



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0039461
(43) 공개일자 2025년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 20/14 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 220/14 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01) C08K 5/101 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) C08K 5/3462 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 20/14 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7005693

(22) 출원일자(국제) 2023년10월27일

심사청구일자 2025년02월21일

(85) 번역문제출일자 2025년02월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/038977

(87) 국제공개번호 WO 2024/090576

국제공개일자 2024년05월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2022-172929 2022년10월28일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

미쯔비시 케미컬 주식회사

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

(72) 발명자

스즈키 다쓰야

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

미쯔비시 케미컬 주식회사 내

후지타 시호

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

미쯔비시 케미컬 주식회사 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 80 항

(54) 발명의 명칭 단량체 조성물, 메타크릴계 수지 조성물 및 그 제조 방법, 및 수지 성형체

(57) 요약

메타크릴계 수지가 본래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 광안정성 또는 장기 열안정성이 우수한 메타크릴계 수지 조성물을 얻기 위한 단량체 조성물, 메타크릴계 수지 조성물, 그 제조 방법 및 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체를 제공하는 것을 과제로 한다. 메타크릴산 메틸과, 특정의 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1), α , β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21), α , β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22), 또는 피라진 화합물(성분 A3)을 1~10000질량ppm 포함하는 단량체 조성물에 의해, 상기 과제를 해결한다. 또한, 상기 단량체 조성물을 이용한 메타크릴계 수지 조성물 및 그 제조 방법, 및 상기 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체에 의해, 상기 과제를 해결한다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)
C08F 220/14 (2013.01)
C08K 5/04 (2013.01)
C08K 5/101 (2013.01)
C08K 5/13 (2013.01)
C08K 5/3462 (2013.01)
C08L 33/12 (2013.01)

(72) 발명자

구리하라 유

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

이소무라 마나부

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

가토 유키

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

가네모리 고이치

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

나루요시 와타루

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고
 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

(30) 우선권주장

JP-P-2022-172930 2022년10월28일 일본(JP)
 JP-P-2023-085752 2023년05월24일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

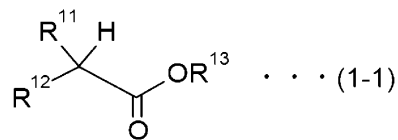
메타크릴산 메틸과, 하기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1), 하기 식(2-1)로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21), 하기 식(2-2)로 표시되는 α, β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22), 및 하기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)로부터 선택되는 1종의 화합물(성분 A)을 포함하는, 단량체 조성물로서,

상기 성분 A1을 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A1의 농도를 XA1(질량ppm)로 했을 때, 상기 XA1은 5~10000질량ppm이고,

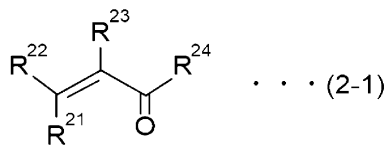
상기 성분 A21을 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A21의 농도를 XA21(질량ppm)로 했을 때, 상기 XA21이 1~10000질량ppm이고,

상기 성분 A22를 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A22의 농도를 XA22(질량ppm)로 했을 때, 상기 XA22가 1~10000질량ppm이고,

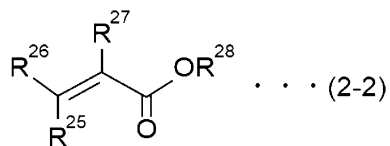
상기 성분 A3을 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A3의 농도를 XA3(질량ppm)으로 했을 때, 상기 XA3이 1질량ppm 이상인, 단량체 조성물.



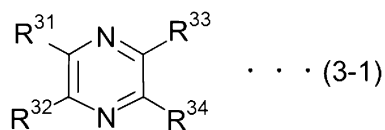
(상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다. 또한, $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 2~5의 알킬기이다.)



(상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{24} 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 아미노기이다.)



(상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{28} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.)



(상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성분 A가 상기 성분 A1인, 단량체 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 XA1이 10~5000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 성분 A1의 분자량이 200 이하인, 단량체 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{13} 이 메틸기, 아이소뷰틸기 또는 아이소아밀기인, 단량체 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 성분 A1이 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 아이소발레르산 메틸 및 아이소뷰티르산 아이소아밀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 단량체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 성분 A가 상기 성분 A2인, 단량체 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 XA21이 10~5000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 성분 A21의 분자량이 200 이하인, 단량체 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{24} 가 메틸기 또는 아미노기인, 단량체 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 성분 A21이 아이소프로펜일 메틸 케톤 및 메타크릴아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 단량체 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 성분 A가 상기 성분 A22인, 단량체 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 XA22가 10~5000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서,
상기 성분 A22의 분자량이 200 이하인, 단량체 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서,
상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{28} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 또는 아이소펜틸기인, 단량체 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서,
상기 성분 A22가 크로톤산 메틸 및 3,3-다이메틸아크릴산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 단량체 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서,
상기 성분 A가 상기 성분 A3인, 단량체 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서,
상기 XA3이 1~10000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서,
상기 XA3이 1~1000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 20

제17항에 있어서,
상기 성분 A3의 분자량이 200 이하인, 단량체 조성물.

청구항 21

제17항에 있어서,
상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기인, 단량체 조성물.

청구항 22

제17항에 있어서,

상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, 단량체 조성물.

청구항 23

제17항에 있어서,

상기 성분 A3이 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 2,3,5-트라이메틸피라진으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 단량체 조성물.

청구항 24

제1항에 있어서,

추가로 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는, 단량체 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, 상기 XB1이 1~1000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A1의 농도를 XA1(질량ppm), 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, $XB1/XA1$ 이 0.005~7인, 단량체 조성물.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, 상기 XB1이 1~2000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 28

제24항에 있어서,

상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A3의 농도를 XA3(질량ppm), 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, $XB1/XA3$ 이 0.005~1000인, 단량체 조성물.

청구항 29

제24항에 있어서,

상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 나이트로벤젠계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물, 인 함유 화합물, 황 함유 화합물, 철 함유 화합물, 구리 함유 화합물 및 망가니즈 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, 단량체 조성물.

청구항 30

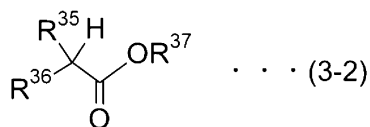
제24항에 있어서,

상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물 및 황 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, 단량체 조성물.

청구항 31

제17항에 있어서,

추가로 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2)을 포함하는, 단량체 조성물.



(상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다.)

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B2의 농도를 XB2(질량ppm)로 했을 때, XB2가 5~10000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 33

제31항에 있어서,

상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B2의 농도를 XB2(질량ppm)로 했을 때, XB2/XA3이 0.005~1000인 단량체 조성물.

청구항 34

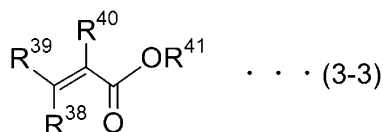
제31항에 있어서,

상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 이 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{37} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, 단량체 조성물.

청구항 35

제17항에 있어서,

추가로 하기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 포함하는, 단량체 조성물.



(상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{41} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.)

청구항 36

제35항에 있어서,

상기 성분 B3의 농도를 XB3(질량ppm)으로 했을 때, XB3이 5~10000질량ppm인, 단량체 조성물.

청구항 37

제35항에 있어서,

상기 성분 B3의 농도를 XB3(질량ppm)으로 했을 때, XB3/XA3이 0.005~1000인, 단량체 조성물.

청구항 38

제35항에 있어서,

상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 이 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{41} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, 단량체 조성물.

청구항 39

제1항에 있어서,

상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 메타크릴산 메틸의 농도를 XM(질량%)으로 했을 때, 상기 XM이 85질량% 이상인, 단량체 조성물.

청구항 40

제1항에 있어서,

아크릴산 에스터를 추가로 함유하는, 단량체 조성물.

청구항 41

제40항에 있어서,

상기 아크릴산 에스터가, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 및 아크릴산 n-부틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 단량체 조성물.

청구항 42

제1항에 있어서,

스타이렌을 추가로 함유하는, 단량체 조성물.

청구항 43

제1항에 기재된 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 공정을 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 44

제1항에 기재된 단량체 조성물의 중합체를 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 45

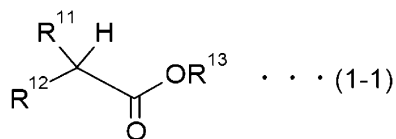
메타크릴계 중합체와, 하기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1), 하기 식(2-1)로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21), 하기 식(2-2)로 표시되는 α, β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22), 및 하기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)로부터 선택되는 1종의 화합물(성분 A)을 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물로서,

상기 성분 A1을 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A1의 농도를 YA1(질량ppm)로 했을 때, 상기 YA1이 5~10000질량ppm이고,

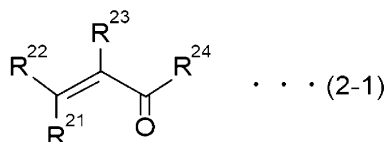
상기 성분 A21을 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A21의 농도를 YA21(질량ppm)로 했을 때, 상기 YA21이 0.1~4000질량ppm이고,

상기 성분 A22를 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A22의 농도를 YA22(질량ppm)로 했을 때, 상기 YA22가 1~10000질량ppm이고,

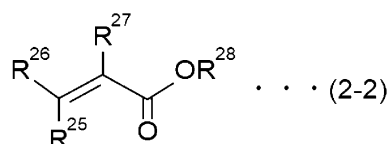
상기 성분 A3을 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A3의 농도를 YA3(질량ppm)으로 했을 때, 상기 YA3이 1질량ppm 이상인, 메타크릴계 수지 조성물.



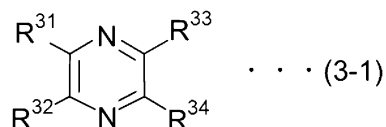
(상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다. 또한, R^{11} ~ R^{13} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 2~5의 알킬기이다.)



(상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{24} 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 아미노기이다.)



(상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{28} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.)



(상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이다.)

청구항 46

제45항에 있어서,

상기 성분 A가 상기 성분 A1인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 47

제46항에 있어서,

상기 YA1이 10~5000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 48

제46항에 있어서,

상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{13} 이 메틸기, 아이소부틸기 또는 아이소아밀기인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 49

제46항에 있어서,

상기 성분 A1이 아이소뷰티르산 아이소부틸, 아이소발레르산 메틸 및 아이소뷰티르산 아이소아밀로 이루어지는

군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 50

제45항에 있어서,

상기 성분 A가 상기 성분 A21인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 51

제50항에 있어서,

상기 YA21이 1~4000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 52

제50항에 있어서,

상기 YA21이 10~1000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 53

제50항에 있어서,

상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{24} 가 메틸기 또는 아미노기인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 54

제50항에 있어서,

상기 성분 A21이 아이소프로펜일 메틸 케톤 및 메타크릴아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 55

제45항에 있어서,

상기 성분 A가 상기 성분 A22인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 56

제55항에 있어서,

상기 YA22가 10~5000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 57

제55항에 있어서,

상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{28} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 또는 아이소펜틸기인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 58

제55항에 있어서,

상기 성분 A22가 크로톤산 메틸 및 3,3-다이메틸아크릴산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 59

제45항에 있어서,

상기 성분 A가 상기 성분 A3인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 60

제59항에 있어서,

상기 YA3이 1~10000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 61

제59항에 있어서,

상기 YA3이 1~1000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 62

제59항에 있어서,

상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 63

제59항에 있어서,

상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 64

제59항에 있어서,

상기 성분 A3이 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 2,3,5-트라이메틸피라진으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 65

제45항에 있어서,

추가로 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 66

제65항에 있어서,

상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 YB1(질량ppm)로 했을 때, 상기 YB1이 1~2000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 67

제65항에 있어서,

상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B3의 농도를 YB1(질량ppm)로 했을 때, YB1/YA3이 0.005~1000인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 68

제65항에 있어서,

상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 나이트로벤젠계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물, 인 함유 화합물, 황 함유 화합물, 철 함유 화합물, 구리 함유 화합물 및 망가니즈 함유 화합물로 이루어지는 군으

로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 69

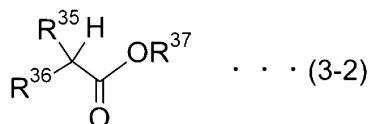
제65항에 있어서,

상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물 및 황 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 70

제59항에 있어서,

추가로 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2)을 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.



(상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다.)

청구항 71

제70항에 있어서,

상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B2의 농도를 YB2(질량ppm)로 했을 때, YB2가 5~10000 질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 72

제70항에 있어서,

상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B2의 농도를 YB2(질량ppm)로 했을 때, YB2/YA3이 0.005~1000인 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 73

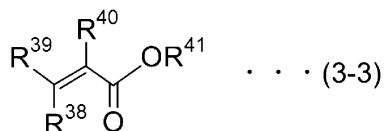
제70항에 있어서,

상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 이 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{37} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 74

제59항에 있어서,

추가로 하기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.



(상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{41} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.)

청구항 75

제74항에 있어서,

상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B3의 농도를 YB3(질량ppm)으로 했을 때, YB3이 5~10000질량ppm인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 76

제74항에 있어서,

상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B3의 농도를 YB3(질량ppm)으로 했을 때, YB3/YA3이 0.005~1000인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 77

제74항에 있어서,

상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 이 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{41} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 78

제45항에 있어서,

상기 메타크릴계 중합체가, 상기 메타크릴계 중합체의 총질량에 대해서, 메타크릴산 메틸 유래의 반복 단위를 70~100질량%, 및 아크릴산 에스터 유래의 반복 단위를 0~30질량% 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 79

제45항에 있어서,

상기 메타크릴계 중합체가, 상기 메타크릴계 중합체의 총질량에 대해서, 메타크릴산 메틸 유래의 반복 단위를 50~100질량%, 및 스타이렌 유래의 반복 단위를 0~50질량% 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 80

제45항에 기재된 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는, 수지 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 단량체 조성물, 메타크릴계 수지 조성물 및 그 제조 방법, 및 수지 성형체에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2022년 10월 28일에 일본에 출원된 특원 2022-172929호, 특원 2022-172930, 및 2023년 5월 24일에 일본에 출원된 특원 2023-085752호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 메타크릴산 메틸(이하, 「MMA」라고도 기재한다.)은 다양한 용도, 종류의 폴리머의 원료로서 사용되는 극히 유용한 물질임이 알려져 있다. 예를 들면 MMA의 중합에 의해 얻어지는 메타크릴계 수지는, 투명성, 내열성 및 내후성이 우수하고, 또한, 기계적 강도, 열적 성질, 성형 가공성 등의 수지 물성에 있어서 균형이 잡힌 성능을 갖고 있다. 이와 같은 우수한 특성으로부터, 차량용 부재, 의료용 부재, 완구, 액체 용기, 광학 재료, 간판, 디스플레이, 장식 부재, 건축 부재, 전자 기기의 면판 등의 많은 용도에 사용되고, 특히, 투광성을 갖는 부재에 사용되고 있다.

[0004] 상기 용도에 있어서, 직사 일광이나 UV 램프 등의 광에 노출되는 환경하에 메타크릴계 수지가 사용된 부재가 설치된 경우, 메타크릴계 수지의 투명성이 크게 저하된다고 하는 문제점이 있었다. 그 때문에, 광에 장시간 폭로되어도 투명성이 유지되는 메타크릴계 수지, 즉 광안정성이 우수한 메타크릴계 수지가 요구되고 있었다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「UV」란, 파장 범위로서 295~430nm의 광을 주로 포함하는 광을 의미한다.

[0005] 메타크릴계 수지의 광안정성을 향상시키는 기술로서, 예를 들면 특허문헌 1에는, 광안정제의 하나인 특정의 구조를 갖는 힌더드 아민계 화합물의 존재하에서 메틸 메타크릴레이트 등의 모노머를 중합시킨 메타크릴계 수지가

개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 트리아진계 화합물을 구조 단위로서 갖는 중합체를 포함하는 메타크릴계 수지가 개시되어 있다.

[0006] 또한, 메타크릴계 수지의 원료인 MMA의 품질을 유지하기 위해, 예를 들면 특허문헌 3에는, 하이드로퀴논의 메틸 에터를 중합 금지제로서 이용하는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 4에는, N,N'-다이알킬-p-페닐렌디아민 또는 N-옥실을 중합 금지제로서 이용하는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 5에는, 페놀계의 중합 금지제의 존재하에서 MMA를 중류하는 것이 기재되어 있다.

[0007] 또한, 상기 용도에 있어서, 고온 환경하에 메타크릴계 수지가 사용된 부재가 장기간 설치된 경우, 메타크릴계 수지에 황대색(黃帶色; 黃變)이 발생하여, 투명성이 크게 저하된다고 하는 문제점이 있었다. 그 때문에, 고온하에서 장기간 보존되어도 투명성이 유지되는 메타크릴계 수지, 즉 장기 열안정성이 우수한 메타크릴계 수지가 요구되고 있었다.

[0008] 메타크릴계 수지의 장기 열안정성을 향상시키는 기술로서, 메타크릴계 수지에 대해서 산화 방지제를 첨가하는 방법이 알려져 있다. 예를 들면 특허문헌 6에는, 아인산 에스터 화합물과 산화 방지제를 포함하는 안정제가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 7에는, 아인산 에스터류와, 페놀계 안정제, 황계 안정제, 인계 안정제, 힌더드 아민 안정제로부터 선택되는 적어도 1종의 안정제를 함유하는 것을 특징으로 하는 안정제 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 소55-139404호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2012-72333호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2004-155757호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허공표 2005-502695호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허공표 평10-504553호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허공개 평5-86084호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허공개 평11-222493호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 특허문헌 1 및 2에 기재된 메타크릴계 수지 조성물이나, 특허문헌 3~5에 기재된 MMA를 원료로 한 메타크릴계 수지 조성물은, 모두 첨가제를 포함하는 것이다. 그 때문에, 첨가제의 증가에 수반하여, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성은 향상되는 한편으로, 첨가제에서 유래하는 착색이 발생해 버린다고 하는 문제가 있었다.

[0011] 또한, 특허문헌 6 및 7에 기재된 첨가제를 포함하는 메타크릴계 수지 조성물은, 첨가제의 증가에 수반하여, 메타크릴계 수지 조성물의 장기 열안정성이 향상되는 한편으로, 첨가제에서 유래하는 착색이 발생해 버린다고 하는 문제가 있었다. 특허문헌 3~5에 기재된 MMA를 원료로 한 메타크릴계 수지 조성물도 첨가제를 함유하기 때문에, 장기 열안정성이 향상되었다고 해도 착색이 발생하는 경우가 있었다.

[0012] 이들 때문에, 특허문헌 1~7의 메타크릴계 수지 조성물은, 특정의 색조와 투명성이 동시에 요구되는 경우에는 이용할 수 없다고 하는 문제가 있었다. 또한, MMA의 품질을 유지하기 위해서 중합 금지제를 첨가했을 경우에서도, MMA는 보관 중에 품질이 악화되는 경우가 있었다.

[0013] 이상의 상황으로부터, 본 발명의 하나의 목적은, 메타크릴계 수지가 본래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 광안정성이 우수한 메타크릴계 수지 조성물을 얻기 위한 단량체 조성물, 메타크릴계 수지 조성물, 그 제조 방법 및 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체를 제공하는 것에 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 메타크릴계 수지가 본래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 장기 열안정성이

우수한 메타크릴계 수지 조성물을 얻기 위한 단량체 조성물, 메타크릴계 수지 조성물, 그 제조 방법 및 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은 전술한 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 진행시켰다. 그 결과, 보관 중에 품질이 악화된 MMA에서는, MMA 농도가 감소되고, MMA 이량체 및 피루브산 메틸이 생성되고 있음을 발견했다. MMA 중에 MMA 이량체가 포함되면, 중합에 의해 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 준다. 또한 MMA 중에 피루브산 메틸이 포함되면, 중합에 의해 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 착색이 증가하는 원인이 된다. 그리고 MMA를 포함하는 단량체 조성물이, 특정의 구조식의 α 수소를 갖는 에스터 화합물을 특정량 포함함으로써, 보관 중의 품질 안정성이 향상되어, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성이 억제됨을 발견했다. 또한 이와 같은 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 중합함으로써, 메타크릴계 수지가 본래 갖는 투명성, 내열성을 유지하며, 광안정성이 우수한 메타크릴계 수지 조성물이 얻어짐을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0016] 또한, 본 발명자들은, MMA를 포함하는 단량체 조성물이, 특정의 구조식의 α, β -불포화 카보닐 화합물을 특정량 포함함으로써, 보관 중의 품질 안정성이 향상되어, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성이 억제됨을 발견했다. 또한 이와 같은 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 중합함으로써, 메타크릴계 수지가 본래 갖는 투명성, 내열성을 유지하며, 광안정성이 우수한 메타크릴계 수지 조성물이 얻어짐을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0017] 또한, 본 발명자들은, MMA를 포함하는 단량체 조성물이, 특정의 구조식의 피라진 화합물을 특정량 포함함으로써, 보관 중의 품질 안정성이 향상되어, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성이 억제됨을 발견했다. 또한 이와 같은 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 중합함으로써, 메타크릴계 수지가 본래 갖는 투명성, 내열성을 유지하며, 장기 열안정성이 우수한 메타크릴계 수지 조성물이 얻어짐을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0018] 즉 본 발명의 요지는, 이하와 같다.

[0019] [1] 메타크릴산 메틸과, 하기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1), 하기 식(2-1)로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21), 하기 식(2-2)로 표시되는 α, β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22), 및 하기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)로부터 선택되는 1종의 화합물(성분 A)을 포함하는, 단량체 조성물로서,

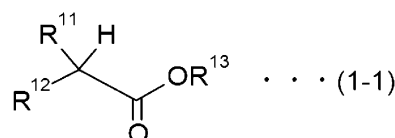
[0020] 상기 성분 A1을 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A1의 농도를 XA1(질량ppm)로 했을 때, 상기 XA1은 5~10000질량ppm이고,

[0021] 상기 성분 A21을 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A21의 농도를 XA21(질량ppm)로 했을 때, 상기 XA21이 1~10000질량ppm이고,

[0022] 상기 성분 A22를 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A22의 농도를 XA22(질량ppm)로 했을 때, 상기 XA22가 1~10000질량ppm이고,

[0023] 상기 성분 A3을 포함하고, 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A3의 농도를 XA3(질량ppm)으로 했을 때, 상기 XA3이 1질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

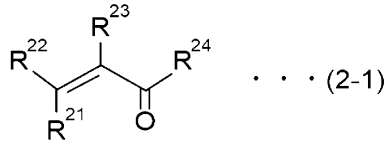
[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] (상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다. 또한, $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 2~5의 알킬기이다.)

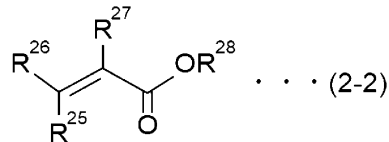
[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] (상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{24} 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 아미노기이다.)

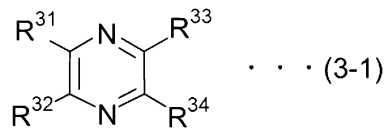
[0030] [화학식 3]



[0031]

[0032] (상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{28} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.)

[0033] [화학식 4]



[0034]

[0035] (상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이다.)

[0036] [2] 상기 성분 A가 상기 성분 A1인, [1]에 기재된 단량체 조성물.

[0037] [3] 상기 XA1이 10~5000질량ppm인, [2]에 기재된 단량체 조성물.

[0038] [4] 상기 성분 A1의 분자량이 200 이하인, [2] 또는 [3]에 기재된 단량체 조성물.

[0039] [5] 상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{13} 이 메틸기, 아이소부틸기 또는 아이소아밀기인, [2]~[4] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0040] [6] 상기 성분 A1이 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 아이소발레르산 메틸 및 아이소뷰티르산 아이소아밀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [2]~[5] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0041] [7] 상기 성분 A가 상기 성분 A2인, [1]에 기재된 단량체 조성물.

[0042] [8] 상기 XA2이 10~5000질량ppm인, [7]에 기재된 단량체 조성물.

[0043] [9] 상기 성분 A2의 분자량이 200 이하인, [7] 또는 [8]에 기재된 단량체 조성물.

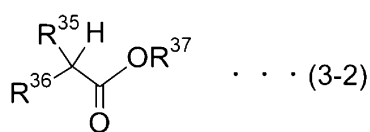
[0044] [10] 상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{24} 가 메틸기 또는 아미노기인, [7]~[9] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0045] [11] 상기 성분 A2이 아이소프로펜일 메틸 케톤 및 메타크릴아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [7]~[10] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0046] [12] 상기 성분 A가 상기 성분 A2인, [1]에 기재된 단량체 조성물.

[0047] [13] 상기 XA2가 10~5000질량ppm인, [12]에 기재된 단량체 조성물.

- [0048] [14] 상기 성분 A22의 분자량이 200 이하인, [12] 또는 [13]에 기재된 단량체 조성물.
- [0049] [15] 상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{28} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 또는 아이소헥틸기인, [12]~[14] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0050] [16] 상기 성분 A22가 크로톤산 메틸 및 3,3-다이메틸아크릴산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [12]~[15] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0051] [17] 상기 성분 A가 상기 성분 A3인, [1]에 기재된 단량체 조성물.
- [0052] [18] 상기 XA3이 1~10000질량ppm인, [17]에 기재된 단량체 조성물.
- [0053] [19] 상기 XA3이 1~1000질량ppm인, [17] 또는 [18]에 기재된 단량체 조성물.
- [0054] [20] 상기 성분 A3의 분자량이 200 이하인, [17]~[19] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0055] [21] 상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기인, [17]~[20] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0056] [22] 상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, [17]~[21] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0057] [23] 상기 성분 A3이 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 2,3,5-트라이메틸피라진으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [17]~[22] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0058] [24] 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는, [1]에 기재된 단량체 조성물.
- [0059] [25] 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, 상기 XB1이 1~1000 질량ppm인, [24]에 기재된 단량체 조성물.
- [0060] [26] 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A1의 농도를 XA1(질량ppm), 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, $XB1/XA1$ 이 0.005~7인, [24] 또는 [25]에 기재된 단량체 조성물.
- [0061] [27] 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, 상기 XB1이 1~2000 질량ppm인, [24]에 기재된 단량체 조성물.
- [0062] [28] 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A3의 농도를 XA3(질량ppm), 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, $XB1/XA3$ 이 0.005~1000인, [24] 또는 [27]에 기재된 단량체 조성물.
- [0063] [29] 상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 나이트로벤젠계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물, 인 함유 화합물, 황 함유 화합물, 철 함유 화합물, 구리 함유 화합물 및 망가니즈 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, [24]~[28] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0064] [30] 상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물 및 황 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, [24]~[29] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.
- [0065] [31] 추가로 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2)을 포함하는, [17]에 기재된 단량체 조성물.
- [0066] [화학식 5]



- [0067]
- [0068] (상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원

자수 1~5의 알킬기이다.)

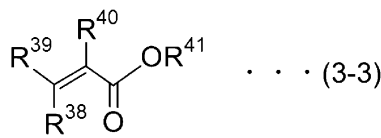
[0069] [32] 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B2의 농도를 XB2(질량ppm)로 했을 때, XB2가 5~10000질량ppm인, [31]에 기재된 단량체 조성물.

