



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I845943 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：111118615

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C69/54 (2006.01)

C07C69/24 (2006.01)

C08F220/14 (2006.01)

(30)優先權：2021/05/20 日本

2021-085291

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：伊藤大晃 ITO, HIROAKI (JP)；平野佑典 HIRANO, YUSUKE (JP)；谷口一生
TANIGUCHI, ISSEI (JP)；磯村学 ISOMURA, MANABU (JP)；兼森紘一
KANEMORI, KOUICHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 201925157A

JP S56-125337A

JP S57-9739A

JP S62-123150A

WO 2021/58293A1

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

單體組成物、甲基丙烯酸系樹脂組成物及樹脂成形體

(57)摘要

本發明的單體組成物含有甲基丙烯酸甲酯與異丁酸甲酯的單體組成物；其中，相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係超過 300 質量 ppm 且在 50,000 質量 ppm 以下。



公告本

I845943

【發明摘要】

【中文發明名稱】 單體組成物、甲基丙烯酸系樹脂組成物及樹脂成形體

【中文】

本發明的單體組成物含有甲基丙烯酸甲酯與異丁酸甲酯的單體組成物；其中，相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係超過300質量ppm且在50,000質量ppm以下。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 單體組成物、甲基丙烯酸系樹脂組成物及樹脂成形體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於單體組成物、甲基丙烯酸系樹脂組成物及樹脂成形體。

本案係根據2021年5月20日對日本所提出申請的特願2021-085291號主張優先權，並援引其內容於本案中。

【先前技術】

【0002】 甲基丙烯酸系樹脂係具有透明性、耐熱性及耐侯性優異，且機械強度、熱性質、成形加工性等樹脂物性取得均衡的性能。特別係由甲基丙烯酸系樹脂形成板狀的甲基丙烯酸系樹脂板，可使用於例如：日光浴床、照明機器、護膚機器、醫療機器、UV照射裝置、動植物育成用機器、天窗、及HID燈等任一者所使用之具有透光性的構件。

【0003】 上述用途中，當在日光直射、或UV燈等會曝露於UV的環境下設置甲基丙烯酸系樹脂板時，甲基丙烯酸系樹脂板會產生帶黃色調(泛黃、偏黃色)的問題。所以，要求即使長時間曝露於UV但仍不會產生帶黃色調的甲基丙烯酸系樹脂(即，光安定性優異的甲基丙烯酸系樹脂)。

【0004】 提升甲基丙烯酸系樹脂之光安定性的技術，專利文獻1有揭示：在屬於光安定劑之一具有特定結構的受阻胺系化合物(HALS)存在下，使甲基丙烯酸甲酯等單體進行聚合的甲基丙烯酸系樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開昭55-139404號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】 然而，專利文獻1所記載的甲基丙烯酸系樹脂，係雖隨聚合時的HALS添加量增加會提升光安定性，但另一方面因HALS本身帶有顏色，反會出現遭著色的問題。

再者，隨HALS添加量的增加，會導致聚合效率降低，造成甲基丙烯酸系樹脂中的殘存單體增加，而出現甲基丙烯酸系樹脂的光安定性降低之問題。

【0007】 本發明係有鑑於上述實情，課題在於提供：於確保甲基丙烯酸系樹脂所具有之優異耐熱性下，光安定性優異、能抑制黃變的甲基丙烯酸系樹脂組成物；含上述甲基丙烯酸系樹脂組成物的樹脂成形體；及為獲得上述甲基丙烯酸系樹脂組成物的單體組成物。

(解決問題之技術手段)

【0008】 為解決上述問題，本發明具有以下特徵。即，本發明之主旨如下。

【0009】 [1]一種單體組成物，其係含有甲基丙烯酸甲酯與異丁酸甲酯的單體組成物；其中，

相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係超過300質量ppm且在50,000質量ppm以下。

[2]一種單體組成物，其係含有甲基丙烯酸甲酯與異丁酸甲酯的單體組成物；其中，

相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係400質量ppm以上。

[3]一種單體組成物，其係含有甲基丙烯酸甲酯與異丁酸甲酯的單體組成物；其中，

相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係500質量ppm以上。

[4]如[1]~[3]中任一項所記載的單體組成物，其中，更進一步含有丙烯酸酯。

[5]如[4]所記載的單體組成物，其中，上述丙烯酸酯係從丙烯酸甲酯、丙烯酸正乙酯、及丙烯酸正丁酯所構成群組中選擇之至少1種化合物。

[6]如[4]所記載的單體組成物，其中，上述丙烯酸酯係丙烯酸正丁酯。

[7]如[1]~[6]中任一項所記載的單體組成物，其中，更進一步含有從丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物。

[8]如[1]~[6]中任一項所記載的單體組成物，其中，更進一步含有丙酸甲酯及2-甲基丁酸甲酯中之至少1種化合物。

[9]一種甲基丙烯酸系樹脂組成物，係由含有[1]~[8]中任一項所記載的單體組成物的聚合性組成物(X2)進行自由基聚合而成。

[10]一種甲基丙烯酸系樹脂組成物，其係含有甲基丙烯酸系聚合體(P)、與異丁酸甲酯的甲基丙烯酸系樹脂組成物；其中，

相對於上述甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係215質量ppm以上且50,000質量ppm以下。

[11]一種甲基丙烯酸系樹脂組成物，其係含有甲基丙烯酸系聚合體(P)、與異丁酸甲酯的甲基丙烯酸系樹脂組成物；其中，

相對於上述甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係300質量ppm以上。

[12]一種甲基丙烯酸系樹脂組成物，其係含有甲基丙烯酸系聚合體(P)、與異丁酸甲酯的甲基丙烯酸系樹脂組成物；其中，

相對於上述甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係500質量ppm以上。

[13]如[10]~[12]中任一項所記載的甲基丙烯酸系樹脂組成物，其中，上述甲基丙烯酸系聚合體(P)含有：源自甲基丙烯酸甲酯之重複單元70~100質量%、及源自丙烯酸酯之重複單元0~30質量%。

[14]如[10]~[12]中任一項所記載的甲基丙烯酸系樹脂組成物，其中，上述甲基丙烯酸系聚合體(P)含有：源自甲基丙烯酸甲酯之重複單元50~100質量%、及源自苯乙烯之重複單元0~50質量%。

[15]一種樹脂成形體，其係含有[9]~[14]中任一項所記載的甲基丙烯酸系樹脂組成物。

[16]一種甲基丙烯酸系樹脂組成物之製造方法，係包括有：由含[1]~[8]中任一項所記載的單體組成物的聚合性組成物(X2)進行自由基聚合的自由基聚合步驟。

(對照先前技術之功效)

【0010】 根據本發明可提供：於確保甲基丙烯酸系樹脂所具有之優異耐熱性下，光安定性優異、能抑制黃變的甲基丙烯酸系樹脂組成物；含上述甲基丙烯酸系樹脂組成物的樹脂成形體；及為獲得上述甲基丙烯酸系樹脂組成物的單體組成物。

【實施方式】

【0011】 於本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」係指從「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」中選擇之至少1種，「(甲基)丙烯酸系」係指從「甲基丙烯酸系」及「丙烯酸系」中選擇之至少其中一者。又，「甲基丙烯酸系聚合體」係除源自甲基丙烯酸系單體的重複單元之外，尚亦可含有源自丙烯酸系單體的重複單元。

