



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I523839 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：103110405

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07C67/12 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

B01J23/02 (2006.01)

B01J27/232 (2006.01)

C07F9/141 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/22 日本

2013-060459

2013/04/05 日本

2013-079070

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司(日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大場芙美 OBA, FUMI (JP)；村田直志 MURATA, NAOSHI (JP)；森浩幸 MORI, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

JP 2000-191590A

JP 2007-503502A

JP 2010-126502A

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 47 頁

(54)名稱

(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法、(甲基)丙烯酸芳基酯組成物以及(甲基)丙烯酸芳基酯的保存方法

FABRICATING METHOD OF (METH)ACRYLARYLESTER, (METH)ACRYLARYLESTER
COMPOSITION AND PRESERVING METHOD OF (METH)ACRYLARYLESTER

(57)摘要

本發明提供一種低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法是使特定的含羥基芳香族化合物、及(甲基)丙烯酸酐，於受阻酚以及特定的亞磷酸酯的存在下進行反應而製造(甲基)丙烯酸芳基酯的方法。

This invention provides a (meth)acrylarylester with low coloring. A fabricating method of the (meth)acrylarylester of this invention is reacting a specific aromatic compound containing a hydroxyl group with a (meth)acrylic anhydride in the presence of a hindered phenol and a specific phosphite to fabricate the (meth)acrylarylester.

指定代表圖：

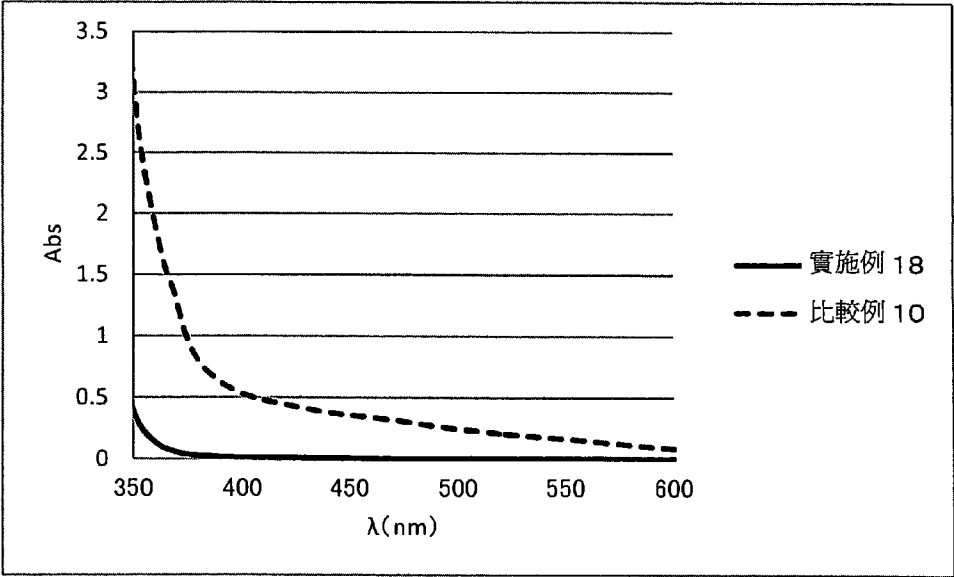


圖 1

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：103110405

※ 申請日：103.03.20

※ IPC 分類：

103年7月17日	修正 劃線	頁(本)
-----------	----------	------

修正日期：103 年 7 月 17 日

C07C67/12	2006.01
6P54	2006.01
B01J23/02	2006.01
27/232	2006.01
C07F1/41	2006.01

【發明名稱】(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法、(甲基)丙烯酸芳基酯組成物以及(甲基)丙烯酸芳基酯的保存方法

FABRICATING METHOD OF
(METH)ACRYLARYLESTER, (METH)ACRYLARYLESTER
COMPOSITION AND PRESERVING METHOD OF
(METH)ACRYLARYLESTER

【中文】

本發明提供一種低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法是使特定的含羥基芳香族化合物、及(甲基)丙烯酸酐，於受阻酚以及特定的亞磷酸酯的存在下進行反應而製造(甲基)丙烯酸芳基酯的方法。

【英文】

This invention provides a (meth)acrylarylester with low coloring. A fabricating method of the (meth)acrylarylester of this invention is reacting a specific aromatic compound containing a hydroxyl group with a (meth)acrylic anhydride in the presence of a hindered phenol and a specific phosphite to fabricate the (meth)acrylarylester.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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】(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法、(甲基)丙烯酸芳基酯組成物以及(甲基)丙烯酸芳基酯的保存方法

FABRICATING METHOD OF
(METH)ACRYLARYLESTER, (METH)ACRYLARYLESTER
COMPOSITION AND PRESERVING METHOD OF
(METH)ACRYLARYLESTER

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法。

【先前技術】

【0002】 通常，(甲基)丙烯酸芳基酯有效利用芳基所具有的高折射率性、低吸濕性、耐熱性等，可用於塑膠、塗料、黏著劑、紙加工處理劑、纖維油劑、潤滑油添加劑、建築用密封劑、墨水等多方面的用途。以高產率獲得(甲基)丙烯酸芳基酯的方法已知使(甲基)丙烯酸酐與含羥基芳香族化合物進行反應的方法(專利文獻 1、專利文獻 2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2010-126502 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 5-140035 號公報

【發明內容】

【0004】 然而，(甲基)丙烯酸芳基酯的製造中，存在反應液的著色大，製品中亦殘存著色的課題。專利文獻 1 及專利文獻 2 中記

為第.103110405 號中文說明書無劃線修正頁

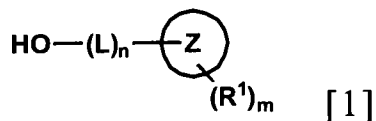
載的方法中，無法充分減少著色，期望進一步的改良。

【0005】 本發明的目的在於提供一種低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。

【0006】 本發明為以下的(1)～(15)。

(1) 一種(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其是使下述式[1]所表示的含羥基芳香族化合物

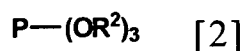
[化 1]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示二價連結基；R¹ 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下，R¹ 彼此可相同，亦可不同)

與(甲基)丙烯酸酐，於受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯

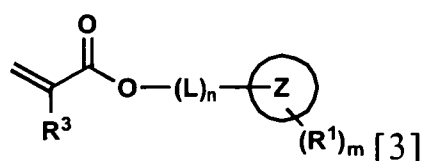
[化 2]



(式中， R^2 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基； R^2 彼此可相同，亦可不同)

的存在下進行反應來製造下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，

[化 3]



(式中，環 Z、L、 R^1 、n 及 m 與上述式[1]含義相同； R^3 表示氫原子或者甲基)。

(2) 如(1)所述的方法，其中於觸媒的存在下進行反應，反應 1 小時後以氣相層析法 (gas chromatography, GC) 所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率(%) (含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$) 為 13%以下。

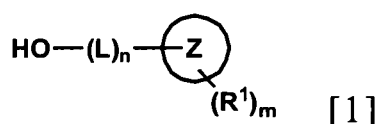
(3) 如(2)所述的方法，其中觸媒為金屬氧化物以及碳酸鹽的至少一者。

(4) 如(2)所述的方法，其中觸媒為金屬氧化物，反應溫度為 80℃，以反應 1 小時後以氣相層析法 (GC) 所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率(%) (含羥基

芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$) 成爲 13%以下的方式，
相對於含羥基芳香族化合物而存在 0.006 當量以上的金屬氧化物。

(5) 一種(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其使下述式[1]所
表示的含羥基芳香族化合物

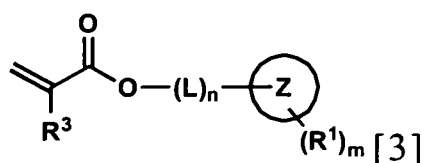
[化 4]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示二價連結基； R^1 表示直
鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、
烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、
三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n
表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 爲 2 以上的情況
下， R^1 彼此可相同，亦可不同)、

與(甲基)丙烯酸酐，於觸媒的存在下進行反應來製造下述式[3]
所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，

[化 5]



(式中，環 Z、L、 R^1 、n 及 m 與上述式[1]含義相同； R^3 表示

氫原子或者甲基)，並且

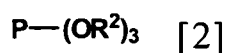
反應 1 小時後以氣相層析法（GC）所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率（%）（含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$ ）為 13%以下。

（6）如（5）所述的方法，其中觸媒為金屬氧化物以及碳酸鹽的至少一者。

（7）如（5）所述的方法，其中觸媒為金屬氧化物，反應溫度為 80℃，以反應 1 小時後以氣相層析法（GC）所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率（%）（含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$ ）成為 13%以下的方式，相對於含羥基芳香族化合物而存在 0.006 當量以上的金屬氧化物。

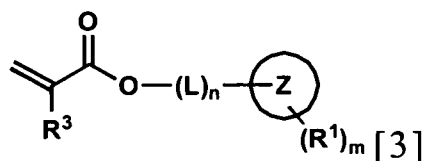
（8）一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其相對於下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，而包含分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯，

[化 6]



（式中， R^2 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基； R^2 彼此可相同，亦可不同），

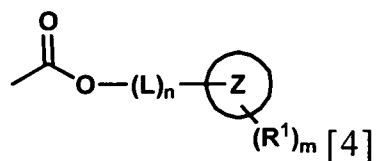
[化 7]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同； R^3 表示氫原子或者甲基)。

(9) 一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其包含下述式[4]所表示的乙酸芳基酯

[化 8]

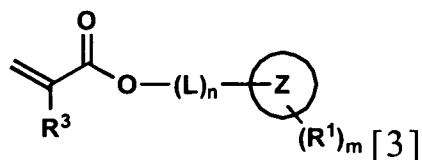


(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n

表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同）、及

下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯

[化 9]

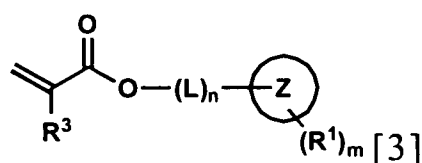


(式中，環 Z 、 L 、 R^1 、 n 及 m 與上述式[4]含義相同； R^3 表示氫原子或者甲基)，並且

以氣相層析法（GC）所得的乙酸芳基酯與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率（%）（乙酸芳基酯/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$ ）為 0.01%～10%。

(10) 一種(甲基)丙烯酸芳基酯的保存方法，其相對於下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，

[化 10]

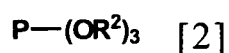


(式中，環 Z 表示芳香族烴； L 表示二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、

烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子； n 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同； R^3 表示氫原子或者甲基），

而包含分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯

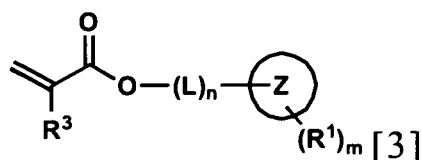
[化 11]



（式中， R^2 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基； R^2 彼此可相同，亦可不同）。

（11）一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其包含下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，並且該組成物的甲苯溶液於波長 417 nm 下的吸光度為 0.4 以下，

[化 12]

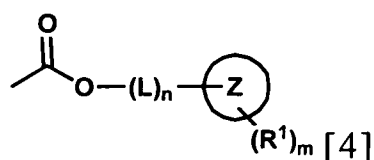


（式中，環 Z 表示芳香族烴； L 表示二價連結基； R^1 表示直

鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、
 烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、
 三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子； n
 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況
 下， R^1 彼此可相同，亦可不同； R^3 表示氫原子或者甲基）。

(12) 如 (11) 所述的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其更包含
 下述式[4]所表示的乙酸芳基酯，

[化 13]



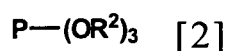
(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示二價連結基； R^1 表示直
 鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、
 烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、
 三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子； n
 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況
 下， R^1 彼此可相同，亦可不同)，並且

以氣相層析法 (GC) 所得的乙酸芳基酯與(甲基)丙烯酸芳基
 酯的面積值的比率 (%) (乙酸芳基酯/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$)
 為 0.01%~10%。

(13) 如 (12) 所述的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其中相對

於(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，而更包含分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯，

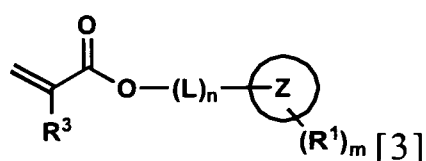
[化 14]



(式中， R^2 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基； R^2 彼此可相同，亦可不同)。

(14) 一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其包含下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，並且總含氮量為 13000 ppm 以下，

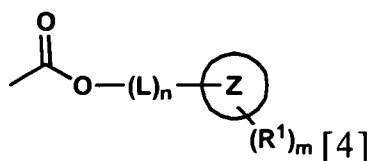
[化 15]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同； R^3 表示氫原子或者甲基)。

(15) 如(14)所述的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其更包含下述式[4]所表示的乙酸芳基酯，

[化 16]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示二價連結基；R¹ 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下，R¹ 彼此可相同，亦可不同)，並且

以氣相層析法 (GC) 所得的乙酸芳基酯與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率 (%) (乙酸芳基酯/(甲基)丙烯酸芳基酯×100) 為 0.01%~10%。

[發明的效果]

【0007】 依據本發明，可提供低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 是表示實施例 18 以及比較例 10 中的(甲基)丙烯酸芳基酯的甲苯溶液的吸光度的圖表。

【實施方式】

【0009】 本發明者等人進行了積極研究，結果發現，可藉由使式[1]所表示的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸酐於特定的抗氧化劑及/或觸媒的存在下進行反應，來製造低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。另外發現，包含特定的抗氧化劑或乙酸芳基酯的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物的保存穩定性優異，且為低著色。

【0010】 本說明書中，將丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯合併記載為(甲基)丙烯酸酯。將丙烯酸酐以及甲基丙烯酸酐合併記載為(甲基)丙烯酸酐。另外，(甲基)丙烯酸酐亦表示為無水(甲基)丙烯酸。

【0011】 [(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法]

【0012】 本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法中，使上述式[1]所表示的含羥基芳香族化合物、與(甲基)丙烯酸酐進行反應。

【0013】 本發明中使用的含羥基芳香族化合物是由上述式[1]所表示。此處，環 Z 表示芳香族烴。芳香族烴例如可列舉：苯 (benzene)、萘 (naphthalene)、薏 (azulene)、蔥 (anthracene)、菲 (phenanthrene)、芘 (pyrene)、蒽 (chrysene) 等。該些中，就價格低且在工業上容易利用的觀點而言，芳香族烴較佳為苯、萘。另外，就高折射率性、低吸濕性、耐熱性等亦優異的觀點而言，芳香族烴更佳為萘。

