



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117242105 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 15

(21) 申请号 202280030826.5

(22) 申请日 2022.04.27

(30) 优先权数据

2021-075627 2021.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/019005 2022.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230914 JA 2022.11.03

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 栗原悠 加藤裕树 铃木达也

二宫航

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 王洋

(51) Int.Cl.

C08F 120/14 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

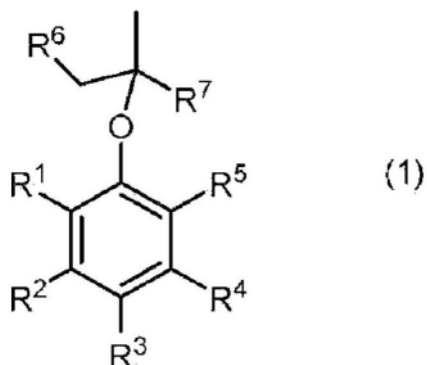
含有甲基丙烯酸甲酯的组合物和甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供保管中的品质稳定性高的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。利用甲基丙烯酸甲酯的组合物得以解决课题,该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物包含甲基丙烯酸甲酯和下述式(1)表示的芳基烷基醚化合物,甲基丙烯酸甲酯的浓度为99~99.99质量%。

1. 一种含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 包含甲基丙烯酸甲酯和下述式 (1) 表示的芳基烷基醚化合物即成分A,

甲基丙烯酸甲酯的浓度为99~99.99质量%,



所述式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地表示氢原子、烷基、烯基、芳基、羟基、烷氧基、氨基、包含羰基的一价基团、烷硫基或芳硫基。

2. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 将所述成分A的浓度设为MA ($\mu\text{mol/L}$) 时, MA为1~10000 $\mu\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求2所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述MA为10~5000 $\mu\text{mol/L}$ 。

4. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述成分A的分子量为2000以下。

5. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 进一步包含阻聚剂即成分B。

6. 根据权利要求5所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 将所述成分A的浓度设为MA ($\mu\text{mol/L}$), 将所述成分B的浓度设为MB ($\mu\text{mol/L}$) 时, MB/MA为0.005以上。

7. 根据权利要求5所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 将所述成分B的浓度设为MB ($\mu\text{mol/L}$) 时, MB为1~7000 $\mu\text{mol/L}$ 。

8. 根据权利要求7所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述MB为10~5000 $\mu\text{mol/L}$ 。

9. 根据权利要求5所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述成分B为选自酚系化合物、醌系化合物、硝基苯系化合物、N-氧自由基系化合物、胺系化合物、含磷化合物、含硫化合物、含铁化合物、含铜化合物和含锰化合物中的至少1种阻聚剂。

10. 根据权利要求5所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述成分B为选自酚系化合物、N-氧自由基系化合物、胺系化合物、含磷化合物和含硫化合物中的至少1种阻聚剂。

11. 根据权利要求5所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述成分B为选自对苯二酚、4-甲氧基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、N,N-二苯胺、N-亚硝基二苯胺、亚磷酸三苯酯和吩噻嗪中的至少1种阻聚剂。

12. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 甲基丙烯酸甲酯的浓度为99.8~99.99质量%。

13. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 不含有丁二酮, 或者含

有的丁二酮的浓度为 $55\mu\text{mol/L}$ 以下。

14. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基、碳原子数1~12的芳基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氨基或包含羰基的一价基团。

15. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、碳原子数1~5的烷基、羟基、碳原子数1~5的烷氧基或碳原子数2~6的烷氧基羰基。

16. 根据权利要求1所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物, 其中, 所述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、甲基、叔丁基、羟基、甲氧基或甲氧基羰基。

17. 一种甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法, 包括使包含权利要求1~16中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物聚合的工序。

18. 根据权利要求17所述的甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法, 其中, 所述聚合性组合物包含能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体。

含有甲基丙烯酸甲酯的组合物和甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有甲基丙烯酸甲酯的组合物和甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法。

背景技术

[0002] 已知甲基丙烯酸甲酯(以下也记为“MMA”)是用作各种用途、种类的聚合物的原料的极其有用的物质。例如作为甲基丙烯酸甲酯的均聚物的聚甲基丙烯酸甲酯发挥优异的透明性和耐候性等特性而被用于广告牌标志、照明设备、汽车部件、建筑相关材料、平面显示器用的导光板、光扩散板等。进而,甲基丙烯酸甲酯与其它单体的共聚物被用于涂料、粘接剂、树脂改性剂、人造大理石、纸胶乳等。已开发了各种在工业上制造甲基丙烯酸甲酯的方法,例如已知有丙酮氰醇(ACH)法、新丙酮氰醇(新ACH)法、C4直接氧化法、直接甲酯法、乙烯法、新乙烯法等(非专利文献1)。在这些制造方法中,为了除去生成的甲基丙烯酸甲酯中所含的未反应原料、副产物等而进行蒸馏等纯化,得到适于目标用途的品质的甲基丙烯酸甲酯。

[0003] 已知甲基丙烯酸甲酯具有容易聚合的性质,因此在制造甲基丙烯酸甲酯或者保管所制造的甲基丙烯酸甲酯时添加阻聚剂来保持甲基丙烯酸甲酯的品质(非专利文献2)。例如在专利文献1中记载了在各种阻聚剂中特别优选对苯二酚的甲醚(MEHQ)。在专利文献2中记载了在各种阻聚剂中优选N,N'-二烷基对苯二胺和N-氧自由基。在专利文献3中记载了酚系的阻聚剂的存在下将甲基丙烯酸甲酯蒸馏。在专利文献4中记载了使用二苯胺衍生物作为阻聚剂。在专利文献5中记载了使用苯三胺衍生物作为阻聚剂。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2004-155757号公报

[0007] 专利文献2:日本特表2005-502695号公报

[0008] 专利文献3:日本特表平10-504553号公报

[0009] 专利文献4:日本特表2002-533309号公报

[0010] 专利文献5:日本特表2002-513034号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:黑田徹,“甲基丙烯酸甲酯制造用催化剂的开发”,催化剂,一般社团法人触媒学会,2003年,第45卷,第5号,p.366-371

[0013] 非专利文献2:大津隆行,“关于阻聚剂的功能”,有机合成化学,公益社团法人有机合成化学协会,1975年,第33卷,第8号,p.634-640

发明内容

[0014] 然而,即便在添加上述阻聚剂的情况下,有时甲基丙烯酸甲酯在保管中品质也会劣化。根据以上的状况,本发明的目的在于提供保管中的品质稳定性高的含有甲基丙烯酸