[0070] [33] 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B2의 농도를 XB2(질량ppm)로 했을 때, XB2/XA3이 0.005~1000인 [31] 또는 [32]에 기재된 단량체 조성물.

[0071] [34] 상기 식(3-2) 중, R³⁵ 및 R³⁶이 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R³⁷이 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, [31]~[33] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0072] [35] 추가로 하기 식(3-3)으로 표시되는 α,β-불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 포함하는, [17]에 기재된 단량체 조성물.

[0073] [화학식 6]



[0074]

[0075] (상기 식(3-3) 중, R³⁸, R³⁹ 및 R⁴⁰은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R⁴¹은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.)

[0076] [36] 상기 성분 B3의 농도를 XB3(질량ppm)으로 했을 때, XB3이 5~10000질량ppm인, [35]에 기재된 단량체 조성물.

[0077] [37] 상기 성분 B3의 농도를 XB3(질량ppm)으로 했을 때, XB3/XA3이 0.005~1000인, [35] 또는 [36]에 기재된 단량체 조성물.

[0078] [38] 상기 식(3-3) 중, R³⁸, R³⁹ 및 R⁴⁰이 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R⁴¹이 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, [35]~[37] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0079] [39] 상기 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 메타크릴산 메틸의 농도를 XM(질량%)으로 했을 때, 상기 XM이 85질량% 이상인, [1]~[38] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0080] [40] 아크릴산 에스터를 추가로 함유하는, [1]~[39] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0081] [41] 상기 아크릴산 에스터가, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 및 아크릴산 n-부틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [40]에 기재된 단량체 조성물.

[0082] [42] 스타이렌을 추가로 함유하는, [1]~[41] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물.

[0083] [43] [1]~[42] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 공정을 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물의 제조 방법.

[0084] [44] [1]~[42] 중 어느 하나에 기재된 단량체 조성물의 중합체를 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.

[0085] [45] 메타크릴계 중합체와, 하기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1), 하기 식(2-1)로 표시되는 α,β-불포화 카보닐 화합물(성분 A21), 하기 식(2-2)로 표시되는 α,β-불포화 카복실산 에스터(성분 A22), 및 하기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)로부터 선택되는 1종의 화합물(성분 A)을 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물로서,

[0086] 상기 성분 A1을 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A1의 농도를 YA1(질량ppm)로 했을 때, 상기 YA1이 5~10000질량ppm이고,

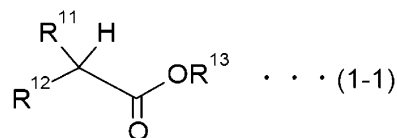
[0087] 상기 성분 A21을 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A21의 농도를 YA21(질량

ppm)로 했을 때, 상기 YA21이 0.1~4000질량ppm이고,

[0088] 상기 성분 A22를 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A22의 농도를 YA22(질량 ppm)로 했을 때, 상기 YA22가 1~10000질량ppm이고,

[0089] 상기 성분 A3을 포함하고, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 A3의 농도를 YA3(질량ppm)으로 했을 때, 상기 XA3이 1질량ppm 이상인, 메타크릴계 수지 조성물.

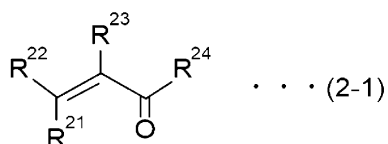
[0090] [화학식 7]



[0091]

[0092] (상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다. 또한, R^{11} ~ R^{13} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 2~5의 알킬기이다.)

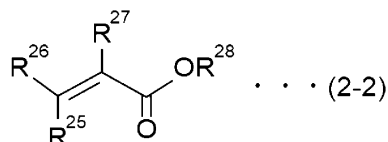
[0093] [화학식 8]



[0094]

[0095] (상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{24} 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 아미노기이다.)

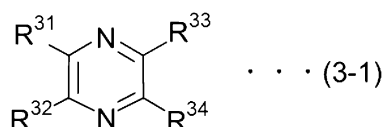
[0096] [화학식 9]



[0097]

[0098] (상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{28} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.)

[0099] [화학식 10]



[0100]

[0101] (상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이다.)

[0102] [46] 상기 성분 A가 상기 성분 A1인, [45]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.

[0103] [47] 상기 YA1이 10~5000질량ppm인, [46]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.

[0104] [48] 상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{13} 이 메틸기, 아이소부틸기 또는 아이소아밀기인, [46] 또는 [47] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.

[0105] [49] 상기 성분 A1이 아이소뷰티르산 아이소부틸, 아이소발레르산 메틸 및 아이소뷰티르산 아이소아밀로 이루어

지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [46]~[48] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.

- [0106] [50] 상기 성분 A가 상기 성분 A21인, [45]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0107] [51] 상기 YA21이 1~4000질량ppm인, [50]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0108] [52] 상기 YA21이 10~1000질량ppm인, [50]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0109] [53] 상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{24} 가 메틸기 또는 아미노기인, [50] 또는 [51]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0110] [54] 상기 성분 A21이 아이소프로펜일 메틸 케톤 및 메타크릴아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [50]~[53] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0111] [55] 상기 성분 A가 상기 성분 A22인, [45]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0112] [56] 상기 YA22가 10~5000질량ppm인, [55]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0113] [57] 상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기이며, R^{28} 이 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 또는 아이소펜틸기인, [55] 또는 [56]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0114] [58] 상기 성분 A22가 크로톤산 메틸 및 3,3-다이메틸아크릴산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [55]~[57] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0115] [59] 상기 성분 A가 상기 성분 A3인, [45]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0116] [60] 상기 YA3이 1~10000질량ppm인, [59]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0117] [61] 상기 YA3이 1~1000질량ppm인, [59]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0118] [62] 상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기인, [59]~[61] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0119] [63] 상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인, [59]~[62] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0120] [64] 상기 성분 A3이 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 2,3,5-트라이메틸피라진으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [59]~[63] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0121] [65] 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는, [45]~[64] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0122] [66] 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B1의 농도를 YB1(질량ppm)로 했을 때, 상기 YB1이 1~2000질량ppm인, [65]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0123] [67] 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 상기 성분 B3의 농도를 YB1(질량ppm)로 했을 때, YB1/YA3이 0.005~1000인, [65] 또는 [66]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0124] [68] 상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 나이트로벤젠계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물, 인 함유 화합물, 황 함유 화합물, 철 함유 화합물, 구리 함유 화합물 및 망가니즈 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, [65]~[67] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0125] [69] 상기 성분 B1이, 페놀계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물 및 황 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인, [65]~[68] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0126] [70] 추가로 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2)을 포함하는, [59]에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.

안정성이 높은 단량체 조성물을 제공할 수 있다.

[0144] 성분 A3을 이용하는 실시형태에 의하면, 메타크릴계 수지가 본래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 장기 열 안정성이 우수한 메타크릴계 수지 조성물, 및 상기 메타크릴계 수지 조성물을 얻기 위한, 품질 안정성이 높은 단량체 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0145] 이하, 본 발명에 따른 실시형태에 대해 설명하지만, 본 발명은 이하로 한정되는 것은 아니다.

[0146] 본 명세서에 있어서, 「~」를 이용하여 표시되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재된 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미하고, 「A~B」는, A 이상 B 이하인 것을 의미한다.

[0147] 실시형태에 따른 단량체 조성물 및 메타크릴계 수지 조성물은, 후술하는 바와 같이, 성분 A1, 성분 A21, 성분 A22 및 성분 A3으로부터 선택되는 1종의 성분 A를 특정량 포함한다.

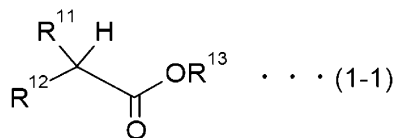
[0148] 이하, 각각의 성분을 포함하는 실시형태에 대해 설명한다.

[0149] 《제1 실시형태》

[0150] [1. 단량체 조성물]

[0151] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA와, 하기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1)을 포함한다.

[0152] [화학식 13]



[0153]

[0154] 상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다. 또한, $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 2~5의 알킬기이다.

[0155] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 A1의 농도를 XA1(질량ppm)로 했을 때, XA1은 5~10000 질량ppm이다.

[0156] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, MMA 이외의 단량체나 그 외의 화합물(성분 C)이나 물을 함유해도 된다.

[0157] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.

[0158] <1-1. 메타크릴산 메틸>

[0159] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA를 포함한다. MMA는, 예를 들면 아세톤사이아노하이드린법, 신(新)아세톤사이아노하이드린법, C4 직접 산화법, 직(直)메타법, 에틸렌법, 신에틸렌법 등의 방법에 의해 제조할 수 있다. 단량체 조성물에 포함되는 MMA는, C4 직접 산화법에 의해 제조된 것이 바람직하고, 바이오매스 유래의 아이소뷰탄올을 출발 원료로 하여 C4 직접 산화법에 의해 제조된 것이 보다 바람직하다.

[0160] <1-2. 성분 A1>

[0161] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 상기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1)을 포함한다. 한편 본 명세서에 있어서, 「 α 수소」란, 카보닐기의 탄소 원자의 인근의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 나타낸다. 단량체 조성물이 성분 A1을 포함하는 것에 의해, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성을 억제할 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0162] α 수소를 갖는 에스터 화합물은 약산성을 가져, 음이온을 트랩할 수 있기 때문에, 성분 A1은 음이온 기구에 의한 MMA의 이량화 반응을 억제할 수 있다. 또한 피루브산 메틸은, 하이드록시 라디칼 및 산소 분자에 의해 MMA가 산화되는 것에 의해 생성된다. 성분 A1은 하이드록시 라디칼과 MMA가 반응하여 생성된 라디칼 중간체를 트랩하여, 중간체로부터 MMA로 되돌릴 수 있다. 따라서 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성이 억제된다고 추정된다.

- [0163] 성분 A1의 분자량은 200 이하인 것이 바람직하다. 분자량이 200 이하인 것에 의해, 성분 A1에 있어서의 단위 질량당의 α 수소의 개수를 늘릴 수 있기 때문에, 보다 적은 질량으로 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. 성분 A1의 분자량은 190 이하가 보다 바람직하고, 180 이하가 더 바람직하고, 170 이하가 특히 바람직하다.
- [0164] 상기 식(1-1) 중의 R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기를 나타낸다. R^{11} 및 R^{12} 는 동일해도 상이해도 된다. 또한 상기 식(1-1) 중의 R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기를 나타낸다. R^{13} 과 R^{11} , 및 R^{13} 과 R^{12} 는 동일해도 상이해도 된다. 또한, R^{11} ~ R^{13} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 2~5의 알킬기이다.
- [0165] 일반적으로 에스터 화합물의 α 수소는, 음이온이나 라디칼과 반응하는 성질을 갖지만, 갖는 치환기의 종류에 따라 그 반응성이 저하되는 경우가 있다. R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 이 상기 조건을 만족시키는 경우, 성분 A1의 α 수소의 음이온이나 라디칼과의 반응성이 유지되기 때문에, 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{11} , R^{12} 의 탄소 원자수의 합계가 1~10인 것이 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기, n-뷰틸기, 1-메틸프로필기 또는 2-메틸프로필기이며, R^{11} , R^{12} 의 탄소 원자수의 합계가 1~8인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기이며, R^{11} , R^{12} 의 탄소 원자수의 합계가 1~6인 것이 더 바람직하다. 또한, R^{13} 은 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기, 1-메틸프로필기 또는 2-메틸프로필기, n-펜틸기, 1-메틸뷰틸기, 2-메틸뷰틸기, 3-메틸뷰틸기, 1-에틸프로필기, 2-에틸프로필기, 1,2-다이메틸프로필기인 것이 바람직하고, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, n-펜틸기, 1-메틸뷰틸기, 2-메틸뷰틸기, 3-메틸뷰틸기, 1-에틸프로필기, 2-에틸프로필기, 1,2-다이메틸프로필기인 것이 보다 바람직하고, n-프로필기 또는 아이소프로필기, 1-메틸프로필기 또는 2-메틸프로필기, n-펜틸기, 1-메틸뷰틸기, 2-메틸뷰틸기, 3-메틸뷰틸기, 1-에틸프로필기, 2-에틸프로필기, 1,2-다이메틸프로필기인 것이 더 바람직하고, 1-메틸프로필기 또는 2-메틸프로필기, n-펜틸기, 1-메틸뷰틸기, 2-메틸뷰틸기, 3-메틸뷰틸기, 1-에틸프로필기, 2-에틸프로필기, 1,2-다이메틸프로필기인 것이 특히 바람직하고, 2-메틸프로필기, 3-메틸뷰틸기인 것이 가장 바람직하다. 이들은 안정성이 높은 치환기이기 때문에, 성분 A1이 보관 중에 다른 화합물로 변화되는 것을 막을 수 있다.
- [0166] 상기의 조건을 만족시키는 화합물 중에서도, 단량체 조성물의 보관 중의 품질 안정성, 및 단량체 조성물을 중합하여 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 품질의 관점에서, 성분 A1로서는 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 아이소발레르산 메틸 및 아이소뷰티르산 아이소아밀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하고, 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 아이소뷰티르산 아이소아밀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.
- [0167] 한편, 성분 A1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0168] <1-3. 성분 B1>
- [0169] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는 것이 바람직하다. 한편 본 명세서에 있어서 「중합 금지제」란, MMA의 중합 반응을 억제하는 기능을 갖는 화합물을 의미한다. 중합 금지제로서는, 예를 들면 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 나이트로벤젠계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물, 인 함유 화합물, 황 함유 화합물, 철 함유 화합물, 구리 함유 화합물 및 망가니즈 함유 화합물을 들 수 있다.
- [0170] 성분 B1을 포함하는 것에 의해, MMA의 보관 중에, 라디칼 기구에 의한 MMA의 이량화 반응이 진행되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 성분 B는 MMA의 보관 중에 발생하는 전술한 하이드록시 라디칼을 트랩할 수 있다. 즉, 단량체 조성물이 성분 A1에 더하여 성분 B1을 함유하는 경우, 성분 B1에 의해 생성된 하이드록시 라디칼을 제거하고, 성분 A1에 의해 하이드록시 라디칼과 MMA가 반응하여 생성된 라디칼 중간체를 트랩하여, 중간체로부터 MMA로 되돌릴 수 있다고 하는, 2개의 상이한 기구로 피루브산 메틸의 생성량을 감소시킬 수 있다. 따라서, MMA 이량체와 피루브산 메틸의 생성을 효율 좋게 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0171] 페놀계 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 알킬페놀, 하이드록시페놀, 아미노페놀, 나이트로페놀, 나이트로소페놀, 알콕시페놀, 토코페롤 등을 들 수 있다.
- [0172] 알킬페놀로서는, 예를 들면 o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2-t-뷰틸-4-메틸페놀, 2,4-다이메틸-6-t-뷰틸페놀, 2,6-다이-t-뷰틸-4-메틸페놀, 2-t-뷰틸페놀, 4-t-뷰틸페놀, 2,4-다이-t-뷰틸페놀, 2-메틸-4-t-뷰틸페놀, 4-t-뷰틸-2,6-다이메틸페놀, 2,2'-메틸렌-비스(6-t-뷰틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-뷰틸페놀),

4,4'-싸이오비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 3,5-다이-*t*-부틸-4-하이드록시톨루엔 등을 들 수 있다.

- [0173] 하이드록시페놀로서는, 예를 들면 하이드로퀴논, 2-메틸하이드로퀴논, 2-*t*-부틸하이드로퀴논, 2,5-다이-*t*-부틸하이드로퀴논, 2,6-다이-*t*-부틸하이드로퀴논, 2,5-다이-*t*-아밀하이드로퀴논, 2-*t*-부틸메톡시하이드로퀴논, 2,3,5-트라이메틸하이드로퀴논, 2,5-다이클로로하이드로퀴논, 1,2-다이하이드록시벤젠, 2-아세틸하이드로퀴논, 4-메틸카테콜, 4-*t*-부틸카테콜, 2-메틸레조르신올, 4-메틸레조르신올, 2,3-다이하이드록시아세토펜 등을 들 수 있다.
- [0174] 아미노페놀로서는, 예를 들면 *o*-아미노페놀, *m*-아미노페놀, *p*-아미노페놀, 2-(*N,N*-다이메틸아미노)페놀, 4-(에틸아미노)페놀 등을 들 수 있다.
- [0175] 나이트로페놀로서는, 예를 들면 *o*-나이트로페놀, *m*-나이트로페놀, *p*-나이트로페놀, 2,4-다이나이트로페놀 등을 들 수 있다.
- [0176] 나이트로소페놀로서는, 예를 들면 *o*-나이트로소페놀, *m*-나이트로소페놀, *p*-나이트로소페놀, α -나이트로소- β -나프톨 등을 들 수 있다.
- [0177] 알콕시페놀로서는, 예를 들면 2-메톡시페놀, 2-에톡시페놀, 2-아이소프로폭시페놀, 2-*t*-부톡시페놀, 4-메톡시페놀, 4-에톡시페놀, 4-프로폭시페놀, 4-부톡시페놀, 4-*t*-부톡시페놀, 4-헥톡시페놀, 하이드로퀴논 모노벤질 에터, *t*-부틸-4-메톡시페놀, 다이-*t*-부틸-4-메톡시페놀, 피로갈롤-1,2-다이메틸 에터, 하이드로퀴논 모노벤조에이트 등을 들 수 있다.
- [0178] 토코페롤로서는, 예를 들면 α -토코페롤, 2,3-다이하이드로-2,2-다이메틸-7-하이드록시벤조푸란 등을 들 수 있다.
- [0179] 퀴논계 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 *p*-벤조퀴논, 클로로-*p*-벤조퀴논, 2,5-다이클로로-*p*-벤조퀴논, 2,6-다이클로로-*p*-벤조퀴논, 테트라클로로-*p*-벤조퀴논, 테트라브로모-*p*-벤조퀴논, 2,3-다이메틸-*p*-벤조퀴논, 2,5-다이메틸-*p*-벤조퀴논, 메톡시-*p*-벤조퀴논, 메틸-*p*-벤조퀴논 등을 들 수 있다.
- [0180] 나이트로벤젠계 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 나이트로벤젠, *o*-다이나이트로벤젠, *m*-다이나이트로벤젠, *p*-다이나이트로벤젠, 2,4-다이나이트로톨루엔, 다이나이트로듀렌, 2,2-다이페닐-1-피크릴하이드라질 등을 들 수 있다.
- [0181] *N*-옥실계 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 피페리딘-1-옥실, 4-(다이메틸아미노)-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 4-에탄올옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-*N*-옥실, 2,2,5,5-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 3-아미노-2,2,5,5-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실, 4,4',4''-트리스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-*N*-옥실)포스파이트, 3-옥소-2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘-*N*-옥실, 피롤리딘-1-옥실, 2,2,5,5-테트라메틸-1-옥사-3-아자사이클로헥센-3-옥시, 2,2,5,5-테트라메틸-3-피롤린일-1-옥시-3-카복실산, 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타메틸-1,4-다이아자사이클로헥실-1,4-다이옥시, 다이-*tert*-부틸나이트록사이드, 다이-*tert*-아밀나이트록사이드 등을 들 수 있다.
- [0182] 아민계 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 *N,N*-다이페닐아민, 알킬화 다이페닐아민, 4,4'-다이큐밀-다이페닐아민, 4,4'-다이옥틸다이페닐아민, 4-아미노다이페닐아민, *p*-나이트로소다이페닐아민, *N*-나이트로소다이나프틸아민, *N*-나이트로소다이페닐아민, *N*-나이트로소페닐나프틸아민, *N*-나이트로소페닐하이드록실아민, *N,N'*-다이알킬-*p*-페닐렌다이아민(알킬기는 동일 또는 상이해도 되고, 또한 각각 서로 무관계하게 1~4개의 탄소 원자로 이루어지고, 또한 직쇄상 또는 분지쇄상이어도 된다), *N,N'*-다이페닐-*p*-페닐렌다이아민, *N*-페닐-*N'*-아이소프로필-*p*-페닐렌다이아민, *N*-(1,3-다이메틸부틸)-*N'*-페닐-1,4-페닐렌다이아민, *N,N'*-다이-2-나프틸-*p*-페닐렌다이아민, *N,N*-다이에틸하이드록실아민, 1,4-벤젠다이아민, *N*-(1,4-다이메틸헥틸)-*N'*-페닐-1,4-벤젠다이아민, *N*-(1,3-다이메틸부틸)-*N'*-페닐-1,4-벤젠다이아민, 6-에톡시-2,2,4-트라이메틸-1,2-다이하이드로퀴놀린, 2,2,4-트라이메틸-1,2-다이하이드로퀴놀린 폴리머, 알돌- α -나프틸아민, *N*-페닐- β -나프틸아민, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1,4-다이하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-하이드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등을 들 수 있다.
- [0183] 인 함유 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 트라이페닐포스핀, 트라이페닐 포스파이트, 트라이에틸 포스파이트, 트리소(아이소데실) 포스파이트, 트리소(트라이데실) 포스파이트, 페닐다이아이소옥틸 포스파이트, 페닐

다이아이소데실 포스파이트, 페닐다이(트라이데실) 포스파이트, 다이페닐아이소옥틸 포스파이트, 다이페닐아이소데실 포스파이트, 다이페닐트라이데실 포스파이트, 포스폰산 [1,1-다이페닐-4,4'-다이일비스테트라키스-2,4-비스(1,1-다이메틸에틸)페닐]에스터, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀알킬 포스파이트, 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐) 포스파이트, 트리스(바이페닐) 포스파이트, 다이스테아릴펜타에리트릴 다이포스파이트, 다이(2,4-다이-tert-부틸페닐)펜타에리트릴 다이포스파이트, 다이(노닐페닐)펜타에리트릴 다이포스파이트, 페닐비스페놀 A 펜타에리트릴 다이포스파이트, 테트라(트라이데실)-4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀) 다이포스파이트, 헥사(트라이데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)뷰테인 트라이포스파이트, 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질 포스페이트 다이에틸 에스터, 소듐 비스(4-tert-부틸페닐) 포스페이트, 소듐 2,2'-메틸렌-비스(4,6-다이-tert-부틸페닐) 포스페이트, 1,3-비스(다이페녹시포스폰일옥시)벤젠 등을 들 수 있다.

[0184] 황 함유 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 황화 다이페닐, 페노싸이아진, 3-옥소페노싸이아진, 5-옥소페노싸이아진, 페노싸이아진 이량체, 1,4-다имер캅토벤젠, 1,2-다имер캅토벤젠, 2-머캅토페놀, 4-머캅토페놀, 2-(메틸싸이오)페놀, 3,7-비스(다이메틸아미노)페노싸이아지늄 클로라이드, 황(단체) 등을 들 수 있다.

[0185] 철 함유 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 염화 철(III) 등을 들 수 있다.

[0186] 구리 함유 화합물인 중합 금지제로서는, 예를 들면 다이메틸다이싸이오카바산 구리, 다이에틸다이싸이오카바산 구리, 다이부틸다이싸이오카바산 구리, 살리실산 구리, 아세트산 구리, 싸이오사이안산 구리, 질산 구리, 염화 구리, 탄산 구리, 수산화 구리, 아크릴산 구리, 메타크릴산 구리 등을 들 수 있다.

[0187] 망가니즈 함유 화합물인 중합 금지제로서는, 다이알킬다이싸이오카바산 망가니즈(알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기의 어느 것이고, 동일해도, 상이해도 된다), 다이페닐다이싸이오카바산 망가니즈, 폼산 망가니즈, 아세트산 망가니즈, 옥탄산 망가니즈, 나프텐산 망가니즈, 과망가니즈산 망가니즈, 에틸렌다이아민 사아세트산의 망가니즈염 등을 들 수 있다.

[0188] 상기 중에서도, 단량체 조성물의 보관 중의 품질 안정성의 관점에서, 성분 B1은 페놀계 화합물, N-옥실계 화합물, 아민계 화합물 및 황 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인 것이 바람직하고, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, 2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀, 2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실, N,N-다이페닐아민, N-나이트로소다이페닐아민 및 페노싸이아진으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인 것이 보다 바람직하고, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, 2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀, 2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀, N,N-다이페닐아민, N-나이트로소다이페닐아민 및 페노싸이아진으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합 금지제인 것이 더 바람직하고, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, 2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀, N,N-다이페닐아민, N-나이트로소다이페닐아민 및 페노싸이아진인 것이 더 바람직하고, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, 2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀, N-나이트로소다이페닐아민 및 페노싸이아진이 특히 바람직하고, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, 2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀, 페노싸이아진이 특별히 바람직하다.

[0189] 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0190] 한편, 단량체 조성물에, 성분 A1과 성분 B1의 양쪽에 해당하는 화합물이 포함되어 있는 경우, 상기 화합물은 성분 A1이라고 간주한다. 즉, 단량체 조성물이 성분 A1 및 성분 B1을 포함하는 경우는, 상기 화합물과는 별도의 성분 B1을 포함하는 것을 의미한다. 또한 성분 A1과 성분 B1의 양쪽에 해당하는 화합물이 2종류 이상 포함되어 있는 경우는, 단량체 조성물 중의 몰농도가 가장 높은 화합물을 성분 A1이라고 간주하고, 그 이외의 화합물을 성분 B1이라고 간주한다.

[0191] <1-4. 메타크릴산 메틸 이외의 단량체>

[0192] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA 이외의 단량체를 함유해도 된다. 한편 본 명세서에 있어서, 「단량체」는 중합 가능한 작용기를 갖는 미중합의 화합물을 의미한다. MMA 이외의 단량체로서는, 예를 들면, 하기 (1)~(16)에 나타내는 단량체를 들 수 있다. 하기 (1)~(16)에 나타내는 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.

[0193] (1) 메타크릴산 에스터:

[0194] 예를 들면, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 아이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 iso-부틸, 메타크릴산 tert-부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 페닐, 또는 메타크릴산 벤질.

