



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월25일

(11) 등록번호 10-2733199

(24) 등록일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 20/14 (2006.01) C08K 5/101 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 20/14 (2013.01)

C08K 5/101 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7043049

(22) 출원일자(국제) 2022년05월19일

심사청구일자 2023년12월13일

(85) 번역문제출일자 2023년12월13일

(65) 공개번호 10-2024-0007271

(43) 공개일자 2024년01월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/020782

(87) 국제공개번호 WO 2022/244833

국제공개일자 2022년11월24일

(30) 우선권주장

JP-P-2021-085291 2021년05월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200045524 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쯔비시 케미컬 주식회사

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

(72) 발명자

이토, 히로아키

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 6 항

심사관 : 이현준

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

(57) 요약

메타크릴산메틸과, 이소부티르산메틸을 포함하는 단량체 조성물로서, 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여, 300질량ppm 초과 50,000질량ppm 이하인, 단량체 조성물.

(52) CPC특허분류

C08L 33/06 (2013.01)

C08L 33/12 (2013.01)

(72) 발명자

다니구치, 잇세이

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

이소무라, 마나부

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

가네모리, 고후이치

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

명세서

청구범위

청구항 1

메타크릴계 중합체 (P)와, 이소부티르산메틸을 포함하는 메타크릴계 수지 조성물로서,
 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대하여, 215질량ppm 이상 50,000질량 ppm 이하이고,
 상기 메타크릴계 중합체 (P)는 단량체로서 메타크릴산메틸을 함유하는 중합체이며, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를 50.0질량% 이상 함유하고,
 상기 메타크릴계 수지 조성물이, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 2

메타크릴계 중합체 (P)와, 이소부티르산메틸을 포함하는 메타크릴계 수지 조성물로서,
 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대하여, 300질량ppm 이상이고,
 상기 메타크릴계 중합체 (P)는 단량체로서 메타크릴산메틸을 함유하는 중합체이며, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를 50.0질량% 이상 함유하고,
 상기 메타크릴계 수지 조성물이, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 3

메타크릴계 중합체 (P)와, 이소부티르산메틸을 포함하는 메타크릴계 수지 조성물로서,
 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대하여, 500질량ppm 이상이고,
 상기 메타크릴계 중합체 (P)는 단량체로서 메타크릴산메틸을 함유하는 중합체이며, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를 50.0질량% 이상 함유하고,
 상기 메타크릴계 수지 조성물이, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를 70 내지 100질량% 및 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위를 0 내지 30질량%로 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메타크릴계 중합체 (P)가, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를 50 내지 100질량% 및 스티렌 유래의 반복 단위를 0 내지 50질량%로 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는, 수지 성형체.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

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

[0002] 본원은 2021년 5월 20일에, 일본에 출원된 일본특허출원 제2021-085291호에 기초해 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003] 메타크릴계 수지는 투명성, 내열성 및 내후성이 우수하고, 또한 기계적 강도, 열적 성질, 성형 가공성 등의 수지 물성에 있어서 균형이 잡힌 성능을 갖고 있다. 특히, 메타크릴계 수지를 관상으로 한 메타크릴계 수지판은, 태닝 베드, 조명 기기, 스킨 테라피 기기, 의료 기기, UV 조사 디바이스, 동식물 육성용 기기, 천창 및 HID 램프 등의 어느 것에 사용되는 투광성을 갖는 부재에 사용되고 있다.

[0004] 상기 용도에 있어서, 직사 광선이나 UV 램프 등의 UV에 폭로되는 환경 하에 메타크릴계 수지판이 설치된 경우, 메타크릴계 수지판은, 황대색(노란 빛을 띠, 황색기)이 발생한다는 문제점이 있었다. 그 때문에, UV에 장시간 폭로되어도 황대 색이 발생하는 경우가 없는 메타크릴계 수지, 즉 광안정성이 우수한 메타크릴계 수지가 요구되고 있었다.

[0005] 메타크릴계 수지의 광안정성을 향상시키는 기술로서, 특허문헌 1에는 광안정제 중 하나인 특정한 구조를 갖는 헨더드아민계 화합물(HALS)의 존재 하에서 메틸메타크릴레이트 등의 모노머를 중합시킨 메타크릴계 수지가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 소55-139404호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 메타크릴계 수지는 중합 시의 HALS의 첨가량 증가에 수반하여, 광안정성은 향상되는 반면에, HALS 자체가 유색하고 있음으로써, 도리어 착색되어버린다고 하는 문제가 있었다.

[0008] 또한, HALS의 첨가량이 늘어나는 것으로, 중합 효율이 저하되어 메타크릴계 수지 중의 잔존 모노머가 증가해버려, 메타크릴계 수지의 광안정성을 저하시킨다는 문제가 있었다.

[0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 메타크릴계 수지가 갖는 우수한 내열성을 담보하면서, 광안정성이 우수하고, 황변이 억제된 메타크릴계 수지 조성물; 상기 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체; 및 상기 메타크릴계 수지 조성물을 얻기 위한 단량체 조성물;을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 특징을 갖는다. 즉, 본 발명의 요지는, 이하와 같다.

[0011] [1]

[0012] 메타크릴산메틸과, 이소부티르산메틸을 포함하는 단량체 조성물로서,

[0013] 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여, 300질량ppm 초과 50,000질량ppm 이하인, 단량체 조성물.

[0014] [2]

[0015] 메타크릴산메틸과, 이소부티르산메틸을 포함하는 단량체 조성물로서,

[0016] 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여, 400질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

[0017] [3]

[0018] 메타크릴산메틸과, 이소부티르산메틸을 포함하는 단량체 조성물로서,

[0019] 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 단량체 조성물의 총 질량에 대하여, 500질량ppm 이상인, 단량체 조성물.

[0020] [4]

[0021] 아크릴산에스테르를 더 함유하는, [1] 내지 [3] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.

[0022] [5]

[0023] 상기 아크릴산에스테르가, 아크릴산메틸, 아크릴산n-에틸 및 아크릴산n-부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인, [4] 에 기재된 단량체 조성물.

[0024] [6]

[0025] 상기 아크릴산에스테르가, 아크릴산n-부틸인, [4] 에 기재된 단량체 조성물.

[0026] [7]

[0027] 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, [1] 내지 [6] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.

[0028] [8]

[0029] 프로피온산메틸 및 2-메틸부티르산메틸 중 적어도 하나의 화합물을 더 함유하는, [1] 내지 [6] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물.

- [0030] [9]
- [0031] [1] 내지 [8] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물 (X2)를 라디칼 중합하여 이루어지는, 메타크릴계 수지 조성물.
- [0032] [10]
- [0033] 메타크릴계 중합체 (P)와, 이소부티르산메틸을 포함하는 메타크릴계 수지 조성물로서,
- [0034] 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대하여, 215질량ppm 이상 50,000질량ppm 이하인, 메타크릴계 수지 조성물.
- [0035] [11]
- [0036] 메타크릴계 중합체 (P)와, 이소부티르산메틸을 포함하는 메타크릴계 수지 조성물로서,
- [0037] 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대하여, 300질량ppm 이상인, 메타크릴계 수지 조성물.
- [0038] [12]
- [0039] 메타크릴계 중합체 (P)와, 이소부티르산메틸을 포함하는 메타크릴계 수지 조성물로서,
- [0040] 이소부티르산메틸의 함유량이, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대하여, 500질량ppm 이상인, 메타크릴계 수지 조성물.
- [0041] [13]
- [0042] 상기 메타크릴계 중합체 (P)가, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를 70 내지 100질량% 및 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위를 0 내지 30질량%로 포함하는, [10] 내지 [12] 의 어느 것에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0043] [14]
- [0044] 상기 메타크릴계 중합체 (P)가, 메타크릴산메틸 유래의 반복 단위를 50 내지 100질량% 및 스티렌 유래의 반복 단위를 0 내지 50질량%로 포함하는, [10] 내지 [12] 의 어느 것에 기재된 메타크릴계 수지 조성물.
- [0045] [15]
- [0046] [9] 내지 [14] 의 어느 것에 기재된 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는, 수지 성형체.
- [0047] [16]
- [0048] [1] 내지 [8] 의 어느 것에 기재된 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물 (X2)를 라디칼 중합하는 라디칼 중합 공정을 포함하는, 메타크릴계 수지 조성물의 제조 방법.

