로, 용매를 사용한다. 용매를 사용함으로써, 탄산칼륨, 탄산루비듐 및 탄산세슘의 이온화, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 갖는 페놀성 수산기의 이온화를 효과적으로 진행시킬 수 있다.

[0111] 본 실시형태의 제조 방법에서 사용하는 용매는, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체가 용해되고, 본 실시형태에 있어서의 에스테르화 반응을 현저하게 저해하지 않는 한, 특별히 제한 없이 사용할 수 있지만, 비프로톤성 용매가 바람직하고, 방향족 탄화수소 용매, 및, 에테르 용매의 적어도 1 종이 보다 바람직하다. 비프로톤성 용매를 사용함으로써, 페놀성 수산기 유래의 O^- 에 대한 작용이 효과적으로 진행되는 경향이 있다.

[0112] 용매로는, 구체적으로는, 톨루엔 (Toluene), 디메틸아세트아미드 (DMAC), 시클로펜틸메틸에테르 (CPME), 4-메틸테트라하이드로피란 (MTHP), 1,4-디옥산 (Dioxane) 이 예시된다. 용매는, 저극성이고, 또한, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 양용매이며, 에스테르화 반응에 적합한 비점을 갖는다는 관점에서, 톨루엔이 바람직하다. 또, 용매를 효율적으로 회수·재이용하는 관점에서는, 소수성이 높아 과산화물이 생성되기 어려운 시클로펜틸메틸에테르 (CPME) 가 바람직하다.

[0113] 용매는, 탈수 용매가 바람직하다. 탈수 용매를 사용함으로써, 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르 화합물의 수율을 높게 할 수 있다.

[0114] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 용매를 사용하는 경우, 그 양은, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 1 g 에 대해, 0.1 mL 이상인 것이 바람직하고, 1.0 mL 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0 mL 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 에스테르화 반응을 원활하게 진행시키기 위한 유동성을 효과적

으로 확보할 수 있다. 또, 상기 용매량은, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 1 g 에 대해, 200 ㎖ 이하인 것이 바람직하고, 100 ㎖ 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 ㎖ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 에스테르화 반응을 원활하게 진행시키기 위한 농도를 유지할 수 있고, 또한, 제조 비용의 저감 효과가 보다 향상되는 경향이 있다.

[0115] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 용매는, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다. 2 종 이상 사용하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0116] 본 실시형태에서 얻어지는 (메트)아크릴산에스테르 화합물은, 메타크릴산에스테르 화합물이어도 되고, 아크릴산에스테르 화합물이어도 되지만, 메타크릴산에스테르 화합물인 것이 바람직하다.

[0117] 본 실시형태에 있어서는, 에스테르화 반응의 반응 온도는, −20 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 0 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 에스테르화 반응을 원활하게 진행시켜, 높은 비율로, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기가 (메트)아크릴기로 변환되는 경향이 있다. 또, 에스테르화 반응의 반응 온도는, 200 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 180 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 150 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, (메트)아크릴기가 중합 등의 부반응을 일으키는 것을 방지하고, 또, 제조의 안전성을 높일 수 있는 경향이 있다.

[0118] 본 실시형태에 있어서는, 에스테르화 반응의 반응 시간은, 0.5 시간 이상인 것이 바람직하고, 1.0 시간 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0 시간 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 높은 비율로, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체의 수산기가 (메트)아크릴기로 변환되는 경향이 있다. 또, 에스테르화 반응의 반응 시간은, 120 시간 이하인 것이 바람직하고, 72 시간 이하인 것이 보다 바람직하고, 48 시간 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 제조 비용의 저감 효과가 보다 향상되는 경향이 있다.

[0119] 본 실시형태에 있어서는, 에스테르화는, 통상적인 분위기하 (공기 존재하) 에서 실시해도 되고, 불활성 가스 분위기하에서 실시해도 된다. 통상적인 분위기하에서 실시함으로써, 제조 비용을 보다 삭감할 수 있다. 불활성 가스 분위기하에서 실시하면, 비수계, 탈산소계에서 에스테르화 반응을 진행시킬 수 있어, 에스테르화를 보다 효과적으로 진행시킬 수 있다.

[0120] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 에스테르화 반응 후, 여과를 하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 1 회의 여과로, 높은 회수율로, (메트)아크릴산에스테르 화합물을 회수할 수 있다. 본 실시형태에 있어서의 여과를 위한 필터의 직경은, 0.2 ∼ 7.0 ㎛ 가 바람직하다. 여과는, 에스테르화 반응 후, 실온 정도 (예를 들어, 20 ∼ 40 ℃) 까지 냉각시키고 나서 실시하는 것이 바람직하다. 여과 후의 반응액은, 진공 건조시키는 것이 바람직하고, 대부분의 반응 용매를 증류 제거한 후에 진공 건조시키는 것이 보다 바람직하다.

[0121] 상기 서술한 바와 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 여과 조작만으로, (메트)아크릴산에스테르 화합물을 높은 회수율로 단리할 수 있지만, 가일층의 고순도화를 위해 분액 조작이나 재결정 그 밖의 정제 조작을 실시해도 되는 것은 말할 것도 없다.

[0122] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 불순물인 (메트)아크릴산의 양은, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 1 몰에 대해, 1 몰% 미만인 것이 바람직하고, 0.8 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.6 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.4 몰% 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 불순물인 (메트)아크릴산의 양의 하한값은, 0 몰% 가 이상적이지만, 0.01 몰% 이상이 실제적이다.

