

(21)申請案號：107141036

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C69/54 (2006.01)

C07C67/08 (2006.01)

C07C43/23 (2006.01)

C08F20/30 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/12 日本

2017-237423

(71)申請人：日商田岡化學工業股份有限公司(日本) TAOKA CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：中山英信 NAKAYAMA, EISHIN (JP)；佐伯崇史 SAIKI, TAKAFUMI (JP)；河村芳
範 KAWAMURA, YOSHINORI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：6 共 44 頁

(54)名稱

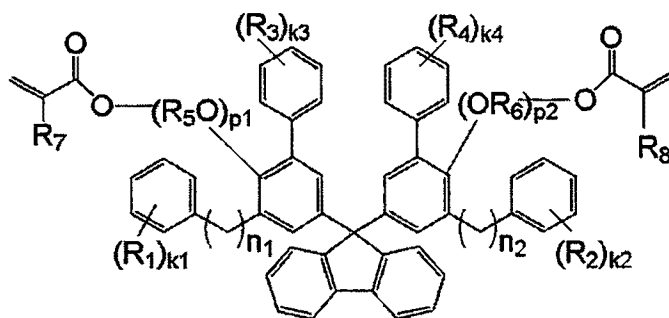
具有萘骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物

(METH)ACRYLATE COMPOUND HAVING FLUORENE SKELETON

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種對單官能(甲基)丙烯酸酯顯示相溶性及高折射率性之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物。

本發明發現以下述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物能夠解決前述課題；

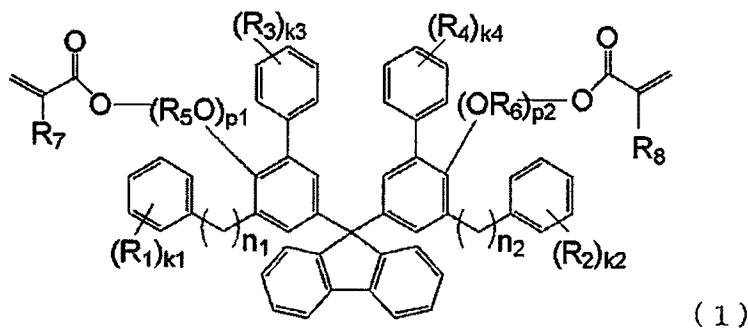


(1)

式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示可具有分枝之烷基、芳基或鹵素原子； R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基； R_7 及 R_8 係各自相同或不同，表示氫原子或甲基； k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數； n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數， k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同。

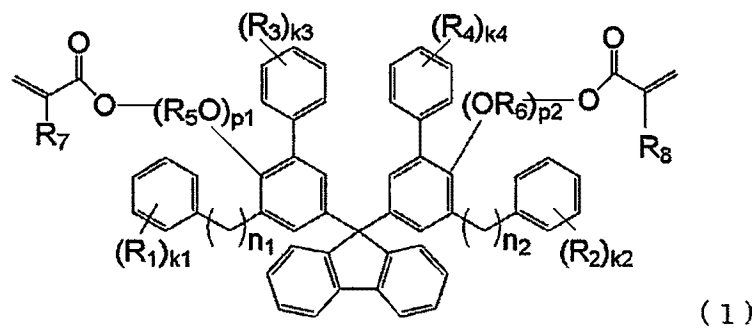
An objective of the present invention is to provide a bifunctional (meth)acrylate compound which exhibits compatibility with a monofunctional (meth)acrylate compound and high refractive index.

The objective of the present invention can be solved by a (meth)acrylate compound represented by the following general formula (1).



(Wherein, R_1 to R_4 are the same or different and each represents an alkylene group, an aryl group or a halogen atom which may be branched, R_5 and R_6 are the same or different and each represents an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms which may be branched, R_7 and R_8 are the same or different and each represents a hydrogen atom or a methyl group. k_1 to k_4 are the same or different and each represents an integer of 0 to 4, n_1 and n_2 are the same or different and each represents an integer of 1 or more, p_1 and p_2 are the same or different and each represents an integer of 1 or more. When k_1 to k_4 are 2 or more, the corresponding R_1 to R_4 may be the same or different.)

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有萘骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物

(METH)ACRYLATE COMPOUND HAVING FLUORENE
SKELETON

【技術領域】

【0001】本發明有關於一種具有萘骨架之新穎的二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物及其製造方法、含有該(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物、以及使該硬化性組成物而成之硬化物。

【先前技術】

【0002】近年來，從輕量性、安全性、設計性的觀點來看，使用在液晶顯示裝置之稜鏡片、保護塗劑(overcoat agent)、硬塗劑、抗反射膜、或是所謂攝像透鏡、眼鏡透鏡、光纖、光學波導器、全像片(hologram)之光學材料中，常使用塑膠(樹脂)來作為無機玻璃的替代材料，該等樹脂之中，藉由使(甲基)丙烯酸酯化合物聚合(硬化)而得到的(甲基)丙烯酸酯樹脂，因為具有能夠藉由活性能量線而以較低溫度容易地硬化之特徵，而為常被使用作為前述材料的樹脂之一種。

【0003】另一方面，前述樹脂因為折射率較無機玻璃低，在使用來代替無機玻璃時，會有厚度容易變得較無機玻璃大之問題，因此從使用前述樹脂之材料的薄型化的觀

點來看，係被要求進一步高折射率化。

【0004】使用在前述光學材料之(甲基)丙烯酸酯化合物之中，作為高折射率之化合物，已知一種從具有萸骨架的雙酚化合物衍生之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物[例如日本特開平 04-325508 號公報(專利文獻 1)]。

【0005】然而，從具有萸骨架的雙酚化合物所衍生之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物雖然為高折射率，但在另一方面，因為該二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物之單一硬化物對基板之密著性較差，所以為了使與對象基板的密著性提升之目的，必須調配單官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

【0006】可是，由於從具有萸骨架的雙酚化合物衍生之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物與前述單官能(甲基)丙烯酸酯化合物之相溶性較差，因此大多難以調製高濃度地含有該二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1] 日本特開平 04-325508 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】本發明之目的在於提供一種對單官能(甲基)丙烯酸酯化合物的相溶性優異，而且顯示與以往習知之從具有萸骨架的雙酚化合物衍生之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物為同等或其以上的折射率之二官能性(甲基)丙烯酸

酯化合物、含有該化合物之硬化性組成物、以及使硬化性組成物硬化而成之硬化物。

[用以解決課題之手段]

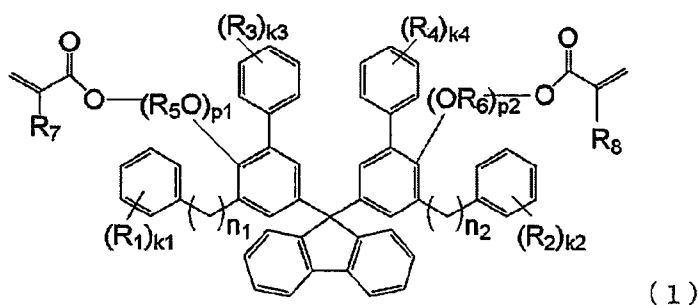
【0009】為了解決前述課題，本發明者等重複專心研究之結果，發現下述通式(1)表示之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物係對單官能性(甲基)丙烯酸酯化合物具有優異的相容性。具體而言，本發明係包括以下的發明。