- [0195] (2) 아크릴산 에스터:
- [0196] 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-뷰틸, 아크릴산 iso-뷰틸, 아크릴산 tert-뷰틸, 또는 아크릴산 2-에틸헥실.
- [0197] (3) 불포화 카복실산:
- [0198] 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 또는 이타콘산.
- [0199] (4) 불포화 카복실산 무수물:
- [0200] 예를 들면, 무수 말레산, 또는 무수 이타콘산.
- [0201] (5) 말레이미드:
- [0202] 예를 들면, N-페닐말레이미드, 또는 N-사이클로헥실말레이미드.
- [0203] (6) 하이드록시기 함유 바이닐 단량체:
- [0204] 예를 들면, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 또는 메타크릴산 2-하이드록시프로필.
- [0205] (7) 바이닐 에스터:
- [0206] 예를 들면, 아세트산 바이닐, 또는 벤조산 바이닐.
- [0207] (8) 염화 바이닐, 염화 바이닐리텐, 또는 그들의 유도체.
- [0208] (9) 질소 함유 바이닐 단량체:
- [0209] 예를 들면, 메타크릴아마이드, 또는 아크릴로나이트릴.
- [0210] (10) 에폭시기 함유 단량체:
- [0211] 예를 들면, 아크릴산 글라이시딜, 또는 메타크릴산 글라이시딜.
- [0212] (11) 방향족 바이닐 단량체:
- [0213] 예를 들면, 스타이렌, 또는 α -메틸스타이렌.
- [0214] (12) 알케인다이올 다이(메트)아크릴레이트:
- [0215] 예를 들면, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,2-프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-뷰틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 또는 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트.
- [0216] (13) 폴리옥시알킬렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트:
- [0217] 예를 들면, 디에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글라이콜 (메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 또는 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트. 여기에서, 「(메트)아크릴레이트」는 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」로부터 선택되는 적어도 1종을 의미한다.
- [0218] (14) 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 바이닐 단량체:
- [0219] 예를 들면, 다이바이닐벤젠.
- [0220] (15) 에틸렌성 불포화 폴리카복실산을 포함하는 적어도 1종의 다가 카복실산과 적어도 1종의 다이올로부터 얻어지는 불포화 폴리에스터 프리폴리머.
- [0221] (16) 에폭시기의 말단을 아크릴 변성하는 것에 의해 얻어지는 바이닐 에스터 프리폴리머.
- [0222] 한편 후술하는 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체는, MMA 유래의 반복 단위와, MMA와 공중합 가능한 바이닐 단량체 유래의 반복 단위를 포함하는 공중합체인 것이 바람직하고, 상기 바이닐 단량체로서는 아크릴산 에스터 또는 스타이렌이 바람직하다. 따라서 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA 이외의 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 추가로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0223] <1-5. 성분 C>

- [0224] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다. 성분 C로서는, 이형제, 열안정화제, 활제, 가소제, 산화 방지제, 대전 방지제, 성분 A1 이외의 광안정제, 자외선 흡수제, 난연제, 난연 조제, 충전제, 안료, 염료, 실레인 커플링제, 레벨링제, 소포제 및 형광제 등의 공지된 첨가제를 들 수 있다. 상기 첨가제는, 1종을 단독으로 또는 임의의 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0225] 또한 성분 C로서는, MMA의 제조의 과정에서 생성된 다이아세틸 등의 불순물 등을 들 수 있다. 단량체 조성물의 착색을 저감하는 관점에서, 다이아세틸의 농도는 55($\mu\text{mol/L}$) 이하인 것이 바람직하고, 20($\mu\text{mol/L}$) 이하가 보다 바람직하고, 10($\mu\text{mol/L}$) 이하가 더 바람직하고, 1 $\mu\text{mol/L}$ 이하가 특히 바람직하다.
- [0226] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0227] <1-6. 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도>
- [0228] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물의 총질량에 대한 MMA의 농도를 XM(질량%)으로 했을 때, XM은 85질량% 이상인 것이 바람직하다. XM의 하한은 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 95질량% 이상이 더 바람직하고, 97질량% 이상이 특히 바람직하고, 97.5질량% 이상이 특별히 바람직하고, 98.0질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한, XM의 상한은 통상 99.99질량% 이하이며, 99.98질량% 이하 또는 99.97질량% 이하여도 된다. 따라서, XM으로서는, 예를 들면 85~99.99질량%, 90~99.98질량%, 95~99.97질량%, 97~99.97질량%, 및 97~99.97질량%, 97.5~99.97질량%, 98.0~99.97질량%의 범위를 들 수 있다.
- [0229] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 A1의 농도를 XA1(질량ppm)로 했을 때, XA1은 5~10000질량ppm이다. XA1이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성이 향상되는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 XA1이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XA1의 하한은 10질량ppm 이상이 바람직하고, 50질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 XA1의 상한은 5000질량ppm 이하가 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0230] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물이 성분 B1을 포함하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, XB1은 1~1000질량ppm인 것이 바람직하다. XB1이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 XB1이 1000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 XB1의 상한은 500질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 400질량ppm 이하가 더 바람직하고, 300질량ppm 이하가 특히 바람직하고, 200질량ppm 이하가 특별히 바람직하고, 100질량ppm 이하가 가장 바람직하다.
- [0231] 또한, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과의 관점에서, XB1/XA1은 0.005~7인 것이 바람직하다. XB1/XA1의 하한은 0.05 이상, 상한은 5 이하가 보다 바람직하다.
- [0232] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물이 MMA 이외의 단량체를 함유하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 단량체의 농도는 0~15질량%인 것이 바람직하다. 또한 상기 단량체의 농도의 하한은 1질량% 이상, 상한은 10질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0233] 한편, 상기의 바람직한 상한치와 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0234] <1-7. 단량체 조성물의 분석>
- [0235] 단량체 조성물에 있어서의 성분 A1, 성분 B1, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물의 농도는, 예를 들면 단량체 조성물을 조제할 때의 투입량으로부터 산출할 수 있다.
- [0236] 투입량이 불명인 경우, 단량체 조성물이 성분 A1, 성분 B1, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물을 함유하는 것은, 예를 들면 GC-MS 측정에 의해 확인할 수 있다. 단량체 조성물의 GC-MS 차트에 있어서, 성분 A1의 표준과 동일한 유지 시간에 피크를 갖고, 상기 피크의 질량 스펙트럼에서 검출되는 m/z치가 성분 A1의 exact mass와 일치하면, 상기 단량체 조성물은 성분 A1을 함유한다고 판단할 수 있다. 성분 A1의 표준을 입수할 수 없는 경우는, 단량체 조성물의 GC-MS 차트에 나타나는 피크의 질량 스펙트럼의 패턴과, 질량 스펙트럼 데이터베이스에 수록된 성분 A1의 질량 스펙트럼의 패턴이 일치하는 경우에, 상기 피크는 성분 A1의 피크라고 판단할 수 있다. 즉, 상기 단량체 조성물이 성분 A1을 포함한다고 판단할 수 있다. 질량 스펙트럼 데이터베이스로서는, NIST20, NIST17,

NIST14, NIST14s 등을 들 수 있다. 또한, 휘발성이 낮아 GC-MS 측정에 의한 검출을 할 수 없는 경우는, LC-MS를 이용하여 검출할 수 있다. 성분 B1, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물을 함유하는 것도 마찬가지로의 방법에 의해 확인할 수 있다.

[0237] 또한, MMA나 MMA 이외의 단량체의 농도는, 예를 들면 단량체 조성물의 GC-FID 측정을 행하여 면적 백분율법을 이용하여 정량하고, 칼 피서 수분계로 정량한 수분 농도를 이용하여 보정하는 것에 의해 산출할 수 있다. 성분 A1의 농도는, 예를 들면 단량체 조성물의 GC 측정을 행하고, 내부 표준법을 이용하여 정량할 수 있다. 성분 A1의 표품을 입수할 수 없어, 내부 표준법에 의해 정량할 수 없는 경우는, 임의의 농도 기지의 유기 화합물에 대해 단량체 조성물과 동일 조건에서 GC-FID 측정을 행하고, 하기 식을 이용하여 성분 A1의 농도($\mu\text{mol/L}$)를 산출할 수 있다. 또한, $\mu\text{mol/L}$ 의 단위로 산출한 성분 A1의 농도와, 성분 A1의 분자량, 단량체 조성물의 밀도(kg/L)의 값으로부터, 질량ppm의 단위의 성분 A1의 농도를 산출할 수 있다.

[0238] [수학식 1]

$$\text{성분 A1의 농도}(\mu\text{mol/L}) = \frac{N}{N_A} \times \frac{S_A}{S} \times M$$

[0239]

[0240] 여기에서, N은 농도 기지의 유기 화합물이 1분자 중에 포함하는 탄소 원자의 개수, N_A 는 성분 A1이 1분자 중에 포함하는 탄소 원자의 개수, S_A 는 성분 A1의 피크 면적, S는 농도 기지의 유기 화합물의 피크 면적, M은 농도 기지의 유기 화합물의 농도($\mu\text{mol/L}$)이다.

[0241] 또한, 휘발성이 낮아(비점이 500°C 이상), GC 측정에 의한 정량을 할 수 없는 경우는, LC 등의 크로마토그래피법을 이용하여 정량할 수 있다.

[0242] 성분 B1 및 성분 C의 농도도, 상기의 성분 A1과 마찬가지로의 방법에 의해 산출할 수 있다.

[0243] 또한 단량체 조성물이 물을 함유하는 것, 및 그 농도는 칼 피서법에 의해 확인할 수 있다.

[0244] <1-8. 단량체 조성물의 제조 방법>

[0245] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 예를 들면, MMA에 성분 A1을 첨가하는 방법에 의해 제조할 수 있고, 임의로 추가로 성분 B1, MMA 이외의 단량체 및 성분 C를 첨가해도 된다.

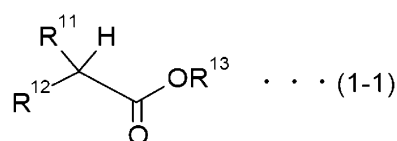
[0246] MMA는 시판품을 이용해도 되고, <1-1. 메타크릴산 메틸>에 기재된 방법으로 제조한 MMA를 이용해도 된다. 단량체 조성물은, C4 직접 산화법에 의해 제조된 MMA를 이용하여 제조하는 것이 바람직하고, 바이오매스 유래의 아이소부탄올을 출발 원료로 하여 C4 직접 산화법에 의해 제조된 MMA를 이용하여 제조하는 것이 보다 바람직하다.

[0247] 성분 A1 및 성분 B1은 시판품을 이용해도 되고, 공지된 방법으로 합성한 것을 이용해도 된다. <1-1. 메타크릴산 메틸>에 기재된 방법으로 제조한 MMA를 이용하는 경우, 성분 A1과, 임의로 추가로 성분 B1, MMA 이외의 단량체 및 성분 C를 원료 혹은 제조 공정의 프로세스의 도중에 첨가하여, 단량체 조성물을 제조해도 된다. 또한, MMA 제조 프로세스에서 성분 A1 또는 성분 B1이 부생성물로서 생성되는 경우, 생성되는 성분 A1 또는 성분 B1의 일부를 남겨 단량체 조성물을 제조해도 된다.

[0248] [2. 메타크릴계 수지 조성물]

[0249] 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체와, 하기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1)을 포함한다.

[0250] [화학식 14]



[0251]

[0252] 상기 식(1-1) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{13} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다. 또한, $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 2~5의 알킬기이다.

- [0253] 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A1의 농도를 YA1(질량ppm)로 했을 때, YA1은 5~10000질량ppm이다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 투명성 및 내열성을 유지하면서, 우수한 광안정성을 나타낸다.
- [0254] 메타크릴계 수지 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.
- [0255] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 고체이다.
- [0256] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.
- [0257] <2-1. 메타크릴계 중합체>
- [0258] 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체를 포함함으로써, 양호한 투명성을 나타낸다. 또한 열이나 광에 의한 분해가 억제되어, 양호한 가열 성형성, 내열성, 및 기계적 강도를 나타낸다.
- [0259] (메타크릴계 중합체의 조성)
- [0260] 본 명세서에 있어서, 메타크릴계 중합체란, MMA 유래의 반복 단위(이하, 「MMA 단위」라고도 기재한다.)를 포함하는 중합체이다. 또한 메타크릴계 중합체는, MMA 단위와 MMA와 공중합 가능한 바이닐 단량체(이하, 간단히 「바이닐 단량체」라고도 기재한다.) 유래의 반복 단위를 포함하는 공중합체인 것이 바람직하다. 한편 본 명세서에 있어서, 「반복 단위」는, 단량체가 중합되는 것에 의해 형성된 상기 단량체에서 유래하는 단위를 의미한다. 반복 단위는, 중합 반응에 의해 직접 형성된 단위여도 되고, 폴리머를 처리하는 것에 의해 상기 단위의 일부가 다른 구조로 변환된 단위여도 된다.
- [0261] 메타크릴계 수지 조성물의 내열성 및 광안정성의 관점에서, 메타크릴계 중합체의 총질량에 대해서, MMA 단위는 50~100질량%, 바이닐 단량체 유래의 반복 단위의 함유 비율은 0~50질량%인 것이 바람직하다. MMA 단위의 함유 비율의 하한은 60질량% 이상이 보다 바람직하고, 70질량% 이상이 더 바람직하고, 80질량% 이상이 특히 바람직하고, 90질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한 바이닐 단량체 유래의 반복 단위의 함유 비율의 상한은 40질량% 이하가 보다 바람직하고, 30질량% 이하가 더 바람직하고, 20질량% 이하가 특히 바람직하고, 10질량% 이하가 가장 바람직하다.
- [0262] 메타크릴계 중합체가 공중합체인 경우, 공중합체의 배열은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 또는 교대 공중합체 등이어도 되지만, 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0263] MMA의 양태는, <1-1. 메타크릴산 메틸>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0264] 메타크릴계 중합체가, 바이닐 단량체 유래의 반복 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 상기 바이닐 단량체로서는, 아크릴산 에스터 또는 스타이렌이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성이 향상된다.
- [0265] 상기 바이닐 단량체가 아크릴산 에스터인 경우, 메타크릴계 중합체는, MMA 단위를 70~100질량%, 및 아크릴산 에스터 유래의 반복 단위를 0~30질량% 포함하는 것이 바람직하다. 상기 바이닐 단량체가 스타이렌인 경우, 메타크릴계 중합체는, MMA 단위를 50~100질량%, 및 스타이렌 유래의 반복 단위를 0~50질량% 포함하는 것이 바람직하다.
- [0266] 아크릴산 에스터로서는, 탄소수 1~6의 알킬기를 측쇄에 갖는 아크릴산 에스터가 바람직하고, 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 t-부틸 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성의 관점에서, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 및 아크릴산 n-부틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인 것이 바람직하고, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸인 것이 보다 바람직하다.
- [0267] 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.
- [0268] 또한 메타크릴계 중합체는, 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 1분자 중에 라디칼 중합성 작용기를 2개 이상 포함하는 다작용성 단량체 유래의 반복 단위를 포함할 수 있다. 이것에 의해, 내용제성 또는 내약품성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0269] 라디칼 중합성 작용기는, 탄소-탄소 이중 결합을 가져, 라디칼 중합 가능한 기이면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 바이닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기 등을 들 수 있다. 특히 (메트)아

크릴로일기는, 라디칼 중합성 작용기를 갖는 화합물의 저장 안정성이 우수한 관점이나, 당해 화합물의 중합성을 제어하는 것이 용이한 관점에서 바람직하다. 여기에서, 「(메트)아크릴로일」은, 「아크릴로일」 및 「메타크릴로일」로부터 선택되는 적어도 1종을 의미한다. 한편, 라디칼 중합성 작용기를 2개 갖는 단량체 중의 각 라디칼 중합성 작용기는, 동일해도 상이해도 된다.

[0270] 다작용성 단량체로서는, 메타크릴산 알릴, 아크릴산 알릴, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 트리(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 및 트라이메틸올프로페인 트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 병용해도 된다. 이들 중, 다작용성 단량체는, 내용제성 및 내약품성이 보다 양호해지는 관점에서, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트 및 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 것인 것이 보다 바람직하고, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트인 것이 더 바람직하다.

[0271] <2-2. 성분 A1>

[0272] 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 상기 식(1-1)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 A1)을 포함한다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0273] MMA 단위를 포함하는 메타크릴계 중합체는, 광에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열(開裂)되어, 라디칼종을 생성한다. 통상은, 이 생성된 라디칼종이, 메타크릴계 수지 조성물의 투명성 저하의 원인이 된다. 그러나, 메타크릴계 수지 조성물 중에 성분 A1이 존재하는 것에 의해, 성분 A1이 라디칼 포착제로서 기능하여, 투명성 저하가 억제된다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다.

[0274] 성분 A1의 양태는, <1-2. 성분 A1>의 기재와 마찬가지로이다.

[0275] 한편, 성분 A1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0276] <2-3. 성분 B1>

[0277] 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과를 보다 효율적으로 얻을 수 있다.

[0278] 성분 B의 양태는, <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지로이다.

[0279] 한편, 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0280] <2-3. 성분 C>

[0281] 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다. 성분 C의 양태는, <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.

[0282] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0283] <2-4. 메타크릴계 수지 조성물에 있어서의 각 성분의 농도>

[0284] 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 메타크릴계 중합체의 농도를 YM(질량%)으로 했을 때, YM은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 통상 95질량% 이상이며, 97.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 98질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 한편, 우수한 광안정성을 얻는 관점에서, 통상 99.99질량% 이하이며, 99.985질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.98질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 99.975질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 99.97질량% 이하인 것이 특별히 바람직하고, 99.95질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 99.9질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기의 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, YM으로서, 95~99.99질량%, 95~99.985질량%, 97.5~99.98질량%, 97.5~99.975질량%, 98~99.97질량%, 98~99.95질량%, 및 99~99.9질량%의 범위를 들 수 있다. 한편, 메타크릴계 수지 조성물이 메타크릴계 중합체를 2종 이상 함유하는 경우는, YM은 2종 이상의 메타크릴계 중합체의 합계 농도이다.

[0285] 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A1의 농도를 YA1로 했을 때, YA1은 5~10000질량ppm이다. YA1의 하한이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다. 또한 YA1의 상한이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 내열성 저하가 억제된다. YA1의 하한은 10질량ppm 이상이 바람직하고, 50질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 YA1의 상한은

5000질량ppm 이하가 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하다.

- [0286] 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물이 성분 B1을 포함하는 경우, 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 B1의 농도를 YB1(질량ppm)로 했을 때, YB1은 1~1000질량ppm인 것이 바람직하다. YB1이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 YB1이 1000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. YB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 YB1의 상한은 500질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다.
- [0287] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과의 관점에서, YB1/YA1은 0.005~7인 것이 바람직하다. YB1/YA1의 하한은 0.05 이상, 상한은 5 이하가 보다 바람직하다.
- [0288] 한편, 상기의 바람직한 상한치와 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0289] <2-5. 메타크릴계 수지 조성물의 분석>
- [0290] 메타크릴계 수지 조성물 중에 존재하는 성분 A1, 성분 B1 및 성분 C의 농도는, 예를 들면 하기의 방법에 의해 측정할 수 있다. 메타크릴계 수지 조성물을 세세하게 파쇄하고, 파쇄한 메타크릴계 수지 조성물 0.2g을 10mL의 잔류 농약 시험용 아세톤(이하, 간단히 「아세톤」이라고도 기재한다.)에 용해시킨다. 그 다음에, 얻어진 용액에 내부 표준액을 홀 피펫으로 1mL 첨가한다. 여기에서, 내부 표준액은 0.1체적% 살리실산 메틸/아세톤 용액을 이용하는 것으로 한다. 성분 A1의 표준 시약을 아세톤으로 희석하여, 성분 A1의 농도가 상이한 3종류의 검액을 조제하고, 내부 표준액을 첨가하여 GC-MS 측정에 의해 3점 검량선을 작성한다. 이것을 이용하여, 메타크릴계 수지 조성물 중의 각 성분의 농도를 정량한다.
- [0291] [3. 메타크릴계 수지 조성물의 제조 방법]
- [0292] 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, MMA를 포함하는 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 중합성 조성물은, 예를 들면, 원료 조성물, 성분 A1, 및 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물(M11); 또는 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물 및 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물(M12);이며, 중합성 조성물(M12)인 것이 바람직하다. 즉, 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물의 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0293] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.
- [0294] <3-1. 중합성 조성물(M11)>
- [0295] 중합성 조성물(M11)은, 원료 조성물, 성분 A1, 및 라디칼 중합 개시제를 함유한다. 중합성 조성물(M11)은, 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.
- [0296] (원료 조성물)
- [0297] 원료 조성물은, 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체의 원료 성분이기도 하다.
- [0298] 원료 조성물로서는, MMA만을 포함하는 조성물, 및 MMA 및 바이닐 단량체를 포함하는 조성물을 들 수 있다. 바이닐 단량체로서는, <2-1. 메타크릴계 중합체>의 기재와 마찬가지로의 바이닐 단량체를 이용할 수 있다. 원료 조성물이, 바이닐 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 포함하는 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성이 향상된다. 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.
- [0299] 원료 조성물의 총질량에 대해서, MMA의 함유 비율은 50~100질량%, 바이닐 단량체의 함유 비율은 0~50질량%인 것이 바람직하다. 또한 MMA의 함유 비율의 하한은 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 바이닐 단량체의 함유 비율의 상한은 30질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0300] 또한 원료 조성물은, MMA 단위를 포함하는 중합체를 미리 포함하고 있어도 된다. 원료 조성물이 중합체를 포함하는 것에 의해, 점성을 갖는 액체(이하, 「시럽」이라고도 기재한다.)가 되기 때문에, 중합 시간을 단축할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다. MMA 단위를 포함하는 중합체로서는, 구체적으로는, 중합체의 총질량에 대해서, MMA 단위 50질량% 이상 및 바이닐 단량체에서 유래하는 구성 단위 50질량% 이하를 포함하는 중합체, 또는

MMA 단위 100질량%로 이루어지는 중합체 등을 들 수 있다.

- [0301] 상기 시립을 얻는 방법으로서, 예를 들면, 원료 조성물에 MMA 단위를 포함하는 중합체를 용해시키는 방법, 또는 원료 조성물에 공지된 라디칼 중합 개시제를 첨가하여, 그 일부를 중합시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0302] 중합성 조성물(M11)의 총질량에 대한 원료 조성물의 농도는, 97.5~99.99질량%의 범위로 할 수 있다.
- [0303] (성분 A1)
- [0304] 성분 A1의 양태는, <1-2. 성분 A1>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0305] 한편, 성분 A1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0306] 중합성 조성물(M11)의 총질량에 대한 성분 A1의 농도는, 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 A1의 농도의 하한이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다. 또한 성분 A1의 농도의 상한이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 내열성을 나타낸다. 성분 A1의 농도의 하한은 10질량ppm 이상이 바람직하고, 50질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 성분 A1의 농도의 상한은 5000질량ppm 이하가 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0307] (라디칼 중합 개시제)
- [0308] 라디칼 중합 개시제로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(아이소부티로나이트릴) 및 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴) 등의 공지된 아조 화합물; t-헥실퍼옥시피발레이트, 벤조일 퍼옥사이드 및 라우로일 퍼옥사이드 등의 공지된 유기 과산화물; 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 라디칼 중합 개시제와 함께 아민, 및 머캡탄 등의 공지된 중합 촉진제를 병용할 수 있다.
- [0309] 중합성 조성물(M11)의 총질량에 대한 라디칼 중합 개시제의 농도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 0.005~5질량%로 할 수 있고, 0.01~1질량%로 해도 된다.
- [0310] (성분 B1)
- [0311] 성분 B1의 양태는, <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0312] 한편, 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0313] 중합성 조성물(M11)이 성분 B를 포함하는 경우, 중합성 조성물(M11) 중의 총질량에 대한 성분 B의 농도는 1~1000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 B의 농도가 1질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 성분 B의 농도가 1000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. 성분 B의 농도의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 성분 B의 농도의 상한은 500질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다.
- [0314] (성분 C)
- [0315] 성분 C의 양태는, <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0316] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0317] <3-2. 중합성 조성물(M12)>
- [0318] 중합성 조성물(M12)는, 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물 및 공지된 라디칼 중합 개시제를 함유한다. 중합성 조성물(M12)는, 추가로 바이닐 단량체를 포함하고 있어도 된다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.
- [0319] (단량체 조성물)
- [0320] 단량체 조성물은, 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물이며, 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체의 원료 성분을 포함하는 조성물이다.
- [0321] 중합성 조성물(M12)의 총질량에 대한 단량체 조성물의 농도는, 60질량% 이상 100질량% 미만으로 할 수 있다.

- [0322] (라디칼 중합 개시제)
- [0323] 라디칼 중합 개시제의 양태는, <3-1. 중합성 조성물(M11)>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0324] (바이닐 단량체)
- [0325] 중합성 조성물(M12)가 바이닐 단량체를 포함하는 경우, 바이닐 단량체로서는, <2-1. 메타크릴계 중합체>의 기재와 마찬가지로의 바이닐 단량체를 이용할 수 있다. 중합성 조성물(M12)가, 바이닐 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 포함하는 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성이 향상된다. 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.
- [0326] 바이닐 단량체는, 단량체 조성물 중에 바이닐 단량체가 포함되어 있는 경우는 이것을 그대로 사용해도 되고, 필요에 따라서 새롭게 바이닐 단량체를 추가해도 된다. 중합성 조성물(M12)의 총질량에 대한 바이닐 단량체의 농도는, 0질량% 초과 40질량% 미만으로 할 수 있다.
- [0327] (성분 C)
- [0328] 성분 C의 양태는, <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0329] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0330] <3-3. 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정>
- [0331] 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정은, 중합성 조성물의 일부를 중합하여 시럽을 조제하는 시럽 조제 공정, 및 얻어진 시럽 중의 중합성 성분을 중합하는 중합 공정을 포함하고 있어도 된다. 한편, 시럽 조제 공정에 있어서의 「중합성 조성물의 일부를 중합」이란, 얻어지는 시럽의 총질량에 대해, 중합체의 농도가 10~80질량%, 바람직하게는 10~60질량%, 보다 바람직하게는 10~40질량%가 되도록 중합하는 것을 의미한다.
- [0332] 중합성 조성물을 중합할 때의 중합 온도는, 특별히 한정되는 것이 아니고, 당업자가 주지 기술에 따라 적절히 결정할 수 있다. 통상, 사용하는 라디칼 중합 개시제의 종류에 따라서, 바람직하게는 40~180℃, 보다 바람직하게는 50~150℃의 범위에서 적절히 설정된다. 또한, 중합성 조성은 필요에 따라서 다단계의 온도 조건에서 중합을 행할 수 있다. 중합 시간은, 중합 경화의 진행에 따라서 적절히 결정하면 된다.
- [0333] 진술한 중합성 조성물을 중합함으로써, 메타크릴계 수지 조성물을 얻어, 상기 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체를 제조하는 방법은, 특별히 제한되지 않는다.
- [0334] 중합성 조성물의 중합 방법으로서, 예를 들면, 피상 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 및 분산 중합법 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 생산성의 관점에서 피상 중합법이 바람직하다.
- [0335] 피상 중합법의 구체적인 수법으로서, 예를 들면, 공지된 캐스트 중합법을 이용하여 피상 중합법에 의해 수지 성형체를 얻는 방법, 혹은, 피상 중합법으로 제조한 조성물을 성형하여 수지 성형체를 얻는 방법 등을 들 수 있다. 고분자량화나 가교 구조의 도입에 의해, 수지 성형체의 내열성의 더한 향상을 도모할 수 있는 관점에서, 캐스트 중합법을 이용한 방법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0336] 캐스트 중합법으로서, 예를 들면 셀 캐스트법 및 연속 캐스트법을 들 수 있다.
- [0337] 셀 캐스트법은, 판상의 형태를 갖는 수지 성형체 등을 얻는 경우, 대향하는 2매의 유리판 또는 금속판(SUS판)과, 그 가장자리부에 배치된 연결 수지 튜브 등의 개스킷으로 형성된 공간을 주형으로 하여, 중합성 조성물, 또는 중합성 조성물의 일부를 중합한 시럽을 상기 주형에 주입한다. 그 다음에, 가열 중합 처리하는 것에 의해 중합을 완결시키고, 주형으로부터 수지 성형체를 꺼낸다.
- [0338] 연속 캐스트법은, 동일 방향으로 동일 속도로 소정의 간격을 가지고 대향하여 주행하는 2매의 스테인리스제 엔드리스 벨트와, 그 양측변부에 배치된 연결 수지 튜브 등의 개스킷으로 형성된 공간을 주형으로 하여, 상기 엔드리스 벨트의 일단으로부터 연속적으로 중합성 조성물, 또는 중합성 조성물의 일부를 중합한 시럽을 상기 주형에 주입한다. 그 다음에, 가열 중합 처리하는 것에 의해 중합을 완결시키고, 엔드리스 벨트의 타단으로부터 연속적으로 수지 성형체를 꺼낸다.
- [0339] 캐스트 중합법에서는, 주형의 공극의 간격을 개스킷의 굽기(직경)로 적절히 조정하여, 소망의 두께의 수지 성형체를 얻을 수 있다.
- [0340] [4. 수지 성형체]

[0341] 제1 실시형태에 따른 수지 성형체는, 제1 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물을 포함한다. 상기 메타크릴계 수지 조성물을 성형하는 것에 의해, 투명성 및 내열성을 유지하면서, 우수한 광안정성을 갖는 수지 성형체를 얻을 수 있다. 성형 방법으로서, 예를 들면, 프레스 성형, 사출 성형, 가스 어시스트 사출 성형, 용착 성형, 압출 성형, 취입 성형, 필름 성형, 중공 성형, 다층 성형, 용융 방사 등의 성형법을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「수지 성형체」란, 상기 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 성형체이면 특별히 제한되지 않고, 메타크릴계 수지 조성물만으로 이루어지는 성형체여도 된다. 수지 성형체가 메타크릴계 수지 조성물만으로 이루어지는 성형체인 경우, 메타크릴계 수지 조성물은, 실질적으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체의 어느 것에도 해당된다.