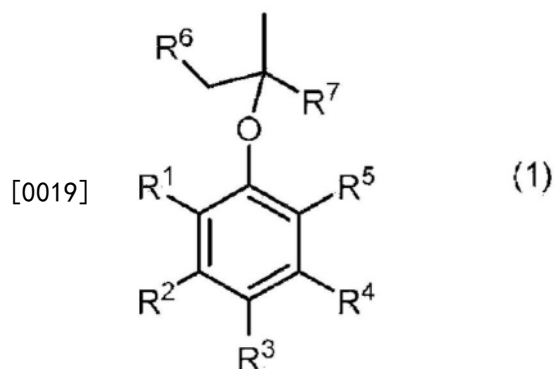
甲酯的组合物。

[0015] 本发明人等为了实现上述目的进行了深入研究。其结果,发现了对于在保管中品质劣化的甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯浓度减少,生成了甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯。如果在甲基丙烯酸甲酯中包含甲基丙烯酸甲酯二聚体,则通过聚合而得到的甲基丙烯酸甲酯聚合物的结构发生变化,有可能对物性有不良影响。另外,如果在甲基丙烯酸甲酯中包含丙酮酸甲酯,则成为通过聚合而得到的甲基丙烯酸甲酯聚合物着色的原因。然后,发现通过含有甲基丙烯酸甲酯的组合物包含特定的结构式的芳基烷基醚化合物,保管中的品质稳定性提高,甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成得到抑制,从而完成了本发明。

[0016] 即本发明为以下的[1]~[18]。

[0017] [1]:一种含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,包含甲基丙烯酸甲酯和下述式(1)表示的芳基烷基醚化合物(成分A),

[0018] 甲基丙烯酸甲酯的浓度为99~99.99质量%。



[0020] (上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地表示氢原子、烷基、烯基、芳基、羟基、烷氧基、氨基、包含羰基的一价基团、烷硫基或芳硫基)

[0021] [2]:根据[1]所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,将上述成分A的浓度设为MA($\mu\text{mol/L}$)时,MA为1~10000 $\mu\text{mol/L}$ 。

[0022] [3]:根据[2]所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述MA为10~5000 $\mu\text{mol/L}$ 。

[0023] [4]:根据[1]~[3]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述成分A的分子量为2000以下。

[0024] [5]:根据[1]~[4]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,进一步包含阻聚剂(成分B)。

[0025] [6]:根据[5]所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,将上述成分A的浓度设为MA($\mu\text{mol/L}$),将上述成分B的浓度设为MB($\mu\text{mol/L}$)时,MB/MA为0.005以上。

[0026] [7]:根据[5]或[6]所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,将上述成分B的浓度设为MB($\mu\text{mol/L}$)时,MB为1~7000 $\mu\text{mol/L}$ 。

[0027] [8]:根据[6]或[7]所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述MB为10~5000 $\mu\text{mol/L}$ 。

[0028] [9]:根据[5]~[8]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述成分B为选自酚系化合物、醌系化合物、硝基苯系化合物、N-氧自由基系化合物、胺系化合物、

含磷化合物、含硫化合物、含铁化合物、含铜化合物和含锰化合物中的至少1种阻聚剂。

[0029] [10]:根据[5]~[9]所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述成分B为选自酚系化合物、N-氧自由基系化合物、胺系化合物、含磷化合物和含硫化合物中的至少1种阻聚剂。

[0030] [11]:根据[5]~[10]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述成分B为选自对苯二酚、4-甲氧基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、N,N-二苯胺、N-亚硝基二苯胺、亚磷酸三苯酯和吩噻嗪中的至少1种阻聚剂。

[0031] [12]:根据[1]~[11]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,甲基丙烯酸甲酯的浓度为99.8~99.99质量%。

[0032] [13]:根据[1]~[12]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,不含丁二酮,或者含有的丁二酮的浓度为55 μ mol/L以下。

[0033] [14]:根据[1]~[13]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基、碳原子数1~12的芳基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氨基或包含羰基的一价基团。

[0034] [15]:根据[1]~[14]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、碳原子数1~5的烷基、羟基、碳原子数1~5的烷氧基或碳原子数2~6的烷氧基羰基。

[0035] [16]:根据[1]~[15]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,其中,上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、甲基、叔丁基、羟基、甲氧基或甲氧基羰基。

[0036] [17]:一种甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法,包括使包含[1]~[16]中任一项所述的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物聚合的工序。

[0037] [18]:根据[17]所述的甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法,其中,上述聚合性组合物包含能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体。

[0038] 根据本发明,能够提供保管中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成得到抑制的品质稳定性高的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。

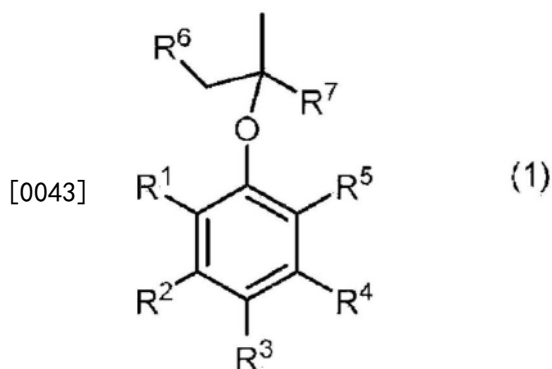
具体实施方式

[0039] 以下,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明不限于以下。

[0040] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含在“~”的前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围,“A~B”是指A以上且B以下。

[0041] [含有甲基丙烯酸甲酯的组合物]

[0042] 本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物是包含甲基丙烯酸甲酯和下述式(1)表示的芳基烷基醚化合物(成分A)的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,甲基丙烯酸甲酯的浓度为99~99.99质量%。



[0044] 上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地表示氢原子、烷基、烯基、芳基、羟基、烷氧基、氨基、包含羰基的一价基团、烷硫基或芳硫基。

[0045] 另外,该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物只要满足甲基丙烯酸甲酯的浓度为99~99.99质量%,则也可以含有阻聚剂(成分B)、其它化合物(成分C)、水。以下对各项目进行详细说明。

[0046] (成分A)

[0047] 本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物包含上述式(1)表示的芳基烷基醚化合物(成分A)。通过含有甲基丙烯酸甲酯的组合物含有成分A,能够抑制含有甲基丙烯酸甲酯的组合物保管中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成。作为其理由,推断如下。