【0010】

[1]

一種(甲基)丙烯酸酯化合物，係以下述通式(1)表示：

【0011】



(式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示烷基、芳基或鹵素原子； R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基； R_7 及 R_8 係各自相同或不同，表示氫原子或甲基； k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數； n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同)。

【0012】

[2]

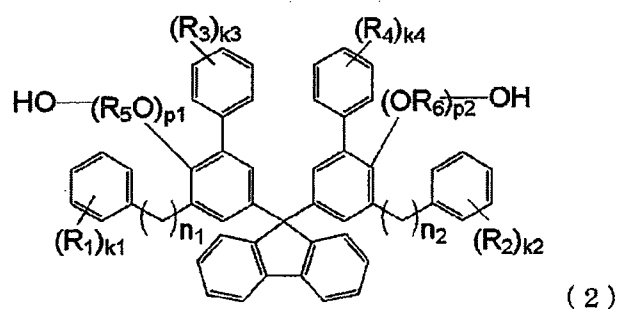
如[1]所述之(甲基)丙烯酸酯化合物，其中，前述通式(1)中之 n_1 及 n_2 為 1， k_1 至 k_4 為 0。

【 0013 】

[3]

一種雙醇化合物，係以下述通式(2)表示：

【 0014 】



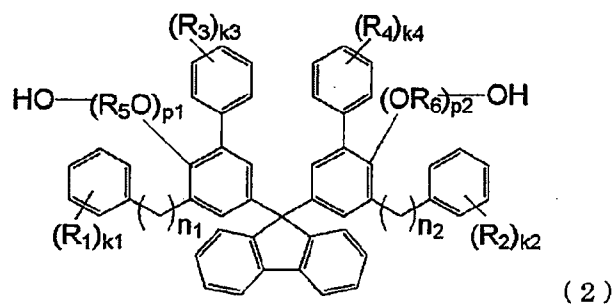
(式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示烷基、芳基或鹵素原子； R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基； k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數； n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同)。

【 0015 】

[4]

一種[1]或[2]所述之(甲基)丙烯酸酯化合物的製造方法，其包括使以下述通式(2)表示之雙醇化合物與(甲基)丙烯酸類反應之步驟；

【 0016 】



(式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示烷基、芳基或鹵素原子； R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基； k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數； n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同)。

【0017】

[5]

一種硬化性組成物，係含有[1]或[2]所述之(甲基)丙烯酸酯化合物。

【0018】

[6]

一種硬化物，係[5]所述之硬化性組成物的硬化物。

[發明之效果]

【0019】

依照本發明，能夠提供一種二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物，其係同時具備下列特徵：對單官能(甲基)丙烯酸酯化合物的相溶性優異，而且顯示與以往習知之從具有萸骨架的雙酚化合物衍生之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物

為同等或其以上的折射率，而且具有優異的透明性，且阿貝數(abbe number)低。

【0020】特別是因為本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物與單官能丙烯酸酯化合物的相溶性優異，所以能夠調製以高濃度含有本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物，其結果係能夠製造同時具備高折射率、高透明性、低阿貝數之本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物的特性以及單官能丙烯酸酯化合物所具有之低黏度/密著性等特性之硬化性組成物及其硬化物。

【0021】例如藉由使本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物與屬於單官能丙烯酸酯化合物的一種之丙烯酸 2-苯氧基乙酯相溶，能夠得到高折射率且與聚碳酸酯等基板的密著性較高之(甲基)丙烯酸酯硬化物，而且，藉由使其與丙烯酸 2-(2-苯基苯氧基乙基)酯相溶，能夠得到具有密著性且折射率較前述硬化物更高之硬化物。

【圖式簡單說明】

【0022】

第1圖係上述通式(2)表示之雙醇化合物之中的以實施例1所得到之下述式(2-1)表示之雙醇化合物的¹H-NMR圖表。

第2圖係上述通式(2)表示之雙醇化合物之中的以實施例1所得到之下述式(2-1)表示之雙醇化合物的¹³C-NMR圖表。

第3圖係上述通式(2)表示之雙醇化合物之中的以實施

例 1 所得到之下述式(2-1)表示之雙醇化合物的質量分析圖表。

第 4 圖係上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物之中的以實施例 2 所得到之下述式(1-1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 圖表。

第 5 圖係上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物之中的以實施例 2 所得到之下述式(1-1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖表。

第 6 圖係上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物之中的以實施例 2 所得到之下述式(1-1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物的質量分析圖表。

【實施方式】

【0023】

<本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物>

本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物係具有上述通式(1)表示的構造之(甲基)丙烯酸酯化合物。

又，在本說明書中所謂的「(甲基)丙烯酸酯」，係表示選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之至少一種。所謂的「(甲基)丙烯醯基」係表示選自丙烯醯基及甲基丙烯醯基之至少一種。

【0024】上述通式(1)中，作為取代基(R_1 至 R_4)之烷基，可例示甲基、乙基、丙基、異丙基等可具有分枝之烷基、和環戊基、環己基等環狀烷基等。

作為取代基(R_1 至 R_4)之芳基，可例示苯基、甲苯基等

可具有取代基之芳香族基。

作為取代基(R_1 至 R_4)之鹵素原子，可例示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

從屬於原料之上述通式(2)表示之雙醇化合物的製造性的觀點來看，該等取代基之中，較佳為可具有分枝之碳數 1 至 4 的烷基。

【0025】表示取代基(R_1 至 R_4)的數目之 k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 或 1 至 4 的整數，從屬於原料之上述通式(2)表示之雙醇化合物的製造性的觀點來看，係以 0 或 1 為較佳，以 0(不具有取代基)為更佳。

k_1 至 k_4 之中，至少一者為 2 以上時，各自對應之取代基可為相同亦可為不同。

【0026】 n_1 及 n_2 表示連結具有(甲基)丙烯醯基之苯基與其它苯基之亞甲基的數目，該 n_1 及 n_2 係各自相同或不同，且表示 1 以上的整數，較佳為 1 至 4 的整數。從屬於原料之上述通式(2)表示之雙醇化合物的製造性的觀點來看，係以 1 或 2 為更佳，以 1 為又更佳。

【0027】 R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基。作為 R_5 及 R_6 表示之可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基，例如可列舉：伸乙基、伸正丙基(n-propylene)、(甲基)伸乙基、伸正丁基(n-butylene)、第二(甲基)伸丙基、第三(二甲基)伸乙基。該等伸烷基之中，係以伸乙基或(甲基)伸乙基為佳。

又，表示氧伸烷基(oxyalkylene)的數目之 p_1 及 p_2 係各

自相同或不同，表示 1 以上的整數，較佳為 1 或 2，特佳為 1。

R_7 及 R_8 係各自相同或不同，表示氫原子或甲基。

【0028】因為本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物對於單官能性(甲基)丙烯酸酯化合物的相溶性優異，所以具有優異的操作性，且能夠調製以高濃度含有本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物。因此，可容易地得到能夠充分地發揮本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物的特性之硬化性組成物、或該硬化性組成物經硬化而成之硬化物。