【0014】 L 所表示的二價連結基可列舉可具有取代基或雜鍵的二價連結基。該二價連結基例如可列舉直鏈、分支或環狀的伸烷基、伸烯基、伸炔基等。具體而言，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、

伸丁基、伸異丙基、伸環己基等以及該些基團的組合。

【0015】 具有雜鍵的二價連結基可列舉：醚鍵、酯鍵、硫醚鍵、硫酯鍵、磺醯基鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵、磺醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、硫脲鍵以及具有該些鍵的二價伸烷基等。此外，雜鍵可位於二價連結基的內部，亦可位於端部。另外，雜鍵可於二價連結基內存在一個，亦可存在多個。另外，二價連結基可包含雜鍵。 n 為 0 或 1 的整數。此外， L 可包含共用的二價連結基重複的結構。該情況下，就保持(甲基)丙烯酸芳基酯的高折射率性、低吸濕性、耐熱性等特性的觀點而言，上述重複的數量較佳為 2~20，更佳為 2~10，尤佳為 2~5。

【0016】 取代基 R^1 例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基等直鏈或分支的烷基；環戊基、環己基等環烷基；苯基、4-甲基苯基等烷基苯基、二甲基苯基、萘基等芳基；苄基、苄乙基等芳烷基；羧基；甲氧基羰基等烷氧基羰基；乙醯基等烷基羰基；烯基羰基；苯基羰基等芳基羰基；三氟甲基等鹵化烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基等烷氧基；苯基氧基、2-甲基苯基氧基等芳基氧基；三甲基矽烷基等三烷基矽烷基；氰基；硝基；二乙基胺基等二烷基胺基；磺酸基；氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子等。於式[1]中 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同。環 Z 中的 R^1 的取代位置並無特別限定。若 m 為 0 以上的整數，則可根據環 Z 的環數來適當選擇，並無特別限定。例如於環 Z 為萘環的

情況下，就原料的獲取容易性的觀點而言， m 較佳為 0~4，更佳為 0~2，尤佳為 0 或 1。

【0017】 上述式[1]所表示的含羥基芳香族化合物例如可列舉：2-萘酚、1-萘酚、2-甲基-1-萘酚、3-氟-2-萘酚、4-苯基-1-萘酚、4-羥基萘-1-羧酸甲酯、4-羥基-1-萘基甲基酮、4-甲氧基-1-萘酚、4-苯氧基-1-萘酚、1-硝基-2-萘酚、4-二甲基胺基-1-萘酚、2-萘甲醇、苯酚、鄰甲酚、2,4-二甲基苯酚、2-氟苯酚、4-苯基苯酚、4-羥基苯基甲基酮、4-甲氧基苯酚、4-苯氧基苯酚、4-氟基苯酚、9-羥基甲基蒽、1-芘甲醇等。該些化合物可使用一種，亦可將兩種以上併用。

【0018】 (甲基)丙烯酸酐可使用市售品，亦可使用另外合成的化合物。本發明中使用的(甲基)丙烯酸酐的使用量並無特別限定。然而，就以良好的產率獲得(甲基)丙烯酸芳基酯的觀點而言，相對於上述含羥基芳香族化合物的羥基 1 莫耳，(甲基)丙烯酸酐的使用量較佳為 0.5 莫耳以上，更佳為 0.7 莫耳以上，尤佳為 0.9 莫耳以上。另外，就防止源自(甲基)丙烯酸酐的聚合的觀點而言，相對於上述含羥基芳香族化合物的羥基 1 莫耳，(甲基)丙烯酸酐的使用量較佳為 2 莫耳以下，更佳為 1.8 莫耳以下，尤佳為 1.5 莫耳以下。

【0019】 本發明中，可藉由在受阻酚以及式[2]所表示的亞磷酸酯的存在下進行反應，來製造低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。受阻酚具有對藉由含羥基芳香族化合物的氧化而生成的過氧自由基進行補充的效果。另外，式[2]所表示的亞磷酸酯具有將藉由受阻酚的

作用而生成的氫過氧化物進行分解的效果。尤其，本發明中，藉由將兩者併用而獲得抑制作為著色原因物質的醌結構物質等生成的效果，因此獲得低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。

【0020】 本發明中，所謂受阻酚，是指於酚性羥基的 2 個鄰位具有氫原子及甲基以外的大體積取代基的受阻酚。大體積取代基例如可列舉：甲基以外的烷基、烯基、炔基、芳基、雜環式基、烷氧基、芳基氧基、取代胺基、硫代烷基、硫代苯基等。受阻酚例如可列舉：2,6-二-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,4,6-三-第三丁基苯酚、4,4'-亞甲基雙(2,6-二-第三丁基苯酚)、2,6-二-第三丁基-4-(十八烷氧基羰基乙基)苯酚、1,3,5-二甲基-2,4,6-三(3,5-第三丁基-4-羥基苄基)苯等。該些受阻酚可使用 1 種，亦可將 2 種以上併用。

【0021】 上述式[2]所表示的亞磷酸酯的取代基 R^2 可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、2-乙基己基、癸基、月桂基、油基等直鏈或分支的烷基；環戊基、環己基等環烷基；苯基、4-甲基苯基等烷基苯基、二甲基苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；羧基；甲氧基羰基等烷氧基羰基；乙醯基等烷基羰基；烯基羰基；苯基羰基等芳基羰基；三氟甲基等鹵化烷基等。 R^2 彼此可相同，亦可不同。另外， R^2 可具有取代基或雜鍵。雜鍵可列舉：醚鍵、酯鍵、磷酸酯鍵、亞磷酸酯鍵、膦酸酯鍵、硫醚鍵、硫酯鍵、磺醯基鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵、磺醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、硫脲鍵。此外，雜鍵可位於取

代基 R^2 的內部，亦可位於端部。另外，雜鍵可於取代基 R^2 內存在一個，亦可存在多個。另外，2 個式[2]所表示的亞磷酸酯經由 R^2 而相互鍵結的二亞磷酸酯亦包含於本發明中的式[2]所表示的亞磷酸酯中。上述式[2]所表示的亞磷酸酯例如可列舉：亞磷酸三乙酯、亞磷酸三癸酯、亞磷酸三油酯、亞磷酸三苯酯、亞磷酸三甲苯酯、亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯、亞磷酸二苯基單癸基酯、四苯基二丙二醇二亞磷酸酯、雙(癸基)季戊四醇二亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯等。該些亞磷酸酯可使用 1 種，亦可將 2 種以上併用。

【0022】 本發明中，就可發揮充分的效果的觀點而言，相對於上述含羥基芳香族化合物 100 質量份，受阻酚的使用量較佳為 0.005 質量份以上，更佳為 0.01 質量份以上。另外，就不會對聚合物物性造成影響的觀點而言，相對於上述含羥基芳香族化合物 100 質量份，受阻酚的使用量較佳為 0.5 質量份以下，更佳為 0.3 質量份以下。

