



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0086783
(43) 공개일자 2025년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/14 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 20/14 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7016323
(22) 출원일자(국제) 2023년11월17일
심사청구일자 2025년05월19일
(85) 번역문제출일자 2025년05월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/041408
(87) 국제공개번호 WO 2024/106530
국제공개일자 2024년05월23일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-184555 2022년11월18일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

(72) 발명자
후루야, 겐지
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
히라노, 유스케
일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
한상욱, 이제형, 박보현

전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 발명의 명칭 단량체 조성물, 수지 조성물, 수지 조성물의 제조 방법, 수지 성형체 및 수지 성형체의 제조 방법

(57) 요약

메타크릴산메틸과, α-올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는 단량체 조성물로서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 260질량ppm 초과이고, 상기 α-올레핀이 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 단량체 조성물.

(52) CPC특허분류

C08F 220/14 (2013.01)

C08K 5/01 (2013.01)

C08K 5/101 (2013.01)

C08L 33/12 (2013.01)

(72) 발명자

이소무라, 마나부

일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

가네모리, 고히이치

일본 1008251 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메
1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

메타크릴산메틸과, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는, 단량체 조성물로서,
 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 260질량ppm 초과이고,
 상기 α -올레핀이, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 단량체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메타크릴산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 85질량% 이상인, 단량체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 메타크릴산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 90질량% 이상인, 단량체 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 0.1질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 10질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 60질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 80질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속의 화합물 및 제13족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물의 함유량이, 상기 α -올레핀의 총 질량에 대하여 2×10^4 질량ppm 이하인, 단량체 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 270질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 280질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 290질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 450질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량에 대한 상기 α -올레핀의 함유량의 비([상기 α -올레핀의 질량]/[상기 이소부티르산메틸의 질량])가 0.00001 이상 1,000 이하인, 단량체 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴산에스테르를 더 함유하는, 단량체 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 아크릴산에스테르가, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸 및 아크릴산n-부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인, 단량체 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 아크릴산에스테르가 아크릴산메틸 또는 아크릴산에틸인, 단량체 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 스티렌을 더 함유하는, 단량체 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, 단량체 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 라디칼 중합 공정을 포함하는, 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 단량체 조성물의 중합물을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 21

메타크릴계 중합체 (P)와, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는 수지 조성물로서,

상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 49질량ppm 초과이고,

상기 α -올레핀이, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를, 상기 메타크릴계 중합체 (P)의 총 질량에 대하여 50질량% 이상 함유하는, 수지 조성물.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를, 상기 메타크

릴계 중합체 (P)의 총 질량에 대하여 70질량% 이상 함유하는, 수지 조성물.

청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 0.1질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 10질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 60질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 27

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 80질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 28

제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 60질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 29

제21항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 80질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 30

제21항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 100질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 31

제21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 200질량ppm 이상인, 수지 조성물.

청구항 32

제21항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, 수지 조성물.

청구항 33

제21항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위 및 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 34

제21항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위 및 스티렌 유래의 반복 단위를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 35

제20항 내지 제34항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 수지 성형체.

청구항 36

제35항에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 차량용 부재.

청구항 37

제35항에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 의료용 부재.

청구항 38

제35항에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 완구.

청구항 39

제35항에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 액체 용기.

청구항 40

제35항에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 광학 재료.

청구항 41

제35항에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 간판.

청구항 42

제35항에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 디스플레이.

청구항 43

메타크릴계 중합체 (P)와, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는

수지 조성물을 성형하는 성형 공정을 포함하고,

상기 수지 조성물 중의 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 49질량ppm 초과이고,

상기 α -올레핀이, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 수지 성형체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 단량체 조성물, 수지 조성물, 수지 조성물의 제조 방법, 수지 성형체 및 수지 성형체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메타크릴계 수지는, 투명성, 내열성 및 내후성이 우수하고, 또한 기계적 강도, 열적 성질, 성형 가공성 등의 수지 물성에 있어서 균형이 잡힌 성능을 갖고 있다. 이러한 우수한 특성으로부터, 차량용 부재, 의료용 부재, 완구, 액체 용기, 광학 재료, 간판, 디스플레이, 장식 부재, 건축 부재, 전자 기기의 면판 등의 많은 용도로 사용되고, 특히, 투광성을 갖는 부재에 사용되고 있다.

[0003] 상기 용도에 있어서, 직사 광선이나 UV 램프 등의 광에 노출되는 환경 하에 메타크릴계 수지판이 사용된 부재가 설치된 경우, 메타크릴계 수지판의 투명성이 크게 저하된다는 문제점이 있었다. 그 때문에, 광에 장시간 폭로되어도 투명성이 유지되는 메타크릴계 수지, 즉, 광 안정성이 우수한 메타크릴계 수지가 요구되고 있었다.

[0004] 메타크릴계 수지의 광 안정성을 향상시키는 기술로서, 예를 들어 특허문헌 1에는, 광안정제의 하나인 특정한 구조를 갖는 헥사하이드로퀴논 화합물의 존재 하에서 메틸메타크릴레이트 등의 모노머를 중합시킨 메타크릴계 수지가 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 트리아진계 화합물을 구조 단위로 갖는 중합체를 포함하는 메타크릴계 수지

가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소55-139404호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2012-72333호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 특허문헌 1 및 2에 기재된 메타크릴계 수지는, 중합 시의 첨가제의 증가에 수반하여, 광 안정성은 향상시키는 한편, 첨가제에서 유래되는 착색이 발생한다는 문제가 있었다. 그 때문에, 특정한 색조와 투명성이 동시에 요구되는 경우에는 사용할 수 없다는 과제가 있었다.
- [0007] 이상의 상황으로부터, 본 발명의 목적은, 메타크릴계 수지가 원래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 광 안정성이 우수한 수지 조성물을 얻기 위한 단량체 조성물, 수지 조성물, 수지 조성물의 제조 방법, 수지 성형체 및 수지 성형체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 이하의 특징을 갖는다.
- [0009] [1]
- [0010] 메타크릴산메틸과, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는, 단량체 조성물로서,
- [0011] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 260질량ppm 초과이고,
- [0012] 상기 α -올레핀이, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 단량체 조성물.
- [0013] [2]
- [0014] 상기 메타크릴산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 85질량% 이상인, [1] 에 기재된 단량체 조성물.
- [0015] [3]
- [0016] 상기 메타크릴산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 90질량% 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 단량체 조성물.
- [0017] [4]
- [0018] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 0.1질량ppm 이상인, [1] 내지 [3] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0019] [5]
- [0020] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 10질량ppm 이상인, [1] 내지 [4] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0021] [6]
- [0022] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 60질량ppm 이상인, [1] 내지 [5] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0023] [7]
- [0024] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 80질량ppm 이상인, [1] 내지 [6] 의 어느

는 것에 기재된 단량체 조성물.

- [0025] [8]
- [0026] 전이 금속의 화합물 및 제13족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물의 함유량이, 상기 α -올레핀의 총 질량에 대하여 2×10^4 질량ppm 이하인, [1] 내지 [7] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0027] [9]
- [0028] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 270질량ppm 이상인, [1] 내지 [8] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0029] [10]
- [0030] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 280질량ppm 이상인, [1] 내지 [9] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0031] [11]
- [0032] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 290질량ppm 이상인, [1] 내지 [10] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0033] [12]
- [0034] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 450질량ppm 이상인, [1] 내지 [11] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0035] [13]
- [0036] 상기 이소부티르산메틸의 함유량에 대한 상기 α -올레핀의 함유량의 비([상기 α -올레핀의 질량]/[상기 이소부티르산메틸의 질량])가 0.00001 이상 1,000 이하인, [1] 내지 [12] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0037] [14]
- [0038] 아크릴산에스테르를 더 함유하는 [1] 내지 [13] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0039] [15]
- [0040] 상기 아크릴산에스테르가, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸 및 아크릴산n-부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인, [14] 에 기재된 단량체 조성물.
- [0041] [16]
- [0042] 상기 아크릴산에스테르가 아크릴산메틸 또는 아크릴산에틸인, [14] 에 기재된 단량체 조성물.
- [0043] [17]
- [0044] 스티렌을 더 함유하는, [1] 내지 [16] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0045] [18]
- [0046] 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, [1] 내지 [17] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.
- [0047] [19]
- [0048] [1] 내지 [18] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 라디칼 중합 공정을 포함하는, 수지 조성물의 제조 방법.
- [0049] [20]
- [0050] [1] 내지 [18] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물의 중합물을 포함하는, 수지 조성물.
- [0051] [21]

- [0052] 메타크릴계 중합체 (P)와, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는 수지 조성물로서,
- [0053] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 49질량ppm 초과이고,
- [0054] 상기 α -올레핀이, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 수지 조성물.
- [0055] [22]
- [0056] 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를, 상기 메타크릴계 중합체 (P)의 총 질량에 대하여 50질량% 이상 함유하는, [21] 에 기재된 수지 조성물.
- [0057] [23]
- [0058] 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를, 상기 메타크릴계 중합체 (P)의 총 질량에 대하여 70질량% 이상 함유하는, [21] 또는 [22] 에 기재된 수지 조성물.
- [0059] [24]
- [0060] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 0.1질량ppm 이상인, [21] 내지 [23] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0061] [25]
- [0062] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 10질량ppm 이상인, [21] 내지 [24] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0063] [26]
- [0064] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 60질량ppm 이상인, [21] 내지 [25] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0065] [27]
- [0066] 상기 α -올레핀의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 80질량ppm 이상인, [21] 내지 [26] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0067] [28]
- [0068] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 60질량ppm 이상인, [21] 내지 [27]] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0069] [29]
- [0070] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 80질량ppm 이상인, [21] 내지 [28]] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0071] [30]
- [0072] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 100질량ppm 이상인, [21] 내지 [29]] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0073] [31]
- [0074] 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 200질량ppm 이상인, [21] 내지 [30]] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0075] [32]
- [0076] 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, [21] 내지 [31]] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0077] [33]
- [0078] 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위 및 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위를 포함

하는, [21] 내지 [32] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.