발명의 효과

- [0049] 본 발명에 따르면, 메타크릴계 수지가 갖는 우수한 내열성을 담보하면서, 광안정성이 우수하고, 황변이 억제된 메타크릴계 수지 조성물; 상기 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체; 및 상기 메타크릴계 수지 조성물을 얻기 위한 단량체 조성물;을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴레이트」는, 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」에서 선택되는 적어도 1종을 의미하고, 「(메트)아크릴계」는 「메타크릴계」 및 「아크릴계」에서 선택되는 적어도 한쪽을 의미한다. 또한, 「메타아크릴계 중합체」는 메타크릴계 단량체 유래의 반복 단위 이외에, 아크릴계 단량체 유래의 반복 단위를 포함하고 있어도 되는 것으로 한다.
- [0051] 본 명세서에 있어서, 「단량체」는 미중합의 화합물을 의미하고, 「반복 단위」는 단량체가 중합함으로써 형성된 상기 단량체에서 유래하는 단위를 의미한다. 반복 단위는 중합 반응에 의해 직접 형성된 단위여도 되고, 폴리머를 처리함으로써 상기 단위의 일부가 다른 구조에 변환된 단위여도 된다.
- [0052] 본 명세서에 있어서, 「질량%」는 전체량 100질량% 중에 포함되는 특정한 성분의 함유량을 나타낸다.

- [0053] 특별히 언급하지 않는 한, 본 명세서에 있어서 「내지」를 사용해서 표현되는 수치 범위는 「내지」의 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미하고, 「A 내지 B」는 A 이상 B 이하인 것을 의미한다.
- [0054] 본 명세서에 있어서, UV란, 파장 범위로서 295nm 이상 430nm 이하의 광, 즉 파장 380nm 이하의 파장 영역의 광을 주로 해서 포함하는 광을 의미한다.
- [0055] <1. 단량체 조성물>
- [0056] 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물은 메타크릴산메틸과, 이소부티르산메틸을 포함한다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 기타 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0057] <1-1. 메타크릴산메틸>
- [0058] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물은 메타크릴산메틸을 포함함으로써, 광안정성이 양호하고, 황변이 억제된 메타크릴계 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0059] 본 실시 형태에 따른 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 통상 99.97질량% 미만이고, 99.96질량% 이하 또는 99.95질량% 이하여도 된다. 따라서, 메타크릴산메틸의 함유량으로서는, 예를 들어 85질량% 이상 99.97질량% 미만, 90질량% 이상 99.97질량% 미만, 95질량% 이상 99.96질량% 이하 및 97질량% 이상 99.95질량% 이하의 범위를 들 수 있다.
- [0060] 또한, 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물의 총 질량에 대한 메타크릴산메틸과 이소부티르산메틸의 합계 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 통상 100질량% 이하이다.
- [0061] <1-2. 이소부티르산메틸>
- [0062] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물은 이소부티르산메틸을 포함함으로써, 광안정성이 양호하고, 황변이 억제된 메타크릴계 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0063] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량의 하한은, 광안정성이 보다 양호한 메타크릴계 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 통상 300질량ppm 초과(즉, 300질량ppm 이하의 범위를 제외한다.)이고, 바람직하게는 400질량ppm 이상, 보다 바람직하게는 450질량ppm 이상, 더욱 바람직하게는 470질량ppm 이상, 특히 바람직하게는 500질량ppm 이상이다.
- [0064] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 단량체 조성물을 메타크릴계 수지 조성물로 변환했을 때에, 메타크릴계 수지의 내열성이 손상되지 않는 점에서, 통상 50,000질량ppm 이하이고, 25,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 20,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 15,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0065] 상기의 바람직한 상한값과 하한값은 임의로 조합할 수 있다.
- [0066] 구체적으로는, 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량은, 300질량ppm 초과 50,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 400질량ppm 이상 25,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 450질량ppm 이상 20,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 470질량ppm 이상 15,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하고, 500질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0067] <1-3. 기타 단량체>
- [0068] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물은 메타크릴산메틸과 함께, 메타크릴산메틸 이외의 단량체를 포함하고 있어도 된다. 메타크릴산메틸 이외의 단량체로서는, 예를 들어 하기 1) 내지 16)의 단량체를 들 수 있다. 하기 1) 내지 16)의 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합하여 사용할 수 있다.
- [0069] 1) 메타크릴산에스테르:
- [0070] 예를 들어, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산 iso-부틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산페닐, 또는 메타크릴산벤질.
- [0071] 2) 아크릴산에스테르:

- [0072] 예를 들어, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산 iso-부틸, 아크릴산tert-부틸, 또는 아크릴산2-에틸헥실.
- [0073] 3) 불포화 카르복실산:
- [0074] 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 또는 이타콘산.
- [0075] 4) 불포화 카르복실산 무수물:
- [0076] 예를 들어, 무수 말레산, 또는 무수 이타콘산.
- [0077] 5) 말레이미드:
- [0078] 예를 들어, N-페닐말레이미드, 또는 N-시클로헥실말레이미드.
- [0079] 6) 히드록시기 함유 비닐 단량체:
- [0080] 예를 들어, 아크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시에틸, 또는 메타크릴산2-히드록시프로필.
- [0081] 7) 비닐에스테르:
- [0082] 예를 들어, 아세트산비닐, 또는 벤조산비닐.
- [0083] 8) 염화비닐, 염화 비닐리덴, 또는 그들의 유도체.
- [0084] 9) 질소 함유 비닐 단량체:
- [0085] 예를 들어, 메타크릴아미드, 또는 아크릴로니트릴.
- [0086] 10) 에폭시기 함유 단량체:
- [0087] 예를 들어, 아크릴산 글리시딜, 또는 메타크릴산 글리시딜.
- [0088] 11) 방향족 비닐 단량체:
- [0089] 예를 들어, 스티렌, 또는 α -메틸스티렌.
- [0090] 12) 알칸디올디(메트)아크릴레이트:
- [0091] 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,2-프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 또는 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트.
- [0092] 13) 폴리옥시알킬렌 글리콜디(메트)아크릴레이트:
- [0093] 예를 들어, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 또는 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트.
- [0094] 14) 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 비닐 단량체:
- [0095] 예를 들어, 디비닐벤젠.
- [0096] 15) 에틸렌성 불포화 폴리카르복실산을 포함하는 적어도 1종의 다가 카르복실산과 적어도 1종의 디올로부터 얻어지는 불포화 폴리에스테르 프리폴리머.
- [0097] 16) 에폭시기의 말단을 아크릴 변성하는 것에 의해 얻어지는 비닐에스테르 프리폴리머.
- [0098] 이들 중, 단량체는 메타크릴계 수지 조성물의 투명성, 내열성 및 성형성의 밸런스가 우수한 관점에서, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸 및 아크릴산n-부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 아크릴산에스테르인 것이 바람직하고, 아크릴산n-부틸인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 아크릴산에스테르의 함유량은, 단량체 조성물의 총 질량에 대하여, 0질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0099] <1-4.프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸>
- [0100] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물은 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하고 있어도 되고, 특히 프로피온산메틸 및 2-메틸부티르산메틸 중 적어도 하나의 화합물을 더 함유하고 있는 것이 바람직하다. 단량체 조성물이 이소부티르산메틸에 추가로 상기