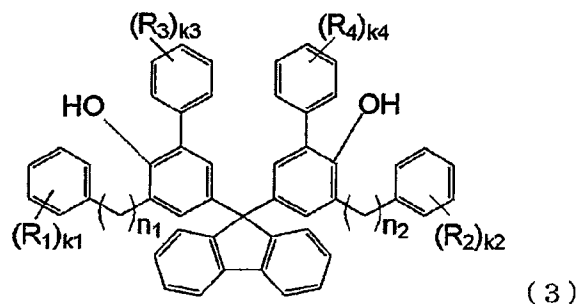
【0029】本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物在後述條件下所測定之折射率為通常 1.59 以上，特別是 1.60 以上，進而為 1.61 以上。又，阿貝數為 29 以下，特別是 27 以下，特別是因為能夠藉由與高阿貝數的材料組合而消除色像差(chromatic aberration)，所以能夠適合作為有色像差之問題且以高折射率為較佳之各種光學材料。

【0030】

<本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物的製造方法>

本發明之上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物，係可藉由使以下述通式(3)表示之雙酚化合物與環氧烷或碳酸伸烷酯反應而得到上述通式(2)表示之雙醇化合物，而且藉由使該雙醇化合物與(甲基)丙烯酸酯類反應而製造；

【0031】



(式中， R_1 至 R_4 、 k_1 至 k_4 以及 n_1 及 n_2 的意思係如上述)。

【0032】製造上述通式(2)表示之雙醇化合物時所使用的環氧烷或碳酸伸烷酯之中，因為環氧烷在常溫為氣體、或沸點較低的液體，所以其操作須要特殊的設備。而且，因為不容易使所得到之上述通式(2)表示的雙醇化合物之純度提升，所以使用碳酸伸烷酯為佳。以下，詳述上述通式(3)表示之雙酚化合物與碳酸伸烷酯之反應。

【0033】碳酸伸烷酯的使用量，相對於上述通式(3)表示之雙酚化合物 1 莫耳，通常係 2 至 10 莫耳，較佳為 2 至 4 莫耳。藉由使用 2 莫耳以上，可得到充分的反應速度，藉由將使用量設為 10 莫耳以下，可更具經濟效益地得到上述通式(2)表示之雙醇化合物。碳酸伸烷酯可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0034】實施上述反應時，藉由在鹼性化合物存在下實施反應，能夠使反應速度提升。就本反應所使用之鹼性化合物而言，例如可例示：碳酸鹽類、碳酸氫鹽類、氫氧化物類、有機鹼類等。更具體而言，碳酸鹽類可例示：碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸鋰、碳酸銫等；碳酸氫鹽類可例示：

碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鋰、碳酸氫銻等；氫氧化物類可例示：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等；有機鹼類可例示：三乙胺、二甲胺基吡啶、三苯膦、溴化四甲銻、氯化四甲銻等。

該等鹼性化合物之中，就操作性良好之點而言，能夠適合使用碳酸鉀、碳酸鈉、三苯膦。使用該等鹼性化合物時的使用量，相對於上述通式(3)表示之雙酚化合物 1 莫耳，通常係 0.01 至 1.0 莫耳，較佳是使用 0.03 至 0.2 莫耳。該等鹼性化合物可視所需而為 1 種或併用 2 種以上。

【0035】實施上述反應時，亦可視所需而併用有機溶劑。能夠併用的有機溶劑若為對上述通式(3)表示之雙酚化合物及碳酸仲烷酯為惰性者即可，此種有機溶劑而言可例示：酮類、芳香族烴類、鹵化芳香族烴類、脂肪族烴類、鹵化脂肪族烴類、醚類、乙二醇二甲基醚(glyme)類、酯類、脂肪族腈類、亞砷類等，更具體而言，酮類可例示：丙酮、甲基乙基酮、丁基甲基酮、二異丁基酮、甲基異丁基酮、甲基異戊基酮、2-庚酮、2-辛酮、環己酮等；芳香族烴類可例示：甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯(mesitylene)等；鹵化芳香族烴可例示：氯苯、二氯苯等；脂肪族烴可例示：戊烷、己烷、庚烷等；鹵化脂肪族烴類可例示：二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等；醚類可例示：二乙醚、二異丙醚、甲基第三丁醚、環戊基甲醚、二苯基醚等；乙二醇二甲基醚類可例示：甲基二乙二醇二甲基醚、乙基二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇丁基甲醚等；酯類可例示：

乙酸乙酯、乙酸丁酯等；脂肪族腈類可例示：乙腈等；亞砷類可例示：二甲基亞砷等。

該等能夠併用的有機溶劑之中，就取得性和操作性良好而言，能夠適合使用在 101.3kPa 之沸點為 110℃ 以上之芳香族烴類、酮類、醚類或乙二醇二甲基醚類。該等有機溶劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

併用該等有機溶劑時的使用量，相對於上述通式(3)表示之雙酚化合物 1 重量份，通常係 0.1 至 5 重量份，較佳為 0.5 至 3 重量份。

【0036】上述通式(3)表示之雙酚化合物與碳酸伸烷酯之反應，係能夠將上述通式(3)表示之雙酚化合物及碳酸伸烷酯、以及視所需之鹼性化合物及/或能夠併用的有機溶劑添加至反應容器，而在通常 30 至 150℃、較佳為 100 至 130℃ 實施。

【0037】反應結束後，能夠視所需使用中和、水洗、濃縮、晶析、過濾等慣常方法而從所得到的反應液取出上述通式(2)表示之雙醇化合物。所得到之上述通式(2)表示的雙醇化合物亦能夠藉由再結晶、蒸餾、吸附、管柱層析等常規方法而進行純化。

【0038】本發明的上述通式(2)表示之雙醇化合物除了能夠使用作為上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物的原料以外，亦可藉由聚碳酸酯、聚酯、聚酯聚碳酸酯等熱塑性樹脂用單體、或慣常方法進行環氧化而作成環氧樹脂。特別是因為折射率較高，所以能夠適合使用作為構成以光

學透鏡和光學膜為代表的光學構件之樹脂用單體。

【0039】接著，詳述使上述通式(2)表示的雙醇化合物與(甲基)丙烯酸類反應而製造上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物之方法(以下，有將該反應稱為(甲基)丙烯酸酯化反應之情形)。

【0040】在(甲基)丙烯酸酯化反應所使用之(甲基)丙烯酸類例如可舉出：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸低級烷酯(例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸 C₁₋₄ 烷酯等)、(甲基)丙烯酸鹵化物(例如(甲基)丙烯酸鹵化物等)、(甲基)丙烯酸酐等。

(甲基)丙烯酸類可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0041】(甲基)丙烯酸類的使用量相對於上述通式(2)表示之雙醇化合物 1 莫耳，通常係 2 至 20 莫耳，較佳為 2.2 至 10 莫耳，更佳為 2.5 至 5 莫耳。

