



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120187766 A

(43) 申请公布日 2025.06.20

(21) 申请号 202380079174.9

(22) 申请日 2023.11.17

(30) 优先权数据

2022-184555 2022.11.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/041381 2023.11.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/106522 JA 2024.05.23

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目
1番1号

(72) 发明人 古屋谦治 平野佑典 矶村学

兼森纘一

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 李晓

(51) Int.Cl.

C08F 20/14 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

单体组合物、树脂组合物、树脂组合物的制造方法、树脂成形体和树脂成形体的制造方法

(57) 摘要

一种单体组合物,其含有:甲基丙烯酸甲酯、 α -烯烃以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。

1. 一种单体组合物,其特征在于,含有:甲基丙烯酸甲酯、 α -烯烃以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,

相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,

所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述甲基丙烯酸甲酯的含量为85质量%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述甲基丙烯酸甲酯的含量为90质量%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为0.1质量ppm以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为10质量ppm以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为60质量ppm以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为80质量ppm以上。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述 α -烯烃的总质量,选自由过渡金属的化合物和第13族元素的化合物组成的组中的至少一种化合物的含量为 2×10^4 质量ppm以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为40质量ppm以上。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为60质量ppm以上。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为70质量ppm以上。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为100质量ppm以上。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的单体组合物,其中,所述 α -烯烃的含量相对于丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量之比、即[所述 α -烯烃的质量]/[丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量]为0.00001以上且1,000以下。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的单体组合物,其还含有丙烯酸酯。

15. 根据权利要求14所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯为选自由丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯组成的组中的至少一种化合物。

16. 根据权利要求14所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯为丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的单体组合物,其还含有苯乙烯。

18. 根据权利要求1~17中任一项所述的单体组合物,其还含有异丁酸甲酯。

19. 一种树脂组合物的制造方法,其包括对聚合性组合物进行自由基聚合的自由基聚

合工序,所述聚合性组合物含有权利要求1~18中任一项所述的单体组合物。

20.一种树脂组合物,其含有权利要求1~18中任一项所述的单体组合物的聚合物。

21.一种树脂组合物,其特征在于,含有:甲基丙烯酸系聚合物P、 α -烯烃以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,

相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于26质量ppm,

所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。

22.根据权利要求21所述的树脂组合物,其中,相对于所述甲基丙烯酸系聚合物P的总质量,所述甲基丙烯酸系聚合物P含有50质量%以上的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。

23.根据权利要求21或22所述的树脂组合物,其中,相对于所述甲基丙烯酸系聚合物P的总质量,所述甲基丙烯酸系聚合物P含有70质量%以上的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。

24.根据权利要求21~23中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为0.1质量ppm以上。

25.根据权利要求21~24中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为10质量ppm以上。

26.根据权利要求21~25中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为60质量ppm以上。

27.根据权利要求21~26中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为80质量ppm以上。

28.根据权利要求21~27中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为30质量ppm以上。

29.根据权利要求21~28中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为40质量ppm以上。

30.根据权利要求21~29中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为60质量ppm以上。

31.根据权利要求21~30中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为80质量ppm以上。

32.根据权利要求21~31中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中还含有异丁酸甲酯。

33.根据权利要求21~32中任一项所述的树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸系聚合物P包含来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和来自丙烯酸酯的重复单元。

34.根据权利要求21~32中任一项所述的树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸系聚合物P包含来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和来自苯乙烯的重复单元。

35.一种树脂成形体,其包含权利要求20~34中任一项所述的树脂组合物。

36.一种车辆用部件,其包含权利要求35所述的树脂成形体。

37.一种医疗用部件,其包含权利要求35所述的树脂成形体。

38.一种玩具,其包含权利要求35所述的树脂成形体。

39.一种液体容器,其包含权利要求35所述的树脂成形体。

40. 一种光学材料,其包含权利要求35所述的树脂成形体。

41. 一种广告牌,其包含权利要求35所述的树脂成形体。

42. 一种显示器,其包含权利要求35所述的树脂成形体。

43. 一种树脂成形体的制造方法,其中,包括对树脂组合物进行成形的成形工序,所述树脂组合物含有甲基丙烯酸系聚合物P、 α -烯烃以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,

相对于所述树脂组合物的总质量,所述树脂组合物中的丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于26质量ppm,

所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。

单体组合物、树脂组合物、树脂组合物的制造方法、树脂成形体和树脂成形体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种单体组合物、树脂组合物、树脂组合物的制造方法、树脂成形体和树脂成形体的制造方法。

背景技术

[0002] 甲基丙烯酸系树脂具有透明性、耐热性和耐候性优异,并且在机械强度、热性质、成形加工性等树脂物理性质方面具有良好的平衡性能。从这样的优异的特性出发,用于车辆用部件、医疗用部件、玩具、液体容器、光学材料、广告牌、显示器、装饰部件、建筑部件、电子设备面板等多种用途,尤其使用于具有透光性的部件。

[0003] 在上述用途中,在暴露于直射日光、UV灯等光的环境下设置使用了甲基丙烯酸系树脂板的部件的情况下,存在甲基丙烯酸系树脂板的透明性大幅降低的问题。因此,要求即使长时间暴露于光中也能保持透明性的甲基丙烯酸系树脂、即光稳定性优异的甲基丙烯酸系树脂。

[0004] 作为提高甲基丙烯酸系树脂的光稳定性的技术,例如专利文献1中公开了一种甲基丙烯酸系树脂,其是在光稳定剂之一的具有特定结构的受阻胺系化合物的存在下使甲基丙烯酸甲酯等单体聚合得到的甲基丙烯酸系树脂。专利文献2中公开了一种甲基丙烯酸系树脂,其包含具有三嗪系化合物作为结构单元的聚合物。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开昭55-139404号公报

专利文献2:日本特开2012-72333号公报

发明内容

发明所要解决的问题

[0006] 然而,专利文献1和2中记载的甲基丙烯酸系树脂随着聚合时的添加剂增加而光稳定性提高,但另一方面存在产生源自添加剂的着色的问题。因此,存在同时要求特定的色调和透明性时不能使用的问题。

[0007] 根据以上状况,本发明的目的在于提供用于得到保持甲基丙烯酸系树脂本来所具有的透明性和耐热性并且具有优异的光稳定性的树脂组合物的单体组合物、树脂组合物、树脂组合物的制造方法、树脂成形体和树脂成形体的制造方法。

解决问题的技术方案

[0008] 为了解决上述问题,本发明具有以下特征。

[0009] (1)

一种单体组合物,其特征在于,含有:甲基丙烯酸甲酯、 α -烯烃以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,

相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,

所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。

(2)

根据(1)所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述甲基丙烯酸甲酯的含量为85质量%以上。

(3)

根据(1)或(2)所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述甲基丙烯酸甲酯的含量为90质量%以上。

(4)

根据(1)~(3)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为0.1质量ppm以上。

(5)

根据(1)~(4)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为10质量ppm以上。

(6)

根据(1)~(5)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为60质量ppm以上。

(7)

根据(1)~(6)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为80质量ppm以上。

(8)

根据(1)~(7)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述 α -烯烃的总质量,选自由过渡金属的化合物和第13族元素的化合物组成的组中的至少一种化合物的含量为 2×10^4 质量ppm以下。

(9)

根据(1)~(8)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为40质量ppm以上。

(10)

根据(1)~(9)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为60质量ppm以上。

(11)

根据(1)~(10)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为70质量ppm以上。

(12)

根据(1)~(11)中任一项所述的单体组合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为100质量ppm以上。

(13)

根据(1)~(12)中任一项所述的单体组合物,其中,所述 α -烯烃的含量相对于丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量之比([所述 α -烯烃的质量]/[丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量])为0.00001以上且1,000以下。

(14)

根据(1)~(13)中任一项所述的单体组合物,其还含有丙烯酸酯。

(15)

根据(14)所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯为选自由丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯组成的组中的至少一种化合物。

(16)

根据(14)所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯为丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯。