[0123] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체를, (메트)아크릴산 무수물에 더하여, 아실 화합물과도 반응시키는 경우, 아실 화합물 유래의 불순물의 양은, 식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체 1 몰에 대해, 1 몰% 미만인 것이 바람직하고, 0.8 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.6 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.4 몰% 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 불순물인 아실 화합물 유래의 불순물의 양의 하한값은, 0 몰% 가 이상적이지만, 0.01 몰% 이상이 실제적이다. 아실 화합물 유래의 불순물이란, 예를 들어, 아실 화합물이 아세트산 무수물인 경우, 아세트산이다.

[0124] <용도>

[0125] 본 실시형태의 제조 방법으로 얻어진 (메트)아크릴산에스테르 화합물은, 그대로 사용해도 되고, 다른 경화성 화합물이나 첨가제를 배합한, 수지 조성물로서 사용해도 된다. 다른 경화성 화합물로는, 탄소 탄소 불포화 결

합기를 갖는 화합물 및 에폭시 수지가 예시된다. 첨가제로는, 난연제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광중합 개시제, 형광 증백제, 광 증감제, 염료, 안료, 증점제, 유동 조정제, 활제, 소포제, 분산제, 레벨링제, 광택제, 중합 금지제 등을 들 수 있다.

[0126] 본 실시형태의 제조 방법으로 얻어진 (메트)아크릴산에스테르 화합물 또는 상기 (메트)아크릴산에스테르 화합물을 포함하는 수지 조성물은, 경화시켜 경화물로서 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 경화물은, 내열성이 우수하고, 또한, 유전 특성이 우수한 점에서, 프린트 배선판의 절연층, 반도체 패키지용 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0127] 실시예

[0128] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0129] 실시예에서 사용한 측정 기기 등이 생산 중단 등에 의해 입수 곤란한 경우, 다른 동등한 성능을 갖는 기기를 사용하여 측정할 수 있다.

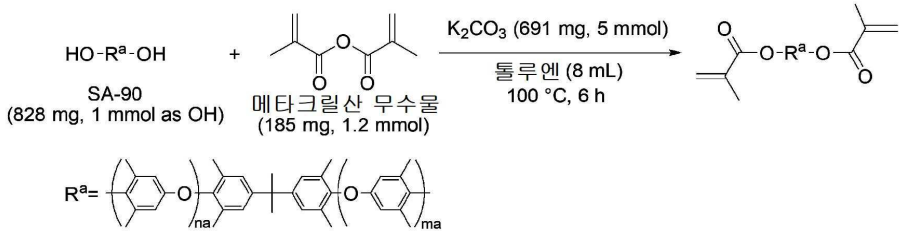
[0130] 원료 수지의 수 평균 분자량 (Mn) 및 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여 표준 폴리스티렌으로 환산하여 산출하였다. 사용한 장치는 일체형 LC (SHIMADZU 사 제조 LC-2010$_{HT}$) 와 RI 검출기 (SHIMADZU 사 제조 RID-20A) 이고, 칼럼은 Shodex 사 제조 가드 칼럼 (KF-G 4A) 및 Shodex 사 제조 GPC 용 표준 칼럼 (KF-801, KF-802, KF-803, KF-804) 을 4 개 직렬로 접속시킨 것이다. THF (테트라하이드로푸란) 에 용해시킨 샘플을, 용리액이 THF, 유속 1.0 mL, 40 ℃ 의 조건에서 통액하여 측정하였다.

[0131] 실시예 1

[0132] 하기 스킴에 따라, 용매로서 톨루엔 (8 mL) 을 사용하고, 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르 (SABIC 사 제조, SA-90, 기 R^a 중, na + ma 는 약 12 이다.) 828 mg (수산기량 1 mmol) 을, 691 mg (5 mmol) 의 탄산칼륨 (후지 필름 와코 순약사 제조, 평균 입경 150 ㎛ 이하) 존재하에서, 185 mg (1.2 mmol) 의 메타크릴산 무수물 (MAA) 과 100 ℃ 에서 6 시간 반응시켰다.

[0133] 반응액 0.5 mL 를 공랭 후에, 0.45 ㎛ 필터를 통과시켜 여과시키고, 1 시간에 걸쳐 진공 건조 (압력 1 hPa 미만, 40 ℃) 시켰다. 이것을 중클로로포름에 용해시켜, 프로톤 핵 자기 공명 스펙트럼 (^{1}H NMR) 분석으로 하기에 기재된 요령으로 메타크릴화율 (OH 변성률) 과 메타크릴산 잔존율 (불순물) 을 산출하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 메타크릴기 94 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다.

[0134] [화학식 9]



[0135]

[0136] 중합체의 메타크릴화율 (OH 변성률) 및 메타크릴산 잔존율 (불순물의 비율) 은 프로톤 핵 자기 공명 스펙트럼 (^{1}H NMR) 분석 결과에 기초하여 산출하였다. 핵 자기 공명 장치는 BRUKER 사 제조 AVANCEIII500 (500 MHz) 을 사용하였다. 구체적으로는, 반응액 0.5 mL 를 공랭 후에 0.45 ㎛ 필터를 통과시켜 여과시키고, 여과액을 1 시간에 걸쳐 진공 건조 (압력 1 hPa 미만, 40 ℃) 시켰다. 이것을 중클로로포름에 용해시켜 25 ℃ 에서 ^{1}H NMR 분석하였다. 여기서, 양 말단 수산기 올리고 페닐렌에테르인 SA-90 의 ^{1}H NMR 스펙트럼 (4 ppm ~ 7 ppm 의 범위) 을 도 1 에 나타낸다. 도 1 에 있어서 6.8 ~ 7.0 ppm 부근의 코어의 방향 고리에 결합한 프로톤 (c) 의 적분비 (4.0) 에 대해 4.1 ~ 4.6 ppm 부근의 수산기의 프로톤 (a) 의 적분비의 이론값은 2.0 일 것이지만 실제로는 1.8 로 관측되었다. 이것은, 수산기의 프로톤은 용액 중에서 프로톤 교환이 일어나기 쉽

고, 피크가 브로드해져 관측하기 어려워지는 것이 원인 중 하나이다. ^{1}H NMR 이외의 분석법에서도 수산기는 분자간 수소 결합 등을 하기 쉬워, 정량이 어려운 경우가 많다. 그래서, 중합체의 반복 구조 단위의 방향고리에 결합한 프로톤 (b) 의 적분비 (24.1) 와의 비교로, 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율을 산출하였다.

