



(21)申請案號：111136859

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : C07C67/62 (2006.01)

C07D307/62 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/06 日本

2021-164448

(71)申請人：日商日油股份有限公司 (日本) NOF CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：青野竜也 AONO, TATSUYA (JP)；田上安宣 TAGAMI, YASUNOBU (JP)

(74)代理人：張仲謙

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 17 頁

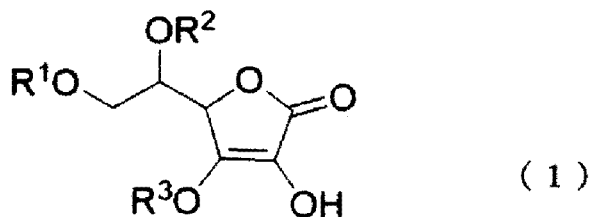
(54)名稱

碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物

(57)摘要

本發明提供一種高溫保存後的色調穩定性及高溫保存後的聚合性均優異的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。所述碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，其含有 99~99.99 質量%的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯、0.01~1 質量%的式(1)表示的抗壞血酸衍生物，

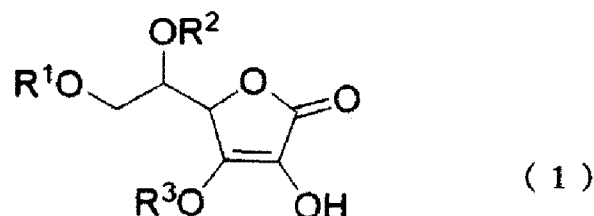
[化學式1]



式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數為 1~20 的烷基或碳原子數為 1~20 的醯基。

特徵化學式：

[化學式1]



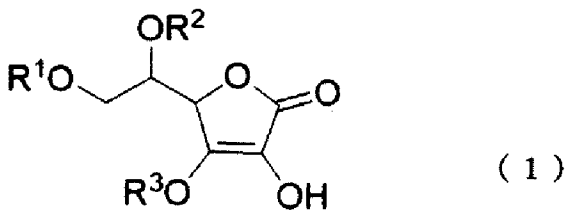
【發明摘要】

【中文發明名稱】 碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物

【中文】

本發明提供一種高溫保存後的色調穩定性及高溫保存後的聚合性均優異的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。所述碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，其含有99~99.99質量%的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯、0.01~1質量%的式(1)表示的抗壞血酸衍生物，

[化學式1]

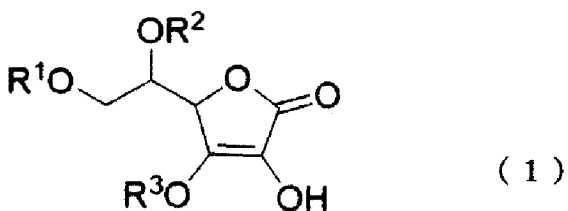


式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數為1~20的烷基或碳原子數為1~20的醯基。

【指定代表圖】 無

【特徵化學式】

[化學式1]



【發明說明書】

【中文發明名稱】 碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物

【技術領域】

【0001】 本發明涉及碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。

【先前技術】

【0002】 已知具有碳酸酯基的(甲基)丙烯酸單體具有來自碳酸酯基的高極性、高凝聚力。公開有由於向聚合物中引入該具有碳酸酯基的(甲基)丙烯酸單體而表現出耐試劑性或耐熱性、高透明性，因此可用作顯示器材料的塗層材料(專利文獻1)。

【0003】 此外，作為該單體的製備方法，已知有使環氧化合物與二氧化碳進行反應的方法，有報導指出通過該方法製備的具有碳酸酯基的(甲基)丙烯酸單體為無色透明(專利文獻2)。