- [0079] [34]
- [0080] 상기 메타크릴계 중합체 (P)가 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위 및 스티렌 유래의 반복 단위를 포함하는, [21] 내지 [32] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물.
- [0081] [35]
- [0082] [20] 내지 [34] 의 어느 것에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 수지 성형체.
- [0083] [36]
- [0084] [35] 에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 차량용 부재.
- [0085] [37]
- [0086] [35] 에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 의료용 부재.
- [0087] [38]
- [0088] [35] 에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 완구.
- [0089] [39]
- [0090] [35] 에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 액체 용기.
- [0091] [40]
- [0092] [35] 에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 광학 재료.
- [0093] [41]
- [0094] [35] 에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 간판.
- [0095] [42]
- [0096] [35] 에 기재된 수지 성형체를 포함하는, 디스플레이.
- [0097] [43]
- [0098] 메타크릴계 중합체 (P)와, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는
- [0099] 수지 조성물을 성형하는 성형 공정을 포함하고,
- [0100] 상기 수지 조성물 중의 상기 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 49질량ppm 초과이고,
- [0101] 상기 α -올레핀이, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 수지 성형체의 제조 방법.

발명의 효과

- [0102] 본 발명에 따르면, 메타크릴계 수지가 원래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 광 안정성이 우수한 수지 조성물을 얻기 위한 단량체 조성물, 수지 조성물, 수지 조성물의 제조 방법, 수지 성형체 및 수지 성형체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0103] 본 명세서 및 특허 청구 범위에 있어서의 이하의 용어 정의는 이하와 같다.
- [0104] 「단량체」는, 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 의미한다.
- [0105] 「반복 단위」는 단량체가 중합함으로써 형성된 상기 단량체에서 유래되는 단위를 의미한다. 반복 단위는, 중합 반응에 의해 직접 형성된 단위여도 되고, 중합체를 처리함으로써 상기 단위의 일부가 별도의 구조로 변환된 단위여도 된다.

- [0106] 「(메트)아크릴레이트」는, 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」의 한쪽 혹은 양쪽을 의미한다.
- [0107] 「(메트)아크릴로일」은, 「아크릴로일」 및 「메타크릴로일」의 한쪽 혹은 양쪽을 의미한다.
- [0108] 「(메트)아크릴산」은, 「아크릴산」 및 「메타크릴산」의 한쪽 혹은 양쪽을 의미한다.
- [0109] 「공액」이란, 사이에 존재하는 σ 결합을 넘은 p 궤도끼리의 중첩을 의미한다.
- [0110] 「비공액」이란, 공액이 발생하지 않는 것을 의미한다.
- [0111] 「얻어지는 수지 조성물」은, 단량체 조성물을 포함하는 단량체 혼합물을 라디칼 중합하여 이루어지는 수지 조성물을 의미한다.
- [0112] 「얻어진 수지 성형체」는, 수지 조성물을 성형하여 얻어진 수지 성형체를 의미한다.
- [0113] 「질량%」는 전체량 100질량% 중에 포함되는 소정의 성분의 함유 비율을 나타낸다.
- [0114] 「질량 평균 분자량」은, 표준 시료로서 표준 폴리스티렌을 사용하여, 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정 한 값이다.
- [0115] 「UV」 및 「자외선」이란, 파장 범위로서 295 내지 430nm의 광을 주로 포함하는 광을 의미한다.
- [0116] 「전이 금속」이란, 주기율표로 제3족 내지 제12족에 위치하는 금속 원소를 의미한다. 전형적으로는, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유토프(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀름(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 루테튬(Lu), 하프늄(Hf), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au) 및 수은(Hg) 등이다.
- [0117] 「제13족 원소」란, 주기율표로 제13족에 위치하는 원소를 의미한다. 전형적으로는, 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In) 및 탈륨(Tl)이다.
- [0118] 「주기율표」란, 「Periodic Table of Elements」("Periodic Table of Elements", [online], National Center for Biotechnology Information, [2022년 11월 7일 검색], 인터넷, <URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/>>)을 의미한다.
- [0119] 본 명세서에 있어서 「내지」를 사용하여 표시되는 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미하고, 「A 내지 B」는, A 이상 B 이하인 것을 의미한다.
- [0120] <1. 단량체 조성물>
- [0121] 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 단량체 조성물은, 메타크릴산메틸과, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하고, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여 260질량ppm 초과이고, 상기 α -올레핀이 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 한다(이하, 특별히 언급이 없는 한, 「 α -올레핀」은, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택하는 적어도 1종을 가리키는 것으로 한다.). 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 기타의 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0122] <1-1. 메타크릴산메틸>
- [0123] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물은 메타크릴산메틸을 포함한다. 메타크릴산메틸은, 예를 들어 아세톤 시아노히드린법, 신아세톤 시아노히드린법, C4 직접 산화법, 직접 메타법, 에틸렌법, 새에틸렌법 등의 방법에 의해 제조할 수 있다. 또한, 메타크릴산메틸을 포함하는 단량체 조성물을 중합한 수지 조성물을 열분해함으로써 얻어지는 메타크릴산메틸을 사용해도 된다. 메타크릴산메틸은, 메타크릴산메틸을 포함하는 단량체 조성물을 중합한 수지 조성물을 열분해함으로써 얻어지는 메타크릴산메틸인 것이 보다 바람직하다. 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물은, 메타크릴산메틸을 포함함으로써, 우수한 광 안정성 및 메타크릴계 수지 본래의 내열성을 담보한 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0124] 단량체 조성물의 총 질량에 대한 메타크릴산메틸의 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 85질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 97질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 메타크릴산메틸의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 99.99질

량% 이하이고, 99.98질량% 이하 또는 99.97질량% 이하여도 된다. 따라서, 예를 들어 85질량% 이상 99.99질량% 이하, 90질량% 이상 99.98질량% 이하, 95질량% 이상 99.97질량% 이하, 97질량% 이상 99.97질량% 이하 및 97질량% 이상 99.97질량% 이하의 범위를 들 수 있다.

[0125] 또한, 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 메타크릴산메틸과 α -올레핀 및 이소부티르산메틸의 합계 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 통상 100질량% 이하이다.

[0126] <1-2. α -올레핀>

[0127] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물은, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 α -올레핀을 포함함으로써, 우수한 광 안정성을 갖는 수지 조성물을 제공할 수 있다. α -올레핀은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 병용해도 된다.

[0128] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 α -올레핀의 함유량의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 광 안정성이 양호한 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 0.1질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 10질량ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 60질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80질량ppm 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0129] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 α -올레핀의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성을 양호하게 유지할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 10,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 5,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 4,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3,000질량ppm 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 2,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0130] 상기한 바람직한 상한값과 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

[0131] 구체적으로는, 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 α -올레핀의 함유량은, 0.1질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 10질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 60질량ppm 이상 4,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 80질량ppm 이상 3,000질량ppm 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상 2,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 단량체 조성물이 α -올레핀을 2종 이상 함유하는 경우에는, 상기 함유량은, 2종 이상의 α -올레핀의 합계 함유량이다.

[0132] 상기 α -올레핀은, 자외선에 의해 생성된 라디칼이 부가한 올레핀끼리의 커플링 생성물이 안정되어, 라디칼 포착 효과에 우수한 것이 추정된다.

[0133] 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센은, 중합 시의 가열에 의해 휘발되어 버리는 일 없이 얻어지는 수지 조성물 중에 잔존하기 쉽다. 그 때문에, 단량체 조성물의 중합에 의해 얻어지는 수지 조성물의 광 안정성 향상에 충분히 기여할 수 있다. 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀은, 적은 함유량으로 광 안정성 향상의 효과를 발휘하기 쉽다. 후술하는 바와 같이, α -올레핀에 의한 광 안정성 향상 효과는, 이중 결합에 인접하는 탄소에 결합한 수소가 관여되어 있는 것이라고 생각된다. 그 때문에, 동일한 질량라도 탄소수가 적은 쪽이 α -올레핀 1분자 중에서 이중 결합에 관여하는 탄소 원자의 수가 많기므로, 광 안정성 향상의 효과를 발휘하기 쉬워진다고 생각된다.