[0137] 또한, 원료 수지의 수산기가도 상기 방법에 따라 NMR 분석 (프로톤 (b) 와 프로톤 (c) 의 적분비) 으로 구하였다. 산출된 수산기가는 원료 수지의 제품의 표준값과 동등한 값이었다.

[0138] 실시예 2

[0139] 실시예 1 에 있어서, 촉매를 5 mmol 의 탄산칼륨으로부터, 5 mmol 의 탄산세슘 (1.63 g) 으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 메타크릴기 96 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 실시예 1 에 따라 측정하였다.

[0140] 실시예 3

[0141] 실시예 1 에 있어서, 용매를 디메틸아세트아미드 (DMAC) 로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 메타크릴기 90 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 실시예 1 에 따라 측정하였다.

[0142] 실시예 4

[0143] 실시예 1 에 있어서, 용매를 1,4-디옥산 (Dioxane) 으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 메타크릴기 99 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 실시예 1 에 따라 측정하였다.

[0144] 실시예 5

[0145] 실시예 1 에 있어서, 용매를 시클로펜틸메틸에테르 (CPME) 로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 메타크릴기 99 몰% 초과로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다.

[0146] 얻어진 양 말단 메타크릴기 올리고 페닐렌에테르의 ^{1}H NMR 스펙트럼 (4 ppm ~ 7 ppm 의 범위) 을 도 2 에 나타낸다. 도 2 의 5.7 ~ 5.8 ppm 부근과 6.3 ~ 6.4 ppm 부근의 메타크릴기의 이중 결합의 프로톤 (d^1, d^2) 의 적분비를 각각 2.0 으로 하면, 메타크릴화율은 24.1/(26.2 − 2.0) × 100 = 99 % 초과로 산출되었다. 4.1 ~ 4.6 ppm 부근의 수산기의 프로톤 (a) 의 적분비 (0.012) 로부터 수산기 잔존율을 산출한 경우에는 0.012/(2.0 + 0.012) × 100 = 0.6 % 가 되어, 메타크릴화율 (99 % 초) 과 거의 정합성이 잡혀 있다. 또, 5.5 ~ 5.6 ppm 부근과 6.1 ~ 6.2 ppm 부근의 메타크릴산의 이중 결합의 프로톤 (e^1, e^2) 의 적분비 (0.002, 0.002) 로부터, 중합체 1 분자당의 메타크릴산 잔존율은 0.002 × 24.1/(26.2 − 2.0) × 100 = 0.2 % 로 산출되었다.

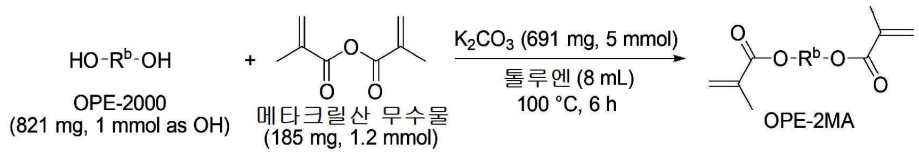
[0147] 실시예 6

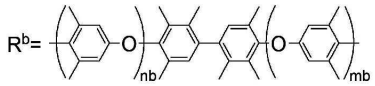
[0148] 실시예 1 에 있어서, 용매를 4-메틸테트라하이드로피란 (MTHP) 으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 메타크릴기 99 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 실시예 1 에 따라 측정하였다.

[0149] 실시예 7

[0150] 실시예 1 에 있어서, 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르 (SABIC 사 제조, SA-90) 를, OPE-2000 (미츠비시 가스 화학사 제조, 기 R^b 중, nb + mb 는 약 12 이다.) 821 mg (수산기량 1 mmol) 으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 올리고 페닐렌에테르의 수산기에 메타크릴기 95 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 실시예 1 에 따라 측정하였다.

[0151] [화학식 10]





[0152]

[0153] 실시예 8

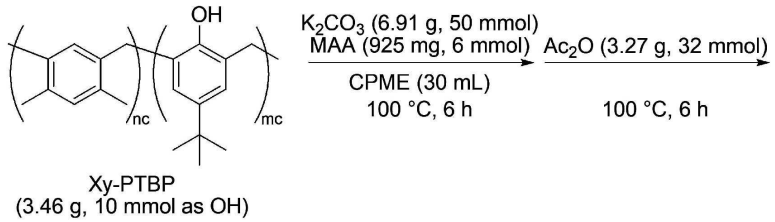
[0154] 실시예 7 에 있어서, 용매를 시클로펜틸메틸에테르 (CPME) 로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 올리고 페닐렌에테르의 수산기에 메타크릴기 98 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 실시예 1 에 따라 측정하였다.