[0048] 甲基丙烯酸甲酯二聚体通过在甲基丙烯酸甲酯的保管中产生的自由基而生成。作为该自由基的例子,可举出氧分子吸收来自太阳光的紫外光而生成的羟基自由基。另外,羟基自由基也成为由于甲基丙烯酸甲酯的氧化而生成丙酮酸甲酯的原因。芳基烷基醚化合物由于为具有苯环的 π 共轭系化合物,因此吸收紫外光,其吸收波长根据取代基的种类而变化。具有上述式(1)表示的结构的芳基烷基醚化合物(成分A)能够吸收广范围波长的紫外光。因此,含有甲基丙烯酸甲酯的组合物包含成分A时,吸收广范围波长的紫外光,羟基自由基的生成得到抑制。因此推测甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成得到抑制。

[0049] 成分A的分子量优选为2000以下。通过分子量为2000以下,能够增加成分A中的每单位质量的苯环的个数,因此能够以少的质量得到本发明的效果。成分A的分子量更优选为1600以下,进一步优选为1200以下,特别优选为800以下。

[0050] 上述式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地表示氢原子、烷基、烯基、芳基、羟基、烷氧基、氨基、包含羰基的一价基团、烷硫基或芳硫基。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 可以相同,也可以不同。

[0051] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 满足上述条件时,成分A的 π 共轭体系得以维持,能够吸收广范围波长的紫外光,羟基自由基的生成得到抑制,能够得到本发明的效果。从使紫外光的吸光度上升而抑制羟基自由基的生成的观点考虑, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 优选为氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数2~5的烯基、碳原子数1~12的芳基、羟基、碳原子数1~6的烷氧基、氨基或包含羰基的一价基团,更优选为氢原子、碳原子数1~5的烷基、羟基、碳原子数1~5的烷氧基或碳原子数2~6的烷氧基羰基,进一步优选为氢原子、甲基、叔丁基、羟基、甲氧基或甲氧基羰基。

[0052] 烷基为链状(直链或支链)烷基或环状烷基。优选为碳原子数1~20的烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基,进一步优选为碳原子数1~5的烷基。作为链状烷基,例如,可举出

甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、辛基、癸基、羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基等,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基。另外,作为环状烷基,例如,可举出环戊基、环己基、环辛基等。

[0053] 烯基为链状(直链或支链)烯基或环状烯基。优选为碳原子数2~20的烯基,更优选为碳原子数2~10的烯基,进一步优选为碳原子数2~5的烯基。作为链状烯基,例如,可举出乙烯基、1-丙烯基、异丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-己烯基等。另外,作为环状烯基,例如,可举出环戊烯基、环己烯基等。

[0054] 芳基优选碳原子数为1~20的芳基,更优选碳原子数1~12的芳基。芳基包含含有氧、氮、硫等的杂芳基。作为芳基,例如,可举出苯基、均三甲苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2-乙基苯基、异噁唑基、异噻唑基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、噻二唑基、噻吩基、三唑基、四唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吡唑基、吡咯基、呋喃基、呋喃基、异喹啉基、异吲哚基、吲哚基、喹啉基、吡啶并噻唑基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并三唑基、苯并呋喃基、咪唑并吡啶基、三唑并吡啶基、嘌呤基等。

[0055] 烷氧基优选为碳原子数1~20的烷氧基,更优选为碳原子数1~10的烷氧基,进一步优选为碳原子数1~6的烷氧基。作为烷氧基,例如,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、苯氧基等。

[0056] 氨基包含在氮原子上没有取代基的氨基($-\text{NH}_2$)以及与氮原子键合的氢原子的一部分或全部被碳原子取代的氨基。被碳原子取代的氨基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~10,进一步优选为1~5。作为氨基,例如,可举出甲基氨基、乙基氨基、丙基氨基、丁基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、苯胺基、甲苯氨基、茴香氨基、二苯基氨基、N-甲基-N-苯基氨基等。

[0057] 作为包含羰基的一价基团,可举出甲酰基、酰基、羧基、酰胺基、烷氧基羰基、硫代羧基、硫酯基等。

[0058] 酰基为羰基与烷基、烯基或芳基连接而成的取代基。酰基的来自羰基的碳原子数(1个)与来自烷基、烯基或芳基的碳原子数的合计优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6。作为酰基,例如,可举出乙酰基、丙酰基、丁基羰基、乙烯基羰基、苯甲酰基等。

[0059] 酰胺基包含在氮原子上没有取代基的酰胺基($-\text{CONH}_2$)以及与氮原子键合的氢原子的一部分或全部被碳原子取代的酰胺基。酰胺基的碳原子数按照来自羰基的碳原子数(1个)与在氮原子上取代的碳原子数的合计计,优选为1~20,更优选为1~10,进一步优选为1~5。作为酰胺基,例如,可举出无取代的酰胺基、N-甲基酰胺基、N-乙基酰胺基、N-苯基酰胺基、N,N-二甲基酰胺基、N-甲基-N-苯基酰胺基等。

[0060] 烷氧基羰基为羰基与烷氧基连接而成的取代基,也称为酯基。来自羰基的碳原子数(1个)与来自烷氧基的碳原子数的合计优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6。作为烷氧基羰基,例如,可举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、丁氧基羰基、苯氧基羰基等。

[0061] 硫酯基为羰基与烷硫基或芳硫基连接而成的取代基。来自羰基的碳原子数(1个)与来自烷硫基或芳硫基的碳原子数的合计优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6。作为硫酯基,例如,可举出甲硫基羰基、乙硫基羰基、丁硫基羰基、苯硫基羰基等。

[0062] 另外,作为包含羰基的一价基团,可以为1个烷基或多个氢被羰基取代的取代基。

作为这样的取代基,例如,可举出2-乙酰氧基乙基、2-乙酰乙基、2-(乙酰乙酰氧基)乙基等。

[0063] 烷硫基优选为碳原子数1~20的烷硫基,更优选为碳原子数1~10的烷硫基,进一步优选为碳原子数1~5的烷硫基。作为烷硫基,例如,可举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基等。

[0064] 芳硫基优选为碳原子数1~20的芳硫基,更优选为碳原子数3~10的芳硫基,进一步优选为碳原子数6~10的芳硫基。作为芳硫基,例如,可举出苯硫基、甲苯硫基等。

[0065] 在满足上述的条件的化合物中,从含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在保管中的品质稳定性的观点考虑,作为成分A,优选叔丁基苯醚、异丙基苯基醚、1-异丙氧基-3-甲基苯、4-异丙氧基苯酚、1-叔丁氧基-4-甲基苯、2-(2,4-二甲基-6-叔丁基苯氧基)-2-甲基丙酸甲酯、2-(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)-2-甲基丙酸甲酯、2-(4-甲氧基苯氧基)-2-甲基丙酸甲酯或2-(4-羟基苯氧基)-2-甲基丙酸甲酯,更优选叔丁基苯醚、异丙基苯基醚、1-异丙氧基-3-甲基苯或4-异丙氧基苯酚。

