

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290167

(P2005-290167A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 220/14

C08F 220/18

F I

C08F 220/14

C08F 220/18

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-106188 (P2004-106188)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(72) 発明者 高後 修

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化

学株式会社内

(72) 発明者 川崎 登

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化

学株式会社内

Fターム(参考) 4J100 AL03P AL08Q BC12Q DA25 DA37

DA62 JA32

(54) 【発明の名称】 メタクリル樹脂組成物および透明部材

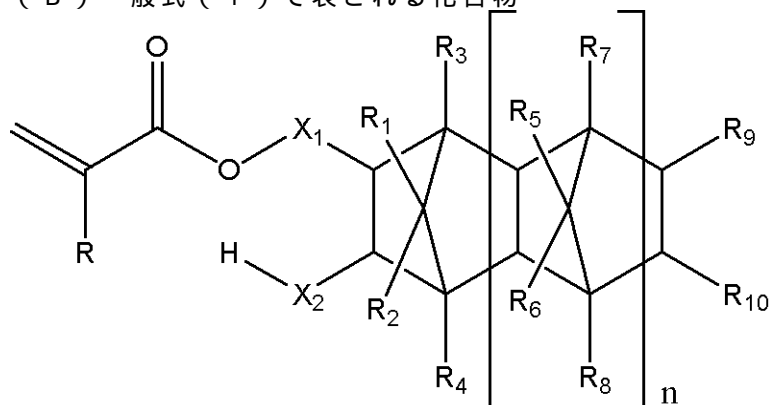
(57) 【要約】

【課題】 PMMAの熱可塑性および高い透明性を損なわずに、高耐熱化、低吸水性化した改質PMMAを得る。

【解決手段】 少なくとも、下記(A)および(B)を含有する組成物。

(A) メタクリル酸メチル、および/またはそのシラップ

(B) 一般式(1)で表される化合物



(1)

【式中、nは1～3の整数であり、X₁およびX₂はいずれも直接結合または酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基であり、Rは水素原子、メチル基、またはエチル基で

【特許請求の範囲】

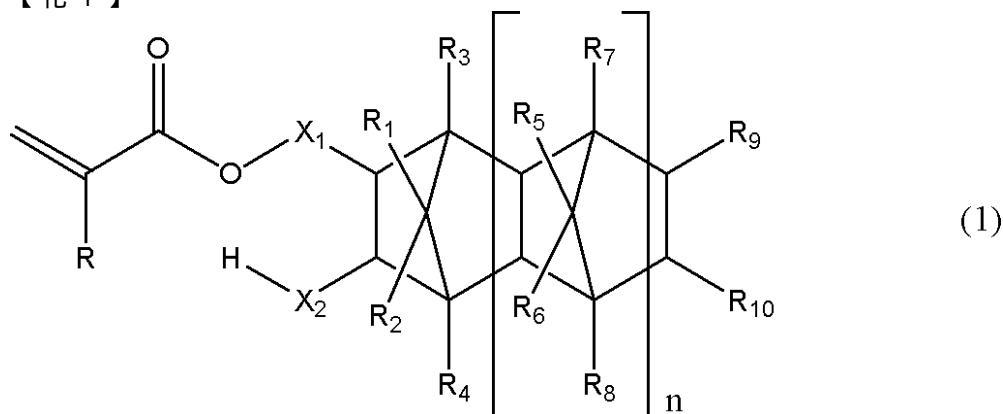
【請求項 1】

少なくとも、下記 (A) および (B) を含有する組成物。

(A) メタクリル酸メチル、および / またはそのシラップ

(B) 一般式 (1) で表される化合物

【化 1】



10

(1)

[式中、 n は 1 ~ 3 の整数であり、 X_1 および X_2 はいずれも直接結合または酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基であり、 R は水素原子、メチル基、またはエチル基であり、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基である。]