【0042】在(甲基)丙烯酸酯化反應可適當地使用酸或鹼。就(甲基)丙烯酸酯化反應可使用之酸而言，例如可舉出：無機酸、有機酸等各種酸。具體而言，無機酸可例示：硫酸、氯化氫、鹽酸、磷酸、異性聚合酸(heteropoly acid)、沸石、黏土礦物等；有機酸可例示：甲磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸、離子交換樹脂等。該等酸可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0043】作為能夠使用在(甲基)丙烯酸酯化反應之鹼，例如可舉出無機鹼和有機鹼。具體而言，無機鹼可例示：金屬碳酸鹽(碳酸鈉等鹼金屬或鹼土金屬碳酸鹽、碳酸氫鈉

等鹼金屬或鹼土金屬碳酸氫鹽等)、羧酸金屬鹽(乙酸鈉、乙酸鈣等乙酸鹼金屬或鹼土金屬鹽等)、金屬氫氧化物(氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物、氫氧化鈣等鹼土金屬氫氧化物等)等；有機鹼可例示：胺類[例如第三級胺類(三乙胺、三異丙胺、三丁胺等三烷基胺、N,N-二甲基苯胺等芳香族第三級胺、吡啶等雜環式第三級胺)等]。該等鹼可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0044】酸或鹼的使用量相對於上述通式(2)表示之雙醇化合物 1 莫耳，通常係 0.01 至 10 莫耳，較佳為 0.05 至 5 莫耳，更佳為 0.1 至 3 莫耳。

【0045】又，(甲基)丙烯酸酯化反應亦可視所需而在聚合抑制劑(熱聚合抑制劑)的存在下進行。聚合抑制劑例如可舉出：氫醌類(例如氫醌；氫醌單甲醚(methoquinone)等氫醌單烷基醚等)、兒茶酚類(例如第三丁基兒茶酚等烷基兒茶酚等)、胺類(例如二苯胺等)、2,2-二苯基-1-苦基肼、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基等。聚合抑制劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0046】使用聚合抑制劑時，其使用量相對於(甲基)丙烯酸類 100 重量份，通常係 0.1 至 10 重量份，較佳為 0.3 至 8 重量份，更佳為 0.5 至 5 重量份。

【0047】(甲基)丙烯酸酯化反應亦不使用溶劑而實施，或者亦可併用有機溶劑。能夠併用之有機溶劑例如可舉出：烴類、鹵化烴類、醚類、酮類、腈類等。具體而言，烴類例如可舉出：己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烴類，苯、甲苯、

二甲苯等芳香族烴類等；鹵化烴類例如可舉出：二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等脂肪族鹵化烴類，氯苯、二氯苯等芳香族鹵化烴類等；醚類例如可舉出：二乙醚等二烷基醚類，四氫呋喃、二噁烷等環狀醚類，大茴香醚等；酮類例如可舉出：丙酮、甲基乙基酮等二烷基酮類等；腈類例如可舉出：乙腈、丙腈、苯甲腈等。該等有機溶劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。又，前述酸或鹼為液體時，亦可使用前述酸或鹼作為溶劑。

【0048】併用有機溶劑時，其使用量相對於上述通式(2)表示之雙醇化合物 1 重量份，通常係 0.5 至 20 重量份，較佳為 1 至 10 重量份。

【0049】(甲基)丙烯酸酯化反應通常係在 80 至 140℃、較佳係在 100 至 130℃ 實施。又，實施(甲基)丙烯酸酯化反應時，亦可於除去副生成之水和醇類同時進行。又，反應亦能夠在加壓下或減壓下實施。

【0050】(甲基)丙烯酸酯化反應結束後，亦可不從所得到的反應液將上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物取出，而將反應液直接使用於調製後述的硬化性組成物。又，亦可視所需而藉由中和、水洗、濃縮、晶析、過濾等慣常方法將上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物取出之後，將所取出之上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物使用於調製硬化性組成物。而且，亦可將一度取出之上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物藉由再結晶、蒸餾、吸附、管柱層析等常規方法純化之後，再將經純化之上述

通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物使用於調製硬化性組成物。

【0051】

<含有本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物>

含有本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物中，除了含有上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物以外，亦可含有其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物、聚合起始劑、稀釋劑等。又，因為上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物係熔融黏度較低，所以亦可藉由只將上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物作成硬化性組成物且予以硬化而得到硬化物。

【0052】就本發明的硬化性組成物所能含有之其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物而言，例如可舉出：二官能性(甲基)丙烯酸酯{烷二醇二(甲基)丙烯酸酯[乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等 C₂₋₁₀ 烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等]、聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯[二至四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二至四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚 C₂₋₄ 烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等]、雙酚 A(或其 C₂₋₃ 環氧烷加成物)的二(甲基)丙烯酸酯等}、三官能以上的多官能性(甲基)丙烯酸酯[例如甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、參(羥乙基)三聚異氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三或

四(甲基)丙烯酸酯等三或四醇之三或四(甲基)丙烯酸酯；二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯；二新戊四醇四至六(甲基)丙烯酸酯等]、胺酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、具有萸骨架的多官能性(甲基)丙烯酸酯{9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基苯基)萸、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基-3-甲基苯基)萸等 9,9-雙((甲基)丙烯醯氧基苯基)萸類；9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)-3-甲基苯基]萸等 9,9-雙[(甲基)丙烯醯氧基(聚)乙氧基苯基]萸類等}等。該等其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0053】 併用其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物時的使用量，相對於上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物 100 重量份，通常係 1 至 300 重量份，較佳為 2 至 200 重量份，更佳為 5 至 100 重量份。

【0054】 就本發明的硬化性組成物所能含有之聚合起始劑而言，例如可舉出：熱聚合起始劑和光聚合起始劑，亦能夠視所需而併用熱聚合起始劑及光聚合起始劑。熱聚合起始劑例如可舉出：過氧化二烷基類(過氧化二-第三丁基、過氧化二異丙苯等)、過氧化二醯類[過氧化二烷醯(過氧化月桂醯等)、過氧化二芳醯(過氧化苯甲醯等)等]、過酸酯類(過乙酸第三丁酯等)、過氧化酮類、過氧化碳酸酯類、過氧化縮酮類等有機過氧化物；偶氮腈化合物[2,2'-偶氮雙(異丁腈)等]、偶氮醯胺化合物、偶氮脒化合物等偶氮化合物等。該等熱聚合起始劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以

