



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0132090
(43) 공개일자 2015년11월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/08 (2006.01) B01J 21/10 (2006.01)
B01J 27/232 (2006.01) C07C 67/62 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 67/08 (2013.01)
B01J 21/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7019467
(22) 출원일자(국제) 2014년03월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/056893
(87) 국제공개번호 WO 2014/148386
국제공개일자 2014년09월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-060459 2013년03월22일 일본(JP)
JP-P-2013-079070 2013년04월05일 일본(JP)
- (71) 출원인
미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 1방 1고
- (72) 발명자
오바 후미
일본 히로시마켄 오타케시 미유키초 20만 1고 미
쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 오타케 연구소 내
무라타 나오시
일본 히로시마켄 오타케시 미유키초 20만 1고 미
쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 오타케 연구소 내
모리 히로유키
일본 히로시마켄 오타케시 미유키초 20만 1고 미
쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 오타케 연구소 내
- (74) 대리인
제일특허법인

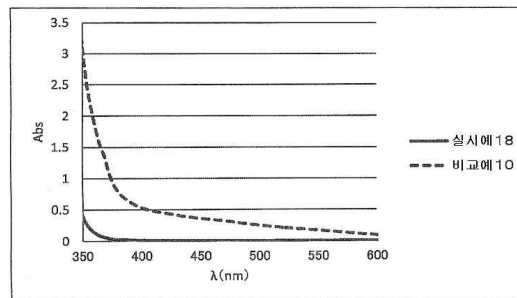
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조 방법

(57) 요약

저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제공한다. 본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조 방법은, 특정한 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 무수물을, 힌더드 페놀 및 특정한 포스파이트의 존재 하에서 반응시켜 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조하는 방법이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 27/232 (2013.01)

C07C 67/62 (2013.01)

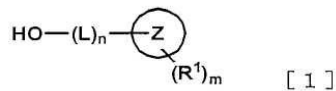
C07C 69/54 (2013.01)

명세서

청구범위

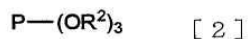
청구항 1

하기 화학식[1]로 표시되는 하이드록실기 함유 방향족 화합물과,



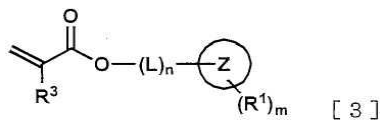
(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

(메트)아크릴산 무수물을, 힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트



(화학식 중, R²는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R²는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

의 존재 하에서 반응시켜 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조하는 방법.



(화학식 중, 환 Z, L, R¹, n 및 m은 상기 화학식[1]과 동의이다. R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

반응이 촉매의 존재 하에서 행해지며, 반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%) (하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하인, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

촉매가 금속 산화물 및 탄산염 중 적어도 한쪽인, 방법.

청구항 4

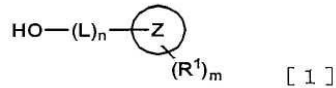
제 2 항에 있어서,

촉매가 금속 산화물이고, 반응 온도가 80℃이며, 반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%) (하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하가 되도록, 금속 산화물을 하이드록실기 함유 방향족 화합물에 대하여

0.006당량 이상 존재시키는, 방법.

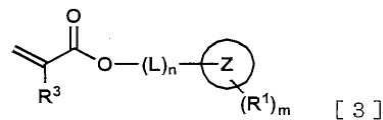
청구항 5

하기 화학식[1]로 표시되는 하이드록실기 함유 방향족 화합물과,



(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

(메트)아크릴산 무수물을, 촉매의 존재 하에서 반응시켜 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조하는 방법으로서,



(화학식 중, 환 Z, L, R¹, n 및 m은 상기 화학식[1]과 동의이다. R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%) (하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하인 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

촉매가 금속 산화물 및 탄산염 중 적어도 한쪽인, 방법.

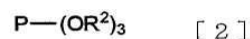
청구항 7

제 5 항에 있어서,

촉매가 금속 산화물이고, 반응 온도가 80℃이며, 반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%) (하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하가 되도록, 금속 산화물을 하이드록실기 함유 방향족 화합물에 대하여 0.006당량 이상 존재시키는, 방법.

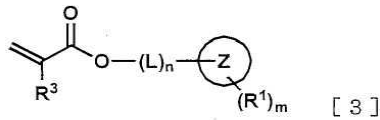
청구항 8

힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트



(화학식 중, R²는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R²는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

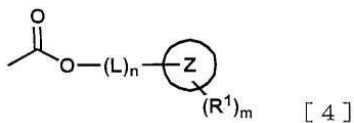
를 각각 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 100질량부에 대하여 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함하는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.



(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

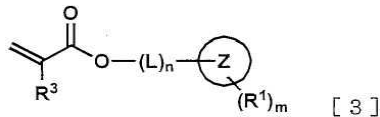
청구항 9

하기 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스터와,



(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 포함하고,

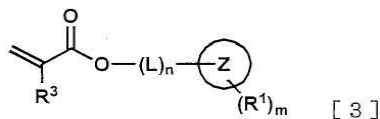


(화학식 중, 환 Z, L, R¹, n 및 m은 상기 화학식[4]와 동의이다. R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

아세트산 아릴 에스터와 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(아세트산 아릴 에스터/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 0.01~10%인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

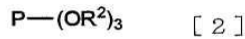
청구항 10

하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 100질량부에 대하여,



(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트

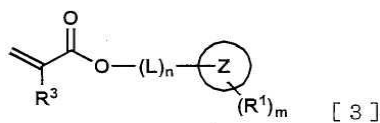


(화학식 중, R^2 는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R^2 는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

를 각각 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함시키는 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 보존 방법.

청구항 11

하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 포함하는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물로서, 해당 조성물의 톨루엔 용액의 파장 417nm에서의 흡광도가 0.4 이하인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

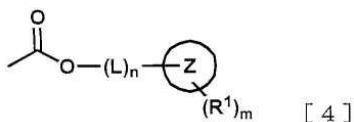


(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 12

제 11 항에 있어서,

추가로, 하기 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스터를 포함하고,



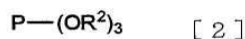
(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

아세트산 아릴 에스터와 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(아세트산 아릴 에스터/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 0.01~10%인, (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

추가로, 힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트



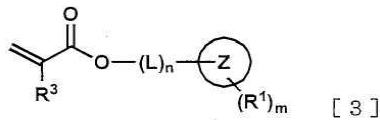
(화학식 중, R^2 는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아

릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R^2 는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

를 각각 (메트)아크릴산 아릴 에스터 100질량부에 대하여 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함하는, (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

청구항 14

하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 포함하고, 함유 전염소량이 13000ppm 이하인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