(17)

根据(1)~(16)中任一项所述的单体组合物,其还含有苯乙烯。

(18)

根据(1)~(17)中任一项所述的单体组合物,其还含有异丁酸甲酯。

(19)

一种树脂组合物的制造方法,其包括对聚合性组合物进行自由基聚合的自由基聚合工序,所述聚合性组合物含有(1)~(18)中任一项所述的单体组合物。

(20)

一种树脂组合物,其含有(1)~(18)中任一项所述的单体组合物的聚合物。

(21)

一种树脂组合物,其特征在于,含有:甲基丙烯酸系聚合物(P)、 α -烯烃以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,

相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于26质量ppm,

所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。

(22)

根据(21)所述的树脂组合物,其中,相对于所述甲基丙烯酸系聚合物(P)的总质量,所述甲基丙烯酸系聚合物(P)含有50质量%以上的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。

(23)

根据(21)或(22)所述的树脂组合物,其中,相对于所述甲基丙烯酸系聚合物(P)的总质量,所述甲基丙烯酸系聚合物(P)含有70质量%以上的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。

(24)

根据(21)~(23)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为0.1质量ppm以上。

(25)

根据(21)~(24)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为10质量ppm以上。

(26)

根据(21)~(25)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为60质量ppm以上。

(27)

根据(21)~(26)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,所述 α -烯烃的含量为80质量ppm以上。

(28)

根据(21)~(27)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为30质量ppm以上。

(29)

根据(21)~(28)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为40质量ppm以上。

(30)

根据(21)~(29)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为60质量ppm以上。

(31)

根据(21)~(30)中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为80质量ppm以上。

(32)

根据(21)~(31)中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中还含有异丁酸甲酯。

(33)

根据(21)~(32)中任一项所述的树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸系聚合物(P)包含来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和来自丙烯酸酯的重复单元。

(34)

根据(21)~(32)中任一项所述的树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸系聚合物(P)包含来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和来自苯乙烯的重复单元。

(35)

一种树脂成形体,其包含(20)~(34)中任一项所述的树脂组合物。

(36)

一种车辆用部件,其包含(35)所述的树脂成形体。

(37)

一种医疗用部件,其包含(35)所述的树脂成形体。

(38)

一种玩具,其包含(35)所述的树脂成形体。

(39)

一种液体容器,其包含(35)所述的树脂成形体。

(40)

一种光学材料,其包含(35)所述的树脂成形体。

(41)

一种广告牌,其包含(35)所述的树脂成形体。

(42)

一种显示器,其包含(35)所述的树脂成形体。

(43)

一种树脂成形体的制造方法,其中,包括对树脂组合物进行成形的成形工序,所述树脂组合物含有甲基丙烯酸系聚合物(P)、 α -烯炔以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,

相对于所述树脂组合物的总质量,所述树脂组合物中的丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于26质量ppm,

所述 α -烯炔包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。

发明效果

[0010] 根据本发明,可以提供用于得到保持甲基丙烯酸系树脂本来所具有的透明性和耐热性并且具有优异的光稳定性的树脂组合物的单体组合物、树脂组合物、树脂组合物的制造方法、树脂成形体和树脂成形体的制造方法。

具体实施方式

[0011] 本说明书和权利要求书中的以下术语的定义如下所示:

“单体”是指具有聚合性碳碳双键的化合物。

“重复单元”是指来自通过使单体聚合而形成的所述单体的单元。重复单元可以通过聚合反应而直接形成的单元,也可以是通过将聚合物进行处理而将单元的一部分转变为其他结构而成的单元。

“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”中的一者或两者。

“(甲基)丙烯酰”是指“丙烯酰”和“甲基丙烯酰”中的一者或两者。

“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”中的一者或两者。

“共轭”是指越过存在于其间的 σ 键的p轨道彼此的重叠。

“非共轭”是指不产生共轭。

“得到的树脂组合物”是指将含单体组合物的单体混合物进行自由基聚合而成的树脂组合物。

“得到的树脂成形体”是指将树脂组合物进行成形而得到的树脂成形体。

“质量%”表示总量100质量%中所含的规定成分的含有比率。

“质均分子量”是使用标准聚苯乙烯作为标准试样,使用凝胶渗透色谱法测定的值。

“UV”和“紫外线”是指包含以波长范围为295~430nm的光为主的光。

[0012] “过渡金属”是指位于元素周期表中第3族至第12族的金属元素。典型地为钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锝(Tc)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、镉(Cd)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱

(Lu)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)、铼(Re)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)、金(Au)和汞(Hg)等。

“第13族元素”是指位于元素周期表中第13族的元素。典型地为硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)和铊(Tl)。

“元素周期表”是指“Periodic Table of Elements”(“Periodic Table of Elements”, [online], National Center for Biotechnology Information, [2022年11月7日检索], 互联网, <URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/>>)。

[0013] 本说明书中,用“~”表示的数值范围是指包括“~”前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围,“A~B”是指A以上且B以下。

[0014] <1. 单体组合物>

本发明的第一实施方式的单体组合物的特征在于,所述单体组合物含有甲基丙烯酸甲酯、 α -烯炔、选自由丙酸、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,所述 α -烯炔包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种(以下,只要没有特别说明,“ α -烯炔”是指选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种)。此外,在不损害本发明效果的范围内,也可以含有其他成分。

[0015] <1-1. 甲基丙烯酸甲酯>

本实施方式的单体组合物含有甲基丙烯酸甲酯。甲基丙烯酸甲酯例如可以通过丙酮氰醇法、新丙酮氰醇法、C4直接氧化法、直接酯化法、乙烯法、新乙烯法等方法来制造。此外,也可以使用通过将含甲基丙烯酸甲酯的单体组合物聚合而成的树脂组合物进行热分解而得到的甲基丙烯酸甲酯。甲基丙烯酸甲酯更优选为通过将含甲基丙烯酸甲酯的单体组合物聚合而成的树脂组合物进行热分解而得到的甲基丙烯酸甲酯。本实施方式的单体组合物通过含有甲基丙烯酸甲酯,可以提供确保优异的光稳定性和甲基丙烯酸系树脂本来的耐热性的树脂组合物。

[0016] 相对于单体组合物的总质量,甲基丙烯酸甲酯的含量的下限没有特别限定,优选为85质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,特别优选为97质量%以上。此外,甲基丙烯酸甲酯的含量的上限没有特别限定,通常为99.99质量%以下,也可以为99.98质量%以下或99.97质量%以下。因此,例如可举出:85质量%以上且99.99质量%以下、90质量%以上且99.98质量%以下、95质量%以上且99.97质量%以下、97质量%以上且99.97质量%以下和97质量%以上且99.97质量%以下的范围。

[0017] 另外,相对于本实施方式的单体组合物的总质量,甲基丙烯酸甲酯、 α -烯炔、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物的合计含量没有特别限定,通常为100质量%以下。

[0018] <1-2. α -烯炔>

本实施方式的单体组合物通过含有以下的 α -烯炔,所述 α -烯炔包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种,可以提供具有优异的光稳定性的树脂组合物。 α -烯炔可以单独使用一种,也可以以任意的比率和组合并用两种以上。

[0019] 相对于本实施方式的单体组合物的总质量, α -烯炔含量的下限没有特别限定,从能够提供光稳定性良好的树脂组合物出发,优选为0.1质量ppm以上,更优选为10质量ppm以

上,进一步优选为60质量ppm以上,进一步更优选为80质量ppm以上,特别优选为100质量ppm以上。

[0020] 本实施方式的单体组合物中的 α -烯烃含量的上限没有特别限定,从能够提供可良好地保持耐热性的树脂组合物出发,优选为10,000质量ppm以下,更优选为5,000质量ppm以下,进一步优选为4,000质量ppm以下,进一步更优选为3,000质量ppm以下,特别优选为2,000质量ppm以下。