上。

【0055】光聚合起始劑例如可舉出：苯偶姻類(苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚等苯偶姻烷基醚類等)、苯乙酮類(苯乙酮、1-羥基-環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮等)、胺基苯乙酮類{2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉胺基丙酮-1等}、蔥醌類(蔥醌、2-甲基蔥醌等)、硫雜蔥酮(thioxanthone)類(2,4-二甲基硫雜蔥酮、2,4-二乙基硫雜蔥酮、2-氯硫雜蔥酮等)、縮酮類(苯乙酮二甲縮酮、苜基二甲縮酮等)、二苯基酮類(二苯基酮等)、氧雜蔥酮(xanthone)類等。該等光聚合起始劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0056】又，光聚合起始劑亦可與光敏劑組合使用。能夠併用之光敏劑例如可舉出：第三級胺類{例如三烷基胺、三烷醇胺(三乙醇胺等)、N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯[對(二甲胺基)苯甲酸乙酯等]、N,N-二甲胺基苯甲酸戊酯[對(二甲胺基)苯甲酸戊酯等]等二烷基胺基苯甲酸烷酯、4,4-雙(二乙基胺基)二苯基酮(米其勒酮(Michler's ketone))等雙(二烷基胺基)二苯基酮、4-(二甲胺基)二苯基酮等二烷基胺基二苯基酮等}等。該等光敏劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0057】聚合起始劑的使用量，相對於上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物 100 重量份[併用其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物時，係相對於上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物與其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化

合物的合計量 100 重量份]，通常係 0.1 至 30 重量份，較佳為 1 至 20 重量份，更佳為 1.5 至 10 重量份。又，同時併用聚合起始劑(光聚合起始劑)及光敏劑時，光敏劑的使用量係相對於聚合起始劑(光聚合起始劑)100 重量份為 5 至 200 重量份，較佳為 10 至 150 重量份，更佳為 20 至 100 重量份。

【0058】就本發明的硬化性組成物所能含有之稀釋劑而言，可例示反應性稀釋劑及/或非反應性稀釋劑(溶劑)。反應性稀釋劑具體上例如可舉出：聚合性單體(甲基)丙烯酸烷酯[(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸 C₁₋₂₀ 烷酯，較佳為(甲基)丙烯酸 C₁₋₁₀ 烷酯等]、甲基丙烯酸環烷酯[(甲基)丙烯酸環己酯等(甲基)丙烯酸 C₅₋₈ 環烷酯等]、(甲基)丙烯酸芳酯[(甲基)丙烯酸苯酯等]、(甲基)丙烯酸羥基烷酯[((甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯等(甲基)丙烯酸羥基 C₂₋₁₀ 烷酯等]、(聚)氧烷二醇單(甲基)丙烯酸酯(二乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯等(聚)氧 C₂₋₆ 烷二醇單(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸烷氧基烷酯[(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯等]、(甲基)丙烯酸苯氧基烷酯[(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-苯基苯氧基)乙酯等]、N-取代(甲基)丙烯酸醯胺(N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺等 N,N-二 C₁₋₄ 烷基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺等 N-羥基 C₁₋₄ 烷

基(甲基)丙烯酸醯胺等)、(甲基)丙烯酸胺基烷酯(丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯等)、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯等單官能(甲基)丙烯酸酯化合物、或非(甲基)丙烯酸系單體(例如芳香族乙烯系單體(苯乙烯等)等)等。

該等反應性稀釋劑之中，因為容易提升硬化物的密著性，而以單官能(甲基)丙烯酸酯化合物為佳，特佳為(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-苯基苯氧基)乙酯及(甲基)丙烯酸環己酯。該等反應性稀釋劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0059】使用反應性稀釋劑時的使用量，相對於上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物 100 重量份[併用其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物時，係相對於上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物與其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物的合計量 100 重量份]，通常係 1 至 1000 重量份，較佳為 5 至 500 重量份，更佳為 10 至 200 重量份。

【0060】非反應性稀釋劑例如可舉出：脂肪族烴類、酮類、芳香族烴類、醇醚類、酯類、石油系溶劑等。脂肪族烴類例如可舉出：己烷、庚烷、辛烷等；酮類例如可舉出：乙基甲基酮、環己酮等；芳香族烴類例如可舉出：甲苯、二甲苯等；醇醚類可舉出：乙基賽路蘇(ethyl cellosolve)、甲基賽路蘇(methyl cellosolve)、卡必醇(carbitol)、甲基卡必醇、丙二醇單甲醚等；酯類可舉出：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、賽路蘇乙酸酯、丁基賽路蘇乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、碳

酸丙烯等；石油系溶劑例如可舉出：石油醚、石油腦 (petroleum naphtha)、溶劑石油腦 (solvent naphtha) 等。該等非反應性稀釋劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0061】使用非反應性稀釋劑時的使用量，相對於上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物 100 重量份[併用其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物時，係相對於上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物與其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物的合計量 100 重量份]，通常係 1 至 500 重量份，較佳為 20 至 300 重量份，更佳為 30 至 200 重量份。

【0062】在本發明的硬化性組成物中，除了含有上述的其它多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物、聚合起始劑、稀釋劑以外，亦可含有常用的添加劑，例如著色劑、穩定劑(熱穩定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等)、填充劑、抗靜電劑、阻燃劑、阻燃助劑、調平劑、矽烷偶合劑、聚合抑制劑(或熱聚合抑制劑)等。該等添加劑可為 1 種或視所需而併用 2 種以上。

【0063】

<含有本發明的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物的硬化物>

含有本發明之上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物的硬化物，係能夠藉由對前述本發明的硬化性組成物實施後述的硬化處理而得到。例如薄膜狀的硬化物係可藉由對基材塗佈含有上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物而形成塗膜(或薄膜)之後，

施行硬化處理而製造。薄膜狀的塗膜(或薄膜)的厚度可視用途而選擇，例如為 0.1 至 1000 μm ，較佳為 1 至 500 μm ，更佳為 5 至 300 μm 。

又，三維形狀(例如稜鏡狀、透鏡狀等)的硬化物，可利用澆鑄成形、3D 列印機等而製造。

而且，亦可視所需而在硬化處理之前，將含有上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物藉由加熱而低黏度化。

【0064】硬化處理例如可舉出：加熱處理、光照射處理等。又，亦可將加熱處理與光照射處理進行組合。實施加熱處理時的加熱溫度係例如為 50 至 250 $^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 60 至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 70 至 150 $^{\circ}\text{C}$ 。又，在光照射處理(曝光處理)時，光照射能量雖因用途、塗膜的膜厚等而有所不同，惟通常為 0.1 至 10000 mJ/cm^2 ，較佳為 1 至 8000 mJ/cm^2 ，更佳為 10 至 5000 mJ/cm^2 。

【0065】因為本發明之上述通式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物對有機溶劑、單官能性(甲基)丙烯酸酯化合物等稀釋劑具有優異的相溶性或溶解性，所以具有「即便不以大量的稀釋劑實施稀釋，亦可容易地製造硬化物」之特徵。因此，相較於使用以往習知之從具有萸骨架的雙酚化合物衍生之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物之情形，係能夠更容易地製造硬化物，同時能夠得到可充分地發揮上述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物所具有的特性(高折射率、低阿貝數等)之硬化物。

[實施例]

【0066】以下，舉出實施例而更詳細地說明本發明，但是本發明係不被該等實施例限定。又，在以下的實施例等之中，各測定值係依照下述的方法及測定條件而取得。又，在以下實施例等所記載之各成分的生成率(殘留率)及純度(HPLC 純度)，係以下述條件測定出之 HPLC 的面積百分率。