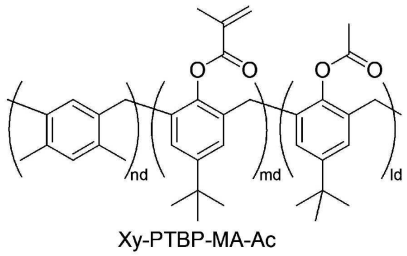
[0155] 실시예 9

[0156] 하기 스킴에 따라, 용매로서 시클로펜틸메틸에테르 (CPME) (8 mL) 를 사용하고, p-tert-부틸 변성 자일렌 수지 (Xy-PTBP) (미츠비시 가스 화학사 제조, nc 는 약 6 이고, mc 는 약 4 이다.) 3.46 g (수산기량 10 mmol) 을, 50 mmol (6.91 g) 의 탄산칼륨 존재하에서, 6 mmol (925 mg) 의 메타크릴산 무수물 (MAA) 과 100 ℃ 에서 6 시간 반응시키고, 추가로, 32 mmol (3.27 g) 의 무수 아세트산 (Ac_2O) 과 100 ℃ 에서 6 시간 반응시켰다.

[0157] 반응액 0.5 mL 를 공랭 후에, 0.45 ㎛ 필터를 통과시켜 여과시키고, 1 시간에 걸쳐 진공 건조 (압력 1 hPa 미만, 40 ℃) 시켰다. 이것을 중클로로포름에 용해시켜, 프로톤 핵 자기 공명 스펙트럼 (^{1}H NMR) 분석으로 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율을 산출하였다. Xy-PTBP 가 갖는 수산기에, 메타크릴기와 아세틸기를 1 : 1 의 비율 (몰비) 로, 합계로 99 몰% 초과 도입하였다. Xy-PTBP-MA-Ac 에 있어서의 nd 는 약 6 이고, md 는 약 2 이고, ld 는 약 2 였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 실시예 1 에 따라 측정하였다.

[0158] [화학식 11]





[0159]

[0160] 비교예 1

[0161] 실시예 1 에 있어서, 탄산칼륨을, 0.2 mmol 의 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP) 으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 수산기 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은 92 몰% 였다.

[0162] 실시예의 경우와 달리, 반응 후에 여과시켜도 대부분의 DMAP (중합체 1 분자에 대해 37 %) 및 부생되는 메타크릴산 (중합체 1 분자에 대해 137 %) 이 잔류하였다.

[0163] 또, DMAP 는 고가이기 때문에, 탄산칼륨법과 비교하여 비용적으로도 불리하였다.

[0164] 비교예 1 에서 얻어진 양 말단 메타크릴기 올리고 페닐렌에테르의 ^{1}H NMR 스펙트럼 (4 ppm-7 ppm 의 범위) 을 도 3 에 나타낸다. 도 3 의 5.7 ~ 5.8 ppm 부근과 6.3 ~ 6.4 ppm 부근의 메타크릴기의 이중 결합의 프로톤 (d^1, d^2) 의 적분비를 각각 2.0 으로 하면, 메타크릴화율은 24.1/(28.2 − 2.0) × 100 = 92 % 로 산출되었다. 4.1 ~ 4.6 ppm 부근의 수산기의 프로톤 (a) 는, 용액 중에 다량으로 존재하는 메타크릴산과의 프로톤 교환에 의해 관측되지 않았다. 대신에 구조 불명의 피크가 몇 가지 관측되었다. 또, 5.5 ~ 5.6 ppm 부근과 6.1 ~ 6.2 ppm 부근의 메타크릴산의 이중 결합의 프로톤 (e^1, e^2) 의 적분비 (1.49, 1.49) 로부터, 중합체 1 분자당의 메타크릴산 잔존율은 1.49 × 24.1/(28.2 − 2.0) × 100 = 137 % 로 산출되었다. 6.6 ppm 부근의 DMAP 의 복소 고리에 결합한 프로톤 (g^1) 의 적분비 (0.6) 로부터, 중합체 1 분자당의 DMAP 잔존율은 (0.6/2) × 24.1/(28.2 − 2.0) × 100 = 28 % 로 산출되었다. 6.7 ppm 부근의 DMAP · 메타크릴산염의 복소 고리에 결합한 프로톤 (g^2) 의 적분비 (0.2) 로부터, 중합체 1 분자당의 메타크릴산이 부가된 DMAP 잔존율은 (0.2/2) × 24.1/(28.2 − 2.0) × 100 = 9 % 로 산출되었다. 또, 5.8 ppm 부근과 6.2 ppm 부근의 메타크릴산 무수물의 이중 결합의 프로톤 (f^1, f^2) 의 적분비 (0.09, 0.09) 로부터, 중합체 1 분자당의 메타크릴산 무수물의 잔존율은 (0.09/2) × 24.1/(28.2 − 2.0) × 100 = 4 % 로 산출되었다.

[0165] 비교예 2

[0166] 실시예 1 에 있어서, 탄산칼륨을 5 mmol 의 탄산나트륨으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 수산기 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은 21 몰% 였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

[0167] 비교예 3

[0168] 실시예 1 에 있어서, 탄산칼륨을 5 mmol 의 탄산리튬으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 수산기 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은 5 몰% 였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

[0169] 비교예 4

[0170] 실시예 1 에 있어서, 탄산칼륨을 5 mmol 의 탄산칼슘으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 수산기 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은 3 몰% 였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

[0171] 비교예 5

[0172] 실시예 1 에 있어서, 탄산칼륨을 5 mmol 의 탄산수소칼륨으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 수산기 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은 7 몰% 였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

[0173] 비교예 6

[0174] 실시예 1 에 있어서, 탄산칼륨을 5 mmol 의 수산화칼륨으로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 수산기 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입은 확인되지 않았다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

[0175] 실시예 및 비교예 2, 3 으로부터, 알칼리 금속 탄산염의 이온 반경과 메타크릴화의 반응성에 상관이 보이고, 탄산칼륨보다 이온 반경이 작은 탄산나트륨을 사용하면 전화율이 크게 저하되는 것이 확인되었다. 금속 카티온의 이온 반경이 클수록 페놀성 수산기를 활성화했을 때의 페녹시 아니온이 나출의 상태가 되어, MAA 에 대한 구핵 공격성이 높게 되어 있는 것으로 추찰되었다.

