

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/230596 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 39/06 (2006.01) *C07C 69/24* (2006.01)
C08F 110/14 (2006.01) *C07C 69/54* (2006.01)
C08F 2/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/016404

(22) 国際出願日: 2022年3月31日(31.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-075625 2021年4月28日(28.04.2021) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 栗原 悠(KURIHARA, Yu); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 裕樹(KATO, Yuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 達也(SUZUKI, Tatsuya); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 二宮 航(NINOMIYA, Wataru); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所(IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL,

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHYL METHACRYLATE-CONTAINING COMPOSITION

(54) 発明の名称: メタクリル酸メチル含有組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a methyl methacrylate-containing composition having high storage stability and high heat stability. This problem can be solved by a methyl methacrylate-containing composition comprising methyl methacrylate, an ester compound having α -hydrogen represented by formula (1) (component A) and a polymerization inhibitor (component B), wherein the methyl methacrylate concentration is 99-99.99 mass% inclusive.

(57) 要約: 本発明の目的は、保管安定性、熱安定性の高いメタクリル酸メチル含有組成物を提供することにある。メタクリル酸メチルと、式(1)で表される α 水素を有するエステル化合物(成分A)と、重合禁止剤(成分B)と、を含む、メタクリル酸メチル含有組成物であって、メタクリル酸メチルの濃度が99質量%以上99.99質量%以下であるメタクリル酸メチル含有組成物により課題を解決する。



WO 2022/230596 A1

明 細 書

発明の名称：メタクリル酸メチル含有組成物

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル酸メチル含有組成物に関する。

背景技術

[0002] メタクリル酸メチル（以下「MMA」とも記す。）は様々な用途、種類のポリマーの原料として使用される極めて有用な物質であることが知られている。例えばメタクリル酸メチルのホモポリマーであるポリメタクリル酸メチルは、優れた透明性と耐候性などの特性を生かして、看板標識、照明機器、自動車部品、建築関連材料、フラットディスプレイ用の導光板、光拡散板などに使用されている。さらにメタクリル酸メチルと他のモノマーとのコポリマーは、塗料、接着剤、樹脂改質剤、人工大理石、紙ラテックスなどに使用されている。メタクリル酸メチルを工業的に製造する方法は種々開発されており、例えばアセトンシアノヒドリン（ACH）法、新アセトンシアノヒドリン（新ACH）法、C4直接酸化法、直メタ法、エチレン法、新エチレン法などが知られている（非特許文献1）。これらの製造方法では、生成したメタクリル酸メチルに含まれる未反応原料や副生成物などを除去するために蒸留などの精製を行って、目的の用途に適した品質のメタクリル酸メチルを得る。

[0003] メタクリル酸メチルは重合しやすい性質を有するため、メタクリル酸メチルの製造や、製造したメタクリル酸メチルを保管する際には重合禁止剤を添加してメタクリル酸メチルの品質を保つことが知られている（非特許文献2）。例えば特許文献1には、種々の重合禁止剤のうち、ヒドロキノンのメチルエーテル（MEHQ）が特に好ましいことが記載されている。特許文献2には、種々の重合禁止剤のうち、N，N'－ジアルキル－p－フェニレンジアミン及びN－オキシルが好ましいことが記載されている。特許文献3には、フェノール系の重合禁止剤の存在下でメタクリル酸メチルを蒸留すること

が記載されている。特許文献4には、ジフェニルアミン誘導体を重合禁止剤として用いることが記載されている。特許文献5には、ベンゼントリアミン誘導体を重合禁止剤として用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2004-155757号公報
特許文献2：特表2005-502695号公報
特許文献3：特表平10-504553号公報
特許文献4：特表2002-533309号公報
特許文献5：特表2002-513034号公報

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：黒田 徹，「メタクリル酸メチル製造用触媒の開発」，触媒，一般社団法人触媒学会，2003年，第45巻，第5号，p. 366-371
非特許文献2：大津 隆行，「重合防止剤の機能について」，有機合成化学，公益社団法人有機合成化学協会，1975年，第33巻，第8号，p. 634-640

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、前記重合禁止剤を添加した場合でも、メタクリル酸メチルは保管中に品質が悪化することがあった。以上の状況から、本発明の目的は保管中の品質安定性が高いメタクリル酸メチル含有組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を進めた。その結果、保管中に品質が悪化したメタクリル酸メチルでは、メタクリル酸メチル濃度が減少し、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルが生成しているこ

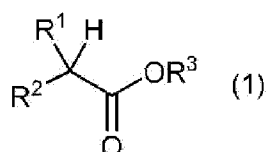
とを見出した。メタクリル酸メチル中にメタクリル酸メチル二量体が含まれると、重合により得られるメタクリル酸メチルポリマーの構造が変化し、物性に悪影響を与える可能性がある。またメタクリル酸メチル中にピルビン酸メチルが含まれると、重合により得られるメタクリル酸メチルポリマーの着色の原因となる。そしてメタクリル酸メチル含有組成物が、特定の構造式の α 水素を有するエステル化合物と、特定の重合禁止剤を含むことで、保管中の品質安定性が向上し、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成が抑制されることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち本発明は、以下の [1] から [18] である。

〔１〕：メタクリル酸メチルと、下記式（１）で表される α 水素を有するエステル化合物（成分Ａ）と、重合禁止剤（成分Ｂ）と、を含む、メタクリル酸メチル含有組成物であって、

メタクリル酸メチルの濃度が99～99.99質量%であるメタクリル酸メチル含有組成物。

[化1]



(上記式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基又はアルキルチオ基を表す。 R^3 はアルキル基又はアリール基を表す。また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^1 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。)

〔２〕：前記成分Ａの濃度をＭＡ（ $\mu\text{mol/L}$ ）、前記成分Ｂの濃度をＭＢ（ $\mu\text{mol/L}$ ）としたとき、 MB/MA が０．００５～７である、〔１〕に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[3] : 前記MB/MAが0.05~5である、[1]又は[2]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[4] : 前記MAが1～50000 ($\mu\text{mol/L}$) である、[1] から [3] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[5] : 前記MAが10～30000 ($\mu\text{mol/L}$) である、[1] から [4] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[6] : 前記MBが1～5000 ($\mu\text{mol/L}$) である、[1] から [5] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[7] : 前記MBが10～1000 ($\mu\text{mol/L}$) である、[1] から [6] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[8] : 前記成分Aの分子量が1000以下である、[1] から [7] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[9] : 前記成分Bがフェノール系化合物、キノン系化合物、ニトロベンゼン系化合物、N-オキシル系化合物、アミン系化合物、リン含有化合物、硫黄含有化合物、鉄含有化合物、銅含有化合物及びマンガン含有化合物からなる群から選択される少なくとも1種の重合禁止剤である、[1] から [8] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[10] : 前記成分Bがフェノール系化合物及び硫黄含有化合物からなる群から選択される少なくとも1種の重合禁止剤である、[1] から [9] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[11] : 前記成分Bが、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及びフェノチアジンからなる群から選択される少なくとも1種の重合禁止剤である、[1] から [10] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[12] : メタクリル酸メチルの濃度が99.8～99.99質量%である、[1] から [11] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[13] : ジアセチルを含有しない、又は含有するジアセチルの濃度が55 ($\mu\text{mol/L}$) 以下である、[1] から [12] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[14] : 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基又は炭素原子数1～5のアルキルチオ基であり、 R^3 が炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数5～12のアリール基である、[1]から[13]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[15] : 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R^3 が炭素原子数1～5のアルキル基である、[1]から[14]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[16] : 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基又はイソプロピル基であり、 R^3 がメチル基である、[1]から[15]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[17] : [1]から[16]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物を含む重合性組成物を重合する工程を含む、メタクリル酸メチル重合体の製造方法。