【0067】**[1] HPLC 分析**

(1-1) 雙醇化合物及該化合物製造時的 HPLC 分析條件

- 裝置：島津製作所製 LC-20A
- 管柱：XBridge Shield Rp18(3.5 μ m,4.6mm ϕ ×250mm)
- 管柱溫度：40 $^{\circ}$ C
- 移動相：A 液=純水、B 液=乙腈
- 移動相流量：1.0mL/分鐘
- 移動相梯度：B 液濃度：70% (0 分鐘) \rightarrow 70% (10 分鐘) \rightarrow 100% (20 分鐘) \rightarrow 100% (30 分鐘)
- 檢測波長：UV 254nm

【0068】

(1-2) (甲基)丙烯酸酯化合物及該化合物製造時的 HPLC 分析條件

- 裝置：島津製作所製 LC-20A
- 管柱：L-Column ODS(5 μ m、4.6mm ϕ ×250mm)

- 管柱溫度：40℃
- 移動相：A 液=30%甲醇水、B 液=甲醇
- 移動相流量：1.0mL/分鐘
- 移動相梯度：B 液濃度：30%（0 分鐘）→100%（10 分鐘）→100%（35 分鐘）
- 檢測波長：UV 254nm

【0069】**[2] NMR 測定**

¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 係使用氫仿-d 作為溶劑，且藉由 JEOL-ESC400 分光計進行記錄。

【0070】**[3] LC-MS 測定**

以下述測定條件藉由 LC-MS 進行分離和質量分析，來鑑別目標物。

【0071】

- 裝置：Waters(股份公司)製「Xevo G2 Q-Tof」
- 管柱：L-Column2 ODS（2μm，2.1mm φ×100mm）
- 管柱溫度：40℃
- 檢測波長：UV 210-500nm
- 移動相：A 液=純水、B 液=乙腈
- 移動相流量：0.3mL/分鐘
- 移動相梯度：B 液濃度：80%（0 分鐘）→100%（15 分鐘）→100%（25 分鐘）
- 檢測法：Q-Tof

- 離子化法：APCI(+)法
- 離子源 (ion Source)：電壓(+)2.0kV、溫度 120℃
- 取樣錐 (sampling Cone)：電壓 30V、氣流 50L/h
- 去溶劑氣體 (desolvation gas)：溫度 500℃、氣流

1000L/h

【0072】

[4] 對單官能性丙烯酸酯化合物之溶解性

將以下實施例等所得到的二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物 70 重量份與下述單官能性丙烯酸酯化合物 30 重量份進行混合，並基於下述評估基準評估溶解性。

<單官能性丙烯酸酯>

- 丙烯酸 2-苯氧基乙酯(PEA)(東京化成製)
- 丙烯酸 2-(2-苯基苯氧基)乙酯(OPPEA)(新中村化學製)

<評估基準>

A：在 80℃ 加溫時係於 2 小時以內溶解，且即便冷卻亦無結晶析出。

B：在 80℃ 加溫 2 小時以上而溶解，且即便冷卻亦無結晶析出

C：雖然在加溫時溶解，但在冷卻時會有結晶析出、或是即便加溫也不溶解。

【0073】

[5] 折射率及阿貝數

以如下方式測定，而將在下述各波長之折射率及阿貝

數設為在以下實施例等所得到之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物的折射率及阿貝數。

將各二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物溶解在 N-甲基-2-吡咯啉酮而調製 5 重量%、10 重量%及 15 重量%溶液(關於比較例 1 及比較例 2, 因為不易溶解於有機溶劑, 故係 1 重量%、3 重量%及 5 重量%), 針對各溶液, 以後述的裝置、條件測定在各波長之折射率。其次, 從所得到之 3 點的測定值導出近似直線, 且將其外插至 100 重量%時之值設為各二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物在各波長之折射率。而且, 基於所得到之各波長的折射率而算出阿貝數。

<各溶液的折射率及阿貝數測定條件>

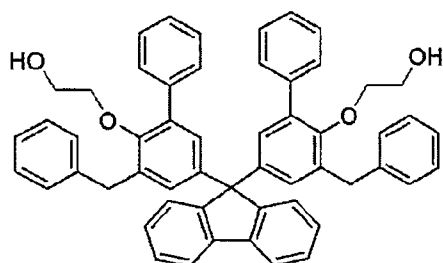
裝置：阿貝折射計(ATAGO(股份公司)製之「多波長阿貝折射計 DR-2M」)

測定波長；折射率：589nm(20°C)、阿貝數：486、589、656nm(20°C)

【0074】

<實施例 1 以下式(2-1)表示之雙醇化合物的製造>

【0075】

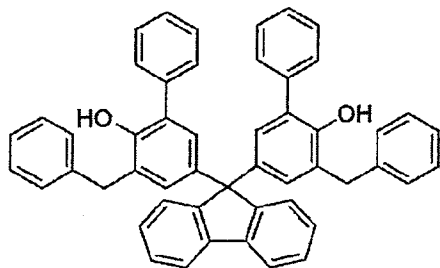


(2-1)

【0076】在具備攪拌器、加熱冷卻器及溫度計之玻璃製反應器中, 饋入以下式(3-1)表示之雙酚化合物

120.0g(0.176 莫耳)、甲苯 162.2g、三乙二醇二甲基醚 16.5g、碳酸仲乙酯 38.7g(0.439 莫耳)、碳酸鉀 2.0g(0.014 莫耳)，之後，升溫至 110°C 為止且在該溫度實施攪拌 15 小時。

【0077】



攪拌結束後，用高速液體層析法進行分析反應液時，確認到上述式(2-1)表示之雙醇化合物的生成率為 80.9%，上述式(3-1)表示之雙酚化合物的殘留率為未達 1.0%，而結束反應。

在所得到的反應液中添加氫氧化鈉水溶液而將反應液中和後，除去水層，且使用水進行水洗 4 次。之後，藉由濃縮而將一部分的甲苯餾除後，藉由添加庚烷且進行冷卻而使結晶析出，而且將所析出的結晶過濾分開並進行乾燥，藉此得到上述式(2-1)表示之雙醇化合物的結晶 132.0g(HPLC 純度 97%、產率 97%)。上述式(2-1)表示之雙醇化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、LC-MS 之測定結果係如下述。

【0078】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$

$\delta=1.38\text{ppm}(2\text{H}, \text{t})$ 、 $3.32-3.40(8\text{H}, \text{m})$ 、 $3.97(4\text{H}, \text{s})$ 、 $6.98(2\text{H}, \text{d})$ 、 $7.05-7.37(28\text{H}, \text{m})$ 、 $7.72(2\text{H}, \text{d})$

【0079】

 ^{13}C -NMR(CDCl_3)

$\delta=36.49\text{ppm}$ 、 62.04ppm 、 64.63ppm 、 74.18ppm 、
 120.32ppm 、 126.06ppm 、 127.36ppm 、 127.58ppm 、 127.79ppm 、
 128.35ppm 、 128.43ppm 、 128.60ppm 、 128.92ppm 、 129.28ppm 、
 130.93ppm 、 133.75ppm 、 134.76ppm 、 138.86ppm 、 140.12ppm 、
 140.93ppm 、 141.63ppm 、 151.16ppm 、 153.08ppm