於本說明書中，「單體」係指未聚合的化合物，「重複單元」係指利用單體進行聚合所形成源自上述單體的單元。重複單元係可為利用聚合反應直接形成的單元，亦可為對聚合物施行處理，而將上述單元之其中一部分轉換為其他結構的單元。

於本說明書中，「質量%」係指總量100質量%中所含特定成分的質量。

【0012】 在無特別聲明之前提下，本說明書中使用「~」表示的數值範圍係指包含以「~」前後所記載之數值設為下限值與上限值的範圍，「A~B」係指A以上且B以下。

本說明書中，所謂「UV」係指波長範圍295nm以上且430nm以下的光，即主要含有波長380nm以下之波長區域光的光。

【0013】

<1.單體組成物>

本發明第1實施形態的單體組成物含有甲基丙烯酸甲酯、與異丁酸甲酯。又，在不致損及本發明效果之範圍內，亦可含有其他成分。

【0014】

<1-1.甲基丙烯酸甲酯>

本實施形態的單體組成物係藉由含有甲基丙烯酸甲酯，而可提供光安定性良好、黃變受抑制的甲基丙烯酸系樹脂組成物。

【0015】 本實施形態中，甲基丙烯酸甲酯之含量相對於單體組成物之總質量的下限，並無特別的限定，較佳係85質量%以上、更佳係90質量%以上、特佳係95質量%以上、進而更佳係97質量%以上。又，甲基丙烯酸甲酯之含量的上限通常係未滿99.97質量%，亦可為99.96質量%以下或99.95質量%以下。所以，甲基丙烯酸甲酯的含量係可舉例如：85質量%以上且未滿99.97質量%、90質量%以上且未滿99.97質量%、95質量%以上且99.96質量%以下、及97質量%以上且99.95質量%以下的範圍。

【0016】再者，本實施形態中，甲基丙烯酸甲酯與異丁酸甲酯之合計含量相對於單體組成物的總質量，並無特別的限定，通常係100質量%以下。

【0017】

<1-2.異丁酸甲酯>

本實施形態的單體組成物係藉由含有異丁酸甲酯，而可提供光安定性良好、且黃變受抑制的甲基丙烯酸系樹脂組成物。

【0018】本實施形態中，異丁酸甲酯之含量相對於單體組成物之總質量的下限，從可提供光安定性更良好之甲基丙烯酸系樹脂組成物的觀點，通常係超過300質量ppm(即300質量ppm以下的範圍除外)、較佳係400質量ppm以上、更佳係450質量ppm以上、特佳係470質量ppm以上、進而更佳係500質量ppm以上。

【0019】本實施形態中，異丁酸甲酯之含量相對於單體組成物之總質量的上限，並無特別的限定，從將單體組成物轉換為甲基丙烯酸系樹脂組成物時，不致損及甲基丙烯酸系樹脂之耐熱性的觀點，通常係50,000質量ppm以下、較佳係25,000質量ppm以下、更佳係20,000質量ppm以下、特佳係15,000質量ppm以下、進而更佳係10,000質量ppm以下。

【0020】上述較佳的上限值與下限值係可任意組合。

具體而言，本實施形態中異丁酸甲酯之含量相對於單體組成物之總質量，較佳係超過300質量ppm且在50,000質量ppm以下、更佳係400質量ppm以上且25,000質量ppm以下、特佳係450質量ppm以上且20,000質

量ppm以下、進而更佳係470質量ppm以上且15,000質量ppm以下、進而特佳係500質量ppm以上且10,000質量ppm以下。

【0021】

< 1-3.其他單體 >

本實施形態的單體組成物係除甲基丙烯酸甲酯之外，尚亦可含有甲基丙烯酸甲酯以外的單體。甲基丙烯酸甲酯以外的單體係可舉例如下述1)~16)之單體。下述1)~16)之單體係可單獨使用1種、或按照任意比率與組合使用2種以上。

【0022】

1) 甲基丙烯酸酯：

例如：甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯、或甲基丙烯酸苄酯。

2) 丙烯酸酯：

例如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、或丙烯酸-2-乙基己酯。

3) 不飽和羧酸：

例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、或伊康酸。

4) 不飽和羧酸酐：

例如：順丁烯二酸酐、或伊康酸酐。

5) 順丁烯二醯亞胺：

例如：N-苯基順丁烯二醯亞胺、或N-環己基順丁烯二醯亞胺。

6)含羥基之乙烯基單體：

例如：丙烯酸-2-羥乙酯、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、或甲基丙烯酸-2-羥丙酯。

7)乙烯酯：

例如：醋酸乙烯酯、或苯甲酸乙烯酯。

8)氯乙烯、偏二氯乙烯、或該等的衍生物。

9)含氮之乙烯基單體：

例如：甲基丙烯醯胺、或丙烯腈。

10)含環氧基單體：

例如：丙烯酸縮水甘油酯、或甲基丙烯酸縮水甘油酯。

11)芳香族乙烯基單體：

例如：苯乙烯、或 α -甲基苯乙烯。

【0023】

12)烷二醇二(甲基)丙烯酸酯：

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

13)聚氧基烷二醇二(甲基)丙烯酸酯：

例如：二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、或新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯。

14)分子中具2個以上乙烯性不飽和鍵的乙烯基單體：

例如：二乙烯苯。

15)由含乙烯性不飽和聚羧酸的至少1種多元羧酸、與至少1種二醇所獲得的不飽和聚酯預聚物。

16)環氧基末端經丙烯酸改質而獲得的乙烯酯預聚物。

【0024】 該等之中，單體係從甲基丙烯酸系樹脂組成物的透明性、耐熱性、及成形性之均衡優異的觀點，較佳係從丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、及丙烯酸正丁酯所構成群組中選擇之至少1種丙烯酸酯，更佳係丙烯酸正丁酯。又，該丙烯酸酯的含量相對於單體組成物之總質量，較佳係0質量%以上且30質量%以下。

【0025】

<1-4.丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯>

本實施形態的單體組成物係可更進一步含有從：丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物，特別較佳係更進一步含有丙酸甲酯及2-甲基丁酸甲酯中之至少1種化合物。藉由單體組成物係除異丁酸甲酯之外尚含有上述化合物，而可提供光安定性更良好、更抑制黃變的甲基丙烯酸系樹脂組成物。

【0026】 本實施形態中，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量的下限，相對於單體組成物之總質量，從可提供更良好光安定性甲基丙烯酸系樹脂組成物的觀點，較佳係20質量ppm以上、更佳係100質量ppm以上、特佳係300質量ppm以上、進而更佳係1,000質量ppm以上。

【0027】 本實施形態中，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量的上限，相對於單體組成物之總質量並無特別的限定，從

將單體組成物轉換為甲基丙烯酸系樹脂組成物時，不致損及甲基丙烯酸系樹脂之耐熱性的觀點，通常係50,000質量ppm以下、較佳係25,000質量ppm以下、更佳係10,000質量ppm以下、特佳係7,000質量ppm以下、進而更佳係5,000質量ppm以下。

【0028】 上述較佳的上限值與下限值係可任意組合。

具體而言，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量係可舉例如：20質量ppm以上且50,000質量ppm以下、100質量ppm以上且25,000質量ppm以下、300質量ppm以上且10,000質量ppm以下、300質量ppm以上且7,000質量ppm以下、及1,000質量ppm以上且5,000質量ppm以下的範圍。該等之中，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量，更佳係100質量ppm以上且25,000質量ppm以下、特佳係300質量ppm以上且7,000質量ppm以下。