20

【請求項 2】

請求項 1 記載の組成物を重合して得られる樹脂。

【請求項 3】

請求項 2 記載の樹脂からなる成形体。

【請求項 4】

請求項 3 記載の成形体からなる透明部材。

【請求項 5】

請求項 4 記載の透明部材からなる光学部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、ポリメタクリル酸メチルの特徴である熱可塑性、高透明性を維持したまま、耐熱性、吸水性などを改良するに適したメタクリル系組成物、およびその組成物を重合してなる透明樹脂、並びに該樹脂からなる透明部材に関する。

【背景技術】

【0002】

透明部材として広く用いられ、光および熱硬化樹脂、塗料、接着剤、インキなどの原料としても有用であるポリメタクリル酸メチル（以下、PMMA）に代表されるメタクリル樹脂の利点は、透明性および耐候性に優れ、機械的物性とのバランスがよく、かつ、加工性がよいことにある。しかしながら、グレージング材、ディスプレイ部材（液晶ディスプレイ用導光板・拡散板、あるいは、プロジェクションディスプレイ用スクリーン板等）、照明カバー、あるいは光学用レンズ等の部材として、メタクリル樹脂、あるいは、その代替樹脂の物性に対する要求も多様化してきており、例えば、高耐熱化、低吸水性などが求められている。

40

【0003】

従来から知られている PMMA の耐熱性向上技術としては、例えば、メタクリル酸メチル（以下、MMA）と α -メチルスチレンとの共重合樹脂（特許文献 1）、MMA とスチレン、あるいは、 α -メチルスチレンおよび無水マレイン酸との共重合樹脂（特許文献 2）、MMA、 α -メチルスチレン、および、マレイミドとの共重合樹脂（特許文献 3）、等が挙げられる。

50

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 ～ 3 に記載の方法によれば、いずれも耐熱性は向上できるが、重合速度が著しく遅く重合に長時間を要するため、着色などが発生し透明性が損なわれる。

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 4 または 5 には、分子内に 2 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する脂肪族化合物を MMA と共重合させることにより製造した、3 次元架橋構造を有したメタクリル系樹脂についての記載がある。この方法によれば、耐熱性、耐薬品性を向上した PMMA 系樹脂を製造できるが、該樹脂は 3 次元架橋構造を有しているために熱可塑性がなく、押出し成形、射出成形などの一般的な成形加工を行うことは極めて困難であり、産業上の利用分野が大きく且つ著しく制限される。

10

【 0 0 0 6 】

このように、従来の技術では、PMMA の耐熱性をある程度は向上できるが、同時に大きな特長である透明性を損なったり、もう一つの特長である成形加工性を犠牲にしてしまうのが現状であった。

【特許文献 1】米国特許第 3 1 3 5 7 2 3 号

【特許文献 2】特開昭 5 8 - 8 7 1 0 4 号公報

【特許文献 3】特開昭 4 8 - 9 5 4 9 0 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 0 - 1 4 4 3 1 2 号公報

【特許文献 5】特開昭 6 0 - 2 0 2 1 2 8 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、PMMA の熱可塑性および高い透明性を損なわずに、高耐熱化、低吸水性化した改質 PMMA を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、MMA、および / または MMA シラップと、一般式 (1) で表される化合物を共重合して得られて PMMA 系樹脂は、熱可塑性および透明性を損なうことなく、耐熱性、吸水性を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、下記 [1] ～ [5] に関する。