화합물을 포함함으로써, 광안정성이 보다 양호하고, 황변이 보다 억제된 메타크릴계 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0101] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량의 하한은, 광안정성이 보다 양호한 메타크릴계 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 20질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 100질량ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 300질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1,000질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0102] 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 단량체 조성물을 메타크릴계 수지 조성물로 변환했을 때에, 메타크릴계 수지의 내열성이 손상되지 않는 점에서, 통상 50,000질량ppm 이하이고, 25,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 10,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 7,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0103] 상기의 바람직한 상한값과 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

[0104] 구체적으로는, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량으로서는, 20질량ppm 이상 50,000질량ppm 이하, 100질량ppm 이상 25,000질량ppm 이하, 300질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하, 300질량ppm 이상 7,000질량ppm 이하 및 1,000질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하의 범위를 들 수 있다. 이들 중, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량은, 100질량ppm 이상 25,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 300질량ppm 이상 7,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0105] 또한, 단량체 조성물이 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 경우, 단량체 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량은, 상술한 이소부티르산메틸의 함유량 범위 내인 것이 바람직하다.

[0106] <1-5. 첨가제>

[0107] 본 실시 형태에 있어서, 이소부티르산메틸은, 일반적으로 알려져 있는 UV 흡수제 및 라디칼 포착제(HALS)와는 다른 작용 기서에 보다 우수한 광안정성을 발현한다고 생각된다. 따라서, 이소부티르산메틸을 UV 흡수제 및 HALS 등의 첨가제와 병용하는 것도 가능하다. 단량체 조성물이 이소부티르산메틸과 해당 첨가제를 포함함으로써, 보다 저렴하게 광안정성이 증가한 메타크릴계 수지 조성물이나 수지 성형체를 제공하는 것이 가능해진다.

[0108] 상기 첨가제로서는, 이형제, 활제, 가소제, 산화 방지제, 대전 방지제, 이소부티르산메틸 이외의 광안정제, 자외선 흡수제, 난연제, 난연 보조제, 중합 금지제, 충전제, 안료, 염료, 실란 커플링제, 레벨링제, 소포제 및 형광제 등의 공지된 첨가제를 들 수 있다. 상기 첨가제는, 1종을 단독으로 또는 임의의 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0109] 또한, 본 실시 형태에 따른 단량체 조성물은 메타크롤레인 및 메탄올과 같은, 메타크릴산메틸에 불가피하게 혼입되는 화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0110] <2. 중합성 조성물 (X2)>

[0111] 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 중합성 조성물 (X2)는, 후술하는 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물을 얻기 위한 원료의 일 양태이다. 본 실시 형태에 따른 중합성 조성물 (X2)는, 예를 들어 후술하는 원료 조성물 (X1), 이소부티르산메틸 및 공지된 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물 (X2-1); 또는 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물 및 공지된 라디칼 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물 (X2-2);이다.

[0112] <2-1. 원료 조성물 (X1)>

[0113] 원료 조성물 (X1)은 상기 중합성 조성물 (X2-1)의 구성 성분이며, 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체 (P)의 원료 성분이기도 한다. 또한, 이하의 설명에서는, 메타크릴계 중합체 (P)로서, 메타크릴산메틸(이하, 「MMA」라고도 칭한다.) 유래의 반복 단위(이하 「MMA 단위」라고도 칭한다.) 및 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위(이하, 「아크릴산에스테르 단위」라고도 칭한다.)를 함유하는 메타크릴계 중합체 (P1)의 제조에 사용되는 원료 조성물 (X1)의 설명을 주로 해서 행하지만, 아크릴산에스테르를 스티렌에 변경함으로써, MMA 단위 및 스티렌 유래의 반복 단위(이하, 「스티렌 단위」라고도 칭한다.)를 함

유하는 메타크릴계 중합체 (P2)의 제조에도 적용할 수 있다. 이때, 스티렌의 함유량은 <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)>에서 설명하는 스티렌 단위의 함유 비율을 적용할 수 있다.

- [0114] 원료 조성물 (X1)로서는, MMA만을 포함하는 조성물 및 상기 MMA 및 아크릴산에스테르를 포함하는 조성물을 들 수 있다. 상기 아크릴산에스테르로서는 <1-3. 기타 단량체>에서 설명한 아크릴산에스테르, 또는 <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)>에서 설명하는 아크릴산에스테르와 마찬가지로 단량체를 사용할 수 있다.
- [0115] 원료 조성물 (X1)이 MMA와 아크릴산에스테르를 포함함으로써, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성이 향상되고, 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체가 UV에 장시간 폭로 되었을 때의 황대색의 발생 및 광안정성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0116] 원료 조성물 (X1) 중의 MMA의 함유 비율은, 특별히 한정되는 것이 아니고, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성을 향상할 수 있는 점에서, <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)>에서 설명하는 메타크릴계 중합체 (P1) 또는 메타크릴계 중합체 (P2)에 있어서의 MMA 단위의 함유 비율과 마찬가지로 비율을 적합하게 적용할 수 있다. 단, <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)> 중의 「메타크릴계 중합체 (P1)의 총 질량에 대하여」 및 「메타크릴계 중합체 (P2)의 총 질량에 대하여」는 「원료 조성물 (X1)의 총 질량에 대하여」로 대체하는 것으로 한다.
- [0117] 또한, 원료 조성물 (X1) 중의 아크릴산에스테르(M2)의 함유 비율은, 특별히 한정되는 것이 아니고, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성을 향상할 수 있는 점에서, <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)>에서 설명하는 메타크릴계 중합체 (P1) 또는 메타크릴계 중합체 (P2)에 포함되는 아크릴산에스테르 단위의 함유 비율과 마찬가지로 비율을 적합하게 적용할 수 있다. 단, <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)> 중의 「메타크릴계 중합체 (P1)의 총 질량에 대하여」 및 「메타크릴계 중합체 (P2)의 총 질량에 대하여」는, 「원료 조성물 (X1)의 총 질량에 대하여」로 대체하는 것으로 한다.
- [0118] 아크릴산에스테르의 종류로서는, 메타크릴계 수지 조성물의 광안정성이 우수한 관점에서, <1-3. 기타 단량체>에서 설명한 아크릴산에스테르, 또는 <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)>에서 설명하는 아크릴산에스테르와 마찬가지로 화합물을 적용할 수 있다.
- [0119] 또한, 상기 원료 조성물 (X1)은, MMA 단위를 포함하는 중합체를 미리 포함할 수 있다. 구체적으로는, 원료 조성물 (X1)은 후술하는 중합체 (a)를, 미리 포함할 수 있다. 원료 조성물 (X1)이 중합체 (a)를 포함함으로써, 중합성 조성물 (X2-1)은 점성을 갖는 액체(「시럽」이라고 한다)가 되기 때문에, 중합 시간을 단축할 수 있고, 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0120] 상술한 시럽을 얻는 방법으로서, 예를 들어, 원료 조성물 (X1)에 중합체를 용해시키는 방법, 혹은 원료 조성물 (X1)에 공지된 라디칼 중합 개시제를 첨가하여, 그 일부를 중합시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0121] 중합성 조성물 (X2-1)이 시럽인 경우에는, 하기의 중합체 (a)와 단량체 조성물 (m)을 포함하는 조성물을 들 수 있다.
- [0122] 중합체 (a): 중합체 (a)의 총 질량에 대하여, MMA 단위 70.0질량% 이상과 상기 아크릴산에스테르 단위 30.0질량% 이하를 포함하는 중합체, 또는 MMA 단위 50.0질량% 이상과 상기 스티렌 단위 50.0질량% 이하를 포함하는 중합체, 또는 MMA 단위 100 질량%를 포함하는 중합체.
- [0123] 단량체 조성물 (m): 단량체 조성물 (m)의 총 질량에 대하여, MMA 70.0질량% 이상, 아크릴산에스테르 30.0질량% 이하를 포함하는 단량체 조성물, 또는 MMA 50.0질량% 이상과 스티렌 50.0질량% 이하를 포함하는 단량체 조성물, 또는 MMA 100 질량%를 포함하는 단량체 조성물.
- [0124] 중합성 조성물 (X2-1) 중에 포함되는 원료 조성물 (X1)의 함유량(단위: 질량%)은, 특별히 한정되는 것이 아니고, 해당 중합성 조성물 (X2-1)의 총 질량에 대하여, 97.5질량% 이상 99.99질량% 이하의 범위로 할 수 있다.
- [0125] <2-2. 단량체 조성물>
- [0126] 상기 중합성 조성물 (X2-2)의 구성 성분인 단량체 조성물은 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물로서, 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 메타크릴계 중합체 (P)의 원료 성분을 포함하는 조성물이다.
- [0127] 상기 중합성 조성물 (X2-2)의 총 질량에 대한, 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물의 함유량은, 60 질량% 이상 100질량% 미만이다.