【0029】 另外，當單體組成物含有從丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物的情況，異丁酸甲酯、丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量，相對於單體組成物之總質量較佳為在上述異丁酸甲酯的含量範圍內。

【0030】

< 1-5. 添加劑 >

本實施形態中，異丁酸甲酯係可認為利用與一般已知UV吸收劑與自由基捕獲劑(HALS)不同之作用機制，顯現更優異的光安定性。所以，異丁酸甲酯亦可併用UV吸收劑與HALS等添加劑。單體組成物係藉由含有

異丁酸甲酯與該添加劑，而可更廉價地提供經增加光安定性的甲基丙烯酸系樹脂組成物與樹脂成形體。

【0031】 上述添加劑係可舉例如：脫模劑、滑劑、可塑劑、抗氧化劑、抗靜電劑、異丁酸甲酯以外的光安定劑、紫外線吸收劑、難燃劑、難燃助劑、聚合終止劑、填充劑、顏料、染料、矽烷偶合劑、均塗劑、消泡劑、及螢光劑等公知添加劑。上述添加劑係可單獨使用1種、或組合使用任意2種以上。

【0032】 再者，本實施形態的單體組成物亦可含有如甲基丙烯醛及甲醇等，不可避免會混入甲基丙烯酸甲酯中的化合物。

【0033】

<2.聚合性組成物(X2)>

本發明第2實施形態的聚合性組成物(X2)，為獲得後述本發明第3實施形態之甲基丙烯酸系樹脂組成物的原料之一態樣。本實施形態的聚合性組成物(X2)係例如：含有後述原料組成物(X1)、異丁酸甲酯、及公知之自由基聚合起始劑的聚合性組成物(X2-1)；或含有本發明第1實施形態的單體組成物及公知之自由基聚合起始劑的聚合性組成物(X2-2)。

【0034】

<2-1.原料組成物(X1)>

原料組成物(X1)係上述聚合性組成物(X2-1)的構成成分，亦屬於本發明第3實施形態之甲基丙烯酸系樹脂組成物所含甲基丙烯酸系聚合體(P)的原料成分。另外，以下說明中，甲基丙烯酸系聚合體(P)主要係針對在製造含有：源自甲基丙烯酸甲酯(以下亦稱「MMA」)的重複單元(以下

亦稱「MMA單元」)、與源自丙烯酸酯之重複單元(以下亦稱「丙烯酸酯單元」)的甲基丙烯酸系聚合體(P1)時,所使用的原料組成物(X1)進行說明,藉由將丙烯酸酯變更為苯乙烯,亦適用於製造含有MMA單元與源自苯乙烯之重複單元(以下亦稱「苯乙烯單元」)的甲基丙烯酸系聚合體(P2)。此時,苯乙烯的含量係可適用在<3-1.甲基丙烯酸系聚合體(P)>項所述的苯乙烯單元含有比例。

【0035】原料組成物(X1)係可舉例如:僅含MMA的組成物、及含有上述MMA與丙烯酸酯的組成物。上述丙烯酸酯係可使用與<1-3.其他單體>所述丙烯酸酯、或<3-1.甲基丙烯酸系聚合體(P)>所述丙烯酸酯同樣的單體。

原料組成物(X1)係藉由含有MMA與丙烯酸酯,而可提升甲基丙烯酸系樹脂組成物的光安定性,當含有甲基丙烯酸系樹脂組成物的樹脂成形體長時間曝露於UV中之時,能抑制帶黃色調之產生與光安定性降低之情形。

【0036】原料組成物(X1)中的MMA含有比例並無特別的限定,從可提升甲基丙烯酸系樹脂組成物的光安定性之觀點,較佳係可適用與<3-1.甲基丙烯酸系聚合體(P)>所述甲基丙烯酸系聚合體(P1)或甲基丙烯酸系聚合體(P2)中的MMA單元之含有比例同樣的比例。但,在<3-1.甲基丙烯酸系聚合體(P)>中的「相對於甲基丙烯酸系聚合體(P1)之總質量」及「相對於甲基丙烯酸系聚合體(P2)之總質量」,則替換為「相對於原料組成物(X1)之總質量」。

【0037】再者，原料組成物(X1)中的丙烯酸酯(M2)之含有比例並無特別的限定，從可提升甲基丙烯酸系樹脂組成物之光安定性的觀點，較佳係可適用與<3-1.甲基丙烯酸系聚合體(P)>所述甲基丙烯酸系聚合體(P1)或甲基丙烯酸系聚合體(P2)中所含丙烯酸酯單元的含有比例同樣的比例。但，在<3-1.甲基丙烯酸系聚合體(P)>中的「相對於甲基丙烯酸系聚合體(P1)之總質量」及「相對於甲基丙烯酸系聚合體(P2)之總質量」，則替換為「相對於原料組成物(X1)之總質量」。

丙烯酸酯的種類係從甲基丙烯酸系樹脂組成物的光安定性優異之觀點，較佳係可適用與<1-3.其他單體>所述丙烯酸酯、或<3-1.甲基丙烯酸系聚合體(P)>所述丙烯酸酯，為同樣的化合物。

【0038】再者，上述原料組成物(X1)係可預先含有具MMA單元的聚合體。具體而言，原料組成物(X1)係可預先含有後述之聚合體(a)。藉由原料組成物(X1)含有聚合體(a)，聚合性組成物(X2-1)成為具有黏性的液體(稱「糖漿」)，可縮短聚合時間，俾可提升生產性。

獲得上述糖漿的方法係可舉例如：使聚合體溶解於原料組成物(X1)中的方法；或在原料組成物(X1)中添加公知之自由基聚合起始劑，使其中一部分進行聚合的方法等。

【0039】當聚合性組成物(X2-1)係糖漿的情況，可例如：含有下述聚合體(a)與單體組成物(m)的組成物。

聚合體(a)：相對於聚合體(a)之總質量，含有：MMA單元70.0質量%以上與上述丙烯酸酯單元30.0質量%以下的聚合體，或含有MMA單元

50.0質量%以上與上述苯乙烯單元50.0質量%以下的聚合體，或由MMA單元100質量%構成的聚合體。

單體組成物(m)：相對於單體組成物(m)之總質量，含有：MMA70.0質量%以上、丙烯酸酯30.0質量%以下的單體組成物，或含有MMA50.0質量%以上與苯乙烯50.0質量%以下的單體組成物、或由MMA100質量%構成的單體組成物。

【0040】 聚合性組成物(X2-1)中所含原料組成物(X1)的含量(單位：質量%)並無特別的限定，相對於該聚合性組成物(X2-1)總質量可設為97.5質量%以上且99.99質量%以下的範圍。

【0041】

<2-2.單體組成物>

上述聚合性組成物(X2-2)的構成成分之單體組成物，係本發明第1實施形態的單體組成物，屬於本發明第3實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物中所含之含有甲基丙烯酸系聚合體(P)原料成分的組成物。