[0066] 成分A可以为一种,也可以为二种以上。

[0067] (成分B)

[0068] 本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物优选包含阻聚剂(成分B)。应予说明,本说明书中阻聚剂是指具有抑制甲基丙烯酸甲酯的聚合反应的功能的化合物。作为阻聚剂,例如可举出酚系化合物、醌系化合物、硝基苯系化合物、N-氧自由基系化合物、胺系化合物、含磷化合物、含硫化合物、含铁化合物、含铜化合物和含锰化合物。通过包含成分B,能够抑制在甲基丙烯酸甲酯的保管中因自由基聚合机制而进行甲基丙烯酸甲酯的聚合反应。另外,成分B能够捕获在甲基丙烯酸甲酯的保管中产生的上述的羟基自由基。即,含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在成分A的基础上还含有成分B时,能够通过利用成分A抑制羟基自由基的生成且利用成分B除去所生成的羟基自由基这2种不同的机制来减少羟基自由基的量。因此,认为能够高效地抑制甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成。

[0069] 作为酚系化合物的阻聚剂,可举出烷基苯酚、羟基苯酚、氨基苯酚、硝基苯酚、亚硝基苯酚、烷氧基苯酚、生育酚等。

[0070] 作为烷基苯酚,例如可举出邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2-叔丁基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、2-甲基-4-叔丁基苯酚、4-叔丁基-2,6-二甲基苯酚、2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯等。

[0071] 作为羟基苯酚,例如可举出对苯二酚、2-甲基对苯二酚、2-叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔戊基对苯二酚、2-叔丁基甲氧基对苯二酚、2,3,5-三甲基对苯二酚、2,5-二氯对苯二酚、1,2-二羟基苯、2-乙酰基对苯二酚、4-甲基儿茶酚、4-叔丁基儿茶酚、2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚、2,3-二羟基苯乙酮等。

[0072] 作为氨基苯酚,例如可举出邻氨基苯酚、间氨基苯酚、对氨基苯酚、2-(N,N-二甲基氨基)苯酚、4-(乙基氨基)苯酚等。

[0073] 作为硝基苯酚,例如可举出邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚等。

[0074] 作为亚硝基苯酚,例如可举出邻亚硝基苯酚、间亚硝基苯酚、对亚硝基苯酚、 α -亚

硝基- β -萘酚等。

[0075] 作为烷氧基苯酚,例如可举出2-甲氧基苯酚、2-乙氧基苯酚、2-异丙氧基苯酚、2-叔丁氧基苯酚、4-甲氧基苯酚、4-乙氧基苯酚、4-丙氧基苯酚、4-丁氧基苯酚、4-叔丁氧基苯酚、4-庚氧基苯酚、对苯二酚单苄醚、叔丁基-4-甲氧基苯酚、二叔丁基-4-甲氧基苯酚、连苯三酚-1,2-二甲醚、对苯二酚单苯甲酸酯等。

[0076] 作为生育酚,例如可举出 α -生育酚、2,3-二氢-2,2-二甲基-7-羟基苯并呋喃等。

[0077] 作为醌系化合物的阻聚剂,例如可举出对苯醌、氯对苯醌、2,5-二氯对苯醌、2,6-二氯对苯醌、四氯对苯醌、四溴对苯醌、2,3-二甲基对苯醌、2,5-二甲基对苯醌、甲氧基对苯醌、甲基对苯醌等。

[0078] 作为硝基苯系化合物的阻聚剂,例如可举出硝基苯、邻二硝基苯、间二硝基苯、对二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、二硝基杜烯、2,2-二苯基-1-三硝基苯肼等。

[0079] 作为N-氧自由基系化合物的阻聚剂,例如可举出4-羟基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基、4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基、2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基、哌啶-1-氧自由基、4-(二甲基氨基)-2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基、4-氨基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基、4-乙醇氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、2,2,5,5-四甲基-哌啶-N-氧自由基、3-氨基-2,2,5,5-四甲基-哌啶-N-氧自由基、4,4',4"-三(2,2,6,6-四甲基-哌啶-N-氧自由基)亚磷酸酯、3-氧代-2,2,5,5-四甲基吡咯烷-N-氧自由基、吡咯烷-1-氧自由基、2,2,5,5-四甲基-1-氧杂-3-氮杂环戊基-3-氧基、2,2,5,5-四甲基-3-吡咯啉基-1-氧基-3-羧酸、2,2,3,3,5,5,6,6-八甲基-1,4-二氮杂环己基-1,4-二氧基、二叔丁基硝基氧、二叔戊基硝基氧等。

[0080] 作为胺系化合物的阻聚剂,例如可举出N,N-二苯胺、烷基化二苯胺、4,4'-二枯基二苯胺、4,4'-二辛基二苯胺、4-氨基二苯胺、对亚硝基二苯胺、N-亚硝基二萘胺、N-亚硝基二苯胺、N-亚硝基苯基萘胺、N-亚硝基苯基羟基胺、N,N'-二烷基对苯二胺(烷基可以相同或不同,且各自相互无关地由1~4个碳原子构成,且可以为直链状或支链状)、N,N'-二苯基对苯二胺、N-苯基-N'-异丙基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺、N,N'-二-2-萘基对苯二胺、N,N-二乙基羟基胺、1,4-苯二胺、N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基-1,4-苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物、丁间醇醛- α -萘胺、N-苯基- β -萘胺、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羟基-4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。

[0081] 作为含磷化合物的阻聚剂,例如可举出三苯基磷、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三(异癸基)酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸苯基二异辛酯、亚磷酸苯基二异癸酯、亚磷酸苯基二(十三烷基)酯、亚磷酸二苯基异辛酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸二苯基十三烷基酯、膦酸[1,1-二苯基-4,4'-二基双四-2,4-双(1,1-二甲基乙基)苯基]酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸4,4'-异亚丙基二苯酚烷基酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(联苯基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双酚A季戊四醇二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)-

1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯、双(4-叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、1,3-双(二苯氧基膦酰氧基)苯等。