[18] : 前記重合性組成物が、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体を含む、[17]に記載のメタクリル酸メチル重合体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、保管中のメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成が抑制された、品質安定性の高いメタクリル酸メチル含有組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は

重合によっても進行する。 α 水素を有するエステル化合物は弱酸性を有し、アニオン重合を引き起こすアニオンをトラップすることができるため、成分Aはアニオン重合によるメタクリル酸メチルの二量化反応を抑制することができる。一方ピルビン酸メチルは、ヒドロキシラジカル及び酸素分子によりメタクリル酸メチルが酸化されることによって生成する。成分Bはヒドロキシラジカルをトラップすることができ、成分Aはヒドロキシラジカルとメタクリル酸メチルが反応して生成したラジカル中間体をトラップして、中間体からメタクリル酸メチルに戻すことができる。よって成分Aと成分Bが共存することで、ピルビン酸メチルの生成を効率よく抑制できると考えられる。

[0015] 成分Aの分子量は1000以下であることが好ましい。分子量が1000以下であることにより、成分Aにおける単位質量あたりの α 水素の個数を増やすことができるため、少ない質量で本発明の効果を得ることができる。成分Aの分子量は800以下がより好ましく、600以下がさらに好ましく、400以下が特に好ましい。

[0016] 前記式(1)中の R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基又はアルキルチオ基を表す。 R^1 及び R^2 は同一でも異なってもよい。また前記式(1)中の R^3 はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。 R^3 と R^1 、及び R^3 と R^2 は同一でも異なってもよい。また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^1 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。

[0017] 一般にエステル化合物の α 水素は、アニオンやラジカルと反応する性質を有するが、有する置換基の種類によりその反応性が低下することがある。 R^1 、 R^2 及び R^3 が前記条件を満たす場合、成分Aの α 水素のアニオンやラジカルとの反応性が維持されるため、本願発明の効果を得ることができる。 R^1 及び R^2 は、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基又は炭素原子数1～5のアルキルチオ基であることが好ましい。これらは安定性の

高い置換基であるため、成分Aが保管中に他の化合物に変化するのを防ぐことができる。また電子供与性が低いため、成分Aの α 水素の酸性が向上する。R¹及びR²は水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基又はイソプロピル基であることがさらに好ましい。また、R³は炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数5～12のアリール基であることがより好ましい。これらは安定性の高い置換基であるため、成分Aが保管中に他の化合物に変化するのを防ぐことができる。R³は炭素原子数1～5のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

[0018] アルキル基は、鎖状（直鎖又は分岐）アルキル基又は環状アルキル基である。鎖状アルキル基の場合、炭素原子数1～20の鎖状アルキル基が好ましく、炭素原子数1～10の鎖状アルキル基がより好ましく、炭素原子数1～5の鎖状アルキル基がさらに好ましい。鎖状アルキル基としては例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。また、環状アルキル基の場合は、炭素原子数3～20の環状アルキル基が好ましく、炭素原子数4～10の環状アルキル基がより好ましく、炭素原子数5～7の環状アルキル基がさらに好ましい。環状アルキル基としては例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

[0019] アルケニル基は、鎖状（直鎖又は分岐）アルケニル基又は環状アルケニル基である。鎖状アルケニル基の場合、炭素原子数2～20の鎖状アルケニル基が好ましく、炭素原子数2～10の鎖状アルケニル基がより好ましく、炭素原子数2～5の鎖状アルケニル基がさらに好ましい。鎖状アルケニル基としては例えば、ビニル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基な

どが挙げられる。環状アルケニル基の場合、炭素原子数3～20の環状アルケニル基が好ましく、炭素原子数4～10の環状アルケニル基がより好ましく、炭素原子数5～7の環状アルケニル基がさらに好ましい。環状アルケニル基としては例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

[0020] アルコキシ基は、炭素原子数1～20のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～10のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数1～6のアルコキシ基がさらに好ましい。アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

[0021] アミノ基は、窒素原子上に置換基のないアミノ基($-NH_2$)と、窒素原子と結合した水素原子の一部または全部が炭素原子で置換されたアミノ基を含む。炭素原子で置換されたアミノ基の炭素原子数は1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5がさらに好ましい。アミノ基としては例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基、トリイジノ基、アニシジノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基などが挙げられる。

[0022] カルボニル基を含む1価の基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、チオカルボキシ基、チオエステル基、等が挙げられる。

[0023] アシル基は、カルボニル基とアルキル基、アルケニル基、又はアリール基が連結した置換基である。アシル基のカルボニル基由来の炭素原子数(1個)とアルキル基、アルケニル基、又はアリール基由来の炭素原子数の合計は2～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～6がさらに好ましい。アシル基としては例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチルカルボニル基、ビニルカルボニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

[0024] アミド基は、窒素原子上に置換基のないアミド基($-CONH_2$)と、窒素原子と結合した水素原子の一部または全部が炭素原子で置換されたアミド基

を含む。アミド基の炭素原子数は、カルボニル基由来の炭素原子数（１個）と窒素原子上に置換された炭素原子数の合計で、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５がさらに好ましい。アミド基としては例えば、無置換のアミド基、Ｎ－メチルアミド基、Ｎ－エチルアミド基、Ｎ－フェニルアミド基、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド基、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルアミド基などが挙げられる。

[0025] アルコキシカルボニル基は、カルボニル基とアルコキシ基が連結した置換基でエステル基とも呼ばれる。カルボニル基由来の炭素原子数（１個）とアルコキシ基由来の炭素原子数の合計は、２～２０が好ましく、２～１０がより好ましく、２～６がさらに好ましい。アルコキシカルボニル基としては例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基などが挙げられる。