[0134] α -올레핀으로서, 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센 중에서도, 1-옥텐 및 2-에틸-1-헥센으로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하고, 중합 후에 수지 조성물 중에 잔존하기 쉬운 점에서, 1-옥텐이 더욱 바람직하다. 상기 α -올레핀에 차지하는 1-옥텐의 비율은 특별히 한정되지 않지만, α -올레핀의 총 질량에 대하여, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한 통상 100질량% 이하이다.

[0135] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물에 있어서, 전이 금속의 화합물 및 제13족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물의 함유량은, α -올레핀의 총 질량에 대하여, 0질량ppm 이상 2×10^4 질량ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0136] 본 실시 형태에 있어서의 α -올레핀은, 공액의 단량체인 메타크릴산메틸과 비교하여, 공명 안정화 효과가 얻어지지 않아, 현저하게 반응성이 낮다. 그 때문에, 전이 금속의 화합물 및 제13족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과 같은 특정한 중합 촉매를 사용하여, 촉매로서의 효과를 발휘하는 특수한 조건 하가 아닌 한, 얻어지는 수지 조성물 중에는, 미반응의 α -올레핀(이하 「 α -올레핀 단량체」라고도 기재한다.)이 잔존하고 있다. α -올레핀 단량체가 수지 조성물 중에 잔존함으로써, 광 안정성이 양호한 수지 조성물을 제공할 수 있다고 생각된다. 즉, 상기 적어도 1종의 화합물이 촉매로서의 효과를 발휘하지 않기

때문에, 상기 적어도 1종의 화합물의 함유량은, α-올레핀의 총 질량에 대하여 2×10^4 질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 1×10^4 질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 500질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하고, 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다. 여기서, 「함유하지 않는다」란, 검출 한계 미만인 것을 나타낸다.

[0137] 상기 적어도 1종의 화합물의 종류로서는, 예를 들어 킬레이트성 배위자를 갖는 제5족 내지 제11족의 전이 금속의 화합물이나 루이스산 촉매를 들 수 있다. 상기 전이 금속의 구체예로서는, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 백금, 루테튬, 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐 및 구리를 들 수 있다. 상기 전이 금속으로서는, 이것들 중에서 제8족 내지 제11족의 전이 금속이 바람직하고, 제10족의 전이 금속이 보다 바람직하고, 니켈(Ni) 또는 팔라듐(Pd)이 더욱 바람직하다. 이들 전이 금속은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0138] 상기 킬레이트성 배위자는, P, N, O 및 S으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 원자를 갖고 있고, 2좌 배위(bidentate) 또는 다좌 배위(multidentate)인 리간드를 포함하고, 전자적으로 중성 또는 음이온성이다. Ittel 등에 의한 총설에, 킬레이트성 배위자의 구조가 예시되어 있다(Ittel 등, "Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo-and Copolymerization", Chemical Reviews, 2000년 3월 25일, 제100권, 제4호, p.1169-1204). 상기 킬레이트성 배위자로서는, 예를 들어 2좌 음이온성 P, O 배위자를 들 수 있다. 상기 2좌 음이온성 P, O 배위자로서는, 예를 들어 인술폰산, 인카르복실산, 인페놀 및 인엔올레이트를 들 수 있다. 상기 2좌 음이온성 P, O 배위자 이외의 킬레이트성 배위자로서는, 예를 들어 2좌 음이온성 N, O 배위자를 들 수 있다. 상기 2좌 음이온성 N, O 배위자로서는, 예를 들어 살리실알드이미나토 및 피리딘카르복실산을 들 수 있다. 상기 2좌 음이온성 P, O 배위자 및 상기 2좌 음이온성 N, O 배위자 이외의 킬레이트성 배위자로서는, 예를 들어 디이민 배위자, 디페녹시드 배위자 및 디아미드 배위자를 들 수 있다.

[0139] 여기서, 상기 킬레이트성 배위자를 갖는 제5족 내지 제11족의 전이 금속 화합물인 촉매로서는, 대표적으로, 소위, SHOP계 촉매 및 Drent계 촉매 등의 촉매가 알려져 있다. 상기 SHOP계 촉매는, 치환기를 가져도 되는 아릴기를 갖는 인계 리간드가 니켈 금속에 배워진 촉매이다. 또한, 상기 Drent계 촉매는, 치환기를 가져도 되는 아릴기를 갖는 인계 리간드가 팔라듐 금속에 배워진 촉매이다.

[0140] 또한, 대표적인 루이스산 촉매로서는 2가의 팔라듐 또는 백금의 양이온성 착체를 들 수 있다. 상기 2가의 팔라듐 또는 백금의 양이온성 착체는 루이스산성을 나타내고, Diels-Alder 반응 등의 루이스산 촉매로서 유용하다. 또한, 제13족 원소 붕소 및 알루미늄, 제4 주기 전이 금속의 티타늄, 그리고 제5 주기 전이 금속의 지르코늄의 화합물 등도 루이스산성을 나타내기 때문에 바람직하다.

[0141] <1-3. 이소부티르산메틸>

[0142] 이소부티르산메틸은, 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물에 포함되는 성분의 하나이다. 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대한 상기 이소부티르산메틸의 함유량이 260질량ppm 초과인 것에 의해, 우수한 광 안정성을 갖는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0143] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량의 하한은, 광 안정성이 양호한 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 통상 260질량ppm 초과, 바람직하게는 270질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 280질량ppm 이상, 더욱 바람직하게는 290질량ppm 이상, 더욱 보다 바람직하게는 450질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 500질량ppm 이상이다.

[0144] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성을 양호하게 유지할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 20,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 15,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 10,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5,000질량ppm 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 3,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0145] 상기한 바람직한 상한값과 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

[0146] 구체적으로는, 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량은, 260질량ppm 초과 20,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 270질량ppm 이상 20,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 280질량ppm 이상 15,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 290질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 450질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하고, 500질량ppm 이상 3,000질량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.

- [0147] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물에 있어서, 이소부티르산메틸의 함유량에 대한 α -올레핀의 함유량의 비(「 $[\alpha\text{-올레핀의 질량}]/[\text{이소부티르산메틸의 질량}]$ 의 비」라고도 칭함)의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 이소부티르산메틸과 α -올레핀의 상호 작용에 의해, 광 안정성이 양호한 수지 성형체를 제공할 수 있는 점에서, 1,000 이하인 것이 바람직하고, 500 이하인 것이 보다 바람직하고, 300 이하인 것이 더욱 바람직하고, 100 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 10 이하인 것이 특히 바람직하고, 5 이하인 것이 가장 바람직하다. $[\alpha\text{-올레핀의 질량}]/[\text{이소부티르산메틸의 질량}]$ 의 비의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 수지 성형체의 내열성이 양호해지는 관점에서, 0.00001 이상인 것이 바람직하고, 0.0001 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.001 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 0.1 이상인 것이 특히 바람직하고, 0.2 이상인 것이 가장 바람직하다.
- [0148] 상기한 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, $[\alpha\text{-올레핀의 질량}]/[\text{이소부티르산메틸의 질량}]$ 의 비의 바람직한 범위로서는, 0.00001 이상 1,000 이하, 0.0001 이상 500 이하, 0.001 이상 300 이하, 0.01 이상 100 이하, 0.1 이상 10 이하 및 0.2 이상 5 이하의 범위를 들 수 있다. 이것들 중, $[\alpha\text{-올레핀의 질량}]/[\text{이소부티르산메틸의 질량}]$ 의 비는, 보다 바람직하게는 0.0001 이상 500 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.001 이상 300 이하이다.
- [0149] <1-4. 메타크릴산메틸 이외의 단량체>
- [0150] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물은, 메타크릴산메틸 이외의 단량체를 함유해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「단량체」는 미중합의 화합물을 의미한다. 메타크릴산메틸 이외의 단량체로서는, 예를 들어 하기 (1) 내지 (16)에 나타내는 단량체를 들 수 있다. 하기 (1) 내지 (16)에 나타내는 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다.
- [0151] (1) 메타크릴산에스테르:
- [0152] 예를 들어, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산iso-부틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산페닐, 또는 메타크릴산벤질.
- [0153] (2) 아크릴산에스테르:
- [0154] 예를 들어, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산iso-부틸, 아크릴산tert-부틸, 또는 아크릴산2-에틸헥실.
- [0155] (3) 불포화 카르복실산:
- [0156] 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 또는 이타콘산.
- [0157] (4) 불포화 카르복실산 무수물:
- [0158] 예를 들어, 무수 말레산, 또는 무수 이타콘산.
- [0159] (5) 말레이미드:
- [0160] 예를 들어, N-페닐말레이미드, 또는 N-시클로헥실말레이미드.
- [0161] (6) 히드록시기 함유 비닐 단량체:
- [0162] 예를 들어, 아크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시에틸, 또는 메타크릴산2-히드록시프로필.
- [0163] (7) 비닐에스테르:
- [0164] 예를 들어, 아세트산비닐, 또는 벤조산비닐.
- [0165] (8) 염화비닐, 염화비닐리텐, 또는 그것들의 유도체.
- [0166] (9) 질소 함유 비닐 단량체:
- [0167] 예를 들어, 메타크릴아미드, 또는 아크릴로니트릴.
- [0168] (10) 에폭시기 함유 단량체:
- [0169] 예를 들어, 아크릴산글리시딜, 또는 메타크릴산글리시딜.
- [0170] (11) 방향족 비닐 단량체:

- [0171] 예를 들어, 스티렌, 또는 α -메틸스티렌.
- [0172] (12) 알칸디올디(메트)아크릴레이트:
- [0173] 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,2-프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오헥산디올디(메트)아크릴레이트, 또는 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트.
- [0174] (13) 폴리알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트:
- [0175] 예를 들어, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 또는 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트.
- [0176] (14) 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 비닐 단량체:
- [0177] 예를 들어, 디비닐벤젠.
- [0178] (15) 에틸렌성 불포화 폴리카르복실산을 포함하는 적어도 1종의 다가 카르복실산과 적어도 1종의 디올로부터 얻어지는 불포화 폴리에스테르 프리폴리머.
- [0179] (16) 에폭시기의 말단을 아크릴 변성함으로써 얻어지는 비닐에스테르 프리폴리머.
- [0180] 이것들 중, 단량체는, 투명성, 내열성 및 성형성의 밸런스가 우수한 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸 및 아크릴산n-부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 아크릴산에스테르인 것이 바람직하고, 아크릴산메틸 또는 아크릴산에틸인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 아크릴산에스테르의 함유량은, 단량체 조성물의 총 질량에 대하여, 0질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하다. 단량체 조성물 중에 아크릴산에스테르를 포함함으로써, 우수한 광 안정성을 갖는 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 이 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체가 광에 장시간 폭로되었을 때의 광 안정성의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 아크릴산에스테르를 스티렌으로 변경함으로써, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위(이하, 「메타크릴산메틸 단위」라고도 칭한다.) 및 스티렌 유래의 반복 단위(이하, 「스티렌 단위」라고도 칭한다.)를 함유하는 메타크릴계 중합체 (P1)의 제조에도 적용할 수 있다. 이때, 스티렌의 함유량은, <3-2. 메타크릴계 중합체 (P)>에서 설명하는 스티렌 단위의 함유 비율을 적용할 수 있다.
- [0181] <1-5. 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물>
- [0182] 상기 단량체 조성물 중에는 추가로, 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 해당 화합물을 함유함으로써 더 우수한 광 안정성을 갖는 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 이 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체가 광에 장시간 폭로되었을 때의 광 안정성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0183] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물이 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 경우, 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸, 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸의 합계 함유량은, 상술한 이소부티르산메틸의 함유량의 범위 내가 되는 양인 것이 바람직하다.
- [0184] 또한, 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물이 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 경우, 단량체 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸의 합계 함유량은, 바람직하게는 5질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 10질량ppm 이상, 더욱 바람직하게는 15질량ppm 이상이고, 특히 바람직하게는 20ppm 이상이고, 가장 바람직하게는 25질량ppm 이상이고, 또한 바람직하게는 20,000질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 5,000질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1,000질량ppm 이하이고, 특히 바람직하게는 500질량ppm 이하이고, 가장 바람직하게는 100질량ppm 이하이다. 상술한 이소부티르산메틸의 함유량의 범위 내가 되는 양인 것이 바람직하다.
- [0185] 상기한 바람직한 상한값과 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 구체적으로는, 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸의 합계 함유량의 바람직한 범위로서는, 5질량ppm 이상 20,000질량ppm 이하, 10질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하, 15질량ppm 이상 1,000질량ppm 이하, 20질량ppm 이상 500질량ppm 이하 및 25질량ppm 이상 100질량ppm 이하의 범위를 들 수 있다.
- [0186] <1-6. 첨가제>

- [0187] 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물은, 기타의 첨가제를 함유해도 된다. 첨가제로서는, 이형제, 열안정화제, 활제, 가스제, 산화 방지제, 대전 방지제, α -올레핀 및 이소부티르산메틸 이외의 광안정제, 자외선 흡수제, 난연제, 난연 보조제, 충전제, 안료, 염료, 실란 커플링제, 레벨링제, 소포제 및 형광제 등의 공지된 첨가제를 들 수 있다. 상기 첨가제는, 1종을 단독으로 또는 임의의 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 조합하여 사용할 수 있다.
- [0188] 본 실시 형태에 있어서, α -올레핀 및 이소부티르산메틸은, 일반적으로 알려져 있는 UV 흡수제 및 라디칼 포착제(HALS)와는 다른 작용 기서에 더 우수한 광 안정성을 발현한다고 생각된다. 따라서, α -올레핀 및 이소부티르산메틸을 UV 흡수제 및 HALS 등의 첨가제와 병용하는 것도 가능하다. 단량체 조성물이, α -올레핀 및 이소부티르산메틸과 해당 첨가제를 포함함으로써, 더 광 안정성이 증가한 수지 조성물이나 수지 성형체를 제공하는 것이 가능해진다.
- [0189] 또한, 본 실시 형태에 관한 단량체 조성물은, 메타크롤레인 및 메탄올과 같은, 메타크릴산메틸에 불가피하게 혼입되는 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0190] <2. 중합성 조성물>
- [0191] 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 중합성 조성물은, 후술하는 본 발명의 제3 실시 형태에 관한 수지 조성물을 얻기 위한 원료의 일 양태이다. 본 실시 형태에 관한 중합성 조성물(「중합성 조성물(X2)」라고도 칭함)은, 예를 들어 상기 단량체 조성물 및 필요에 따라 공지된 라디칼 중합 개시제를 포함하는 중합성 조성물이다.
- [0192] <2-1. 라디칼 중합 개시제>
- [0193] 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들어 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 공지된 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드 및 라우로일퍼옥사이드 등의 공지된 유기 과산화물; 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 라디칼 중합 개시제와 함께 아민 및 머캡탄 등의 공지된 중합 촉진제를 병용할 수 있다.
- [0194] 중합성 조성물(X2) 중의 라디칼 중합 개시제의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 당업자가 주지 기술에 따라 적절히 정할 수 있다. 구체적으로는, 라디칼 중합제의 함유량은, 상기 중합성 조성물(X2)의 총 질량 100 질량부에 대하여, 0.005질량부 이상 5질량부 이하여도 되고, 0.01질량부 이상 1.0질량부 이하여도 된다.
- [0195] <2-2. 첨가제>
- [0196] 첨가제의 양태는 <1-6. 첨가제>의 기재와 마찬가지로이다.
- [0197] 또한, 첨가제는 1종류여도 되고 2종류 이상이어도 된다.
- [0198] <3. 수지 조성물>
- [0199] 본 발명의 제3 실시 형태에 관한 수지 조성물(이하, 간단히 「수지 조성물」이라고도 칭한다.)은, 메타크릴계 중합체(P)와, α -올레핀과, 이소부티르산메틸을 적어도 함유하는 수지 조성물로서, 상기 이소부티르산메틸의 함유량이 상기 수지 조성물의 총 질량에 대하여 49질량ppm 초과이고, 상기 α -올레핀이 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 수지 조성물이다.
- [0200] 본 실시 형태에 관한 수지 조성물은, 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 단량체 조성물의 중합물을 포함하는 조성물이어도 되고, 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 중합성 조성물을 라디칼 중합하여 이루어지는 조성물이어도 된다.
- [0201] 본 실시 형태에 관한 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체(P)를 포함함으로써, 내열성이 우수하고, 투명성이 양호한 수지 성형체를 제공할 수 있다.
- [0202] 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체(P)를 포함하는 수지 조성물에 있어서, α -올레핀 및 특정한 함유량의 이소부티르산메틸을 포함함으로써, 메타크릴계 중합체(P)의 중합쇄 중에 α -올레핀 및 이소부티르산메틸이 단량체의 상태로 존재하고, UV에 장시간 폭로되어도, 황대색의 발생이 억제되고, 또한 광 안정성의 저하가 억제된 수지 성형체를 제공할 수 있다. 또한, 수지 조성물의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 고체이다.
- [0203] 이소부티르산메틸의 양태는, <1-3. 이소부티르산메틸>의 기재와 마찬가지로이다. α -올레핀의 양태는, <1-2. α -올레핀>의 기재와 마찬가지로이다.