【0023】 就可發揮充分的效果的觀點而言，相對於上述含羥基芳香族化合物 100 質量份，上述式[2]所表示的亞磷酸酯的使用量較佳為 0.005 質量份以上，更佳為 0.01 質量份以上。另外，就對聚合物物性不會造成影響的觀點而言，相對於上述含羥基芳香族化合物 100 質量份，上述式[2]所表示的亞磷酸酯的使用量較佳為 0.5 質量份以下，更佳為 0.3 質量份以下。

【0024】 就獲得大的著色抑制效果的觀點而言，受阻酚與式[2]

為第 103110405 號中文說明書無劃線修正頁

所表示的亞磷酸酯的質量比例較佳為受阻酚：式[2]所表示的亞磷酸酯=10：90～90：10，更佳為 25：75～75：25，尤佳為 40：60～60：40。

【0025】 本發明中，藉由在觸媒的存在下進行酯化反應，將反應 1 小時後以氣相層析法（GC）所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率（%）（含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯×100）設為 13%以下，可抑制含羥基芳香族化合物的氧化，因此可製造低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。即，較佳為於反應中使用上述比率成為 13%以下的觸媒。該比率更佳為 10%以下，尤佳為 8%以下，特佳為 5%以下。此外，該比率較佳為低，亦可為 0%。另外，反應開始時間是將反應器的內溫達到規定的反應溫度的時刻作為開始時間。

【0026】 可滿足上述比率的範圍的觸媒例如可列舉：金屬化合物、酸觸媒、鹼觸媒、不均勻系觸媒等。上述金屬化合物可列舉：金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬氯化物、金屬碳酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬磷酸鹽、金屬硼酸鹽等金屬無機酸鹽，金屬羧酸鹽、金屬磺酸鹽等金屬有機酸鹽，金屬乙醯丙酮酸鹽以及金屬環戊二烯基錯合物等金屬錯鹽。上述酸觸媒可列舉：硫酸、硝酸、磷酸、硼酸、鹽酸、雜多酸等無機酸；甲磺酸、對甲苯磺酸及樟腦磺酸等有機酸。上述鹼觸媒可列舉：吡啶、4-(二甲基胺基)吡啶、三乙胺等有機鹼。上述不均勻系觸媒可列舉：鹼性離子交換樹脂、酸性離子交換樹脂等離子交換樹脂，將活性成分固定

為第 103110405 號中文說明書無劃線修正頁

於二氧化矽或氧化鋁、氧化鈦等載體上的觸媒。該些觸媒可單獨使用，亦可將 2 種以上併用。就可容易滿足上述比率的範圍、且操作性高的觀點而言，觸媒較佳為金屬氧化物以及碳酸鹽的至少一者。其中，就獲取容易性的觀點而言，觸媒較佳為包含鹼金屬或者鹼土類金屬的金屬氧化物或者碳酸鹽。包含鹼金屬或者鹼土類金屬的金屬氧化物可列舉：氧化鋰、氧化鈉、氧化鉀、氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇等。包含鹼金屬或者鹼土類金屬的碳酸鹽可列舉碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇等。進而，就可以更少的量來製造低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯，可抑制成本的增大或對反應後的處理步驟的負荷增大、副反應進行等的觀點而言，觸媒較佳為氧化鎂。

【0027】 於使用金屬氧化物作為觸媒，且反應溫度為 80℃ 的情況下，較佳為以上述比率成為 13% 以下的方式，相對於含羥基芳香族化合物而存在 0.006 當量以上的金屬氧化物，更佳為存在 0.0065 當量以上。另一方面，就抑制副反應或對反應後的處理步驟的負荷的觀點而言，較佳為相對於含羥基芳香族化合物而存在 1 當量以下的金屬氧化物，更佳為存在 0.5 當量以下。

【0028】 本發明中的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法中，系統中所存在的受阻酚亦發揮聚合抑制劑的作用，但為了進一步抑制聚合反應，亦可進而存在受阻酚以外的聚合抑制劑。該聚合抑制劑並無特別限定，例如可列舉：對苯二酚單甲醚、對苯二酚、4-羥

基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基、酚噻嗪、銅鹽等。該些聚合抑制劑可使用 1 種，亦可將 2 種以上併用。相對於上述含羥基芳香族化合物 100 質量份，該聚合抑制劑的使用量較佳為 0.005 質量份以上，更佳為 0.01 質量份以上。另外，相對於上述含羥基芳香族化合物 100 質量份，該聚合抑制劑的使用量較佳為 0.5 質量份以下，更佳為 0.3 質量份以下。

【0029】 就縮短反應時間的觀點而言，酯化反應中的反應溫度較佳為 25℃ 以上，更佳為 40℃ 以上，尤佳為 60℃ 以上，特佳為 70℃ 以上。另外，就抑制聚合反應等副反應的觀點而言，反應溫度較佳為 150℃ 以下，更佳為 110℃ 以下，尤佳為 100℃ 以下，特佳為 90℃ 以下。進行酯化反應時的反應壓力並無特別限制，可於減壓、常壓、加壓的任一種壓力下實施。

【0030】 酯化反應中的反應時間可根據反應條件來適當選擇，例如可設為 0.5 小時～20 小時。

【0031】 本發明的製造方法中，並不特別需要使用反應溶劑。然而，於上述含羥基芳香族化合物在(甲基)丙烯酸酐或經時生成的(甲基)丙烯酸中的溶解性低的情況、反應系統的黏度高的情況、欲防止聚合反應的情況下等，可適當使用反應溶劑。反應溶劑可使用不含活性氫的溶劑。該溶劑例如可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；己烷、庚烷、辛烷、環己烷等烴系溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、乙腈等極性溶劑；二乙醚、二異丙醚、第三丁基甲醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；氯仿、二氯甲烷等鹵素

系溶劑等。該些溶劑可單一使用，亦可混合使用。另外，其使用量只要適當決定即可。

【0032】 就防止(甲基)丙烯酸芳基酯與(甲基)丙烯酸酐的聚合的觀點而言，較佳為於空氣環境下進行反應。尤其於使用金屬氧化物作為觸媒的情況下，於在空氣環境下進行反應的情況下亦可獲得充分的低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯。

【0033】 關於本發明的酯化反應結束後的反應液的純化方法，可考慮到產物的物性、原料、觸媒的種類及量、溶劑的有無等，而將鹼水洗等水洗、蒸餾、晶析、過濾等純化方法適當組合。

【0034】 [(甲基)丙烯酸芳基酯組成物]

【0035】 本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物相對於式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，而包含分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯。(甲基)丙烯酸芳基酯組成物較佳為包含分別為 0.0005 質量份以上、5 質量份以下的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯，更佳為包含 0.001 質量份以上、2 質量份以下，尤佳為 0.005 質量份以上、0.5 質量份以下，特佳為 0.01 質量份以上、0.1 質量份以下。藉由(甲基)丙烯酸芳基酯組成物包含分別為 0.0002 質量份以上的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯，保存時著色不會增大，保存穩定性良好。另外，藉由(甲基)丙烯酸芳基酯組成物包含分別為 10 質量份以下的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯，可抑制對聚合物物性的影響。該組成物可藉由在上述(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法中，調節受

阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯的量來製造。另外，該組成物亦可藉由對式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯添加上述範圍的量的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯來製備。另外，該組成物中亦可包含溶劑或甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA) 等單體等其他成分。然而，該組成物中所含的式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯的量較佳為 5 質量%以上，更佳為 10 質量%以上，尤佳為 15 質量%以上。