[0082] 作为含硫化合物的阻聚剂,例如可举出二苯硫醚、吩噻嗪、3-氧代吩噻嗪、5-氧代吩噻嗪、吩噻嗪二聚体、1,4-二巯基苯、1,2-二巯基苯、2-巯基苯酚、4-巯基苯酚、2-(甲硫基)苯酚、3,7-双(二甲基氨基)吩噻嗪 ~~鎗~~ 氯化物、硫(单质)等。

[0083] 作为含铁化合物的阻聚剂,例如可举出氯化铁(III)等。

[0084] 作为含铜化合物的阻聚剂,例如可举出二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、水杨酸铜、乙酸铜、硫氰酸铜、硝酸铜、氯化铜、碳酸铜、氢氧化铜、丙烯酸铜、甲基丙烯酸铜等。

[0085] 作为含锰化合物的阻聚剂,可举出二烷基二硫代氨基甲酸锰(烷基为甲基、乙基、丙基、丁基中的任一者,可以相同或不同)、二苯基二硫代氨基甲酸锰、甲酸锰、乙酸锰、辛酸锰、环烷酸锰、高锰酸锰、乙二胺四乙酸的锰盐等。

[0086] 上述中,从含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在保管中的品质稳定性的观点考虑,作为成分B,优选为选自酚系化合物、N-氧自由基系化合物、胺系化合物、含磷化合物和含硫化合物中的至少1种阻聚剂,更优选为选自对苯二酚、4-甲氧基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、N,N-二苯胺、N-亚硝基二苯胺、亚磷酸三苯酯和吩噻嗪中的至少1种阻聚剂。

[0087] 成分B可以为一种,也可以为二种以上。

[0088] 应予说明,含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中包含属于成分A和成分B这两者的化合物时,将该化合物视为成分A。即,含有甲基丙烯酸甲酯的组合物包含成分A和成分B的情况是指包含与该化合物不同的成分B。应予说明,包含两种以上的属于成分A和成分B这两者的化合物时,将甲基丙烯酸甲酯组合物中的摩尔浓度最高的化合物视为成分A,将其以外的化合物视为成分B。

[0089] (成分A和成分B的浓度)

[0090] 将成分A的浓度设为MA($\mu\text{mol/L}$),将成分B的浓度设为MB($\mu\text{mol/L}$)时,从抑制甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成的效率的观点考虑,MB/MA优选为0.005以上。另外,MB/MA的上限没有特别限制,通常为100以下。

[0091] MA优选为1~10000 $\mu\text{mol/L}$ 。通过MA为1 $\mu\text{mol/L}$ 以上,能够充分得到抑制甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成的效果。另外,通过MA为10000 $\mu\text{mol/L}$ 以下,能够减少通过本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物聚合而制造甲基丙烯酸甲酯聚合物时的杂质量,防止对该聚合物的物性造成不良影响。MA的下限更优选为10 $\mu\text{mol/L}$ 以上,进一步优选为50 $\mu\text{mol/L}$ 以上。MA的上限更优选为5000 $\mu\text{mol/L}$ 以下,进一步优选为3000 $\mu\text{mol/L}$ 以下,特别优选为1000 $\mu\text{mol/L}$ 以下。

[0092] MB优选为1~7000 $\mu\text{mol/L}$ 。通过MB为1 $\mu\text{mol/L}$ 以上,能够充分得到抑制甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成的效果。另外,通过MB为7000 $\mu\text{mol/L}$ 以下,能够减少通过本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物聚合而制造甲基丙烯酸甲酯聚合物时的杂质量,防止对该聚合物的物性造成不良影响。MB的下限更优选为10 $\mu\text{mol/L}$ 以上,进一步优选为40 $\mu\text{mol/L}$ 以上。MB的上限更优选为5000 $\mu\text{mol/L}$ 以下,进一步优选为3000 $\mu\text{mol/L}$ 以下,特别优选

为1000 $\mu\text{mol/L}$ 以下。

[0093] (甲基丙烯酸甲酯的浓度)

[0094] 本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的甲基丙烯酸甲酯的浓度为99~99.99质量%。通过甲基丙烯酸甲酯的浓度为99质量%以上,能够减少通过本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的聚合而制造甲基丙烯酸甲酯聚合物时的杂质量,防止对该聚合物的物性造成不良影响。另外,通过甲基丙烯酸甲酯的浓度为99.99质量%以下,能够减少纯化成本。甲基丙烯酸甲酯的浓度的下限优选为99.8质量%以上。

[0095] (成分C)

[0096] 本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物只要满足甲基丙烯酸甲酯的浓度为99~99.99质量%,则也可以含有其它化合物(成分C)。作为成分C,可举出在甲基丙烯酸甲酯的制造过程中生成的杂质等。例如,有时在甲基丙烯酸甲酯中包含丁二酮作为杂质,从减少含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的着色的观点考虑,丁二酮的浓度优选为55 $\mu\text{mol/L}$ 以下,更优选为20 $\mu\text{mol/L}$ 以下,进一步优选为10 $\mu\text{mol/L}$ 以下,特别优选为1 $\mu\text{mol/L}$ 。

[0097] (含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的分析)

[0098] 含有甲基丙烯酸甲酯的组合物含有成分A、成分B、成分C和水的情况例如可以通过GC-MS测定来确认。在含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的GC-MS谱图中,如果在与成分A的标准品相同的保留时间具有峰,且该峰的质谱中检测出的 m/z 值与成分A的精确质量(exact mass)一致,则可以判断该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物含有成分A。无法获得成分A的标准品时,在含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的GC-MS谱图中出现的峰的质谱的图案与收录于质谱数据库的成分A的质谱的图案一致的情况下,可以判断该峰为成分A的峰。即,可以判断该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物包含成分A。作为质谱数据库,可举出NIST20、NIST17、NIST14、NIST14s等。另外,挥发性低而无法通过GC-MS测定进行检测时,可以使用LC-MS进行检测。含有成分B、成分C和水的情况也可以通过同样的方法来确认。

[0099] 另外,甲基丙烯酸甲酯的浓度例如可以通过进行含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的GC-FID测定,使用面积百分比法进行定量,并使用由卡尔费休水分测定仪定量的水分浓度进行修正而算出。成分A的浓度例如可以进行含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的GC测定,并使用内标法进行定量。无法获得成分A的标准品而无法通过内标法进行定量时,可以在与含有甲基丙烯酸甲酯的组合物相同的条件下对任意的浓度已知的有机化合物进行GC-FID测定,并使用下述式算出成分A的浓度。

[0100]
$$\text{成分A的浓度}(\mu\text{mol/L}) = \frac{N}{N_A} \times \frac{S_A}{S} \times M$$