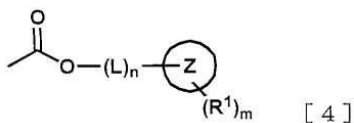


(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 15

제 14 항에 있어서,

추가로, 하기 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스터를 포함하고,



(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

아세트산 아릴 에스터와 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(아세트산 아릴 에스터/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 0.01~10%인, (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 저작색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 (메트)아크릴산 아릴 에스터는, 아릴기가 갖는 고굴절률성, 저흡습성, 내열성 등을 활용하여, 플라스틱, 도료, 점착제, 종이 가공 처리제, 섬유 유제(油劑), 윤활유 첨가제, 건축용 실런트, 잉크 등의 다방면에 걸친 용도에 있어서 유용하다. (메트)아크릴산 아릴 에스터를 고수율로 얻는 방법으로서, (메트)아크릴산 무수물과 하이드록실기 함유 방향족 화합물을 반응시키는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1, 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2010-126502호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 평5-140035호 공보

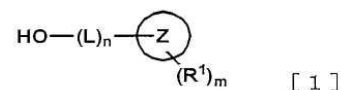
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 그러나, (메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조에 있어서는, 반응액의 착색이 커서, 제품 중에도 착색이 잔존해 버리는 문제가 있다. 특허문헌 1 및 2에 기재된 방법에서는, 착색을 충분히 저감할 수 없어, 추가적인 개량이 요망되고 있다.
- [0005] 본 발명은 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

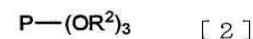
과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명은 이하의 (1)~(15)이다.
- [0007] (1) 하기 화학식[1]로 표시되는 하이드록실기 함유 방향족 화합물과,



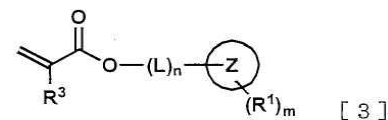
- [0008]
- [0009] (화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

- [0010] (메트)아크릴산 무수물을, 힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트



- [0011]
- [0012] (화학식 중, R²는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R²는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

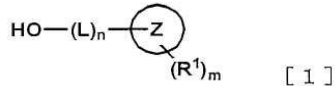
- [0013] 의 존재 하에서 반응시켜 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조하는 방법.



- [0014]
- [0015] (화학식 중, 환 Z, L, R¹, n 및 m은 상기 화학식[1]과 동의이다. R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)
- [0016] (2) 반응이 촉매의 존재 하에서 행해지며, 반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%) (하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하인 (1)에 기재된 방법.
- [0017] (3) 촉매가 금속 산화물 및 탄산염 중 적어도 한쪽인 (2)에 기재된 방법.
- [0018] (4) 촉매가 금속 산화물이고, 반응 온도가 80℃이며, 반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메

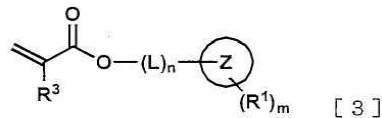
트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하가 되도록, 금속 산화물을 하이드록실기 함유 방향족 화합물에 대하여 0.006당량 이상 존재시키는 (2)에 기재된 방법.

(5) 하기 화학식[1]로 표시되는 하이드록실기 함유 방향족 화합물과,



(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

(메트)아크릴산 무수물을, 촉매의 존재 하에서 반응시켜 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조하는 방법으로서,



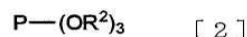
(화학식 중, 환 Z, L, R¹, n 및 m은 상기 화학식[1]과 동의이다. R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하인 방법.

(6) 촉매가 금속 산화물 및 탄산염 중 적어도 한쪽인 (5)에 기재된 방법.

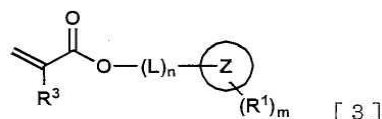
(7) 촉매가 금속 산화물이고, 반응 온도가 80℃이며, 반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 13% 이하가 되도록, 금속 산화물을 하이드록실기 함유 방향족 화합물에 대하여 0.006당량 이상 존재시키는 (5)에 기재된 방법.

(8) 힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트



(화학식 중, R²는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R²는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

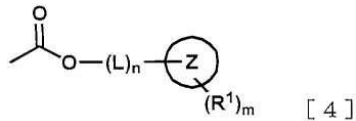
를 각각 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 100질량부에 대하여 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함하는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.



(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2개의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설폰산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m

이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

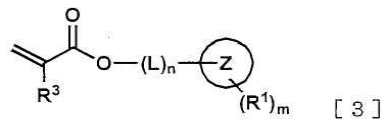
[0034] (9) 하기 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스터와,



[0035]

[0036] (화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

[0037] 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 포함하고,

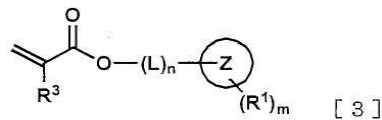


[0038]

[0039] (화학식 중, 환 Z, L, R^1 , n 및 m은 상기 화학식[4]와 동의이다. R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0040] 아세트산 아릴 에스터와 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(아세트산 아릴 에스터/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 0.01~10%인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

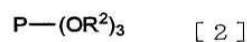
[0041] (10) 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 100질량부에 대하여,



[0042]

[0043] (화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0044] 힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트

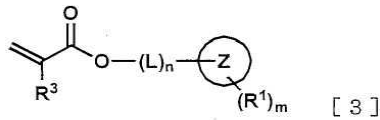


[0045]

[0046] (화학식 중, R^2 는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R^2 는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

[0047] 를 각각 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함시키는 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 보존 방법.

[0048] (11) 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 포함하는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물로서, 해당 조성물의 톨루엔 용액의 파장 417nm에서의 흡광도가 0.4 이하인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.



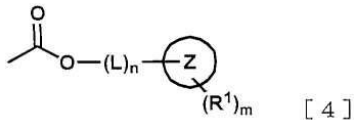
[0049]

[0050]

(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0051]

(12) 추가로, 하기 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스터를 포함하고,



[0052]

[0053]

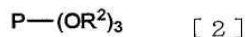
(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

[0054]

아세트산 아릴 에스터와 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(아세트산 아릴 에스터/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 0.01~10%인 (11)에 기재된 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

[0055]

(13) 추가로, 힌더드 페놀 및 하기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트



[0056]

[0057]

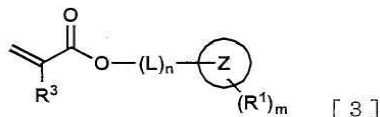
(화학식 중, R^2 는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 또는 할로젠화 알킬기를 나타낸다. R^2 는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

[0058]

를 각각 (메트)아크릴산 아릴 에스터 100질량부에 대하여 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함하는 (12)에 기재된 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

[0059]

(14) 하기 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 포함하고, 함유 전(全)염소량이 13000ppm 이하인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

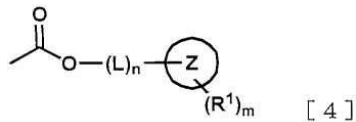


[0060]

[0061]

(화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R^1 은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0062] (15) 추가로, 하기 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스터를 포함하고,



[0063]

[0064] (화학식 중, 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. R¹은 직쇄 또는 분기의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알켄일카보닐기, 아릴카보닐기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 트라이알킬실릴기, 사이아노기, 나이트로기, 다이알킬아미노기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우, R¹은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.)