【0042】 相對於上述聚合性組成物(X2-2)之總質量，本發明第1實施形態的單體組成物之含量係60質量%以上且未滿100質量%。

再者，聚合性組成物(X2-2)亦可含有能與該單體組成物中之單體進行共聚合的其他單體(亦簡稱為「其他單體」)。於聚合性組成物(X2-2)含有其他單體的情況下，相對於上述聚合性組成物(X2-2)之總質量，上述其他單體的含量係超過0質量%且未滿40質量%。

【0043】 上述其他單體係可例如上述<1-3.其他單體>所列舉的1)~16)之單體。

上述1)~16)之單體係可單獨使用1種、或按照任意比率與組合使用2種以上。

【0044】 上述1)~16)之單體中，從可提供耐熱性與透明性之均衡性優異之甲基丙烯酸系樹脂組成物的觀點，較佳係從乙二醇二甲基丙烯酸酯及新戊二醇二甲基丙烯酸酯中選擇的單體。

【0045】

<2-3.自由基聚合起始劑>

自由基聚合起始劑係可舉例如：2,2'-偶氮雙(異丁腈)及2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)等公知之偶氮化合物；過氧化苯甲醯及過氧化月桂醯等公知之有機過氧化物等。該等係可單獨使用、或按照任意比率與組合使用2種以上。又，視需要亦可與自由基聚合起始劑一起併用胺及硫醇等公知之聚合促進劑。

【0046】 聚合性組成物(X2)中的自由基聚合起始劑含量並無特別的限定，可依照該業界的周知技術而適當決定。具體而言，相對於上述聚合性組成物(X2)的總質量100質量份，自由基聚合劑的含量係可為0.005質量份以上且5質量份以下、亦可為0.01質量份以上且1.0質量份以下。

【0047】

<2-4.添加劑>

上述聚合性組成物(X2)係視需要亦可含有從：脫模劑、熱安定化劑、滑劑、可塑劑、抗氧化劑、抗靜電劑、異丁酸甲酯以外的光安定劑、紫外線吸收劑、難燃劑、難燃助劑、聚合終止劑、填充劑、顏料、染料、

矽烷偶合劑、均塗劑、消泡劑、螢光劑、及鏈轉移劑等之中選擇的添加劑。

【0048】

<3. 甲基丙烯酸系樹脂組成物>

本發明第3實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物(以下亦簡稱「甲基丙烯酸系樹脂組成物」)，係至少含有甲基丙烯酸系聚合體(P)、與既定量異丁酸甲酯的甲基丙烯酸系樹脂組成物。本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物，亦可為由本發明第2實施形態的聚合性組成物(X2)進行自由基聚合而成的組成物。

本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物係藉由含有甲基丙烯酸系聚合體(P)，而可提供透明性良好的樹脂成形體。

甲基丙烯酸系樹脂組成物係藉由含有異丁酸甲酯，而可提供：即使長時間曝露於UV中，仍可抑制帶黃色調之產生、更可抑制光安定性降低的樹脂成形體。

再者，甲基丙烯酸系樹脂組成物的形態並無特別限制，通常為固態。

【0049】 甲基丙烯酸系聚合體(P)含量相對於甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，並無特別的限制，從耐熱性良好的觀點，通常係95質量%以上、較佳係97.5質量%以上、更佳係98質量%以上、特佳係99.0質量%以上。另一方面，該含量係從獲得優異光安定性的觀點，通常係99.99質量%以下、較佳係99.9785質量%以下、更佳係99.97質量%以下、特佳係99.95質量%以下、進而更佳係99.90質量%以下。上述上限值與下限值係可任意組合。例如甲基丙烯酸系聚合體(P)的較佳含量係可舉例如：95

質量%以上且99.99質量%以下、95質量%以上且99.9785質量%以下、97.5質量%以上且99.97質量%以下、98質量%以上且99.95質量%以下、及99.0質量%以上且99.90質量%以下的範圍。另外，當甲基丙烯酸系樹脂組成物含有2種以上甲基丙烯酸系聚合體(P)的情況，上述含量係指2種以上甲基丙烯酸系聚合體(P)的合計含量。

【0050】 異丁酸甲酯之含量相對於甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，並無特別的限制。異丁酸甲酯之含量係從獲得優異光安定性的觀點，相對於上述甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，通常係100質量ppm以上、較佳係215質量ppm以上、更佳係300質量ppm以上、特佳係500質量ppm以上、進而更佳係1,000質量ppm以上。

【0051】 本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物所含異丁酸甲酯之含量上限，並無特別的限定，從樹脂成形體之耐熱性變得良好的觀點，通常係50,000質量ppm以下、更佳係25,000質量ppm以下、特佳係20,000質量ppm以下、進而更佳係15,000質量ppm以下、進而特佳係10,000質量ppm以下。

上述上限值與下限值係可任意組合。例如異丁酸甲酯的較佳含量係可舉例如：100質量ppm以上且50,000質量ppm以下、215質量ppm以上且25,000質量ppm以下、300質量ppm以上且20,000質量ppm以下、500質量ppm以上且15,000質量ppm以下、及1,000質量ppm以上且10,000質量ppm以下的範圍。該等之中，異丁酸甲酯的含量更佳係215質量ppm以上且25,000質量ppm以下、特佳係500質量ppm以上且15,000質量ppm以下。

【0052】 本實施形態中，異丁酸甲酯係可認為利用與一般已知之UV吸收劑與自由基捕獲劑(HALS)不同之作用機制，顯現更優異的光安定性。所以，異丁酸甲酯亦可併用UV吸收劑與HALS等添加劑。藉由併用異丁酸甲酯與該添加劑，而可更廉價地提供經增加光安定性的甲基丙烯酸系樹脂組成物與樹脂成形體。

【0053】 甲基丙烯酸系樹脂組成物係在能獲得本發明效果之範圍內，亦可含有甲基丙烯酸系聚合體(P)與異丁酸甲酯以外的成分，例如亦可含有從脫模劑、熱安定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、及異丁酸甲酯以外的光安定劑等之中選擇的添加劑。

【0054】

<3-1. 甲基丙烯酸系聚合體(P)>

甲基丙烯酸系聚合體(P)係本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物中所含之成分之一。

甲基丙烯酸系樹脂組成物係藉由含有甲基丙烯酸系聚合體(P)，而可提升透明性，且能抑制因熱與光導致之分解，俾使加熱成形性、耐熱性、及機械強度呈良好。又，藉由甲基丙烯酸系聚合體(P)原本具有的耐熱性、與異丁酸甲酯之相乘效應，而可獲得即使長時間曝露於UV時，仍可抑制帶黃色調之產生、且光安定性高、能維持耐熱性的甲基丙烯酸系樹脂成形體。

【0055】 甲基丙烯酸系聚合體(P)較佳為含有MMA單元與丙烯酸酯單元的共聚合體(以下亦稱「甲基丙烯酸系聚合體(P1)」)、或含有MMA單元與苯乙烯單元的共聚合體(以下亦稱「甲基丙烯酸系聚合體(P2)」)。