[0342] 수지 성형체의 형상으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 판상의 수지 성형체(수지판) 또는 시트상의 수지 성형체(수지 시트)를 들 수 있다. 수지 성형체의 두께로서는, 두꺼운 판상부터 얇은 필름상까지 필요에 따라서 임의의 두께로 조정할 수 있고, 예를 들면 1~30mm로 할 수 있다.

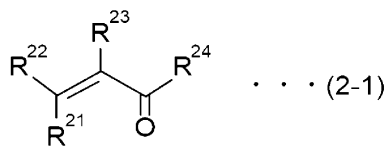
[0343] 수지 성형체의 용도는 특별히 제한되지 않지만, 차량용 부재, 의료용 부재, 완구, 액체 용기, 광학 재료, 간판, 디스플레이, 장식 부재, 건축 부재, 전자 기기의 면판 등의 많은 용도에 사용되고, 특히, 투광성을 갖는 부재에 바람직하게 이용된다.

[0344] 《제2 실시형태》

[0345] [1. 단량체 조성물 1]

[0346] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태는, MMA와, 하기 식(2-1)로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21)을 포함한다.

[0347] [화학식 15]



[0348]

[0349] 상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{24} 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 아미노기이다.

[0350] 여기에서 아미노기는, 질소 원자 상에 치환기가 없는 아미노기($-NH_2$)를 의미한다.

[0351] 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 A21의 농도를 XA21(질량ppm)로 했을 때, XA21은 1~10000질량ppm이다.

[0352] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, MMA 이외의 단량체나 그 외의 화합물(성분 C)이나 물을 함유해도 된다.

[0353] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.

[0354] <1-1. 메타크릴산 메틸>

[0355] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태는, MMA를 포함한다. MMA의 제조 방법의 예 및 바람직한 양태는, 제1 실시형태와 마찬가지로이다.

[0356] <1-2. 성분 A21>

[0357] 제1 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태는, 상기 식(2-1)로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21)을 포함한다. 단량체 조성물이 성분 A21을 포함하는 것에 의해, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성을 억제할 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0358] MMA 이량체는, MMA의 보관 중에 발생하는 라디칼에 의해 생성된다. 상기 라디칼의 예로서, 산소 분자가 태양광 유효의 자외광을 흡수하여 생성되는 하이드록시 라디칼을 들 수 있다. 또한 하이드록시 라디칼은, MMA의 산화에 의한 피루브산 메틸 생성의 원인으로도 된다. α, β -불포화 카보닐 화합물은, 공액 이중 결합을 갖기 때문에 자외광을 흡수하고, 그 흡수 파장은 치환기의 종류에 따라 변화한다. 그리고 상기 식(2-1)로 표시되는 구조를 갖는 α, β -불포화 카보닐 화합물은, 폭넓은 파장의 자외광을 흡수할 수 있다. 따라서 단량체 조성물이 성분 A21

을 포함하는 경우, 폭넓은 파장의 자외광이 흡수되어, 하이드록시 라디칼의 생성이 억제된다. 따라서 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성이 억제된다고 추정된다.

- [0359] 성분 A21의 분자량은 200 이하인 것이 바람직하다. 분자량이 200 이하인 것에 의해, 성분 A21에 있어서의 단위 질량당의 α 수소의 개수를 늘릴 수 있기 때문에, 보다 적은 질량으로 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. 성분 A21의 분자량은 190 이하가 보다 바람직하고, 180 이하가 더 바람직하고, 170 이하가 특히 바람직하다.
- [0360] 상기 식(2-1) 중의 R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기를 나타낸다. 또한 상기 식(2-1) 중의 R^{24} 는, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 아미노기를 나타낸다. R^{21} , R^{22} , R^{23} 및 R^{24} 는, 각각 동일해도 상이해도 된다.
- [0361] R^{21} , R^{22} , R^{23} 및 R^{24} 가 상기 조건을 만족시키는 경우, 성분 A21의 π 공액계가 유지되기 때문에, 폭넓은 파장의 자외광을 흡수하는 성질을 가져, 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 1-메틸프로필기 또는 2-메틸프로필기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기인 것이 더 바람직하고, 수소 원자, 메틸기인 것이 특히 바람직하다. 또한, R^{24} 는 메틸기 또는 아미노기인 것이 바람직하고, 메틸기인 것이 보다 바람직하다. 이들은 안정성이 높은 치환기이기 때문에, 성분 A21이 보관 중에 다른 화합물로 변화되는 것을 막을 수 있다.
- [0362] 상기의 조건을 만족시키는 화합물 중에서도, 단량체 조성물의 보관 중의 품질 안정성, 및 단량체 조성물을 중합하여 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 품질의 관점에서, 성분 A21로서는 아이소프로펜일 메틸 케톤 및 메타크릴아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.
- [0363] 한편, 성분 A21은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0364] <1-3. 성분 B1>
- [0365] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태는, 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는 것이 바람직하다. 성분 B1을 포함하는 것에 의해, MMA의 보관 중에, 라디칼 기구에 의한 MMA의 이량화 반응이 진행되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 성분 B는 MMA의 보관 중에 발생하는 전술한 하이드록시 라디칼을 트랩할 수 있다. 즉, 단량체 조성물이 성분 A21에 더하여 성분 B1을 함유하는 경우, 성분 A21에 의해 하이드록시 라디칼의 생성을 억제하고, 성분 B1에 의해 생성된 하이드록시 라디칼을 제거할 수 있다고 하는, 2개의 상이한 기구로 하이드록시 라디칼의 양을 감소시킬 수 있다. 따라서, MMA 이량체와 피루브산 메틸의 생성을 효율 좋게 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0366] 성분 B1의 양태는, 제1 실시형태에 있어서 설명한 <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0367] 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0368] 한편, 단량체 조성물에, 성분 A21과 성분 B1의 양쪽에 해당하는 화합물이 포함되어 있는 경우, 상기 화합물은 성분 A21이라고 간주한다. 즉, 단량체 조성물이 성분 A21 및 성분 B1을 포함하는 경우는, 상기 화합물과는 별도의 성분 B를 포함하는 것을 의미한다. 또한 성분 A21과 성분 B1의 양쪽에 해당하는 화합물이 2종류 이상 포함되어 있는 경우는, 단량체 조성물 중의 물농도가 가장 높은 화합물을 성분 A21이라고 간주하고, 그 이외의 화합물을 성분 B1이라고 간주한다.
- [0369] <1-4. 메타크릴산 메틸 이외의 단량체>
- [0370] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태는, MMA 이외의 단량체를 함유해도 된다. MMA 이외의 단량체의 양태는, 제1 실시형태에 있어서 설명한 <1-4. 메타크릴산 메틸 이외의 단량체>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0371] 한편 후술하는 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체는, MMA 유래의 반복 단위와, MMA와 공중합 가능한 바이닐 단량체 유래의 반복 단위를 포함하는 공중합체인 것이 바람직하고, 상기 바이닐 단량체로서는 아크릴산 에스터 또는 스타이렌이 바람직하다. 따라서 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA 이외의 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 추가로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0372] <1-5. 성분 C>
- [0373] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태는, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다. 성분 C의 양태는,

제1 실시형태에 있어서 설명한 <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.

[0374] 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0375] <1-6. 단량체 조성물 1에 있어서의 각 성분의 농도>

[0376] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태에 있어서, 단량체 조성물의 총질량에 대한 MMA의 농도를 XM(질량%)으로 했을 때, XM은 85질량% 이상인 것이 바람직하다. XM의 하한은 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 95질량% 이상이 더 바람직하고, 97질량% 이상이 특히 바람직하고, 97.5질량% 이상이 특별히 바람직하고, 98.0질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한, XM의 상한은 통상 99.99질량% 이하이며, 99.98질량% 이하 또는 99.97질량% 이하 여도 된다. 따라서, XM으로서는, 예를 들면 85~99.99질량%, 90~99.98질량%, 95~99.97질량%, 97~99.97질량%, 97.5~99.97질량%, 98.0~99.97질량%의 범위를 들 수 있다.

[0377] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태에 있어서, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 A21의 농도를 XA21(질량ppm)로 했을 때, XA21은 1~10000질량ppm이다. XA21이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성이 향상되는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 XA21이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XA21의 하한은 10질량ppm 이상이 바람직하고, 50질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 XA21의 상한은 5000질량ppm 이하가 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하다.

[0378] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태가 성분 B1을 포함하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, XB1은 1~1000질량ppm인 것이 바람직하다. XB1이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 XB1이 1000질량ppm 이하인 것에 의해 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 XB1의 상한은 500질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다.

[0379] 또한, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과의 관점에서, XB1/XA21은 0.005~7인 것이 바람직하다. XB1/XA21의 하한은 0.05 이상, 상한은 5 이하가 보다 바람직하다.

[0380] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태가 MMA 이외의 단량체를 함유하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 단량체의 농도는 0~15질량%인 것이 바람직하다. 또한 상기 단량체의 농도의 하한은 1질량% 이상, 상한은 10질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0381] 한편, 상기의 바람직한 상한치와 하한치는 임의로 조합할 수 있다.

[0382] <1-7. 단량체 조성물 1의 분석>

[0383] 단량체 조성물이 성분 A21, 성분 B1, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물을 함유하는 것을 확인하는 방법, 및 단량체 조성물에 있어서의 성분 A21, 성분 B1, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물의 농도의 산출 방법은, 제1 실시 형태에 있어서 설명한 방법과 마찬가지로이다.

[0384] <1-8. 단량체 조성물 1의 제조 방법>

[0385] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제1 양태는, 예를 들면, MMA에 성분 A21을 첨가하는 방법에 의해 제조할 수 있고, 임의로 추가로 성분 B1, MMA 이외의 단량체 및 성분 C를 첨가해도 된다. 단량체 조성물 1의 제조 방법은, 성분 A21을 이용하는 것 이외에는, 제1 실시형태에 있어서 설명한 방법과 마찬가지로이다.

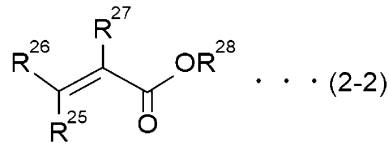
[0386] 성분 A21은 시판품을 이용해도 되고, 공지된 방법으로 합성한 것을 이용해도 된다.

[0387] [2. 단량체 조성물 2]

[0388] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제2 양태는, MMA와, 하기 식(2-2)로 표시되는 α, β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22)를 포함한다.

[0389] 한편, 이하의 기재에 있어서는, 성분 A21과 성분 A22를 통틀어 「성분 A2」라고 총칭하는 경우도 있다.

[0390] [화학식 16]



[0391]

[0392] 상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{28} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.

[0393] 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 A22의 농도를 XA22(질량ppm)로 했을 때, XA22는 1~10000질량ppm이다.

[0394] 단량체 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, MMA 이외의 단량체나 그 외의 화합물(성분 C)이나 물을 함유해도 된다.

[0395] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.

[0396] <2-1. 메타크릴산 메틸>

[0397] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제2 양태는, MMA를 포함한다. MMA의 제조 방법의 예 및 바람직한 양태는, 제1 실시형태와 마찬가지로이다.

[0398] <2-2. 성분 A22>

[0399] 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 제2 양태는, 상기 식(2-2)로 표시되는 α, β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22)를 포함한다. 단량체 조성물이 성분 A22를 포함하는 것에 의해, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성을 억제할 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0400] MMA 이량체는, MMA의 보관 중에 발생하는 라디칼에 의해 생성된다. 상기 라디칼의 예로서, 산소 분자가 태양광 유래의 자외광을 흡수하여 생성되는 하이드록시 라디칼을 들 수 있다. 또한 하이드록시 라디칼은, MMA의 산화에 의한 피루브산 메틸 생성의 원인으로도 된다. α, β -불포화 카복실산 에스터는, 공액 이중 결합을 갖기 때문에 자외광을 흡수하고, 그 흡수 파장은 치환기의 종류에 따라 변화한다. 그리고 상기 식(2-2)로 표시되는 구조를 갖는 α, β -불포화 카복실산 에스터는, 폭넓은 파장의 자외광을 흡수할 수 있다. 따라서 단량체 조성물이 성분 A22를 포함하는 경우, 폭넓은 파장의 자외광이 흡수되어, 하이드록시 라디칼의 생성이 억제된다. 따라서 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성이 억제된다고 추정된다.

[0401] 성분 A22의 분자량은 200 이하인 것이 바람직하다. 분자량이 200 이하인 것에 의해, 성분 A22에 있어서의 단위 질량당의 α 수소의 개수를 늘릴 수 있기 때문에, 보다 적은 질량으로 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. 성분 A22의 분자량은 190 이하가 보다 바람직하고, 180 이하가 더 바람직하고, 170 이하가 특히 바람직하다.

[0402] 상기 식(2-2) 중의 R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 나타낸다. 또한 상기 식(2-2) 중의 R^{28} 은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 나타낸다. R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 은, 각각 동일해도 상이해도 된다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.

[0403] R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 이 상기 조건을 만족시키는 경우, 성분 A22의 π 공액계가 유지되기 때문에, 폭넓은 파장의 자외광을 흡수하는 성질을 가져, 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기 또는 2-메틸프로필기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기인 것이 더 바람직하고, 수소 원자, 메틸기인 것이 특히 바람직하다. 또한, R^{28} 은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, n-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 2-에틸프로필기, 1,2-다이메틸프로필기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 또는 아이소프로필기가 더 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 특히 바람직하다. 이들은 안정성이 높은 치환기이기 때문에, 성분 A21이 보관 중에 다른 화합물로 변화되는 것을 막을 수 있다.

[0404] 상기의 조건을 만족시키는 화합물 중에서도, 단량체 조성물의 보관 중의 품질 안정성, 및 단량체 조성물을 중합하여 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 품질의 관점에서, 성분 A22로서는 크로톤산 메틸 및 3,3-다이메틸아크릴산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.

[0405] 한편, 성분 A22는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0406] <2-3. 성분 B1>

[0407] 성분 B1의 양태는, 제2 실시형태의 제1 양태와 마찬가지로이다.

[0408] <2-4. 메타크릴산 메틸 이외의 단량체>

[0409] MMA 이외의 단량체의 양태는, 제2 실시형태의 제1 양태와 마찬가지로이다.

[0410] <2-5. 성분 C>

[0411] 성분 C의 양태는, 제2 실시형태의 제1 양태와 마찬가지로이다.

[0412] <2-6. 단량체 조성물 2에 있어서의 각 성분의 농도>

[0413] XA22의 양태는, 제1 양태에 있어서의 XA21의 양태와 마찬가지로이다. 성분 A22 이외의 각 성분의 농도의 양태는, 제2 실시형태의 제1 양태와 마찬가지로이다.

[0414] <2-7. 단량체 조성물 2의 분석>

[0415] 단량체 조성물이 MMA, 성분 A2, 성분 B1, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물을 함유하는 것을 확인하는 방법, 및 MMA, 성분 A2, 성분 B, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물의 농도의 측정 방법은, 제2 실시형태의 제1 양태와 마찬가지로이다.

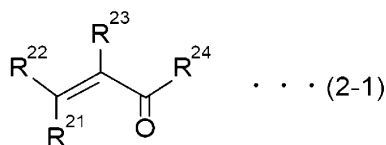
[0416] <2-8. 단량체 조성물 2의 제조 방법>

[0417] 단량체 조성물의 제조 방법의 예 및 바람직한 양태는, 제2 실시형태의 제1 양태와 마찬가지로이다.

[0418] [3. 메타크릴계 수지 조성물 1]

[0419] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제1 양태는, 메타크릴계 중합체와, 하기 식(2-1)로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21)을 포함한다.

[0420] [화학식 17]



[0421]

[0422] 상기 식(2-1) 중, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{24} 는 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 아미노기이다.

[0423] 여기에서 아미노기는, 질소 원자 상에 치환기가 없는 아미노기($-\text{NH}_2$)를 의미한다.

[0424] 또한 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A21의 농도를 YA21(질량ppm)로 했을 때, YA21이 0.1~4000질량ppm이다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 투명성 및 내열성을 유지하면서, 우수한 광안정성을 나타낸다.

[0425] 메타크릴계 수지 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.

[0426] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 고체이다.

[0427] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.

[0428] <3-1. 메타크릴계 중합체>

[0429] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제1 양태는, 메타크릴계 중합체를 포함하는 것에 의해, 양호한

투명성을 나타낸다. 또한 열이나 광에 의한 분해가 억제되어, 양호한 가열 성형성, 내열성, 및 기계적 강도를 나타낸다.

[0430] 메타크릴계 중합체의 양태는, 제1 실시형태에 있어서의 메타크릴계 중합체에 대한 기재와 마찬가지로이다.

[0431] <3-2. 성분 A21>

[0432] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제1 양태는, 상기 식(2-1)로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 A21)을 포함한다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0433] MMA 단위를 포함하는 메타크릴계 중합체는, 광에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열되어, 라디칼종을 생성한다. 통상은, 이 생성된 라디칼종이, 메타크릴계 수지 조성물의 투명성 저하의 원인이 된다. 그러나, 메타크릴계 수지 조성물 중에 성분 A21이 존재하는 것에 의해, 성분 A21이 라디칼 포착체로서 기능하여, 투명성 저하가 억제된다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다.

[0434] 성분 A21의 양태는, <1-2. 성분 A21>의 기재와 마찬가지로이다.

[0435] 한편, 성분 A21은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0436] <3-3. 성분 B1>

[0437] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제1 양태는, 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과를 보다 효율적으로 얻을 수 있다.

[0438] 성분 B1의 양태는, <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지로이다.

[0439] 한편, 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0440] <3-4. 성분 C>

[0441] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제1 양태는, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다. 성분 C의 양태는, <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.

[0442] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0443] <3-5. 메타크릴계 수지 조성물에 있어서의 각 성분의 농도>

[0444] 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 메타크릴계 중합체의 농도를 YM(질량%)으로 했을 때, YM은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 통상 95질량% 이상이며, 97.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 98질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 한편, 우수한 광안정성을 얻는 관점에서, 통상 99.99질량% 이하이며, 99.985질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.98질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 99.975질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 99.97질량% 이하인 것이 특별히 바람직하고, 99.95질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 99.9질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기의 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, YM으로서, 95~99.99질량%, 95~99.985질량%, 97.5~99.98질량%, 97.5~99.975질량%, 98~99.97질량%, 98~99.95질량%, 및 99~99.9질량%의 범위를 들 수 있다. 한편, 메타크릴계 수지 조성물이 메타크릴계 중합체를 2종 이상 함유하는 경우는, YM은 2종 이상의 메타크릴계 중합체의 합계 농도이다.

[0445] 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A21의 농도를 YA21로 했을 때, YA21은 0.1~4000질량ppm이다. YA21의 하한이 0.1질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다. 또한 YA21의 상한이 4000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 내열성 저하가 억제된다. YA21의 하한은 1질량ppm 이상이 바람직하고, 10질량ppm 이상이 바람직하고, 50질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 YA21의 상한은 3000질량ppm 이하가 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하다.

[0446] 또한, 성분 A21이 MMA와 공중합되는 경우에 있어서도, 메타크릴계 수지 조성물 중의 YA21이 0.1~4000ppm이면, 마찬가지로 광안정성 향상 효과를 얻을 수 있다.

[0447] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물이 성분 B1을 포함하는 경우, 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 B1의 농도를 YB1(질량ppm)로 했을 때, YB1은 1~1000질량ppm인 것이 바람직하다. YB1이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 YB1이 1000질량ppm

이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. YB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 YB1의 상한은 500질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다.

[0448] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과의 관점에서, YB1/YA21은 0.005~7인 것이 바람직하다. YB1/YA21의 하한은 0.05 이상, 상한은 5 이하가 보다 바람직하다.

[0449] 한편, 상기의 바람직한 상한치와 하한치는 임의로 조합할 수 있다.

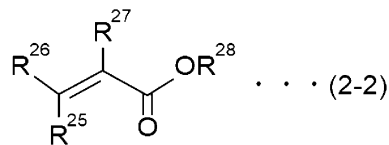
[0450] <3-6. 메타크릴계 수지 조성물의 분석>

[0451] 메타크릴계 수지 조성물 중에 존재하는 성분 A21, 성분 B1 및 성분 C의 농도의 측정 방법은, 제1 실시형태의 <2-5. 메타크릴계 수지 조성물의 분석>에 있어서 설명한 방법과 마찬가지로 한다.

[0452] [4. 메타크릴계 수지 조성물 2]

[0453] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제2 양태는, 메타크릴계 중합체와, 하기 식(2-2)로 표시되는 α, β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22)를 포함한다.

[0454] [화학식 18]



[0455]

[0456] 상기 식(2-2) 중, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{28} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 중 어느 1개 이상은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.

[0457] 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A22의 농도를 YA22(질량ppm)로 했을 때, YA22는 1~10000질량ppm이다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 투명성 및 내열성을 유지하면서, 우수한 광안정성을 나타낸다.

[0458] 메타크릴계 수지 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.

[0459] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 고체이다.

[0460] <4-1. 메타크릴계 중합체>

[0461] 메타크릴계 중합체의 양태는, 제1 실시형태에 있어서의 메타크릴계 중합체에 대한 기재와 마찬가지로 한다.

[0462] <4-2. 성분 A22>

[0463] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제2 양태는, 상기 식(2-2)로 표시되는 α, β -불포화 카복실산 에스터(성분 A22)를 포함한다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0464] MMA 단위를 포함하는 메타크릴계 중합체는, 광에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열되어, 라디칼종을 생성한다. 통상은, 이 생성된 라디칼종이, 메타크릴계 수지 조성물의 투명성 저하의 원인이 된다. 그러나, 메타크릴계 수지 조성물 중에 성분 A22가 존재하는 것에 의해, 성분 A22가 라디칼 포착제로서 기능하여, 투명성 저하가 억제된다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다.

[0465] 성분 A22의 양태는, <2-2. 성분 A22>의 기재와 마찬가지로 한다.

[0466] 한편, 성분 A22는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0467] <4-3. 성분 B1>

[0468] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제2 양태는, 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과를 보다 효율적으로 얻을 수 있다.

[0469] 성분 B1의 양태는, <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지로 한다.

- [0470] 한편, 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0471] <4-4. 성분 C>
- [0472] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 제2 양태는, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다. 성분 C의 양태는, <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0473] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0474] <4-5. 메타크릴계 수지 조성물에 있어서의 각 성분의 농도>
- [0475] 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A22의 농도를 YA22로 했을 때, YA22의 양태는, 제1 양태에 있어서의 YA21의 양태와 마찬가지로이다. 성분 A22 이외의 각 성분의 농도의 양태는, 제1 양태와 마찬가지로이다.
- [0476] <4-6. 메타크릴계 수지 조성물의 분석>
- [0477] 메타크릴계 수지 조성물 중에 존재하는 성분 A22 및 성분 B1의 농도는, 제1 양태와 마찬가지로의 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0478] [5. 메타크릴계 수지 조성물의 제조 방법]
- [0479] 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, MMA를 포함하는 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 중합성 조성물은, 예를 들면, 원료 조성물, 성분 A21 또는 성분 A22, 및 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물(M21); 또는 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물 및 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물(M22);이며, 중합성 조성물(M22)인 것이 바람직하다. 즉, 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물의 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0480] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.
- [0481] <5-1. 중합성 조성물(M21)>
- [0482] 중합성 조성물(M21)은, 원료 조성물, 성분 A21 또는 성분 A22, 및 라디칼 중합 개시제를 함유한다. 중합성 조성물(M21)은, 추가로 중합 금지제(성분 B1)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.
- [0483] (원료 조성물)
- [0484] 원료 조성물은, 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체의 원료 성분이기도 하다.
- [0485] 원료 조성물로서는, MMA만을 포함하는 조성물, 및 MMA 및 바이닐 단량체를 포함하는 조성물을 들 수 있다. 바이닐 단량체로서는, 제1 실시형태의 <2-1. 메타크릴계 중합체>의 기재와 마찬가지로의 바이닐 단량체를 이용할 수 있다. 원료 조성물이, 바이닐 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 포함하는 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성이 향상된다. 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.
- [0486] 원료 조성물의 총질량에 대해서, MMA의 함유 비율은 50~100질량%, 바이닐 단량체의 함유 비율은 0~50질량%인 것이 바람직하다. 또한 MMA의 함유 비율의 하한은 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 바이닐 단량체의 함유 비율의 상한은 30질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0487] 또한 원료 조성물은, MMA 단위를 포함하는 중합체를 미리 포함하고 있어도 된다. 원료 조성물이 중합체를 포함하는 것에 의해 시럽이 되기 때문에, 중합 시간을 단축할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다. MMA 단위를 포함하는 중합체로서는, 구체적으로는, 중합체의 총질량에 대해서, MMA 단위 50질량% 이상 및 바이닐 단량체에서 유래하는 구성 단위 50질량% 이하를 포함하는 중합체, 또는 MMA 단위 100질량%로 이루어지는 중합체 등을 들 수 있다.
- [0488] 상기 시럽을 얻는 방법으로서, 예를 들면, 원료 조성물에 MMA 단위를 포함하는 중합체를 용해시키는 방법, 또는 원료 조성물에 공지된 라디칼 중합 개시제를 첨가하여, 그 일부를 중합시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0489] 중합성 조성물(M21)의 총질량에 대한 원료 조성물의 농도는, 97.5~99.99질량%의 범위로 할 수 있다.
- [0490] (성분 A21 및 성분 A22)

- [0491] 성분 A21의 양태는, <1-2. 성분 A22>의 기재와 마찬가지로, 성분 A22의 양태는, <2-2. 성분 A22>의 기재와 마찬가지이다.
- [0492] 한편, 성분 A21 및 성분 A22는, 각각 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0493] 중합성 조성물(M21)이 성분 A21을 포함하는 경우는, 중합성 조성물(M21)의 총질량에 대한 성분 A21의 농도는, 0.1~4000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 A21의 농도의 하한이 0.1질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 광안정성을 나타낸다. 또한 성분 A21의 농도의 상한이 4000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 내열성을 나타낸다. 성분 A21의 농도의 하한은 1질량ppm 이상이 바람직하고, 10질량ppm 이상이 바람직하고, 50질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 성분 A21의 농도의 상한은 3000질량ppm 이하가 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0494] 중합성 조성물(M21)이 성분 A22를 포함하는 경우는, 중합성 조성물(M21)의 총질량에 대한 성분 A22의 농도의 양태는, 성분 A21의 농도의 양태와 마찬가지이다.
- [0495] (라디칼 중합 개시제)
- [0496] 라디칼 중합 개시제로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 제1 실시형태에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다. 라디칼 중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 라디칼 중합 개시제와 함께 아민, 및 머캡탄 등의 공지된 중합 촉진제를 병용할 수 있다.
- [0497] 중합성 조성물(M21)의 총질량에 대한 라디칼 중합 개시제의 농도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 0.005~5질량%로 할 수 있고, 0.01~1질량%로 해도 된다.
- [0498] (성분 B1)
- [0499] 성분 B1의 양태는, <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지이다.
- [0500] 한편, 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0501] 중합성 조성물(M21)이 성분 B1을 포함하는 경우, 중합성 조성물(M21) 중의 총질량에 대한 성분 B1의 농도는 1~1000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 B1의 농도가 1질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 성분 B1의 농도가 1000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. 성분 B1의 농도의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 성분 B1의 농도의 상한은 500질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다.
- [0502] (성분 C)
- [0503] 성분 C의 양태는, <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지이다.
- [0504] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0505] <5-2. 중합성 조성물(M22)>
- [0506] 중합성 조성물(M22)은, 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물 및 공지된 라디칼 중합 개시제를 함유한다. 중합성 조성물(M22)은, 추가로 바이닐 단량체를 포함하고 있어도 된다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.
- [0507] (단량체 조성물)
- [0508] 단량체 조성물은, 제2 실시형태에 따른 단량체 조성물이며, 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체의 원료 성분을 포함하는 조성물이다.
- [0509] 중합성 조성물(M22)의 총질량에 대한 단량체 조성물의 농도는, 60질량% 이상 100질량% 미만으로 할 수 있다.
- [0510] (라디칼 중합 개시제)
- [0511] 라디칼 중합 개시제의 양태는, <5-1. 중합성 조성물(M21)>의 기재와 마찬가지이다.
- [0512] (바이닐 단량체)
- [0513] 중합성 조성물(M22)가 바이닐 단량체를 포함하는 경우, 바이닐 단량체로서는, 제1 실시형태의 <2-1. 메타크릴

계 중합체>의 기재와 마찬가지로 바이닐 단량체를 이용할 수 있다. 중합성 조성물(M22)가, 바이닐 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 포함하는 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성이 향상된다. 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.