[0065] 아세트산 아릴 에스터와 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%) (아세트산 아릴 에스터/(메트)아크릴산 아릴 에스터×100)이 0.01~10%인 (14)에 기재된 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물.

발명의 효과

[0066] 본 발명에 따르면, 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 실시예 18 및 비교예 10에 있어서의 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 톨루엔 용액의 흡광도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 화학식[1]로 표시되는 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 무수물을 특정한 산화 방지제 및/또는 촉매의 존재 하에서 반응시키는 것에 의해, 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조할 수 있는 것을 발견했다. 또한, 특정한 산화 방지제나 아세트산 아릴 에스터를 포함하는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물이, 보존 안정성이 우수하고, 저착색인 것을 발견했다.

[0069] 본 명세서에서는, 아크릴산 에스터 및 메타크릴산 에스터를 합하여 (메트)아크릴산 에스터로 기재한다. 아크릴산 무수물 및 메타크릴산 무수물을 합하여 (메트)아크릴산 무수물로 기재한다. 또한, (메트)아크릴산 무수물은 무수 (메트)아크릴산으로도 나타낸다.

[0070] [(메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조 방법]

[0071] 본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조 방법에서는, 상기 화학식[1]로 표시되는 하이드록실기 함유 방향족 화합물과, (메트)아크릴산 무수물을 반응시킨다.

[0072] 본 발명에서 이용하는 하이드록실기 함유 방향족 화합물은, 상기 화학식[1]로 표시된다. 여기에서 환 Z는 방향족 탄화수소를 나타낸다. 방향족 탄화수소로서는, 예컨대 벤젠, 나프탈렌, 아줄렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크라이센 등을 들 수 있다. 그들 중에서도, 방향족 탄화수소로서는, 가격이 낮고 공업적으로 이용하기 쉬운 관점에서, 벤젠, 나프탈렌이 바람직하다. 또한, 방향족 탄화수소로서는, 고굴절률성, 저흡습성, 내열성 등도 우수한 관점에서, 나프탈렌이 보다 바람직하다.

[0073] L로 표시되는 2가의 연결기로서는, 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 들 수 있다. 해당 2가의 연결기로서는, 예컨대, 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬렌기, 알켄일렌기, 알킨일렌기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 아이소프로필렌기, 사이클로헥실렌기 등 및 이들의 조합을 들 수 있다.

[0074] 헤테로 결합을 갖는 2가의 연결기로서는, 에터 결합, 에스터 결합, 싸이오에터 결합, 싸이오에스터 결합, 설펜일 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 설펜아마이드 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 싸이오우레아 결합 및 이들 결합을 갖는 2가의 알킬렌기 등을 들 수 있다. 한편, 헤테로 결합은, 2가의 연결기의 내부에 있어도 단부에 있어도 된다. 또한, 헤테로 결합은, 2가의 연결기 내에 1개 존재하고 있어도, 복수개 존재하고 있어도

된다. 또한, 2가의 연결기는 헤테로 결합으로 이루어져도 된다. n 은 0 또는 1의 정수이다. 한편, L 은 공통되는 2가의 연결기가 반복된 구조를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, (메트)아크릴산 아릴 에스터의 고굴절률성, 저흡습성, 내열성 등의 특성을 유지하는 관점에서, 상기 반복의 수는 2~20이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하고, 2~5가 더 바람직하다.

[0075] 치환기 R^1 로서는, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기 등의 직쇄 또는 분기의 알킬기; 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기; 페닐기, 4-메틸페닐기 등의 알킬페닐기, 다이메틸페닐기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 펜에틸기 등의 아르알킬기; 카복실기; 메톡시카보닐기 등의 알콕시카보닐기; 아세틸기 등의 알킬카보닐기; 알켄일카보닐기; 페닐카보닐기 등의 아릴카보닐기; 트라이플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, n-부톡시기, 아이소부톡시기, t-부톡시기 등의 알콕시기; 페닐옥시기, 2-메틸페닐옥시기 등의 아릴옥시기; 트라이메틸실릴기 등의 트라이알킬실릴기; 사이아노기; 나이트로기; 다이에틸아미노기 등의 다이알킬아미노기; 설펜산기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 화학식[1]에 있어서 m 이 2 이상인 경우, R^1 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. 환 Z 에서의 R^1 의 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다. m 은 0 이상의 정수이면, 환 Z 의 환수에 따라 적절히 선택할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대 환 Z 가 나프탈렌환인 경우, 원료의 입수 용이성의 관점에서 m 은 0~4인 것이 바람직하고, 0~2인 것이 보다 바람직하고, 0 또는 1인 것이 더 바람직하다.

[0076] 상기 화학식[1]로 표시되는 하이드록실기 함유 방향족 화합물로서는, 예컨대, 2-나프톨, 1-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 3-플루오로-2-나프톨, 4-페닐-1-나프톨, 4-하이드록시나프탈렌-1-카복실산 메틸 에스터, 4-하이드록시-1-나프틸 메틸 케톤, 4-메톡시-1-나프톨, 4-페녹시-1-나프톨, 1-나이트로-2-나프톨, 4-다이메틸아미노-1-나프톨, 2-나프탈렌메탄올, 페놀, o-크레졸, 2,4-다이메틸페놀, 2-플루오로페놀, 4-페닐페놀, 4-하이드록시페닐 메틸 케톤, 4-메톡시페놀, 4-페녹시페놀, 4-사이아노페놀, 9-하이드록시메틸안트라센, 1-피렌메탄올 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0077] (메트)아크릴산 무수물은, 시판품이어도 되고 별도 합성한 것을 사용해도 된다. 본 발명에 이용되는 (메트)아크릴산 무수물의 사용량은 특별히 한정되지 않는다. 그러나, (메트)아크릴산 아릴 에스터를 수율 좋게 얻는 관점에서, (메트)아크릴산 무수물의 사용량은, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물의 하이드록실기 1몰당 0.5몰 이상이 바람직하고, 0.7몰 이상이 보다 바람직하고, 0.9몰 이상이 더 바람직하다. 또한, (메트)아크릴산 무수물 유래의 중합을 방지하는 관점에서, (메트)아크릴산 무수물의 사용량은, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물의 하이드록실기 1몰당 2몰 이하가 바람직하고, 1.8몰 이하가 보다 바람직하고, 1.5몰 이하가 더 바람직하다.