【0080】

質譜值($\text{M}+\text{NH}_4$) $^+$: 788.3746

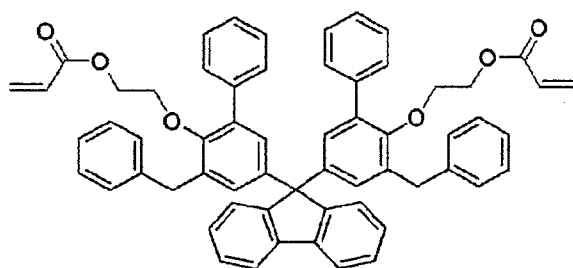
(上述式(2-1)表示的化合物之計算上的分子量(TOF MS
 APCI $^+$; $\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{O}_4+\text{NH}_4$) : 788.3740)

【0081】

<實施例 2 以下式(1-1)表示之丙烯酸酯化合物的製造

>

【0082】



(1-1)

【0083】在具備攪拌器、加熱冷卻器及溫度計之玻璃製反應器中，投入上述式(2-1)表示之雙醇化合物 98.16g(0.13mol)、對甲苯磺酸 3.21g(0.017mol)、對甲氧基苯酚 0.32g(0.0026mol)、丙烯酸 24.20g(0.34mol)及甲苯，在 110℃ 至 115℃ 進行回流同時進行脫水酯化反應至得到

理論脫水量為止。

反應後，將反應液進行 HPLC 分析時，上述式(1-1)表示之丙烯酸酯化合物係生成 87.0%。

將 6%氫氧化鈉水溶液添加在所得到的反應液而中和後，藉由使用水進行水洗 4 次且在減壓下濃縮而得到上述式(1-1)表示之丙烯酸酯化合物 115.1g(HPLC 純度：86.3%)。

關於所得到之上述式(1-1)表示的丙烯酸酯化合物的折射率、阿貝數及對單官能性丙烯酸酯化合物之相溶性的測定結果，係顯示在表 1。又，上述式(1-1)表示之丙烯酸酯化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、LC-MS 之測定結果係如下述。

【 0084 】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz})$

$\delta=3.4\text{ppm}(4\text{H}, \text{t})$ 、 $4.0\text{ppm}(4\text{H}, \text{s})$ 、 $4.1\text{ppm}(4\text{H}, \text{t})$ 、 $5.8\text{ppm}(2\text{H}, \text{d})$ 、 $6.0\text{ppm}(2\text{H}, \text{dd})$ 、 $6.313\text{ppm}(2\text{H}, \text{d})$ 、 $6.98-7.40\text{ppm}(30\text{H}, \text{m})$ 、 $7.7\text{ppm}(2\text{H}, \text{d})$

【 0085 】

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$

$\delta=21.56\text{ppm}$ 、 36.38ppm 、 63.65ppm 、 64.68ppm 、 70.14ppm 、 120.32ppm 、 125.41ppm 、 125.99ppm 、 126.13ppm 、 127.23ppm 、 127.57ppm 、 127.78ppm 、 128.32ppm 、 128.37ppm 、 128.80ppm 、 128.99ppm 、 129.15ppm 、 129.19ppm 、 130.63ppm 、 131.04ppm 、 134.18ppm 、 134.40ppm 、 137.97ppm 、 138.72ppm 、

140.15ppm、141.11ppm、141.69ppm、151.22ppm、152.96ppm、
165.99ppm

【0086】

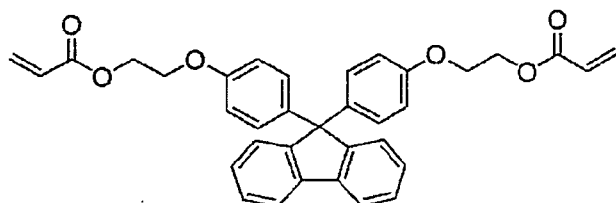
質量分析值(M+NH₄)⁺：896.3946

(上述式(1-1)表示的化合物之計算上的分子量(TOF MS
APCI⁺；C₅₇H₄₂O₄+NH₄)：896.3951)

【0087】

<比較例 1 以下式(4)表示之丙烯酸酯化合物的製造>

【0088】



(4)

在具備攪拌器、冷卻器及溫度計之玻璃製反應器中，投入 9,9-雙(4-(2-羥基乙氧基)-苯基)芴 200.00g(0.46mol)、對甲·苯·磺·酸 11.28g(0.059mol)、對甲氧基苯酚 1.13g(0.0091mol)、丙烯酸 84.08g(1.17mol)及甲苯，在 110℃ 至 115℃ 進行回流同時進行脫水酯化反應至得到理論脫水量為止。

反應後，將反應液進行 HPLC 分析時，上述式(4)表示之丙烯酸酯化合物係生成 88.3%。

在所得到的反應液中添加 5%碳酸氫鈉水而進行中和之後，以食鹽水洗淨 2 次並在減壓下濃縮，藉此得到上述式(4)表示之丙烯酸酯化合物 258.8g(HPLC 純度：86.9%)。

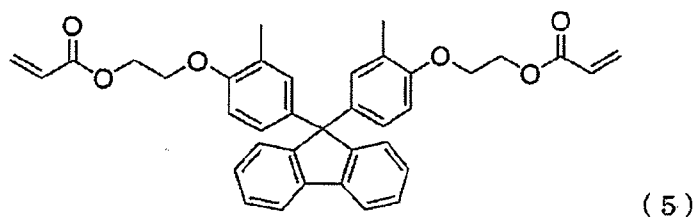
關於所得到之上述式(4)表示的丙烯酸酯化合物之折

射率、阿貝數及對單官能性丙烯酸酯化合物之相溶性的測定結果，係顯示在表 1。

【0089】

<比較例 2 以下式(5)表示之丙烯酸酯化合物的製造>

【0090】



在具備攪拌器、冷卻器及溫度計之玻璃製反應器中，投入 9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基)芴 60.00g(0.13mol)、對甲苯磺酸 3.18g(0.017mol)、對甲氧基苯酚 0.32g(0.0026mol)、丙烯酸 24.09g(0.33mol)及甲苯，在 110℃ 至 115℃ 進行回流同時進行脫水酯化反應至得到理論脫水量為止。

反應後，將反應液進行 HPLC 分析時，上述式(5)表示之丙烯酸酯化合物係生成 88.6%。

在所得到的反應液中添加 5%碳酸氫鈉水進行中和之後，以食鹽水洗淨 2 次且在減壓下濃縮，藉此得到上述式(5)表示之丙烯酸酯化合物 66.4g(HPLC 純度：88.6%)。

關於所得到的上述式(5)表示的丙烯酸酯化合物之折射率、阿貝數及對單官能性丙烯酸酯化合物之相溶性的測定結果，係顯示在表 1。

【0091】

[表 1]

		實施例 2	比較例 1	比較例 2
折射率		1.617	1.618	1.591
阿貝數		26.6	25.0	23.1
溶解性 (70%質量濃度)	PEA	A	B	A
	OPPEA	A	C	C