[0176] 알칼리 토금속의 탄산염에서도 마찬가지로, 탄산리튬과 동등한 이온 반경인 탄산칼슘을 사용하면, 메타크릴화의 전화율은 3 몰% 로 매우 낮았다 (비교예 4). 또, 중탄산염인 탄산수소칼륨을 사용해도, 메타크릴화의 전화율은 5 몰% 로 매우 낮았다 (비교예 5). 수산화칼륨은 염기성이 강하지만, 그 수산화물 이온의 영향으로 MAA 가 분해되어, 반응은 전혀 진행되지 않았다 (비교예 6).

[0177] 비교예 7

[0178] 실시예 1 에 있어서, 메타크릴산 무수물 (MAA) 을, 메타크릴산클로라이드 (MAC) 1.2 mmol (125 mg) 로

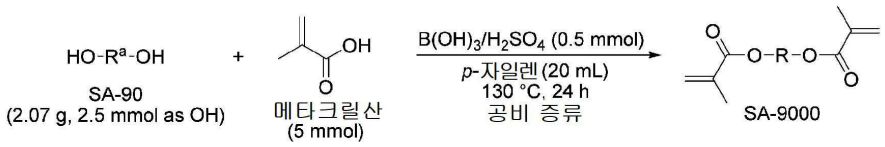
변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은 46 몰% 였다. 메타크릴산클로라이드 (MAC) 는 MAA 보다 반응성이 높지만, 반응계 중의 미량의 수분 등에 의한 분해성도 높기 때문에, 절반 정도의 전화율로 MAC 가 전부 소비되었다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

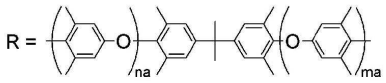
[0179] 비교예 8

[0180] 하기 스킴에 따라, 딘·스타크 장치를 부착한 반응기를 사용하고, 용매로서 파라자일렌 (20 mL) 을 사용하여, 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르 (SABIC 사 제조, SA-90) 2.07 g (수산기량 2.5 mmol) 을, 0.5 mmol 의 $B(OH)_3/H_2SO_4$ 의 존재하에서, 5 mmol 의 메타크릴산 (MA) 과 공비 증류하면서, 130 ℃ 에서 24 시간 반응시켰다.

[0181] 반응액 0.5 mL 를 공랭 후에, 0.45 ㎛ 필터를 통과시켜 여과시키고, 1 시간에 걸쳐 진공 건조 (압력 1 hPa 미만, 40 ℃) 시켰다. 이것을 중클로로포름에 용해시켜, 프로톤 핵 자기 공명 스펙트럼 (^{1}H NMR) 분석으로 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율을 산출하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은, 4 몰% 였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

[0182] [화학식 12]



[0183] 

[0184] 비교예 9

[0185] 비교예 8 에 있어서, $B(OH)_3/H_2SO_4$ 를 대신하여, $p\text{-}Me\text{-}C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (파라톨루엔술폰산 일수화물, $PTSA\text{-}H_2O$) 0.25 mmol 을 사용하고, 메타크릴산 (MA) 의 양을 5 mmol 로부터 12.5 mmol 로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은, 6 몰% 였다. 메타크릴화율과 메타크릴산 잔존율은, 비교예 1 에 따라 측정하였다.

[0186] 비교예 10

[0187] 비교예 8 에 있어서, $B(OH)_3/H_2SO_4$ 를 대신하여, AMBERLYST (등록상표) 15 (시그마 알드리치사 제조) 를, 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르 (SABIC 사 제조, SA-90) 의 질량에 대해 10 질량% 가 되는 양을 사용하고, 메타크릴산 (MA) 의 양을 5 mmol 로부터 12.5 mmol 로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고 페닐렌에테르가 갖는 수산기에 대한 메타크릴기의 도입률은, 6 몰% 였다.

[0188] 비교예 8 에서는, $B(OH)_3/H_2SO_4$ 공촉매계에서의 MA 에 의한 SA-90 의 메타크릴 변성을 실시하였다. 그 결과, 자일렌 용매 중에서, 반응 온도를 130 ℃ 로 하면 반응의 진행이 확인됐지만, 일본 공개특허공보 2011-105667호에 기재된 실시예와 비교하여 1.7 배의 MA 와 3 배 이상의 $B(OH)_3/H_2SO_4$ 를 사용해도, 전화율은 4 % 로 매우 낮았다. 일본 공개특허공보 2011-105667호에 기재된 실시예와 비교하여 메타크릴화 반응이 저효율이었던 원인으로서, SA-90 말단의 페놀성 수산기에 인접하는 2,6-디메틸기의 입체 장해에 의한 반응성의 저하, 및, $B(OH)_3/H_2SO_4$ 와 SA-90 주사슬의 올리고 페닐렌에테르기의 상호 작용에 의한 촉매 활성의 저해가 추찰되었다.