[0514] 바이닐 단량체는, 단량체 조성물 중에 바이닐 단량체가 포함되어 있는 경우는 이것을 그대로 사용해도 되고, 필요에 따라서 새롭게 바이닐 단량체를 추가해도 된다. 중합성 조성물(M22)의 총질량에 대한 바이닐 단량체의 농도는, 0질량% 초과 40질량% 미만으로 할 수 있다.

[0515] (성분 C)

[0516] 성분 C의 양태는, <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.

[0517] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0518] <5-3. 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정>

[0519] 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정의 양태는, 제1 실시형태의 <3-3. 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정>의 기재와 마찬가지로이다.

[0520] [6. 수지 성형체]

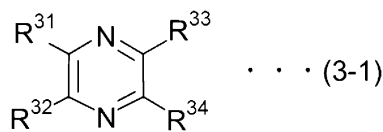
[0521] 제2 실시형태에 따른 수지 성형체는, 제2 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물을 포함한다. 수지 성형체의 양태는, 제1 실시형태의 [4. 수지 성형체]의 기재와 마찬가지로이다.

[0522] 《제3 실시형태》

[0523] [1. 단량체 조성물]

[0524] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA와, 하기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)을 포함한다.

[0525] [화학식 19]



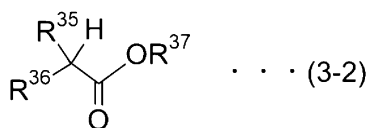
[0526]

[0527] 상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이다.

[0528] 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 A3의 농도를 XA3(질량ppm)으로 했을 때, XA3은 1~10000질량ppm이다.

[0529] 단량체 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B1), 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2), 또는 하기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 함유하는 것이 바람직하다. 단량체 조성물은, 성분 B1, 성분 B2, 성분 B3 중, 1종류를 함유해도 되고, 2종류 이상을 함유해도 된다. 단량체 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, MMA 이외의 단량체나 그 외의 화합물(성분 C)이나 물을 함유해도 된다.

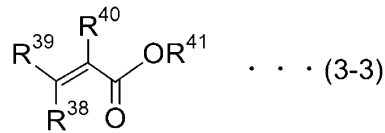
[0530] [화학식 20]



[0531]

[0532] 상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다.

[0533] [화학식 21]



[0534]

[0535] 상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{41} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.

[0536] 이하, 각 항목에 대해 상세히 설명한다.

[0537] <1-1. 메타크릴산 메틸>

[0538] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA를 포함한다.

[0539] MMA의 양태는, 제1 실시형태에 있어서 설명한 <1-1. 메타크릴산 메틸>의 기재와 마찬가지로이다.

[0540] <1-2. 성분 A3>

[0541] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 상기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)을 포함한다.

[0542] 단량체 조성물이 성분 A3을 포함하는 것에 의해, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성을 억제할 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0543] MMA 이량체는, MMA의 보관 중에 발생하는 라디칼에 의해 생성된다. 상기 라디칼의 예로서, 산소 분자가 태양광 유래의 자외광을 흡수하여 생성되는 하이드록시 라디칼을 들 수 있다. 하이드록시 라디칼은, MMA의 산화에 의한 피루브산 메틸 생성의 원인으로도 된다. 피라진 화합물은, 방향환을 갖는 π 공액계 화합물이기 때문에 자외광을 흡수하고, 그 흡수 파장은 치환기의 종류에 따라 변화한다. 상기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)은, 폭넓은 파장의 자외광을 흡수할 수 있다. 그 때문에, 단량체 조성물에 성분 A3이 포함되는 것에 의해, 폭넓은 자외광이 흡수되어, 하이드록시 라디칼의 생성이 억제된다. 그 결과, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성을 효율 좋게 억제할 수 있다고 생각된다.

[0544] 성분 A3의 분자량은, 200 이하가 바람직하다. 이것에 의해, 성분 A3의 단위 질량당의 피라진환의 수가 많아지기 때문에, 보다 소량의 성분 A3으로 본 발명의 효과를 얻는 것이 용이해진다. 성분 A3의 분자량은, 180 이하가 보다 바람직하고, 160 이하가 더 바람직하고, 140 이하가 특히 바람직하다.

[0545] 성분 A3의 분자량은 80 이상이 바람직하고, 100 이상이 보다 바람직하고, 120 이상이 더 바람직하다.

[0546] 성분 A3의 분자량의 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, 성분 A3의 분자량은 80~200이 바람직하고, 80~180이 보다 바람직하고, 100~160이 더 바람직하고, 120~140이 특히 바람직하다.

[0547] 상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이다.

[0548] R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는, 동일해도 상이해도 되지만, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 의 알킬기의 탄소 원자수의 합계가 1 이상인 것이 바람직하고, 2 이상인 것이 보다 바람직하고, 3 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0549] R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 의 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 되고, 환을 갖고 있어도 된다.

[0550] 알킬기의 탄소 원자수는 1~3이 바람직하고, 1~2가 보다 바람직하고, 1이 더 바람직하다.

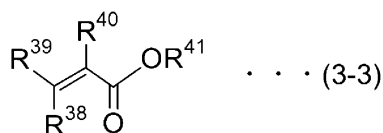
[0551] 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 아이소펜틸기, 사이클로펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 또는 아이소프로필기가 보다 바람직하다.

[0552] R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 의 알콕시기의 탄소수는 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하고, 1이 더 바람직하다.

[0553] 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 아이소프로폭시기, n-부톡시기, 아이소부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜톡시기, 아이소펜톡시기, 페녹시기 등을 들 수 있다.

- [0554] 자외광의 흡광도를 상승시켜 하이드록시 라디칼의 생성을 억제하는 관점에서, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기인 것이 더 바람직하다.
- [0555] 입수 및 합성이 간편하다고 하는 관점에서, 성분 A3로서는, 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 피라진, 2,3,5-트라이메틸피라진, 2-메톡시피라진, 2-아이소프로필-3-메톡시피라진, 2,5-다이메틸피라진, 2,5-다이아이소프로필피라진, 2-에틸-3,5-다이메틸피라진, 2,5-다이메틸-3-아이소부틸피라진, 또는 2-아이소프로필-3-메톡시-5-아이소부틸피라진이 바람직하고, 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 피라진, 2,3,5-트라이메틸피라진, 2-메톡시피라진, 2-아이소프로필-3-메톡시피라진, 또는 2,5-다이메틸피라진이 보다 바람직하고, 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 또는 2,3,5-트라이메틸피라진이 더 바람직하다.
- [0556] 성분 A3은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0557] <1-3. 성분 B1>
- [0558] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0559] 성분 B1을 포함하는 것에 의해, MMA의 보관 중에, 라디칼 기구에 의한 MMA의 이량화 반응이 진행되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 성분 B1은 MMA의 보관 중에 발생하는 전술한 하이드록시 라디칼을 트랩할 수 있다. 즉, 단량체 조성물이 성분 A3에 더하여 성분 B1을 함유하는 경우, 성분 A3에 의해 하이드록시 라디칼의 생성을 억제하고, 성분 B1에 의해 생성된 하이드록시 라디칼을 제거한다고 하는, 2개의 상이한 기구로 피루브산 메틸의 생성량을 감소시킬 수 있다. 따라서, MMA 이량체와 피루브산 메틸의 생성을 보다 효율 좋게 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0560] 성분 B1의 양태는, 제1 실시형태의 <1-3. 성분 B>에 있어서 설명한 성분 B1에 대한 기재와 마찬가지로이다.
- [0561] 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0562] 한편, 단량체 조성물에, 성분 A3과 성분 B1의 양쪽에 해당하는 화합물이 포함되어 있는 경우, 당해 화합물은 성분 A3이라고 간주한다. 즉, 단량체 조성물이 성분 A 및 성분 B1을 포함하는 경우는, 당해 화합물과는 별도의 성분 B1을 포함하는 것을 의미한다. 또한 성분 A3과 성분 B1의 양쪽에 해당하는 화합물이 2종류 이상 포함되어 있는 경우는, 단량체 조성물 중의 몰농도가 가장 높은 화합물을 성분 A3이라고 간주하고, 그 이외의 화합물을 성분 B1이라고 간주한다.
- [0563] <1-4. 성분 B2>
- [0564] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2)을 포함하는 것이 바람직하다. 「 α 수소」란, 카보닐기의 탄소 원자의 인근의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 나타낸다.
- [0565] [화학식 22]
- $$\begin{array}{c} R^{35}H \\ | \\ R^{36}-C-OR^{37} \\ || \\ O \end{array} \quad \cdots (3-2)$$
- [0566]
- [0567] 상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다.
- [0568] 단량체 조성물이 성분 A3에 더하여, 성분 B2를 포함하는 것에 의해, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성을 더 효율 좋게 억제할 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.
- [0569] 전술한 바와 같이, MMA 이량체는, 주로 MMA의 보관 중에 발생하는 하이드록시 라디칼에 의해 생성되고, 성분 A3은 하이드록시 라디칼의 생성을 억제하기 때문에, MMA 이량체의 생성을 억제할 수 있다. 그렇지만, MMA의 이량화 반응은 염기성 조건하, 음이온 기구에 의해서도 진행된다. α 수소를 갖는 에스터 화합물은 약산성을 가져, 음이온을 트랩할 수 있기 때문에, 성분 B2는 음이온 기구에 의한 MMA의 이량화 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 성분 A3과 성분 B2가 공존함으로써, 상이한 기구에 의해 효율적으로 MMA의 이량화 반응을 억제할 수 있다고 생각된다.

- [0570] 한편 피루브산 메틸은, 전술한 바와 같이 하이드록시 라디칼 및 산소 분자에 의해 MMA가 산화되는 것에 의해 생성된다. 성분 A3은 하이드록시 라디칼의 생성을 억제할 수 있고, 성분 B2는 하이드록시 라디칼과 MMA가 반응하여 생성된 라디칼 중간체를 트랩하여, 중간체로부터 MMA로 되돌릴 수 있다. 따라서 성분 A3과 성분 B2가 공존함으로써, 피루브산 메틸의 생성을 효율적으로 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0571] 성분 B2의 분자량은, 200 이하가 바람직하다. 이것에 의해, 성분 B2의 단위 질량당의 α 수소의 수가 많아지기 때문에, 소량의 성분 B2로 본 발명의 효과를 얻는 것이 용이해진다. 성분 B2의 분자량은, 180 이하가 보다 바람직하고, 160 이하가 더 바람직하고, 140 이하가 특히 바람직하다.
- [0572] 성분 B2의 분자량은 60 이상이 바람직하고, 80 이상이 보다 바람직하고, 100 이상이 더 바람직하다.
- [0573] 성분 B2의 분자량의 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, 성분 B2의 분자량은 60~200이 바람직하고, 60~180이 보다 바람직하고, 80~160이 더 바람직하고, 100~140이 특히 바람직하다.
- [0574] 상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다. R^{35} , R^{36} 및 R^{37} 은, 동일해도 상이해도 된다.
- [0575] 일반적으로 에스터 화합물의 α 수소는, 음이온이나 라디칼과 반응하는 성질을 갖지만, 갖는 치환기의 종류에 따라 그 반응성이 저하되는 경우가 있다. R^{35} , R^{36} 및 R^{37} 이 상기 조건을 만족시키는 경우, 성분 B2의 α 수소의 음이온이나 라디칼과의 반응성이 유지되기 때문에, 본 발명의 효과를 얻을 수 있다.
- [0576] R^{35} , R^{36} 및 R^{37} 의 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 되고, 환을 갖고 있어도 된다.
- [0577] 알킬기의 탄소 원자수는 1~3이 바람직하고, 1~2가 보다 바람직하고, 1이 더 바람직하다.
- [0578] 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, 아이소펜틸기, 사이클로펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 또는 아이소프로필기가 보다 바람직하다.
- [0579] 상기의 조건을 만족시키는 화합물 중에서도, 단량체 조성물의 보관 중의 품질 안정성의 관점에서, 성분 B2로서는 아이소뷰티르산 메틸, 프로피온산 메틸, 아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 아이소발레르산 메틸, 또는 2-메틸뷰티르산 메틸이 바람직하고, 아이소뷰티르산 메틸, 또는 프로피온산 메틸이 보다 바람직하다.
- [0580] 성분 B2는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0581] <1-5. 성분 B3>
- [0582] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 하기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0583] [화학식 23]



- [0584]
- [0585] 상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{41} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.
- [0586] 단량체 조성물이 성분 A3에 더하여, 성분 B3을 포함하는 것에 의해, MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성을 더 효율 좋게 억제할 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.
- [0587] 전술한 바와 같이, MMA 이량체 및 피루브산 메틸은, MMA의 보관 중에 발생하는 하이드록시 라디칼에 의해 생성되고, 성분 A3은 자외광을 흡수하여 하이드록시 라디칼의 생성을 억제하기 때문에, MMA 이량체의 생성을 억제할 수 있다. 한편, 상기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)도, 공액 이중 결합을 갖기 때문에 자외광을 흡수하지만, 그 흡수 파장은 성분 A3과는 상이하다. 따라서, 성분 A3과 성분 B3이 공존하는 것에 의해, 폭넓은 파장의 자외광을 흡수할 수 있어, 하이드록시 라디칼의 생성을 효율 좋게 억제할 수 있다고 생각

된다.

- [0588] 성분 B3의 분자량은, 400 이하가 바람직하다. 이것에 의해, 성분 B3의 단위 질량당의 공액 이중 결합의 수가 많아지기 때문에, 소량의 성분 B3으로 본 발명의 효과를 얻는 것이 용이해진다. 성분 B3의 분자량은, 200 이하가 보다 바람직하고, 160 이하가 더 바람직하고, 120 이하가 특히 바람직하다.
- [0589] 성분 B3의 분자량은 80 이상이 바람직하고, 100 이상이 보다 바람직하다.
- [0590] 성분 B3의 분자량의 상기의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, 성분 B3의 분자량은 80~400이 바람직하고, 80~200이 보다 바람직하고, 80~160이 더 바람직하고, 80~120이 특히 바람직하다.
- [0591] 상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{41} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다. R^{38} , R^{39} , R^{40} 및 R^{41} 은 동일해도 상이해도 된다.
- [0592] R^{38} , R^{39} , R^{40} 및 R^{41} 이 상기 조건을 만족시키는 경우, 성분 B3의 π 공액계가 유지되기 때문에, 폭넓은 파장의 자외광을 흡수하는 성질을 가져, 본 발명의 효과를 보다 효율 좋게 얻을 수 있다.
- [0593] R^8 , R^9 , R^{40} 및 R^{41} 의 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 되고, 환을 갖고 있어도 된다.
- [0594] 알킬기의 탄소 원자수는 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하고, 1~2가 더 바람직하다.
- [0595] 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, 아이소펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로옥틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 아이소프로필기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 또는 아이소프로필기가 보다 바람직하다.
- [0596] 상기의 조건을 만족시키는 화합물 중에서도, 단량체 조성물의 보관 중의 품질 안정성의 관점에서, 성분 B3으로서, 아크릴산 메틸, 아크릴산 뷰틸, 메타크릴산 에틸, 크로톤산 메틸, cis-크로톤산 메틸, 메타크릴산 아이소뷰틸, 메타크릴산 뷰틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 아이소펜틸, 2-메틸렌-3-뷰텐산 메틸, 3,3-다이메틸아크릴산 메틸, 2-에틸아크릴산 메틸, 또는 2-펜텐산 메틸이 바람직하고, 아크릴산 메틸, 아크릴산 뷰틸, 메타크릴산 에틸, 또는 크로톤산 메틸이 보다 바람직하고, 아크릴산 메틸, 또는 메타크릴산 에틸이 더 바람직하다.
- [0597] 성분 B3은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0598] <1-6. 메타크릴산 메틸 이외의 단량체>
- [0599] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA 이외의 단량체를 함유해도 된다.
- [0600] MMA 이외의 단량체의 양태는, 제1 실시형태에 있어서 설명한 <1-4. 메타크릴산 메틸 이외의 단량체>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0601] 한편 후술하는 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체는, MMA 유래의 반복 단위와, MMA와 공중합 가능한 바이닐 단량체 유래의 반복 단위를 포함하는 공중합체인 것이 바람직하고, 상기 바이닐 단량체로서는 아크릴산 에스터 또는 스타이렌이 바람직하다. 따라서 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, MMA 이외의 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 추가로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0602] 한편 MMA와 공중합 가능한 단량체는, 1종류여도 2종류 이상이어도 된다. 또한 성분 B3이 MMA와 공중합 가능한 단량체인 경우, 성분 B3을 MMA와 공중합 가능한 단량체로서 이용해도 되고, 성분 B3과는 별도로 MMA와 공중합 가능한 단량체를 이용해도 된다.
- [0603] <1-7. 성분 C>
- [0604] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다. 성분 C의 양태는, 제1 실시형태에 있어서 설명한 <1-5. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0605] 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0606] <1-8. 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도>
- [0607] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물의 총질량에 대한 MMA의 농도를 XM(질량%)으로 했을 때, XM은 85질량% 이상인 것이 바람직하다. XM의 하한은 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 95질량% 이상이

더 바람직하고, 97질량% 이상이 특히 바람직하다. 또한, XM의 상한은 통상 99.99질량% 이하이며, 99.98질량% 이하 또는 99.97질량% 이하여도 된다. 따라서, XM으로서는, 예를 들면 85~99.99질량%, 90~99.98질량%, 95~99.97질량%, 97~99.97질량%, 및 97~99.97질량%의 범위를 들 수 있다.

[0608] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 A3의 농도를 XA3(질량ppm)으로 했을 때, XA3은 1질량ppm 이상이다. XA3이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성이 향상되는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한, XA3은 1~10000질량ppm인 것이 바람직하다. XA3이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XA3의 하한은 5질량ppm 이상이 바람직하고, 10질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 XA3의 상한은 5000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0609] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물 중의 MMA의 질량에 대한 성분 A3의 농도를 ZA(질량ppm)로 했을 때, ZA는 1~10000질량ppm인 것이 바람직하다. ZA는 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[0610] [수학식 2]

$$ZA = \frac{XA3}{XM} \times 100$$

[0611]

[0612] ZA가 1질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성이 향상되는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 ZA가 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. ZA의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 ZA의 상한은 5000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0613] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물이 성분 B1을 포함하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 B1의 농도를 XB1(질량ppm)로 했을 때, XB1은 1~2000질량ppm인 것이 바람직하다. XB1이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 XB1이 2000질량ppm 이하인 것에 의해 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 XB1의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 500질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0614] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물 중의 MMA의 질량에 대한 성분 B1의 농도를 ZB1(질량ppm)로 했을 때, ZB1은 1~2000질량ppm인 것이 바람직하다. ZB1은 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[0615] [수학식 3]

$$ZB1 = \frac{XB1}{XM} \times 100$$

[0616]

[0617] ZB1이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성이 향상되는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 ZB1이 2000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. ZB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 ZB1의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 500질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0618] 또한, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과의 관점에서, XB1/XA3은 0.005~1000인 것이 바람직하다. XB1/XA3의 하한은 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다. 상한은 100 이하가 보다 바람직하고, 50 이하가 더 바람직하고, 5 이하가 특히 바람직하다.

[0619] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물이 성분 B2를 포함하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 B2의 농도를 XB2(질량ppm)로 했을 때, XB2는 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. XB2가 5질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 XB2가 10000질량ppm 이하인 것에 의해 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수

지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XB2의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 XB2의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0620] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물 중의 MMA의 질량에 대한 성분 B2의 농도를 ZB2(질량ppm)로 했을 때, ZB2는 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. ZB2는 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[0621] [수학식 4]

$$ZB2 = \frac{XB2}{XM} \times 100$$

[0622]

[0623] ZB2가 5질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성이 향상되는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 ZB2가 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. ZB2의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 ZB2의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0624] 또한, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과의 관점에서, XB2/XA3은 0.005~1000인 것이 바람직하다. XB2/XA3의 하한은 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다. 상한은 100 이하가 보다 바람직하고, 50 이하가 더 바람직하고, 5 이하가 특히 바람직하다.

[0625] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물이 성분 B3을 포함하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 성분 B3의 농도를 XB3(질량ppm)으로 했을 때, XB3은 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. XB3이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 XB3이 10000질량ppm 이하인 것에 의해 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. XB3의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 XB3의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0626] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물에 있어서, 단량체 조성물 중의 MMA의 질량에 대한 성분 B3의 농도를 ZB3(질량ppm)으로 했을 때, ZB3은 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. ZB3은 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[0627] [수학식 5]

$$ZB3 = \frac{XB3}{XM} \times 100$$

[0628]

[0629] ZB3이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 단량체 조성물의 품질 안정성이 향상되는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 ZB3이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 단량체 조성물의 중합에 의해 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 때의 불순물량을 적게 하여, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. ZB3의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 ZB3의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0630] 또한, 단량체 조성물의 품질 안정성 향상 효과의 관점에서, XB3/XA3은 0.005~1000인 것이 바람직하다. XB3/XA3의 하한은 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다. 상한은 100 이하가 보다 바람직하고, 50 이하가 더 바람직하고, 5 이하가 특히 바람직하다.

[0631] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물이 MMA 이외의 단량체를 함유하는 경우, 단량체 조성물의 총질량에 대한 상기 단량체의 농도는 0~15질량%인 것이 바람직하다. 또한 상기 단량체의 농도의 하한은 1질량% 이상, 상한은 10질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0632] 한편, 상기의 바람직한 상한치와 하한치는 임의로 조합할 수 있다.

[0633] <1-9. 단량체 조성물의 분석>

[0634] 단량체 조성물이 성분 A3, 성분 B1, 성분 B2, 성분 B3, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및 물을 함유하는 것을 확인하는 방법, 및 단량체 조성물에 있어서의 성분 A3, 성분 B1, 성분 B2, 성분 B3, MMA 이외의 단량체, 성분 C 및

물의 농도의 산출 방법은, 제1 실시형태에 있어서 설명한 방법과 마찬가지로이다.

[0635] <1-10. 단량체 조성물의 제조 방법>

[0636] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 예를 들면, MMA에 성분 A3을 첨가하는 방법에 의해 제조할 수 있고, 임의로 추가로 성분 B1, 성분 B2 또는 성분 B3, MMA 이외의 단량체 및 성분 C를 첨가해도 된다. 한편, 이하의 기재에 있어서, 성분 B1, 성분 B2, 성분 B3을 통틀어 「성분 B」라고 총칭하는 경우도 있다.

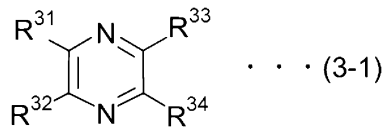
[0637] 단량체 조성물의 제조 방법은, 성분 A3 및 성분 B를 이용하는 것 이외에는, 제1 실시형태에 있어서 설명한 방법과 마찬가지로이다.

[0638] 성분 A3 및 성분 B는 시판품을 이용해도 되고, 공지된 방법으로 합성한 것을 이용해도 된다. 제1 실시형태의 <1-1. 메타크릴산 메틸>에 기재된 방법으로 제조한 MMA를 이용하는 경우, 성분 A3과, 임의로 추가로 성분 B, MMA 이외의 단량체 및 성분 C를 원료 혹은 제조 공정의 프로세스의 도중에 첨가하여, 단량체 조성물을 제조해도 된다. 또한, MMA 제조 프로세스에서 성분 A3 또는 성분 B가 부생성물로서 생성되는 경우, 생성되는 성분 A3 또는 성분 B의 일부를 남겨 단량체 조성물을 제조해도 된다.

[0639] [2. 메타크릴계 수지 조성물]

[0640] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체와, 하기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)을 포함한다.

[0641] [화학식 24]



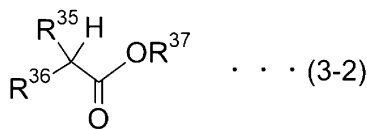
[0642]

[0643] 상기 식(3-1) 중, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이다.

[0644] 또한 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A3의 농도를 YA3(질량ppm)으로 했을 때, YA3은 1~10000질량 ppm이다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 투명성 및 내열성을 유지하면서, 우수한 장기 열안정성을 나타낸다.

[0645] 메타크릴계 수지 조성물은, 추가로 중합 금지제(성분 B1), 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2), 또는 하기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.

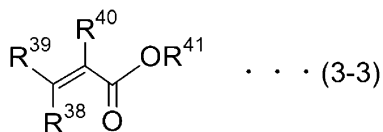
[0646] [화학식 25]



[0647]

[0648] 상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다.