[0101] 这里,N为浓度已知的有机化合物在1分子中包含的碳原子的个数, N_A 为成分A在1分子中包含的碳原子的个数, S_A 为成分A的峰面积,S为浓度已知的有机化合物的峰面积,M为浓度已知的有机化合物的浓度($\mu\text{mol/L}$)。

[0102] 另外,挥发性低而无法通过GC测定进行定量时,可以使用LC等色谱法进行定量。

[0103] 成分B和成分C的浓度也可以通过与上述的成分A同样的方法而算出。

[0104] 另外,含有甲基丙烯酸甲酯的组合物含有水的情况以及其浓度可以通过卡尔费休法来确认。

[0105] [含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的制造方法]

[0106] 作为本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的制造方法,可举出在甲基丙烯酸甲酯中添加成分A和成分B的方法。甲基丙烯酸甲酯可以使用市售品,也可以使用通过丙酮氰醇(ACH)法、新丙酮氰醇(新ACH)法、C4直接氧化法、直接甲酯法、乙烯法、新乙烯法等公知的方法而制造的甲基丙烯酸甲酯。成分A和成分B可以使用市售品,也可以使用通过公知的方法合成的物质。甲基丙烯酸甲酯使用通过丙酮氰醇(ACH)法、新丙酮氰醇(新ACH)法、C4直接氧化法、直接甲酯法、乙烯法、新乙烯法等公知的方法而制造的甲基丙烯酸甲酯时,可以在原料中或者制造工序的工艺中途添加成分A或成分B而制造含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。另外,在甲基丙烯酸甲酯制造工艺中生成成分A或成分B作为副产物时,可以通过使所生成的成分A或成分B的一部分残留而制造含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。

[0107] [保管稳定性、热稳定性的评价方法]

[0108] 本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在保管中的品质稳定性高。作为含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在保管中的品质稳定性的评价方法,例如,可举出实际将含有甲基丙烯酸甲酯的组合物长时间保管来确认甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量的方法。另外,从作业的简便性的观点考虑,可以使用将含有甲基丙烯酸甲酯的组合物进行短时间加热来确认甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量的方法。进行短时间加热时,加热温度优选为50~100℃,加热时间优选为1~24小时。本发明中,根据将含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在25℃保管14天时的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量来评价含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在保管中的品质稳定性。

[0109] [甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法]

[0110] 本发明的甲基丙烯酸甲酯聚合物的制造方法包括使包含本发明的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的聚合性组合物聚合的工序。

[0111] <聚合性组合物>

[0112] 聚合性组合物根据需要可以包含能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体以及其它添加物。

[0113] (能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体)

[0114] 作为能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体,例如可举出下述单体。

[0115] 甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯或甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸酯;

[0116] 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸2-乙基己酯等丙烯酸酯;

[0117] 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或衣康酸等不饱和羧酸;

[0118] 马来酸酐或衣康酸酐等不饱和羧酸酐;

[0119] N-苯基马来酰亚胺或N-环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺;

[0120] 丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯或甲基丙烯酸2-羟基丙酯等含有羟基的乙烯基单体;

[0121] 乙酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯;

[0122] 氯乙烯、偏二氯乙烯和它们的衍生物;

[0123] 甲基丙烯酰胺或丙烯腈等含氮乙烯基单体;

- [0124] 丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的单体；
- [0125] 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基单体；
- [0126] 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)丙烯酸酯等烷二醇二(甲基)丙烯酸酯；
- [0127] 二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚氧亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯；
- [0128] 二乙烯基苯等在分子中具有2个以上的烯键式不饱和键的乙烯基单体；
- [0129] 由包含烯键式不饱和聚羧酸的至少1种多元羧酸和至少1种二醇得到的不饱和聚酯预聚物；
- [0130] 对环氧基的末端进行丙烯酸改性而得到的乙烯酯预聚物。
- [0131] 上述中,能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体优选为选自甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的至少1种。由此,通过使聚合性组合物聚合,能够得到透明性、耐热性和成型性的平衡优异的甲基丙烯酸甲酯聚合物。能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体更优选为丙烯酸酯,特别优选为选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯中的至少1种。
- [0132] 应予说明,能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体可以为一种,也可以为二种以上。另外,成分A为能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体时,可以使用成分A作为能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体,也可以使用与成分A不同的能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体。
- [0133] 聚合性组合物中,能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体的含量相对于甲基丙烯酸甲酯100质量份优选为0~50质量份。由此,能够得到透明性高的甲基丙烯酸甲酯聚合物。能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体的含量的上限相对于甲基丙烯酸甲酯100质量份更优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下。能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体的含量的下限相对于甲基丙烯酸甲酯100质量份更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,特别优选为1质量份以上。
- [0134] (其它添加剂)
- [0135] 作为其它添加剂,优选包含聚合引发剂。另外,根据需要可以包含链转移剂、脱模剂、润滑剂、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、阻燃助剂、阻聚剂、填充剂、颜料、染料、硅烷偶联剂、流平剂、消泡剂、荧光剂等。应予说明,其它添加剂可以为一种,也可以为二种以上。
- [0136] 作为聚合引发剂,例如可举出下述物质。
- [0137] 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙烷)、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯等偶氮化合物；
- [0138] 过氧化苯甲酰、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、过氧化3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸叔戊酯、过氧化乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化2-乙基己酸1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异丙基单碳酸1,1,3,3-四

甲基丁酯、过氧化异丙基单碳酸1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异壬酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异壬酸1,1,2-三甲基丙酯、二叔丁基过氧化物、二叔己基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化二月桂酰等有机过氧化物;

[0139] 过硫酸钾等过硫酸盐化合物;

[0140] 氧化还原系聚合引发剂。

[0141] 上述中,从保存稳定性和与甲基丙烯酸甲酯的反应性的观点考虑,聚合引发剂优选为选自偶氮化合物和有机过氧化物中的至少1种。

[0142] 相对于甲基丙烯酸甲酯和能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体的合计100质量份,聚合引发剂的使用量优选为0.0001~1质量份。

[0143] <聚合性组合物的聚合方法>

[0144] 作为聚合方法,例如,可举出本体聚合法、溶液聚合法、乳液聚合法和悬浮聚合法。从因使用溶剂等所致的环境负荷、得到的甲基丙烯酸甲酯聚合物的透明性的观点考虑,优选本体聚合法。

[0145] 本体聚合法的具体手段没有特别限定,可以使用模具浇铸法(Cell-Casting method)或连续浇铸法等公知的浇铸聚合法来制造。

[0146] 浇铸聚合法是向由周边用软质树脂管等垫片密封并以规定间隔对置配置的2片无机玻璃板或金属板(例如SUS板)构成的铸模中注入聚合性组合物并使其聚合而得到甲基丙烯酸甲酯聚合物的方法。