- [0128] 또한, 중합성 조성물 (X2-2)는, 해당 단량체 조성물 중의 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체(단순히 「다른 단량체」라고도 기재한다.)를 포함하고 있어도 된다. 중합성 조성물 (X2-2)가 다른 단량체를 포함하는 경우, 상기 다른 단량체의 함유량은, 상기 중합성 조성물 (X2-2)의 총 질량에 대하여, 0질량% 초과 40질량% 미만이다.
- [0129] 상기 다른 단량체로서는, 상기 <1-3. 기타 단량체>에서 예로 든 1) 내지 16)의 단량체를 들 수 있다.
- [0130] 상기 1) 내지 16)의 단량체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 임의의 비율 및 조합하여 사용할 수 있다.
- [0131] 상기 1) 내지 16)의 단량체 중에서도, 내열성과 투명성의 밸런스가 우수한 메타크릴계 수지 조성물을 제공할 수 있는 관점에서, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트에서 선택되는 단량체가 바람직하다.
- [0132] <2-3. 라디칼 중합 개시제>
- [0133] 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. 이들은 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.
- [0134] 중합성 조성물 (X2) 중의 라디칼 중합 개시제의 함유량은, 특별히 한정되는 것이 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.
- [0135] <2-4. 첨가제>
- [0136] 상기 중합성 조성물 (X2)는, 필요에 따라, 이형제, 열안정화제, 활제, 가소제, 산화 방지제, 대전 방지제, 이소부티르산메틸 이외의 광안정제, 자외선 흡수제, 난연제, 난연 보조제, 중합 금지제, 충전제, 안료, 염료, 실란 커플링제, 레벨링제, 소포제, 형광제 및 연쇄 이동제 등에서 선택되는 첨가제를 함유하고 있어도 된다.
- [0137] <3. 메타크릴계 수지 조성물>
- [0138] 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물(이하, 단순히 「메타크릴계 수지 조성물」이라고도 칭한다.)는, 메타크릴계 중합체 (P)와, 소정량의 이소부티르산메틸을 적어도 함유하는 메타크릴계 수지 조성물이다. 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 중합성 조성물 (X2)를 라디칼 중합하여 이루어지는 조성물이어도 된다.
- [0139] 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은 메타크릴계 중합체 (P)를 포함함으로써, 투명성이 양호한 수지 성형체를 제공할 수 있다.
- [0140] 메타크릴계 수지 조성물은 이소부티르산메틸을 포함함으로써, UV에 장시간 폭로되어도, 황대색의 발생이 억제되고, 또한 광안정성의 저하가 억제된 수지 성형체를 제공할 수 있다.
- [0141] 또한, 메타크릴계 수지 조성물의 형태는 특별 제한되지 않지만, 통상, 고체이다.
- [0142] 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대한 메타크릴계 중합체 (P)의 함유량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 통상 95질량% 이상이고, 97.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 98질량% 이상인 것이 보다 바람직하게 99.0질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 이 함유량은, 우수한 광안정성을 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. 상기의 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 메타크릴계 중합체 (P)의 바람직한 함유량으로서, 95질량% 이상 99.99질량% 이하, 95질량% 이상 99.9785질량% 이하, 97.5질량% 이상 99.97질량% 이하, 98질량% 이상 99.95질량% 이하 및 99.0질량% 이상 99.90질량% 이하의 범위를 들 수 있다. 또한, 메타크릴계 수지 조성물이 메타크릴계 중합체 (P)를 2종 이상 함유하는 경우에는, 상기의 함유량은, 2종 이상의 메타크릴계 중합체 (P)의 합계 함유량이다.
- [0143] 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸의 함유량은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 이소부티르산메틸의 함유량은, 우수한 광안정성을 얻는 관점에서, 상기 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대하여, 통상 100질량ppm 이상이고, 215질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 300질량ppm 이상인 것이 보다 바람직

하고, 500질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1,000질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하다.