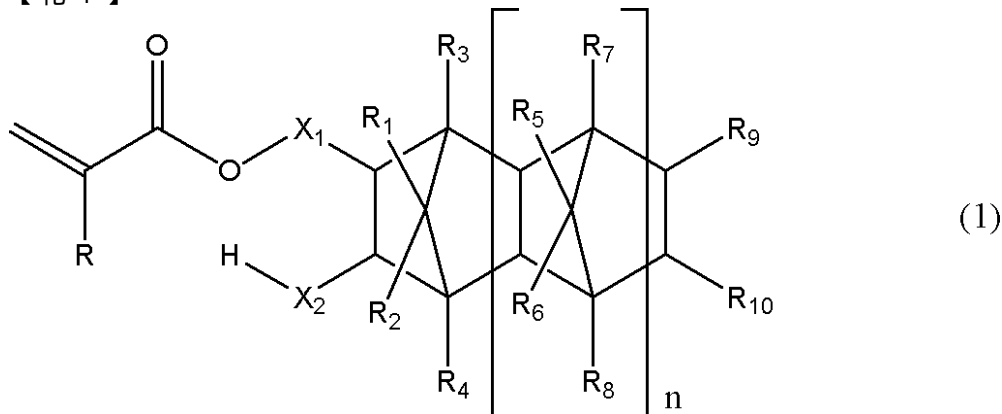
[1] 少なくとも、下記 (A) および (B) を含有する組成物。

(A) メタクリル酸メチル、および / またはそのシラップ

(B) 一般式 (1) で表される化合物

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



40

【 0 0 1 1 】

[式中、n は 1 ～ 3 の整数であり、X₁ および X₂ はいずれも直接結合または酸素原子を

50

有していてもよい低級アルキレン基であり、Rは水素原子、メチル基、またはエチル基であり、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基である。]

[2] [1]記載の組成物を重合して得られる樹脂。

[3] [2]記載の樹脂からなる成形体。

[4] [3]記載の成形体からなる透明部材。

[5] [4]記載の透明部材からなる光学部品。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、熱可塑性および透明性を損なうことなく、耐熱性、吸水性を改善した改質PMMAR樹脂を提供することができる。更には、該樹脂からなる透明部材、光学部品を

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

【0014】

本発明は、下記(A)および(B)を含有する組成物、該組成物を重合して得られる樹脂、および、該樹脂からなる透明部材、光学部品に関するものである。

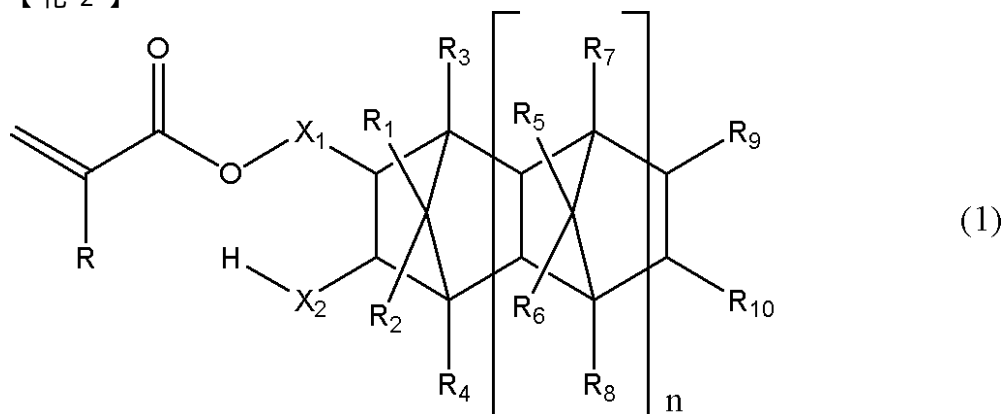
(A)メタクリル酸メチル、および/または、そのシラップ

(B)一般式(1)で表される化合物

【0015】

20

【化2】



30

【0016】

[式中、 n は1～3の整数であり、 X_1 および X_2 はいずれも直接結合または酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基であり、Rは水素原子、メチル基、またはエチル基であり、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基である。]