該等共聚合體的排列並無特別限制，可例如無規共聚合體、嵌段共聚合體、或交叉共聚合體等，較佳係無規共聚合體。

【0056】 上述源自丙烯酸酯之重複單元係源自側鏈具有碳數1~6之烷基的丙烯酸酯之重複單元。構成該單元的單體係在能與MMA進行共聚合的單體之前提下，其餘並無特別的限定。可例如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙基、丙烯酸正丁酯、或丙烯酸第三丁酯等丙烯酸酯。該等係可單獨使用1種、亦可按照任意比率與組合併用2種以上。該等單體之中，含有甲基丙烯酸系樹脂組成物的樹脂成形體，係從長時間曝露於UV時，能抑制帶黃色調之產生、確保較高的光安定性之觀點，較佳係從丙烯酸甲酯、丙烯酸正乙酯、及丙烯酸正丁酯所構成群組中選擇之至少1種丙烯酸酯，更佳係丙烯酸正丁酯。

【0057】 甲基丙烯酸系聚合體(P1)中的MMA單元之含有比例並無特別的限定。從使耐熱性呈良好的觀點，相對於該甲基丙烯酸系聚合體(P1)總質量較佳係70.0質量%以上、更佳係80.0質量%以上、特佳係90.0質量%以上，且通常係100質量%以下。

【0058】 甲基丙烯酸系聚合體(P1)中的丙烯酸酯單元之含有比例並無特別的限定，從使耐熱性與光安定性呈良好的觀點，較佳係30質量%以下、更佳係20質量%以下、特佳係10質量%以下，且通常係0質量%以上。另外，當甲基丙烯酸系聚合體(P1)含有2種以上丙烯酸酯單元的情況，上述含有比例係指2種以上丙烯酸酯單元的合計含有比例。

【0059】 甲基丙烯酸系聚合體(P2)的MMA單元之含有比例並無特別的限定，從使耐熱性呈良好的觀點，相對於該甲基丙烯酸系聚合體(P2)

之總質量，較佳係50.0質量%以上、更佳係60.0質量%以上、特佳係70.0質量%以上，且通常係100質量%以下。

【0060】 甲基丙烯酸系聚合體(P2)中的苯乙烯單元之含有比例並無特別的限制，從使透明性呈良好的觀點，較佳係50質量%以下、更佳係40質量%以下、特佳係30質量%以下，且通常係0質量%以上。

【0061】 再者，本實施形態的甲基丙烯酸系聚合體(P)係在能獲得發明效果之範圍內，亦可含有源自一分子中具有2個以上自由基聚合性官能基的多官能基性單體之構造單元(以下亦稱為「多官能基性單體單元」)。

此處所謂「自由基聚合性官能基」係在具有碳-碳雙鍵、且能進行自由基聚合的基之前提下，可使用任何者，具體係可舉例如：乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯氧基等。特別係從具有自由基聚合性官能基的化合物之儲存安定性優異之觀點、與可輕易控制該化合物聚合性的觀點，較佳係(甲基)丙烯醯基。另外，「(甲基)丙烯醯基」係表示「丙烯醯基」與「甲基丙烯醯基」之其中一者或雙方。另外，具有2個自由基聚合性官能基的單體中，各自由基聚合性官能基係可為相同、亦可為不同。

甲基丙烯酸系聚合體(P)係藉由含有多官能基性單體單元，而可提升耐溶劑性或耐藥性等。

【0062】 多官能基性單體係可舉例如：甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等，惟並未特別侷

限於該等。該等係可單獨使用1種、亦可按照任意比率與組合併用2種以上。該等之中，多官能基性單體係從使耐溶劑性與耐藥性更良好的觀點，更佳係從乙二醇二(甲基)丙烯酸酯及新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯中選擇，特佳係乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【0063】再者，本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物中，利用凝膠滲透色層分析儀(GPC)所測定之上述甲基丙烯酸系聚合體(P)的重量平均分子量(Mw)，並無特別的限定。上述重量平均分子量(Mw)係可配合樹脂成形體的使用用途等再行適當設定。例如：可達10,000以上、亦可達100,000以上、亦可達150,000以上，又，亦可在1,000,000以下、亦可在2,000,000以下、亦可在4,000,000以下。

【0064】另外，重量平均分子量係使用標準聚苯乙烯作為標準試料，並使用凝膠滲透色層分析儀進行測定的值。藉由適當增加重量平均分子量，而可提高耐溶劑性與耐藥性。

甲基丙烯酸系聚合體(P)的重量平均分子量(Mw)係藉由對聚合溫度、聚合時間、聚合起始劑的添加量、或鏈轉移劑的種類與添加量等進行調整而可控制。

【0065】

<3-2.異丁酸甲酯>

異丁酸甲酯係本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物所含成分之一。甲基丙烯酸系樹脂組成物係藉由含有異丁酸甲酯，當長時間曝露於UV時，可抑制帶黃色調之產生。又，較習知紫外線吸收劑等廉價，更亦可抑制光安定性降低。

【0066】

< 3-3. 丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯 >

本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物亦可更進一步含有從丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物，特別較佳係更進一步含有丙酸甲酯及2-甲基丁酸甲酯中之至少1種化合物。

【0067】 本實施形態中，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量的下限，相對於甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，從能提供良好之光安定性之甲基丙烯酸系樹脂組成物的觀點，較佳係20質量ppm以上、更佳係100質量ppm以上、特佳係300質量ppm以上、進而更佳係1,000質量ppm以上。

【0068】 本實施形態中，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量的上限，相對於甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，並無特別的限定，從不致損及甲基丙烯酸系樹脂之耐熱性的觀點，通常係50,000質量ppm以下、較佳係25,000質量ppm以下、更佳係10,000質量ppm以下、特佳係7,000質量ppm以下、進而更佳係5,000質量ppm以下。

【0069】 上述較佳的上限值與下限值係可任意組合。

具體而言，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯的合計含量，係可舉例如：20質量ppm以上且50,000質量ppm以下、100質量ppm以上且25,000質量ppm以下、300質量ppm以上且10,000質量ppm以下、300質量ppm以上且7,000質量ppm以下、及1,000質量ppm以上且5,000質量ppm以下的範圍。該等之中，丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯

的合計含量更佳係100質量ppm以上且25,000質量ppm以下、特佳係300質量ppm以上且7,000質量ppm以下。

【0070】 另外，當甲基丙烯酸系樹脂組成物含有從丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物的情況，異丁酸甲酯、丙酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯、及丙酮酸甲酯之合計含量，相對於甲基丙烯酸系樹脂組成物之總質量，較佳係在上述異丁酸甲酯的含量範圍內。

【0071】

<3-4.甲基丙烯酸系樹脂組成物之特性>

本實施形態的甲基丙烯酸系樹脂組成物，因為含有上述甲基丙烯酸系聚合體(P)、與異丁酸甲酯，而可使光安定性優異。

【0072】 具體而言，對由甲基丙烯酸系樹脂組成物形成的試驗片(長50mm×寬50mm之正方形，厚3mm)，施行以下所示之UV曝露試驗時，針對上述試驗片，在從開始UV曝露試驗前起至經UV曝露試驗開始後200小時的期間內，所獲得根據ASTM D1925測定的黃色色度(YI)係5.5以下、較佳係5.0以下、更佳係4.5以下、特佳係4.0以下。此外，上述試驗片較佳為在波長295nm下的光線穿透率達15.0%以上、或波長315nm下的光線穿透率達35.0%以上。更佳係上述試驗片在波長295nm下的光線穿透率達15.0%以上、且波長315nm下的光線穿透率達35.0%以上。另外，光線穿透率係指根據JIS K 7361-1：1997，使用測霾計(例如日本電色工業公司製「NDH4000」)所測定之試驗片厚度方向的全光線穿透率(Tt)。