【0004】 如上所述，雖然其為高透明性或密合性優異的具有碳酸酯基的(甲基)丙烯酸單體，但另一方面，這些具有碳酸酯基的單體存在高溫時改性的問題。例如在進行運輸時，在夏天等，有時根據其保存條件會超過40°C，此時該單體發生改性。具體而言，在40°C以上的高溫下保存的具有碳酸酯基的(甲基)丙烯酸單體雖然在保存前後純度不會發生大幅改變，但會產生顯著的著色。在要求透明性的塗料用途中，該著色成為調整色調時的主要阻礙因素，因此期待開發一種在保存時不易著色的具有碳酸酯基的(甲基)丙烯酸單體。此外，這些具有碳酸酯基的(甲基)丙烯酸單體在40°C以上的高溫下保存時，有時會產生使用該單體進

行聚合而形成的聚合物的分子量變小的現象，變得難以控制聚合物的分子量，從而該單體在顯示器用途等需要控制精密的分子量的用途中的有效應用受到阻礙。

【0005】對於如上所述的單體的色調劣化，添加阻聚劑或抗氧化劑是有效的。例如，有報導指出通過向(甲基)丙烯酸甘油酯中添加生育酚，提高了單體的保存穩定性(專利文獻3)。

【0006】現有技術文獻：

【0007】專利文獻：

專利文獻1：日本特開2002-287352號公報

專利文獻2：日本特表2021-506808號公報

專利文獻3：日本特表2007-509849號公報

【發明內容】

【0008】本發明要解決的技術問題：

【0009】然而，對於專利文獻3所記載的組合物，雖然確認了能夠抑制濁度，但未記載抑制高溫保存後單體的著色或抑制將單體製成聚合物時分子量的下降。

【0010】基於上述背景，尋求一種含碳酸酯基的單體，其在高溫下保存後的著色少，色調穩定性優異，且在高溫保存後聚合時可抑制聚合性的下降，並能夠控制精密的分子量。

【0011】本發明的技術問題在於提供一種高溫保存後的色調穩定性及高溫保存後的聚合性優異的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。

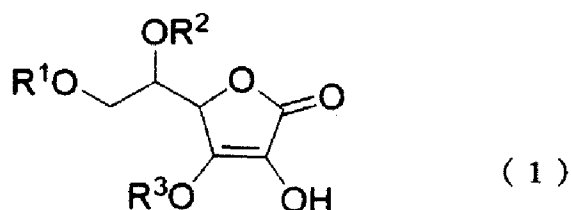
【0012】 解決技術問題的技術手段：

【0013】 本申請的發明人為了解決上述技術問題進行了研究，結果發現通過含有特定結構的抗壞血酸衍生物的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，能夠解決上述技術問題。

【0014】 即，本發明為以下的發明。

【0015】 (1) 一種碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，其含有99~99.99質量%的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯、0.01~1質量%的下述式(1)表示的抗壞血酸衍生物，

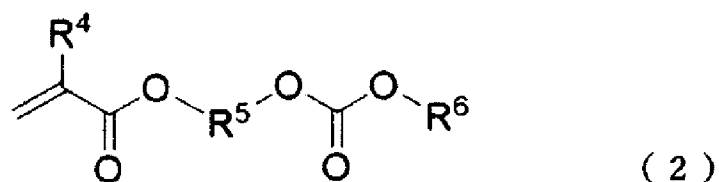
[化學式1]



【0016】 式(1)中，R¹、R²及R³各自獨立地表示氫原子、碳原子數為1~20的烷基或碳原子數為1~20的醯基。

【0017】 (2) 根據(1)的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，該碳酸酯(甲基)丙烯酸酯由下述式(2)、式(3)或式(4)表示，

[化學式2]



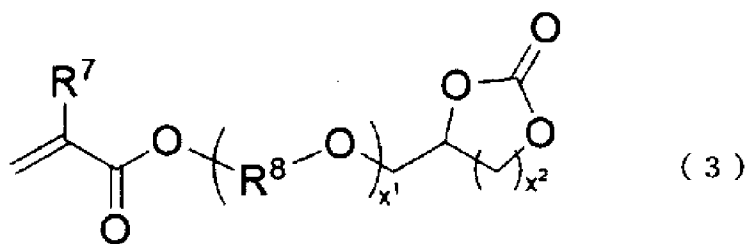
【0018】 式(2)中，

【0019】 R⁴表示氫原子或甲基，

【0020】 R⁵表示碳原子數為1~10的亞烷基，

【0021】 R⁶表示氫原子或碳原子數為1~20的烷基，

[化學式3]