[0078] 본 발명에 있어서는, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트의 존재 하에서 반응시키는 것에 의해, 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조할 수 있다. 힌더드 페놀은 하이드록실기 함유 방향족 화합물의 산화에 의해 생성되는 페옥시 라디칼을 보충하는 효과를 갖는다. 또한, 화학식[2]로 표시되는 포스파이트는 힌더드 페놀의 작용에 의해 생성된 하이드로퍼옥사이드를 분해하는 효과를 갖는다. 특히, 본 발명에서는, 양자를 병용함으로써 착색 원인 물질인 퀴논 구조 물질 등의 생성을 억제하는 효과가 얻어지기 때문에, 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터가 얻어진다.

[0079] 본 발명에 있어서는, 힌더드 페놀이란, 페놀성 하이드록실기의 2개의 오쏘 위치에 수소 원자 및 메틸기 이외의 벌키(bulky)한 치환기를 갖는 것이다. 벌키한 치환기로서는, 예컨대 메틸기 이외의 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 아릴기, 헤테로환식기, 알콕시기, 아릴옥시기, 치환 아미노기, 싸이오알킬기, 싸이오페닐기 등을 들 수 있다. 힌더드 페놀로서는, 예컨대, 2,6-다이-tert-뷰틸페놀, 2,6-다이-tert-뷰틸-4-메틸페놀, 2,4,6-트라이-tert-뷰틸페놀, 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이-t-뷰틸페놀), 2,6-다이-tert-뷰틸-4-(옥타데칸옥시카보닐에틸)페놀, 1,3,5-다이메틸-2,4,6-트리스(3,5-tert-뷰틸-4-하이드록시벤질)벤젠 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 2종 이상을 병용해도 된다.

[0080] 상기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트의 치환기 R^2 로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 라우릴기, 올레일기 등의 직쇄 또는 분기의 알킬기; 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기; 페닐기, 4-메틸페닐기 등의 알킬페닐기, 다이메틸페닐기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 펜에틸기 등의 아르알킬기; 카복실기; 메톡시카보닐기 등의 알콕시카보닐기; 아세틸기 등의 알킬카보닐기; 알켄일카보닐기; 페닐카보닐기 등의 아릴카보닐기; 트라이플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬

기 등을 들 수 있다. R^2 는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. 또한, R^2 는 치환기 또는 헤테로 결합을 갖고 있어도 된다. 헤테로 결합으로서는, 에터 결합, 에스터 결합, 인산 에스터 결합, 아인산 에스터 결합, 포스포산 에스터 결합, 싸이오에터 결합, 싸이오에스터 결합, 설폰일 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 설포아마이드 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 싸이오우레아 결합을 들 수 있다. 한편, 헤테로 결합은, 치환기 R^2 의 내부에 있어도 단부에 있어도 된다. 또한, 헤테로 결합은, 치환기 R^2 내에 1개 존재하고 있어도, 복수개 존재하고 있어도 된다. 또한, 2개의 화학식[2]로 표시되는 포스파이트가 R^2 를 통해서 서로 결합한 다이포스파이트도, 본 발명에 있어서의 화학식[2]로 표시되는 포스파이트에 포함되는 것으로 한다. 상기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트로서는, 예컨대, 트라이에틸 포스파이트, 트라이데실 포스파이트, 트라이올레일 포스파이트, 트라이페닐 포스파이트, 트라이크레질 포스파이트, 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐)포스파이트, 다이페닐모노데실 포스파이트, 테트라페닐다이프로필렌글리콜 다이포스파이트, 비스(데실)펜타에리트리톨 다이포스파이트, 다이스테아릴펜타에리트리톨 다이포스파이트, 비스(2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 2종 이상을 병용해도 된다.

[0081] 본 발명에 있어서, 힌더드 페놀의 사용량은, 충분한 효과를 발휘할 수 있는 관점에서, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물 100질량부에 대하여 0.005질량부 이상이 바람직하고, 0.01질량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 폴리머 물성에 영향을 주지 않는 관점에서, 힌더드 페놀의 사용량은, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물 100질량부에 대하여 0.5질량부 이하가 바람직하고, 0.3질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0082] 상기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트의 사용량은, 충분한 효과를 발휘할 수 있는 관점에서, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물 100질량부에 대하여 0.005질량부 이상이 바람직하고, 0.01질량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 폴리머 물성에 영향을 주지 않는 관점에서, 상기 화학식[2]로 표시되는 포스파이트의 사용량은, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물 100질량부에 대하여 0.5질량부 이하가 바람직하고, 0.3질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0083] 힌더드 페놀과 화학식[2]로 표시되는 포스파이트의 질량 비율은, 큰 착색 억제 효과가 얻어지는 관점에서, 힌더드 페놀:화학식[2]로 표시되는 포스파이트=10:90~90:10이 바람직하고, 25:75~75:25가 보다 바람직하고, 40:60~60:40이 더 바람직하다.

[0084] 본 발명에 있어서, 에스터화 반응을 촉매의 존재 하에서 행하여, 반응 1시간 후의 하이드록실기 함유 방향족 화합물과 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%) (하이드록실기 함유 방향족 화합물/(메트)아크릴산 아릴 에스터 $\times$ 100)을 13% 이하로 하는 것에 의해, 하이드록실기 함유 방향족 화합물의 산화를 억제할 수 있기 때문에, 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조할 수 있다. 즉, 반응에 있어서 상기 비율이 13% 이하가 되는 것과 같은 촉매를 이용하는 것이 바람직하다. 해당 비율은 10% 이하인 것이 보다 바람직하고, 8% 이하인 것이 더 바람직하고, 5% 이하인 것이 특히 바람직하다. 한편, 해당 비율은 낮은 편이 바람직하고, 0%여도 된다. 또한, 반응 개시 시간은, 반응기의 내부 온도가 소정의 반응 온도에 도달한 시점을 개시 시간으로 한다.