【0073】

(UV曝露試驗方法)

在具備有金屬鹵素燈(例如DAIPLA WINTES(股)製「MW-60W」)、與光濾波器(例如DAIPLA WINTES(股)製、「KF-1」)的耐候超加速光安定測試機(例如DAIPLA WINTES(股)製「KU-R5CI-A」)之評價室內，設置由甲基丙烯酸系樹脂組成物形成的試驗片(長50mm×寬50mm之正方形，厚5mm)，在溫度63℃濕度50RH%條件下，對試驗片照射金屬鹵素燈的紫外線光(照射強度80mW/cm²)。

【0074】

<4.樹脂成形體>

本發明第4實施形態的樹脂成形體(亦簡稱為「樹脂成形體」)，其係含有本發明第3實施形態之甲基丙烯酸系樹脂組成物的樹脂成形體。藉由將該甲基丙烯酸系樹脂組成物施行成形，而可獲得具有優異光安定性的樹脂成形體。本說明書中，所謂「樹脂成形體」係在含有上述甲基丙烯酸系樹脂組成物的成形體之前提下，其餘並無特別限制，僅由甲基丙烯酸系樹脂組成物形成的成形體，實質上均隸屬於甲基丙烯酸系樹脂組成物及樹脂成形體之任一者。

【0075】 上述樹脂成形體的形狀係可例如：板狀樹脂成形體(樹脂板)、或片狀樹脂成形體(樹脂片)。樹脂成形體的厚度係視需要可從較厚的板狀至較薄的薄膜狀之間任意調整厚度。例如可設為厚度1mm以上且30mm以下。

【0076】 因為樹脂成形體含有上述甲基丙烯酸系樹脂組成物，因而光安定性優異。

即，樹脂成形體的試驗片(長50mm×寬50mm之正方形，厚3mm)，在上述從開始UV曝露試驗前起至經UV曝露試驗開始後200小時的期間內，所獲得根據ASTM D1925測定的黃色色度(YI)呈現5.5以下、較佳係5.0以下、更佳係4.5以下、特佳係4.0以下的優異光安定性。此外，試驗片較佳係呈現波長295nm下的光線穿透率達15.0%以上、或波長315nm下的光線穿透率達35.0%以上之較高光安定性。更佳為試驗片在波長295nm下的光線穿透率達15.0%以上，且在波長315nm下的光線穿透率達35.0%以上。另外，光線穿透率係指根據JIS K 7361-1：1997，使用測霾計(例如日本電色工業公司製「NDH4000」)所測定之試驗片厚度方向的全光線穿透率(Tt)。

【0077】

< 5. 甲基丙烯酸系樹脂組成物或樹脂成形體之製造方法 >

甲基丙烯酸系樹脂組成物、或含有該樹脂組成物的樹脂成形體(以下將該甲基丙烯酸系樹脂組成物及該樹脂成形體，亦統稱為「樹脂組成物等」)的製造方法，並無特別限制。樹脂組成物等的具體製造方法，係可例如包括有：將本發明第2實施形態的聚合性組成物(X2)、較佳為含有本發明第1實施形態之單體組成物的聚合性組成物(X2-2)進行自由基聚合的自由基聚合步驟之方法。自由基聚合步驟亦可包括有：將聚合性組成物(X2)之一部分進行聚合，而調製糖漿的糖漿調製步驟；以及將上述糖漿中的聚合性成分進行聚合的聚合步驟。另外，糖漿調製步驟中，所謂

「將聚合性組成物(X2)之一部分進行聚合」，係指使所獲得之糖漿中的甲基丙烯酸系聚合體之含量成為10質量%以上且80質量%以下、較佳為成為10質量%以上且60質量%以下、更佳為成為10質量%以上且40質量%以下之方式進行聚合。

【0078】 聚合性組成物(X2)進行聚合時的聚合溫度並無特別的限定，可依照該業界的周知技術適當決定。通常配合所使用之自由基聚合起始劑的種類，較佳係在40℃以上且180℃以下、更佳係在50℃以上且150℃以下之範圍內適當設定。又，聚合性組成物(X2)係視需要可按照多階段的溫度條件施行聚合。聚合時間係可配合聚合硬化的進行再行適當決定。

【0079】 聚合性組成物(X2)的聚合法係可舉例如：塊狀聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法或分散聚合法等，該等之中，從生產性的觀點，較佳係塊狀聚合法。

【0080】 再者，樹脂組成物等的製造方法，具體係可舉例如：使用自澆鑄法或連續澆鑄法等公知澆鑄聚合法，藉由塊狀聚合法獲得樹脂組成物等的方法；或，將按照塊狀聚合法製造的組成物，利用擠出成形法或射出成形法等施行成形，而獲得樹脂組成物等的方法等。從藉由分子量化、或導入交聯結構，俾達更加提升甲基丙烯酸系樹脂組成物之耐熱性的觀點，更佳係採取利用澆鑄聚合(注模聚合)法的方法。

【0081】 澆鑄聚合法係可例如獲得具有板狀形態的樹脂組成物等情況，將由相對向的2片玻璃板或金屬板(SUS板)、與在其緣部所配置的軟質樹脂管等墊片所形成的空間設為鑄模，再將由聚合性組成物(X2)或

聚合性組成物(X2)其中一部分進行聚合的糖漿，注入上述鑄模中，藉由施行加熱聚合處理而完成聚合，再從鑄模中取出樹脂組成物等的自澆鑄法。或者，亦可例如：將由朝同一方向按照同一速度且隔開既定間隔呈相對向移動的2片不鏽鋼製環形帶、與在其二側邊配置的軟質樹脂管等墊片所形成之空間設為鑄模，再從上述環形帶一端連續地將聚合性組成物(X2)、或由聚合性組成物(X2)其中一部分進行聚合的糖漿，注入上述鑄模中，藉由施行加熱聚合處理而完成聚合，再從環形帶另一端連續地取出樹脂組成物等的連續澆鑄法。

鑄模的空隙間隔經利用墊片的粗細度(直徑)適當調整，而可獲得所需厚度的樹脂組成物等。板狀樹脂組成物等的厚度通常係設定於1mm以上、且30mm以下的範圍內。

【0082】

<6.用途>

上述甲基丙烯酸系樹脂組成物及樹脂成形體(「樹脂組成物等」)的用途並無特別限制，較佳係使用為例如：日光浴床、照明機器、護膚機器、醫療機器、UV照射裝置、動植物育成用機器、天窗、及HID燈等所使用具有透光性的構件(特別係透明構件)。更具體而言，較佳係使用為例如：日光浴床、及天窗等所使用以採光為目的之構件的採光構件；或者例如：照明機器、護膚機器、醫療機器、UV照射裝置、動植物育成用機器、及HID燈等所使用以透光為目的之構件的透光構件。

【0083】

<7.作用效果>

本發明第1實施形態的單體組成物含有異丁酸甲酯，由含該單體組成物的聚合性組成物(X2)進行自由基聚合獲得的甲基丙烯酸系樹脂組成物，可擔保優異的耐熱性，且光安定性優異、並抑制黃變。