【0022】 式(3)中，

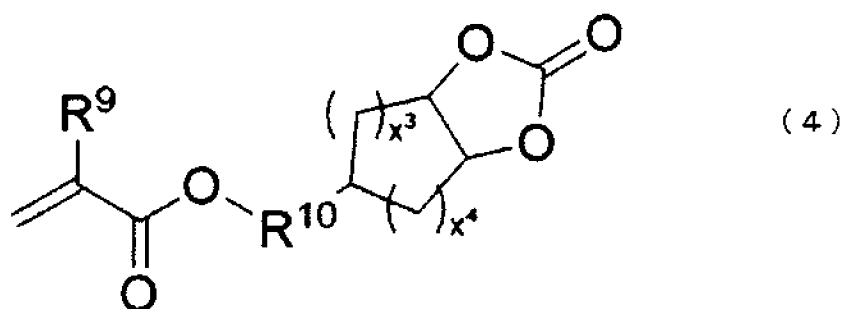
【0023】 R⁷表示氫原子或甲基，

【0024】 R⁸表示碳原子數為1~10的亞烷基，

【0025】 X¹為0或1，

【0026】 X²為0~2，

[化學式4]



【0027】 式(4)中，

【0028】 R⁹表示氫原子或甲基，

【0029】 R¹⁰表示碳原子數為1~10的亞烷基，

【0030】 X³為0~2，

【0031】 X⁴為0~1。

【0032】 發明效果：

【0033】 根據本發明，能夠提供高溫保存後的色調穩定性及高溫保存後的聚合性均優異的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。

【實施方式】

【0034】 以下，對本發明的實施方案進行說明。

【0035】 <碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)>

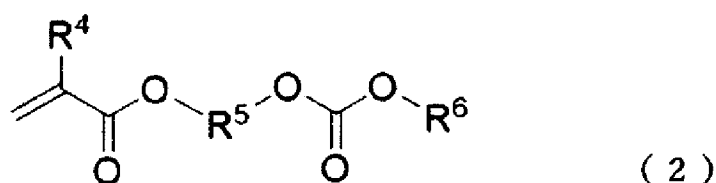
【0036】 本發明的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯為具有碳酸酯結構單元與甲基(丙烯酸酯)結構單元的單體。

【0037】 碳酸酯結構單元是指-O-(C=O)-O-的結構單元。碳酸酯結構較佳為環狀碳酸酯結構，特別佳為五元環、六元環或七元環狀的碳酸酯結構。

【0038】 在本發明中，(甲基)丙烯酸是指包括丙烯酸和甲基丙烯酸的總稱，(甲基)丙烯酸酯結構單元是指丙烯酸酯結構單元或甲基丙烯酸酯結構單元。

【0039】 在較佳的實施方案中，碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)為下述通式(2)、(3)或(4)表示的化合物。

[化學式2]



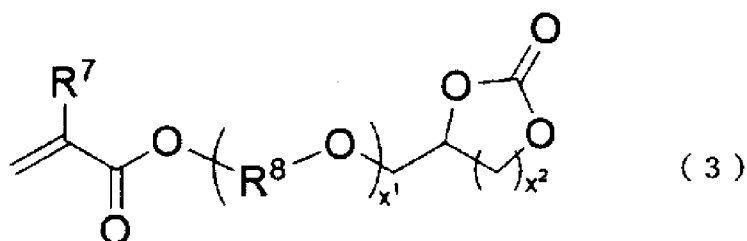
【0040】 式(2)中，R⁴表示氫原子或甲基。

【0041】 R⁵表示碳原子數為1~10的亞烷基，但該碳原子數較佳為1以上，且較佳為4以下，更較佳為2或3，進一步較佳為2。

【0042】 R^6 表示氫原子或碳原子數為1~20的烷基。 R^6 的烷基的碳原子數較佳為1以上，且較佳為10以下，更較佳為1以上且6以下，進一步較佳為1以上且4以下。

