



(10) 申请公布号 CN 117321137 A

(43) 申请公布日 2023.12.29

(21) 申请号 202280036126.7

(22) 申请日 2022.05.19

(30) 优先权数据

2021-085291 2021.05.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020783 2022.05.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244834 JA 2022.11.24

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目
1番1号

(72) 发明人 伊藤大晃 平野佑典 谷口一生

磯村学 兼森纘一

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 李晓

(51) Int.Cl.

C08L 33/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

单体组合物、甲基丙烯酸系树脂组合物及树脂成形体

(57) 摘要

一种单体组合物,其含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为大于200质量ppm且50,000质量ppm以下。

1. 一种单体组合物,其含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为大于200质量ppm且50,000质量ppm以下。
2. 一种单体组合物,其含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为250质量ppm以上。
3. 一种单体组合物,其含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为300质量ppm以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的单体组合物,其还含有丙烯酸酯。
5. 根据权利要求4所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯是选自丙烯酸甲酯、丙烯酸正乙酯和丙烯酸正丁酯中的至少一种化合物。
6. 根据权利要求4所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯为丙烯酸正丁酯。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的单体组合物,其还含有选自异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯中的至少一种化合物。
8. 根据权利要求1~6中任一项所述的单体组合物,其还含有异丁酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯中的至少一种化合物。
9. 一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其由含有权利要求1~8中任一项所述的单体组合物的聚合性组合物(X2)进行自由基聚合而成。
10. 一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其含有甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯,其中,相对于所述甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为100质量ppm以上且50,000质量ppm以下。
11. 一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其含有甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯,其中,相对于所述甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为200质量ppm以上。
12. 一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其含有甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯,其中,相对于所述甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为300质量ppm以上。
13. 根据权利要求10~12中任一项所述的甲基丙烯酸系树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸系聚合物(P)包含70~100质量%的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和0~30质量%的来自丙烯酸酯的重复单元。
14. 根据权利要求10~12中任一项所述的甲基丙烯酸系树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸系聚合物(P)包含50~100质量%的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和0~50质量%的来自苯乙烯的重复单元。
15. 一种树脂成形体,其包含权利要求9~14中任一项所述的甲基丙烯酸系树脂组合物。
16. 一种甲基丙烯酸系树脂组合物的制造方法,所述制造方法包括自由基聚合工序:使含有权利要求1~8中任一项所述的单体组合物的聚合性组合物(X2)进行自由基聚合。

单体组合物、甲基丙烯酸系树脂组合物及树脂成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种单体组合物、甲基丙烯酸系树脂组合物及树脂成形体。

本申请要求基于2021年5月20日在日本提交的日本专利特愿2021-085291号的优先权,其内容援引入本文。

背景技术

[0002] 甲基丙烯酸系树脂具有透明性、耐热性和耐候性优异,并且在机械强度、热性质、成形加工性等树脂物理性质中具有良好的平衡性能。特别是,将甲基丙烯酸系树脂制成板状的甲基丙烯酸系树脂板用于日晒床、照明设备、皮肤治疗设备、医疗设备、UV照射装置、动植物培育用设备、天窗和HID灯等中的任一个所使用的具有透光性的部件。

[0003] 在上述用途中,在暴露于直射日光、UV灯等UV的环境下设置甲基丙烯酸系树脂板的情况下,甲基丙烯酸系树脂板存在产生发黄(泛黄、偏黄色)的问题。因此,要求即使长时间暴露于UV也不会产生发黄的甲基丙烯酸系树脂、即光稳定性优异的甲基丙烯酸系树脂。

[0004] 作为提高甲基丙烯酸系树脂的光稳定性的技术,专利文献1中公开了一种甲基丙烯酸系树脂,其是在作为一种光稳定剂的具有特定结构的受阻胺系化合物(HALS)的存在下使甲基丙烯酸甲酯等单体聚合而成的。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开昭55-139404号公报

发明内容

发明所要解决的问题

[0006] 然而,专利文献1中记载的甲基丙烯酸系树脂,随着聚合时的HALS添加量的增加,光稳定性提高,另一方面,由于HALS本身是有色的,反而存在导致着色的问题。