[0021] 上述优选的上限值和下限值可以任意组合。

具体地,相对于本实施方式的单体组合物的总质量, α -烯烃的含量优选为0.1质量ppm以上且10,000质量ppm以下,更优选为10质量ppm以上且5,000质量ppm以下,进一步优选为60质量ppm以上且4,000质量ppm以下,进一步更优选为80质量ppm以上且3,000质量ppm以下,特别优选为100质量ppm以上且2,000质量ppm以下。需要说明的是,在单体组合物含有两种以上的 α -烯烃的情况下,上述含量为两种以上的 α -烯烃的合计含量。

[0022] 推测上述 α -烯烃由紫外线生成的加成有自由基的烯烃彼此的偶联产物稳定,自由基捕获效果优异。

[0023] 2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯不会因聚合时的加热而挥发,容易残留于所得到的树脂组合物中。因此,能够充分有助于提高由单体组合物的聚合而得到的树脂组合物光稳定性。选自2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种 α -烯烃以较少含量容易发挥光稳定性提高的效果。如后所述,认为 α -烯烃带来的光稳定性提高效果和与双键邻接的碳结合的氢有关。因此,认为即使是相同质量,碳原子数较少者在 α -烯烃一分子中参与双键的碳原子的数量变多,因此也容易发挥光稳定性提高的效果。

[0024] 作为 α -烯烃,2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯之中,更优选为选自1-辛烯和2-乙基-1-己烯中的一种以上,从在聚合后容易残留于树脂组合物中出发,进一步优选为1-辛烯。相对于 α -烯烃的总质量,所述 α -烯烃中所占的1-辛烯的比率没有特别限定,优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,并且通常为100质量%以下。

[0025] 本实施方式的单体组合物中,相对于 α -烯烃的总质量,选自过渡金属的化合物和第13族元素的化合物组成的组中的至少一种化合物的含量,优选为0质量ppm以上且 2×10^4 质量ppm以下。

[0026] 本实施方式中的 α -烯烃与作为共轭单体的甲基丙烯酸甲酯相比,无法获得共振稳定化效果,反应性显著低。因此,只要使用选自过渡金属的化合物和第13族元素的化合物组成的组中的至少一种化合物这样特定的聚合催化剂,不是发挥作为催化剂的效果的特殊条件,则在得到的树脂组合物中,残留有未反应的 α -烯烃(以下也记为“ α -烯烃单体”)。可认为通过 α -烯烃单体残留于树脂组合物中,能够提供光稳定性良好的树脂组合物。即,为了使所述至少一种化合物不发挥作为催化剂的效果,相对于 α -烯烃的总质量,所述至少一种化合物的含量优选为 2×10^4 质量ppm以下,更优选为 1×10^4 质量ppm以下,进一步优选为1,000质量ppm以下,特别优选为500质量ppm以下,特别优选不含有。在此,“不含有”表示小于检测界限。

[0027] 作为上述至少一种化合物的种类,例如可举出:具有螯合性配体的第5族~第11族的过渡金属的化合物或路易斯酸催化剂。作为所述过渡金属的具体例,可举出:钒、铌、钽、

铬、钼、钨、锰、铁、铂、钇、钴、铈、镍、钡和铜。作为所述过渡金属,这些之中,优选为第8族~第11族的过渡金属,更优选为第10族的过渡金属,进一步优选为镍(Ni)或钯(Pd)。这些过渡金属可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0028] 上述螯合性配体具有选自P、N、O和S组成的组中的至少2个原子,包含作为双齿配位(bidentate)或多齿配位(multidentate)的配体,为电子中性或阴离子性。Ittel等人的总论中示例了螯合性配体的结构(Ittel等人,“Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo-and Copolymerization”,Chemical Reviews,2000年3月25日,第100卷,第4号,第1169-1204页)。作为所述螯合性配体,例如可举出:双齿阴离子性P、O配体。作为所述双齿阴离子性P、O配体,例如可举出:磷磺酸、磷羧酸、磷苯酚和磷烯醇。作为所述双齿阴离子性P、O配体以外的螯合性配体,例如可举出:双齿阴离子性N、O配体。作为所述双齿阴离子性N、O配体,例如可举出:水杨醛亚胺和吡啶羧酸。作为所述双齿阴离子性P、O配体和所述双齿阴离子性N、O配体以外的螯合性配体,例如可举出:二亚胺配体、二苯氧化物配体和二酰胺配体。

[0029] 在此,作为具有上述螯合性配体的第5族~第11族的过渡金属的化合物即催化剂,代表性地已知所谓的SHOP系催化剂和Drent系催化剂等催化剂。所述SHOP系催化剂是具有任选具有取代基的芳基的磷系配体与镍金属配位而成的催化剂。此外,所述Drent系催化剂是具有任选具有取代基的芳基的磷系配体与钯金属配位而成的催化剂。

[0030] 另外,作为代表性的路易斯酸催化剂,可举出二价的钡或铂的阳离子性配合物。所述二价的钡或铂的阳离子性配合物显示路易斯酸性,作为狄尔斯-阿尔得(Diels-Alder)反应等的路易斯酸催化剂是有用的。此外,第13族元素硼和铝、第4周期过渡金属的钛和第5周期过渡金属的锆的化合物等也显示路易斯酸性,因此优选。

[0031] <1-3. 选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物>

选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物为本实施方式的单体组合物中所含的成分之一。相对于所述单体组合物的总质量,通过使丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,可以提供具有优异的光稳定性的树脂组合物。需要说明的是,在单体组合物含有选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的两种以上的化合物的情况下,上述含量是指这些化合物的合计含量。作为具体的例子,在仅含有三种化合物中的一种的情况下,只要一种化合物的含量大于36质量ppm即可,在含有三种全部化合物的情况下,只要三种的化合物的合计含量大于36质量ppm即可。

[0032] 相对于本实施方式的单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量的下限没有特别限定,从能够提供光稳定性良好的树脂组合物出发,通常大于36质量ppm,优选为40质量ppm以上,更优选为60质量ppm以上,进一步优选为70质量ppm以上,进一步更优选为80质量ppm以上,特别优选为100质量ppm以上。

[0033] 相对于本实施方式的单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量的上限没有特别限定,从能够提供可良好地保持耐热性的树脂组合物出发,优选为20,000质量ppm以下,更优选为15,000质量ppm以下,进一步优选为10,000质量ppm以下,进一步更优选为6,000质量ppm以下,特别优选为5,000质量ppm以下。

[0034] 上述优选的上限值和下限值可以任意组合。

具体地,本实施方式的单体组合物中,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm且优选为20,000质量ppm以下,更优选为40质量ppm以上且20,000质量ppm以下,进一步优选为60质量ppm以上且15,000质量ppm以下,进一步更优选为70质量ppm以上且10,000质量ppm以下,特别优选为80质量ppm以上且6,000质量ppm以下,最优选为100质量ppm以上且5,000质量ppm以下。

[0035] 本实施方式的单体组合物中, α -烯烃的含量与丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量之比(也称为“ $[\alpha\text{-烯烃的质量}]/[\text{丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量}]$ 之比”)的上限没有特别限定,通过选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物与 α -烯烃的相互作用,基于能够提供光稳定性良好的树脂成形体的角度,优选为1,000以下,更优选为500以下,进一步优选为300以下,进一步更优选为100以下,特别优选为10以下。 $[\alpha\text{-烯烃的质量}]/[\text{丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量}]$ 之比的下限没有特别限定,从树脂成形体的耐热性变为良好的角度出发,优选为0.00001以上,更优选为0.0001以上,进一步优选为0.001以上,进一步更优选为0.01以上,特别优选为0.5以上。

[0036] 上述的上限值和下限值可以任意组合。例如,作为 $[\alpha\text{-烯烃的质量}]/[\text{丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量}]$ 之比的优选范围,可举出:0.00001以上且1,000以下、0.0001以上且500以下、0.001以上且300以下、0.01以上且100以下和0.5以上且10以下的范围。这些之中, $[\alpha\text{-烯烃的质量}]/[\text{丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量}]$ 之比更优选为0.0001以上且500以下,进一步优选为0.001以上且300以下。