● **【0036】** 本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物包含式[4]所表示的乙酸芳基酯、及式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，並且以氣相層析法 (GC) 所得的乙酸芳基酯與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率 (%) (乙酸芳基酯/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$) 為 0.01% ~ 10%。該比率較佳為 0.05% ~ 8%，更佳為 0.1% ~ 5%。藉由該比率為 0.01%以上，上述組成物為低著色。另外，藉由該比率為 10%以下，可抑制對聚合物物性的影響。該組成物可藉由對式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯添加上述範圍的量的式[4]所表示的乙酸芳基酯來製備。另外，該組成物亦可藉由在上述(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法中，於乙酸酐等乙酸成分存在下進行製造來製備。

● **【0037】** 本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物包含式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，並且該組成物的甲苯溶液於波長 417 nm 下的吸光度為 0.4 以下。該吸光度較佳為 0.3 以下，更佳為 0.2 以下，尤佳為 0.1 以下，特佳為 0.08 以下。此外，該吸光度較佳為低，亦可為 0。藉由該吸光度為 0.4 以下，可抑制聚合物的著色，

於要求無色透明性的用途中亦可應用該組成物。該組成物可利用上述(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法來適當製造。另外，該吸光度是以如下方式獲得的值：將(甲基)丙烯酸芳基酯組成物 1.00 g 溶解於甲苯中，製成 10 mL 溶液，於 1 cm 見方的石英槽中，使用紫外可見光分光光度計（製品名：UV-1700，島津製作所（股）製造）來測定波長 417 nm 的吸光度。

【0038】 本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯包含式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，且總含氯量為 13000 ppm 以下。該總含氯量較佳為 10000 ppm 以下，更佳為 7000 ppm 以下。此外，該總含氯量較佳為少，亦可為 0 ppm。藉由總含氯量為 13000 ppm 以下，則聚合物的含氯量減少，因此由焚燒處理等引起的氯成分的釋出得到抑制，可減小環境負荷。該組成物可利用上述(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法來適當製造。另外，總含氯量是藉由如下方式而測定的值：使用試樣燃燒裝置 QF-02（商品名，三菱化學（股）製造），使蒸餾餾出液升溫至 100℃～900℃而使其燃燒，以吸收管吸收氣體後，利用離子層析法（ion chromatography，IC）進行分析。

【0039】 本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物有效利用芳基所具有的高折射率性、低吸濕性、耐熱性等，可用於塑膠、塗料、黏著劑、紙加工處理劑、纖維油劑、潤滑油添加劑、建築用密封劑、墨水等多方面的用途。其中，由於為低著色，且含氯量少，故而可適用於要求無色透明性或降低環境負荷的光學用途或電子材料用途等。

【0040】 [(甲基)丙烯酸芳基酯的保存方法]

【0041】 本發明的(甲基)丙烯酸芳基酯的保存方法是相對於式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，而包含分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯。較佳為包含分別為 0.0005 質量份以上、5 質量份以下的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯，更佳為包含 0.001 質量份以上、2 質量份以下，尤佳為包含 0.005 質量份以上、0.5 質量份以下，特佳為包含 0.01 質量份以上、0.1 質量份以下。藉由包含分別為 0.0002 質量份以上的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯，保存時著色不會增大，保存穩定性良好。另外，藉由包含分別為 10 質量份以下的受阻酚及式[2]所表示的亞磷酸酯，可抑制對聚合物物性的影響。另外，(甲基)丙烯酸芳基酯中亦可包含溶劑或 MMA 等單體等其他成分。然而，式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯的含量較佳為整體的 5 質量%以上，更佳為 10 質量%以上，尤佳為 15 質量%以上。

【0042】 保存容器可為玻璃製容器、樹脂製容器、金屬製儲藏罐、桶、運料車 (lorry) 等任意形態。

【0043】 為了滿足上述質量比而進行的受阻酚以及亞磷酸酯的量的調整可藉由添加不足的量來進行，製造式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯時，亦可藉由以成為所需組成的方式控制反應條件等來進行。

【0044】 於存在溶劑等的情況下，保存溫度可根據該溶劑的凝固點來適當決定。然而，就抑制冷卻設備的能量負荷的觀點而言，

保存溫度較佳為-40℃以上，更佳為-20℃以上，尤佳為-10℃以上，特佳為0℃以上。另外，就抑制聚合反應等副反應的觀點而言，保存溫度較佳為120℃以下，更佳為110℃以下，尤佳為100℃以下。

【0045】 [實施例]

【0046】 以下，藉由實施例來對本發明進一步進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0047】 利用氣相層析法 (GC) 來實施反應追蹤。使用島津製作所 (股) 製造的 GC-2014 (商品名)，以如下條件來測定：管柱：安捷倫科技 (Agilent Technology) (股) 製造的 DB-1 (商品名，30 m×0.53 mm×5 μm)，氣化室溫度：250℃，檢測部溫度：270℃，溫度程式：50℃ (保持 5 分鐘) → 升溫 10℃/min → 250℃ (保持 10 分鐘)，檢測器：火焰遊離偵檢器 (flame ionization detector, FID)，線速度：40 cm/s，分流比：30，注入量：1 μL。

【0048】 另外，使用島津製作所 (股) 製造的紫外可見光分光光度計 UV-1700 (商品名) 來測定反應液的著色。

【0049】 [實施例 1]

【0050】 於具備攪拌機、溫度計、戴氏冷卻管 (Dimroth condenser) 的玻璃製燒瓶中，投入藉由再結晶而純化的 2-萘酚 (式[1]中的環 Z 為萘、n 為 0、m 為 0 者) 2.00 g (13.9 mmol)、無水甲基丙烯酸 2.57 g (16.6 mmol)、甲苯 5.00 g、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 2.0 mg (相對於 2-萘酚 100 質量份為 0.10 質量份)、亞磷酸三苯酯 (式[2]中的 R² 為苯基者) 2.0 mg (相對於 2-萘酚 100 質量份為 0.10

質量份)、碳酸鋰 103 mg (1.39 mmol), 於 80°C 下攪拌 3 小時而進行反應。反應結束後, 藉由氣相層析-質譜法 (gas chromatography mass spectrometry, GC-MS) 及核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 來確認甲基丙烯酸 2-萘基酯 (式[3]中的環 Z 為萘、n 為 0、m 為 0, 且 R^3 為甲基者) 生成。甲基丙烯酸 2-萘基酯的產率為 98%。

【0051】 將所得的反應液過濾後, 使過濾後的反應液全部溶解於甲苯中, 製成 50 mL 溶液, 於 1 cm 見方的石英槽中, 利用紫外可見光光度計來測定吸光度。當於目視下著色大時, 獲得於 540 nm 下具有極大值的吸收光譜, 因此以 540 nm 的吸光度進行比較。將結果示於表 1 中。

【0052】 [實施例 2~實施例 6、比較例 1~比較例 4]

【0053】 使用表 1 所示的受阻酚、亞磷酸酯, 以與實施例 1 相同的方式實施。將結果示於表 1 中。

【0054】 [表 1]