【0043】 作為式(2)表示的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)，例如可列舉出丙烯酸2-甲氧基羰基氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基羰基氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基羰基氧基丁酯、甲基丙烯酸2-乙氧基羰基氧基乙酯、甲基丙烯酸2-丁氧基羰基氧基乙酯。

[化學式3]



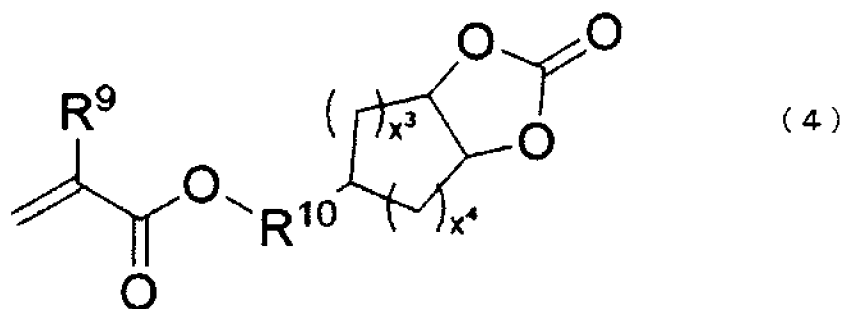
【0044】 式(3)中， R^7 表示氫原子或甲基。

【0045】 R^8 表示碳原子數為1~10的亞烷基，該碳原子數較佳為1以上，且較佳為6以下，較佳為2以上且4以下，進一步較佳為4。

【0046】 X^1 為0或1， X^2 為0~2。 X^2 較佳為1~2，更較佳為1。

【0047】 作為式(3)所表示的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)，例如可列舉出丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯、甲基丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯、丙烯酸4-[(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲氧基]丁酯。

[化學式4]



【0048】 式(4)中， R^9 表示氫原子或甲基，較佳為甲基。

【0049】 R^{10} 表示碳原子數為1~10的亞烷基，該碳原子數較佳為1以上，且較佳為4以下，較佳為1以上且3以下，進一步較佳為1。

【0050】 X^3 為0~2，較佳為1~2，更較佳為2。 X^4 為0~1，較佳為1。

【0051】 作為式(4)表示的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)，例如可列舉出甲基丙烯酸(六氫-2-氧代-1,3-苯並二氧戊環-5-基)甲酯。

【0052】 在這些成分中，環狀碳酸酯較佳為具有與胺等的反應性的甲基丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯、甲基丙烯酸(六氫-2-氧代-1,3-苯並二氧戊環-5-基)甲酯。在這些成分中，特別佳為甲基丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯。

【0053】 碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)可以單獨使用一種，也可以同時使用兩種以上。

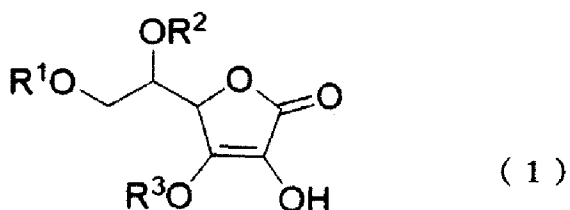
【0054】 在使碳酸酯(甲基)丙烯酸酯與式(1)表示的抗壞血酸衍生物的總量為100質量%時，碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的含有比例為99~99.99質量%。通過使其在該範圍內，能夠得到色調穩定性或聚合穩定性良好的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。

【0055】從上述角度出發，碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的量較佳為99.5質量%以上。此外，碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的量為99.99質量%以下，特別佳為99.95質量%以下。

【0056】<式(1)表示的抗壞血酸衍生物>

【0057】本發明中使用的抗壞血酸衍生物為下述式(1)表示的化合物。

[化學式1]