[0649] [화학식 26]



[0650]

[0651] 상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{41} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.

- [0652] 메타크릴계 수지 조성물의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 고체이다.
- [0653] 이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.
- [0654] <2-1. 메타크릴계 중합체>
- [0655] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체를 포함함으로써, 양호한 투명성을 나타낸다. 또한 열이나 광에 의한 분해가 억제되어, 양호한 가열 성형성, 내열성, 및 기계적 강도를 나타낸다.
- [0656] (메타크릴계 중합체의 조성)
- [0657] 메타크릴계 수지 조성물의 내열성 및 열안정성의 관점에서, 메타크릴계 중합체의 총질량에 대해서, MMA 단위는 50~100질량%, 바이닐 단량체 유래의 반복 단위의 함유 비율은 0~50질량%인 것이 바람직하다. MMA 단위의 함유 비율의 하한은 60질량% 이상이 보다 바람직하고, 70질량% 이상이 더 바람직하고, 80질량% 이상이 특히 바람직하고, 90질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한 바이닐 단량체 유래의 반복 단위의 함유 비율의 상한은 40질량% 이하가 보다 바람직하고, 30질량% 이하가 더 바람직하고, 20질량% 이하가 특히 바람직하고, 10질량% 이하가 가장 바람직하다.
- [0658] 메타크릴계 중합체가 공중합체인 경우, 공중합체의 배열은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 또는 교대 공중합체 등이어도 되지만, 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0659] MMA의 양태는, 제1 실시형태의 <1-1. 메타크릴산 메틸>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0660] 메타크릴계 중합체가, 바이닐 단량체 유래의 반복 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 상기 바이닐 단량체로서는, 아크릴산 에스터 또는 스타이렌이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성이 향상된다.
- [0661] 상기 바이닐 단량체가 아크릴산 에스터인 경우, 메타크릴계 중합체는, MMA 단위를 70~100질량%, 및 아크릴산 에스터 유래의 반복 단위를 0~30질량% 포함하는 것이 바람직하다. 상기 바이닐 단량체가 스타이렌인 경우, 메타크릴계 중합체는, MMA 단위를 50~100질량%, 및 스타이렌 유래의 반복 단위를 0~50질량% 포함하는 것이 바람직하다.
- [0662] 아크릴산 에스터로서는, 탄소수 1~6의 알킬기를 측쇄에 갖는 아크릴산 에스터가 바람직하고, 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 t-부틸 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성의 관점에서, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 및 아크릴산 n-부틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인 것이 바람직하고, 아크릴산 메틸, 및 아크릴산 에틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인 것이 보다 바람직하다.
- [0663] 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.
- [0664] 또한 메타크릴계 중합체는, 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 1분자 중에 라디칼 중합성 작용기를 2개 이상 포함하는 다작용성 단량체 유래의 반복 단위를 포함할 수 있다. 이것에 의해, 내용제성 또는 내약품성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0665] 라디칼 중합성 작용기는, 탄소-탄소 이중 결합을 가져, 라디칼 중합 가능한 기이면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 바이닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기 등을 들 수 있다. 특히 (메트)아크릴로일기는, 라디칼 중합성 작용기를 갖는 화합물의 저장 안정성이 우수한 관점이나, 당해 화합물의 중합성을 제어하는 것이 용이한 관점에서 바람직하다. 여기에서, 「(메트)아크릴로일」은 「아크릴로일」 및 「메타크릴로일」로부터 선택되는 적어도 1종을 의미한다. 한편, 라디칼 중합성 작용기를 2개 갖는 단량체 중의 각 라디칼 중합성 작용기는, 동일해도 상이해도 된다.
- [0666] 다작용성 단량체로서는, 메타크릴산 알릴, 아크릴산 알릴, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글라이콜 트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 및 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 병용해도 된다. 이들 중, 다작용성 단량체는, 내용제성 및 내약품성이 보다 양호해지는 관점에서, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트 및 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인 것이 보다 바람직하고, 에틸렌 글라이콜 다이(메

트)아크릴레이트인 것이 더 바람직하다.

[0667] <2-2. 성분 A3>

[0668] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 상기 식(3-1)로 표시되는 피라진 화합물(성분 A3)을 포함한다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0669] MMA 단위를 포함하는 메타크릴계 중합체는, 열에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열되어, 라디칼종을 생성한다. 통상은, 이 생성된 라디칼종이, 메타크릴계 수지 조성물의 투명성 저하의 원인이 된다. 그러나, 메타크릴계 수지 조성물 중에 성분 A가 존재하는 것에 의해, 성분 A가 라디칼 포착제로서 기능하여, 투명성 저하가 억제된다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다.

[0670] 성분 A3의 양태는, <1-2. 성분 A3>의 기재와 마찬가지로이다.

[0671] 한편, 성분 A3은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0672] <2-3. 성분 B1>

[0673] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 중합 금지제(성분 B1)를 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 보다 효율적으로 얻을 수 있다.

[0674] 성분 B1의 양태는, <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지로이다.

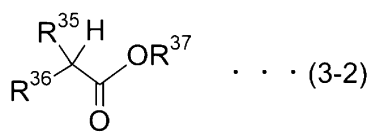
[0675] 한편, 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

[0676] <2-4. 성분 B2>

[0677] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 하기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2)을 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 보다 효율적으로 얻을 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0678] 전술한 바와 같이 MMA 단위를 포함하는 메타크릴계 중합체는, 열에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열되어, 라디칼종을 생성한다. 통상은, 이 생성된 라디칼종이, 메타크릴계 수지 조성물의 투명성 저하의 원인이 된다. 그러나, 메타크릴계 수지 조성물 중에 성분 B2가 존재하는 것에 의해, 성분 A3에 더하여 성분 B2도 라디칼 포착제로서 기능한다. 성분 A3과 성분 B2에서는 포착 가능한 라디칼종이 상이하기 때문에, 성분 A3과 성분 B2가 공존하는 것에 의해, 효율 좋게 라디칼을 포착하여, 투명성 저하를 억제할 수 있다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다.

[0679] [화학식 27]



[0680]

[0681] 상기 식(3-2) 중, R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 알킬기이며, R^{37} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기이다.

[0682] 성분 B2의 양태는, <1-4. 성분 B2>의 기재와 마찬가지로이다.

[0683] 한편, 성분 B2는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

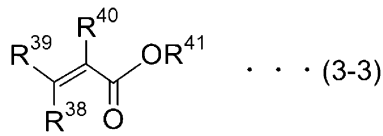
[0684] <2-5. 성분 B3>

[0685] 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 하기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 보다 효율적으로 얻을 수 있다. 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0686] 전술한 바와 같이 MMA 단위를 포함하는 메타크릴계 중합체는, 열에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열되어, 라디칼종을 생성한다. 통상은, 이 생성된 라디칼종이, 메타크릴계 수지 조성물의 투명성 저하의 원인이 된다. 그러나, 메타크릴계 수지 조성물 중에 성분 B3이 존재하는 것에 의해, 성분 A3에 더하여 성분 B3도 라디칼 포착제로서 기능한다. 성분 A3과 성분 B3에서는 포착 가능한 라디칼종이 상이하기 때문에, 성분 A3과 성분 B3이 공존하는

것에 의해, 효율 좋게 라디칼을 포착하여, 투명성 저하를 억제할 수 있다. 이것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다.

[화학식 28]



상기 식(3-3) 중, R^{38} , R^{39} 및 R^{40} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 알킬기이며, R^{41} 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기이다.

성분 B3의 양태는, <1-5. 성분 B3>의 기재와 마찬가지로이다.

한편, 성분 B3은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

<2-6. 성분 C>

제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다. 성분 C의 양에는, <1-7. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.

한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.

<2-7. 메타크릴계 수지 조성물에 있어서의 각 성분의 농도>

메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 메타크릴계 중합체의 농도를 YM(질량%)으로 했을 때, YM은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 통상 95질량% 이상이며, 97.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 98질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 한편, 우수한 열안정성을 얻는 관점에서, 통상 99.99질량% 이하이며, 99.985질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.98질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 99.975질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 99.97질량% 이하인 것이 특별히 바람직하고, 99.95질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 99.9질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기의 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다. 예를 들면, YM으로서는, 95~99.99질량%, 95~99.985질량%, 97.5~99.98질량%, 97.5~99.975질량%, 98~99.97질량%, 98~99.95질량%, 및 99~99.9질량%의 범위를 들 수 있다. 한편, 메타크릴계 수지 조성물이 메타크릴계 중합체를 2종 이상 함유하는 경우는, YM은 2종 이상의 메타크릴계 중합체의 합계 농도이다.

제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 A3의 농도를 YA3으로 했을 때, YA3은 1질량ppm 이상이다. YA3의 하한이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다. 또한, YA는 1~10000질량ppm인 것이 바람직하다. YA3의 상한이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. YA3의 하한은 5질량ppm 이상이 바람직하고, 10질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 YA3의 상한은 5000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 있어서, 메타크릴계 수지 조성물 중의 메타크릴계 중합체의 질량에 대한 성분 A3의 농도를 WA(질량ppm)로 했을 때, WA는 1~10000질량ppm인 것이 바람직하다. WA는 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[수학식 6]

$$WA = \frac{YA3}{XM} \times 100$$

WA의 하한이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다. 또한 WA의 상한이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. WA의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 WA의 상한은 5000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물이 성분 B1을 포함하는 경우, 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 B1의 농도를 YB1(질량ppm)로 했을 때, YB1은 1~2000질량ppm인 것이 바람직하다. YB1이 1질량ppm 이상

인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 YB1이 2000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. YB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 YB1의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 500질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0703] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 있어서, 메타크릴계 수지 조성물 중의 메타크릴계 중합체의 질량에 대한 성분 B1의 농도를 WB1(질량ppm)로 했을 때, WB1은 1~2000질량ppm인 것이 바람직하다. WB1은 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[0704] [수학식 7]

$$WB1 = \frac{YB1}{YM} \times 100$$

[0705]

[0706] WB1의 하한이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다. 또한 WB1의 상한이 2000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. WB1의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 WB1의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 500질량ppm 이하가 더 바람직하고, 100질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0707] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과의 관점에서, YB1/YA3은 0.005~1000인 것이 바람직하다. YB1/YA3의 하한은 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다. 상한은 100 이하가 보다 바람직하고, 50 이하가 더 바람직하고, 5 이하가 특히 바람직하다.

[0708] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물이 성분 B2를 포함하는 경우, 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 B2의 농도를 YB2(질량ppm)로 했을 때, YB2는 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. YB2가 5질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 YB2가 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. YB2의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 YB2의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0709] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 있어서, 메타크릴계 수지 조성물 중의 메타크릴계 중합체의 질량에 대한 성분 B2의 농도를 WB2(질량ppm)로 했을 때, WB2는 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. WB2는 하기 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[0710] [수학식 8]

$$WB2 = \frac{YB2}{YM} \times 100$$

[0711]

[0712] WB2의 하한이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다. 또한 WB2의 상한이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. WB2의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 WB2의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0713] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 품질 안정성 향상 효과의 관점에서, YB2/YA3은 0.005~1000인 것이 바람직하다. YB2/YA3의 하한은 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다. 상한은 100 이하가 보다 바람직하고, 50 이하가 더 바람직하고, 5 이하가 특히 바람직하다.

[0714] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물이 성분 B3을 포함하는 경우, 메타크릴계 수지 조성물의 총질량에 대한 성분 B3의 농도를 YB3(질량ppm)으로 했을 때, YB3은 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. YB3이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 YB3이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. YB3의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 YB3의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0715] 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 있어서, 메타크릴계 수지 조성물 중의 메타크릴계 중합체의 질량에 대한 성분 B3의 농도를 WB3(질량ppm)으로 했을 때, WB3은 5~10000질량ppm인 것이 바람직하다. WB3은 하기

식을 이용하여 산출할 수 있다.

[수학식 9]

$$WB3 = \frac{YB3}{YM} \times 100$$

WB3의 하한이 5질량ppm 이상인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다. 또한 WB3의 상한이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. WB3의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 WB3의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.

또한, 메타크릴계 수지 조성물의 품질 안정성 향상 효과의 관점에서, YB3/YA3은 0.005~1000인 것이 바람직하다. YB3/YA3의 하한은 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다. 상한은 100 이하가 보다 바람직하고, 50 이하가 더 바람직하고, 5 이하가 특히 바람직하다.

한편, 상기의 바람직한 상한치와 하한치는 임의로 조합할 수 있다.

<2-8. 메타크릴계 수지 조성물의 분석>

메타크릴계 수지 조성물 중에 존재하는 성분 A3, 성분 B1, 성분 B2, 성분 B3 및 성분 C의 농도의 측정 방법은, 제1 실시형태의 <2-5. 메타크릴계 수지 조성물의 분석>에 있어서 설명한 방법과 마찬가지로 한다.

[3. 메타크릴계 수지 조성물의 제조 방법]

제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, MMA를 포함하는 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 중합성 조성물은, 예를 들면, 원료 조성물, 성분 A3, 및 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물(M31); 또는 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물 및 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물(M32);이며, 중합성 조성물(M32)인 것이 바람직하다. 즉, 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은, 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물의 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

제3 실시형태에 따른 단량체 조성물은, 장기 보관 후에도 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 함유량이 적다. MMA 이량체의 함유량이 적은 단량체 조성물을 원료로 이용하여, 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 경우, 분기가 적은 중합체가 얻어지기 때문에, 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성이 향상된다. 또한, 피루브산 메틸의 함유량이 적은 단량체 조성물을 원료로 이용하여, 메타크릴계 수지 조성물을 제조했을 경우, 라디칼의 발생이 억제되어, 착색 물질의 생성을 억제할 수 있다.

이하 각 항목에 대해 상세히 설명한다.

<3-1. 중합성 조성물(M31)>

중합성 조성물(M31)은, 원료 조성물, 성분 A3, 및 라디칼 중합 개시제를 함유한다. 중합성 조성물(M31)은, 추가로 중합 금지제(성분 B1), 상기 식(3-2)로 표시되는 α 수소를 갖는 에스터 화합물(성분 B2), 또는 상기 식(3-3)으로 표시되는 α, β -불포화 카보닐 화합물(성분 B3)을 함유하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.

(원료 조성물)

원료 조성물은, 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체의 원료 성분이기도 하다.

원료 조성물로서는, MMA만을 포함하는 조성물, 및 MMA 및 바이닐 단량체를 포함하는 조성물을 들 수 있다. 바이닐 단량체로서는, <2-1. 메타크릴계 중합체>의 기재와 마찬가지로의 바이닐 단량체를 이용할 수 있다. 원료 조성물이, 바이닐 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 포함하는 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성이 향상된다. 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.

원료 조성물의 총질량에 대해서, MMA의 함유 비율은 50~100질량%, 바이닐 단량체의 함유 비율은 0~50질량%인 것이 바람직하다. 또한 MMA의 함유 비율의 하한은 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 바이닐 단량체의 함유 비율의 상한은 30질량% 이하가 보다 바람직하다.

- [0733] 또한 원료 조성물은, MMA 단위를 포함하는 중합체를 미리 포함하고 있어도 된다. 원료 조성물이 중합체를 포함하는 것에 의해 시럽이 되기 때문에, 중합 시간을 단축할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다. MMA 단위를 포함하는 중합체로서는, 구체적으로는, 중합체의 총질량에 대해서, MMA 단위 50질량% 이상 및 바이닐 단량체에서 유래하는 구성 단위 50질량% 이하를 포함하는 중합체, 또는 MMA 단위 100질량%로 이루어지는 중합체 등을 들 수 있다.
- [0734] 상기 시럽을 얻는 방법으로서, 예를 들면, 원료 조성물에 MMA 단위를 포함하는 중합체를 용해시키는 방법, 또는 원료 조성물에 공지된 라디칼 중합 개시제를 첨가하여, 그 일부를 중합시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0735] 중합성 조성물(M31)의 총질량에 대한 원료 조성물의 농도는, 97.5~99.99질량%의 범위로 할 수 있다.
- [0736] (성분 A3)
- [0737] 성분 A3의 양태는, <1-2. 성분 A3>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0738] 한편, 성분 A3은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0739] 중합성 조성물(M31)의 총질량에 대한 성분 A3의 농도는, 1~10000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 A3의 농도의 하한이 1질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물이 우수한 열안정성을 나타낸다. 또한 성분 A3의 농도의 상한이 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. 성분 A3의 농도의 하한은 5질량ppm 이상이 바람직하고, 10질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 성분 A3의 농도의 상한은 5000질량ppm 이하가 바람직하고, 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다.
- [0740] (라디칼 중합 개시제)
- [0741] 라디칼 중합 개시제로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 제1 실시형태에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 예시할 수 있다. 라디칼 중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 라디칼 중합 개시제와 함께 아민, 및 머캡탄 등의 공지된 중합 촉진제를 병용할 수 있다.
- [0742] 중합성 조성물(M31)의 총질량에 대한 라디칼 중합 개시제의 농도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 0.005~5질량%로 할 수 있고, 0.01~1질량%로 해도 된다.
- [0743] (성분 B1)
- [0744] 성분 B1의 양태는, <1-3. 성분 B1>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0745] 한편, 성분 B1은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0746] 중합성 조성물(M31)이 성분 B1을 포함하는 경우, 중합성 조성물(M31) 중의 총질량에 대한 성분 B1의 농도는 1~1000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 B1의 농도가 1질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 성분 B1의 농도가 1000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. 성분 B1의 농도의 하한은 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이상이 더 바람직하다. 또한 성분 B1의 농도의 상한은 500질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하다.
- [0747] (성분 B2)
- [0748] 성분 B2의 양태는, <1-4. 성분 B2>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0749] 한편, 성분 B2는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0750] 중합성 조성물(M31)이 성분 B2를 포함하는 경우, 중합성 조성물(M31) 중의 총질량에 대한 성분 B2의 농도는 5~1000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 B2의 농도가 5질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 성분 B2의 농도가 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. 성분 B2의 농도의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 성분 B2의 농도의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.
- [0751] (성분 B3)

- [0752] 성분 B3의 양태는, <1-5. 성분 B3>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0753] 한편, 성분 B3은 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0754] 중합성 조성물(M31)이 성분 B3을 포함하는 경우, 중합성 조성물(M31) 중의 총질량에 대한 성분 B3의 농도는 5~1000질량ppm인 것이 바람직하다. 성분 B3의 농도가 5질량ppm 이상인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한 성분 B3의 농도가 10000질량ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 물성에 악영향을 주는 것을 막을 수 있다. 성분 B3의 농도의 하한은 8질량ppm 이상이 보다 바람직하다. 또한 성분 B3의 농도의 상한은 1000질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하가 더 바람직하고, 20질량ppm 이하가 특히 바람직하다.
- [0755] (성분 C)
- [0756] 성분 C의 양태는, <1-7. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0757] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0758] <3-2. 중합성 조성물(M32)>
- [0759] 중합성 조성물(M32)는, 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물 및 공지된 라디칼 중합 개시제를 함유한다. 중합성 조성물(M32)는, 추가로 바이닐 단량체를 포함하고 있어도 된다. 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 외의 화합물(성분 C)을 함유해도 된다.
- [0760] (단량체 조성물)
- [0761] 단량체 조성물은, 제3 실시형태에 따른 단량체 조성물이며, 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체의 원료 성분을 포함하는 조성물이다.
- [0762] 중합성 조성물(M32)의 총질량에 대한 단량체 조성물의 농도는, 60질량% 이상 100질량% 미만으로 할 수 있다.
- [0763] (라디칼 중합 개시제)
- [0764] 라디칼 중합 개시제의 양태는, <3-1. 중합성 조성물(M31)>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0765] (바이닐 단량체)
- [0766] 중합성 조성물(M32)가 바이닐 단량체를 포함하는 경우, 바이닐 단량체로서는, <2-1. 메타크릴계 중합체>의 기재와 마찬가지로의 바이닐 단량체를 이용할 수 있다. 중합성 조성물(M32)이, 바이닐 단량체로서 아크릴산 에스터 또는 스타이렌을 포함하는 것에 의해, 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물의 열안정성이 향상된다. 또한 바이닐 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.
- [0767] 바이닐 단량체는, 단량체 조성물 중에 바이닐 단량체가 포함되어 있는 경우는 이것을 그대로 사용해도 되고, 필요에 따라서 새롭게 바이닐 단량체를 추가해도 된다. 중합성 조성물(M32)의 총질량에 대한 바이닐 단량체의 농도는, 0질량% 초과 40질량% 미만으로 할 수 있다.
- [0768] (성분 C)
- [0769] 성분 C의 양태는, <1-7. 성분 C>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0770] 한편, 성분 C는 1종류여도 2종류 이상이어도 된다.
- [0771] <3-3. 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정>
- [0772] 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정의 양태는, 제1 실시형태의 <3-3. 중합성 조성물의 라디칼 중합 공정>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0773] [4. 수지 성형체]
- [0774] 제3 실시형태에 따른 수지 성형체는, 제3 실시형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물을 포함한다. 수지 성형체의 양태는, 제1 실시형태의 [4. 수지 성형체]의 기재와 마찬가지로이다.
- [0775] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예 중의 「%」 및 「ppm」은 언급이 없는 한 「질량%」 및 「질량ppm」을 의미한다. 또한, 「부」는 「질량부」를 나타낸다. 또한, 성분 B1~B3을 「성분 B」라고 총칭하고, XB1, XB2 및 XB3을 「XB」라고 총

칭하는 경우도 있다.

[0776] 《제1 실시형태에 대한 시험》

[0777] [화합물의 명칭]

[0778] 실시예 및 비교예에서 사용한 화합물의 명칭은, 이하와 같다.

[0779] · 아이소발레르산 메틸(도쿄 화성공업(주)제)

[0780] · 아이소뷰티르산 아이소뷰틸(도쿄 화성공업(주)제)

[0781] · 아이소뷰티르산 아이소아밀(도쿄 화성공업(주)제)

[0782] [단량체 조성물의 분석]

[0783] 실시예 및 비교예에 있어서 제조한 단량체 조성물의 구성 성분의 함유량은, 각 원료의 첨가량으로부터 산출했다. 또한, 후술하는 품질 안정성 평가에 있어서의, 보관 후의 단량체 조성물의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸은, GC-MS를 이용하여 절대 검량선법에 의해 정량했다. GC-MS의 측정 조건을 이하에 나타낸다.

[0784] <GC-MS 측정 조건>

[0785] 장치: GC-MS 측정 장치(제품명: QP-2010SE, 시마즈 제작소제)

[0786] 캐리어 가스: 헬륨

[0787] 이온화법: EI(전자 이온화, Electron Ionization) 법

[0788] 칼럼: DB-WAX 60m×320 μm×1.0 μm(아질런트사제)

[0789] 승온 조건: 35℃에서 10분 유지, 35℃부터 150℃까지 5℃/분으로 승온, 150℃에서 17분 유지, 150℃부터 220℃로 5℃/분으로 승온, 220℃에서 6분 유지.

[0790] 주입구 온도: 210℃

[0791] 인터페이스 온도: 250℃

[0792] 이온원 온도: 250℃

[0793] 주입 모드: 스플릿

[0794] 스플릿비: 50:1

[0795] 유량: 0.97mL/min

[0796] 전체 유량: 52.5mL/분

[0797] 퍼지 유량: 3.0mL/분

[0798] 제어 모드: 선속도 일정

[0799] 압력: 26.1KPa

[0800] 평균 선속도: 25.0cm/sec

[0801] 주입량: 1 μL

[0802] 측정 모드: 스캔 모드 m/z 검출 범위: 10~300

[0803] 검출 시간: 70분

[0804] [단량체 조성물의 품질 안정성 평가]

[0805] 실시예 및 비교예에 있어서 제조한 단량체 조성물의 보관 중의 품질 안정성은, 단량체 조성물을 25℃에서 14일간 보관했을 때의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량에 의해 평가했다.

[0806] [메타크릴계 수지 조성물의 분석]

[0807] 실시예 및 비교예에 있어서 제조한 메타크릴계 수지 조성물의 구성 성분의 농도는, 하기와 같이 산출했다. 언어

진 메타크릴계 수지 조성물을 세세하게 파쇄하고, 파쇄한 메타크릴계 수지 조성물 0.2g을 10mL의 아세톤에 용해시켰다. 그 다음에, 얻어진 용액에 내부 표준액을 홀 피펫으로 1mL 첨가했다. 내부 표준액으로는 0.1체적% 살리실산 메틸/아세톤 용액을 이용했다. 대상의 표준 시약을 아세톤으로 희석함으로써 농도가 상이한 3종류의 검액을 조제하고, 내부 표준액을 첨가하고 GC-MS 측정에 의해 3점 검량선을 작성했다. 이것을 이용하여, 메타크릴계 수지 조성물 중의 각 성분의 농도를 정량했다. GC-MS의 측정 조건을 이하에 나타낸다.

- [0808] <GC-MS 측정 조건>
- [0809] 장치: GC HP6890/MS HP5973(아질런트사제)
- [0810] 이온화법: EI(전자 이온화, Electron Ionization)법
- [0811] 칼럼: DB-WAX 60m×250 μm×0.5 μm(아질런트사제)
- [0812] 승온 조건: 70℃(5min)→200℃(5min) Rate=10℃/min
- [0813] 주입구 온도: 220℃
- [0814] AUX 온도: 230℃
- [0815] 이온원 온도: 230℃
- [0816] 스플릿비: 10:1
- [0817] 유량: 2.0mL/min
- [0818] 평균 선속도: 37cm/sec
- [0819] 주입량: 1 μL
- [0820] 측정 모드: SIM
- [0821] [메타크릴계 수지 조성물의 내열성 평가]
- [0822] 실시예 및 비교예에 있어서 제조한 메타크릴계 수지 조성물의 내열성의 지표로서, 하중 굴곡 온도(이하, 「HDT」라고도 기재한다.)를 이용했다. HDT는, 메타크릴계 수지 조성물의 시험편(길이 120mm×폭 12.7mm×두께 3mm)에 대해, JIS K 7191에 준거하여 측정했다.
- [0823] [HAZE의 측정]
- [0824] 메타크릴계 수지 조성물의 HAZE는, 헤이즈 미터(닛폰 덴쇼쿠 공업사제, 기종명: NDH4000)를 이용하여, JIS K 7136에 준거하여 측정했다. 한편 측정에는, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정방형상, 두께 3mm)을 이용했다.
- [0825] [황색도(YI)의 측정]
- [0826] 메타크릴계 수지 조성물의 황색도(YI)는, 분광식 색차계(닛폰 덴쇼쿠 공업(주)제, 기종명: SE-7700)를 이용하여, ASTM D1925에 준거하여 측정했다. 한편 측정에는, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정방형상, 두께 3mm)을 이용했다.
- [0827] [메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 평가]
- [0828] 실시예 및 비교예에 있어서 제조한 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성의 지표로서, 광폭로 시험 전후의 전광선 투과율의 변화(ΔTt)를 이용했다.
- [0829] <광안정성 시험>
- [0830] 광안정성 시험은, 메탈 할라이드 램프(다이플라·윈테스(주)제, 형식: MW-60W) 및 광 컷 필터(다이플라·윈테스(주)제, 형식: KF-1)를 구비한 메탈 웨더 초축진 광안정성 시험기(다이플라·윈테스(주)제, 기종명: DW-R8PL-A)를 이용하여 행했다. 구체적으로는, 메탈 웨더 초축진 광안정성 시험기의 평가실 내에, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정방형상, 두께 3mm)을 설치하고, 메탈 할라이드 램프로부터 시험편에 광을 300시간 조사했다. UV의 조사 강도는, 자외선 조도계(우시오 전기(주)제, 기종명: UVP-365-03)로 측정한 파장 300~400nm에 있어서의 조사 강도가, 130mW/cm²가 되도록 보정했다. 시험편에는, 메탈 할라이드 램프에 의한 가시광 및 UV가 조사된다. 메탈 웨더 초축진 광안정성 시험기의 평가실 내는, 온도 63℃ 습도

50RH%의 환경하가 되도록 설정했다.