[0026] チオエステル基は、カルボニル基とアルキルチオ基又はアリールチオ基が連結した置換基である。カルボニル基由来の炭素原子数（１個）とアルキルチオ基又はアリールチオ基由来の炭素原子数の合計は、２～２０が好ましく、２～１０がより好ましく、２～６がさらに好ましい。チオエステル基としては例えば、メチルチオカルボニル基、エチルチオカルボニル基、ブチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられる。

[0027] また、カルボニル基を含む１価の基としては、アルキル基の１つ又は複数の水素がカルボニル基に置換された置換基でもよい。このような置換基としては、例えば、２－アセトキシエチル基、２－アセトエチル基、２－（アセトアセトキシ）エチル基などが挙げられる。

[0028] アルキルチオ基は、炭素原子数１～２０のアルキルチオ基が好ましく、炭素原子数１～１０のアルキルチオ基がより好ましく、炭素原子数１～５のアルキルチオ基がさらに好ましい。アルキルチオ基としては例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基などが挙げられる。

アリール基は、炭素原子数が５～２０のアリール基が好ましく、炭素原子

数5～12のアリール基がより好ましい。アリール基は酸素、窒素、硫黄等を含むヘテロアリール基を含む。アリール基としては例えば、フェニル基、メシチル基、ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、チエニル基、チオフェニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラゾリル基、ピロリル基、ピラニル基、フリル基、フラザニル基、イミダゾリジニル基、イソキノリル基、イソインドリル基、インドリル基、キノリル基、ピリドチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾフラニル基、イミダゾピリジニル基、トリアゾピリジニル基、プリニル基などが挙げられる。

[0029] R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^1 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。 R^1 と R^2 が連結して環を形成する化合物、及び R^3 と R^1 が連結して環を形成する化合物としては、例えばシクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロペンタンカルボン酸メチルなどが挙げられる。 R^2 と R^3 が連結して環を形成する化合物としては、例えば α -メチルー δ -バレロラクトン、 α -メチルー γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0030] 上記の条件を満たす化合物の中でも、メタクリル酸メチル含有組成物の保管中の品質安定性の観点から、成分Aとしてはイソ酪酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸イソブチル、イソ吉草酸メチル、2-メチル酪酸メチル、イソ酪酸イソアミル、乳酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、N,N-ジメチルグリシンメチル、マロン酸ジメチル、メチルチオ酢酸メチル、3-ブテン酸メチル、(R)-(-)-3-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸フェニル、酪酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸メチル、

シクロペンタンカルボン酸メチル、 α -メチルー δ -バレロラクトン又は α -メチルー γ -ブチロラクトンが好ましく、イソ酪酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸イソブチル、イソ吉草酸メチル、2-メチル酪酸メチル、イソ酪酸イソアミル、乳酸メチル、N,N-ジメチルグリシンメチル、マロン酸ジメチル、メチルチオ酢酸メチル、3-ブテン酸メチル、(R)-(-)-3-ヒドロキシイソ酪酸メチル又はシクロヘキサンカルボン酸メチルがより好ましく、イソ酪酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸イソブチル又は2-メチル酪酸メチルがさらに好ましい。

[0031] 成分Aは一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0032] (成分B)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物は、重合禁止剤（成分B）を含む。なお本明細書において重合禁止剤とは、メタクリル酸メチルの重合反応を抑制する機能を有する化合物を意味する。重合禁止剤としては、例えばフェノール系化合物、キノン系化合物、ニトロベンゼン系化合物、N-オキシル系化合物、アミン系化合物、リン含有化合物、硫黄含有化合物、鉄含有化合物、銅含有化合物及びマンガン含有化合物が挙げられる。成分Bを含むことにより、ラジカル重合機構によるメタクリル酸メチルの重合反応を抑制することができる。また前述の通り、成分Aと成分Bが共存することにより、メタクリル酸メチルの酸化によるピルビン酸メチルの生成を効率よく抑制することができる。

[0033] フェノール系化合物である重合禁止剤としては、アルキルフェノール、ヒドロキシフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ニトロソフェノール、アルコキシフェノール、トコフェロールなどが挙げられる。

[0034] アルキルフェノールとしては、例えばo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2-t-ブチルー4-メチルフェノール、2,4-ジメチルー6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルー4-メチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2,4-ジ-t-ブチルフェノール、2-メチルー4-t-ブチルフェノール、4-

t-ブチル-2, 6-ジメチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(6-
-t-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エ
チル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6
-t-ブチルフェノール)、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトル
エン等が挙げられる。

[0035] ヒドロキシフェノールとしては、例えばヒドロキノン、2-メチルヒドロ
キノン、2-t-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-t-ブチルヒドロキノ
ン、2, 6-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-t-アミルヒドロ
キノン、2-t-ブチルメトキシヒドロキノン、2, 3, 5-トリメチルヒ
ドロキノン、2, 5-ジクロロヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシベンゼ
ン、2-アセチルヒドロキノン、4-メチルカテコール、4-t-ブチルカテ
コール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、2, 3-
ジヒドロキシアセトフェノン等が挙げられる。

[0036] アミノフェノールとしては、例えばo-アミノフェノール、m-アミノフ
ェノール、p-アミノフェノール、2-(N, N-ジメチルアミノ)フェノ
ール、4-(エチルアミノ)フェノール等が挙げられる。

[0037] ニトロフェノールとしては、例えばo-ニトロフェノール、m-ニトロフ
ェノール、p-ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール等が挙げら
れる。

[0038] ニトロソフェノールとしては、例えばo-ニトロソフェノール、m-ニト
ロソフェノール、p-ニトロソフェノール、 α -ニトロソ- β -ナフトール
等が挙げられる。

[0039] アルコキシフェノールとしては、例えば2-メトキシフェノール、2-エ
トキシフェノール、2-イソプロポキシフェノール、2-t-ブトキシフェ
ノール、4-メトキシフェノール、4-エトキシフェノール、4-プロポキ
シフェノール、4-ブトキシフェノール、4-t-ブトキシフェノール、4-
-ヘプトキシフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、t-ブチル
-4-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-4-メトキシフェノール、ピ

ロガロールー1, 2-ジメチルエーテル、ヒドロキノンモノベンゾエート等が挙げられる。

[0040] トコフェロールとしては、例えば α -トコフェロール、2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ヒドロキシベンゾフラン等が挙げられる。

[0041] キノン系化合物である重合禁止剤としては、例えばp-ベンゾキノン、クロロ-p-ベンゾキノン、2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノン、2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノン、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、テトラブromo-p-ベンゾキノン、2, 3-ジメチル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジメチル-p-ベンゾキノン、メトキシ-p-ベンゾキノン、メチル-p-ベンゾキノン等が挙げられる。

[0042] ニトロベンゼン系化合物である重合禁止剤としては、例えばニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2, 4-ジニトロトルエン、ジニトロジュレン、2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル等が挙げられる。