[0085] 상기 비율의 범위를 만족시킬 수 있는 촉매로서는, 예컨대, 금속 화합물, 산 촉매, 염기 촉매, 불균일계 촉매 등을 들 수 있다. 상기 금속 화합물로서는, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 염화물, 금속 탄산염, 금속 황산염, 금속 질산염, 금속 인산염, 금속 붕산염 등의 금속 무기산염, 금속 카복실산염, 금속 설폰산염 등의 금속 유기산염, 금속 아세틸아세토네이트 및 금속 사이클로펜타다이엔일 착체 등의 금속 착염을 들 수 있다. 상기 산 촉매로서는, 황산, 질산, 인산, 붕산, 염산, 헤테로폴리산 등의 무기산; 메테인설폰산, p-톨루엔설폰산 및 캄페르설폰산 등의 유기산을 들 수 있다. 상기 염기 촉매로서는, 피리딘, 4-(다이메틸아미노)피리딘, 트라이에틸아민 등의 유기 염기를 들 수 있다. 상기 불균일계 촉매로서는, 염기성 이온 교환 수지, 산성 이온 교환 수지 등의 이온 교환 수지, 활성 성분을 실리카나 알루미늄, 티타니아 등의 담체에 고정된 촉매를 들 수 있다. 이들 촉매는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 상기 비율의 범위를 용이하게 만족시킬 수 있고, 조작성이 높은 관점에서, 촉매로서는, 금속 산화물 및 탄산염 중 적어도 한쪽이 바람직하다. 그중에서도, 입수 용이성의 관점에서, 촉매로서는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속을 포함하는 금속 산화물 또는 탄산염이 바람직하다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속을 포함하는 금속 산화물로서는, 산화리튬, 산화나트륨, 산화칼륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속을 포함하는 탄산염으로서, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨 등을 들 수 있다. 또, 보다 소량으로 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조할 수 있고, 비용의 증대나 반응 후의 처리 공정에 대한

부하 증대, 부반응 진행 등을 억제할 수 있는 관점에서, 촉매로서는 산화마그네슘이 바람직하다.

[0086] 촉매로서 금속 산화물을 이용하고, 반응 온도가 80℃인 경우, 상기 비율이 13% 이하가 되도록, 금속 산화물을 하이드록실기 함유 방향족 화합물에 대하여 0.006당량 이상 존재시키는 것이 바람직하고, 0.0065당량 이상 존재시키는 것이 보다 바람직하다. 한편, 부반응이나 반응 후의 처리 공정에 대한 부하를 억제하는 관점에서, 금속 산화물을 하이드록실기 함유 방향족 화합물에 대하여 1당량 이하 존재시키는 것이 바람직하고, 0.5당량 이하 존재시키는 것이 보다 바람직하다.

[0087] 본 발명에 있어서의 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조 방법에 있어서, 계 중에 존재시키는 힌더드 페놀은 중합 금지제로서도 작용하지만, 중합 반응을 보다 억제하기 위해, 추가로 힌더드 페놀 이외의 중합 금지제를 존재시켜도 된다. 해당 중합 금지제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 하이드로퀴논 모노메틸 에터, 하이드로퀴논, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실, 페노싸이아진, 구리염 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 2종 이상을 병용해도 된다. 해당 중합 금지제의 사용량은, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물 100질량부에 대하여 0.005질량부 이상이 바람직하고, 0.01질량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 해당 중합 금지제의 사용량은, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물 100질량부에 대하여 0.5질량부 이하가 바람직하고, 0.3질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0088] 에스터화 반응에 있어서의 반응 온도는, 반응 시간을 단축하는 관점에서, 25℃ 이상이 바람직하고, 40℃ 이상이 보다 바람직하고, 60℃ 이상이 더 바람직하고, 70℃ 이상이 특히 바람직하다. 또한 중합 반응 등의 부반응을 억제하는 관점에서, 반응 온도는 150℃ 이하가 바람직하고, 110℃ 이하가 보다 바람직하고, 100℃ 이하가 더 바람직하고, 90℃ 이하가 특히 바람직하다. 에스터화 반응을 행할 때의 반응 압력은 특별히 제한되지 않고, 감압, 상압, 가압 어느 압력 하에서도 실시할 수 있다.

[0089] 에스터화 반응에 있어서의 반응 시간은, 반응 조건에 따라서 적절히 선택할 수 있지만, 예컨대 0.5~20시간으로 할 수 있다.

[0090] 본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 반응 용매를 이용할 필요는 특별히 없다. 그러나, 상기 하이드록실기 함유 방향족 화합물의, (메트)아크릴산 무수물이나 경시적으로 생성되는 (메트)아크릴산에 대한 용해성이 낮은 경우, 반응계의 점도가 높은 경우, 중합 반응을 방지하고 싶은 경우 등에 있어서는, 적절히 반응 용매를 이용해도 된다. 반응 용매로서는, 활성 수소를 함유하지 않는 용매를 이용할 수 있다. 해당 용매로서는, 예컨대, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족계 용매; 헥세인, 헵테인, 옥테인, 사이클로헥세인 등의 탄화수소계 용매; 다이메틸폼아마이드, 다이메틸설폭사이드, 아세토나이트릴 등의 극성 용매, 다이에틸 에터, 다이아이소프로필 에터, t-부틸 메틸 에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 에터계 용매; 클로로폼, 다이클로로메테인 등의 할로젠계 용매 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단일로 이용해도 혼합하여 이용해도 된다. 또한, 그 사용량은 적절히 정하면 된다.

[0091] (메트)아크릴산 아릴 에스터와 (메트)아크릴산 무수물의 중합을 방지하는 관점에서, 반응은 공기 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 특히, 촉매로서 금속 산화물을 이용하는 경우에는, 반응을 공기 분위기 하에서 행하는 경우에도 충분히 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 얻을 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 에스터화 반응 종료 후의 반응액의 정제 방법에 대해서는, 생성물의 물성, 원료, 촉매의 종류 및 양, 용제의 유무 등을 고려하여, 알칼리 수세 등의 수세, 증류, 정석, 여과 등의 정제 방법을 적절히 조합할 수 있다.