[0831] <전광선 투과율(Tt)의 측정>

[0832] 메타크릴계 수지 조성물의 전광선 투과율(Tt)은, 헤이즈 미터(닛폰 덴쇼쿠 공업사제, 기종명: NDH4000)를 이용하여, JIS K 7361-1에 준거하여 측정했다. 한편 측정에는, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정방형상, 두께 3mm)을 이용했다. 광안정성 시험 전의 시험편 1점과, 광폭로 시험 후의 시험편 1점에 대해, 각각 1회씩 측정을 행하고, 광안정성 시험 전후의 측정치의 변화를 전광선 투과율의 변화(ΔTt)로 했다.

[0833] [실시에 A1-1]

[0834] 성분 A1로서 아이소부티르산 아이소부틸을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 39.96g에 성분 A1의 0.0400g을 첨가하여 MMA 용액(A-1액)을 조제했다. 상기 A-1액에 있어서의 성분 A1의 농도를 표 1에 나타낸다.

[0835] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 19.80g에 A-1액 0.2000g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.

[0836] 얻어진 단량체 조성물을, 25℃에서 14일간 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.

[0837] [실시에 A1-2]

[0838] 실시에 A1-1과 마찬가지로 방법으로 A-1액을 조제했다.

[0839] 그 다음에, 시약인 MMA 및 A-1액의 양을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 A1-1과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.

[0840] 얻어진 단량체 조성물을, 실시에 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.

[0841] [실시에 A1-3]

[0842] 성분 A1로서 아이소부티르산 아이소부틸을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 39.96g에 성분 A1의 0.0400g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.

[0843] 얻어진 단량체 조성물을, 실시에 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.

[0844] [실시에 A1-4]

[0845] 시약인 MMA 및 성분 A1의 양을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 A1-3과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.

[0846] 얻어진 단량체 조성물을, 실시에 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.

[0847] [실시에 A1-5, A1-6]

[0848] 성분 A1로서 표 1에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A1의 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 A1-1과 마찬가지로 하여 A-1액을 조제했다.

[0849] 그 다음에, 시약인 MMA 및 A-1액의 양을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 A1-1과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.

[0850] 얻어진 단량체 조성물을, 실시에 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.

[0851] [실시에 A1-7, A1-8]

[0852] 성분 A1로서 표 2에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A1의 양을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시에 A1-3과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의

각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.

- [0853] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.
- [0854] [실시예 A1-9]
- [0855] 성분 A1로서 아이소뷰티르산 아이소뷰틸을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 10.00g에 성분 A1의 0.0210g을 첨가하여 MMA 용액(A-1액)을 조제했다. 상기 A-1액에 있어서의 성분 A1의 농도를 표 1에 나타낸다.
- [0856] 성분 B로서 2,4-다이메틸-6-t-뷰틸페놀을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 10.00g에 성분 B의 0.0228g을 첨가하여, MMA 용액(B-1액)을 조제했다. 상기 B-1액에 있어서의 성분 B의 농도를 표 1에 나타낸다.
- [0857] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.02g에 A-1액 0.2019g 및 B-1액 0.1993g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.
- [0858] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.
- [0859] [실시예 A1-10]
- [0860] 성분 A로서 표 1에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A1의 양을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 A1-9와 마찬가지로 하여 A-1액을 조제했다.
- [0861] 실시예 A1-9와 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [0862] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 A1-9와 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.
- [0863] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.
- [0864] [비교예 A1-1]
- [0865] 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.00g을, 단량체 조성물로 하여, 실시예 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.
- [0866] [비교예 A1-2]
- [0867] 성분 A1로서 아이소뷰티르산 메틸을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 10.08g에 성분 A1의 0.0293g을 첨가하여 MMA 용액(A-1액)을 조제했다. 상기 A-1액에 있어서의 성분 A1의 농도를 표 1에 나타낸다.
- [0868] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.06g에 A-1액 0.2123g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.
- [0869] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.
- [0870] [비교예 A1-3]
- [0871] 실시예 A1-13과 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [0872] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.03g에 B-1액 0.2213g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 2에 나타낸다.
- [0873] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 A1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.

표 1

	A-1액				B-1액			
	시약인 MMA 첨가량 [g]	성분A1			시약인 MMA 첨가량 [g]	성분B		
		화합물명	첨가량 [g]	농도 [질량 ppm]		화합물명	첨가량 [g]	농도 [질량 ppm]
실시예A1-1	39.96	아이소부티르산 아이소부틸	0.0400	1000	—	—	—	—
실시예A1-2	39.96	아이소부티르산 아이소부틸	0.0400	1000	—	—	—	—
실시예A1-3	—	—	—	—	—	—	—	—
실시예A1-4	—	—	—	—	—	—	—	—
실시예A1-5	39.96	아이소부티르산 아이소아릴	0.0400	1000	—	—	—	—
실시예A1-6	39.96	아이소부티르산 아이소아릴	0.0400	1000	—	—	—	—
실시예A1-7	—	—	—	—	—	—	—	—
실시예A1-8	—	—	—	—	—	—	—	—
실시예A1-9	10.00	아이소부티르산 아이소부틸	0.0210	2096	10.00	2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀	0.0228	2274
실시예A1-10	10.18	아이소부티르산 아이소아릴	0.0227	2226	10.00	2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀	0.0228	2274
비교예A1-1	—	—	—	—	—	—	—	—
비교예A1-2	10.08	아이소부티르산 메틸	0.0293	2898	—	—	—	—
비교예A1-3	—	—	—	—	10.00	2,4-다이메틸-6-t-부틸페놀	0.0228	2274

[0874]

표 2

	첨가량 [g]					단량체 조성물					MMA 이량체 생성량 [ppm]	피루브산 메틸 생성량 [ppm]	
	시약인 MMA	A-1액	B-1액	C-1액	성분A1	성분A1		성분B		XB/XA1 [질량 ppm]			
						농도XA1 [질량 ppm]	화합물명	농도XB [질량 ppm]	화합물명				
실시예A1-1	19.80	0.2000				99.98	이소부틸로산 이소아밀	10			8	3	
실시예A1-2	18.00	2.0000				99.97	이소부틸로산 이소아밀	100			8	1	
실시예A1-3	39.96				0.0400	99.88	이소부틸로산 이소아밀	1000			10	4	
실시예A1-4	19.80				0.2000	98.98	이소부틸로산 이소아밀	10000			4	6	
실시예A1-5	19.80	0.2000				99.98	이소부틸로산 이소아밀	10			7	9	
실시예A1-6	18.00	2.0000				99.97	이소부틸로산 이소아밀	100			10	8	
실시예A1-7	39.96				0.0400	99.88	이소부틸로산 이소아밀	1000			19	15	
실시예A1-8	19.80				0.2000	98.98	이소부틸로산 이소아밀	10000			13	3	
실시예A1-9	40.02	0.2019	0.1993			99.97	이소부틸로산 이소아밀	10	2,4-다이메틸-6- t-부틸페놀	11	1.071	13	6
실시예A1-10	40.13	0.2061	0.2052			99.97	이소부틸로산 이소아밀	11	2,4-다이메틸-6- t-부틸페놀	12	1.017	14	7
비교예A1-1	40.00			0.2123		99.98						26	19
비교예A1-2	40.06	0.2123				99.97	이소부틸로산 메틸	15				0	32
비교예A1-3	40.03		0.2213			99.97			2,4-다이메틸-6- t-부틸페놀	13		29	2

[0875]

[0876]

표 2에 나타내는 바와 같이, 단량체 조성물이 규정의 성분 A1을 포함하는 실시예 A1-1~A1-15는, 보관 후의 단량체 조성물에 있어서 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 양쪽의 생성이 억제되고 있어, 보관 중의 품질 안정성이 높다고 말할 수 있다.

[0877]

[실시예 A2-1]

[0878]

냉각관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응기(중합솥)에 MMA 100부를 공급하고, 교반하면서 질소 가스로 버블링한 후, 가열을 개시했다. 반응기 내온이 80℃가 된 시점에서, 라디칼 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸 발레로나이트릴)을 0.12부 첨가하고, 추가로 반응기 내온이 100℃가 될 때까지 가열한 후, 9분간 유지했다. 그 다음에, 반응기 내온이 실온이 될 때까지 냉각하여 시럽을 얻었다. 시럽의 총질량에 대해, 시럽 중의 중합체의 농도는 20질량%였다.

[0879]

성분 A1로서 아이소발레르산 메틸을 이용하여 얻어진 시럽 100부에 대해서, 성분 A1의 0.01부, 라디칼 중합 개시제로서 t-헥실피옥시피발레이트 0.3부를 첨가하여, 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A1의 농도를 표 3에 나타낸다.

[0880]

얻어진 중합성 조성물을, 대향하는 2매의 SUS판 사이의 SUS판 단부에 연결 수지제 개스킷을 배치하여 마련된, 공극 간격 4.1mm의 공간에 흘려 넣고, 80℃에서 45분, 그 다음에 130℃에서 30분 가열하여 경화시켜, 메타크릴 계 수지 조성물을 얻었다.

- [0881] 그 다음에, 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 SUS판재로 냉각한 후에, SUS판을 제거하여, 두께 3mm의 판상의 수지 성형체를 얻었다. 상기 수지 성형체는 메타크릴계 수지 조성물만으로 이루어지는 성형체이며, 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체의 어느 것에도 해당된다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 3에 나타낸다. 한편, 표 3 중, 「-」는 성분 A를 첨가하지 않았던 것을 의미한다.
- [0882] [실시에 A2-2~A2-3]
- [0883] 성분 A1의 첨가량을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 A2-1과 마찬가지로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A의 농도를 표 3에 나타낸다.
- [0884] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여 실시예 A2-1과 마찬가지로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0885] [실시에 A2-4~A2-11]
- [0886] 성분 A1로서 표 1에 나타내는 화합물을 이용하고, 성분 A1의 첨가량을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 A2-1과 마찬가지로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A1의 농도를 표 3에 나타낸다.
- [0887] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 A2-1과 마찬가지로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0888] [비교예 A2-1]
- [0889] 성분 A1을 이용하지 않았던 것 이외에는, 실시예 A2-1과 마찬가지로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA의 농도를 표 3에 나타낸다.
- [0890] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 A2-1과 마찬가지로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	성분A	중합성 조성물					메타크릴계 수지 조성물(수지 성형체)					광안정성 평가 결과 ΔTt [%]	
		첨가량 [부/시럽 100부]		MMA 농도 [질량%]	성분A1 농도 [질량 ppm]	MMA 농도 [질량%]	성분A1 농도 [질량ppm]	전광선 투과율 Tt[%]	HAZE [%]	YI (판 두께 3mm두께)	HDT [°C]		
		성분A1	중합 개시제										
	화합물명												
실시예A2-1	아이소프로펜일 메틸	0.01	0.3	99.57	100	98.35	99	92.42	0.30	0.28	103.60	-1.03	
실시예A2-2	아이소프로펜일 메틸	0.1	0.3	99.48	996	98.47	998	92.46	0.13	0.23	103.25	-0.88	
실시예A2-3	아이소프로펜일 메틸	1	0.3	98.60	9872	97.78	9951	92.54	0.06	0.22	100.90	-0.64	
실시예A2-4	아이소프로펜일 메틸	0.001	0.3	99.58	10	98.35	10	92.62	0.07	0.19	103.20	-1.12	
실시예A2-5	아이소프로펜일 메틸	0.01	0.3	99.57	100	98.54	92	92.50	0.11	0.21	103.15	-1.03	
실시예A2-6	아이소프로펜일 메틸	0.1	0.3	99.48	996	98.38	1001	92.52	0.06	0.22	103.10	-0.99	
실시예A2-7	아이소프로펜일 메틸	1	0.3	98.60	9872	97.86	10159	92.55	0.15	0.18	101.35	-0.59	
실시예A2-8	아이소프로펜일 메틸	0.001	0.3	99.58	10	98.70	12	92.35	0.10	0.27	103.60	-0.87	
실시예A2-9	아이소프로펜일 메틸	0.01	0.3	99.57	100	98.56	104	92.46	0.07	0.30	103.65	-1.00	
실시예A2-10	아이소프로펜일 메틸	0.1	0.3	99.48	996	98.47	1048	92.53	0.06	0.23	103.70	-1.04	
실시예A2-11	아이소프로펜일 메틸	1	0.3	98.60	9872	97.72	10388	92.49	0.05	0.23	101.40	-0.62	
비교예A2-1	—	—	0.3	99.58	—	98.44	—	92.81	0.19	0.04	103.70	-1.84	

[0891]

[0892]

표 3에 나타내는 바와 같이, 실시예 A2-1~A2-11에 있어서 제조된, 특정량의 성분 A1을 함유하는 메타크릴계 수지 조성물은, 투명성 및 내열성을 유지하면서, 비교예 A2-1에 대해서 우수한 광안정성을 나타냈다. ΔTt 의 값으로부터, 전광선 투과율의 광안정성이 우수함이 나타났다. 또한 메타크릴계 수지 조성물은, 실시예 A1-1~A1-10에 있어서 얻어진 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 중합하여 제조할 수도 있다.

[0893]

《제2 실시형태에 대한 시험》

[0894]

[화합물의 명칭]

[0895]

실시예 및 비교예에서 사용한 화합물의 명칭은, 이하와 같다.

[0896]

· 크로톤산 메틸(도쿄 화성공업(주)제)

[0897]

· 아이소프로펜일 메틸 케톤(도쿄 화성공업(주)제)

[0898]

· 3,3-다이메틸아크릴산 메틸(도쿄 화성공업(주)제)

[0899]

· 메타크릴아마이드(도쿄 화성공업(주)제)

[0900]

단량체 조성물의 분석, 단량체 조성물의 품질 안정성 평가, 메타크릴계 수지 조성물의 분석, 메타크릴계 수지 조성물의 내열성 평가, HAZE의 측정, 및 황색도(YI)의 측정, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성 평가, 광안정

성 시험, 전광선 투과율(Tt)의 측정의 방법에 대해서는, 제1 실시형태에 대한 시험과 마찬가지로이다.

- [0901] [실시에 B1-1]
- [0902] 성분 A2로서 크로톤산 메틸을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 39.96g에 성분 A2의 0.0400g을 첨가하여 MMA 용액(A-1액)을 조제했다. 상기 A-1액에 있어서의 성분 A2의 농도를 표 4에 나타낸다.
- [0903] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 19.80g에 A-1액 0.2000g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0904] 얻어진 단량체 조성물을, 25℃에서 14일간 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0905] [실시에 B1-2]
- [0906] 실시예 B1-1과 마찬가지로의 방법으로 A-1액을 조제했다.
- [0907] 그 다음에, 시약인 MMA 및 A-1액의 양을 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-1과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0908] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0909] [실시에 B1-3]
- [0910] 성분 A2로서 크로톤산 메틸을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 39.96g에 성분 A2의 0.0400g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0911] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0912] [실시에 B1-4]
- [0913] 시약인 MMA 및 성분 A2의 양을 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-3과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0914] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0915] [실시에 B1-5, B1-6, B1-9, B1-10, B1-13]
- [0916] 성분 A2로서 표 4에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A2의 양을 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-1과 마찬가지로 하여 A-1액을 조제했다.
- [0917] 그 다음에, 시약인 MMA 및 A-1액의 양을 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-1과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0918] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0919] [실시에 B1-7, B1-8, B1-11, B1-12]
- [0920] 성분 A2로서 표 5에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A2의 양을 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-3과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0921] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 2에 나타낸다.
- [0922] [실시에 B1-14]
- [0923] 성분 A2로서 크로톤산 메틸을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 10.02g에 성분 A2의 0.0207g을 첨가하여 MMA 용액(A-1액)을 조제했다. 상기 A-1액에 있어서의 성분 A2의 농도를 표 4에 나타낸다.
- [0924] 성분 B로서 2,4-다이메틸-6-t-뷰틸페놀을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 10.00g에 성분 B의 0.0228g

을 첨가하여, MMA 용액(B-1액)을 조제했다. 상기 B-1액에 있어서의 성분 B의 농도를 표 4에 나타낸다.

- [0925] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 20.00g에 A-1액 0.1050g 및 B-1액 0.1031g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0926] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0927] [실시예 B1-15~B1-16]
- [0928] 성분 A2로서 표 4에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A2의 양을 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-14과 마찬가지로 하여 A-1액을 조제했다.
- [0929] 그 다음에, 시약인 MMA 및 성분 B의 양을 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-14와 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [0930] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B1-14과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0931] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0932] [비교예 B1-1]
- [0933] 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.00g을, 단량체 조성물로 하고, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.
- [0934] [비교예 B1-2]
- [0935] 실시예 B1-14와 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [0936] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.03g에 B-1액 0.2213g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 5에 나타낸다.
- [0937] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 B1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 5에 나타낸다.

표 4

	A-1액				B-1액			
	시약인 MMA 첨가량 [g]	성분A2			시약인 MMA 첨가량 [g]	성분B		
		화합물명	첨가량 [g]	농도 [질량ppm]		화합물명	첨가량 [g]	농도 [질량ppm]
실시예B1-1	39.96	크로톤산 메틸	0.0400	1000	—	—	—	
실시예B1-2	39.96	크로톤산 메틸	0.0400	1000	—	—	—	
실시예B1-3	—	—	—	—	—	—	—	
실시예B1-4	—	—	—	—	—	—	—	
실시예B1-5	39.96	아이소프로펜일 메틸 케톤	0.0400	1000	—	—	—	
실시예B1-6	39.96	아이소프로펜일 메틸 케톤	0.0400	1000	—	—	—	
실시예B1-7	—	—	—	—	—	—	—	
실시예B1-8	—	—	—	—	—	—	—	
실시예B1-9	39.96	3, 3-다이메틸아크릴산 메틸	0.0400	1000	—	—	—	
실시예B1-10	39.96	3, 3-다이메틸아크릴산 메틸	0.0400	1000	—	—	—	
실시예B1-11	—	—	—	—	—	—	—	
실시예B1-12	—	—	—	—	—	—	—	
실시예B1-13	10.02	아이소프로펜일 메틸 케톤	0.0243	2419	—	—	—	
실시예B1-14	10.02	크로톤산 메틸	0.0207	2063	10.00	2, 4-다이메틸-6-t-부틸페놀	0.0228	
실시예B1-15	10.02	아이소프로펜일 메틸 케톤	0.0243	2419	10.00	2, 4-다이메틸-6-t-부틸페놀	0.0228	
실시예B1-16	10.01	3, 3-다이메틸아크릴산 메틸	0.0201	2003	10.00	2, 4-다이메틸-6-t-부틸페놀	0.0228	
비교예B1-1	—	—	—	—	—	—	—	
비교예B1-2	—	—	—	—	10.00	2, 4-다이메틸-6-t-부틸페놀	0.0228	

[0938]

표 5

	첨가량 [g]				단량체 조성물						MMA 이량체 생성량 [ppm]	피루브산 메틸 생성량 [ppm]	
	시약인 MMA	A-1액	B-1액	C-1액	성분A2	성분A2		성분B		XB/XA2			
						MMA 농도X2 [질량%]	화합물명	농도X2 [질량 ppm]	화합물명				농도X2 [질량 ppm]
실시예B1-1	19.80	0.2000	—	—	—	99.98	크로톤산 메틸	10	—	—	14	8	
실시예B1-2	18.00	2.0000	—	—	—	99.97	크로톤산 메틸	100	—	—	21	11	
실시예B1-3	39.96	—	—	—	0.0400	99.88	크로톤산 메틸	1000	—	—	20	15	
실시예B1-4	19.8	—	—	—	0.2	98.98	크로톤산 메틸	10000	—	—	20	19	
실시예B1-5	19.80	0.2000	—	—	—	99.98	아이소프로판일 메틸 케톤	10	—	—	19	11	
실시예B1-6	18.00	2.0000	—	—	—	99.97	아이소프로판일 메틸 케톤	100	—	—	10	10	
실시예B1-7	39.96	—	—	—	0.0400	98.88	아이소프로판일 메틸 케톤	1000	—	—	18	5	
실시예B1-8	19.80	—	—	—	0.2000	98.98	아이소프로판일 메틸 케톤	10000	—	—	14	5	
실시예B1-9	19.80	0.2000	—	—	—	99.98	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	10	—	—	21	16	
실시예B1-10	18.00	2.0000	—	—	—	99.97	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	100	—	—	19	17	
실시예B1-11	39.96	—	—	—	0.0400	98.88	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	1000	—	—	11	20	
실시예B1-12	19.80	—	—	—	0.2000	98.98	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	10000	—	—	15	79	
실시예B1-13	40.01	0.2027	—	—	—	99.97	아이소프로판일 메틸 케톤	12	—	—	14	8	
실시예B1-14	20.00	0.1050	0.1031	—	—	99.97	크로톤산 메틸	11	2,4-다이메틸-6- t-부틸페놀	12	1.083	20	2
실시예B1-15	20.00	0.1058	0.1001	—	—	99.97	아이소프로판일 메틸 케톤	13	2,4-다이메틸-6- t-부틸페놀	11	0.889	22	4
실시예B1-16	20.05	0.1023	0.1014	—	—	99.97	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	10	2,4-다이메틸-6- t-부틸페놀	11	1.125	14	5
비교예B1-1	40.00	—	—	—	—	99.98	—	—	—	—	—	26	19
비교예B1-2	40.03	—	0.2213	—	—	99.97	—	—	—	13	—	29	2

[0939]

[0940]

표 5에 나타내는 바와 같이, 단량체 조성물이 규정의 성분 A2를 포함하는 실시예 B1-1~B1-16은, 보관 후의 단량체 조성물에 있어서 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 양쪽의 생성이 억제되고 있어, 보관 중의 품질 안정성이 높다고 말할 수 있다.

[0941]

[실시예 B2-1]

[0942]

냉각관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응기(중합솥)에 MMA 100부를 공급하고, 교반하면서 질소 가스로 버블링한 후, 가열을 개시했다. 반응기 내온이 80℃가 된 시점에서, 라디칼 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸 발레로나이트릴)을 0.12부 첨가하고, 추가로 반응기 내온이 100℃가 될 때까지 가열한 후, 9분간 유지했다. 그 다음에, 반응기 내온이 실온이 될 때까지 냉각하여 시럽을 얻었다. 시럽의 총질량에 대해, 시럽 중의 중합체의 농도는 20질량%였다.

[0943]

성분 A2로서 크로톤산 메틸을 이용하여 얻어진 시럽 100부에 대해서, 성분 A2의 0.001부, 라디칼 중합 개시제로서 t-헥실퍼옥시피발레이트 0.3부를 첨가하여, 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A2의 농도를 표 6에 나타낸다.

[0944]

얻어진 중합성 조성물을, 대향하는 2매의 SUS판 사이의 SUS판 단부에 연결 수지계 개스킷을 배치하여 마련된, 공극 간격 4.1mm의 공간에 흘러 넣고, 80℃에서 45분, 그 다음에 130℃에서 30분 가열하여 경화시켜, 메타크릴계 수지 조성물을 얻었다.

- [0945] 그 다음에, 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 SUS판재로 냉각한 후에, SUS판을 제거하여, 두께 3mm의 판상의 수지 성형체를 얻었다. 상기 수지 성형체는 메타크릴계 수지 조성물만으로 이루어지는 성형체이며, 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체의 어느 것에도 해당된다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 6에 나타낸다. 한편, 표 6 중, 「-」는 성분 A2를 첨가하지 않았던 것을 의미한다.
- [0946] [실시예 B2-2~B2-4]
- [0947] 성분 A2의 첨가량을 표 6에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B2-1과 마찬가지로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A2의 농도를 표 6에 나타낸다.
- [0948] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 B2-1과 마찬가지로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 6에 나타낸다.
- [0949] [실시예 B2-5~B2-13]
- [0950] 성분 A2로서 표 6에 나타내는 화합물을 이용하고, 성분 A2의 첨가량을 표 6에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 B2-1과 마찬가지로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A2의 농도를 표 6에 나타낸다.
- [0951] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 B2-1과 마찬가지로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 6에 나타낸다.
- [0952] [비교예 B2-1]
- [0953] 성분 A2를 이용하지 않았던 것 이외에는, 실시예 B2-1과 마찬가지로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA의 농도를 표 6에 나타낸다.
- [0954] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 B2-1과 마찬가지로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

	성분A	중합성 조성물				메타크릴계 수지 조성물(수지 성형체)					광안정성 평가 결과	
		경량 [부/시립100부]	성분A2	MMA 농도 [질량%]	성분A2 농도 [질량ppm]	진광선 투과율 Tt[%]	HAZE [%]	YI (판 두께 3mm두께)	HDT [°C]	ΔTt [%]		
	화합물명											
실시에B2-1	크로톤산 메틸	0.001	0.3	99.58	10	98.09	10	92.80	0.06	0.39	102.05	-1.02
실시에B2-2	크로톤산 메틸	0.01	0.3	99.57	100	98.26	100	92.40	0.04	0.25	102.80	-1.15
실시에B2-3	크로톤산 메틸	0.1	0.3	99.48	996	98.30	1030	92.50	0.16	0.31	103.10	-1.05
실시에B2-4	크로톤산 메틸	1	0.3	98.60	9872	97.67	9700	92.34	0.04	0.20	99.95	-1.23
실시에B2-5	아이소프로필 메틸 케톤	0.001	0.3	99.58	10	98.34	1	92.51	0.04	0.31	102.85	-1.12
실시에B2-6	아이소프로필 메틸 케톤	0.01	0.3	99.57	100	98.37	4	92.30	0.05	0.23	102.45	-1.03
실시에B2-7	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	0.001	0.3	99.58	10	98.21	10	92.49	0.04	0.29	101.60	-1.22
실시에B2-8	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	0.01	0.3	99.57	100	98.19	100	92.34	0.07	0.24	102.10	-1.18
실시에B2-9	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	0.1	0.3	99.48	996	98.30	980	92.48	0.07	0.33	102.90	-1.27
실시에B2-10	3,3-다이메틸아크릴산 메틸	1	0.3	98.60	9872	97.80	10000	92.25	0.03	0.25	100.75	-0.99
실시에B2-11	메타크릴아마이드	0.001	0.3	99.58	10	98.49	2	92.37	0.03	0.26	103.45	-1.11
실시에B2-12	메타크릴아마이드	0.01	0.3	99.57	100	98.53	13	92.23	0.04	0.22	103.15	-1.07
실시에B2-13	메타크릴아마이드	0.1	0.3	99.48	996	98.34	150	92.56	0.04	0.34	102.50	-1.16
비교예B2-1	—	—	0.3	99.58	—	98.42	—	92.40	0.13	0.23	103.05	-1.37

[0955]

[0956]

표 6에 나타내는 바와 같이, 실시예 B2-1~B2-13에 있어서 제조된, 특정량의 성분 A2를 함유하는 메타크릴계 수지 조성물은, 투명성 및 내열성을 유지하면서, 비교예 B2-1에 대해서 우수한 광안정성을 나타냈다. 또한 메타크릴계 수지 조성물은, 실시예 B1-1~B1-21에 있어서 얻어진 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 중합하여 제조할 수도 있다.