另外,由于HALS的添加量增加,聚合效率降低导致甲基丙烯酸系树脂中的残留单体增加,存在使甲基丙烯酸系树脂的光稳定性降低的问题。

[0007] 鉴于上述情况,本发明的课题在于提供:一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其在确保甲基丙烯酸系树脂所具有的优异耐热性的同时,光稳定性优异、黄变得到抑制;包含所述甲基丙烯酸系树脂组合物的树脂成形体;以及用于得到所述甲基丙烯酸系树脂组合物的单体组合物。

解决问题的技术方案

[0008] 为了解决上述课题,本发明具有以下特征。即,本发明的主旨如下所示。

[0009] (1)

一种单体组合物,其含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为大于200质量ppm且50,000质量ppm以下。

(2)

一种单体组合物,其含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为250质量ppm以上。

(3)

一种单体组合物,其含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯,其中,相对于所述单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为300质量ppm以上。

(4)

根据(1)~(3)中任一项所述的单体组合物,其还含有丙烯酸酯。

(5)

根据(4)所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯是选自丙烯酸甲酯、丙烯酸正乙酯和丙烯酸正丁酯中的至少一种化合物。

(6)

根据(4)所述的单体组合物,其中,所述丙烯酸酯为丙烯酸正丁酯。

(7)

根据(1)~(6)中任一项所述的单体组合物,其还含有选自异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯中的至少一种化合物。

(8)

根据(1)~(6)中任一项所述的单体组合物,其还含有异丁酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯中的至少一种化合物。

(9)

一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其由含有(1)~(8)中任一项所述的单体组合物的聚合性组合物(X2)进行自由基聚合而成。

(10)

一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其含有甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯,其中,相对于所述甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为100质量ppm以上且50,000质量ppm以下。

(11)

一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其含有甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯,其中,相对于所述甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为200质量ppm以上。

(12)

一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其含有甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯,其中,相对于所述甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量为300质量ppm以上。

(13)

根据(10)~(12)中任一项所述的甲基丙烯酸系树脂组合物,其中,所述甲基丙烯

酸系聚合物(P)包含70~100质量%的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和0~30质量%的来自丙烯酸酯的重复单元。

(14)

根据(10)~(12)中任一项所述的甲基丙烯酸系树脂组合物,其中,所述甲基丙烯酸系聚合物(P)包含50~100质量%的来自甲基丙烯酸甲酯的重复单元和0~50质量%的来自苯乙烯的重复单元。

(15)

一种树脂成形体,其包含(9)~(14)中任一项所述的甲基丙烯酸系树脂组合物。

(16)

一种甲基丙烯酸系树脂组合物的制造方法,所述制造方法包括自由基聚合工序:使含有(1)~(8)中任一项所述的单体组合物的聚合性组合物(X2)进行自由基聚合。

发明效果

[0010] 根据本发明,能够提供:一种甲基丙烯酸系树脂组合物,其在确保甲基丙烯酸系树脂所具有的优异耐热性的同时,光稳定性优异、黄变得到抑制;包含所述甲基丙烯酸系树脂组合物的树脂成形体;以及用于得到所述甲基丙烯酸系树脂组合物的单体组合物。

具体实施方式

[0011] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指选自“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”中的至少一种,“(甲基)丙烯酸系”是指选自“甲基丙烯酸系”和“丙烯酸系”中的至少一种。此外,“甲基丙烯酸系聚合物”除了包含来自甲基丙烯酸系单体的重复单元以外,还可以包含来自丙烯酸系单体的重复单元。

本说明书中,“单体”是指未聚合的化合物,“重复单元”是指通过使单体发生聚合所形成的来自所述单体的单元。重复单元可以通过聚合反应而直接形成的单元,也可以通过对聚合物进行处理而将单元的一部分转变为其他结构而成的单元。

本说明书中,“质量%”表示总量100质量%中所含的特定成分的含量。

[0012] 只要没有特别说明,本说明书中使用“~”表示的数值范围是指包含“~”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。