[0093] [(메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물]

[0094] 본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물은, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터 100질량부에 대하여 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함한다. (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물은, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 0.0005질량부 이상 5질량부 이하 포함하는 것이 바람직하고, 0.001질량부 이상 2질량부 이하 포함하는 것이 보다 바람직하고, 0.005질량부 이상 0.5질량부 이하 포함하는 것이 더 바람직하고, 0.01질량부 이상 0.1질량부 이하 포함하는 것이 특히 바람직하다. (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물이, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 0.0002질량부 이상 포함하는 것에 의해, 보존에 있어서 착색이 증대되지 않아, 보존 안정성이 양호하다. 또한, (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물이, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 10질량부 이하 포함하는 것에 의해, 폴리머 물성에 대한 영향을 억제할 수 있다. 해당 조성물은, 상기 (메트)아크릴산 아릴 에스터의 제조 방법에 있어서, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트의

양을 조절함으로써 제조할 수 있다. 또한, 해당 조성물은, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르에 대하여 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 상기 범위의 양으로 첨가함으로써 조제해도 된다. 또한, 해당 조성물에는, 용매나 메타크릴산 메틸(MMA) 등의 모노머 등, 그 밖의 성분이 포함되어 있어도 된다. 그러나, 해당 조성물에 포함되는 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르의 양은, 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0095]

본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스테르 조성물은, 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스테르와, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르를 포함하고, 아세트산 아릴 에스테르와 (메트)아크릴산 아릴 에스테르의 가스 크로마토그래피(GC)의 면적값의 비율(%)(아세트산 아릴 에스테르/(메트)아크릴산 아릴 에스테르×100)이 0.01~10%이다. 해당 비율은 0.05~8%가 바람직하고, 0.1~5%가 보다 바람직하다. 해당 비율이 0.01% 이상인 것에 의해, 상기 조성물은 저착색이다. 또한, 해당 비율이 10% 이하인 것에 의해, 폴리머 물성에 대한 영향을 억제할 수 있다. 해당 조성물은, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르에 대하여 화학식[4]로 표시되는 아세트산 아릴 에스테르를 상기 범위의 양으로 첨가함으로써 조제할 수 있다. 또한, 해당 조성물은, 상기 (메트)아크릴산 아릴 에스테르의 제조 방법에 있어서, 아세트산 무수물 등의 아세트산 성분 존재 하에서 제조하는 것에 의해 조제해도 된다.

[0096]

본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스테르 조성물은, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르를 포함하고, 해당 조성물의 톨루엔 용액의 파장 417nm에서의 흡광도가 0.4 이하이다. 해당 흡광도는 0.3 이하가 바람직하고, 0.2 이하가 보다 바람직하고, 0.1 이하가 더 바람직하고, 0.08 이하가 특히 바람직하다. 한편, 해당 흡광도는 낮은 편이 바람직하고, 0이어도 된다. 해당 흡광도가 0.4 이하인 것에 의해, 폴리머의 착색을 억제할 수 있고, 무색 투명성이 요구되는 용도에도 해당 조성물을 적용할 수 있다. 해당 조성물은, 상기 (메트)아크릴산 아릴 에스테르의 제조 방법에 의해 적합하게 제조할 수 있다. 또한, 해당 흡광도는, (메트)아크릴산 아릴 에스테르 조성물 1.00g을 톨루엔에 용해시켜, 10mL 용액으로 하여, 1cm 각(角) 석영 셀에서 파장 417nm의 흡광도를 자외 가시광 분광도계(제품명: UV-1700, (주)시마즈제작소제)로 측정한 값이다.

[0097]

본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스테르는, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르를 포함하고, 함유 전염소량이 13000ppm 이하이다. 해당 함유 전염소량은, 10000ppm 이하가 바람직하고, 7000ppm 이하가 보다 바람직하다. 한편, 해당 함유 전염소량은 적은 편이 바람직하고, 0ppm이어도 된다. 함유 전염소량이 13000ppm 이하인 것에 의해, 폴리머의 함유 염소량이 적어지기 때문에 소각 처리 등에 의한 염소 성분의 방출이 억제되어, 환경 부하를 작게 할 수 있다. 해당 조성물은, 상기 (메트)아크릴산 아릴 에스테르의 제조 방법에 의해 적합하게 제조할 수 있다. 또한, 함유 전염소량은, 시료 연소 장치 QF-02(상품명, 미쓰비시화학(주)제)를 이용하여 증류 유출액(留出液)을 100~900℃까지 승온시켜 연소시키고, 흡수관에서 가스를 흡수시킨 후, IC(이온 크로마토그래피)로 분석하는 것에 의해 측정한 값이다.

[0098]

본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스테르 조성물은, 아릴기가 갖는 고굴절률성, 저흡습성, 내열성 등을 활용하여, 플라스틱, 도료, 접착제, 종이 가공 처리제, 섬유 유제, 윤활유 첨가제, 건축용 실런트, 잉크 등의 다방면에 걸친 용도에 있어서 유용하다. 그중에서도, 저착색이며, 함유 염소량이 적기 때문에, 무색 투명성이나 환경 부하 저감이 요구되는 광학 용도나 전자 재료 용도 등에 적합하게 이용할 수 있다.

[0099]

[(메트)아크릴산 아릴 에스테르의 보존 방법]

[0100]

본 발명에 따른 (메트)아크릴산 아릴 에스테르의 보존 방법은, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르 100질량부에 대하여, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 0.0002질량부 이상 10질량부 이하 포함시킨다. 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 0.0005질량부 이상 5질량부 이하 포함시키는 것이 바람직하고, 0.001질량부 이상 2질량부 이하 포함시키는 것이 보다 바람직하고, 0.005질량부 이상 0.5질량부 이하 포함시키는 것이 더 바람직하고, 0.01질량부 이상 0.1질량부 이하 포함시키는 것이 특히 바람직하다. 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 0.0002질량부 이상 포함시키는 것에 의해, 보존에 있어서 착색이 증대되지 않아, 보존 안정성이 양호하다. 또한, 힌더드 페놀 및 화학식[2]로 표시되는 포스파이트를 각각 10질량부 이하 포함시키는 것에 의해, 폴리머 물성에 대한 영향을 억제할 수 있다. 또한, (메트)아크릴산 아릴 에스테르에는 용매나 MMA 등의 모노머 등, 그 밖의 성분이 포함되어 있어도 된다. 그러나, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르의 함유량은, 전체의 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0101]

보존 용기는, 유리제 용기, 수지제 용기, 금속제의 저장 탱크, 드럼통, 로리 등 어떠한 형태여도 된다.