- [0144] 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 이소부티르산메틸의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 성형체의 내열성이 양호해지는 관점에서, 통상 50,000질량ppm 이하이고, 25,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 20,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 15,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0145] 상기의 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 이소부티르산메틸의 바람직한 함유량으로서는, 100질량ppm 이상 50,000질량ppm 이하, 215질량ppm 이상 25,000질량ppm 이하, 300질량ppm 이상 20,000질량ppm 이하, 500질량ppm 이상 15,000질량ppm 이하 및 1,000질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하의 범위를 들 수 있다. 이들 중, 이소부티르산메틸의 함유량은, 보다 바람직하게는 215질량ppm 이상 25,000질량ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 500질량ppm 이상 15,000질량ppm 이하이다.
- [0146] 본 실시 형태에 있어서, 이소부티르산메틸은, 일반적으로 알려져 있는 UV 흡수제 및 라디칼 포착제(HALS)와는 다른 작용 기서에 보다 우수한 광안정성을 발현한다고 생각된다. 따라서, 이소부티르산메틸을 UV 흡수제 및 HALS 등의 첨가제와 병용하는 것도 가능하다. 이소부티르산메틸과 해당 첨가제를 병용함으로써, 보다 저렴하게 광안정성이 증가한 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제공하는 것이 가능해진다.
- [0147] 메타크릴계 수지 조성물은 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 메타크릴계 중합체 (P) 및 이소부티르산메틸 이외의 성분을 포함하고 있어도 되고, 예를 들어 이형제, 열 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제 및 이소부티르산메틸 이외의 광안정제 등에서 선택되는 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0148] <3-1. 메타크릴계 중합체 (P)>
- [0149] 메타크릴계 중합체 (P)는, 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 성분 중 하나이다.
- [0150] 메타크릴계 수지 조성물은 메타크릴계 중합체 (P)를 포함함으로써, 투명성을 향상시킬 수 있음과 함께, 열이나 광에 의한 분해가 억제되고, 가열 성형성, 내열성 및 기계적 강도를 양호하게 할 수 있다. 또한, 메타크릴계 중합체 (P)가 원래 갖고 있는 내열성과, 이소부티르산메틸과의 상승 효과에 의해, UV에 장시간 폭로되었을 때에, 황대색의 발생이 억제되어, 광안정성이 높고, 내열성이 유지된 메타크릴계 수지 성형체를 얻는 것이 가능해진다.
- [0151] 메타크릴계 중합체 (P)는 MMA 단위 및 아크릴산에스테르 단위를 함유하는 공중합체(이하, 메타크릴계 중합체 (P1)이라고도 칭한다.), 또는 MMA 단위 및 스티렌 단위를 함유하는 공중합체(이하, 메타크릴계 중합체 (P2)이라고도 칭한다.)인 것이 바람직하다. 이들 공중합체의 배열은 특별 제한되지 않고, 예를 들어 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 또는 교호 공중합체 등이어도 되지만, 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0152] 상기 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위로서는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 측쇄에 갖는 아크릴산에스테르 유래의 반복 단위이다. 이 단위를 구성하는 단량체로서는, MMA와 공중합 가능한 단량체이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산n-부틸, 또는 아크릴산t-부틸 등의 아크릴산에스테르를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 병용해도 된다. 이들의 단량체 중에서도, 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체가, UV에 장시간 폭로되었을 때에, 황대색의 발생을 억제하고, 높은 광안정성을 확보하는 관점에서, 아크릴산메틸, 아크릴산n-에틸 및 아크릴산n-부틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 아크릴산에스테르인 것이 바람직하고, 아크릴산n-부틸인 것이 보다 바람직하다.
- [0153] 메타크릴계 중합체 (P1)에 있어서의 MMA 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 내열성이 양호해지는 관점에서, 해당 메타크릴계 중합체 (P1)의 총 질량에 대하여, 70.0질량% 이상인 것이 바람직하고, 80.0질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90.0질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 통상 100질량% 이하이다.
- [0154] 메타크릴계 중합체 (P1)에 있어서의 아크릴산에스테르 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 내열성 및 광안정성이 양호해지는 관점에서, 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 통상 0질량% 이상이다. 또한, 메타크릴계 중합체 (P1)이 아크릴산에스테르 단위를 2종 이상 함유하는 경우에는, 상기의 함유 비율은, 2종 이상의 아크릴산에스테르 단위의 합계 함유 비율이다.
- [0155] 메타크릴계 중합체 (P2)에 있어서의 MMA 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 내열성이 양호해지는 관점에서, 해당 메타크릴계 중합체 (P2)의 총 질량에 대하여, 50.0질량% 이상인 것이 바람직하고, 60.0질

량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70.0질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 통상 100질량% 이하이다.

- [0156] 메타크릴계 중합체 (P2)에 있어서의 스티렌 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 투명성이 양호해지는 관점에서, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 통상 0질량% 이상이다.
- [0157] 또한, 본 실시 형태에 있어서의 메타크릴계 중합체 (P)는, 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 1 분자 중에 라디칼 중합성 관능기를 2개 이상 포함하는 다관능성 단량체 유래의 구조 단위(이하, 「다관능성 단량체 단위」라고 한다.)를 포함할 수 있다.
- [0158] 여기에서 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 우수하다는 관점이나, 당해 화합물의 중합성을 제어하는 것이 용이한 관점에서 바람직하다. 또한, 「(메트)아크릴로일」은 「아크릴로일」과 「메타크릴로일」의 한쪽 혹은 양쪽을 나타낸다. 또한, 라디칼 중합성 관능기를 2개 갖는 단량체 중의 각 라디칼 중합성 관능기는, 동일하거나 상이해도 된다.
- [0159] 메타크릴계 중합체 (P)가, 다관능성 단량체 단위를 포함함으로써, 내용제성 또는 내약품성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0160] 다관능성 단량체로서는, 메타크릴산알릴, 아크릴산알릴, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜트리(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 특히 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율 및 조합으로 병용해도 된다. 이들 중, 다관능성 단량체는, 내용제성 및 내약품성이 보다 양호해지는 관점에서, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 및 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트에서 선택되는 것이 보다 바람직하고, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트인 것이 더욱 바람직하다.
- [0161] 또한, 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 있어서는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에서 측정된, 상기 메타크릴계 중합체 (P)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 중량 평균 분자량(Mw)은, 수지 성형체의 사용 용도 등에 따라서 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.
- [0162] 또한, 중량 평균 분자량은, 표준 시료로서 표준 폴리스티렌을 사용하고, 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정된 값으로 한다. 중량 평균 분자량을 적절히 크게 함으로써, 내용제성 및 내약품성을 높일 수 있다.
- [0163] 메타크릴계 중합체 (P)의 중량 평균 분자량(Mw)은 중합 온도, 중합 시간, 중합 개시제의 첨가량, 또는 연재 이동체의 종류나 첨가량 등을 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0164] <3-2. 이소부티르산메틸>
- [0165] 이소부티르산메틸은, 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물에 포함되는 성분 중 하나이다. 메타크릴계 수지 조성물은 이소부티르산메틸을 함유함으로써, UV에 장시간 폭로 되었을 때의 황대색의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 종래의 자외선 흡수제 등보다 저렴하고, 또한 광안정성의 저하를 억제할 수도 있다.
- [0166] <3-3. 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸>
- [0167] 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더 함유하고 있어도 되고, 특히, 프로피온산메틸 및 2-메틸부티르산메틸 중 적어도 하나의 화합물을 더 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0168] 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량의 하한은, 광안정성이 보다 양호한 메타크릴계 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서, 20 질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 100질량ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 300질량ppm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1,000질량ppm 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0169] 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대한 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 메타크릴계 수지의 내열성이 손상되지 않는 점에서, 통상 50,000질량ppm 이하이고, 25,000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 10,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직

하고, 7,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5,000질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0170] 상기의 바람직한 상한값과 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

[0171] 구체적으로는, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량으로서는, 20질량ppm 이상 50,000질량ppm 이하, 100질량ppm 이상 25,000질량ppm 이하, 300질량ppm 이상 10,000질량ppm 이하, 300질량ppm 이상 7,000질량ppm 이하 및 1,000질량ppm 이상 5,000질량ppm 이하의 범위를 들 수 있다. 이들 중, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량은 100질량ppm 이상 25,000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 300질량ppm 이상 7,000질량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0172] 또한, 메타크릴계 수지 조성물이 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 경우, 메타크릴계 수지 조성물의 총 질량에 대한 이소부티르산메틸, 프로피온산메틸, 2-메틸부티르산메틸 및 피루브산메틸의 합계 함유량은, 상술한 이소부티르산메틸의 함유량 범위 내인 것이 바람직하다.