[0037] <1-4. 甲基丙烯酸甲酯以外的单体>

本实施方式的单体组合物也可以含有甲基丙烯酸甲酯以外的单体。需要说明的是,本说明书中,“单体”是指未聚合的化合物。作为甲基丙烯酸甲酯以外的单体,例如可举出下述(1)~(16)所示的单体。下述(1)~(16)所示的单体可以单独使用一种或以任意的比率和组合使用两种以上。

(1) 甲基丙烯酸酯:

例如,甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯或甲基丙烯酸苄酯。

(2) 丙烯酸酯:

例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸2-乙基己酯。

(3) 不饱和羧酸:

例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或衣康酸。

(4) 不饱和羧酸酐:

例如,马来酸酐或衣康酸酐。

(5) 马来酰亚胺:

例如,N-苯基马来酰亚胺或N-环己基马来酰亚胺。

(6) 含羟基的乙烯基单体:

例如,丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯或甲基丙烯酸2-羟基丙酯。

(7) 乙烯酯:

例如,乙酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯。

(8) 氯乙烯、偏二氯乙烯或它们的衍生物。

(9) 含氮的乙烯基单体:

例如,甲基丙烯酰胺或丙烯腈。

(10) 含环氧基的单体:

例如,丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯。

(11) 芳香族乙烯基单体:

例如,苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。

(12) 链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯:

例如,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯或1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

(13) 聚氧亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯:

例如,二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

(14) 分子中具有2个以上烯属不饱和键的乙烯基单体:

例如,二乙烯苯。

(15) 由包含烯属不饱和聚羧酸的至少一种多元羧酸和至少一种二醇得到的不饱和和聚酯预聚物。

(16) 通过对环氧基的末端进行丙烯酸改性而得到的乙烯酯预聚物。

[0038] 这些之中,从能够提供透明性、耐热性、和成形性的平衡优异的树脂组合物的角度出发,单体优选为选自由丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯组成的组中的至少一种丙烯酸酯,更优选为丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯。此外,相对于单体组合物的总质量,该丙烯酸酯的含量优选为0质量%以上且30质量%以下。通过在单体组合物中含有丙烯酸酯,能够提供具有优异的光稳定性的树脂组合物。此外,能够抑制含该树脂组合物的树脂成形体长时间暴露于光时的光稳定性降低。此外,通过将丙烯酸酯变更为苯乙烯,也能够应用于含有来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元(以下也称为“甲基丙烯酸甲酯单元”)和来自苯乙烯的重复单元(以下也称为“苯乙烯单元”)的甲基丙烯酸系聚合物(P1)的制造中。这时,苯乙烯的含量也可以适用<3-2. 甲基丙烯酸系聚合物(P)>中所述的苯乙烯单元的含有比率。

[0039] <1-5. 异丁酸甲酯>

上述单体组合中还优选含有异丁酸甲酯。通过含有该化合物,能够提供具有进一步优异的光稳定性的树脂组合物。这推测如下:通过含有<3-1. 作用效果>中所述的 α -烯烃、特定量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,由此光稳定性的提高效果进一步增进。此外,能够抑制含该树脂组合物的树脂成形体长时间暴露于光时的光稳定性降低。

[0040] 在本实施方式的单体组合物含有异丁酸甲酯的情况下,相对于单体组合物的总质量,异丁酸甲酯、丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量优选为成为上述的丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量的范围内的量。

[0041] 另外,在本实施方式的单体组合物含有异丁酸甲酯的情况下,相对于单体组合物的总质量,异丁酸甲酯的含量优选为10质量ppm以上,更优选为50质量ppm以上,进一步优选

为100质量ppm以上,特别优选为200质量ppm以上,最优选为250质量ppm以上,并且优选为10,000质量ppm以下,更优选为8,000质量ppm以下,进一步优选为5,000质量ppm以下,特别优选为3,000质量ppm以上,最优选为1,500质量ppm以上。

[0042] 上述优选的上限值和下限值可以任意组合。具体地,相对于本实施方式的单体组合物的总质量,作为异丁酸甲酯的含量的优选范围,可举出:10质量ppm以上且10,000质量ppm以下、50质量ppm以上且8,000质量ppm以下、100质量ppm以上且5,000质量ppm以下、200质量ppm以上且3,000质量ppm以下和250质量ppm以上且1,500质量ppm以下的范围。

[0043] <1-6. 添加剂>

本实施方式的单体组合物也可以含有其他添加剂。作为添加剂,可举出:脱模剂、热稳定化剂、助流剂、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、光稳定剂(除 α -烯烃、异丁酸甲酯、丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯之外)、紫外线吸收剂、阻燃剂、阻燃助剂、填充剂、颜料、染料、硅烷偶联剂、流平剂、消泡剂和荧光剂等公知的添加剂。所述添加剂可以单独使用一种或以任意比率和组合组合使用任意两种以上。

[0044] 本实施方式中, α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物被认为通过与通常已知的UV吸收剂和自由基捕获剂(HALS)不同的作用机理而表现出优异的光稳定性。因此,也能够将 α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物与UV吸收剂和HALS等添加剂一起并用。通过单体组合物含有 α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物和该添加剂,从而能够提供光稳定性进一步增加的树脂组合物及树脂成形体。

[0045] 另外,本实施方式的单体组合物可以含有异丁烯醛和甲醇这样的不可避免地混入甲基丙烯酸甲酯中的化合物。

[0046] <2. 聚合性组合物>

本发明的第二实施方式的聚合性组合物是用于得到后述的本发明的第三实施方式的树脂组合物的原料的一个方式。本实施方式的聚合性组合物(也称为“聚合性组合物(X2)”)是含有所述单体组合物和根据需要公知的自由基聚合引发剂的聚合性组合物。

[0047] <2-1. 自由基聚合引发剂>

作为自由基聚合引发剂,例如可举出:2,2'-偶氮双(异丁腈)和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等公知的偶氮化合物;过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰等公知的有机过氧化物;等。它们可以单独使用或以任意的比率和组合使用两种以上。此外,根据需要,可以与自由基聚合引发剂一起并用胺和硫醇等公知的聚合促进剂。

[0048] 聚合性组合物(X2)中的自由基聚合引发剂的含量没有特别限定,本领域技术人员可根据公知技术适当确定。具体地,相对于所述聚合性组合物(X2)的总质量100质量份,自由基聚合剂的含量可以为0.005质量份以上且5质量份以下,也可以为0.01质量份以上且1.0质量份以下。

[0049] <2-2. 添加剂>

添加剂的形态与<1-6. 添加剂>的记载相同。

需要说明的是,添加剂可以为一种也可以为两种以上。

[0050] <3. 树脂组合物>

本发明的第三实施方式的树脂组合物(以下也简称为“树脂组合物”)是至少含有甲基丙烯酸系聚合物(P)、 α -烯炔以及选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物的树脂组合物,其中,相对于所述树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于26质量ppm,所述 α -烯炔包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。需要说明的是,在树脂组合物含有选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的两种以上的化合物的情况下,上述含量是指这些化合物的合计含量。作为具体的例子,在仅含有三种化合物中的一种的情况下,只要一种化合物的含量大于26质量ppm即可,在含有三种全部化合物的情况下,只要三种的化合物的合计含量大于26质量ppm即可。本实施方式的树脂组合物可以是含有本发明的第一实施方式的单体组合物的聚合物的组合物,也可以是使本发明的第二实施方式的聚合性组合物进行自由基聚合而成的组合物。

[0051] 本实施方式的树脂组合物通过含有甲基丙烯酸系聚合物(P),可以提供耐热性优异、透明性良好的树脂成形体。

在含甲基丙烯酸系聚合物(P)的树脂组合物中,树脂组合物通过含有 α -烯炔、特定含量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,可以提供以下的树脂成形体,所述树脂成形体是在甲基丙烯酸系聚合物(P)的聚合链中, α -烯炔、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物以单体状态存在,即使长时间暴露于UV中,也能够抑制产生发黄,进一步抑制光稳定性的降低。此外,树脂组合物的形态没有特别限制,通常为固体。