	受阻酚類		其他酚類		亞磷酸酯類		吸光度 (λ=540 nm)
	化合物	使用量 (相對於 2-萘酚)	化合物	使用量 (相對於 2-萘酚)	化合物	使用量 (相對於 2-萘酚)	
實施例 1	A1	1000 ppm	-	-	B1	1000 ppm	0.015
實施例 2	A1	1000 ppm	-	-	B2	1000 ppm	0.035
實施例 3	A1	1000 ppm	-	-	B3	1000 ppm	0.029
實施例 4	A1	1000 ppm	-	-	B4	1000 ppm	0.030
實施例 5	A2	1000 ppm	-	-	B1	1000 ppm	0.025
實施例 6	A1	500 ppm	-	-	B1	500 ppm	0.029
比較例 1	-	-	-	-	-	-	0.073
比較例 2	A1	1000 ppm	-	-	-	-	0.072
比較例 3	-	-	-	-	B1	1000 ppm	0.076
比較例 4	-	-	X3	1000 ppm	B1	1000 ppm	0.083

註) A1：2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚
A2：2,6-二-第三丁基-4-(十八烷氧基羰基乙基)苯酚
X3：2-第三丁基-4,6-二甲基苯酚
B1：亞磷酸三苯酯
B2：亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯
B3：亞磷酸三癸酯
B4：雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯

【0055】 [實施例 7]

【0056】 於具備攪拌機、溫度計、戴氏冷卻管的玻璃製燒瓶中，投入藉由再結晶而純化的 2-萘酚（式[1]中的環 Z 為萘、n 為 0、m 為 0 者）2.00 g（13.9 mmol）、無水甲基丙烯酸 2.57 g（16.6 mmol）、甲苯 5.00 g、作為觸媒的氧化鎂 55.9 mg（1.39 mmol），於空氣環境下，於 80℃ 下攪拌 3 小時而進行反應。反應結束後，藉由 GC-MS 及 NMR 來確認甲基丙烯酸 2-萘基酯（式[3]中的環 Z 為萘、n 為 0、m 為 0，且 R³ 為甲基者）生成。甲基丙烯酸 2-萘基酯的產率為 100%。

【0057】 將所得的反應液過濾後，使過濾後的反應液全部溶解於

甲苯中，製成 50 mL 溶液，於 1 cm 見方的石英槽中，利用紫外可見光分光光度計來測定吸光度。吸光度是以 417 nm 與 540 nm 的吸光度進行比較。將結果示於表 2 中。

【0058】 [實施例 8～實施例 13、比較例 5～比較例 7]

【0059】 除了將實施例 7 中使用的觸媒的種類及量變更爲表 2 所示的觸媒的種類及量以外，以與實施例 7 相同的方式實施。將結果示於表 2 中。

● 【0060】 實施例 7～實施例 9 的 417 nm、540 nm 下的吸光度均小。與實施例 7～實施例 9 比較，實施例 10～實施例 13 的 540 nm 下的吸光度大，但 417 nm 下的吸光度小。另一方面，比較例 5 的 417 nm、540 nm 下的吸光度均大。比較例 6、比較例 7 的 540 nm 下的吸光度小，但 417 nm 下的吸光度非常大，結果，純化負荷變大。

【0061】 [表 2]

	觸媒	觸媒量 (當量)	吸光度 ($\lambda=417$ nm)	吸光度 ($\lambda=540$ nm)	反應 1 小時後的 GC 面積值的比 (%) 2-萘酚/甲基丙烯酸 2-萘基酯
實施例 7	氧化鎂	0.1	0.058	0.005	0.41
實施例 8	氧化鎂	0.05	0.118	0.008	1.03
實施例 9	氧化鎂	0.008	0.592	0.035	4.91
實施例 10	氧化鈣	0.1	0.428	0.048	2.04
實施例 11	碳酸鋰	1.0	0.327	0.047	6.09
實施例 12	碳酸鋰	0.5	0.478	0.086	7.85
實施例 13	碳酸鈉	0.05	0.232	0.061	3.67
比較例 5	碳酸鋰	0.1	1.116	0.073	15.95
比較例 6	氧化鎂	0.005	1.144	0.033	30.18
比較例 7	氧化鎂	0.001	1.325	0.036	62.85

【0062】 [實施例 14]

【0063】 於具備攪拌機、溫度計、戴氏冷卻管的玻璃製燒瓶中，投入藉由再結晶而純化的 2-萘酚（式[1]中的環 Z 為萘、n 為 0、m 為 0 者）2.00 g (13.9 mmol)、無水甲基丙烯酸 2.57 g (16.6 mmol)、甲苯 5.00 g、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 2.0 mg（相對於 2-萘酚 100 質量份為 0.10 質量份）、亞磷酸三苯酯（式[2]中的 R^2 為苯基者）2.0 mg（相對於 2-萘酚 100 質量份為 0.10 質量份）、氧化鎂 55.9 mg (1.39 mmol)，於 80℃ 下攪拌 3 小時而進行反應。反應結束後，藉由 GC-MS 及 NMR 來確認甲基丙烯酸 2-萘基酯（式[3]中的環 Z 為萘、n 為 0、m 為 0，且 R^3 為甲基者）生成。甲基丙烯酸 2-萘基酯的產率為 99%。

【0064】 將所得的反應液過濾後，使過濾後的反應液全部溶解於甲苯中，製成 50 mL 溶液，於 1 cm 見方的石英槽中，利用紫外可

見光分光度計來測定吸光度。當於目視下著色大時獲得於 540 nm 下具有極大值的吸收光譜，因此以 540 nm 的吸光度進行比較。將結果示於表 3 中。

【0065】 [表 3]

	觸媒 （當量）	受阻酚		亞磷酸酯		吸光度 （λ=417 nm）	吸光度 （λ=540 nm）	反應 1 小時後的 GC 面積值的比 （%） 2-萘酚/甲基丙烯酸 2-萘基酯
		化合物	使用量 （相對於 2-萘酚 100 質量 份）	化合物	使用量 （相對於 2-萘酚 100 質量 份）			
實施例 14	氧化鎂 0.1	A1	0.10 質量份	B1	0.10 質量份	0.016	0.002	0.57

註) A1：2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚
B1：亞磷酸三苯酯

【0066】 [實施例 15]

【0067】 於具備攪拌機、戴氏冷卻管的玻璃製燒瓶中，投入包含 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚（相對於甲基丙烯酸 2-萘基酯 100 質量份，為 0.0024 質量份）、亞磷酸三苯酯（式[2]中的 R^2 為苯基者）（相對於甲基丙烯酸 2-萘基酯 100 質量份，為 0.0024 質量份）的甲基丙烯酸 2-萘基酯（式[3]中的環 Z 為萘、n 為 0、m 為 0，且 R^3 為甲基者）1.4 g，於 100℃ 下攪拌 3 小時。

● 【0068】 然後，使上述甲基丙烯酸 2-萘基酯全部溶解於乙腈中，製成 10 mL，於 1 cm 見方的石英槽中，利用紫外可見光分光光度計來測定吸光度。以 417 nm 的吸光度進行比較。將結果示於表 4 中。

【0069】 [實施例 16、實施例 17、比較例 8、比較例 9]

● 【0070】 除了將抗氧化劑（實施例 15 中為 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚以及亞磷酸三苯酯）的種類及量變更為如表 4 所示以外，以與實施例 15 相同的方式實施。將結果示於表 4 中。