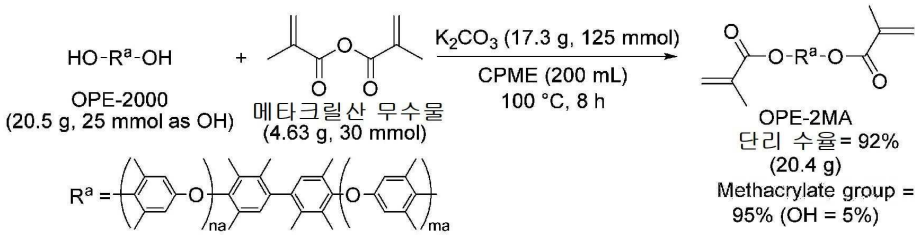
그 밖에, 에스테르화의 산 촉매로서 일반적으로 사용되는 파라톨루엔술폰산이나 고체산의 AMBERLYST15 를 사용한 경우에도, MA 를 다량 (12.5 mmol) 사용해도 6 % 전후의 낮은 전화율이었다 (비교예 9, 10).

[0189] 실시예 10

[0190] 하기 스킴에 나타내는 바와 같이, 실시예 8 에 있어서, 25 배의 스케일로 동일하게 실시하였다. 올리고 페닐렌에테르의 수산기에 메타크릴기 95 몰% 로 고전화율로 메타크릴기가 도입된 것을 확인하였다. 얻어진

화합물은 베이지색 분말상이고, 잔존 수산기량은 5 몰% 였다.

[0191] [화학식 13]



[0192]

[0193] 비교예 11 ~ 13

[0194] 실시예 1 에 있어서, 촉매의 종류를 아세트산나트륨 (AcONa) 으로 변경하고, 촉매의 양, 용매의 종류를 표 5 에 나타내는 바와 같이 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다. 결과를 표 5 에 나타냈다.

[0195] 실시예 1 ~ 9 및 비교예 1 ~ 13 의 결과를 하기에 정리한다. 하기 표 에 있어서, 불순물은, 특별히 나타내지 않는 한, 메타크릴산 (MA) 을 나타내고 있다. AcOH 는 아세트산을 나타내고 있다. 불순물의 양이 100 몰% 를 초과하고 있는 경우가 있는 것은, 예를 들어 수산기 1 mmol 에 대해 1.2 mmol 의 메타크릴산 무수물을 사용한 경우에는, 중합체 1 분자에 대해서는 메타크릴산 무수물을 240 몰% 첨가하고 있게 되기 때문이다.

수산기나 메타크릴기에 대한 불순물량을 산출하고자 하면, 잔존 수산기나 도입 메타크릴기의 값은 실시예·비교예마다 상이하기 때문에 비교가 곤란해지므로, 중합체 1 분자에 대한 값으로 하고 있다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
원료 수지		SA90	SA90	SA90	SA90	SA90
분자량	(Mn)	2242	2242	2242	2242	2242
분자량 분포	(Mw/Mn)	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68
수산기가	(g/mol)	828	828	828	828	828
반응 용매		Toluene	Toluene	DMAC	Dioxane	CPME
(메트)아크릴산 무수물, 아실 화합물, 비교용 화합물		MAA	MAA	MAA	MAA	MAA
첨가량	(mol/mol-OH)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
촉매		K_2CO_3	Cs_2CO_3	K_2CO_3	K_2CO_3	K_2CO_3
첨가량	(mol/mol-OH)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
반응 온도	(℃)	100	100	100	100	100
반응 시간	(시간)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
OH 변성률 (도입률)	(몰%)	94	96	90	99	>99
불순물	(몰%)	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2

[0196]

표 2

[0197]

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
원료 수지		SA90	OPE2000	OPE2000	Xy-PTBP
분자량	(Mn)	2242	2250	2250	1295
분자량 분포	(Mw/Mn)	1.68	1.72	1.72	1.82
수산기가	(g/mol)	828	821	821	346
반응 용매		MTHP	Toluene	CPME	CPME
(메트)아크릴산 무수물, 아실 화합물, 비교용 화합물		MAA	MAA	MAA	MAA, Ac_2O
첨가량	(mol/mol-OH)	1.2	1.2	1.2	0.6, 3.2
촉매		K_2CO_3	K_2CO_3	K_2CO_3	K_2CO_3
첨가량	(mol/mol-OH)	5.0	5.0	5.0	5.0
반응 온도	(℃)	100	100	100	100
반응 시간	(시간)	6.0	6.0	6.0	6.0+6.0
OH 변성률 (도입률)	(몰%)	99	95	98	>99
불순물	(몰%)	0.4	0.5	0.4	0.2 (MA), 0.2 (AcOH)

표 3

[0198]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
원료 수지		SA90	SA90	SA90	SA90	SA90
분자량	(Mn)	2242	2242	2242	2242	2242
분자량 분포	(Mw/Mn)	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68
수산기가	(g/mol)	828	828	828	828	828
반응 용매		Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene
(메트)아크릴산 무수물, 아실 화합물, 비교용 화합물		MAA	MAA	MAA	MAA	MAA
첨가량	(mol/mol-OH)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
촉매		DMAP	Na_2CO_3	Li_2CO_3	$CaCO_3$	$KHCO_3$
첨가량	(mol/mol-OH)	0.2	5.0	5.0	5.0	5.0
반응 온도	(℃)	100	100	100	100	100
반응 시간	(시간)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
OH 변성률 (도입률)	(몰%)	92	21	5	3	7
불순물	(몰%)	137	0.1	0.1	0.1	0.2