[0043] N-オキシル系化合物である重合禁止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、ピペリジン-1-オキシル、4-(ジメチルアミノ)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-エタノールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、3-アミノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4, 4', 4'-トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル)ホスファイト、3-オキソ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジン-N-オキシル、ピロリジン-1-

オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル-3-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-オクタメチル-1, 4-ジアザシクロヘキシル-1, 4-ジオキシ、ジ-tert-ブチルニトロキシド、ジ-tert-アミルニトロキシド等が挙げられる。

[0044] アミン系化合物である重合禁止剤としては、例えばN, N-ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、4, 4'-ジクミル-ジフェニルアミン、4, 4'-ジオクチルジフェニルアミン、4-アミノジフェニルアミン、p-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソジナフチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルナフチルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N, N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン（アルキル基は同一又は異なってよく、かつそれぞれ互いに無関係に1~4個の炭素原子からなり、かつ直鎖状又は分枝鎖状であってよい）、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、1, 4-ベンゼンジアミン、N-(1, 4-ジメチルペンチル)-N'-フェニル-1, 4-ベンゼンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1, 4-ベンゼンジアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマー、アルドール- α -ナフチルアミン、N-フェニル- β -ナフチルアミン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 4-ジヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

[0045] リン含有化合物である重合禁止剤としては、例えばトリフェニルホスフィ

ン、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス（イソデシル）フォスファイト、トリス（トリデシル）フォスファイト、フェニルジイソオクチルフォスファイト、フェニルジイソデシルフォスファイト、フェニルジ（トリデシル）フォスファイト、ジフェニルイソオクチルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、ジフェニルトリデシルフォスファイト、フォスホン酸〔1，1-ジフェニル-4，4'-ジイルビス（2，4-ビス（1，1-ジメチルエチル）フェニル）エステル、トリフェニルフォスファイト、トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、4，4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、トリス（ビフェニル）フォスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラ（トリデシル）-4，4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）ジフォスファイト、ヘキサ（トリデシル）-1，1，3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタントリフォスファイト、3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフェートジエチルエステル、ソディウム-ビス（4-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、ソディウム-2，2'-メチレン-ビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、1，3-ビス（ジフェノキシフォスフォニルオキシ）ベンゼン等が挙げられる。

[0046] 硫黄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば硫化ジフェニル、フェノチアジン、3-オキソフェノチアジン、5-オキソフェノチアジン、フェノチアジン二量体、1，4-ジメルカプトベンゼン、1，2-ジメルカプトベンゼン、2-メルカプトフェノール、4-メルカプトフェノール、2-（メチルチオ）フェノール、3，7-ビス（ジメチルアミノ）フェノチアジニ

ウムクロリド、硫黄（単体）等が挙げられる。

[0047] 鉄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば塩化鉄（III）等が挙げられる。

[0048] 銅含有化合物である重合禁止剤としては、例えばジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅、酢酸銅、チオシアン酸銅、硝酸銅、塩化銅、炭酸銅、水酸化銅、アクリル酸銅、メタクリル酸銅等が挙げられる。

[0049] マンガン含有化合物である重合禁止剤としては、ジアルキルジチオカルバミン酸マンガン（アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の何れかであり、同一であっても、異なってもよい）、ジフェニルジチオカルバミン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、オクタン酸マンガン、ナフテン酸マンガン、過マンガン酸マンガン、エチレンジアミン四酢酸のマンガン塩等が挙げられる。

[0050] 上記の中でも、メタクリル酸メチル含有組成物の保管中の品質安定性の観点から、フェノール系化合物及び硫黄含有化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール又はフェノチアジンが好ましい。

[0051] 成分Bは一種類であっても二種類以上であってもよい。

なお、メタクリル酸メチル含有組成物に、成分Aと成分Bの両方に該当する化合物が含まれている場合、該化合物は成分Bと見なす。すなわち、メタクリル酸メチル含有組成物は該化合物とは別の成分Aを含む必要がある。なお成分Aと成分Bの両方に該当する化合物が2種類以上含まれている場合は、メタクリル酸メチル組成物中の濃度が最も高い化合物を成分Bと見なし、それ以外の化合物を成分Aと見なす。

[0052] （成分A及び成分Bの濃度）

成分Aの濃度をMA（ $\mu\text{mol/L}$ ）、成分Bの濃度をMB（ $\mu\text{mol/L}$ ）としたとき、MB/MAは0.005～7であることが好ましい。ピル

ビン酸メチルの生成抑制の効率の観点から、MB/MAの下限は、0.05以上、上限は5以下がより好ましい。

[0053] MAは1～50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。MAが1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成を抑制する効果を十分に得ることができる。またMAが50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の重合によりメタクリル酸メチル重合体を製造した際の不純物量を少なくし、該重合体の物性に悪影響を与えることを防ぐことができる。MAの下限は10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、50 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましい。またMAの上限は30000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、10000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましい。

[0054] MBは1～5000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。MBが1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成を抑制する効果を十分に得ることができる。またMBが5000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の重合によりメタクリル酸メチル重合体を製造した際の不純物量を少なくし、該重合体の物性に悪影響を与えることを防ぐことができる。MBの下限は、10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、40 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましい。MBの上限は、1000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、600 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましい。

[0055] (メタクリル酸メチルの濃度)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物のメタクリル酸メチルの濃度は、99～99.99質量%である。メタクリル酸メチルの濃度が99質量%以上であることにより、本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の重合によりメタクリル酸メチル重合体を製造した際の不純物量を少なくし、該重合体の物性に悪影響を与えることを防ぐことができる。またメタクリル酸メチルの濃度が99.99質量%以下であることにより、精製コストを減少させることができる。メタクリル酸メチルの濃度の下限は99.8質量%以

上が好ましい。

[0056] (成分C)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物は、メタクリル酸メチルの濃度が99～99.99質量%を満たす限り、その他の化合物(成分C)を含有してもよい。成分Cとしては、メタクリル酸メチルの製造の過程で生成した不純物などが挙げられる。例えば、C4直接酸化法で製造したメタクリル酸メチルにはジアセチルが不純物として含まれることがあるが、メタクリル酸メチル含有組成物の着色を低減する観点から、ジアセチルの濃度は55($\mu\text{mol/L}$)以下であることが好ましく、20($\mu\text{mol/L}$)以下がより好ましく、10($\mu\text{mol/L}$)以下がさらに好ましい。

[0057] (メタクリル酸メチル含有組成物の分析)