选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物的形态与<1-3.选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物>的记载相同。 α -烯炔的形态与<1-2. α -烯炔>的记载相同。

[0052] 相对于树脂组合物的总质量,甲基丙烯酸系聚合物(P)的含量没有特别限制,从耐热性变为良好的角度出发,通常为80.0质量%以上,优选为85.0质量%以上,更优选为90.0质量%以上,进一步优选为95.0质量%以上,特别优选为99.0质量%以上。另一方面,从得到优异的光稳定性的角度出发,该含量通常为99.99质量%以下,优选为99.9785质量%以下,更优选为99.97质量%以下,进一步优选为99.95质量%以下,特别优选为99.90质量%以下。上述的上限和下限值可以任意组合。例如,作为甲基丙烯酸系聚合物(P)的优选含量,可举出:80.0质量%以上且99.99质量%以下、85.0质量%以上且99.9785质量%以下、90.0质量%以上且99.97质量%以下、95.0质量%以上且99.95质量%以下和99.0质量%以上且99.90质量%以下的范围。需要说明的是,在树脂组合物含有两种以上的甲基丙烯酸系聚合物(P)的情况下,上述含量为两种以上的甲基丙烯酸系聚合物(P)的合计含量。

[0053] 相对于树脂组合物的总质量, α -烯炔的含量没有特别限制,从得到优异的光稳定性的角度出发,通常为0.1质量ppm以上,优选为10质量ppm以上,更优选为60质量ppm以上,进一步优选为80质量ppm以上,特别优选为100质量ppm以上。

[0054] 相对于本实施方式的树脂组合物的总质量, α -烯炔含量的上限没有特别限定,从树脂成形体的耐热性变为良好的角度出发,通常为10,000质量ppm以下,优选为5,000质量ppm以下,更优选为4,000质量ppm以下,进一步优选为3,000质量ppm以下,特别优选为2,000质量ppm以下。

[0055] 上述的上限值和下限值可以任意组合。例如,相对于树脂组合物的总质量,作为 α -烯烃的优选含量,可举出:0.1质量ppm以上且10,000质量ppm以下、10质量ppm以上且5,000质量ppm以下、60质量ppm以上且4,000质量ppm以下、80质量ppm以上且3,000质量ppm以下和100质量ppm以上且2,000质量ppm以下的范围。这些之中, α -烯烃的含量更优选为10质量ppm以上且5,000质量ppm以下,进一步优选为100质量ppm以上且2,000质量ppm以下。

[0056] 相对于本实施方式的树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量从得到优异的光稳定性的角度出发,通常为26质量ppm以上,优选为30质量ppm以上,更优选为40质量ppm以上,进一步优选为60质量ppm以上,特别优选为80质量ppm以上,最优选为100质量ppm以上。

[0057] 相对于本实施方式的树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量的上限没有特别限定,从树脂成形体的耐热性变为良好的角度出发,优选为20,000质量ppm以下,更优选为15,000质量ppm以下,进一步优选为10,000质量ppm以下,特别优选为5,000质量ppm以下,最优选为3,000质量ppm以下。

[0058] 上述的上限值和下限值可以任意组合。例如,作为丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量,可举出:大于26质量ppm且20,000质量ppm以下、30质量ppm以上且20,000质量ppm以下、40质量ppm以上且15,000质量ppm以下、60质量ppm以上且10,000质量ppm以下和80质量ppm以上且5,000质量ppm以下、100质量ppm以上且3,000质量ppm以下的范围。这些之中,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量更优选为30质量ppm以上且20,000质量ppm以下,进一步优选为40质量ppm以上且15,000质量ppm以下。

[0059] <3-1.作用效果>

本发明的第一实施方式的单体组合物含有甲基丙烯酸甲酯、 α -烯烃、特定含量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,将含该单体组合物的聚合性组合物(X2)进行自由基聚合而得到的树脂组合物在确保优异的耐热性的同时,光稳定性优异、黄变得到抑制。

通过本发明的第一实施方式的单体组合物含有特定的 α -烯烃和特定含量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,得到在确保优异的耐热性的同时,光稳定性优异、黄变得到抑制的树脂组合物,其原因推测如下。

[0060] 包含基于甲基丙烯酸甲酯的单元的聚合物(甲基丙烯酸系聚合物)的主链或侧链因光而裂解,生成自由基物种。而且,通常该生成的自由基物种会导致甲基丙烯酸系树脂的黄变以及由分子量降低引起的机械强度下降。

[0061] 但是,本发明的第一实施方式的单体组合物中所含的 α -烯烃和特定含量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物与作为共轭单体的甲基丙烯酸甲酯相比,无法获得共振稳定化效果,反应性显著低。因此,只要不在特殊条件下,在得到的树脂组合物中,残留有未反应的 α -烯烃(也称为 α -烯烃单体)和未反应的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物(也称为选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物单体)。而且,认为该未反应的 α -烯烃和选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物作为补充所述自由基物种的自由基捕获剂来发挥作用。由此,未反应的 α -烯烃与双键部位邻接的碳原子结合的氢原子被夺取,补充自由基物种。

[0062] 这时,认为对于氢原子被夺取的未反应的 α -烯烃,与未反应的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物相互作用而取代氢原子,从而 α -烯烃再次作为自由基捕获剂发挥作用。因此,可以认为:不仅通过 α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物单独的得到的树脂组合物的光稳定性提高效果,而且通过并用 α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物而得到的协同效果,从而所得到的树脂组合物的光稳定性显示出显著良好的光稳定性。

[0063] 本实施方式的树脂组合物中, α -烯烃的含量与丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量之比(也称为“ $[\alpha$ -烯烃的质量]/[丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量]之比”)的上限没有特别限定,通过选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物与 α -烯烃的相互作用,从树脂成形体的光稳定性变为良好的角度出发,优选为1,000以下,更优选为500以下,进一步优选为300以下,进一步更优选为100以下,特别优选为10以下。 $[\alpha$ -烯烃的质量]/[丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量]之比的下限没有特别限定,从树脂成形体的耐热性变为良好的角度出发,优选为0.00001以上,更优选为0.0001以上,进一步优选为0.001以上,进一步更优选为0.01以上,特别优选为0.5以上。

[0064] 上述的上限值和下限值可以任意组合。例如,作为 $[\alpha$ -烯烃的质量]/[丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量]之比的优选范围,可举出:0.00001以上且1,000以下、0.0001以上且500以下、0.001以上且300以下、0.01以上且100以下和0.5以上且10以下的范围。这些之中, $[\alpha$ -烯烃的质量]/[丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计质量]之比更优选为0.0001以上且500以下,进一步优选为0.001以上且300以下。

[0065] <3-2. 甲基丙烯酸系聚合物(P)>

甲基丙烯酸系聚合物(P)为本实施方式的树脂组合物中所含的成分之一。

树脂组合物通过含有甲基丙烯酸系聚合物(P),能够在提高透明性的同时,抑制由热或光引起的分解,使加热成形性、耐热性和机械强度变为良好。进一步,通过甲基丙烯酸系聚合物(P)原本所具有的耐热性,以及 α -烯烃与特定含量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物的协同效应,能够得到所得到的树脂组合物的光稳定性高、保持耐热性的甲基丙烯酸系树脂成形体。

[0066] 相对于该甲基丙烯酸系聚合物(P)的总质量,甲基丙烯酸系聚合物(P)中的甲基丙烯酸甲酯单元的含有比率没有特别限制,从耐热性变为良好的角度出发,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步更优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,通常为100质量%以下。

[0067] 甲基丙烯酸系聚合物(P)优选为含有甲基丙烯酸甲酯单元和根据需要来自丙烯酸酯的重复单元(以下也称为“丙烯酸酯单元”)或苯乙烯单元的共聚物甲基丙烯酸系聚合物(P1)。这些共聚物的排列没有特别限制,例如,可以为无规共聚物、嵌段共聚物、或交替共聚物等,优选为无规共聚物。