[0147] 浇铸聚合用的铸模没有特别限定,可以使用公知的铸模。作为模具浇铸用的铸模,例如,可举出使无机玻璃板、镀铬金属板、不锈钢钢板等2片板状体以规定间隔对置配置,并在其边缘部配置垫片,由板状体和垫片形成密封空间的铸模。作为连续浇铸用的铸模,例如,可举出由向相同方向以相同速度行进的一对环形带所对置的面和在环形带的两侧边部以与环形带相同的速度行进的垫片形成密封空间的铸模。

[0148] 铸模的空隙的间隔以可得到所希望的厚度的树脂板的方式适当地调整,一般为1~30mm。

[0149] 聚合温度优选为125~210℃。由此能够得到适当的聚合速度。聚合温度的下限更优选为130℃以上,上限更优选为180℃以下。聚合时间没有特别限定,例如可以为0.5~24小时。

[0150] 实施例

[0151] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行详细说明,但本发明不限于这些实施例。实施例和比较例中的“%”和“ppm”只要没有特殊说明,则是指“重量%”和“重量ppm”。

[0152] 试剂的甲基丙烯酸甲酯中所含的水分浓度通过卡尔费休法而算出。保管前的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的构成成分的组成由各原料的添加量算出。保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯使用GC-MS并通过绝对标准曲线法进行定量。将GC-MS的测定条件示于以下。

[0153] 装置:GC-MS测定装置(制品名:QP-2010SE,岛津制作所制)

[0154] [GC条件]

[0155] 柱(制品名:DB-WAX,Agilent Technologies公司制)

[0156] 长度:60m、内径:0.32mm、膜厚:1.00μm

- [0157] 注入量:1.0 μ L
- [0158] 汽化室温度:210℃
- [0159] 柱箱温度:在35℃保持10分钟,以5℃/分钟从35℃升温至150℃,在150℃保持17分钟,以5℃/分钟从150℃升温至220℃,在220℃保持6分钟。
- [0160] 载气:氦
- [0161] 注入模式:分流(分流比50)
- [0162] 控制模式:线速度恒定(25.0cm/秒)
- [0163] 压力:26.1KPa
- [0164] 总流量:52.5mL/分钟
- [0165] 吹扫流量:3.0mL/分钟
- [0166] 柱流量:0.97mL/分钟
- [0167] [MS条件]
- [0168] 电离法:EI(Electron Ionization:电子电离)
- [0169] 离子源温度:250℃
- [0170] 界面温度:250℃
- [0171] m/z检测范围:10~300
- [0172] 检测时间:70分钟
- [0173] 利用卡尔费休法进行的水分浓度的定量使用自动水分测定装置(制品名:AQV-2200,平沼产业株式会社制)进行。
- [0174] (实施例1)
- [0175] 使用叔丁基苯醚作为成分A,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)10.0065g中添加成分A0.0218g而制备甲基丙烯酸甲酯溶液(A-1液)。将该A-1液中的成分A的浓度示于表1。
- [0176] 使用2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚作为成分B,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)10.0026g中添加成分B0.0228g而制备甲基丙烯酸甲酯溶液(B-1液)。将该B-1液中的成分B的浓度示于表1。
- [0177] 接下来,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)20.0147g中添加A-1液0.1033g和B-1液0.1064g,制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。
- [0178] 将得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物在25℃保管14天。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。
- [0179] (实施例2~4)
- [0180] 使用表1所示的化合物作为成分A,如表1所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯和成分A的量,除此之外,与实施例1同样地制备A-1液。
- [0181] 通过与实施例1同样的方法制备B-1液。
- [0182] 接下来,如表2所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯、A-1液和B-1液的量,除此之外,与实施例1同样地制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。
- [0183] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有

甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0184] (实施例5~11)

[0185] 通过与实施例1同样的方法制备A-1液。

[0186] 使用表1所示的化合物作为成分B,如表1所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯和成分B的量,除此之外,与实施例1同样地制备B-1液。

[0187] 接下来,如表2所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯、A-1液和B-1液的量,除此之外,与实施例1同样地制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0188] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0189] (实施例12)

[0190] 通过与实施例1同样的方法制备A-1液和B-1液。

[0191] 接下来,如表2所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯、A-1液和B-1液的量,除此之外,与实施例1同样地制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0192] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0193] (实施例13)

[0194] 通过与实施例1同样的方法制备A-1液。

[0195] 如表1所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯和成分B的量,除此之外,与实施例1同样地制备B-1液。

[0196] 接下来,如表2所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯、A-1液和B-1液的量,除此之外,与实施例1同样地制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0197] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0198] (实施例14)

[0199] 通过与实施例1同样的方法制备B-1液。

[0200] 接下来,使用叔丁基苯醚作为成分A,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)20.0270g中添加成分A0.0226g和B-1液0.1028g,制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0201] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0202] (实施例15)

[0203] 通过与实施例1同样的方法制备A-1液和B-1液。

[0204] 接下来,如表2所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯、A-1液和B-1液的量,除此之外,与实施例1同样地制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0205] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有

甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0206] (实施例16~17)

[0207] 通过与实施例1同样的方法制备A-1液。

[0208] 如表1所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯和成分B的量,除此之外,与实施例1同样地制备B-1液。

[0209] 接下来,如表2所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯、A-1液和B-1液的量,除此之外,与实施例1同样地制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0210] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0211] (实施例18)

[0212] 通过与实施例1同样的方法制备A-1液。

[0213] 接下来,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)20.0232g中添加A-1液0.1052g,制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0214] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0215] (比较例1)

[0216] 通过与实施例1同样的方法制备B-1液。

[0217] 接下来,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)40.0273g中添加B-1液0.2213g,制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0218] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0219] (比较例2)

[0220] 使试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)40.0000g为含有甲基丙烯酸甲酯的组合物,与实施例1同样地保管。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0221] (比较例3)

[0222] 通过与实施例1同样的方法制备B-1液。

[0223] 使用丁二酮作为成分C,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)9.9913g中添加成分C0.0205g而制备甲基丙烯酸甲酯溶液(C-1液)。将该C-1液中的成分C的浓度示于表1。

[0224] 接下来,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm)40.0218g中添加B-1液0.2151g和C-1液0.2069g,制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0225] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0226] (比较例4)

[0227] 如表1所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯和成分B的量,除此之外,与实施例1同样地制备B-1液。