- [0102] 상기 질량비를 만족시키기 위한 힌더드 페놀 및 포스파이트의 양의 조정은, 부족분을 첨가함으로써 행해지고, 화학식[3]으로 표시되는 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조할 때, 원하는 조성이 되도록 반응 조건 등을 제어함으로써 행해진다.
- [0103] 보존 온도는, 용매 등이 존재하는 경우는 그 응고점에 따라서 적절히 결정할 수 있다. 그러나, 냉각 설비의 에너지 부하를 억제하는 관점에서, 보존 온도는 -40℃ 이상이 바람직하고, -20℃ 이상이 보다 바람직하고, -10℃ 이상이 더 바람직하고, 0℃ 이상이 특히 바람직하다. 또한, 중합 반응 등의 부반응을 억제하는 관점에서, 보존 온도는 120℃ 이하가 바람직하고, 110℃ 이하가 보다 바람직하고, 100℃ 이하가 더 바람직하다.
- [0104] **실시예**
- [0105] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] 반응 추적은 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 실시했다. (주)시마즈제작소제 GC-2014(상품명)를 이용하여, 컬럼: 어질런트·테크놀로지(주)제 DB-1(상품명, 30m×0.53mm×5μm), 기화실 온도: 250℃, 검출부 온도: 270℃, 온도 프로그램: 50℃(5분 유지)→승온 10℃/min→250℃(10분 유지), 검출기: FID, 선속도: 40cm/s, 스플릿비: 30, 주입량: 1μL의 조건에서 측정했다.
- [0107] 또한 반응액의 착색은 (주)시마즈제작소제 자외 가시광 분광도계 UV-1700(상품명)을 이용하여 측정했다.
- [0108] [실시예 1]
- [0109] 교반기, 온도계, 디로스(Dimroth) 냉각관을 구비한 유리제의 플라스크에, 재결정에 의해서 정제한 2-나프톨(화학식[1]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0인 것) 2.00g(13.9mmol), 무수 메타크릴산 2.57g(16.6mmol), 톨루엔 5.00g, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 2.0mg(2-나프톨 100질량부에 대하여 0.10질량부), 트라이페닐 포스파이트(화학식[2]에 있어서의 R²가 페닐기인 것) 2.0mg(2-나프톨 100질량부에 대하여 0.10질량부), 탄산리튬 103mg(1.39mmol)을 투입하고, 80℃에서 3시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, GC-MS와 NMR로 2-나프틸 메타크릴레이트(화학식[3]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0이며, R³이 메틸기인 것)가 생성된 것을 확인했다. 2-나프틸 메타크릴레이트의 수율은 98%였다.
- [0110] 얻어진 반응액을 여과한 후, 여과 후의 반응액 전량을 톨루엔에 용해시켜, 50mL 용액으로 하여, 1cm 각 석영 셀에서 흡광도를 자외 가시광 분광도계로 측정했다. 육안으로 착색이 클 때 540nm에 극대값을 갖는 흡수 스펙트럼이 얻어졌기 때문에, 540nm의 흡광도로 비교했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0111] [실시예 2~6, 비교예 1~4]
- [0112] 표 1에 나타난 힌더드 페놀, 포스파이트를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	히드 메놀류		그 밖의 메놀류		포스파이트류		흡광도 ($\lambda = 540 \text{ nm}$)
	화합물	사용량 (2-나프톨에 대하여)	화합물	사용량 (2-나프톨에 대하여)	화합물	사용량 (2-나프톨에 대하여)	
실시예 1	A1	1000 ppm	—	—	B1	1000 ppm	0.015
실시예 2	A1	1000 ppm	—	—	B2	1000 ppm	0.035
실시예 3	A1	1000 ppm	—	—	B3	1000 ppm	0.029
실시예 4	A1	1000 ppm	—	—	B4	1000 ppm	0.030
실시예 5	A2	1000 ppm	—	—	B1	1000 ppm	0.025
실시예 6	A1	500 ppm	—	—	B1	500 ppm	0.029
비교예 1	—	—	—	—	—	—	0.073
비교예 2	A1	1000 ppm	—	—	—	—	0.072
비교예 3	—	—	—	—	B1	1000 ppm	0.076
비교예 4	—	—	X3	1000 ppm	B1	1000 ppm	0.083

주) A1 : 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀
A2 : 2,6-다이-tert-부틸-4-(옥타데칸옥시카보닐메틸)페놀
X3 : 2-tert-부틸-4,6-다이메틸페놀
B1 : 트라이페닐 포스파이트
B2 : 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐)포스파이트
B3 : 트라이페닐 포스파이트
B4 : 비스(2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트

[0113]

[0114]

[실시예 7]

[0115]

교반기, 온도계, 덤로스 냉각관을 구비한 유리제의 플라스크에, 재결정에 의해서 정제한 2-나프톨(화학식[1]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0인 것) 2.00g(13.9mmol), 무수 메타크릴산 2.57g(16.6mmol), 톨루엔 5.00g, 촉매로서의 산화마그네슘 55.9mg(1.39mmol)을 투입하고, 공기 분위기 하, 80℃에서 3시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, GC-MS와 NMR로 2-나프틸 메타크릴레이트(화학식[3]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0이며, R³이 메틸기인 것)가 생성된 것을 확인했다. 2-나프틸 메타크릴레이트의 수율은 100%였다.

[0116]

얻어진 반응액을 여과한 후, 여과 후의 반응액 전량을 톨루엔에 용해시켜, 50mL 용액으로 하여, 1cm 각 석영 셀에서 흡광도를 자외 가시광 분광도계로 측정했다. 흡광도는 417nm와 540nm의 흡광도로 비교했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0117]

[실시예 8~13, 비교예 5~7]

[0118]

실시예 7에서 사용한 촉매의 종류 및 양을, 표 2에 나타낸 촉매의 종류 및 양으로 변경한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0119]

실시예 7~9는 417nm, 540nm의 흡광도가 모두 작았다. 실시예 10~13은 540nm의 흡광도는 실시예 7~9와 비교

하면 컸지만, 417nm의 흡광도는 작았다. 한편, 비교예 5는 417nm, 540nm의 흡광도가 모두 컸다. 비교예 6, 7은 540nm의 흡광도는 작았지만, 417nm의 흡광도는 매우 커, 결과로서 정제 부하가 커졌다.

표 2

	촉매	촉매량 (당량)	흡광도 ($\lambda = 417 \text{ nm}$)	흡광도 ($\lambda = 540 \text{ nm}$)	1시간 반응 후의 GC 면적값의 비(%) 2-나프톨 /2-나프틸 메타크릴레이트
실시예 7	산화마그네슘	0.1	0.058	0.005	0.41
실시예 8	산화마그네슘	0.05	0.118	0.008	1.03
실시예 9	산화마그네슘	0.008	0.592	0.035	4.91
실시예 10	산화칼슘	0.1	0.428	0.048	2.04
실시예 11	산화리튬	1.0	0.327	0.047	6.09
실시예 12	산화리튬	0.5	0.478	0.086	7.85
실시예 13	산화나트륨	0.05	0.232	0.061	3.67
비교예 5	산화리튬	0.1	1.116	0.073	15.95
비교예 6	산화마그네슘	0.005	1.144	0.033	30.18
비교예 7	산화마그네슘	0.001	1.325	0.036	62.85

[0120]

[0121]

[실시예 14]

[0122]

교반기, 온도계, 덩로스 냉각관을 구비한 유리제의 플라스크에, 재결정에 의해서 정제한 2-나프톨(화학식[1]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0인 것) 2.00g(13.9mmol), 무수 메타크릴산 2.57g(16.6mmol), 톨루엔 5.00g, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 2.0mg(2-나프톨 100질량부에 대하여 0.10질량부), 트라이페닐 포스파이트(화학식[2]에 있어서의 R²가 페닐기인 것) 2.0mg(2-나프톨 100질량부에 대하여 0.10질량부), 산화마그네슘 55.9mg(1.39mmol)을 투입하고, 80℃에서 3시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, GC-MS와 NMR로 2-나프틸 메타크릴레이트(화학식[3]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0이며, R³이 메틸기인 것)가 생성된 것을 확인했다. 2-나프틸 메타크릴레이트의 수율은 99%였다.