- [0204] 수지 조성물의 총 질량에 대한 메타크릴계 중합체 (P)의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 통상 80.0질량% 이상이고, 85.0질량% 이상인 것이 바람직하고, 90.0질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95.0질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99.0질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 한편, 이 함유량은, 우수한 광 안정성을 얻는 관점에서, 통상 99.99질량% 이하이고, 99.9785질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.97질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 99.95질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 99.90질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기한 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 메타크릴계 중합체 (P)의 바람직한 함유량으로서는, 80.0질량% 이상 99.99질량% 이하, 85.0질량% 이상 99.9785질량% 이하, 90.0질량% 이상 99.97질량% 이하, 95.0질량% 이상 99.95질량% 이하 및 99.0질량% 이상 99.90질량% 이하의 범위를 들 수 있다. 또한, 수지 조성물이 메타크릴계 중합체 (P)를 2종 이상 함유하는 경우에는, 상기 함유량은, 2종 이상의 메타크릴계 중합체 (P)의 합계 함유량이다.
- [0205] 수지 조성물의 총 질량에 대한 α -올레핀의 함유량은, 특별히 제한되지 않는다. α -올레핀의 함유량은, 우수한 광 안정성을 얻는 관점에서, 통상 0.1질량ppm 이상이고, 10질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 60질량ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 80질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90질량ppm 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 100질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0206] 수지 조성물의 총 질량에 대한 α -올레핀의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 성형체의 내열성이 양호해지는 관점에서, 통상 10,000질량ppm 이하이고, 5,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 4,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 3,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2,000질량ppm 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 1,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0207] 상기한 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, α -올레핀의 바람직한 함유량으로서는, 0.1질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하, 10질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하, 60질량ppm 이상 4,000질량ppm 이하, 80질량ppm 이상 3,000질량ppm 이하, 90질량ppm 이상 2,000질량ppm 이하 및 100질량ppm 이상 1,000질량ppm 이하의 범위를 들 수 있다. 이것들 중, α -올레핀의 함유량은, 보다 바람직하게는 10질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 100질량ppm 이상 2,000질량ppm 이하이다.
- [0208] 수지 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량의 하한은, 우수한 광 안정성을 얻는 관점에서, 통상 49질량ppm 초과이고, 50질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 60질량ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 80질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하고, 200질량ppm 이상인 것이 가장 바람직하다.
- [0209] 수지 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 성형체의 내열성이 양호해지는 관점에서, 20,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 15,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 10,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하고, 3,000질량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0210] 상기한 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 이소부티르산메틸의 바람직한 함유량으로서는, 49질량ppm 초과 20,000질량ppm 이하, 50질량ppm 이상 20,000질량ppm 이하, 60질량ppm 이상 15,000질량ppm 이하, 80질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하 및 100질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하 및 200질량ppm 이상 3,000질량ppm 이하의 범위를 들 수 있다. 이것들 중, 이소부티르산메틸의 함유량은, 보다 바람직하게는 10질량ppm 이상 20,000질량ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 30질량ppm 이상 15,000질량ppm 이하이다.
- [0211] <3-1. 작용 효과>
- [0212] 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 단량체 조성물은, 메타크릴산메틸, α -올레핀 및 특정한 함유량의 이소부티르산메틸을 포함하고, 해당 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물 (X2)를 라디칼 중합하여 얻어지는 수지 조성물은, 우수한 내열성을 담보하면서, 광 안정성이 우수하고, 황변이 억제된다.
- [0213] 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 단량체 조성물이 α -올레핀 및 특정한 함유량의 이소부티르산메틸을 포함함으로써, 우수한 내열성을 담보하면서, 광 안정성이 우수하고, 황변이 억제된 수지 조성물이 얻어지는 이유는, 이하와 같이 추측된다.
- [0214] 메타크릴산메틸에 기초하는 단위를 포함하는 중합체(메타크릴계 중합체)는 광에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열되어, 라디칼종을 생성한다. 그리고, 통상적으로는, 이 생성된 라디칼종이, 메타크릴계 수지의 황변 및 분자량 저하에 의한 기계적 강도 저하를 초래한다.

- [0215] 그러나, 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 단량체 조성물에 포함되는 α -올레핀 및 특정한 함유량의 이소부티르산메틸은, 공역의 단량체인 메타크릴산메틸과 비교하여, 공명 안정화 효과가 얻어지지 않고, 현저하게 반응성이 낮다. 그 때문에 특수한 조건 하가 아닌 한, 얻어지는 수지 조성물 중에는, 미반응의 α -올레핀(α -올레핀 단량체라고도 칭함) 및 미반응의 이소부티르산메틸(이소부티르산메틸 단량체라고도 칭함)이 잔존하고 있다. 그리고, 이 미반응의 α -올레핀 및 이소부티르산메틸이, 상기 라디칼종을 보충하는 라디칼 포착체로서 기능한다고 생각된다. 이에 의해 미반응의 α -올레핀은, 이중 결합 부위에 인접하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 인발되어, 라디칼종을 보충한다.
- [0216] 이때, 수소 원자가 인발된 미반응의 α -올레핀에 대하여, 미반응의 이소부티르산메틸이 상호 작용하여 수소 원자를 치환함으로써, 다시 α -올레핀은 라디칼 포착체로서 기능한다고 생각된다. 따라서, α -올레핀과 이소부티르산메틸 단독의 얻어지는 수지 조성물의 광 안정성 향상 효과뿐만 아니라, α -올레핀과 이소부티르산메틸을 병용에 의한 상승 효과에 의해, 얻어지는 수지 조성물의 광 안정성은 현저하게 양호한 광 안정성을 나타내는 것이라고 생각된다.
- [0217] 본 실시 형태에 관한 수지 조성물에 있어서의 이소부티르산메틸의 함유량에 대한 α -올레핀의 함유량의 비(「 α -올레핀의 질량/[이소부티르산메틸의 질량]의 비」라고도 칭함)의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 이소부티르산메틸과 α -올레핀의 상호 작용에 의해, 수지 성형체의 광 안정성이 양호해지는 관점에서, 1,000 이하인 것이 바람직하고, 500 이하인 것이 보다 바람직하고, 300 이하인 것이 더욱 바람직하고, 100 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 10 이하인 것이 특히 바람직하고, 5 이하인 것이 가장 바람직하다. [α -올레핀의 질량]/[이소부티르산메틸의 질량]의 비의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 수지 성형체의 내열성이 양호해지는 관점에서, 0.00001 이상인 것이 바람직하고, 0.0001 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.001 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 0.05 이상인 것이 특히 바람직하고, 0.1 이상인 것이 가장 특히 바람직하다.
- [0218] 상기한 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, [α -올레핀의 질량]/[이소부티르산메틸의 질량]의 비의 바람직한 범위로서는, 0.00001 이상 1,000 이하, 0.0001 이상 500 이하, 0.001 이상 300 이하, 0.01 이상 100 이하, 0.05 이상 10 이하 및 0.1 이상 5 이하의 범위를 들 수 있다. 이것들 중, [α -올레핀의 질량]/[이소부티르산메틸의 질량]의 비는, 보다 바람직하게는 0.0001 이상 500 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.001 이상 300 이하이다.
- [0219] <3-2. 메타크릴계 중합체 (P)>
- [0220] 메타크릴계 중합체 (P)는 본 실시 형태에 관한 수지 조성물에 포함되는 성분의 1개이다.
- [0221] 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체 (P)를 포함함으로써, 투명성을 향상시킬 수 있음과 함께, 열이나 광에 의한 분해가 억제되어, 가열 성형성, 내열성 및 기계적 강도를 양호하게 할 수 있다. 또한, 메타크릴계 중합체 (P)가 원래 갖고 있는 내열성과, α -올레핀 및 특정한 함유량의 이소부티르산메틸의 상승 효과에 의해, 얻어지는 수지 조성물의 광 안정성이 높고, 내열성이 유지된 메타크릴계 수지 성형체를 얻는 것이 가능해진다.
- [0222] 메타크릴계 중합체 (P)에 있어서의 메타크릴산메틸 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 해당 메타크릴계 중합체 (P)의 총 질량에 대하여, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 통상 100질량% 이하이다.
- [0223] 메타크릴계 중합체 (P)는 메타크릴산메틸 단위 및 필요에 따라 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위(이하, 「아크릴산에스테르 단위」라고도 칭한다.) 또는 스티렌 단위를 함유하는 공중합체 메타크릴계 중합체 (P1)인 것이 바람직하다. 이들 공중합체의 배열은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 또는 교호 공중합체 등이어도 되지만, 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0224] 상기 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위로서는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 측쇄에 갖는 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위이다. 이 단위를 구성하는 단량체로서는, 메타크릴산메틸과 공중합 가능한 단량체라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산 n -부틸, 또는 아크릴산 tert-부틸 등의 아크릴산에스테르를 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 병용해도 된다. 이들 단량체 중에서도, 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체가, 높은 광 안정성을 확보하는 관점에서, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸 및 아크릴산 n -부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 아크릴산에스테르인 것이 바람직하고, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸인 것이 보다 바람직하다.