本發明第1實施形態的單體組成物係藉由含有異丁酸甲酯，而能獲得可擔保優異耐熱性，且光安定性優異、並抑制黃變之甲基丙烯酸系樹脂組成物的理由，推測如下。

【0084】 含有源自甲基丙烯酸甲酯之單元的聚合體(甲基丙烯酸系聚合體)，會因光導致主鏈或側鏈斷裂，生成自由基種。而，通常該生成的自由基種會導致甲基丙烯酸系樹脂出現黃變、及因分子量降低導致機械強度降低。

【0085】 但是，藉由本發明第1實施形態的單體組成物所含有之異丁酸甲酯殘存於甲基丙烯酸系樹脂組成物中，判斷異丁酸甲酯將發揮自由基捕獲劑的機能。結果，判斷甲基丙烯酸系樹脂組成物將呈現優異的耐熱性與良好的光安定性。

[實施例]

【0086】 以下舉實施例與比較例針對本發明之特徵進行更具體地說明。以下實施例所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等，在不偏離本發明主旨之前提下均可適當變更。所以，本發明範圍不應因以下所示之具體例而受限定性解釋。又，以下「份」係表示「質量份」。

【0087】 實施例及比較例所使用之化合物的縮寫及名稱，係如下所示：

- MMA：甲基丙烯酸甲酯(三菱化學(股)製)

- BA：丙烯酸正丁酯(三菱化學(股)製)
- 異丁酸甲酯(東京化成工業(股)製)
- 丙酸甲酯(東京化成工業(股)製)
- 2-甲基丁酸甲酯(東京化成工業(股)製)
- LA-57：1,2,3,4-丁 烷 四 羧 酸 四(2,2,6,6-四 甲 基-4-哌啶)(ADEKA(股)製)

另外，MMA(三菱化學(股)製)中，相對於MMA總質量，異丁酸甲酯含有260質量ppm濃度、丙酸甲酯含有8質量ppm濃度、丙酮酸甲酯含有8質量ppm濃度、2-甲基丁酸甲酯含有8質量ppm濃度。

【0088】

[測定方法及評價方法]

<甲基丙烯酸系樹脂中之目標物質殘存量測定方法>

(1)試料與檢液之調製順序

將實施例及比較例所獲得之樹脂成形體細細地破碎，使破碎的樹脂0.2g溶解於10mL之殘留農藥測試用丙酮(以下簡稱「丙酮」)中。樹脂經溶解後，利用多孔吸管添加內部標準液1mL。內部標準液係使用0.1體積%水楊酸甲酯/丙酮溶液。藉由將對象的標準試劑利用丙酮稀釋，而調製得不同濃度的3種檢液，利用後述的氣相色層分析-質譜(GC/MS)測定，製成三點檢量線，並定量樣品中各標的物質的濃度。內部標準液係使用0.1體積%水楊酸甲酯/丙酮溶液。

【0089】

(GC/MS測定條件)

裝置：GC HP6890/MS HP5973(Agilent公司製)

離子化法：EI(電子游離、Electron Ionization)法

管柱：DB-WAX 60m×250μm×0.5μm(Agilent公司製)

升溫條件：70°C(5min)→200°C(5min) Rate=10°C/min

注入口溫度：220°C

AUX溫度：230°C

離子源溫度：230°C

分流比：10：1

流量：2.0mL/min

平均線速度：37cm/sec

注入量：1μL

測定模式：SIM

【0090】

<耐熱性之評價方法>

實施例及比較例所獲得之甲基丙烯酸系樹脂組成物的耐熱性指標，係針對實施例及比較例所獲得之樹脂成形體的試驗片(長127mm×寬12.7mm×厚度3mm)，根據JIS K 7191測定載重彎曲溫度(以下稱「HDT」)(°C)。

【0091】

<光安定性(ΔYI)>

使用具備：金屬鹵素燈(DAIPLA WINTES(股)製、型號：MW-60W)與光濾波器(DAIPLA WINTES(股)製、型號：KF-1)的耐候超加速光安

定測試機(DAIPLA WINTES(股)製、機種名：KU-R5CI-A)，施行UV曝露試驗，依照後述方法，測定從開始UV曝露試驗前起至開始後經200小時之期間內的黃色色度之變化(ΔYI)。

【0092】 具體而言，在上述耐候超加速光安定測試機的評價室內，設置由實施例及比較例所獲得之甲基丙烯酸系樹脂組成物形成的試驗片(長50mm×寬50mm之正方形，厚5mm)。

從上述金屬鹵素燈照射於試驗片上的紫外線(UV)之照射強度，係按照使用紫外線照度計(USHIO電機(股)製、機種名：UIT-101)所測定，波長330~390nm下的照射強度成為80mW/cm²之方式進行校正。耐候超加速光安定測試機的評價室內係設定為溫度63℃濕度50RH%的環境下，將金屬鹵素燈的紫外線光(照射強度80mW/cm²)照射於上述試驗片。

光安定性的指標係使用分光式色差計(日本電色工業(股)製、機種名：SE-7700)，根據ASTM D1925，測定上述試驗片的黃色色度(黃變指數：YI)。使用開始UV曝露試驗前的試驗片1處、與開始後經200小時後的試驗片1處，針對各試驗片施行1次測定，並將該測定值的變化設為黃色色度的變化(ΔYI)。

【0093】

<甲基丙烯酸系樹脂組成物之製造>

[實施例1]

(1)糖漿之製造

在具備冷卻管、溫度計及攪拌機的反應器(聚合鍋)中，添加異丁酸甲酯2,000ppm濃度，更進一步供應MMA：98.0份及BA：2.0份，一邊攪拌

一邊於氮氣發泡後開始加熱。在反應器內溫成為80°C的時點，添加自由基聚合起始劑之2,2'-偶氮雙-(2,4-二甲基戊腈)0.12份、及鏈轉移劑之1-十二烷硫醇0.075份，進而施行加熱直到反應器內溫成為100°C後，保持9分鐘。接著，將反應器內溫冷卻至室溫，獲得糖漿。相對於糖漿總質量，糖漿中的聚合體含量係25質量%。

【0094】

(2)注模聚合

相對於上述糖漿100份，添加自由基聚合起始劑之三甲基乙酸過氧化第三己酯0.15份，獲得聚合性組成物(X2)。接著，使聚合性組成物(X2)流入在相對向之2片SUS板間的SUS板端部配置軟質樹脂製墊片而設置的空隙間隔6.5mm空間中，在80°C加熱30分鐘，接著在130°C加熱30分鐘，使聚合性組成物(X2)硬化而獲得甲基丙烯酸系樹脂組成物。甲基丙烯酸系樹脂組成物的組成係如表1所示。其次，於每個SUS板逐一冷卻甲基丙烯酸樹脂組成物後，移除SUS板，獲得厚度5mm的板狀樹脂成形體。所獲得之樹脂成形體的特性評價結果係如表1所示。另外，表1中的「—」係指未施行測定。

【0095】

[實施例2]

除將單體組成物的組成變更如表1所記載之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法製造甲基丙烯酸系樹脂組成物、及樹脂成形體。所獲得之甲基丙烯酸系樹脂組成物的組成係如表1所示。所獲得之樹脂成形體的特性評價結果係如表1所示。