メタクリル酸メチル含有組成物が成分A、成分B又は成分Cを含有することは、例えばGC-MS測定により確認することができる。メタクリル酸メチル含有組成物のGC-MSチャートにおいて、成分Aの標品と同一の保持時間にピークを有し、該ピークの質量スペクトルで検出される m/z 値が成分Aのexact massと一致すれば、該メタクリル酸メチル含有組成物は成分Aを含有すると判断することができる。成分Aの標品を入手できない場合は、メタクリル酸メチル含有組成物のGC-MSチャートに現れるピークの質量スペクトルのパターンと、質量スペクトルデータベースに収録された成分Aの質量スペクトルのパターンが一致する場合に、該ピークは成分Aピークであると判断することができる。すなわち、該メタクリル酸メチル含有組成物が成分Aを含むと判断することができる。質量スペクトルデータベースとしては、NIST20、NIST17、NIST14、NIST14s等が挙げられる。また、揮発性が低くGC-MS測定による検出ができない場合は、LC-MSを用いて検出することができる。成分B及び成分Cを含有することも同様の方法により確認することができる。

また、メタクリル酸メチルの濃度は、例えばメタクリル酸メチル含有組成物のGC-FID測定を行って面積百分率法を用いて定量し、カールフィッ

シャー水分計で定量した水分濃度を用いて補正することによって算出することができる。成分Aの濃度は、例えばメタクリル酸メチル含有組成物のGC測定を行い、内部標準法を用いて定量することができる。成分Aの標品を入手することができず、内部標準法によって定量することができない場合は、濃度既知である任意の有機化合物についてGC-FID測定を行い、下記式を用いて成分Aの濃度を算出することができる。

[数1]

$$\text{成分Aの濃度} (\mu\text{mol/L}) = \frac{N}{N_A} \times \frac{S_A}{S} \times M$$

ここで、Nは任意の有機化合物が1分子中に含む炭素原子の個数、 N_A は成分Aが1分子中に含む炭素原子の個数、 S_A は成分Aのピーク面積、Sは任意の有機化合物のピーク面積、Mは任意の有機成分の濃度 ($\mu\text{mol/L}$) である。

また、揮発性が低く、GC測定による定量ができない場合は、LC等のクロマトグラフィー法を用いて定量することができる。

成分B及び成分Cの濃度も、上記の成分Aと同様の方法により算出することができる。

またメタクリル酸メチル含有組成物が水を含有すること、及びその濃度はカールフィッシャー法により確認できる。

[0058] [メタクリル酸メチル含有組成物の製造方法]

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の製造方法としては、メタクリル酸メチルに成分A及び成分Bを添加する方法が挙げられる。メタクリル酸メチルは市販品を用いてもよく、アセトンシアノヒドリン (ACH) 法、新アセトンシアノヒドリン (新ACH) 法、C4直接酸化法、直メタ法、エチレン法、新エチレン法など公知の方法で製造したメタクリル酸メチルを用いてもよい。成分A及び成分Bは市販品を用いてもよく、公知の方法で合成したものを用いてもよい。メタクリル酸メチルをアセトンシアノヒドリン (ACH) 法、新アセトンシアノヒドリン (新ACH) 法、C4直接酸化法、直メタ法、エチレン法、新エチレン法など公知の方法で製造したものを用い

る場合、成分 A 又は成分 B を原料若しくは製造工程のプロセスの途中で添加して、メタクリル酸メチル含有組成物を製造しても構わない。また、メタクリル酸メチル製造プロセスで成分 A 又は成分 B が副生成物として生成する場合、生成する成分 A 又は成分 B の一部を残すことでメタクリル酸メチル含有組成物を製造してもよい。

[0059] [保管安定性、熱安定性の評価方法]

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物は、保管中の品質安定性が高い。メタクリル酸メチル含有組成物の保管中の品質安定性の評価方法としては、例えば、実際にメタクリル酸メチル含有組成物を長期間保管して、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を確認する方法が挙げられる。また作業の簡便性の観点から、メタクリル酸メチル含有組成物を短時間加熱して、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を確認する方法を用いてもよい。短時間加熱する場合、加熱温度は 50～100℃が好ましく、加熱時間は 1～24 時間が好ましい。本発明では、メタクリル酸メチル含有組成物を 25℃で 14 日間保管した際のメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量により、メタクリル酸メチル含有組成物の保管中の品質安定性を評価する。

[0060] [メタクリル酸メチル重合体の製造方法]

本発明に係るメタクリル酸メチル重合体の製造方法は、本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物を含む重合性組成物を重合する工程を含む。

[0061] <重合性組成物>

重合性組成物は、必要に応じて、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体、及びその他の添加物を含んでもよい。

[0062] (メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体)

メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、例えば下記が挙げられる。

メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 i s o-ブチル、メタクリル酸 t e r t-ブチル、メタクリ

ル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸フェニル、又はメタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステル；

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 i s o-ブチル、アクリル酸 t e r t-ブチル、又はアクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル；

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、又はイタコン酸等の不飽和カルボン酸；

無水マレイン酸、又は無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；

N-フェニルマレイミド、又はN-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド；

アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、又はメタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシ基含有ビニル単量体；

酢酸ビニル、又は安息香酸ビニル等のビニルエステル；

塩化ビニル、塩化ビニリデン及びそれらの誘導体；

メタクリルアミド、又はアクリロニトリル等の窒素含有ビニル単量体；

アクリル酸グリシジル、又はメタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体；

スチレン、又は α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，2-プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、又は1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（メタ）アクリレート；

ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、又はネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；

ジビニルベンゼン等の、分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するビニル単量体；

エチレン性不飽和ポリカルボン酸を含む少なくとも1種の高価カルボン酸と少なくとも1種のジオールから得られる不飽和ポリエステルプレポリマー；
エポキシ基の末端をアクリル変性することにより得られるビニルエステルプレポリマー；

[0063] 上記の中でも、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体は、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。これにより、重合性組成物を重合することで、透明性、耐熱性、及び成形性のバランスに優れるメタクリル酸メチル重合体を得ることができる。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体は、アクリル酸エステルであることがより好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル及びアクリル酸n-ブチルからなる群から選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。

なおメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0064] 重合性組成物において、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体の含有量は、メタクリル酸メチル含有組成物100質量部に対して0～50質量部であることが好ましい。これにより、透明性の高いメタクリル酸メチル重合体を得ることができる。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体の含有量の上限は、メタクリル酸メチル含有組成物100質量部に対して40質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。

[0065] (その他の添加剤)

その他の添加剤としては、重合開始剤を含むことが好ましい。また必要に応じて、連鎖移動剤、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、重合禁止剤、充填剤、顔料、染料、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光剤等を含んでもよ

い。なおその他の添加剤は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0066] 重合開始剤としては、例えば下記が挙げられる。

2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-2' -アゾビス(2-メチルプロパン)、1, 1-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、ジメチル-2, 2' -アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物；

ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシエチルヘキサノエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソノナエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソノナエート、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物；過硫酸カリウム等の過硫酸塩化合物；

レドックス系重合開始剤；

[0067] 上記の中でも、保存安定性及びメタクリル酸メチルとの反応性の観点から、重合開始剤は、アゾ化合物及び有機過酸化化物からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

重合開始剤の使用量は、メタクリル酸メチル含有化合物及びメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体の合計100質量部に対して、0.0001～1質量部が好ましい。

[0068] <重合性組成物の重合方法>

重合方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法及び懸濁重合法が挙げられる。溶剤使用等による環境負荷や、得られるメタクリル酸メチル重合体の透明性の観点から、塊状重合法が好ましい。

塊状重合法の具体的な手段は特に限定されないが、セルキャスト法又は連続キャスト法等の公知の注型重合法を用いて製造できる。

[0069] 注型重合法は、周辺を軟質樹脂チューブ等のガスケットでシールして所定間隔で対向配置された2枚の無機ガラス板又は金属板（例えば、SUS板）からなる鋳型に、重合性組成物を注入して重合させ、メタクリル酸メチル重合体を得る方法である。

注型重合用の鋳型は、特に限定されず、公知の鋳型を用いることができる。セルキャスト用の鋳型としては、例えば、無機ガラス板、クロムメッキ金属板、ステンレス鋼板等の2枚の板状体を所定間隔で対向配置し、その縁部にガスケットを配置して、板状体とガスケットにより密封空間を形成させたものが挙げられる。連続キャスト用の鋳型としては、例えば、同一方向へ同一速度で走行する一対のエンドレスベルトの対向する面と、エンドレスベルトの両側辺部においてエンドレスベルトと同一速度で走行するガスケットとにより密封空間を形成させたものが挙げられる。

[0070] 鋳型の空隙の間隔は所望の厚さの樹脂板が得られるように適宜調整されるが、一般的には1～30mmである。

重合温度は、125～210℃が好ましい。これにより適切な重合速度を得ることができる。重合温度の下限は130℃以上、上限は180℃以下が

より好ましい。重合時間は特に限定されず、例えば0.5～24時間とすることができる。

実施例

[0071] 以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例中の「%」及び「ppm」は断りのない限り「重量%」及び「重量ppm」を意味する。

試薬のメタクリル酸メチルに含まれる水分濃度は、カールフィッシャー法で算出した。保管前のメタクリル酸メチル含有組成物の構成成分の組成は、各原料の添加量から算出した。保管後のメタクリル酸メチル含有組成物のメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルはGC-MSを用いて、絶対検量線法により定量した。GC-MSの測定条件を以下に示す。

装置：GC-MS測定装置（製品名：QP-2010SE、島津製作所製）

[0072] [GC条件]

カラム（製品名：DB-WAX、アジレント・テクノロジー社製）

長さ：60m、内径：0.32mm、膜厚：1.00μm

注入量：1.0μL

気化室温度：210℃

カラムオープン温度：35℃で10分保持、35℃から150℃まで5℃/分で昇温、150℃で17分保持、150℃から220℃に5℃/分で昇温、220℃で6分保持。

キャリアガス：ヘリウム

注入モード：スプリット（スプリット比50）

制御モード：線速度一定（25.0cm/秒）

圧力：26.1KPa

全流量：52.5mL/分

ページ流量：3.0mL/分

カラム流量：0.97mL/分

[0073] [MS条件]

イオン化法：EI (Electron Ionization)

イオン源温度：250℃

インターフェイス温度：250℃

m/z 検出範囲：10～300

検出時間：70分

カールフィッシャー法による水分濃度の定量は、自動水分測定装置（製品名：AQV-2200、平沼産業株式会社製）を用いて行う。

[0074] (実施例1)

成分Aとしてイソ酪酸メチルを用い、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度240ppm）10.0822gに成分A 0.0293gを添加してメタクリル酸メチル溶液（A-1液）を調製した。該A-1液における成分Aの濃度を表1に示す。

成分Bとして2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールを用い、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度240ppm）10.0026gに成分B 0.0228gを添加し、メタクリル酸メチル溶液（B-1液）を調製した。該B-1液における成分Bの濃度を表1に示す。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度240ppm）39.9556gにA-1液0.1693g及びB-1液0.2007gを添加し、メタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表2に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、25℃で14日間保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表2に示す。

[0075] (実施例2～6)

成分Aとして表1に示す化合物を用い、試薬のメタクリル酸メチル及び成分Aの量を表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様にしてA-1液を調製した。

実施例 1 と同様の方法で B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、A-1 液及び B-1 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にしてメタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0076] (実施例 7 ~ 13)

成分 A として表 1 に示す化合物を用い、試薬のメタクリル酸メチル及び成分 A の量を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にして A-1 液を調製した。

試薬のメタクリル酸メチル及び成分 B の量を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にして B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、A-1 液及び B-1 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にしてメタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0077] (実施例 14 ~ 19)

実施例 1 と同様の方法で A-1 液を調製した。

成分 B として表 1 に示す化合物を用い、試薬のメタクリル酸メチル及び成分 B の量を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にして B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、A-1 液及び B-1 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にしてメタクリル酸メチル含有組

成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0078] (実施例 2 0)

実施例 1 と同様の方法で A-1 液及び B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、A-1 液及び B-1 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にしてメタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0079] (実施例 2 1)

実施例 1 と同様の方法で B-1 液を調製した。

次いで、成分 A としてイソ酪酸メチルを用い、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度 240 ppm）40.0012 g に成分 A 0.0437 g 及び B-1 液 0.2052 g を添加し、メタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0080] (実施例 2 2)

試薬のメタクリル酸メチル及び成分 B の量を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にして B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、成分 A 及び B-1 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 2 1 と同様にしてメタクリル酸メチル含有組

成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0081] (実施例 2 3)

実施例 1 と同様の方法で A-1 液及び B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、A-1 液及び B-1 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にしてメタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0082] (実施例 2 4 ~ 2 5)

実施例 1 と同様の方法で A-1 液を調製した。

試薬のメタクリル酸メチル及び成分 B の量を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にして B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、A-1 液及び B-1 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様にしてメタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0083] (比較例 1)

実施例 1 と同様の方法で B-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度 240 ppm）40.02

73 g に B-1 液 0.2213 g を添加し、メタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0084] (比較例 2)

実施例 1 と同様の方法で A-1 液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度 240 ppm）40.0630 g に A-1 液 0.2123 g を添加し、メタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0085] (比較例 3)

試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度 240 ppm）40.0000 g を、メタクリル酸メチル含有組成物とし、実施例 1 と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表 2 に示す。

[0086] (比較例 4)