표 4

		비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
원료 수지		SA90	SA90	SA90	SA90
분자량	(Mn)	2242	2242	2242	2242
분자량 분포	(Mw/Mn)	1.68	1.68	1.68	1.68
수산기가	(g/mol)	828	828	828	828
반응 용매		Toluene	Toluene	p-Xylene	p-Xylene
(메트)아크릴산 무수물, 아실 화합물, 비교용 화합물		MAA	MAC	MA	MA
첨가량	(mol/mol-OH)	1.2	1.2	2.0	5.0
촉매		KOH	K_2CO_3	$B(OH)_3$/ H_2SO_4	PTSA-H_2O
첨가량	(mol/mol-OH)	5.0	5.0	0.2	0.1
반응 온도	(℃)	100	100	130	130
반응 시간	(시간)	6.0	6.0	24	24
OH 변성률 (도입률)	(몰%)	N.D.	46	4	6
불순물	(몰%)	0.4	0.1	141	379

[0199]

표 5

		비교예 1 0	비교예 11	비교예 12	비교예 13
원료 수지		SA90	SA90	SA90	SA90
분자량	(Mn)	2242	2242	2242	2242
분자량 분포	(Mw/Mn)	1.68	1.68	1.68	1.68
수산기가	(g/mol)	828	828	828	828
반응 용매		p-Xylene	DMAC	Toluene	Toluene
(메트)아크릴산 무수물, 아실 화합물, 비교용 화합물		MA	MAA	MAA	MAA
첨가량	(mol/mol-OH)	5.0	1.2	1.2	1.2
촉매		Amberlist15	AcONa	AcONa	AcONa
첨가량	(mol/mol-OH)	10 질량%	0.2	0.2	5.0
반응 온도	(℃)	130	100	100	100
반응 시간	(시간)	24	6.0	6.0	6.0
OH 변성률 (도입률)	(몰%)	6	72	9	10
불순물	(몰%)	308	201	20	28

[0200]

[0201] 표 1 ~ 표 5 에 있어서, 「100-OH 변성률」이 「식 (1) 의 X 가 수소 원자인 비율 (몰%)」에 상당한다.

[0202] N.D. 는, 검출되지 않은 것을 나타내고 있다.

[0203] 수산기가의 단위 (g/mol) 는, 수산기 1 몰당의 중합체 (원료 수지) 의 질량을 나타내고 있다.

[0204] mol/mol-OH 는, 원료 수지 (식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 중합체) 수산기 1 몰당에 대한 첨가량 (몰) 을 나타내고 있다.

[0205] 실시예 11

[0206] 실시예 10 에서 얻어진 (메트)아크릴산에스테르 화합물 (OPE-2MA) 을 열경화시켜 수지를 제조하였다.

[0207] 구체적으로는, 실시예 10 에서 얻어진 OPE-2MA 에 대해 1 질량부의 퍼부틸 (등록상표) P 를 첨가하여, 3 ℃/분의 속도로 승온시키고, 1.92 ㎫ 의 압력으로, 200 ℃ 에서 2 시간 진공 열 프레스하여, 두께 1.2 ㎜ 의 경화물

을 얻었다.

[0208] 얻어진 수지에 대해, 유전율, 유전 정접, 유리 전이 온도를 측정하였다.

[0209] <유리 전이 온도의 측정>

[0210] 경화물의 유리 전이 온도는, 얻어진 경화물을 가로 5 ㎜, 세로 40 ㎜ 로 컷한 것에 대해 동적 점탄성 측정을 실시하여, 얻어진 동적 탄성률의 피크 온도로 하였다. 단위는, ℃ 로 나타냈다.

[0211] 사용 기기 : 세이코 인스트루먼츠 주식회사 제조 DMS6100, EXSTAR6000

[0212] 승온 속도 : 5 ℃/분

[0213] 주파수 : 정현파, 10 Hz

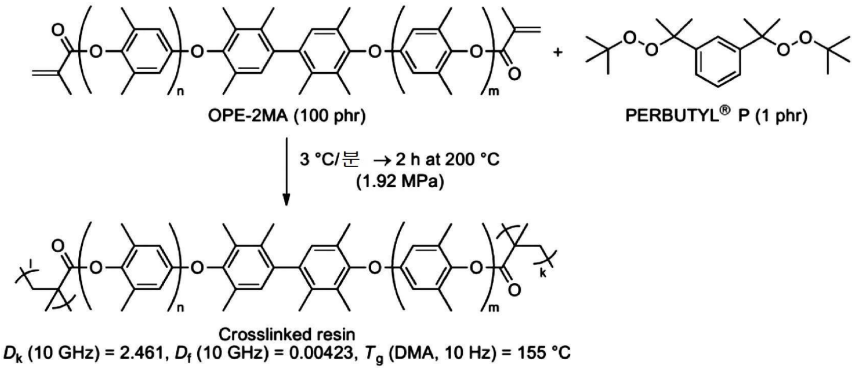
[0214] <유전 특성의 측정>

[0215] 경화물의 유전율 및 유전 정접은, 얻어진 경화물을 두께 1.2 ㎜, 가로 0.8 ㎜, 세로 100 ㎜ 로 컷한 것에 대해 공동 공진 섭동법에 의해 10 ㎓ 에 있어서의 값을 측정하였다.