【0096】**[實施例3]****(1)糖漿之製造**

在具備冷卻管、溫度計及攪拌機的反應器(聚合鍋)中，添加異丁酸甲酯500ppm濃度，更進一步供應MMA：100份，一邊攪拌一邊於氮氣發泡後開始加熱。在反應器內溫成為80℃的時點，添加自由基聚合起始劑之2,2'-偶氮雙-(2,4-二甲基戊腈)0.12份，進而施行加熱直到反應器內溫成為100℃後，保持9分鐘。接著，將反應器內溫冷卻至室溫，獲得糖漿。相對於糖漿之總質量，糖漿中的聚合體含量係20質量%。

【0097】**(2)注模聚合**

相對於上述糖漿100份，添加自由基聚合起始劑之三甲基乙酸過氧化第三己酯0.15份，獲得聚合性組成物(X2)。接著，使聚合性組成物(X2)流入在相對向之2片SUS板間的SUS板端部配置軟質樹脂製墊片而設置的空隙間隔4.1mm空間中，在80℃加熱30分鐘，接著在130℃加熱30分鐘，使聚合性組成物(X2)硬化而獲得甲基丙烯酸系樹脂組成物。甲基丙烯酸系樹脂組成物的組成係如表1所示。其次，於每個SUS板逐一冷卻甲基丙烯酸樹脂組成物後，移除SUS板，獲得厚度3mm的板狀樹脂成形體。所獲得之樹脂成形體的特性評價結果係如表1所示。另外，表1中的「－」係指未施行測定。

【0098】**[實施例4~7]**

除將單體組成物的組成變更如表1所記載之外，其餘均依照與實施例3同樣的方法製造甲基丙烯酸系樹脂組成物、及樹脂成形體。所獲得之甲基丙烯酸系樹脂組成物的組成係如表1所示。所獲得之樹脂成形體的特性評價結果係如表1所示。

【0099】

[比較例1~2]

除將單體組成物的組成變更如表1所記載之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法製造甲基丙烯酸系樹脂組成物、及樹脂成形體。所獲得之甲基丙烯酸系樹脂組成物的組成係如表1所示。所獲得之樹脂成形體的特性評價結果係如表1所示。

【0100】

[比較例3]

除將單體組成物的組成變更如表1所記載之外，其餘均依照與實施例3同樣的方法製造甲基丙烯酸系樹脂組成物、及樹脂成形體。所獲得之甲基丙烯酸系樹脂組成物的組成係如表1所示。所獲得之樹脂成形體的特性評價結果係如表1所示。

【0101】 [表1]

表1

種類				單位	實施例1	實施例2	比較例1	比較例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	比較例3
單體組成物	甲基丙烯酸甲酯		MMA	質量份	98.0	98.0	98.0	98.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	丙烯酸酯		BA	質量份	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—
	異丁酸甲酯			質量ppm(*1)	2000	6000	—	—	500	10000	8000	3000	5000	—
	丙酸甲酯			質量ppm(*1)	—	—	—	—	—	—	4000	3000	5000	—
	2-甲基丁酸甲酯			質量ppm(*1)	—	—	—	—	—	—	4000	—	—	—
	受阻胺系化合物		LA-57	質量ppm(*1)	—	—	—	300	—	—	—	—	—	—
樹脂組成物	甲基丙烯酸系聚合體(P)	甲基丙烯酸甲酯	MMA	質量%	97.80	97.42	98.00	97.97	99.95	99.01	98.43	99.40	99.01	100
		丙烯酸酯(M)	BA	質量%	2.00	1.99	2.00	2.00	—	—	—	—	—	—
	樹脂組成物中的異丁酸甲酯之含量			質量ppm(*2)	1980	5800	—	—	490	9700	7700	3000	5050	—
	樹脂組成物中的丙酸甲酯之含量			質量ppm(*2)	—	—	—	—	—	—	3900	2730	4530	—
	樹脂組成物中的2-甲基丁酸甲酯之含量			質量ppm(*2)	—	—	—	—	—	—	3520	—	—	—
樹脂成形體的評價結果	YI			0小時	0.41	0.37	0.44	0.43	0.36	0.27	0.25	0.26	0.26	0.28
				200小時	3.23	2.78	4.08	3.86	6.61	4.54	3.10	5.03	1.79	12.31
	光安定性(ΔYI)			—	2.82	2.41	3.64	3.42	6.25	4.27	2.85	4.77	1.53	12.03
	耐熱性			—	104.00	100.30	102.30	102.30	104.00	100.70	99.40	102.90	101.80	103.00
*1 相對於甲基丙烯酸甲酯(MMA)總質量的含量														
*2 相對於樹脂組成物(樹脂成形體)總質量的含量														

【0102】 由實施例1、2及比較例1的比較得知，在甲基丙烯酸系聚合體含有源自(甲基)丙烯酸酯之單元的系統中，藉由含有特定量的異丁酸甲酯，而可提升光安定性。

由實施例1、2及比較例2的比較得知，若甲基丙烯酸系聚合體為含有異丁酸甲酯的態樣，即使樹脂組成物為不含受阻胺系化合物的態樣，仍可較含受阻胺系化合物的態樣實現更良好的光安定性。

由實施例3~7及比較例3的比較得知，在甲基丙烯酸系聚合體未含有源自(甲基)丙烯酸酯的單元之系統中，藉由含有特定量的異丁酸甲酯，而可提升光安定性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種單體組成物，其係含有甲基丙烯酸甲酯、異丁酸甲酯、與從2-甲基丁酸甲酯及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物的單體組成物；其中，

相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係超過300質量ppm且在50,000質量ppm以下。

【請求項2】 一種單體組成物，其係含有甲基丙烯酸甲酯、異丁酸甲酯、與從2-甲基丁酸甲酯及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物的單體組成物；其中，

相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係400質量ppm以上。

【請求項3】 一種單體組成物，其係含有甲基丙烯酸甲酯、異丁酸甲酯、與從2-甲基丁酸甲酯及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物的單體組成物；其中，

相對於上述單體組成物之總質量，異丁酸甲酯之含量係500質量ppm以上。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之單體組成物，其中，更進一步含有丙烯酸酯。

【請求項5】 如請求項4之單體組成物，其中，上述丙烯酸酯係從丙烯酸甲酯、丙烯酸正乙酯、及丙烯酸正丁酯所構成群組中選擇之至少1種化合物。

【請求項6】 如請求項4之單體組成物，其中，上述丙烯酸酯係丙烯酸正丁酯。

【請求項7】 如請求項1至3中任一項之單體組成物，其中，更進一步含有丙酸甲酯。

【請求項8】 如請求項1至3中任一項之單體組成物，其中，滿足下述a)~c)之任一者；

a)上述從2-甲基丁酸甲酯及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物含有2-甲基丁酸甲酯；

b)上述從2-甲基丁酸甲酯及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物含有2-甲基丁酸甲酯，上述單體組成物進一步含有丙酸甲酯；

c)上述從2-甲基丁酸甲酯及丙酮酸甲酯所構成群組中選擇之至少1種化合物為丙酮酸甲酯，上述單體組成物進一步含有丙酸甲酯。

【請求項9】 一種甲基丙烯酸系樹脂組成物，係由含有請求項1至8中任一項之單體組成物的聚合性組成物(X2)進行自由基聚合而成。

【請求項10】 一種樹脂成形體，其係含有請求項9之甲基丙烯酸系樹脂組成物。

【請求項11】 一種甲基丙烯酸系樹脂組成物之製造方法，係包括有：由含請求項1至8中任一項之單體組成物的聚合性組成物(X2)進行自由基聚合的自由基聚合步驟。