[0173] <3-4. 메타크릴계 수지 조성물의 특성>

[0174] 본 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물은 상기 메타크릴계 중합체 (P) 및 이소부티르산메틸을 함유하고 있으므로, 광안정성이 우수하다.

[0175] 구체적으로는, 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정사각 형상, 두께 3mm)에, 이하에 나타내는 UV 폭로 시험을 실시했을 때에, 상기 시험편에 대해서, UV 폭로 시험의 개시 전부터 UV 폭로 시험 개시 후 200시간 동안에 얻어지는, ASTM D1925에 준거해서 측정된 황색도(YI)가 5.5 이하, 바람직하게는 5.0 이하, 보다 바람직하게는 4.5 이하, 더욱 바람직하게는 4.0 이하이다. 이에 더하여, 상기 시험편은, 적합하게는, 파장 295nm에 있어서의 광선 투과율이 15.0% 이상, 또는 파장 315nm에 있어서의 광선 투과율이 35.0% 이상이다. 더욱 적합하게는, 상기 시험편은, 파장 295nm에 있어서의 광선 투과율이 15.0% 이상, 또한 파장 315nm에 있어서의 광선 투과율이 35.0% 이상이다. 또한, 광선 투과율은, JIS K 7361-1: 1997에 준거하여, 헤이즈 미터(예를 들어, 닛폰 덴쇼쿠 고교사제 「NDH4000」)을 사용하여 측정된, 시험편의 두께 방향의 전광선 투과율(Tt)을 의미한다.

[0176] (UV 폭로 시험 방법)

[0177] 메탈할라이드 램프(예를 들어, 다이플라·윈테스(주)제 「MW-60W」)과 광 커트 필터(예를 들어, 다이플라·윈테스(주)제, 「KF-1」)을 구비한 메탈 웨더 초속진 광안정성 시험기(예를 들어, 다이플라·윈테스(주)제 「KU-R5CI-A」)의 평가실 내에, 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정사각 형상, 두께 5mm)을 설치하고, 온도 63℃ 습도 50RH%의 조건 하에서, 메탈할라이드 램프의 자외선광(조사 강도 80mW/cm²)을 시험편에 조사한다.

[0178] <4. 수지 성형체>

[0179] 본 발명의 제4 실시 형태에 따른 수지 성형체(단순히 「수지 성형체」라고도 칭한다.)는, 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체이다. 해당 메타크릴계 수지 조성물을 성형함으로써, 우수한 광안정성을 갖는 수지 성형체를 얻을 수 있다. 본 명세서에 있어서, 수지 성형체는, 상기의 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 성형체이면 특별 제한되지 않고, 메타크릴계 수지 조성물만을 포함하는 성형체는, 실질적으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체의 어느 것에도 해당한다.

[0180] 상기 수지 성형체의 형상으로서, 예를 들어 판상의 수지 성형체(수지판) 또는 시트상의 수지 성형체(수지 시트)를 들 수 있다. 수지 성형체의 두께로서는, 두꺼운 판상으로부터 얇은 필름상까지 필요에 따라서 임의의 두께로 조정할 수 있다. 예를 들어 두께 1mm 이상 30mm 이하로 할 수 있다.

[0181] 수지 성형체는, 상술한 메타크릴계 수지 조성물을 포함하기 때문에, 광안정성이 우수하다.

[0182] 즉, 수지 성형체의 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정사각 형상, 두께 3mm)은, 상술한 UV 폭로 시험의 개시 전부터 UV 폭로 시험 개시 후 200시간 동안에 얻어지는, ASTM D1925에 준거해서 측정된 황색도(YI)가 5.5 이하, 바람직하게는 5.0 이하, 보다 바람직하게는 4.5 이하, 더욱 바람직하게는 4.0 이하가 되는 것 같은, 우수한 광안정성을 나타낸다. 이에 더하여, 시험편은, 적합하게는, 파장 295nm에 있어서의 광선 투과율이 15.0% 이상, 또는 파장 315nm에 있어서의 광선 투과율이 35.0% 이상으로 되는 것 같은, 높은 광안정성을 나타낸다. 더욱 적합하게는, 시험편은, 파장 295nm에 있어서의 광선 투과율이 15.0% 이상, 또한 파장 315nm에 있어서의 광선

투과율이 35.0% 이상이다. 또한, 광선 투과율은, JIS K 7361-1: 1997에 준거하여, 헤이즈 미터(예를 들어, 닛폰 덴쇼쿠 고교사제 「NDH4000」)을 사용하여 측정된, 시험편의 두께 방향의 전광선 투과율(Tt)을 의미한다.

[0183] <5. 메타크릴계 수지 조성물 또는 수지 성형체의 제조 방법>

[0184] 메타크릴계 수지 조성물, 또는 해당 수지 조성물을 포함하는 수지 성형체(이하, 해당 메타크릴계 수지 조성물 및 해당 수지 성형체를 총칭해서 「수지 조성물 등」이라고도 칭한다.)를 제조하는 방법은, 특별 제한되지 않는다. 수지 조성물 등의 구체적인 제조 방법으로서, 예를 들어 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 중합성 조성물(X2), 바람직하게는 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물(X2-2)를 라디칼 중합하는 라디칼 중합 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다. 라디칼 중합 공정은, 중합성 조성물(X2)의 일부를 중합해서 시럽을 조제하는 시럽 조제 공정 및 상기 시럽 중의 중합성 성분을 중합하는 중합 공정을 포함하고 있어도 된다. 또한, 시럽 조제 공정에서의 「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.

[0185] 중합성 조성물(X2)를 중합할 때의 중합 온도는, 특별히 한정되는 것이 아니고, 당업자가 주지 기술에 따라 적절히 정할 수 있다. 통상, 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 따라서 다단계의 온도 조건에서 중합을 행할 수 있다. 중합 시간은, 중합 경화의 진행에 따라서 적절히 결정하면 된다.

[0186] 중합성 조성물(X2)의 중합법으로서, 예를 들어 괴상 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 또는 분산 중합법 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 생산성의 점에서, 괴상 중합법이 바람직하다.

[0187] 또한, 수지 조성물 등을 제조하는 방법은, 구체적으로는, 예를 들어 셀 캐스트법 또는 연속 캐스트법 등의 공지된 캐스트 중합법을 사용하여, 괴상 중합법에 의해 수지 조성물 등을 얻는 방법, 혹은 또, 괴상 중합법으로 제조한 조성물을, 압출 성형법 또는 사출 성형법 등에 의해 성형해서 수지 조성물 등을 얻는 방법 등을 들 수 있다. 고분자량화나 가교 구조의 도입에 의해, 메타크릴계 수지 조성물의 내열성 새로운 향상을 도모할 수 있는 관점에서, 캐스트 중합(주형 중합)법을 이용한 방법을 채용하는 것이 보다 바람직하다.

[0188] 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 가스킷과로부터 형성된 공간을 주형으로서, 중합성 조성물(X2) 또는 중합성 조성물(X2)의 일부를 중합한 시럽을 상기 주형에 주입하고, 가열 중합 처리함으로써 중합을 완결시켜서, 주형으로부터 수지 조성물 등을 취출하는 셀 캐스트법을 들 수 있다. 혹은 또, 동일한 방향으로 동일 속도로 소정의 간격을 가지고 대향해서 수행하는 2매의 스테인리스제 엔드리스 벨트와, 그 양 측면부에 배치된 연질 수지 튜브 등의 가스킷으로 형성된 공간을 주형으로서, 상기 엔드리스 벨트의 일단부로부터 연속적으로 중합성 조성물(X2) 또는 중합성 조성물(X2)의 일부를 중합한 시럽을 상기 주형의 주입하고, 가열 중합 처리함으로써 중합을 완결시켜서, 엔드리스 벨트의 타단부로부터 연속적으로 수지 조성물 등을 취출하는 연속 캐스트법을 들 수 있다.