【0071】 [表 4]

	2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚	4-甲氧基苯酚	亞磷酸三苯酯	吸光度 ($\lambda=417\text{ nm}$)
	使用量 (相對於甲基丙烯酸 2-萘基酯 100 質量份)	使用量 (相對於甲基丙烯酸 2-萘基酯 100 質量份)	使用量 (相對於甲基丙烯酸 2-萘基酯 100 質量份)	
實施例 15	0.0024 質量份	-	0.0024 質量份	0.075
實施例 16	0.0056 質量份	-	0.0056 質量份	0.063
實施例 17	0.020 質量份	-	0.020 質量份	0.046
比較例 8	-	-	-	0.099
比較例 9	-	0.0052 質量份	0.0051 質量份	0.088

【0072】 [實施例 18]

【0073】 使實施例 14 中獲得的甲基丙烯酸 2-萘基酯（式[3]中的環 Z 爲萘、n 爲 0、m 爲 0，且 R^3 爲甲基者）1.00 g 溶解於甲苯中，製成 10 mL 溶液，於 1 cm 見方的石英槽中，利用紫外可見光分光光度計來測定吸光度。將結果示於圖 1 中。此外，417 nm 下的吸光度爲 0.0118。另外，實施例 14 中獲得的甲基丙烯酸 2-萘基酯中，包含以 GC 面積值的比率（乙酸 2-萘基酯/甲基丙烯酸 2-萘基酯 $\times 100$ ）計爲 1.2%的乙酸 2-萘基酯。

【0074】 [比較例 10]

【0075】 除了使用奧德里奇（Aldrich）公司製造的甲基丙烯酸 2-萘基酯以外，以與實施例 18 相同的方式實施。將結果示於圖 1 中。此外，417 nm 下的吸光度爲 0.4556。另外，奧德里奇公司製造的甲基丙烯酸 2-萘基酯中，藉由 GC 未檢測出乙酸 2-萘基酯，故而不包含乙酸 2-萘基酯。

【0076】 [實施例 19]

【0077】 使用實施例 14 中獲得的甲基丙烯酸 2-萘基酯（式[3]中的環 Z 爲萘、n 爲 0、m 爲 0，且 R^3 爲甲基者），測定總含氮量。總氮量是藉由如下方式來測定：使用試樣燃燒裝置 QF-02（商品名，三菱化學（股）製造），將蒸餾餾出液升溫至 100℃～900℃而使其燃燒，以吸收管吸收氣體後，利用 IC（離子層析法）進行分析。將結果示於表 5 中。

【0078】 [比較例 11]

【0079】 除了使用奧德里奇公司製造的甲基丙烯酸 2-萘基酯以外，以與實施例 19 相同的方式實施。將結果示於表 5 中。

【0080】 [表 5]

	甲基丙烯酸 2-萘基酯	總氮量 (ppm)
實施例 19	實施例 14 中所得者	17
比較例 11	奧德里奇公司製造	14000

【0081】 該申請案主張以於 2013 年 3 月 22 日提出申請的日本申請案特願 2013-60459、以及於 2013 年 4 月 5 日提出申請的日本申請案特願 2013-79070 為基礎的優先權，將其揭示的所有內容結合於本說明書中。

【0082】 以上，已參照實施形態以及實施例對本申請案發明進行了說明，但本申請案發明並不限定於上述實施形態以及實施例。本申請案發明的構成或詳情中，可於本申請案發明的範圍內進行本領域技術人員可理解的各種變更。

[產業上之可利用性]

【0083】 本發明是有關於一種低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯及其製造方法、以及低著色的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，且可製造高品質的(甲基)丙烯酸芳基酯。

【符號說明】

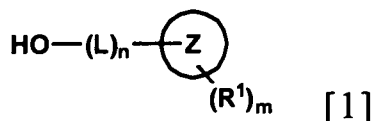
【0084】

無

申請專利範圍

1. 一種(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其是使下述式[1]所表示的含羥基芳香族化合物

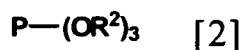
[化 1]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基；R¹ 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下，R¹ 彼此可相同，亦可不同)

與(甲基)丙烯酸酐，於受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯

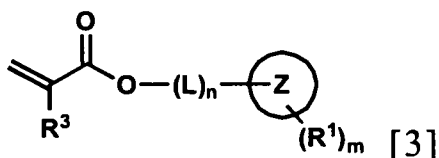
[化 2]



(式中，R² 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基；R² 彼此可相同，亦可不同)

的存在下進行反應來製造下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，

[化 3]



(式中，環 Z、L、R¹、n 及 m 與上述式[1]含義相同；R³ 表示氫原子或者甲基)。

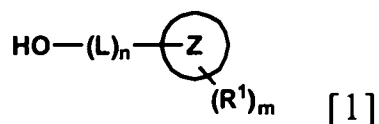
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其中於觸媒的存在下進行反應，反應 1 小時後以氣相層析法 (GC) 所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率 (%) (含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯×100) 為 13%以下。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其中觸媒為金屬氧化物以及碳酸鹽的至少一者。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其中觸媒為金屬氧化物，反應溫度為 80℃，以反應 1 小時後以氣相層析法 (GC) 所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率 (%) (含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯×100) 成為 13%以下的方式，相對於含羥基芳香族化合物而存在 0.006 當量以上的金屬氧化物。

5. 一種(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其是使下述式[1]所表示的含羥基芳香族化合物

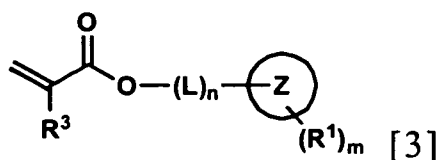
[化 4]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基；R¹ 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下，R¹ 彼此可相同，亦可不同)

與(甲基)丙烯酸酐，於觸媒的存在下進行反應來製造下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，

[化 5]



(式中，環 Z、L、R¹、n 及 m 與上述式[1]含義相同；R³ 表示氫原子或者甲基)，並且

反應 1 小時後以氣相層析法 (GC) 所得的含羥基芳香族化合

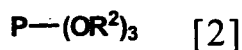
物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率(%) (含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$) 為 13%以下。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其中觸媒為金屬氧化物以及碳酸鹽的至少一者。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯的製造方法，其中觸媒為金屬氧化物，反應溫度為 80℃，以反應 1 小時後以氣相層析法 (GC) 所得的含羥基芳香族化合物與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率(%) (含羥基芳香族化合物/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$) 成為 13%以下的方式，相對於含羥基芳香族化合物而存在 0.006 當量以上的金屬氧化物。

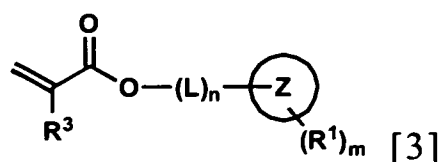
8. 一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其相對於下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，而含有分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯，

[化 6]



(式中， R^2 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基； R^2 彼此可相同，亦可不同)，

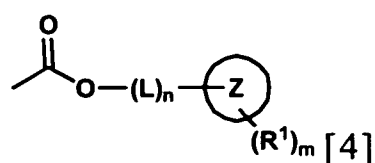
[化 7]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基；R¹ 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下，R¹ 彼此可相同，亦可不同；R³ 表示氫原子或者甲基)。