【0058】式(1)中，R¹、R²及R³各自獨立地表示氫原子、碳原子數為1~20的烷基或碳原子數為1~20的醯基。

【0059】其中，R¹較佳為氫原子、碳原子數為12~20的烷基或醯基，更較佳為氫原子或碳原子數為12~20的醯基，進一步較佳為碳原子數為12~18的醯基。

【0060】R²較佳為氫原子、碳原子數為1~4的烷基或醯基，更較佳為氫原子或碳原子數為1~4的醯基，進一步較佳為氫原子。

【0061】R³較佳為氫原子、碳原子數為1~4的烷基或醯基，更較佳為氫原子或碳原子數為1~4的烷基，進一步較佳為氫原子。

【0062】這些烷基、醯基可以為直鏈，也可以為支鏈，較佳為直鏈。

【0063】作為式(1)表示的抗壞血酸衍生物，例如可列舉出L-抗壞血酸、3-O-乙基-L-抗壞血酸、6-O-棕櫚醯-L-抗壞血酸等，從色調穩定性、相容性的角度出發，特別佳為6-O-棕櫚醯-L-抗壞血酸。

【0064】 式(1)表示的抗壞血酸衍生物可以單獨使用一種，也可以同時使用兩種以上。

【0065】 由於使碳酸酯(甲基)丙烯酸酯與式(1)表示的抗壞血酸衍生物的總量為100質量%，因此式(1)表示的抗壞血酸衍生物的含有比率為碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的含有比率的剩餘部分。

【0066】 <阻聚劑>

【0067】 可以根據需要向本發明的組合物中添加阻聚劑。相對於100質量份的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯，阻聚劑的摻合比率較佳為0.001~0.1質量份，更較佳為0.001~0.01質量份。

【0068】 實施例：

【0069】 以下，列舉實施例及比較例，進一步對本發明進行具體說明。

【0070】 (實施例1~11、比較例1~6)

【0071】 根據表3、表4、表5中所示的摻合比率(質量%單位)，混合表1中示出的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(成分(A))、表2中示出的式(1)的抗壞血酸衍生物(成分(B))、比較用防著色劑成分(成分(B'))，得到各組合物。

【0072】 (60°C保存後的色調穩定性的評價)

【0073】 稱量150g的以表3、表4、表5中記載的方式製備的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，於60°C加熱3小時。使用NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.製造的OME-2000測定各碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物的Hazen單位色度(APHA)。根據所得到的值，按照下述方式進行評價。

“◎”：小於 100

“○”：100 以上且小於 200

“△”：200 以上且小於 300

“x”：300 以上

[表1]

成分(A)(碳酸酯(甲基)丙烯酸酯)		式(2)			式(3)				式(4)			
		R4	R5	R6	R7	R8	X1	X2	R9	R10	X3	X4
A1	丙烯酸 2-甲氧基羰基氧基乙酯	H	C2H4	CH3								
A2	甲基丙烯酸 2-甲氧基羰基氧基乙酯	CH3	C2H4	CH3								
A3	甲基丙烯酸 2-丁氧基羰基氧基乙酯	CH3	C2H4	C4H9								
A4	丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯				H		0	1				
A5	甲基丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯				CH3		0	1				
A6	丙烯酸 4-[(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲氧基]丁酯				H	C4H9	1	1				
A7	甲基丙烯酸(六氫-2-氧代-1,3-苯並二氧戊環-5-基)甲酯								CH3	CH2	2	1

[表2]

成分(B) (式(1)的抗壞血酸衍生物)		式(1)		
		R1	R2	R3
B1	L-抗壞血酸	H	H	H
B2	6-O-棕櫚醯-L-抗壞血酸	C15H31C(O)	H	H
B3	3-O-乙基-L-抗壞血酸	H	H	C2H5

[表3]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
組成	成分 (A)	A1				
		A2				
		A3				