[0189] 주형의 공극 간격을, 가스킷의 굵기(직경)로 적절히 조정하고, 원하는 두께의 수지 조성물 등을 얻을 수 있다. 판상의 수지 조성물 등의 두께는, 통상은 1mm 이상, 30mm 이하의 범위로 설정된다.

[0190] <6. 용도>

[0191] 상술한 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체(「수지 조성물 등」)의 용도는 특별 제한되지 않지만, 태닝 베드, 조명 기기, 스킨 테라피 기기, 의료 기기, UV 조사 디바이스, 동식물 육성용 기기, 천창 및 HID 램프 등의 어느 것에 사용되는 투광성을 갖는 부재, 특히 투명 부재로서 바람직하게 사용된다. 보다 구체적으로는, 태닝 베드 및 천창 등의 어느 것에 사용되는 채광할 것을 목적으로 하는 부재인 채광 부재, 또는 조명 기기, 스킨 테라피 기기, 의료 기기, UV 조사 디바이스, 동식물 육성용 기기 및 HID 램프 등의 어느 것에 사용되는 투광할 것을 목적으로 하는 부재인 투광 부재로서 바람직하게 사용된다.

[0192] <7. 작용 효과>

[0193] 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물은 이소부티르산메틸을 포함하고, 해당 단량체 조성물을 포함하는 중합성 조성물(X2)를 라디칼 중합해서 얻어지는 메타크릴계 수지 조성물은 우수한 내열성을 담보하면서, 광안정성이 우수하고, 황변이 억제된다.

- [0194] 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물이 이소부티르산메틸을 포함함으로써, 우수한 내열성을 담보하면서, 광안정성이 우수하고, 황변이 억제된 메타크릴계 수지 조성물이 얻어지는 이유는, 이하와 같이 추측된다.
- [0195] 메타크릴산메틸에 기초하는 단위를 포함하는 중합체(메타크릴계 중합체)는, 광에 의해 주쇄 또는 측쇄가 개열하고, 라디칼종을 생성한다. 그리고, 통상적으로는, 이 생성한 라디칼종이, 메타크릴계 수지의 황변 및 분자량 저하에 의한 기계적 강도 저하를 초래한다.
- [0196] 그러나, 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 단량체 조성물에 포함되는 이소부티르산메틸이 메타크릴계 수지 조성물 중에 잔존함으로써, 이소부티르산메틸이 라디칼 포착체로서 기능한다고 생각된다. 그 결과, 메타크릴계 수지 조성물은 우수한 내열성 및 양호한 광안정성을 나타내는 것이라 생각된다.
- [0197] 실시예
- [0198] 이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 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 할 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서, 「부」는 「질량부」를 나타낸다.
- [0199] 실시예 및 비교예에서 사용한 화합물의 약호 및 명칭은 이하와 같다.
- [0200] · MMA: 메타크릴산메틸(미쓰비시 케미컬(주)제)
- [0201] · BA: 아크릴산 n -부틸(미쓰비시 케미컬(주)제)
- [0202] · 이소부티르산메틸(도쿄 가세이 고교(주)제)
- [0203] · 프로피온산메틸(도쿄 가세이 고교(주)제)
- [0204] · 2-메틸부티르산메틸(도쿄 가세이 고교(주)제)
- [0205] · LA-57: 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)(ADEKA(주)제)
- [0206] 또한, MMA(미쓰비시 케미컬(주)제) 중에는, MMA 총 질량에 대하여, 이소부티르산메틸을 260질량ppm의 농도로, 프로피온산메틸을 8질량ppm의 농도로, 피루브산메틸을 8질량ppm의 농도로, 2-메틸부티르산메틸을 8질량ppm의 농도로 함유하고 있었다.
- [0207] [측정 방법 및 평가 방법]
- [0208] <메타크릴계 수지 중의 목적 물질의 잔존량 측정 방법>
- [0209] (1) 시료와 검액의 조제 수순
- [0210] 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 성형체를 미세하게 파쇄하고, 파쇄한 수지 0.2g을 10mL의 잔류 농약 시험용 아세톤(이하, 단순히 「아세톤」이라 기재한다.)에 용해시켰다. 수지가 용해한 후, 내부 표준액을 홀 피펫으로 1mL 첨가했다. 내부 표준액에는 0.1체적% 살리실산메틸/아세톤 용액을 사용했다. 대상의 표준 시약을 아세톤으로 희석함으로써 농도의 다른 3종류의 검액을 조제하고, 후술하는 가스 크로마토그래피 질량 분석(GC/MS) 측정에 의해, 3점 검량선을 작성하고, 샘플 중의 각 타깃 물질의 농도를 정량했다. 내부 표준액에는, 0.1체적% 살리실산메틸/아세톤 용액을 사용했다.
- [0211] (GC/MS 측정 조건)
- [0212] 장치: GC HP6890/MS HP5973(애질런트사제)
- [0213] 이온화법: EI(전자 이온화, Electron Ionization)법
- [0214] 칼럼: DB-WAX 60m \times 250 μ m \times 0.5 μ m(애질런트사제)
- [0215] 승온 조건: 70 $^{\circ}$ C(5min) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C(5min) 속도=10 $^{\circ}$ C/min
- [0216] 주입구 온도: 220 $^{\circ}$ C
- [0217] AUX 온도: 230 $^{\circ}$ C
- [0218] 이온원 온도: 230 $^{\circ}$ C