[0123]

얻어진 반응액을 여과한 후, 여과 후의 반응액 전량을 톨루엔에 용해시켜, 50mL 용액으로 하여, 1cm 각 석영 셀에서 흡광도를 자외 가시광 분광도계로 측정했다. 육안으로 착색이 클 때 540nm에 극대값을 갖는 흡수 스펙트럼이 얻어졌기 때문에, 540nm의 흡광도로 비교했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

원시예	촉매	촉매량 (당량)	원더드 페놀		포스파이트		흡광도 ($\lambda = 417\text{nm}$)	흡광도 ($\lambda = 540\text{nm}$)	1시간 반응 후의 GC 면적값의 비(%) 2-나프톨 /2-나프틸 메타크릴레이트
			화합물	시용량 (2-나프톨 100질량부에 대하여)	화합물	시용량 (2-나프톨 100질량부에 대하여)			
14	산화마그네슘	0.1	A1	0.10 질량부	B1	0.10 질량부	0.016	0.002	0.57

주) A1 : 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀
B1 : 트라이페닐 포스파이트

[0124]

[0125]

[실시예 15]

[0126]

교반기, 덤로스 냉각관을 구비한 유리제의 플라스크에, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀(2-나프틸 메타크릴레이트 100질량부에 대하여 0.0024질량부), 트라이페닐 포스파이트(화학식[2]에 있어서의 R^2 가 페닐기인 것)(2-나프틸 메타크릴레이트 100질량부에 대하여 0.0024질량부)를 포함하는 2-나프틸 메타크릴레이트(화학식[3]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0이며, R^3 이 메틸기인 것) 1.4g을 투입하고, 100℃에서 3시간 교반했다.

[0127]

그 후, 상기 2-나프틸 메타크릴레이트 전량을 아세트나이트릴에 용해시켜, 10mL로 하여, 1cm 각 석영 셀에서 흡

광도를 자외 가시광 분광도계로 측정했다. 417nm의 흡광도로 비교했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[실시에 16, 17, 비교예 8, 9]

산화 방지제(실시에 15에서는 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 및 트라이페닐 포스파이트)의 종류 및 양을 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 15와 마찬가지로 실시했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 사용량 (2-나프틸 메타크릴레이트 100질량부에 대하여)	4-메톡시페놀 사용량 (2-나프틸 메타크릴레이트 100질량부에 대하여)	트라이페닐 포스파이트 사용량 (2-나프틸 메타크릴레이트 100질량부에 대하여)	흡광도 ($\lambda = 417 \text{ nm}$)
실시에 15	0.0024 질량부	—	0.0024 질량부	0.075
실시에 16	0.0056 질량부	—	0.0056 질량부	0.063
실시에 17	0.020 질량부	—	0.020 질량부	0.046
비교예 8	—	—	—	0.099
비교예 9	—	0.0052 질량부	0.0051 질량부	0.088

[실시에 18]

실시에 14에서 얻은 2-나프틸 메타크릴레이트(화학식[3]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0이며, R³이 메틸기인 것) 1.00g을 톨루엔에 용해시켜, 10mL 용액으로 하여, 1cm 각 석영 셀에서 흡광도를 자외 가시광 분광도계로 측정했다. 결과를 도 1에 나타낸다. 한편, 417nm에서의 흡광도는 0.0118이었다. 또한, 실시에 14에서 얻은 2-나프틸 메타크릴레이트에는, 2-나프틸 아세테이트가 GC 면적값의 비율(2-나프틸 아세테이트/2-나프틸 메타크릴레이트×100)로 1.2% 포함되어 있었다.

[0133] [비교예 10]

[0134] Aldrich사제의 2-나프틸 메타크릴레이트를 사용한 것 이외에는, 실시예 18과 마찬가지로 실시했다. 결과를 도 1에 나타낸다. 한편, 417nm에서의 흡광도는 0.4556이었다. 또한, Aldrich사제의 2-나프틸 메타크릴레이트는, 2-나프틸 아세테이트가 GC로 검출되지 않아, 2-나프틸 아세테이트는 포함되어 있지 않았다.

[0135] [실시예 19]

[0136] 실시예 14에서 얻은 2-나프틸 메타크릴레이트(화학식[3]에 있어서의 환 Z가 나프탈렌, n이 0, m이 0이며, R³이 메틸기인 것)를 이용하여, 함유 전염소량을 측정했다. 전염소량은, 시료 연소 장치 QF-02(상품명, 미쓰비시화학(주)제)를 이용하여 증류 유출액을 100~900℃까지 승온시켜 연소시키고, 흡수관에서 가스를 흡수시킨 후, IC(이온 크로마토그래피)로 분석하는 것에 의해 측정했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0137] [비교예 11]

[0138] Aldrich사제의 2-나프틸 메타크릴레이트를 사용한 것 이외에는, 실시예 19와 마찬가지로 실시했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

	2-나프틸 메타크릴레이트	전염소량 (ppm)
실시예 19	실시예 14에서 얻은 것	17
비교예 11	Aldrich사제	14000

[0139]

[0140] 이 출원은, 2013년 3월 22일에 출원된 일본 출원특허 2013-60459, 및 2013년 4월 5일에 출원된 일본 출원특허 2013-79070을 기초로 하는 우선권을 주장하며, 그 개시 전부를 여기에 인용한다.

[0141] 이상, 실시형태 및 실시예를 참조하여 본원 발명을 설명했지만, 본원 발명은 상기 실시형태 및 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본원 발명의 구성이나 상세에는, 본원 발명의 범주 내에서 당업자가 이해할 수 있는 다양한 변경을 할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0142] 본 발명은, 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 및 그의 제조 방법, 및 저착색인 (메트)아크릴산 아릴 에스터 조성물에 관한 것이며, 고품질인 (메트)아크릴산 아릴 에스터를 제조할 수 있다.

도면

도면1