実施例 1 と同様の方法で B-1 液を調製した。

成分 C としてジアセチルを用い、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度 240 ppm）9.9913 g に成分 C 0.0205 g を添加してメタクリル酸メチル溶液（C-1 液）を調製した。該 C-1 液における成分 C の濃度を表 1 に示す。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度 240 ppm）40.0218 g に B-1 液 0.2151 g 及び C-1 液 0.2069 g を添加し、メ

タクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表2に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例1と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表2に示す。

[0087] (比較例5)

試薬のメタクリル酸メチル及び成分Bの量を表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様にしてB-1液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル、成分A及びB-1液の量を表2に示す通り変更した以外は、実施例1と同様にしてメタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表2に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例1と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表2に示す。

[0088] (比較例6)

実施例1と同様の方法でA-1液を調製した。

試薬のメタクリル酸メチル及び成分Bの量を表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様にしてB-1液を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度240ppm）20.0231gにA-1液0.0804g、B-1液0.1147g及び純水0.3221gを添加し、メタクリル酸メチル含有組成物を調製した。該メタクリル酸メチル含有組成物における各成分の濃度を表2に示す。

得られたメタクリル酸メチル含有組成物を、実施例1と同様に保管した。該保管後のメタクリル酸メチル含有組成物におけるメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの生成量を表2に示す。

[0089]

[表1]

表1	A-1液				B-1液				C-1液			
	試薬の MMA 添加量 [g]	化合物名	添加量 [g]	濃度 [ppm]	試薬の MMA 添加量 [g]	化合物名	添加量 [g]	濃度 [ppm]	試薬の MMA 添加量 [g]	化合物名	添加量 [g]	濃度 [ppm]
実施例1	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例2	10.1504	プロピオン酸メチル	0.0179	1760	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例3	9.9998	イソ酪酸イソブチル	0.0210	2096	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例4	9.9929	イソ吉草酸メチル	0.0251	2505	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例5	10.0090	2-メチル酪酸メチル	0.0212	2114	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例6	10.1755	イソ酪酸イソアミル	0.0227	2226	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例7	10.0181	乳酸メチル	0.0208	2072	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例8	10.0299	N,N-ジメチルグリシンメチル	0.0258	2566	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例9	10.0110	マロン酸ジメチル	0.0516	5128	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例10	10.0162	メチルチオ酢酸メチル	0.0225	2241	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例11	10.0046	3-ブテン酸メチル	0.0231	2304	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例12	10.0039	(R)-(-)-3-ヒドロキシイソ酪酸メチル	0.0228	2274	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例13	10.0052	シクロヘキサンカルボン酸メチル	0.0226	2254	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例14	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0051	4-メトキシフェニール	0.0191	1905	—	—	—	—
実施例15	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0238	ヒドロキノン	0.0233	2319	—	—	—	—
実施例16	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0204	フェノチアジン	0.0238	2370	—	—	—	—
実施例17	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0021	4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド	0.0202	2016	—	—	—	—
実施例18	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.1244	N,N-ジブチルアミン	0.0222	2188	—	—	—	—
実施例19	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0077	N-ニトロジブチルアミン	0.0208	2074	—	—	—	—
実施例20	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例21	—	—	—	—	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例22	—	—	—	—	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—
実施例23	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例24	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—
実施例25	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—
比較例1	—	—	—	—	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
比較例2	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例4	—	—	—	—	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	9.9913	ジブチル	0.0205	2048
比較例5	—	—	—	—	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—
比較例6	10.0822	イソ酪酸メチル	0.0293	2898	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—

[0090]

[表2]

表2	添加量 [g]					MMA含有組成物										MMA 二量体 生成量 [ppm]	ビルビン酸 メチル 生成量 [ppm]		
	試薬の MMA	A-1液	B-1液	C-1液	成分A	純水	成分A				成分B				成分C			MB/MA	
							濃度 [%]	化合物名	濃度MA [μmol/L]	化合物名	濃度WB [μmol/L]	化合物名	濃度 [μmol/L]						
実施例1	39.9556	0.1693	0.2007	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	112	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	60	—	—	0.533	0	6			
実施例2	40.0055	0.2002	0.2031	—	—	—	99.97	プロピオン酸メチル	93	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	61	—	—	0.648	13	5			
実施例3	40.0212	0.2019	0.1993	—	—	—	99.97	イソ酸イブチル	69	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	59	—	—	0.867	13	6			
実施例4	40.2492	0.2152	0.2092	—	—	—	99.97	イソ吉草酸メチル	108	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	62	—	—	0.575	15	9			
実施例5	40.0097	0.2210	0.1984	—	—	—	99.97	2-メチル酸メチル	94	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	59	—	—	0.629	0	8			
実施例6	40.1339	0.2061	0.2052	—	—	—	99.97	イソ酸イブチル	67	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	61	—	—	0.903	14	7			
実施例7	10.0026	0.0530	0.0545	—	—	—	99.97	乳酸メチル	98	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	59	—	—	0.599	19	7			
実施例8	10.0045	0.0508	0.0519	—	—	—	99.97	N,N-ジメチルグリシンメチル	104	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	56	—	—	0.540	23	5			
実施例9	10.0031	0.0525	0.0519	—	—	—	99.97	マロン酸メチル	190	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	54	—	—	0.295	17	9			
実施例10	10.0641	0.0517	0.0505	—	—	—	99.97	メチルチオ酢酸メチル	90	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	54	—	—	0.607	20	9			
実施例11	10.0029	0.0558	0.0507	—	—	—	99.97	3-ブテン酸メチル	120	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	55	—	—	0.457	17	11			
実施例12	10.0018	0.0505	0.0538	—	—	—	99.97	(R)-(-)-3-ヒドロキシイソ酸メチル	91	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	58	—	—	0.641	18	8			
実施例13	10.0062	0.0535	0.0575	—	—	—	99.97	シクロヘキサカルボキシ酸メチル	79	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	62	—	—	0.786	21	12			
実施例14	40.0240	0.1351	0.2305	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	90	4-メトキシフェニール	83	—	—	0.923	0	6			
実施例15	40.0083	0.1504	0.2028	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	100	ヒドロキノン	100	—	—	1.001	0	4			
実施例16	40.0077	0.1609	0.1982	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	107	フェリチジン	55	—	—	0.516	11	5			
実施例17	10.0022	0.0372	0.0522	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	99	4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド	57	—	—	0.579	0	11			
実施例18	10.0007	0.0362	0.0515	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	96	N,N-ジフェニルアミン	62	—	—	0.648	7	0			
実施例19	10.0533	0.0361	0.0578	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	95	N-ニトロジフェニルアミン	56	—	—	0.590	7	0			
実施例20	40.0330	1.4447	0.2076	—	—	—	99.96	イソ酸メチル	928	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	60	—	—	0.065	0	0			
実施例21	40.0012	—	0.2052	—	0.0437	—	99.87	イソ酸メチル	10035	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	61	—	—	0.006	16	7			
実施例22	10.0066	—	0.0559	—	0.0808	—	99.18	イソ酸メチル	73629	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	60	—	—	0.001	18	8			
実施例23	39.9973	0.1432	2.1248	—	—	—	99.96	イソ酸メチル	91	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	605	—	—	6.671	15	4			
実施例24	7.5170	0.0409	2.5003	—	—	—	99.92	イソ酸メチル	109	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	2721	—	—	24.982	21	0			
実施例25	3.8356	0.0383	6.2948	—	—	—	99.85	イソ酸メチル	101	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	6776	—	—	67.164	21	0			
比較例1	40.0273	—	0.2213	—	—	—	99.97	—	—	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	66	—	—	—	29	2			
比較例2	40.0630	0.2123	—	—	—	—	99.97	イソ酸メチル	141	—	—	—	—	—	0	32			
比較例3	40.0000	—	—	—	—	—	99.98	—	—	—	—	—	—	—	0	25			
比較例4	40.0218	—	0.2151	0.2069	—	—	99.97	—	—	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	64	ジアセチル	115	—	0	1056			
比較例5	19.9826	—	0.1002	—	0.3071	—	98.47	イソ酸メチル	139214	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	54	—	—	0.000	29	18			
比較例6	20.0231	0.0804	0.1147	—	—	0.3221	98.41	イソ酸メチル	105	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	61	—	—	0.583	32	2			