- [0219] 스플릿비: 10:1
- [0220] 유량: 2.0mL/min
- [0221] 평균 선속도: 37cm/sec
- [0222] 주입량: 1 μ L
- [0223] 측정 모드: SIM
- [0224] <내열성의 평가 방법>
- [0225] 실시예 및 비교예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물의 내열성의 지표로서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 성형체의 시험편(길이 127mm×폭 12.7mm×두께 3mm)에 대해서, JIS K 7191에 준거하여, 하중 휨 온도(이하, 「HDT」로 나타낸다)($^{\circ}$ C)를 측정했다.
- [0226] <광안정성(Δ YI)>
- [0227] 메탈할라이드 램프(다이플라·윈테스(주)제, 형식: MW-60W)와 광 커트 필터(다이플라·윈테스(주)제, 형식: KF-1)를 구비한 메탈 웨더 초축진 광안정성 시험기(다이플라·윈테스(주)제, 기종명: KU-R5CI-A)를 사용하여, UV 폭로 시험을 행하여, 후술하는 방법에 따라, UV 폭로 시험의 개시 전부터 개시 후 200시간 동안의 황색도의 변화(Δ YI)를 측정했다.
- [0228] 구체적으로는, 상기 메탈 웨더 초축진 광안정성 시험기의 평가실 내에, 실시예 및 비교예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 포함하는 시험편(세로 50mm×가로 50mm의 정사각 형상, 두께 5mm)을 설치했다.
- [0229] 상기 메탈할라이드 램프로부터 시험편에 조사되는 자외선(UV)의 조사 강도는 자외선 조도계(우시오덴키(주)제, 기종명: UIT-101)로 측정한 파장 330 내지 390nm에 있어서의 조사 강도가 80mW/cm²가 되도록 보정했다. 메탈 웨더 초축진 광안정성 시험기의 평가실 내는, 온도 63 $^{\circ}$ C 습도 50RH%의 환경 하가 되도록 설정하여, 메탈할라이드 램프의 자외선광(조사 강도 80mW/cm²)을, 상기 시험편에 조사했다.
- [0230] 광안정성의 지표로서, 분광식 색차계(닛폰 덴쇼쿠 고교(주)제, 기종명: SE-7700)를 사용하여, ASTM D1925에 준거해서 상기 시험편의 황색도(옐로우 인덱스: YI)를 측정했다. UV 폭로 시험의 개시 전 시험편 1점과, 개시 후 200시간 후의 시험편 1점을 사용하여, 각 시험편에 대해서 1회 측정을 행하여, 그 측정값의 변화를 황색도의 변화(Δ YI)로 하였다.
- [0231] <메타크릴계 수지 조성물의 제조>
- [0232] [실시예 1]
- [0233] (1) 시럽의 제조
- [0234] 냉각관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응기(중합 가마)에 이소부티르산메틸을 2,000ppm의 농도로 첨가하고, 더욱 MMA98.0부 및 BA2.0부를 공급하고, 교반하면서 질소 가스로 버블링한 후, 가열을 개시했다. 반응기의 내온이 80 $^{\circ}$ C가 된 시점에서, 라디칼 중합 개시제로서 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴) 0.12부 및 연쇄 이동제로서 1-도데칸 티올을 0.075부 첨가하고, 더욱 반응기의 내온이 100 $^{\circ}$ C가 될 때까지 가열한 후, 9분간 유지했다. 이어서, 반응기의 내온이 실온이 될 때까지 냉각해서 시럽을 얻었다. 시럽의 총 질량에 대하여, 시럽 중의 중합체의 함유량은 25질량%였다.
- [0235] (2) 주형 중합
- [0236] 상기의 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 수지제 가스킷을 배치해서 마련된, 공극 간격 6.5mm의 공간으로 유입하고, 80 $^{\circ}$ C에서 30분, 이어서 130 $^{\circ}$ C에서 30분 가열하여, 중합성 조성물(X2)를 경화시켜서 메타크릴계 수지 조성물을 얻었다. 메타크릴계 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 이어서 SUS판마다 (메트)아크릴 수지 조성물을 냉각한 후에, SUS판을 제거하고, 두께 5mm의 판상의 수지 성형체를 얻었다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1 중, 「-」은 측정을 행하지 않은 것을 의미한다.
- [0237] [실시예 2]
- [0238] 단량체 조성물의 조성을 표 1에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 메타크릴

계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 얻어진 메타크릴계 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0239] [실시예 3]

[0240] (1) 시럽의 제조

[0241] 냉각관, 온도계 및 교반기를 구비한 반응기(중합 가마)에 이소부티르산메틸을 500ppm의 농도로 첨가하고, 더욱 MMA 100부를 공급하고, 교반하면서 질소 가스로 버블링한 후, 가열을 개시했다. 반응기의 내온이 80℃가 된 시점에서, 라디칼 중합 개시제로서 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴)을 0.12부 첨가하고, 더욱 반응기의 내온이 100℃가 될 때까지 가열한 후, 9분간 유지했다. 이어서, 반응기의 내온이 실온이 될 때까지 냉각해서 시럽을 얻었다. 시럽의 총 질량에 대하여, 시럽 중의 중합체의 함유량은 20질량%였다.

[0242] (2) 주형 중합

[0243] 상기의 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 연결 수지제 가스킷을 배치해서 마련된, 공극 간격 4.1mm의 공간으로 유입하고, 80℃에서 30분, 이어서 130℃에서 30분 가열하여, 중합성 조성물 (X2)를 경화시켜서 메타크릴계 수지 조성물을 얻었다. 메타크릴계 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 이어서 SUS판마다 메타크릴계 수지 조성물을 냉각한 후에, SUS판을 제거하고, 두께 3mm의 판상의 수지 성형체를 얻었다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1 중, 「-」은 측정을 행하지 않은 것을 의미한다.

[0244] [실시예 4 내지 7]

[0245] 단량체 조성물의 조성을 표 1에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 얻어진 메타크릴계 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0246] [비교예 1 내지 2]

[0247] 단량체 조성물의 조성을 표 1에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 얻었다. 얻어진 메타크릴계 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0248] [비교예 3]

[0249] 단량체 조성물의 조성을 표 1에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 방법으로 메타크릴계 수지 조성물 및 수지 성형체를 제조했다. 얻어진 메타크릴계 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 얻어진 수지 성형체의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

단량체 조성물	종류		단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 3	
	메타크릴산에틸	MMA	질량부	98.0	98.0	98.0	98.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	아크릴산에스테르	EA	질량부	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—	
	이소부티르산에틸		질량 ppm(*1)	2000	6000	—	—	500	10000	8000	3000	5000	—	
	프로피온산에틸		질량 ppm(*1)	—	—	—	—	—	—	4000	3000	5000	—	
	2-에틸부티르산에틸		질량 ppm(*1)	—	—	—	—	—	—	4000	—	—	—	
	히드라이드아민계 화합물		LA-57	질량 ppm(*1)	—	—	—	300	—	—	—	—	—	
	메타크릴계 중합체 (P)	메타크릴산에틸	MMA	질량%	97.80	97.42	98.00	97.97	99.95	99.01	98.43	99.40	99.01	100
		아크릴산에스테르 (M)	EA	질량%	2.00	1.99	2.00	2.00	—	—	—	—	—	—
	수지 조성물	수지 조성물 중의 이소부티르산에틸의 함유량		질량 ppm(*2)	1980	5800	—	—	490	9700	7700	3000	5050	—
수지 조성물 중의 프로피온산에틸의 함유량		질량 ppm(*2)	—	—	—	—	—	—	3900	2730	4530	—		
수지 조성물 중의 2-에틸부티르산에틸의 함유량		질량 ppm(*2)	—	—	—	—	—	—	3520	—	—	—		
Y1		0 시간	0.41	0.37	0.44	0.43	0.36	0.27	0.25	0.26	0.26	0.28		
광안정성 (ΔY1)		200 시간	3.23	2.78	4.08	3.86	6.61	4.54	3.10	5.03	1.79	12.31		
수지 조성물 평가 결과	내열성		—	104.00	100.30	102.30	102.30	104.00	100.70	99.40	102.90	101.80	103.00	
* 1 메타크릴산에틸(MMA)의 총 질량에 대한 함유량														
* 2 수지 조성물(수지 조성물)의 총 질량에 대한 함유량														

[0250]

[0251]

실시에 1, 2 및 비교예 1의 비교로부터, 메타크릴계 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 유래의 단위를 포함하는 계에 있어서, 특정량의 이소부티르산메틸을 함유시킴으로써 광안정성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0252]

실시에 1, 2 및 비교예 2의 비교로부터, 메타크릴계 중합체가 이소부티르산메틸을 포함하는 양태이면, 수지 조성물이 히드라이드아민계 화합물을 포함하지 않는 양태어도, 히드라이드아민계 화합물을 포함하는 양태보다, 양호한 광안정성을 실현할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0253]

실시에 3 내지 7 및 비교예 3의 비교로부터, 메타크릴계 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 유래의 단위를 포함하지 않는 계에 있어서, 특정량의 이소부티르산메틸을 함유시킴으로써 광안정성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.