		A4					
		A5	99.9	99.9	99.99	99.9	99.9
		A6					
		A7					
	成分 (B)	L-抗壞血酸	0.1				0.05
		6-O-棕櫚醯-L-抗壞血酸		0.1	0.01		0.05
		3-O-乙基-L-抗壞血酸				0.1	
		總量	100	100	100	100	100
評價	60°C保存後的色調穩定性		○(120)	◎(80)	○(100)	○(110)	○(100)

[表4]

			實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
組成	成分 (A)	A1	99.9					
		A2		99.9				
		A3			99.9			
		A4				99.9		
		A5						
		A6					99.9	
		A7						99.9
	成分 (B)	L-抗壞血酸						
		6-O-棕櫚醯-L-抗壞血酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		3-O-乙基-L-抗壞血酸						
		總量	100	100	100	100	100	100
評價	60°C保存後的色調穩定性		◎(90)	◎(90)	◎(90)	◎(80)	◎(90)	◎(90)

[表5]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
組成	成分 (A)	A1						
		A2						
		A3						
		A4						
		A5	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		A6						
		A7						
	比較用 防着色 劑 (B')	四-2-己基癸酸抗壞 血酸		0.1				
		4-甲氧基苯酚			0.1			
		對氫醌				0.1		
		二丁基羥基甲苯					0.1	
		生育酚						0.1
總量		100	100	100	100	100	100	
評價	60°C保存後的色調穩定性	×(>500)	×(>500)	×(>500)	△(250)	×(>500)	×(>500)	

【0074】 由表3、表4所示的結果可知，本發明的實施例1~11均得到了色調性優異的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。特別是在使用甲基丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯為碳酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)、使用6-O-棕櫚醯-L-抗壞血酸為式(1)的抗壞血酸衍生物(B)時，得到了良好的結果。

【0075】 另一方面，在比較例1~6中，由於未添加式(1)的抗壞血酸衍生物(B)，作為其代替而添加了比較用防着色劑(B')，因此碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物的高溫保存後的色調劣化。

【0076】 (40°C保存後的聚合性的評價)

【0077】 如表6中記載所示，稱量200g的實施例2及比較例1的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，於40°C加熱一周。

【0078】 按照以下方式使加熱前或加熱後的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物聚合。向安裝有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴定漏斗及氮氣導入管的1L可分離式燒瓶中加入180.0g的二甲基甲醯胺，對燒瓶內進行氮氣置換，使其成為氮氣氣氛。分別製備混合有120.0g的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物與60.0g的二甲基甲醯胺的單體溶液、和混合有2.2g的過氧化新癸酸叔丁酯與40.0g的二甲基甲醯胺的聚合引發劑溶液。將反應容器內升溫至75°C，以兩小時分別同時滴加單體溶液及聚合引發劑溶液，然後於75°C反應3小時。冷卻至室溫，得到400.0g的聚合溶液。

【0079】 通過以下的條件利用凝膠滲透色譜法(GPC)求出各聚合物的重均分子量(Mw)。

【0080】 按照以下的方式定義Mw變化率，根據Mw變化率評價高溫保存後的聚合性。

“◎”：0%以上且小於5%

“○”：5%以上且小於10%

“×”：10%以上

【0081】 Mw 變化率 = (由加熱前的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物得到的聚合物的Mw - 由加熱後的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物得到的聚合物的Mw) ÷ 由加熱前的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物得到的聚合物的Mw × 100

【0082】 裝置：TOSOH CORPORATION製造，HLC-8320

【0083】 色譜柱：Shodex製造，SB-805 HQ

【0084】 標準物質：聚苯乙烯

【0085】 洗脫液：DMF(二甲基甲醯胺)

【0086】 流量：1.0ml/min

【0087】 色譜柱溫度：40°C

【0088】 檢測器：RI(示差折光率檢測器)

[表6]

		實施例 2	比較例 1
40°C保存後的 聚合性	Mw(保存前)	200,000	199,000
	Mw(保存後)	196,000	149,000
	Mw 變化率	◎ (2)	× (25)