[0228] 接下来,如表2所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯、成分A和B-1液的量,除此之外,与实施例14同样地制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0229] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0230] (比较例5)

[0231] 通过与实施例1同样的方法制备A-1液。

[0232] 如表1所示变更试剂的甲基丙烯酸甲酯和成分B的量,除此之外,与实施例1同样地制备B-1液。

[0233] 接下来,在试剂的甲基丙烯酸甲酯(水分浓度240ppm) 20.0064g中添加A-1液0.1106g、B-1液0.0993g和纯水0.2937g,制备含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的各成分的浓度示于表2。

[0234] 与实施例1同样地保管得到的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物。将该保管后的含有甲基丙烯酸甲酯的组合物中的甲基丙烯酸甲酯二聚体和丙酮酸甲酯的生成量示于表2。

[0235] [表1]

[0236]

[0237] [表2]

	A-1液				B-1液				C-1液			
	试剂MMA 添加量 [g]	成分A			试剂MMA 添加量 [g]	成分B			试剂MMA 添加量 [g]	成分C		
		化合物名称	添加量 [g]	浓度 [ppm]		化合物名称	添加量 [g]	浓度 [ppm]		化合物 名称	添加量 [g]	浓度 [ppm]
实施例1	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
实施例2	10.0163	异丙基苯醚	0.0225	2241	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
实施例3	10.0166	1-异丙氧基-3-甲基苯	0.0229	2281	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
实施例4	10.0116	4-异丙氧基苯酚	0.0214	2133	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
实施例5	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0051	4-甲氧基苯酚	0.0191	1905	-	-	-	-
实施例6	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0238	对苯二酚	0.0233	2319	-	-	-	-
实施例7	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0204	吩噻嗪	0.0238	2370	-	-	-	-
实施例8	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0021	4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基	0.0202	2016	-	-	-	-
实施例9	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.1244	N,N-二苯胺	0.0222	2188	-	-	-	-
实施例10	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0077	N-亚硝基二苯胺	0.0208	2074	-	-	-	-
实施例11	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0061	亚磷酸三苯酯	0.0223	2224	-	-	-	-
实施例12	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
实施例13	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	40.0221	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0829	2067	-	-	-	-
实施例14	-	-	-	-	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
实施例15	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
实施例16	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	40.0221	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0829	2067	-	-	-	-
实施例17	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	40.0221	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0829	2067	-	-	-	-
实施例18	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例1	-	-	-	-	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	-	-	-	-
比较例2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例3	-	-	-	-	10.0026	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0228	2274	9.9913	丁二酮	0.0205	2048
比较例4	-	-	-	-	40.0221	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0829	2067	-	-	-	-
比较例5	10.0065	叔丁基苯醚	0.0218	2174	40.0221	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	0.0829	2067	-	-	-	-

[0238]

	添加量 [g]					含有MMA的组合物							MMA 二聚体 生成量 [ppm]	丙烯酸 甲酯 生成量 [ppm]	
	试剂的 MMA	A-1液	B-1液	C-1液	成分A	纯水	成分A		成分B		成分C				
							化合物名	浓度MA [μmol/L]	化合物名	浓度MB [μmol/L]	化合物名	浓度 [μmol/L]			MB/MA
实施例1	20.0147	0.1033	0.1064	—	—	—	叔丁基苯醚	70	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	63	—	—	0.908	21	3
实施例2	20.0130	0.1018	0.1053	—	—	—	异丙基苯醚	78	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	63	—	—	0.802	18	1
实施例3	20.0074	0.1067	0.1062	—	—	—	1-异丙氧基-3-甲基苯	76	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	63	—	—	0.836	15	1
实施例4	20.0185	0.1051	0.1019	—	—	—	4-异丙氧基苯酚	69	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	61	—	—	0.882	18	0
实施例5	20.0056	0.1057	0.1021	—	—	—	叔丁基苯醚	71	4-甲氧基苯酚	73	—	—	1.025	21	1
实施例6	20.0258	0.1067	0.1092	—	—	—	叔丁基苯醚	72	对苯二酚	107	—	—	1.490	22	0
实施例7	20.0939	0.1027	0.1035	—	—	—	叔丁基苯醚	69	吩噻嗪	57	—	—	0.828	18	1
实施例8	10.0084	0.0524	0.0533	—	—	—	叔丁基苯醚	71	4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 -N-氧自由基	58	—	—	0.822	8	7
实施例9	10.1022	0.0547	0.0520	—	—	—	叔丁基苯醚	73	N,N'-二苯胺	62	—	—	0.849	2	0
实施例10	10.0218	0.0548	0.0563	—	—	—	叔丁基苯醚	74	N-亚硝基二苯胺	55	—	—	0.743	3	0
实施例11	10.0119	0.0511	0.0531	—	—	—	叔丁基苯醚	69	亚磷酸三苯酯	36	—	—	0.515	6	20
实施例12	19.0139	1.0048	0.1029	—	—	—	叔丁基苯醚	682	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	62	—	—	0.090	21	3
实施例13	8.0074	2.0012	0.0543	—	—	—	叔丁基苯醚	2717	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	59	—	—	0.022	23	1
实施例14	20.0270	—	0.1028	—	0.0226	—	叔丁基苯醚	7047	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	61	—	—	0.009	22	3
实施例15	19.0223	0.1033	1.0038	—	—	—	叔丁基苯醚	70	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	601	—	—	8.566	21	0
实施例16	7.5028	0.0524	2.5034	—	—	—	叔丁基苯醚	71	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	2724	—	—	38.278	23	1
实施例17	4.0135	0.0520	6.0034	—	—	—	叔丁基苯醚	71	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	6526	—	—	92.501	26	0
实施例18	20.0232	0.1052	—	—	—	—	叔丁基苯醚	71	—	—	—	—	—	21	8
比较例1	40.0273	—	0.2213	—	—	—	—	—	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	66	—	—	—	29	2
比较例2	40.0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	25
比较例3	40.0218	—	0.2151	0.2069	—	—	—	—	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	64	丁二醇	115	—	—	1056
比较例4	20.0031	—	0.1058	—	0.3047	—	叔丁基苯醚	93799	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	57	—	—	0.001	36	4
比较例5	20.0096	0.1066	0.1021	—	—	0.3116	叔丁基苯醚	71	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	54	—	—	0.767	29	3

[0239] 产业上的可利用性

[0240] 根据本发明,能够长时间稳定地保管可用于丙烯酸树脂的原料等的含有甲基丙烯

酸甲酯的组合物,在工业上有用。