[0091] 表1及び表2に示すように、メタクリル酸メチル含有組成物が規定の成分

A及び成分Bを含む実施例1～25は、保管後のメタクリル酸メチル組成物においてメタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルの両方の生成が抑制されており、保管中の品質安定性が高いと言える。

なお、本実施例で得られたメタクリル酸メチル含有組成物を含む重合性組成物を重合することで、メタクリル酸メチル重合体を得ることができる。

産業上の利用可能性

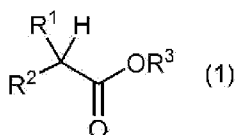
[0092] 本発明によれば、アクリル樹脂の原料等に用いることができるメタクリル酸メチル含有組成物を長期間安定に保管することができ、工業的に有用である。

請求の範囲

〔請求項1〕 メタクリル酸メチルと、下記式（1）で表される α 水素を有するエステル化合物（成分A）と、重合禁止剤（成分B）と、を含む、メタクリル酸メチル含有組成物であって、

メタクリル酸メチルの濃度が99～99.99質量%である、メタクリル酸メチル含有組成物。

[化1]



(上記式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基又はアルキルチオ基を表す。 R^3 はアルキル基又はアリール基を表す。また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^1 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。)

[請求項2] 前記成分Aの濃度をMA ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度をMB ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MB/MAが0.005～7である、請求項1に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

【請求項3】 前記MB／MAが0.05～5である、請求項1又は2に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項4] 前記MAが1～50000 ($\mu\text{mol/L}$)である、請求項1から3のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

【請求項5】 前記MAが10～30000 ($\mu\text{mol/L}$)である、請求項1から4のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

【請求項6】 前記MBが1～5000 ($\mu\text{mol/L}$)である、請求項1から5のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

【請求項7】 前記MBが10～1000（ $\mu\text{mol/L}$ ）である、請求項1から6のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

- [請求項8] 前記成分Aの分子量が1000以下である、請求項1から7のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項9] 前記成分Bがフェノール系化合物、キノン系化合物、ニトロベンゼン系化合物、N-オキシル系化合物、アミン系化合物、リン含有化合物、硫黄含有化合物、鉄含有化合物、銅含有化合物及びマンガン含有化合物からなる群から選択される少なくとも1種の重合禁止剤である、請求項1から8のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項10] 前記成分Bがフェノール系化合物及び硫黄含有化合物からなる群から選択される少なくとも1種の重合禁止剤である、請求項1から9のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項11] 前記成分Bが、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及びフェノチアジンからなる群から選択される少なくとも1種の重合禁止剤である、請求項1から10のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項12] メタクリル酸メチルの濃度が99.8～99.99質量%である、請求項1から11のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項13] ジアセチルを含有しない、又は含有するジアセチルの濃度が55 ($\mu\text{mol/L}$) 以下である、請求項1から12のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項14] 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基又は炭素原子数1～5のアルキルチオ基であり、 R^3 が炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数5～12のアリール基である、請求項1から13のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

- [請求項15] 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R^3 が炭素原子数1～5のアルキル基である、請求項1から14のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項16] 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基又はイソプロピル基であり、 R^3 がメチル基である、請求項1から15のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項17] 請求項1から16のいずれか一項に記載のメタクリル酸メチル含有組成物を含む重合性組成物を重合する工程を含む、メタクリル酸メチル重合体の製造方法。
- [請求項18] 前記重合性組成物が、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体を含む、請求項17に記載のメタクリル酸メチル重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/016404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 39/06(2006.01)i; **C08F 110/14**(2006.01)i; **C08F 2/40**(2006.01)i; **C07C 69/24**(2006.01)i; **C07C 69/54**(2006.01)i
 FI: C08F110/14; C07C69/24; C07C39/06; C07C69/54 Z; C08F2/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C39/06; C08F110/14; C08F2/40; C07C69/24; C07C69/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-533624 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 22 November 2007 (2007-11-22)	1-14, 17-18
A	claims, paragraph [0102]	15-16
A	JP 2003-119205 A (ASAHI DENKA KOGYO K.K.) 23 April 2003 (2003-04-23)	1-18
	claims, examples	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 June 2022

Date of mailing of the international search report

14 June 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/016404

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-533624	A	22 November 2007	US 2006/0287548 A1 claims, paragraph [0099] WO 2005/030907 A1 EP 1518916 A1 CN 1878852 A	
JP	2003-119205	A	23 April 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 39/06(2006.01)i; C08F 110/14(2006.01)i; C08F 2/40(2006.01)i; C07C 69/24(2006.01)i; C07C 69/54(2006.01)i FI: C08F110/14; C07C69/24; C07C39/06; C07C69/54 Z; C08F2/40		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C39/06; C08F110/14; C08F2/40; C07C69/24; C07C69/54 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-533624 A（ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト）22.11.2007 (2007-11-22) 特許請求の範囲、[0102]	1-14, 17-18
A		15-16
A	JP 2003-119205 A（旭電化工業株式会社）23.04.2003（2003-04-23） 特許請求の範囲、実施例	1-18
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.06.2022		国際調査報告の発送日 14.06.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/016404

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-533624	A	22.11.2007	US 2006/0287548 A1 請求項、[0099] WO 2005/030907 A1 EP 1518916 A1 CN 1878852 A	
JP	2003-119205	A	23.04.2003	(ファミリーなし)	