【0089】 由表6所示的結果可知，在本發明的實施例2中得到了高溫保存後的聚合性優異的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物。

【0090】 另一方面，在比較例1中，未添加式(1)的抗壞血酸衍生物(成分(B))，作為其代替而添加了比較用防著色劑(成分(B'))。其結果，與由保存前的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物得到的聚合物的Mw相比，由高溫保存後的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物得到的聚合物的Mw變小。

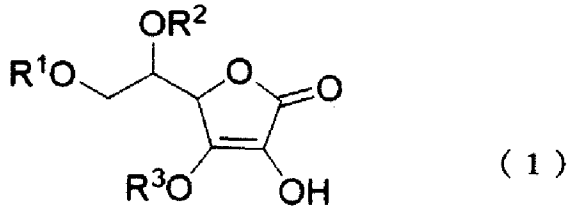
【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，其含有 99~99.99 質量%的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯與 0.01~1 質量%的下述式(1)表示的抗壞血酸衍生物，

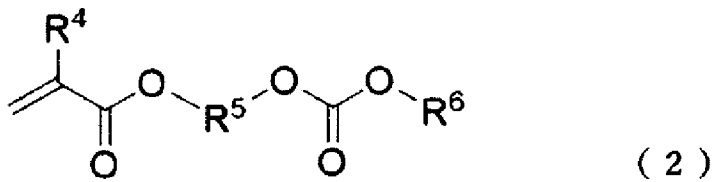
[化學式 1]



式(1)中，R¹、R²及R³各自獨立地表示氫原子、碳原子數為 1~20 的烷基或碳原子數為 1~20 的醯基。

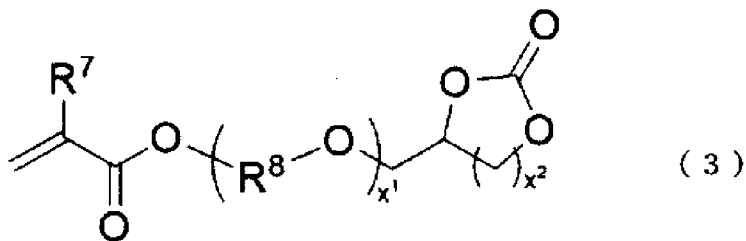
【請求項2】 根據請求項 1 該的碳酸酯(甲基)丙烯酸酯組合物，其中該碳酸酯(甲基)丙烯酸酯由下述式(2)、式(3)或式(4)表示，

[化學式 2]



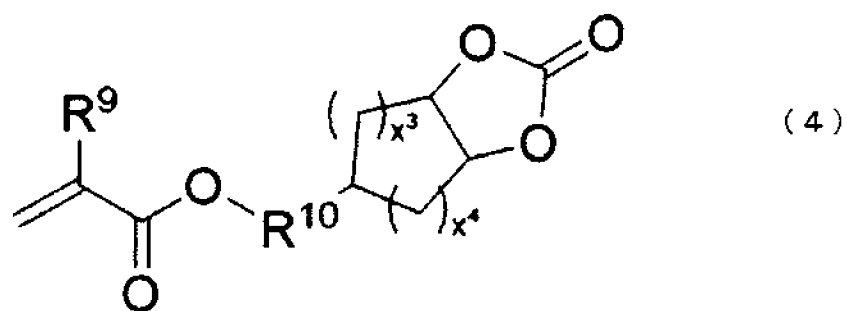
式(2)中，R⁴表示氫原子或甲基，
R⁵表示碳原子數為 1~10 的亞烷基，
R⁶表示氫原子或碳原子數為 1~20 的烷基，

[化學式 3]



式(3)中，R⁷表示氫原子或甲基，
R⁸表示碳原子數為 1~10 的亞烷基，
X¹為 0 或 1，
X²為 0~2，

[化學式 4]



式(4)中，

R⁹表示氫原子或甲基，R¹⁰表示碳原子數為 1~10 的亞烷基，X³為 0~2，X⁴為 0~1。