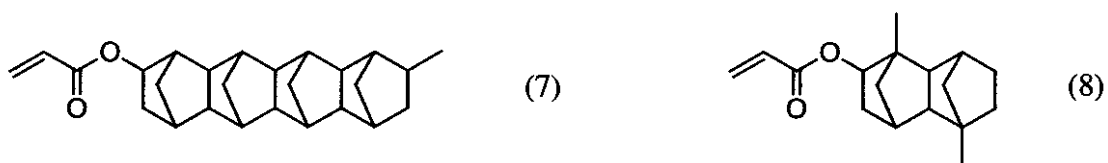
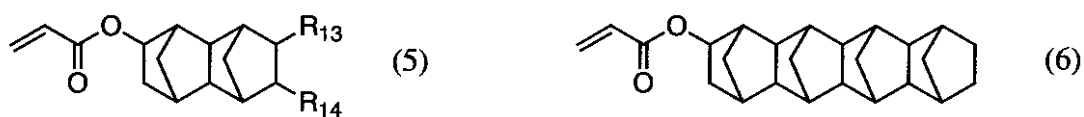
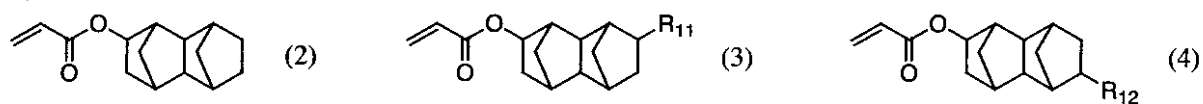
【0017】

本発明において、成分(B)である一般式(1)で表される化合物の具体例としては、式(2)～(29)で表される化合物が挙げられる。ただし、これらに限定されるわけではない。

40

【0018】

【化 3】



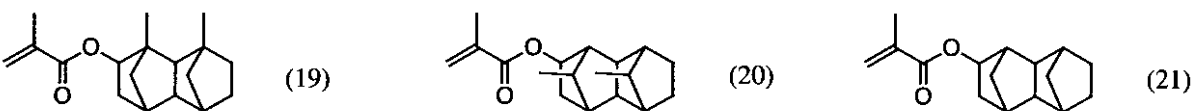
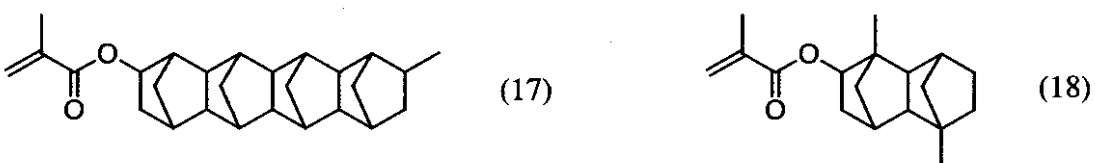
10



20



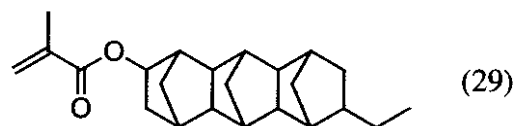
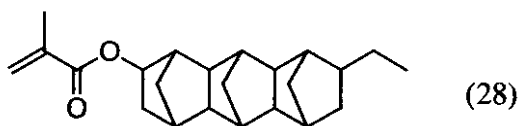
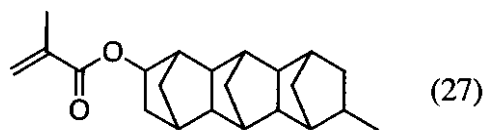
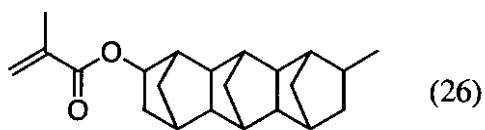
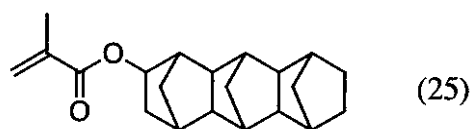
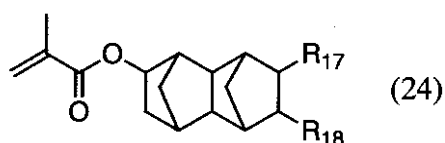
30