[0068] 作为上述来自丙烯酸酯的重复单元,其为来自侧链具有碳原子数1~6烷基的丙烯酸酯的重复单元。作为构成该单元的单体,只要是能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体,就没有特别限定。例如可举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸叔

丁酯等丙烯酸酯。它们可以单独使用一种,也可以以任意的比率和组合并用两种以上。这些单体之中,从保证高的光稳定性的角度出发,含树脂组合物的树脂成形体优选为选自由丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯组成的组中的至少一种丙烯酸酯,更优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯。

[0069] 相对于该甲基丙烯酸系聚合物(P1)的总质量,甲基丙烯酸系聚合物(P1)中的甲基丙烯酸甲酯单元的含有比率没有特别限制,从耐热性变为良好的角度出发,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,通常为100质量%以下。

[0070] 甲基丙烯酸系聚合物(P1)中的丙烯酸酯单元的含有比率没有特别限制,从耐热性和光稳定性变为良好的角度出发,优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,特别优选为10质量%以下,通常为0质量%以上。需要说明的是,在甲基丙烯酸系聚合物(P1)含有两种以上的丙烯酸酯单元的情况下,上述的含有比率为两种以上的丙烯酸酯单元的合计含有比率。

[0071] 甲基丙烯酸系聚合物(P1)中的苯乙烯单元的含有比率没有特别限制,从透明性变为良好的角度出发,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步更优选为20质量%以下,特别优选为10质量%以下,通常为0质量%以上。

[0072] 进一步,在得到发明效果的范围内,本实施方式中的甲基丙烯酸系聚合物(P)可以包含来自一分子中含有2个以上自由基聚合性官能团的多官能性单体的结构单元(以下称为“多官能性单体单元”)。

此处所说的自由基聚合性官能团是指,任意具有碳碳双键且可进行自由基聚合的基团,具体地,可举出:乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基等。特别是,(甲基)丙烯酰基从具有自由基聚合性官能团的化合物的保存稳定性优异的角度、容易控制该化合物的聚合性的角度出发为优选。需要说明的是,具有2个自由基聚合性官能团的单体中的各自由基聚合性官能团可以相同也可以不同。

甲基丙烯酸系聚合物(P)通过包含多官能性单体单元,能够提高耐溶剂性或耐药品性等。

[0073] 作为多官能性单体,可举出:甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等,但不特别限定于这些。它们可以单独使用一种,也可以以任意的比率和组合并用两种以上。这些之中,从耐溶剂性和耐药品性变得更为良好的角度出发,多官能性单体更优选选自乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,进一步优选为乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0074] 进一步,本实施方式的树脂组合物中,利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的上述甲基丙烯酸系聚合物(P)的质均分子量(Mw)没有特别限定。所述质均分子量(Mw)可以根据树脂成形体的使用用途等进行适当设定。例如,可以为10,000以上,可以为100,000以上,可以为150,000以上,并且可以为1,000,000以下,可以为2,000,000以下,还可以为4,000,000以下。通过适当增大质均分子量,能够提高耐溶剂性和耐药品性。

[0075] 甲基丙烯酸系聚合物(P)的质均分子量(Mw)可以通过调节聚合温度、聚合时间、聚合引发剂的添加量或链转移剂的种类及添加量等来控制。

[0076] <3-3. 异丁酸甲酯>

上述树脂组合物中还优选含有异丁酸甲酯。通过含有该化合物,能够提供具有进一步优异的光稳定性的树脂组合物。这推测如下:通过含有<3-1. 作用效果>中所述的 α -烯烃、特定量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,由此光稳定性的提高效果进一步增进。此外,能够抑制含该树脂组合物的树脂成形体长时间暴露于光时的光稳定性降低。

[0077] 在本实施方式的树脂组合物含有异丁酸甲酯的情况下,相对于树脂组合物的总质量,异丁酸甲酯、丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量优选为成为上述的丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量的范围内的量。

[0078] 另外,在本实施方式的树脂组合物含有异丁酸甲酯的情况下,相对于树脂组合物的总质量,异丁酸甲酯的含量优选为5质量ppm以上,更优选为10质量ppm以上,进一步优选为15质量ppm以上,特别优选为30质量ppm以上,最优选为40质量ppm以上,并且优选为20,000质量ppm以下,更优选为5,000质量ppm以下,进一步优选为1,000质量ppm以下,特别优选为500质量ppm以上,最优选为100质量ppm以上。

[0079] 上述优选的上限值和下限值可以任意组合。具体地,相对于本实施方式的树脂组合物的总质量,作为异丁酸甲酯的含量的优选范围,可举出:5质量ppm以上且20,000质量ppm以下、10质量ppm以上且5,000质量ppm以下、15质量ppm以上且1,000质量ppm以下、30质量ppm以上且500质量ppm以下和40质量ppm以上且100质量ppm以下的范围。

[0080] <3-4. 树脂组合物的特性>

本实施方式的树脂组合物含有上述甲基丙烯酸系聚合物(P)、 α -烯烃和特定量的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,因此光稳定性优异。

[0081] 具体地,在对由树脂组合物构成的试验片(长50mm×宽50mm的正形状,厚3mm)实施以下所示的UV暴露试验时,对于上述试验片,在从UV暴露试验开始前至UV暴露试验开始后200小时之间得到的按照ASTM D1925测定的黄色指数(YI)为6.2以下,优选为6.0以下,更优选为5.8以下,进一步优选为5.5以下,进一步更优选为5.0以下,特别优选为4.8以下。

[0082] <4. 树脂成形体>

本发明的第四实施方式的树脂成形体(也简称为“树脂成形体”)是含本发明的第三实施方式的树脂组合物的树脂成形体。即,本实施方式的树脂成形体包含本发明的第三实施方式的树脂组合物。通过经过将该树脂组合物进行成形的成形工序,能够得到以下的树脂成形体,所述树脂成形体保持甲基丙烯酸系树脂本来所具有的透明性和耐热性并且具有优异的光稳定性。作为成形工序中的成形方法,例如可举出:压制成形、注射成形、气体辅助注射成形、熔敷成形、挤出成形、吹制成形、薄膜成形、中空成形、多层成形、熔融纺丝等。本说明书中,树脂成形体只要是含上述的树脂组合物的成形体,则没有特别限制,仅由树脂组合物构成的成形体实质上属于树脂组合物和树脂成形体中的任一者。

[0083] 作为上述树脂成形体的形状,不限于以下,例如可举出:粒状的粒料、板状的树脂成形体(树脂板)、片或膜状的树脂成形体(树脂片)。作为树脂成形体的厚度,可以根据需要由厚板状到薄膜状调整为任意的厚度。例如可以设为厚度为0.1 μ m以上且30mm以下或1mm以上且30mm以下。

[0084] 树脂成形体由于包含上述的树脂组合物,因此光稳定性优异。即,树脂成形体显示出以下优异的光稳定性:上述的在从UV暴露试验开始前至UV暴露试验开始后200小时之间得到的按照ASTM D1925测定的黄色指数(YI)为6.0以下,优选为5.5以下,更优选为5.0以下,进一步优选为4.5以下,特别优选为4.0以下。

[0085] <5. 树脂组合物或树脂成形体的制造方法>

制造树脂组合物或含该树脂组合物的树脂成形体(以下也将该树脂组合物和该树脂成形体总称为“树脂组合物等”)的方法没有特别限制。作为树脂组合物等具体的制造方法,例如可举出包括以下自由基聚合工序的方法,所述自由基聚合工序是使本发明的第二实施方式的聚合性组合物(X2)、优选为含本发明的第一实施方式的单体组合物的聚合性组合物(X2)进行自由基聚合。自由基聚合工序也可以包括以下工序:将聚合性组合物(X2)的一部分聚合而制备浆料的浆料制备工序,以及将所述浆料中的聚合性成分进行聚合的聚合工序。需要说明的是,浆料制备工序中的“将聚合性组合物(X2)的一部分聚合”是指以使所得到的浆料中的甲基丙烯酸系聚合物的含量为10质量%以上且80质量%以下、优选为10质量%以上且60质量%以下、更优选为10质量%以上且40质量%以下的方式进行聚合。