- [0225] 메타크릴계 중합체 (P1)에 있어서의 메타크릴산메틸 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 해당 메타크릴계 중합체 (P1)의 총 질량에 대하여, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 통상 100질량% 이하이다.
- [0226] 메타크릴계 중합체 (P1)에 있어서의 아크릴산에스테르 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 내열성 및 광 안정성이 양호해지는 관점에서, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 통상 0질량% 이상이다. 또한, 메타크릴계 중합체 (P1)이 아크릴산에스테르 단위를 2종 이상 함유하는 경우에는, 상기 함유 비율은, 2종 이상의 아크릴산에스테르 단위의 합계 함유 비율이다.
- [0227] 메타크릴계 중합체 (P1)에 있어서의 스티렌 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 투명성이 양호해지는 관점에서, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 통상 0질량% 이상이다.
- [0228] 또한, 본 실시 형태에 있어서의 메타크릴계 중합체 (P)는 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 1분자 중에 라디칼 중합성 관능기를 2개 이상 포함하는 다관능성 단량체 유래의 구조 단위(이하, 「다관능성 단량체 단위」라고 한다.)를 포함할 수 있다.
- [0229] 여기서 말하는 라디칼 중합성 관능기란, 탄소-탄소 이중 결합을 갖고, 라디칼 중합 가능한 기이면 어느 것이어도 되고, 구체적으로는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기 등을 들 수 있다. 특히 (메트)아크릴로일기는, 라디칼 중합성 관능기를 갖는 화합물의 저장 안정성이 우수한 관점이나, 당해 화합물의 중합성을 제어하는 것이 용이한 관점에서 바람직하다. 또한, 라디칼 중합성 관능기를 2개 갖는 단량체 중의 각 라디칼 중합성 관능기는, 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0230] 메타크릴계 중합체 (P)가 다관능성 단량체 단위를 포함함으로써, 내용제성 또는 내약품성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0231] 다관능성 단량체로서는, 메타크릴산알릴, 아크릴산알릴, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜트리(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 특히 이것들에 한정되지 않는다. 이것들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 병용해도 된다. 이것들 중, 다관능성 단량체는, 내용제성 및 내약품성이 더 양호해지는 관점에서, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 및 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 것이 보다 바람직하고, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트인 것이 더욱 바람직하다.
- [0232] 또한, 본 실시 형태에 관한 수치 조성물에 있어서는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된, 상기 메타크릴계 중합체 (P)의 질량 평균 분자량(Mw)은 특별히 한정되지 않는다. 상기 질량 평균 분자량(Mw)은 수치 성형체의 사용 용도 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 예를 들어, 10,000 이상이어도 되고, 100,000 이상이어도 되고, 150,000 이상이어도 되고, 또한 1,000,000 이하여도 되고, 2,000,000 이하여도 되고, 4,000,000 이하여도 된다. 질량 평균 분자량을 적절히 크게 함으로써, 내용제성 및 내약품성을 높일 수 있다.
- [0233] 메타크릴계 중합체 (P)의 질량 평균 분자량(Mw)은 중합 온도, 중합 시간, 중합 개시제의 첨가량, 또는 연재 이동제의 종류나 첨가량 등을 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0234] <3- 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물>
- [0235] 상기 수치 조성물 중에는 추가로, 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 해당 화합물을 함유함으로써 더 우수한 광 안정성을 갖는 수치 조성물이 되고, 또한 이 수치 조성물을 포함하는 수치 성형체가 광에 장시간 폭로되었을 때의 광 안정성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0236] 본 실시 형태에 관한 수치 조성물이 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 경우, 수치 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸, 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸의 합계 함유량은, 상술한 이소부티르산메틸의 함유량의 범위 내가 되는 양인 것이 바람직하다.

- [0237] 또한, 본 실시 형태에 관한 수지 조성물이 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 경우, 수지 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸의 합계 함유량은, 바람직하게는 5질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 10질량ppm 이상, 더욱 바람직하게는 15질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 30질량ppm 이상이고, 가장 바람직하게는 60질량ppm 이상이고, 또한 바람직하게는 20,000질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 15,000질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 10,000질량ppm 이하, 특히 바람직하게는 5,000질량ppm 이상이고, 가장 바람직하게는 3,000질량ppm 이상이다.
- [0238] 상기한 바람직한 상한값과 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 구체적으로는, 본 실시 형태에 관한 수지 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 피루브산메틸 및 2-메틸부티르산메틸의 합계 함유량의 바람직한 범위로서는, 5질량ppm 이상 20,000질량ppm 이하, 10질량ppm 이상 15,000질량ppm 이하, 15질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하, 15질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하, 30질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하 및 60질량ppm 이상 3,000질량ppm 이하의 범위를 들 수 있다.
- [0239] <3-4. 수지 조성물의 특성>
- [0240] 본 실시 형태에 관한 수지 조성물은, 상기 메타크릴계 중합체 (P), α -올레핀 및 특정한 양으로 이소부티르산메틸을 함유하고 있으므로, 광 안정성이 우수하다.
- [0241] 구체적으로는, 수지 조성물을 포함하는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정사각 형상, 두께 3mm)에, 이하에 나타내는 UV 폭로 시험을 실시했을 때, 상기 시험편에 대하여, UV 폭로 시험의 개시 전부터 UV 폭로 시험 개시 후 200시간 동안에 얻어지는, ASTM D1925에 준거하여 측정된 황색도(YI)가 6.0 이하, 바람직하게는 5.5 이하, 보다 바람직하게는 5.0 이하, 더욱 바람직하게는 4.5 이하, 특히 바람직하게는 4.0 이하이다.
- [0242] <4. 수지 성형체>
- [0243] 본 발명의 제4 실시 형태에 관한 수지 성형체(간단히 「수지 성형체」라고도 칭한다.)는, 본 발명의 제3 실시 형태에 관한 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체이다. 즉, 본 실시 형태에 관한 수지 성형체는, 본 발명의 제3 실시 형태에 관한 수지 조성물을 포함한다. 해당 수지 조성물을 성형하는 성형 공정을 거침으로써, 메타크릴계 수지가 원래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 우수한 광 안정성을 갖는 수지 성형체를 얻을 수 있다. 성형 공정에 있어서의 성형 방법으로서, 예를 들어, 프레스 성형, 사출 성형, 가스 어시스트 사출 성형, 용착 성형, 압출 성형, 취입 성형, 필름 성형, 중공 성형, 다층 성형, 용융 방사 등을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 수지 성형체란, 상기 수지 조성물을 포함하는 성형체이면 특별히 제한되지 않고, 수지 조성물만을 포함하는 성형체는, 실질적으로 수지 조성물 및 수지 성형체의 어느 것에도 해당한다.
- [0244] 상기 수지 성형체의 형상으로서, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 입상의 펠릿, 판상의 수지 성형체(수지 판) 또는 시트 또는 필름상의 수지 성형체(수지 시트)를 들 수 있다. 수지 성형체의 두께로서는, 두꺼운 판상부터 얇은 필름상까지 필요에 따라 임의의 두께로 조정할 수 있다. 예를 들어, 두께 0.1 μ m 이상 30mm 이하 또는 1mm 이상 30mm 이하로 할 수 있다.
- [0245] 수지 성형체는, 상술한 수지 조성물을 포함하기 때문에, 광 안정성이 우수하다.
- [0246] 즉, 수지 성형체는, 상술한 UV 폭로 시험의 개시 전으로부터 UV 폭로 시험 개시 후 200시간 동안에 얻어지는, ASTM D1925에 준거하여 측정된 황색도(YI)가 6.0 이하, 바람직하게는 5.5 이하, 보다 바람직하게는 5.0 이하, 더욱 바람직하게는 4.5 이하, 특히 바람직하게는 4.0 이하가 되는, 우수한 광 안정성을 나타낸다.
- [0247] <5. 수지 조성물 또는 수지 성형체의 제조 방법>
- [0248] 수지 조성물, 또는 해당 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체(이하, 해당 수지 조성물 및 해당 수지 성형체를 총칭하여 「수지 조성물 등」이라고도 칭한다.)를 제조하는 방법은, 특별히 제한되지 않는다. 수지 조성물 등의 구체적인 제조 방법으로서, 예를 들어, 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 중합성 조성물 (X2), 바람직하게는 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물 (X2)를 라디칼 중합하는 라디칼 중합 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다. 라디칼 중합 공정은, 중합성 조성물 (X2)의 일부를 중합하여 시럽을 조제하는 시럽 조제 공정 및 상기 시럽 중의 중합성 성분을 중합하는 중합 공정을 포함하고 있어도 된다. 또한, 시럽 조제 공정에 있어서의 「중합성 조성물 (X2)의 일부를 중합」이란, 얻어지는 시럽 중의 메타크릴계 중합체의 함유량이 10질량% 이상 80질량% 이하, 바람직하게는 10질량% 이상 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이상 40질량% 이하가 되도록 중합하는 것을 의미한다.