40

【 0 0 1 9 】

【化 4】



10

【 0 0 2 0 】

[式中、 $R_{11} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、またはステアリル基を表す。]

【 0 0 2 1 】

本発明においては、(B)の化合物として、上記に例示した化合物の1種を単独使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【 0 0 2 2 】

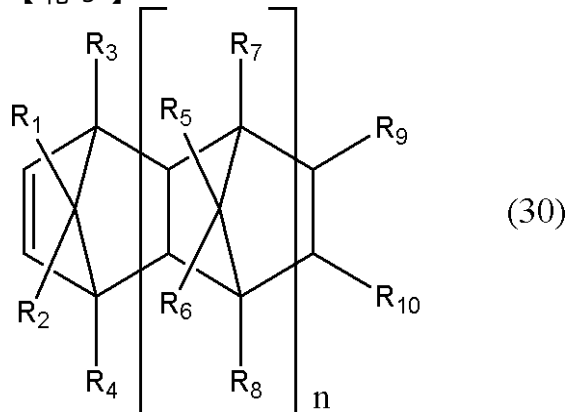
また、本発明の(B)の化合物は、その一部が重合した部分重合体を含んでいてもよい。即ち(B)の重合体と(B)の単量体の混合物であっても構わない。

【 0 0 2 3 】

一般式(1)で表される化合物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、相応する一般式(30)

【 0 0 2 4 】

【化 5】



30

【 0 0 2 5 】

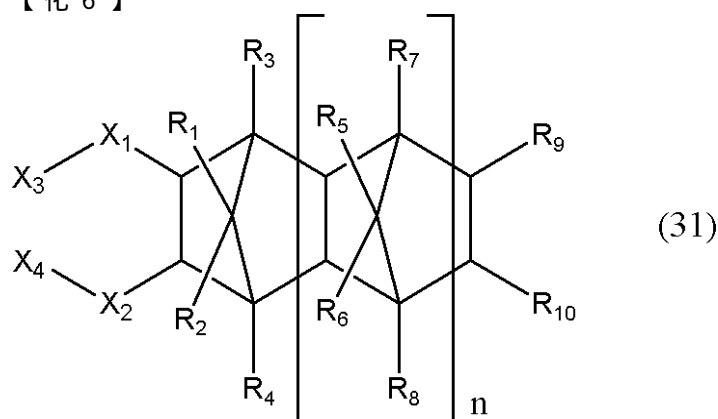
[式中、 n および $R_1 \sim R_{10}$ は、いずれも前記と同一である。]

で表される多環式オレフィンに蟻酸を反応させるか、またはその結果得られる多環式アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを反応させることにより、一般式(31)

40

【 0 0 2 6 】

【化 6】



10

【 0 0 2 7 】

[式中、 X_3 および X_4 のいずれか一方は水酸基であり、もう一方は水素原子であり、 X_1 、 X_2 、 n および $R_1 \sim R_{10}$ は、いずれも前記と同一である。]

で表される多環式アルコールを得、更に、該多環式アルコールに、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、またはアクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライドなどの(メタ)アクリル酸ハライド類を反応させることにより、調製することが出来る。

【 0 0 2 8 】

(B) の化合物として好ましいものは、耐熱性の観点から言えば、一般式(1)のRがメチル基またはエチル基のものである。

20

【 0 0 2 9 】

一方、MMAシラップ(メタクリル酸メチルシラップ)とは、MMAにMMA重合体が溶解している粘稠液をいう。このMMA重合体は、MMAを有機過酸化物などのラジカル開始剤の存在下で所定の加熱条件で部分重合させて得られる。なお、この重合においては必要に応じて α 、 β -エチレン性不飽和単量体(ただし、MMAを除く)が加えられる。このMMA重合体は、成形材料であるビーズポリマーの場合もある。いずれの場合も、シラップは自製または市販品を購入して用いることができる。