[0086] 在将聚合性组合物(X2)聚合时的聚合温度没有特别限定,本领域技术人员可根据公知技术适当确定。通常根据所使用的自由基聚合引发剂的种类,优选在40°C以上且180°C以下、更优选为50°C以上且150°C以下的范围内适当设定。此外,聚合性组合物(X2)可以根据需要在多阶段的温度条件下进行聚合。聚合时间根据聚合固化的进行适当决定即可。

[0087] 作为聚合性组合物(X2)的聚合方法,例如可举出:本体聚合法、悬浮聚合法、乳化聚合法或分散聚合法等,这些之中,基于生产率的角度,优选本体聚合方法。

[0088] 另外,制造树脂组合物等的方法具体地例如可举出以下方法:使用单元浇铸(Cell-cast)法或连续浇铸法等公知的浇铸聚合法,通过本体聚合方法得到树脂组合物等的方法、或者将用本体聚合方法制造的组合物进行成形而得到树脂组合物等的方法等。从能够通过高分子量化及引入交联结构来谋求进一步提高树脂组合物的耐热性的角度出发,更优选为采用利用浇铸聚合(注模聚合)法的方法。

[0089] 作为浇铸聚合方法,例如可举出单元浇铸(Cell-cast)法,其是在得到具有板状形态的树脂组合物等的情况下,将由对置的两片玻璃板或金属板(SUS板)和配置在其缘部的软质树脂管等垫片形成的空间作为铸模,将聚合性组合物(X2)或使聚合性组合物(X2)的一部分聚合而成的浆料注入所述铸模,通过进行加热聚合处理而完成聚合,从铸模中取出树脂组合物等。或者,可举出连续浇铸法,其是将由在同一方向上以相同速度隔着规定的间隔相对地行进的两片不锈钢环形带与配置在其两侧边部的软质树脂管等垫片形成的空间作为铸模,从所述环形带的一端连续地将聚合性组合物(X2)或使聚合性组合物(X2)的一部分聚合而成的浆料注入所述铸模,通过进行加热聚合处理而完成聚合,从环形带的另一端连续地取出树脂组合物等。

通过垫片的粗细(直径)来适当调整铸模的空隙间隔,能够得到所期望厚度的树脂组合物等。板状的树脂组合物等的厚度通常设定在1mm以上且30mm以下的范围内。

[0090] <6. 用途>

上述的树脂组合物和树脂成形体(“树脂组合物等”)的用途没有特别限制,优选用作车辆用部件、医疗用部件、玩具、液体容器、光学材料、广告牌、显示器、装饰部件、建筑部

件、电子设备面板的任一个中使用的具有透光性的部件、特别是透明部件。

实施例

[0091] 下面,举出实施例和参考例来更具体地说明本发明的特征。以下的实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理操作步骤等,只要不脱离本发明的主旨,就能够适当变更。因此,本发明的范围并不受以下所示具体例的限定性解释。此外,以下中“份”表示“质量份”。

[0092] 实施例和参考例中使用的化合物的缩写和名称如下所示:

- 甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸甲酯(三菱化学株式会社制)
- 丙酮酸甲酯(东京化成工业株式会社制)
- 2-甲基丁酸甲酯(东京化成工业株式会社制)
- 丙酸甲酯(东京化成工业株式会社制)
- 1-辛烯(东京化成工业株式会社制)
- 2-乙基-1-己烯(东京化成工业株式会社制)

需要说明的是,甲基丙烯酸甲酯(三菱化学株式会社制)中,相对于甲基丙烯酸甲酯总质量,含有260质量ppm的异丁酸甲酯、8质量ppm的丙酸甲酯、19质量ppm的丙酮酸甲酯、8质量ppm的2-甲基丁酸甲酯。

[0093] [测定方法和评价方法]

<单体组合物中的选自由过渡金属的化合物和第13族元素的化合物组成的组中的至少一种化合物的含量测定方法>

精确称量单体组合物2g,放入凯氏分解烧瓶中。添加硫酸3mL,在凯氏分解装置中完全碳化后,进行冷却。向其中加入硫酸2mL并加热、冷却,加入硝酸3mL进行再分解,这一连串的操作重复3次。

在冷却后添加硝酸3mL和过氧化氢1mL并在加热后再次冷却,反复进行该操作直至没有着色。加热凯氏烧瓶中的硝酸、过氧化氢使其挥发后,添加硫酸以使凯氏烧瓶中的硫酸含量为5mL,制备溶液。将该溶液的全部量移到100mL容量瓶中,用超纯水稀释。用ICP发光分光分析装置在以下条件下,对该溶液进行了各元素的定量。

[0094] 使用装置:ICP发光分光分析装置(珀金埃尔默(PerkinElmer)制,型号名称:Optima8300)

输出功率:1300W

泵速度:1.0mL/分钟

等离子气体流量:10L/分钟

辅助气体流量:0.2L/分钟

雾化气体流量:0.55L/分钟

检测器:SCD(分割阵列型CCD)

积分时间:自动(1~5秒)

测定次数:3次

测定方法:绝对校准曲线法

观测方向:轴向

[0095] <树脂组合物中的目的物质的残留量测定方法>

(1) 试样与试液的制备操作步骤

将在实施例和参考例中得到的树脂成形体精细粉碎,将粉碎的树脂0.2g溶解于10mL的残留农药试验用丙酮(以下仅记为“丙酮”)中。在树脂溶解后,用单标移液管添加1mL的内标溶液。内标溶液使用0.1体积%水杨酸甲酯/丙酮溶液。通过用丙酮稀释对象的标准试剂来制备浓度不同的三种试液,通过后述的气相色谱质谱(GC/MS)测定,制作三点校准曲线,对样品中的各目标物质的含量进行定量。内标溶液使用0.1体积%水杨酸甲酯/丙酮溶液。

[0096] (GC/MS测定条件)

装置:GC HP6890/MS HP5973(安捷伦公司制)

离子化法:EI(电子离子化、Electron Ionization)法

色谱柱:DB-WAX 60m×250μm×0.5μm(安捷伦公司制)

升温条件:70℃(5分钟)→200℃(5分钟)速率=10℃/分钟注入温度:220℃

AUX温度:230℃

离子源温度:230℃

分流比:10:1

流量:2.0mL/分钟

平均线速度:37cm/秒

注入量:1μL

测定模式:SIM

[0097] <耐热性的评价方法>

作为在实施例和参考例中得到的树脂组合物的耐热性的指标,对于在实施例和参考例中得到的树脂成形体的试验片(长127mm×宽12.7mm×厚3mm),按照JIS K 7191,测定负荷变形温度(以下称为“HDT”)(℃)。

[0098] [光稳定性评价]

作为在实施例和参考例中制造的树脂组合物的光稳定性的指标,使用了黄色指数的变化(ΔYI)。

[0099] <光稳定性试验>

光稳定性试验使用Metal Weather超加速光稳定性试验机(DAIPLA WINTES株式会社制,型号名称:DW-R8PL-A)来进行,该Metal Weather超加速光稳定性试验机具备金属卤素灯(DAIPLA WINTES株式会社制,型号:MW-60W)和光截止滤光片(DAIPLA WINTES株式会社制,型号:KF-1)。具体地,在Metal Weather超加速光稳定性试验机的评价室内,设置由树脂组合物构成的试验片(长50mm×宽50mm的正方形,厚3mm),从金属卤素灯对试验片照射300小时的光。UV的照射强度用紫外线照度计(牛尾(USHIO)电机株式会社制,型号名称:UVP-365-03)测定的波长300~400nm下的照射强度校正为130mW/cm²。对试验片照射利用金属卤素灯的可见光和UV。Metal Weather超加速光稳定性试验机的评价室内被设定为处于温度63℃湿度50RH%的环境下。