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

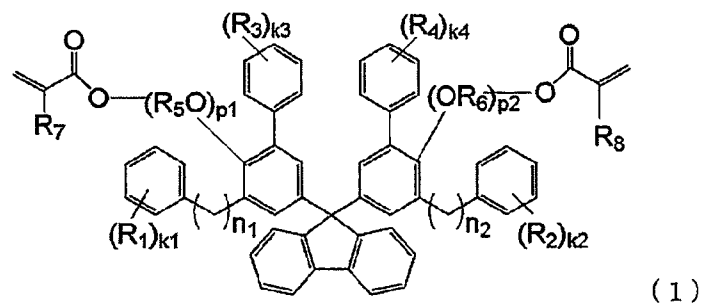
具有萸骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物

(METH)ACRYLATE COMPOUND HAVING FLUORENE
SKELETON

【中文】

本發明之課題在於提供一種對單官能(甲基)丙烯酸酯顯示相溶性及高折射率性之二官能性(甲基)丙烯酸酯化合物。

本發明發現以下述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯化合物能夠解決前述課題；

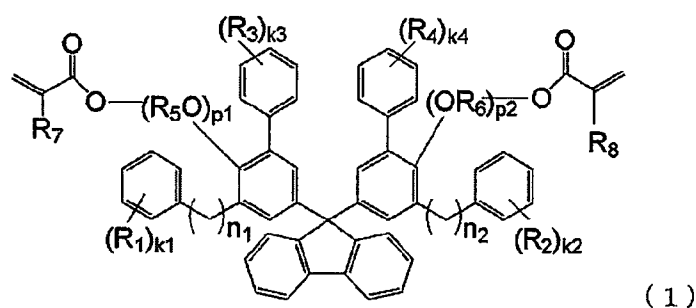


式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示可具有分枝之烷基、芳基或鹵素原子； R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基； R_7 及 R_8 係各自相同或不同，表示氫原子或甲基； k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數； n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數， k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同。

【英文】

An objective of the present invention is to provide a bifunctional (meth)acrylate compound which exhibits compatibility with a monofunctional (meth)acrylate compound and high refractive index.

The objective of the present invention can be solved by a (meth)acrylate compound represented by the following general formula (1).



(Wherein, R_1 to R_4 are the same or different and each represents an alkylene group, an aryl group or a halogen atom which may be branched, R_5 and R_6 are the same or different and each represents an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms which may be branched, R_7 and R_8 are the same or different and each represents a hydrogen atom or a methyl group. k_1 to k_4 are the same or different and each represents an integer of 0 to 4, n_1 and n_2 are the same or different and each represents an integer of 1 or more, p_1 and p_2 are the same or different and each represents an integer of 1 or more. When k_1 to k_4 are 2 or more, the corresponding R_1 to R_4 may be the same or different.)

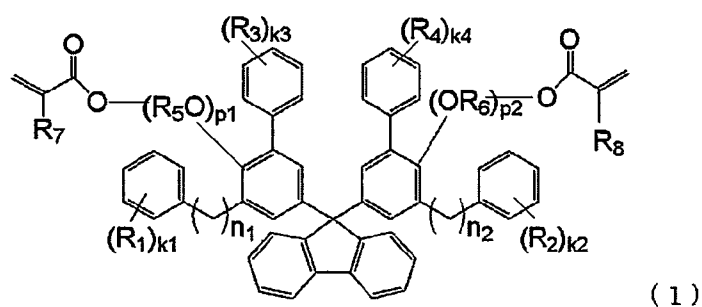
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

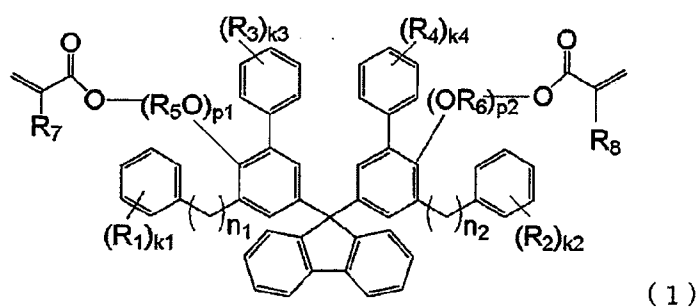
本案圖式均為於本案實施例所得到的化合物的分析圖表，不足以代表本案申請專利範圍所請發明。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種(甲基)丙烯酸酯化合物，係以下述通式(1)表示：



式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示烷基、芳基或鹵素原子；

R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基；

R_7 及 R_8 係各自相同或不同，表示氫原子或甲基；

k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數；

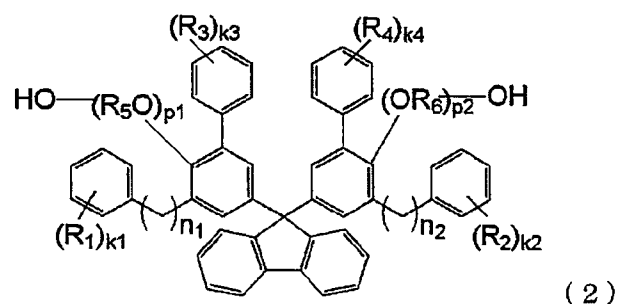
n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數；

p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數；

k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之(甲基)丙烯酸酯化合物，其中，前述通式(1)中之 n_1 及 n_2 為 1， k_1 至 k_4 為 0。

3. 一種雙醇化合物，係以下述通式(2)表示：



式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示烷基、芳

基或鹵素原子；

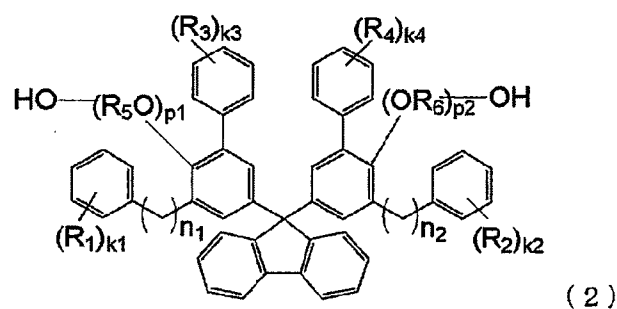
R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基；

k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數；

n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數； p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數；

k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同。

4. 一種申請專利範圍第 1 或 2 項所述之(甲基)丙烯酸酯化合物的製造方法，其包括使以下述通式(2)表示之雙醇化合物與(甲基)丙烯酸類反應之步驟；



式中， R_1 至 R_4 係各自相同或不同，表示烷基、芳基或鹵素原子；

R_5 及 R_6 係各自相同或不同，表示可具有分枝之碳數 2 至 4 的伸烷基；

k_1 至 k_4 係各自相同或不同，表示 0 至 4 的整數；

n_1 及 n_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數；

p_1 及 p_2 係各自相同或不同，表示 1 以上的整數；

k_1 至 k_4 為 2 以上時，各自對應之 R_1 至 R_4 可為相同亦可為不同。

5. 一種硬化性組成物，係含有申請專利範圍第 1 或 2 項所述之(甲基)丙烯酸酯化合物。
6. 一種硬化物，係申請專利範圍第 5 項所述之硬化性組成物的硬化物。