【 0 0 3 0 】

(A)成分と(B)成分の使用割合は、本発明の効果を発揮し得る範囲では任意であるが、添加量に伴う効果や重合の制御の点から、通常は(A)成分を100重量部に対し(B)成分は5~100重量部の範囲である。

30

【 0 0 3 1 】

本発明の組成物の重合方法は特に限定されないが、公知の有機過酸化物やアゾ化合物をラジカル開始剤として使用した熱重合が一例として挙げられる。加熱条件にもよるが、有機過酸化物は通常は10時間半減期温度が120以下の化合物が好ましい。例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド等である。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(メチルブチルニトリル)等である。これらの化合物の選択においては、1種を単独使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、2種以上の有機過酸化物を併用する場合には、10時間半減期温度が20以上離れている化合物同士を組み合わせるのが重合効率において有利であるが、特に限定されるものではない。

40

50

【0032】

その他、本発明の組成物の重合方法として、光重合が挙げられる。光重合にあたっては公知の光感応性化合物をラジカル開始剤として使用すればよく、例えば、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンジル、p-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール等が挙げられる。ただし、これらに限定されるわけではない。これらの化合物の選択においても、1種を単独使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0033】

熱(光)ラジカル開始剤の使用量は、特に限定されるものではないが、単量体混合物に対して0.01~5重量%の範囲であることが好ましい。なお、2種以上を併用する場合には、その総重量が単量体混合物に対して0.01~5重量%の範囲であることが好ましい。

10

【0034】

本発明の組成物には、必要に応じて、他の重合単量体、或いは、酸化防止剤、帯電防止剤、防曇剤、または/および着色剤等の添加剤を加えてもよい。

【0035】

このようにして調製した樹脂組成物は、重合の直前に脱気、または脱気せずに所定の重合方法に則って重合され、改質されたP M M A系樹脂となる。

【0036】

樹脂成形体および該成形体の製造方法

20

本発明の組成物の重合はどのような方法で行ってもよく、例えば、注型重合では次のようにして実施することができる。なお、注型重合では離型剤は用いなくてもよいが、用いるならば内部離型剤が使用しやすく、シリコン系、フッ素系、ワックス系、脂肪族金属石鹸系、酸性リン酸エステル系等、通常用いられる離型剤から選択すればよい。その使用量は、単量体混合物に対し0.02~0.3重量%の範囲が好ましい。

【0037】

加熱による注型重合は、所望の形状の樹脂成形体をなす注型の空間部に、前もって調製した樹脂組成物を注入し、加熱して硬化せしめ、その後、脱型して成形体を得る重合方法である。これにあって、平板の樹脂成形体を得るには平型の注型を用いるのであるが、該注型は曲率のない平坦なガラス板やステンレス板の周縁部に、塩化ビニール樹脂やシリコン樹脂製の特定の厚みを有するシートやチューブをガasketとして配置した後、もう1枚のガラス板やステンレス板を対向させて配置したものが一般的である。

30

【0038】

加熱による注型重合の加熱温度は、単量体混合物およびラジカル開始剤の種類や使用量にもよるが、通常は40~170であるのが好ましい。より具体的には、加熱初期の温度が好ましくは40以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは60以上であって、加熱終期の温度が好ましくは170以下、より好ましくは150以下、さらに好ましくは130以下である。