[0100] <树脂组合物的制造>

[实施例1]

(1) 浆料的制造

向具备冷凝管、温度计和搅拌机的反应器(聚合釜)中加入作为 α -烯烃的1-辛烯和丙酸甲酯,进一步供给甲基丙烯酸甲酯,一边搅拌一边用氮气鼓泡,然后开始加热。在反应器的内温达到80°C的时刻,添加作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)0.12份和作为链转移剂的1-十二烷硫醇0.075份,进一步加热至反应器的内温达到100°C后,保持9分钟。接着,将反应器的内温冷却至室温,得到以下的浆料,所述浆料分别含有500ppm的1-辛烯、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物。相对于浆料的总质量,浆料中的聚合物的含量为25质量%。

[0101] (2) 注模聚合

相对于上述的浆料100份,添加作为自由基聚合引发剂的过氧化新戊酸叔己酯0.15份,得到聚合性组合物(X2)。接着,将聚合性组合物(X2)流入在到对置的两片SUS板之间的SUS板端部配置软质树脂制垫片而设置的空隙间隔6.5mm的空间中,在80°C下加热30分钟,接着在130°C下加热30分钟,使聚合性组合物(X2)固化而得到树脂组合物。树脂组合物的组成如表1所示。接着连同SUS板一起冷却(甲基)丙烯酸树脂组合物后,除去SUS板,得到厚度5mm的板状树脂成形体。所得到的树脂成形体的特性的评价结果如表1所示。需要说明的是,表1中,“-”表示未进行测定。

[0102] [实施例2~7、参考例1~6]

除了将单体组合物的组成如表1和表2记载的那样进行变更以外,以与实施例1同样的方法制造树脂组合物和树脂成形体。所得到的树脂组合物的组成如表1和表2所示。所得到的树脂成形体的特性的评价结果如表1和表2所示。

[0103] 实施例1~10中使用以下的单体组合物,所述单体组合物含有甲基丙烯酸甲酯、 α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种的单体组合物。将这些单体组合物聚合而得到的树脂组合物是含有甲基丙烯酸系聚合物(P)、 α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物的树脂组合物,其中,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于26质量ppm,所述 α -烯烃包含选自由2-乙基-1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯组成的组中的至少一种。可知将这些树脂组合物成形而得到的树脂成形体保持甲基丙烯酸系树脂本来所具有的透明性和耐热性并且具有优异的光稳定性。

[0104] 另一方面,参考例1、2、4、5的单体组合物虽然含有 α -烯烃,但丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为36质量ppm以下。参考例3的单体组合物不含 α -烯烃,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量也为36质量ppm以下。参考例6、7的单体组合物虽然丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,但不含 α -烯烃。此外,参考例1、2、4、5的树脂组合物虽然含有 α -烯烃,但丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量为26质量ppm以下。参考例3的单体组合物不含 α -烯烃,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量也为26质量ppm以下。参考例6、7的单体组合物虽然丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量大于36质量ppm,但不含 α -烯烃。

[0105] 当实施例1~10与参考例3相比较时,可知在实施例1~10中得到的树脂成形体保持与以往的将甲基丙烯酸系树脂成形而成的树脂成形体本来所具有的透明性和耐热性同

等的性能。

通常的甲基丙烯酸系树脂成形体所要求的透明性(光照射0小时的YI)为0.5以下,耐热性(HDT)为100°C以上,因此可知在实施例1~10中得到的树脂成形体所具有的透明性和耐热性超过通常的甲基丙烯酸系树脂成形体所要求的标准。

[0106] 进一步,当实施例1~10与参考例1~7相比较时,可知在实施例1~10中得到的树脂成形体的光稳定性也明显高于在参考例1~7中得到的成形体。

[0107] 另外,由实施例1~10可知,只要在单体组合物和树脂组合物中含有 α -烯烃、特定量以上的选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,则不论其含量如何,就能够得到透明性、耐热性和光稳定性优异的树脂成形体。

[0108] 进一步,实施例10中,在单体组合物和树脂组合物中含有 α -烯烃、选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的至少一种化合物,进一步含有两种选自由丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯组成的组中的化合物。由实施例10可知,丙酸甲酯、丙酮酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯的合计含量只要为特定量以上,则在选择任意的化合物的情况下,也可得到以下的树脂成形体,所述树脂成形体除了具有与以往的甲基丙烯酸系树脂成形体同等的透明性和耐热性之外,还显示出特别高的光稳定性。

[0109] [表1]

表 1

	实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
												实施例
单体 组合物	甲基丙烯酸甲酯	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	1-辛烯	质量 ppm	500	1000	50	150	300	500	750	150	50	
	2-乙基-1-己烯	质量 ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	丙烯酸酯	质量 ppm	508	5008	8	8	8	308	8	8	33	
	2-甲基丁酸甲酯	质量 ppm	8	8	58	158	8	8	8	8	33	
	丙酮酸甲酯	质量 ppm	19	19	19	19	69	319	8	758	158	8
	异丁酸甲酯	质量 ppm	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	过渡金属的化合物和/或第 13 族元素的化合物	质量 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(甲基)丙烯酸聚合物(P)	质量%	99.9	99.4	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	99.9	100.0	100.0
	1-辛烯的残留量	质量 ppm	460	830	50	134	43	267	465	647	116	40
树脂 组合物	2-乙基-1-己烯的残留量	质量 ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	丙烯酸酯的残留量	质量 ppm	470	4600	2	2	2	271	2	2	25	
	2-甲基丁酸甲酯的残留量	质量 ppm	5	5	54	143	5	5	5	5	30	
	丙酮酸甲酯的残留量	质量 ppm	19	19	20	19	46	254	22	626	140	20
	异丁酸甲酯的残留量	质量 ppm	49	49	51	50	50	49	50	49	49	50
	YI	0 小时	0.34	0.19	0.17	0.23	0.22	0.21	0.28	0.21	0.16	0.26
树脂 成形体的 评价结果	耐候性(ΔYI)	200 小时	5.98	4.72	5.30	5.44	5.35	4.50	5.14	4.83	5.79	5.75
		耐热性(HDT)	5.64	4.53	5.13	5.21	5.13	4.29	4.86	4.62	5.63	5.49
		102.6	101.4	103.6	103.4	104.1	103.9	103.0	102.3	101.8	103.2	

[0110]

[表2]

表 2

		参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	参考例 7
单体 组合物	甲基丙烯酸甲酯	100	100	100	100	100	100	100
	1-辛烯	1500	—	—	100	300	—	—
	2-乙基-1-己烯	—	1500	—	—	—	—	—
	丙烯酸酯	8	8	8	8	8	308	8
	2-甲基丁酸甲酯	8	8	8	8	8	8	8
	丙酮酸甲酯	19	19	19	19	19	19	319
	异丁酸甲酯	260	260	260	260	260	260	260
	过渡金属的化合物和/或第 13 族元素的化合物	0	0	0	0	0	0	0
	(甲基)丙烯酸聚合物(P)	99.9	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1-辛烯的残留量	1260	—	—	80	260	—	—
树脂 组合物	2-乙基-1-己烯的残留量	—	1300	—	—	—	—	—
	丙烯酸酯的残留量	2	2	2	2	2	280	2
	2-甲基丁酸甲酯的残留量	5	5	5	5	5	5	5
	丙酮酸甲酯的残留量	19	19	19	19	19	19	280
	异丁酸甲酯的残留量	49	49	49	49	49	49	49
	YI	0.25	0.22	0.28	0.28	0.25	0.38	0.33
树脂 成形体的 评价结果	耐候性(ΔYI)	7.16	6.91	12.31	6.47	6.37	6.42	7.07
	耐热性(HDT)	—	6.91	12.03	6.19	6.12	6.04	6.74
	°C	105.0	104.0	105.1	105.1	105.1	103.9	103.2