- [0249] 중합성 조성물 (X2)를 중합할 때의 중합 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 당업자가 주지 기술에 따라 적절히 정할 수 있다. 통상적으로, 사용하는 라디칼 중합 개시제의 종류에 따라 바람직하게는 40℃ 이상 180℃ 이하, 보다 바람직하게는 50℃ 이상 150℃ 이하의 범위에서 적절히 설정된다. 또한, 중합성 조성물 (X2)는 필요에 따라 다단계의 온도 조건에서 중합을 행할 수 있다. 중합 시간은, 중합 경화의 진행에 따라 적절히 결정하면 된다.
- [0250] 중합성 조성물 (X2)의 중합법으로서, 예를 들어 피상 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 또는 분산 중합법 등을 들 수 있지만, 이것들 중에서 생산성의 점에서, 피상 중합법이 바람직하다.
- [0251] 또한, 수지 조성물 등을 제조하는 방법은, 구체적으로는, 예를 들어 셀 캐스트법 또는 연속 캐스트법 등의 공지된 캐스트 중합법을 사용하여, 피상 중합법에 의해 수지 조성물 등을 얻는 방법, 혹은 피상 중합법으로 제조한 조성물을, 성형하여 수지 조성물 등을 얻는 방법 등을 들 수 있다. 고분자량화나 가교 구조의 도입에 의해, 수지 조성물의 내열성의 더한층의 향상을 도모할 수 있는 관점에서, 캐스트 중합(주형 중합)법을 이용한 방법을 채용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0252] 캐스트 중합법으로서, 예를 들어 판상의 형태를 갖는 수지 조성물 등을 얻는 경우, 대향하는 2매의 유리판 또는 금속판(SUS판)과, 그 테두리부에 배치된 연질 수지 튜브 등의 가스킷으로 형성된 공간을 주형으로 하고, 중합성 조성물 (X2) 또는 중합성 조성물 (X2)의 일부를 중합한 시럽을 상기 주형에 주입하고, 가열 중합 처리함으로써 중합을 완결시켜, 주형으로부터 수지 조성물 등을 취출하는 셀 캐스트법을 들 수 있다. 혹은, 동일한 방향으로 동일 속도로 소정의 간격을 갖고 대향하여 주행하는 2매의 스테인리스제 엔드리스 벨트와, 그 양측변부에 배치된 연질 수지 튜브 등의 가스킷으로 형성된 공간을 주형으로 하고, 상기 엔드리스 벨트의 일단으로부터 연속적으로 중합성 조성물 (X2) 또는 중합성 조성물 (X2)의 일부를 중합한 시럽을 상기 주형에 주입하고, 가열 중합 처리함으로써 중합을 완결시켜, 엔드리스 벨트의 타단으로부터 연속적으로 수지 조성물 등을 취출하는 연속 캐스트법을 들 수 있다.
- [0253] 주형의 공극의 간격을, 가스킷의 굽기(직경)로 적절히 조정하여, 원하는 두께의 수지 조성물 등을 얻을 수 있다. 판상의 수지 조성물 등의 두께는, 통상은 1mm 이상, 30mm 이하의 범위로 설정된다.
- [0254] <6. 용도>
- [0255] 상술한 수지 조성물 및 수지 성형체(「수지 조성물 등」)의 용도는 특별히 제한되지 않지만, 차량용 부재, 의료용 부재, 완구, 액체 용기, 광학 재료, 간판, 디스플레이, 장식 부재, 건축 부재, 전자 기기의 면판의 어느 것에 사용되는 투광성을 갖는 부재, 특히 투명 부재로서 바람직하게 사용된다.
- [0256] **실시예**
- [0257] 이하에 실시예와 참고예를 들어 본 발명의 특징을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서, 「부」는 「질량부」를 나타낸다.
- [0258] 실시예 및 참고예에서 사용한 화합물의 약호 및 명칭은 이하와 같다.
- [0259] · 메타크릴산메틸: 메타크릴산메틸(미즈비시 케미컬(주)제)
- [0260] · 이소부티르산메틸(도쿄 가세이 고교사(주)제)
- [0261] · 1-옥텐(도쿄 가세이 고교사(주)제)
- [0262] · 2-에틸-1-헥센(도쿄 가세이 고교사(주)제)
- [0263] 또한, 메타크릴산메틸(미즈비시 케미컬(주)제) 중에는, 메타크릴산메틸 총 질량에 대하여, 이소부티르산메틸이 260질량ppm, 프로피온산메틸이 8질량ppm, 피루브산메틸이 19질량ppm, 2-메틸부티르산메틸이 8질량ppm 함유되어 있었다.
- [0264] [측정 방법 및 평가 방법]
- [0265] <단량체 조성물 중의 전이 금속 화합물 및 제13족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물의 함유량 측정 방법>

- [0266] 단량체 조성물 2g을 정칭하고, 켈달 분해 플라스크에 넣었다. 황산을 3mL 첨가하고, 켈달 분해 장치에서 완전히 탄화 후, 냉각했다. 여기에, 황산 2mL를 넣고 가열하고, 냉각하고, 질산 3mL를 넣고 재분해하고, 이 일련의 조작을 3회 반복했다.
- [0267] 냉각 후에 질산 3mL 및 과산화수소 1mL를 첨가하고 가열 후에 다시 냉각하고, 이 조작을 착색이 없어질 때까지 반복했다. 켈달 플라스크 중의 질산, 과산화수소를 가열하여 휘발시킨 후, 켈달 플라스크 중의 황산 함유량이 5mL가 되도록 황산을 첨가하여, 용액을 조제했다. 이 용액의 전량을 100mL 메스플라스크로 옮기고 초순수로 희석했다. 이 용액을 ICP 발광 분광 분석 장치에서 이하의 조건 하에서 각 원소의 정량을 행하였다.
- [0268] 사용 장치: ICP 발광 분광 분석 장치(퍼킨엘머제, 기종명: Optima 8300)
- [0269] 출력: 1300W
- [0270] 펌프 스피드: 1.0mL/min
- [0271] 플라즈마 가스 유량: 10L/min
- [0272] 보조 가스 유량: 0.2L/min
- [0273] 네블라이저 가스 유량: 0.55L/min
- [0274] 검출기: SCD(분할 어레이형 CCD)
- [0275] 적분 시간: Auto(1 내지 5sec)
- [0276] 측정 횟수: 3회
- [0277] 측정 방법: 절대 검량선법
- [0278] 관측 방향: 액설
- [0279] <수지 조성물 중의 목적 물질의 잔존량 측정 방법>
- [0280] (1) 시료와 검액의 조제 수순
- [0281] 실시예 및 참고예에서 얻어진 수지 성형체를 미세하게 파쇄하고, 파쇄한 수지 0.2g을 10mL의 잔류 농약 시험용 아세톤(이하, 간단히 「아세톤」이라고 기재한다.)에 용해시켰다. 수지가 용해된 후, 내부 표준액을 홀 피펫으로 1mL 첨가했다. 내부 표준액에는 0.1체적% 살리실산메틸/아세톤 용액을 사용했다. 대상의 표준 시약을 아세톤으로 희석함으로써 농도가 다른 3종류의 검액을 조제하고, 후술하는 가스 크로마토그래피 질량 분석(GC/MS) 측정에 의해, 3점 검량선을 제작하고, 샘플 중의 각 타깃 물질의 함유량을 정량했다. 내부 표준액에는, 0.1체적% 살리실산메틸/아세톤 용액을 사용했다.
- [0282] (GC/MS 측정 조건)
- [0283] 장치: GC HP6890/MS HP5973(애질런트사제)
- [0284] 이온화법: EI(전자 이온화, Electron Ionization)법
- [0285] 칼럼: DB-WAX 60m×250 μ m×0.5 μ m(애질런트사제)
- [0286] 승온 조건: 70℃(5min)→200℃(5min) 속도=10℃/min 주입구 온도: 220℃
- [0287] AUX 온도: 230℃
- [0288] 이온원 온도: 230℃
- [0289] 스플릿비: 10:1
- [0290] 유량: 2.0mL/min
- [0291] 평균 선속도: 37cm/sec
- [0292] 주입량: 1 μ L
- [0293] 측정 모드: SIM
- [0294] <내열성의 평가 방법>