【0039】

加熱による注型重合の加熱時間は、加熱温度にもよるが、通常は3~7時間、好ましくは3~5時間であるのが好ましい。

40

【0040】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「重量部」を表す。

【0041】

<評価方法>

[1] 樹脂(成形体)の各物性の評価

・重合の容易性

暴走反応(ワカメ現象:樹脂表面が樹皮状を呈し乱れる現象)の有無、程度を、以下の

50

基準により目視で判定した。

- 起こらない
- 部分的に起こる
- × ほぼ全面に起こる

・透明性

蛍光灯に樹脂板をかざし、目視により以下の基準で判定した。

- 何ら曇りが認められない
- かざす角度によっては薄らと曇りが認められる
- × はっきりと曇りが認められる

・耐熱性

(株)リガクのTMA分析装置(TAS300)でT_gを測定した。

・吸水性

ASTM D570に従い測定した。

・熱可塑性

(株)小平製作所の熱プレス機(PH-10E)を用い、徐々に温度を上昇させたときの状態変化を観察し、以下の基準により判定した。

- 溶融する
- × 溶融せず、焦げが発生

【実施例1】

【0042】

MMA 24部、MMAシラップ(三井化学社製・CX-1033)56部、式(2)で表される化合物20部の混合液に、ラジカル開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.2部、および、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.1部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0043】

この組成物を、一辺が200mmのガラス板に塩化ビニル製のガasketを配した空間距離が2mmの注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉を用い、60℃で3時間加熱し、引き続き120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。評価結果を表-1に示す。

【0044】

[実施例2~6]

実施例1の「式(2)で表される化合物20部」の代わりに、表-1中の各実施例の「(B)の化合物」の欄に記載の化合物20部を用いる以外は、実施例1に準じて重合を行い、面状態が良好な樹脂板を得た。評価結果を表-1に示す。

【0045】

[実施例7]

MMA 80部、式(2)で表される化合物20部の混合液に、ラジカル開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.2部、および、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.1部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

【0046】

この組成物を、一辺が200mmのガラス板に塩化ビニル製のガasketを配した空間距離が2mmの注型重合用鋳型に注入した。その後、熱風循環炉を用い、60℃で3時間加熱し、引き続き120℃で2時間加熱して重合を行った。重合中何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。評価結果を表-1に示す。

【0047】

[実施例8~12]

実施例7の「式(2)で表される化合物20部」の代わりに、表-1中の各実施例の「(B)の化合物」の欄に記載の化合物20部を用いる以外は、実施例7に準じて重合を行い、面状態が良好な樹脂板を得た。評価結果を表-1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

[比較例 1]

MMA 4 4 部、MMAシラップ（三井化学社製・CX - 1 0 3 3）5 6 部の混合液に、ラジカル開始剤としてt - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0 . 2 部、および、t - ブチルパーオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート 0 . 1 部を添加して室温下で混合し、その後脱気して重合に備えた。

【 0 0 4 9 】

この組成物を、一辺が 2 0 0 mm のガラス板に塩化ビニル製のガasketを配した空間距離が 2 mm の注型重合用鑄型に注入した。その後、熱風循環炉を用い、6 0 で 3 時間加熱し、引き続き 1 2 0 で 2 時間加熱して重合を行った。重合中何ら異常は認められず、脱型も容易で面状態が良好な透明樹脂板を得た。評価結果を表 - 1 に示す。

10

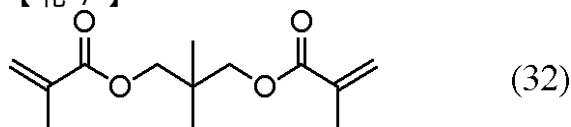
【 0 0 5 0 】

[比較例 2]

実施例 1 の「式 (2) で表される化合物 2 0 部」の代わりに、「式 (3 2) で表される化合物 2 0 部」を用いる以外は、実施例 1 に準じて重合を行い、一部ワカメ現象が生じた樹脂板を得た。面状態の良好な部分で評価を行った。評価結果を表 - 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【化 7】



20

【 0 0 5 2 】

[比較例 3]

実施例 7 の「式 (2) で表される化合物 2 0 部」の代わりに、「式 (3 2) で表される化合物 2 0 部」を用いる以外は、実施例 7 に準じて重合を行い、一部ワカメ現象が生じた樹脂板を得た。面状態の良好な部分で評価を行った。評価結果を表 - 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