[0957]

《제3 실시형태에 대한 시험》

[0958]

[화합물의 약호]

[0959]

실시에 및 비교예에서 사용한 화합물의 약호는, 이하와 같다.

[0960]

· Me₄Py: 2,3,5,6-테트라메틸피라진(도쿄 화성공업(주)제)

[0961]

· Me₃Py: 2,3,5-트라이메틸피라진(도쿄 화성공업(주)제)

[0962]

· IMeOPy: 2-아이소프로필-3-메톡시피라진(도쿄 화성공업(주)제)

[0963]

· Py: 피라진(도쿄 화성공업(주)제)

[0964]

· MeOPy: 2-메톡시피라진(도쿄 화성공업(주)제)

- [0965] · DMePy: 2,5-다이메틸피라진(도쿄 화성공업(주)제)
- [0966] · DBPL: 2,4-다이메틸-6-*t*-부틸페놀(도쿄 화성공업(주)제)
- [0967] · MePL: 4-메톡시페놀(후지필름 와코 준야쿠(주)제)
- [0968] · HQ: 하이드로퀴논(후지필름 와코 준야쿠(주)제)
- [0969] · PT: 페노싸이아진(도쿄 화성공업(주)제)
- [0970] · HTMPO: 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실(도쿄 화성공업(주)제)
- [0971] · DPA: N,N-다이페닐아민(도쿄 화성공업(주)제)
- [0972] · NDPA: N-나이트로소다이페닐아민(도쿄 화성공업(주)제)
- [0973] · Ph₃P: 트라이페닐 포스파이트(도쿄 화성공업(주)제)
- [0974] · MIB: 아이소부티르산 메틸(도쿄 화성공업(주)제)
- [0975] · MPr: 프로피온산 메틸(후지필름 와코 준야쿠(주)제)
- [0976] · MA: 아크릴산 메틸(도쿄 화성공업(주)제)
- [0977] · EMA: 메타크릴산 에틸(도쿄 화성공업(주)제)
- [0978] 단량체 조성물의 분석, 단량체 조성물의 품질 안정성 평가, 및 메타크릴계 수지 조성물의 분석의 방법은, 제1 실시형태에 대한 시험과 마찬가지로이다.
- [0979] [메타크릴계 수지 조성물의 장기 열안정성 평가]
- [0980] 실시예 및 비교예에 있어서 제조한 메타크릴계 수지 조성물의 장기 열안정성의 지표로서, 장기 열안정 시험 전후의 전광선 투과율의 변화(ΔT_t) 및 황색도의 변화(ΔYI)를 이용했다. 장기 열안정 시험에는, 각 실시예 및 비교예에서 제작한 판상의 수지 성형체로부터 절출한, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편을 이용했다.
- [0981] <장기 열안정 시험>
- [0982] 장기 열안정 시험은, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편(세로 50mm×가로 100mm의 장방형상, 두께 3mm)을 기어 오븐 내에 설치하고, 100℃, 504시간의 조건에서 가열 처리하는 것에 의해 실시했다.
- [0983] <전광선 투과율(T_t)의 측정>
- [0984] 메타크릴계 수지 조성물의 전광선 투과율(T_t)은, 헤이즈 미터(닛폰 덴쇼쿠 공업사제, 기종명: NDH4000)를 이용하여, JIS K 7361-1에 준거하여 측정했다. 한편 측정에는, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편(세로 50mm×가로 100mm의 정방형상, 두께 3mm)을 이용했다. 장기 열안정성 시험전의 시험편 1점과, 시험 후의 시험편 1점에 대해, 각각 1회씩 측정을 행하고, 장기 열안정성 시험 전후의 측정치의 변화를 전광선 투과율의 변화(ΔT_t)로 했다.
- [0985] <황색도(YI)의 측정>
- [0986] 메타크릴계 수지 조성물의 황색도(YI)는, 분광식 색차계(닛폰 덴쇼쿠 공업(주)제, 기종명: SE-7700)를 이용하여, ASTM D1925에 준거하여 측정했다. 한편 측정에는, 메타크릴계 수지 조성물로 이루어지는 시험편(세로 50mm×가로 100mm의 정방형상, 두께 3mm)을 이용했다. 장기 열안정성 시험 전의 시험편 1점과, 시험 후의 시험편 1점에 대해, 각각 1회씩 측정을 행하고, 장기 열안정성 시험 전후의 측정치의 변화를 황색도의 변화(ΔYI)로 했다.
- [0987] [실시예 C1-1]
- [0988] 성분 A3으로서 2,3,5,6-테트라메틸피라진(Me₄Py)을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 10.02g에 성분 A3의 0.0214g을 첨가하여 MMA 용액(A-1액)을 조제했다. 상기 A-1액에 있어서의 성분 A3의 농도를 표 7에 나타낸다.
- [0989] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 20.0016g에 A-1액 0.1025g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 9에 나타낸다.

- [0990] 얻어진 단량체 조성물을, 25℃에서 14일간 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [0991] [실시예 C1-2]
- [0992] 성분 A3으로서 2,3,5,6-테트라메틸피라진(Me₄Py)을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 39.9600g에 성분 A3의 0.0400g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8에 나타낸다.
- [0993] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [0994] [실시예 C1-3]
- [0995] 시약인 MMA 및 성분 A3의 양을 표 8에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-2과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8에 나타낸다.
- [0996] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 상기 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [0997] [실시예 C1-4, C1-5, C1-6, C1-9]
- [0998] 성분 A3으로서 표 7에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A3의 양을 표 7에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-1과 마찬가지로 하여 A-1액을 조제했다.
- [0999] 그 다음에, 시약인 MMA 및 A-1액의 양을 표 8에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-1과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8에 나타낸다.
- [1000] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [1001] [실시예 C1-7, C1-8]
- [1002] 성분 A3으로서 표 8에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A3의 양을 표 8에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-2와 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8에 나타낸다.
- [1003] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [1004] [실시예 C1-10]
- [1005] 실시예 C1-1과 마찬가지로의 방법으로 A-1액을 조제했다.
- [1006] 성분 B3으로서 2,4-다이메틸-6-t-뷰틸페놀(DBPL)을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.0221g에 성분 B3의 0.0829g을 첨가하여, MMA 용액(B-1액)을 조제했다. 상기 B-1액에 있어서의 성분 B3의 농도를 표 7에 나타낸다.
- [1007] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 20.0861g에 A-1액 0.1017g 및 B-1액 0.1016g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8에 나타낸다.
- [1008] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [1009] [실시예 C1-11~C1-15]
- [1010] 성분 A3으로서 표 7에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A3의 양을 표 7에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-1과 마찬가지로 하여 A-1액을 조제했다.
- [1011] 실시예 C1-10과 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [1012] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 8에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8에 나타낸다.

타낸다.

- [1013] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [1014] [실시예 C1-16~C1-18]
- [1015] 실시예 C1-1과 마찬가지로의 방법으로 A-1액을 조제했다.
- [1016] 성분 B3으로서 표 7에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 B3의 양을 표 7에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 B-1액을 조제했다.
- [1017] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 8에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8에 나타낸다.
- [1018] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8에 나타낸다.
- [1019] [실시예 C1-19, C1-22]
- [1020] 실시예 C1-1과 마찬가지로의 방법으로 A-1액을 조제했다.
- [1021] 실시예 C1-10과 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [1022] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 8 및 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 8 및 표 10에 나타낸다.
- [1023] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 8 및 표 10에 나타낸다.
- [1024] [실시예 C1-20]
- [1025] 실시예 C1-10과 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [1026] 그 다음에, 성분 A3으로서 2,3,5,6-테트라메틸피라진(Me_4Py)을 이용하고, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 20.0176g에 성분 A3의 0.0210g, B-1액 0.1021g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 10에 나타낸다.
- [1027] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.
- [1028] [실시예 C1-21]
- [1029] 실시예 C1-10과 마찬가지로의 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [1030] 그 다음에, 시약인 MMA, 성분 A3 및 B-1액의 양을 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-20과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 10에 나타낸다.
- [1031] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.
- [1032] [실시예 C1-23, C1-24]
- [1033] 실시예 C1-1과 마찬가지로의 방법으로 A-1액을 조제했다.
- [1034] 시약인 MMA 및 성분 B3의 양을 표 9에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 B-1액을 조제했다.
- [1035] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 10에 나타낸다.

- [1036] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.
- [1037] [실시예 C1-25]
- [1038] 실시예 C1-1과 마찬가지로 방법으로 A-1액을 조제했다.
- [1039] 실시예 C1-10과 마찬가지로 방법으로 B-1액을 조제했다.
- [1040] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 20.0017g에 A-1액 0.0980g, B-1액 0.1014g, 순수 0.2940g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 10에 나타낸다.
- [1041] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.
- [1042] [실시예 C1-26~C1-29]
- [1043] 실시예 C1-1과 마찬가지로 방법으로 A-1액을 조제했다.
- [1044] 성분 B3으로서 표 9에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 B3의 양을 표 9에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 B-1액을 조제했다.
- [1045] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 10에 나타낸다.
- [1046] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.
- [1047] [실시예 C1-30~C1-36]
- [1048] 성분 A3으로서 표 9에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 A3의 양을 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-1과 마찬가지로 하여 A-1액을 조제했다.
- [1049] 성분 B3으로서 표 9에 나타내는 화합물을 이용하고, 시약인 MMA 및 성분 B3의 양을 표 9에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 B-1액을 조제했다.
- [1050] 그 다음에, 시약인 MMA, A-1액 및 B-1액의 양을 표 10에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 10에 나타낸다.
- [1051] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.
- [1052] [비교예 C1-1]
- [1053] 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.00g을, 단량체 조성물로 하여, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.
- [1054] [비교예 C1-2]
- [1055] 시약인 MMA 및 성분 B3의 양을 표 8에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C1-10과 마찬가지로 하여 B-1액을 조제했다.
- [1056] 그 다음에, 시약인 MMA(수분 농도 240ppm) 40.0273g에 B-1액 0.2213g을 첨가하여, 단량체 조성물을 조제했다. 상기 단량체 조성물에 있어서의 각 성분의 농도를 표 10에 나타낸다.
- [1057] 얻어진 단량체 조성물을, 실시예 C1-1과 마찬가지로 보관했다. 보관 후의 단량체 조성물에 있어서의 MMA 이량체 및 피루브산 메틸의 생성량을 표 10에 나타낸다.

표 7

	A-1액				B-1액			
	시약인 MMA 중량 [g]	화합물명	중량량 [g]	농도 [질량ppm]	시약인 MMA 중량 [g]	화합물명	중량량 [g]	농도 [질량ppm]
실시예C1-1	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	-	-	-	-
실시예C1-2	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예C1-3	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예C1-4	39.96	Me ₃ Py	0.0400	1000	-	-	-	-
실시예C1-5	10.01	Me ₃ Py	0.0224	2233	-	-	-	-
실시예C1-6	39.96	Me ₃ Py	0.0400	1000	-	-	-	-
실시예C1-7	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예C1-8	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예C1-9	10.03	ImeOPy	0.0210	2090	-	-	-	-
실시예C1-10	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-11	10.01	Py	0.0240	2392	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-12	10.01	Me ₃ Py	0.0224	2233	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-13	10.03	MeOPy	0.0205	2040	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-14	10.03	ImeOPy	0.0210	2090	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-15	10.01	DMePy	0.0210	2094	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-16	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	10.0051	MePL	0.0191	1905
실시예C1-17	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	10.0238	HQ	0.0233	2319
실시예C1-18	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	10.0204	PT	0.0238	2370
실시예C1-19	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	40.0221	DBPL	0.0829	2067

[1058]

표 8

	첨가량 [g]				단량체 조성물							MMA 이량체 생성량 [ppm]	피루브산 메틸 생성량 [ppm]
	시약인 MMA	A-1액	B-1액	성분A3 순수	성분A3		성분B3		XB3/ XA3				
					농도XA3 [질량%]	화합물명	농도XB3 [질량ppm]	화합물명					
실시예	C1-1	20.0016	0.1025	-	-	99.97	Me ₄ Py	11	-	-	-	18	4
	C1-2	39.9600	-	-	0.0400	99.88	Me ₄ Py	1000	-	-	-	24	8
	C1-3	19.8000	-	-	0.2000	98.98	Me ₄ Py	10000	-	-	-	24	16
	C1-4	19.9800	0.0200	-	-	99.98	Me ₃ Py	1	-	-	-	22	12
	C1-5	20.0240	0.1018	-	-	99.97	Me ₃ Py	11	-	-	-	17	12
	C1-6	18.0000	2.0000	-	-	99.97	Me ₃ Py	100	-	-	-	23	14
	C1-7	39.9600	-	-	0.0400	99.88	Me ₃ Py	1000	-	-	-	28	9
	C1-8	19.8000	-	-	0.2000	98.98	Me ₃ Py	10000	-	-	-	24	11
	C1-9	20.0203	0.1046	-	-	99.97	lMeOPy	11	-	-	-	17	11
	C1-10	20.0861	0.1017	0.1016	-	99.97	Me ₄ Py	11	DBPL	10	0.969	18	0
	C1-11	20.0261	0.1039	0.1071	-	99.97	Py	12	DBPL	11	0.891	16	1
	C1-12	20.0129	0.1014	0.1045	-	99.97	Me ₃ Py	11	DBPL	11	0.954	12	0
	C1-13	20.1391	0.1038	0.1071	-	99.97	MeOPy	10	DBPL	11	1.046	15	0
	C1-14	20.0117	0.1059	0.1012	-	99.97	lMePy	11	DBPL	10	0.945	19	1
	C1-15	20.0510	0.1067	0.1038	-	99.97	DMeOPy	11	DBPL	11	0.960	17	2
	C1-16	20.0510	0.1014	0.1056	-	99.97	Me ₄ Py	11	MePL	10	0.931	14	1
	C1-17	20.0161	0.1013	0.1023	-	99.97	Me ₄ Py	11	HQ	12	1.099	17	1
	C1-18	20.0180	0.1032	0.1051	-	99.97	Me ₄ Py	11	PT	12	1.132	19	1
	C1-19	19.0407	1.0019	0.1055	-	99.96	Me ₄ Pv	106	DBPL	11	0.102	19	1

[1059]

표 9

	A-1액				B-1액			
	시약인 MMA첨가량 [g]	성분A3			시약인 MMA첨가량 [g]	성분B3		
		화합물명	첨가량 [g]	농도 [질량ppm]		화합물명	첨가량 [g]	농도 [질량ppm]
실시예C1-20	-	-	-	-	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-21	-	-	-	-	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-22	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-23	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	40.0080	DBPL	0.0828	2065
실시예C1-24	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	40.0080	DBPL	0.0828	2065
실시예C1-25	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	40.0221	DBPL	0.0829	2067
실시예C1-26	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	10.0021	HTMPO	0.0202	2016
실시예C1-27	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	10.1244	DPA	0.0222	2188
실시예C1-28	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	10.0077	NDPA	0.0208	2074
실시예C1-29	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	10.0061	Ph ₃ P	0.0223	2224
실시예C1-30	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	-	-	-	-
실시예C1-31	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	-	-	-	-
실시예C1-32	10.02	Me ₄ Py	0.0214	2131	-	-	-	-
실시예C1-33	10.01	Me ₃ Py	0.0224	2233	-	-	-	-
실시예C1-34	10.01	Me ₃ Py	0.0224	2233	-	-	-	-
실시예C1-35	10.01	Me ₃ Py	0.0224	2233	-	-	-	-
실시예C1-36	10.01	Me ₃ Py	0.0224	2233	-	-	-	-
비교예C1-1	-	-	-	-	40.0221	DBPL	0.0829	2067
비교예C1-2	-	-	-	-	10.0026	DBPL	0.0228	2274

[1060]

표 10

	첨가량 [g]					단량체 조성물								MMA 이량체 생성량 [ppm]	피루브산 메틸 생성량 [ppm]		
	시약인 MMA	A-1액	B-1액	C-1액	성분A3	순수	성분A3		성분B3		성분C						
							화합물 명	농도XA3 [질량 ppm]	화합물 명	농도XB3 [질량 ppm]	화합물 명	농도XC [질량 ppm]	XB3/XA3	XC/XA3			
실시예	C1-20	20.0176	—	0.1021	—	—	Me4Py	1043	DBPL	10	—	—	0.01	—	16	1	
	C1-21	9.9970	—	0.0546	—	—	Me4Py	9128	DBPL	11	—	—	0.001	—	21	3	
	C1-22	19.0146	0.1034	1.0058	—	—	Me4Py	11	DBPL	103	—	—	9.434	—	20	0	
	C1-23	7.5067	0.0551	2.5107	—	—	Me4Py	12	DBPL	515	—	—	44.156	—	25	0	
	C1-24	4.0066	0.0605	5.9942	—	—	Me4Py	13	DBPL	1230	—	—	96.012	—	26	0	
	C1-25	20.0017	0.0980	0.1014	—	—	98.54	Me4Py	10	DBPL	10	H2O	1.004	—	20	4	
	C1-26	10.0020	0.0532	0.0520	—	—	99.97	Me4Py	11	HTMPO	10	—	0.924	—	15	4	
	C1-27	10.0271	0.0513	0.0523	—	—	99.97	Me4Py	11	DPA	11	—	1.047	—	0	0	
	C1-28	10.0154	0.0553	0.0521	—	—	99.97	Me4Py	12	NPPA	11	—	0.917	—	20	5	
	C1-29	10.0055	0.0534	0.0508	—	—	99.97	Me4Py	11	Ph3P	11	—	0.993	—	20	9	
	C1-30	20.0293	0.1030	0.0722	0.0722	—	—	Me4Py	11	—	—	MIB	10	—	0.953	18	9
	C1-31	20.0626	0.1036	0.1028	0.1028	—	—	Me4Py	11	—	—	MPr	9	—	0.8196	20	15
	C1-32	20.0185	0.1068	0.1019	0.1019	—	—	Me4Py	11	—	—	MA	9	—	0.8254	21	13
	C1-33	20.0180	0.1029	0.0713	0.0713	—	—	Me3Py	11	—	—	MIB	10	—	0.899	19	16
	C1-34	20.0045	0.1009	0.1058	0.1058	—	—	Me3Py	11	—	—	MPr	9	—	0.8265	20	12
	C1-35	20.0265	0.1018	0.1010	0.1010	—	—	Me3Py	11	—	—	MA	9	—	0.819	13	16
	C1-36	20.1004	0.1035	0.1011	0.1011	—	—	Me3Py	11	—	—	EMA	10	—	0.8571	21	14
	비교	C1-1	20.0342	—	0.1012	—	0.3141	Me4Py	15360	DBPL	10	—	—	0.001	—	33	11
	C1-2	40.0273	—	0.2213	—	—	—	—	DBPL	13	—	—	—	—	30	7	

[1061]

[1062]

표 9 및 표 10에 나타내는 바와 같이, 단량체 조성물이 성분 A3을 포함하는 실시예 C1-1~C1-36은, 비교예 C1-1~C1-2와 보관 후의 단량체 조성물에 있어서 MMA 이량체의 생성이 억제되고 있어, 보관 중의 품질 안정성이 높다고 말할 수 있다. 단량체 조성물이 성분 A3을 포함하는 실시예 C1-1~C1-36은 피루브산 메틸의 생성도 억제되는 경향이 있다.

[1063]

[실시예 C2-1]

[1064]

냉각관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응기(중합솥)에 MMA 100부를 공급하고, 교반하면서 질소 가스로 버블링한 후, 가열을 개시했다. 반응기 내온이 80℃가 된 시점에서, 라디칼 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-다이에틸 발레로나이트릴)을 0.12부 첨가하고, 추가로 반응기 내온이 100℃가 될 때까지 가열한 후, 9분간 유지했다. 그 다음에, 반응기 내온이 실온이 될 때까지 냉각하여 시럽을 얻었다. 시럽의 총질량에 대해, 시럽 중의 중합체의 농도는 20질량%였다.

[1065]

성분 A3으로서 2,3,5,6-테트라메틸피라진(Me₄Py)을 이용하고, 얻어진 시럽 100부에 대해서, 성분 A3의 0.001부, 라디칼 중합 개시제로서 t-헥실피옥시피발레이트 0.3부를 첨가하여, 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A3의 농도를 표 11에 나타낸다.

- [1066] 얻어진 중합성 조성물을, 대향하는 2매의 SUS판 사이의 SUS판 단부에 연결 수지제 개스킷을 배치하여 마련된, 공극 간격 4.1mm의 공간에 흘려 넣고, 80℃에서 45분, 그 다음에 130℃에서 30분 가열하여 경화시켜, 메타크릴계 수지 조성물을 얻었다.
- [1067] 그 다음에, 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 SUS판재로 냉각한 후에, SUS판을 제거하여, 두께 3mm의 판상의 수지 성형체를 얻었다. 상기 수지 성형체는 메타크릴계 수지 조성물만으로 이루어지는 성형체이며, 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체의 어느 것에도 해당된다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.
- [1068] 한편, 표 11 중, 「-」는 성분 A3 및 후술하는 성분 B3을 첨가하지 않았던 것을 의미한다.
- [1069] [실시예 C2-2~C2-4]
- [1070] 성분 A3으로서 표 11에 나타내는 화합물을 이용하고, 성분 A3의 첨가량을 표 11에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A3의 농도를 표 11에 나타낸다.
- [1071] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.
- [1072] [실시예 C2-5]
- [1073] 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 시립을 얻었다.
- [1074] 성분 A3으로서 2,3,5,6-테트라메틸피라진(Me₄Py), 성분 B3으로서 아이소뷰티르산 메틸(MIB)을 이용하고, 얻어진 시립 100부에 대해서, 성분 A3의 0.001부를 첨가한 후 성분 B3이 0.005부가 되도록 조제했다. 추가로 라디칼 중합 개시제로서 t-헥실퍼옥시피발레이트 0.3부를 첨가하여, 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A3의 농도를 표 11에 나타낸다.
- [1075] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.
- [1076] [실시예 C2-6]
- [1077] 실시예 C2-5와 마찬가지로의 방법으로 시립을 얻었다.
- [1078] 성분 A3으로서 2,3,5,6-테트라메틸피라진(Me₄Py), 성분 B3으로서 프로피온산 메틸(MPr)을 이용하고, 얻어진 시립 100부에 대해서, 성분 A3의 0.001부를 첨가한 후, 성분 B3이 0.0015부가 되도록 조제했다. 추가로 라디칼 중합 개시제로서 t-헥실퍼옥시피발레이트 0.3부를 첨가하여, 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A3의 농도를 표 11에 나타낸다.
- [1079] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.
- [1080] [실시예 C2-7]
- [1081] 실시예 C2-5와 마찬가지로의 방법으로 시립을 얻었다.
- [1082] 성분 A3으로서 2,3,5,6-테트라메틸피라진(Me₄Py), 성분 B3으로서 아크릴산 메틸(MA)을 이용하고, 얻어진 시립 100부에 대해서, 성분 A3의 0.001부를 첨가한 후, 성분 B3이 0.009부가 되도록 조제했다. 추가로 라디칼 중합 개시제로서 t-헥실퍼옥시피발레이트 0.3부를 첨가하여, 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA 및 성분 A3의 농도를 표 11에 나타낸다.
- [1083] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.
- [1084] [비교예 C2-1]
- [1085] 성분 A3을 이용하지 않았던 것 이외에는, 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 중합성 조성물을 얻었다. 상기 중합성 조성물에 있어서의 MMA의 농도를 표 11에 나타낸다.

[1086] 얻어진 중합성 조성물을 이용하여, 실시예 C2-1과 마찬가지로의 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 상기 수지 성형체의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.

표 11

	성분A3	성분B3	중합성 조성물				
	화합물명	화합물명	첨가량 [부/시럽 100부]		MMA 농도 [질량%]	성분A3 농도 [질량ppm]	성분B3 농도 [질량ppm]
			성분A3	중합 개시제			
실시예C2-1	Me4Py	—	0.001	0.3	99.58	10	—
실시예C2-2	Me4Py	—	0.01	0.3	99.57	100	—
실시예C2-3	Me4Py	—	0.1	0.3	99.48	996	—
실시예C2-4	Me3Py	—	0.001	0.3	98.60	10	—
실시예C2-5	Me4Py	MTB	0.001	0.3	99.58	10	50
실시예C2-6	Me4Py	MPr	0.001	0.3	99.58	10	15
실시예C2-7	Me4Py	MA	0.001	0.3	99.58	10	90
비교예C2-1	—	—	—	0.3	99.58	—	—

[1087]

표 12

	메타크릴계 수지 조성물 (수지 성형체)						장기 열안정성 평가 결과	
	MMA 농도 [질량%]	성분A3 농도 [질량ppm]	성분B3 농도 [질량ppm] (실측치)	전광선 투과율 Tt [%]	YI 두께 방향 (판 두께 3mm두께)	HDT [°C]	ΔTt [%]	ΔYI
실시예C2-1	98.25	9	—	93.06	0.41	103.50	-0.15	0.50
실시예C2-2	98.46	95	—	92.75	0.30	104.00	-0.12	0.45
실시예C2-3	98.36	991	—	92.30	0.20	103.60	-0.18	0.44
실시예C2-4	98.38	11	—	92.45	0.24	104.10	-0.11	0.52
실시예C2-5	98.30	12	54	92.86	0.15	103.85	-0.11	0.41
실시예C2-6	98.47	12	11	92.87	0.14	104.10	-0.11	0.45
실시예C2-7	98.52	10	88	92.49	0.29	104.00	-0.11	0.17
비교예C2-1	98.42	—	—	92.46	0.19	103.00	-0.24	0.60

[1088]

[1089] 표 12에 나타내는 바와 같이, 실시예 C2-1~C2-7에 있어서 제조된, 특정량의 성분 A3을 함유하는 메타크릴계 수지 조성물은, 투명성 및 내열성을 유지하면서, 비교예 C2-1에 대해서 우수한 장기 열안정성을 나타냈다. 또한 메타크릴계 수지 조성물은, 실시예 C1-1~C1-36에 있어서 얻어진 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 중합하여 제조할 수도 있다.

산업상 이용가능성

[1090] 제1 실시형태 및 제2 실시형태에 따른 발명에 의하면, 광안정성이 우수한 메타크릴계 수지의 원료 등으로 이용할 수 있는 단량체 조성물을 장기간 안정적으로 보관할 수 있고, 더욱이 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 조성물을 얻을 수 있어, 공업적으로 유용하다.

[1091] 제3 실시형태에 따른 발명에 의하면, 장기 열안정성이 우수한 메타크릴계 수지의 원료 등으로 이용할 수 있는 단량체 조성물을 장기간 안정적으로 보관할 수 있고, 더욱이 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 조성물을 얻을 수 있어, 공업적으로 유용하다.