- [0295] 실시예 및 참고예에서 얻어진 수지 조성물의 내열성의 지표로서, 실시예 및 참고예에서 얻어진 수지 성형체의 시험편(길이 127mm×폭 12.7mm×두께 3mm)에 대하여, JIS K 7191에 준거하여, 하중 휨 온도(이하, 「HDT」라고 나타냄)(℃)를 측정했다.
- [0296] [광 안정성 평가]
- [0297] 실시예 및 참고예에 있어서 제조한 수지 조성물의 광 안정성의 지표로서, 황색도의 변화(ΔYI)를 사용했다.
- [0298] <광 안정성 시험>
- [0299] 광 안정성 시험은, 메탈 할라이드 램프(다이플라 윈테스(주)제, 형식: MW-60W) 및 광 커트 필터(다이플라 윈테스(주)제, 형식: KF-1)를 구비한 메탈 웨더 초축진 광 안정성 시험기(다이플라 윈테스(주)제, 기종명: DW-R8PL-A)를 사용하여 행하였다. 구체적으로는, 메탈 웨더 초축진 광 안정성 시험기의 평가실 내에, 수지 조성물을 포함하는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정사각 형상, 두께 3mm)을 설치하고, 메탈 할라이드 램프로부터 시험편으로 광을 300시간 조사했다. UV의 조사 강도는, 자외선 조도계(우시오덴키(주)제, 기종명: UVP-365-03)에서 측정된 파장 300 내지 400nm에 있어서의 조사 강도가, 130mW/cm²가 되도록 보정했다. 시험편에는, 메탈 할라이드 램프에 의한 가시광 및 UV가 조사된다. 메탈 웨더 초축진 광 안정성 시험기의 평가실 내는, 온도 63℃ 습도 50RH%의 환경 하가 되도록 설정했다.
- [0300] <수지 조성물의 제조>
- [0301] [실시예 1]
- [0302] (1) 시럽의 제조
- [0303] 냉각관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응기(중합 포트)에 α-올레핀인 1-옥텐 및 이소부티르산메틸을 첨가하고, 추가로 메타크릴산메틸을 공급하고, 교반하면서 질소 가스로 버블링한 후, 가열을 개시했다. 반응기의 내온이 80℃가 된 시점에서, 라디칼 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 0.12부 및 연쇄 이동제로서 1-도데칸티올을 0.075부 첨가하고, 추가로 반응기의 내온이 100℃가 될 때까지 가열한 후, 9분간 유지했다. 이어서, 반응기의 내온이 실온이 될 때까지 냉각하여, 1-옥텐 및 이소부티르산메틸을 각각 500ppm 함유하는 시럽을 얻었다. 시럽의 총 질량에 대하여, 시럽 중의 중합체의 함유량은 25질량%였다.
- [0304] (2) 주형 중합
- [0305] 상기한 시럽 100부에 대하여, 라디칼 중합 개시제로서 t-헥실퍼옥시피발레이트 0.15부를 첨가하여, 중합성 조성물 (X2)를 얻었다. 이어서, 중합성 조성물 (X2)를 대향하는 2매의 SUS판 사이의 SUS판 단부에 연질 수지체 가스킷을 배치하여 마련된, 공극 간격 6.5mm의 공간에 유입하고, 80℃에서 30분, 이어서 130℃에서 30분 가열하고, 중합성 조성물 (X2)를 경화시켜 수지 조성물을 얻었다. 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 이어서 SUS판마다 (메트)아크릴 수지 조성물을 냉각한 후에, SUS판을 제거하여, 두께 5mm의 판상의 수지 성형체를 얻었다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1 중, 「-」는 측정을 행하지 않은 것을 의미한다.
- [0306] [실시예 2 내지 7, 참고예 1 내지 6]
- [0307] 단량체 조성물의 조성을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 얻어진 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0308] 실시예 1 내지 7에서는, 메타크릴산메틸과, α-올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는 단량체 조성물로서, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량이 260질량ppm 초과이고, 상기 α-올레핀이 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 단량체 조성물을 사용했다. 이들 단량체 조성물을 중합하여 얻은 수지 조성물은, 메타크릴계 중합체 (P)와, α-올레핀과, 이소부티르산메틸을 포함하는 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량이 49질량ppm 초과이고, 상기 α-올레핀이 2-에틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 수지 조성물이었다. 표 1로부터, 이들 수지 조성물을 성형하여 얻은 수지 성형체는, 메타크릴계 수지가 원래 갖는 투명성 및 내열성을 유지하면서, 광 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0309] 한편, 참고예 1, 2, 4, 5의 단량체 조성물은, α-올레핀을 포함하기는 하지만, 이소부티르산메틸의 함유량이 260질량ppm 이하이다. 참고예 3의 단량체 조성물은, α-올레핀을 포함하지 않고, 이소부티르산메틸의 함유량도

260질량ppm 이하이다. 참고예 6의 단량체 조성물은, 이소부티르산메틸을 260질량ppm 초과 포함하기는 하지만, α -올레핀을 포함하지 않는다. 또한, 참고예 1, 2, 4, 5의 수지 조성물은, α -올레핀을 포함하기는 하지만, 이소부티르산메틸의 함유량이 49질량ppm 이하이다. 참고예 3의 단량체 조성물은, α -올레핀을 포함하지 않고, 이소부티르산메틸의 함유량도 49질량ppm 이하이다. 참고예 6의 단량체 조성물은, 이소부티르산메틸을 49양ppm 초과 포함하기는 하지만, α -올레핀을 포함하지 않는다.

- [0310] 실시예 1 내지 7과 참고예 3을 비교하면, 실시예 1 내지 7에서 얻은 수지 성형체는, 종래의 메타크릴계 수지를 성형한 수지 성형체가 원래 갖는 투명성 및 내열성과 동등한 성능을 유지하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0311] 일반적인 메타크릴계 수지 성형체에 요구되는 투명성(광조사 0시간에 있어서의 YI)은 0.5 이하, 내열성(HDT)은 100℃ 이상인 점에서, 실시예 1 내지 7에서 얻은 수지 성형체는, 일반적인 메타크릴계 수지 성형체에 요구되는 수준을 상회하는 투명성 및 내열성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0312] 또한, 실시예 1 내지 7과 참고예 1 내지 6을 비교하면, 실시예 1 내지 7에서 얻은 수지 성형체는, 참고예 1 내지 6에서 얻은 성형체보다도, 광 안정성도 현저히 높은 것을 알 수 있다.
- [0313] 또한, 실시예 2, 3, 5로부터, 단량체 조성물 및 수지 조성물 중에 이소부티르산메틸을 특정량 이상 포함하는 한, 그 함유량에 상관없이, 투명성, 내열성 및 광 안정성이 우수한 수지 성형체가 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한, 단량체 조성물 및 수지 조성물 중에 α -올레핀으로서 1-옥텐 또는 2-에틸-1-헥센을 포함함으로써, 종래의 메타크릴계 수지 성형체와 동등한 투명성 및 내열성에 더하여, 현저히 높은 광 안정성을 나타내는 수지 성형체가 얻어지는 것을 알 수 있다.

표 1

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|----------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 단량체 조성량 | 메타크릴산메틸 | 질량부 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 참고예 1 | 참고예 2 | 참고예 3 | 참고예 4 | 참고예 5 | 참고예 6 | |
| | | 질량ppm | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 1-옥텐 | 질량ppm | 500 | 1000 | 1000 | — | — | 500 | — | 50 | 100 | 100 | 1500 | — | — | — |
| | | 2-에틸-1-헥센 | — | — | — | 500 | — | — | — | — | — | — | — | 1500 | — | — |
| | 이소부티르산메틸 | 질량ppm | 760 | 1260 | 5260 | 760 | 2260 | 310 | 360 | 260 | 260 | 280 | 280 | 260 | 260 | 760 |
| | | 프로피온산메틸 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 2-에틸부티르산메틸 | 질량ppm | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | | 피루브산메틸 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| | 전이 금속 화합물 및/또는 제13족 원소 화합물 | 질량ppm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 질량% | 99.9 | 99.8 | 99.4 | 99.9 | 99.8 | 99.9 | 99.8 | 99.8 | 99.9 | 99.9 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | 수지 조성량 | (메트)아크릴 중합체(P) | 질량ppm | 430 | 870 | 870 | — | — | 40 | 90 | 1260 | — | — | 80 | 260 | — |
| | | | 1-옥텐의 잔존량 | — | — | — | 410 | 400 | — | — | — | — | 1300 | — | — | — |
| 2-에틸-1-헥센의 잔존량 | | 질량ppm | 540 | 1000 | 5100 | 500 | 2000 | 60 | 110 | 49 | 49 | 49 | 49 | 49 | 49 | |
| | | 프로피온산메틸의 잔존량 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 미검출 | 미검출 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| 2-에틸부티르산메틸의 잔존량 | | 질량ppm | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| | | 피루브산메틸의 잔존량 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 23 | 23 | 23 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | |
| Y1 | | 0 시간 | 0.07 | 0.14 | 0.19 | 0.23 | 0.14 | 0.19 | 0.32 | 0.25 | 0.22 | 0.28 | 0.28 | 0.25 | 0.36 | |
| | | 200 시간 | 5.77 | 5.12 | 4.61 | 5.81 | 5.25 | 5.72 | 6.32 | 7.16 | 6.91 | 12.31 | 6.47 | 6.37 | 6.61 | |
| 수지 조성량의 평가 결과 | | 내부성 (ΔVI) | — | 4.98 | 4.42 | 5.58 | 5.11 | 5.53 | 6.00 | 6.91 | 6.69 | 12.03 | 6.19 | 6.12 | 6.25 | |
| | | | 내열성 (HDT) | 102.9 | 103.2 | 102.3 | 103.0 | 102.7 | 102.6 | 103.3 | 105.0 | 104.0 | 105.1 | 105.1 | 105.1 | 104.0 |