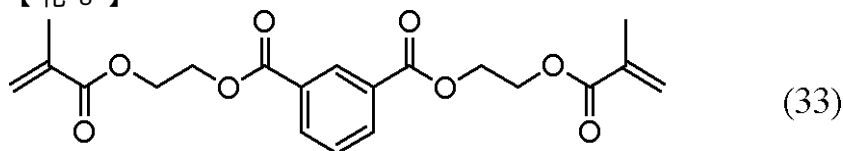
[比較例 4]

実施例 7 の「式 (2) で表される化合物 2 0 部」の代わりに、「式 (3 3) で表される化合物 2 0 部」を用いる以外は、実施例 7 に準じて重合を行い、面状態が良好な樹脂板を得た。評価結果を表 - 1 に示す。

30

【 0 0 5 4 】

【化 8】



【 0 0 5 5 】

【表 1】

表-1

実施例	(B) の化合物		重合方法	重合の 容易性	樹脂の物性評価			
	式番号	その他			透明性	耐熱性 Tg [°C]	吸水性 吸水率 [%]	熱可塑性
1	式 (2)		実施例 1 記載	○	△	118	0.41	○
2	式 (3)	R ₁₁ はメチル基	実施例 1 準拠	○	△	120	0.40	○
3	式 (5)	R ₁₃ 、R ₁₄ は共にメチル基	実施例 1 準拠	○	○	118	0.42	○
4	式 (21)		実施例 1 準拠	○	△	133	0.43	○
5	式 (22)	R ₁₅ はメチル基	実施例 1 準拠	○	○	134	0.41	○
6	式 (22)	R ₁₅ はエチル基	実施例 1 準拠	○	△	131	0.43	○
7	式 (2)		実施例 7 記載	○	○	117	0.41	○
8	式 (3)	R ₁₁ はメチル基	実施例 7 準拠	○	○	120	0.40	○
9	式 (5)	R ₁₃ 、R ₁₄ は共にメチル基	実施例 7 準拠	○	○	119	0.41	○
10	式 (21)		実施例 7 準拠	○	○	132	0.42	○
11	式 (22)	R ₁₅ はメチル基	実施例 7 準拠	○	○	132	0.41	○
12	式 (22)	R ₁₅ はエチル基	実施例 7 準拠	○	○	130	0.43	○
比較例 1	-		比較例 1 記載	○	○	105	0.52	○
比較例 2	式 (32)		実施例 1 準拠	△	△	125	0.53	×
比較例 3	式 (32)		実施例 7 準拠	△	○	126	0.51	×
比較例 4	式 (33)		実施例 7 準拠	○	○	136	0.52	×

【産業上の利用可能性】

【0056】

10

20

30

40

50

本発明により得られる樹脂は、一般のPMMAと比較し、耐熱性、吸水性が改善され、かつ、透明性および熱可塑性は同等である。従って、本発明の成形体は、グレージング材、各種カバー類、看板等の汎用の透明部材としては勿論のこと、耐熱性や吸水性などに対する改善要求が強い光学部材にも好適に用いることができる。

【0057】

例えば、リアプロジェクター用成形部品（拡散型リアプロジェクション・スクリーン、レンチキュラー・スクリーン、球面レンズ型／直交レンチキュラー型レンズアレイ・スクリーン、フレネルレンズ付拡散型／フレネルレンズ付レンチキュラー・スクリーン、リアプロジェクションTV用投射レンズ、リアプロジェクションTV用前面板等）、液晶基板、有機EL基板、タッチパネル基板、液晶用拡散板、液晶用プリズムシート、PDP前面板、液晶パネル保護板等が挙げられる。なお、上記光学系製品（部品）は、耐熱性が特に要求される自動車搭載用の用途において、特に好適である。

10

【0058】

また、本発明の組成物および樹脂は、アクリル系塗料や接着剤の改質にも適用できる。

フロントページの続き

【要約の続き】

あり、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子または低級アルキル基である。]

【選択図】 なし