9. 一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其包含下述式[4]所表示的乙酸芳基酯

[化 8]

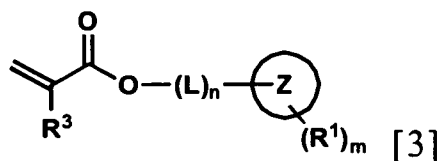


(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基；R¹ 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子；n 表示 0 或 1 的整數，m 表示 0 以上的整數；於 m

為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同）、及

下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯

[化 9]

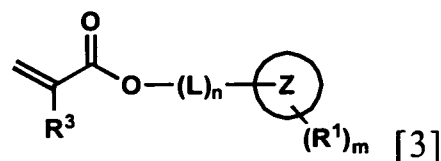


(式中，環 Z、L、 R^1 、n 及 m 與上述式[4]含義相同； R^3 表示氫原子或者甲基)，並且

以氣相層析法（GC）所得的乙酸芳基酯與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率（%）（乙酸芳基酯/(甲基)丙烯酸芳基酯×100）為 0.01%～10%。

10. 一種(甲基)丙烯酸芳基酯的保存方法，其相對於下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，

[化 10]

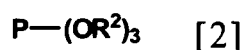


(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧

基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子； n 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同； R^3 表示氫原子或者甲基），

而包含分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯，

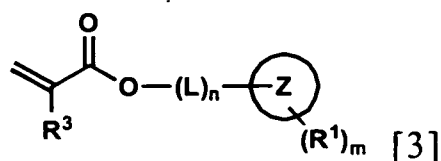
[化 11]



（式中， R^2 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基； R^2 彼此可相同，亦可不同）。

11. 一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其包含下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，並且該組成物的甲苯溶液於波長 417 nm 下的吸光度為 0.4 以下，

[化 12]

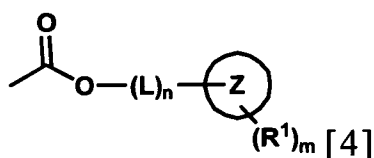


（式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結

基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子； n 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同； R^3 表示氫原子或者甲基）。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其更包含下述式[4]所表示的乙酸芳基酯，

[化 13]

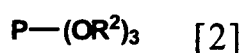


（式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子； n 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同），並且

以氣相層析法（GC）所得的乙酸芳基酯與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率（%）（乙酸芳基酯/(甲基)丙烯酸芳基酯×100）為 0.01%～10%。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其中相對於(甲基)丙烯酸芳基酯 100 質量份，而更包含分別為 0.0002 質量份以上、10 質量份以下的受阻酚以及下述式[2]所表示的亞磷酸酯，

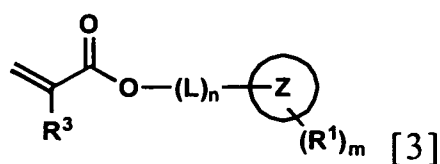
[化 14]



(式中， R^2 表示可具有取代基或雜鍵的直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基或鹵化烷基； R^2 彼此可相同，亦可不同)。

14. 一種(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其包含下述式[3]所表示的(甲基)丙烯酸芳基酯，且總含氮量為 13000 ppm 以下，

[化 15]

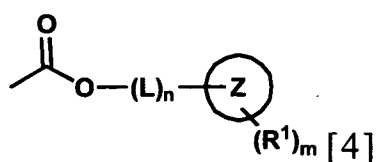


(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸

基或鹵素原子； n 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同； R^3 表示氫原子或者甲基）。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述的(甲基)丙烯酸芳基酯組成物，其更包含下述式[4]所表示的乙酸芳基酯，

[化 16]



(式中，環 Z 表示芳香族烴；L 表示除芳基以外的二價連結基； R^1 表示直鏈或分支的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烯基羰基、芳基羰基、鹵化烷基、烷氧基、芳基氧基、三烷基矽烷基、氰基、硝基、二烷基胺基、磺酸基或鹵素原子； n 表示 0 或 1 的整數， m 表示 0 以上的整數；於 m 為 2 以上的情況下， R^1 彼此可相同，亦可不同)，並且

以氣相層析法 (GC) 所得的乙酸芳基酯與(甲基)丙烯酸芳基酯的面積值的比率 (%) (乙酸芳基酯/(甲基)丙烯酸芳基酯 $\times 100$) 為 0.01%~10%。

圖式

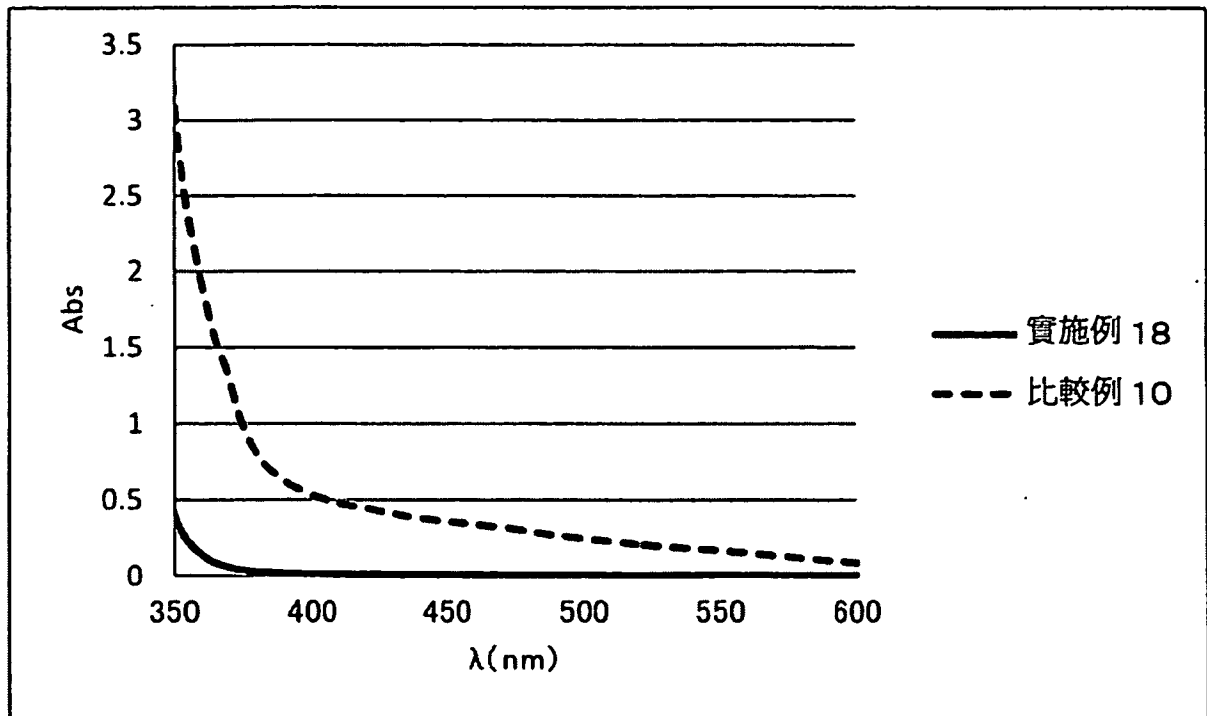


圖 1