[0216] 사용 기기 : Agilent 사 제조 8722ESNetworkAnalyzer

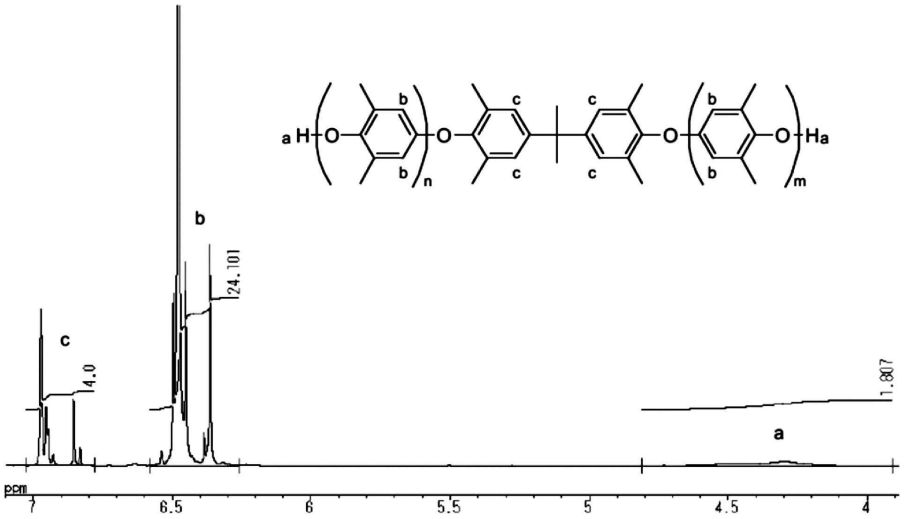
[0217] 얻어진 경화물은, 유전율 (D_k) 이 2.461 (10 ㎓), 유전 정접 (D_f) 이 0.00423 (10 ㎓), 유리 전이 온도 (T_g) 가 155 ℃ (10 Hz) 였다. OPE-2MA 의 열경화 수지의 물성 (D_k, D_f, T_g) 은, 일반적인 양 말단 메타크릴기 폴리페닐렌에테르의 경화물과 동등한 성능값이었다.

[0218] [화학식 14]

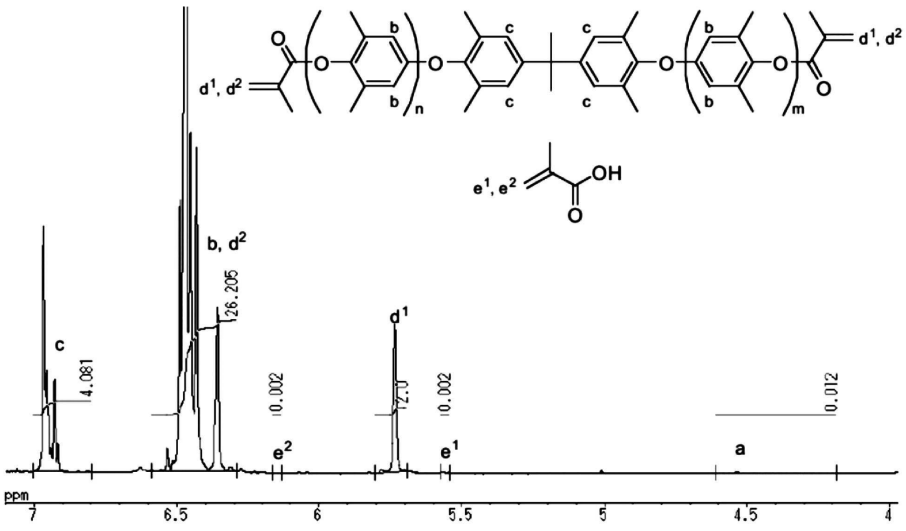
[0219] 

도면

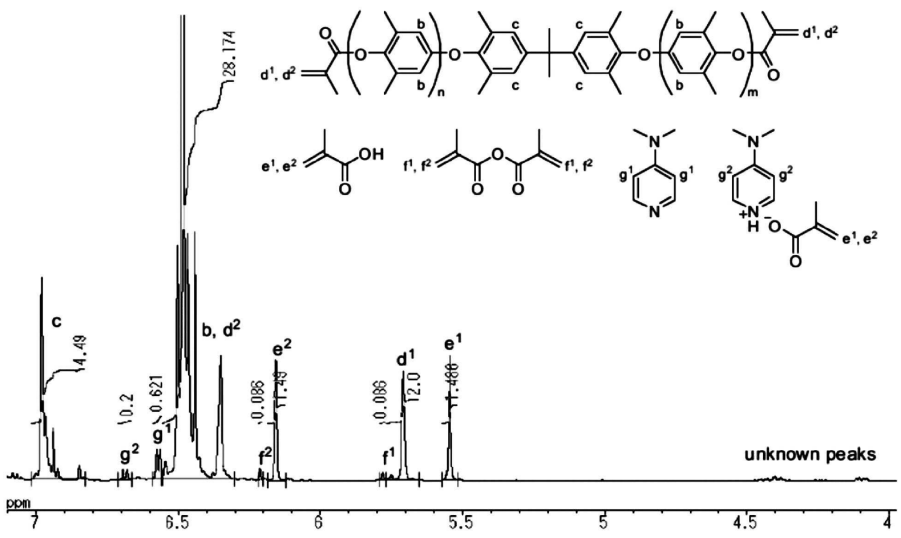
도면1


a H O b b n O c c c c O b b O m Ha
b
24.101
c
14.0
1.807
a
ppm
7
6.5
6
5.5
5
4.5
4

도면2


d1, d2
O
O
b b n O c c c c O b b O m O
d1, d2
e1, e2
OH
O
b, d2
26.205
c
4.081
d1
12.0
e2
0.002
e1
0.002
a
0.012
ppm
7
6.5
6
5.5
5
4.5
4

도면3


28.174
c
14.49
10.2
0.621
b, d2
e2
11.43
0.086
d1
12.0
e1
11.486
unknown peaks
ppm
7
6.5
6
5.5
5
4.5
4