本说明书中,UV是指作为波长范围主要包含295nm以上且430nm以下的光、即波长380nm以下的波长区域光的光。

[0013] <1. 单体组合物>

本发明的第一实施方式的单体组合物含有甲基丙烯酸甲酯和丙酸甲酯。此外,在不损害本发明效果的范围内,也可以含有其他成分。

[0014] <1-1. 甲基丙烯酸甲酯>

本实施方式的单体组合物通过含有甲基丙烯酸甲酯,能够提供光稳定性良好、黄变得到抑制的甲基丙烯酸系树脂组合物。

[0015] 相对于本实施方式的单体组合物的总质量,甲基丙烯酸甲酯的含量的下限虽没有特别限定,但优选为85质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为97质量%以上。此外,甲基丙烯酸甲酯的含量的上限通常小于99.98质量%,也可以为99.975质量%以下或99.97质量%以下。因此,作为甲基丙烯酸甲酯的含量,例如

可举出:85质量%以上且小于99.98质量%、90质量%以上且小于99.98质量%、95质量%以上且99.975质量%以下,以及97质量%以上且99.97质量%以下的范围。

[0016] 另外,相对于本实施方式的单体组合物的总质量,甲基丙烯酸甲酯与丙酸甲酯的合计含量没有特别限定,通常为100质量%以下。

[0017] <1-2.丙酸甲酯>

本实施方式的单体组合物通过含有丙酸甲酯,能够提供光稳定性良好、黄变得到抑制的甲基丙烯酸系树脂组合物。

[0018] 基于能够提供光稳定性更良好的甲基丙烯酸系树脂组合物的角度,相对于本实施方式的单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量的下限通常大于200质量ppm且(即,不包括200质量ppm以下的范围),优选为220质量ppm以上,更优选为250质量ppm以上,进一步优选为270质量ppm以上,特别优选为300质量ppm以上。

[0019] 相对于本实施方式的单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量的上限没有特别限定,但在使单体组合物转变为甲基丙烯酸系树脂组合物时,基于不损害甲基丙烯酸系树脂的耐热性的角度,通常为50,000质量ppm以下,优选为25,000质量ppm以下,更优选为20,000质量ppm以下,进一步优选为15,000质量ppm以下,特别优选为10,000质量ppm以下。

[0020] 上述优选的上限值与下限值可以任意组合。

具体地,相对于本实施方式的单体组合物的总质量,丙酸甲酯的含量优选大于200质量ppm且50,000质量ppm以下,更优选为220质量ppm以上且25,000质量ppm以下,进一步优选为250质量ppm以上且20,000质量ppm以下,特别优选为270质量ppm以上且15,000质量ppm以下,最优选为300质量ppm以上且10,000质量ppm以下。

[0021] <1-3.其他单体>

本实施方式的单体组合物也可以与甲基丙烯酸甲酯一起含有除甲基丙烯酸甲酯以外的单体。作为除甲基丙烯酸甲酯以外的单体,例如可举出下述1)~16)的单体。下述1)~16)的单体可以单独使用一种或以任意的比率和组合使用两种以上。

[0022] 1) 甲基丙烯酸酯:

例如,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。

2) 丙烯酸酯:

例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、或丙烯酸-2-乙基己酯。

3) 不饱和羧酸:

例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或衣康酸。

4) 不饱和羧酸酐:

例如,马来酸酐或衣康酸酐。

5) 马来酰亚胺:

例如,N-苯基马来酰亚胺或N-环己基马来酰亚胺。

6) 含羟基的乙烯基单体:

例如,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。

7) 乙烯酯:

例如,乙酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯。

8) 氯乙烯、偏二氯乙烯或它们的衍生物。

9) 含氮的乙烯基单体:

例如,甲基丙烯酰胺或丙烯腈。

10) 含环氧基的单体:

例如,丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯。

11) 芳香族乙烯基单体:

例如,苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。

[0023] 12) 链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯:

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

13) 聚氧亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯:

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

14) 分子中具有2个以上烯属不饱和键的乙烯基单体:

例如,二乙烯苯。

15) 由包含烯属不饱和聚羧酸的至少一种的多元羧酸和至少一种的二醇得到的不饱

和聚酯预聚物。

16) 通过对环氧基的末端进行丙烯酸改性而得到的乙烯酯预聚物。

[0024] 这些之中,从甲基丙烯酸系树脂组合物的透明性、耐热性和成形性的平衡优异的角度出发,单体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一种丙烯酸酯,更优选为丙烯酸正丁酯。此外,相对于单体组合物的总质量,该丙烯酸酯的含量优选为0质量%以上且30质量%以下。

[0025] <1-4. 异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯>

本实施方式的单体组合物还可以含有选自异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯中的至少一种化合物,特别是,优选还含有异丁酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯中的至少一种化合物。通过单体组合物除了含有丙酸甲酯以外还含有上述化合物,能够提供光稳定性更良好、黄变更得到抑制的甲基丙烯酸系树脂组合物。

[0026] 基于能够提供光稳定性更良好的甲基丙烯酸系树脂组合物的角度,相对于本实施方式的单体组合物的总质量,异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量的下限优选为20质量ppm以上,更优选为100质量ppm以上,进一步优选为200质量ppm以上,特别优选为500质量ppm以上,最优选为1,000质量ppm以上。

[0027] 相对于本实施方式的单体组合物的总质量,异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量的上限没有特别限定,但在使单体组合物转变为甲基丙烯酸系树脂组合物时,基于不损害甲基丙烯酸系树脂的耐热性的角度,通常为50,000质量ppm以下,优选为25,000质量ppm以下,更优选为10,000质量ppm以下,进一步优选为7,000质量ppm以下,特别优选为5,000质量ppm以下。

[0028] 上述优选的上限值与下限值可以任意组合。

具体地,作为异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量,可举出:20质量ppm以上且50,000质量ppm以下、100质量ppm以上且25,000质量ppm以下、200质量ppm以上且10,000质量ppm以下、200质量ppm以上且7,000质量ppm以下、500质量ppm以上且7,000质量ppm以下,以及1,000质量ppm以上且5,000质量ppm以下的范围。这些之中,异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量更优选为100质量ppm以上且25,000质量ppm以下,进一步优选为200质量ppm以上且7,000质量ppm以下。

[0029] 予以说明,在单体组合物含有选自异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯中的至少一种化合物的情况下,相对于单体组合物的总质量,丙酸甲酯、异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量优选为上述的丙酸甲酯的含量的范围内。

[0030] <1-5. 添加剂>

本实施方式中,丙酸甲酯被认为通过与通常已知的UV吸收剂和自由基捕获剂(HALS)不同的作用机理而显现出优异的光稳定性。因此,也可以将丙酸甲酯与UV吸收剂和HALS等添加剂并用。通过单体组合物含有丙酸甲酯和该添加剂,能够更廉价地提供光稳定性增加的甲基丙烯酸系树脂组合物及树脂成形体。

[0031] 作为上述添加剂,可举出:脱模剂、润滑剂、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、除丙酸甲酯以外的光稳定剂、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、消泡剂和荧光剂等公知的添加剂。所述添加剂可以单独使用一种或组合任意两种以上来使用。

[0032] 另外,本实施方式的单体组合物可以含有异丁烯醛和甲醇这样的不可避免地混入甲基丙烯酸甲酯中的化合物。

[0033] <2. 聚合性组合物(X2)>

本发明的第二实施方式的聚合性组合物(X2)是用于得到后述的本发明的第三实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物的原料的一个方式。本实施方式的聚合性组合物(X2)例如为含有后述的原料组合物(X1)、丙酸甲酯和公知的自由基聚合引发剂的聚合性组合物(X2-1);或者含有本发明的第一实施方式的单体组合物和公知的自由基聚合引发剂的聚合性组合物(X2-2)。

[0034] <2-1. 原料组合物(X1)>

原料组合物(X1)是上述聚合性组合物(X2-1)的构成成分,也是本发明的第三实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物中所含的甲基丙烯酸系聚合物(P)的原料成分。予以说明,在以下的说明中,作为甲基丙烯酸系聚合物(P),主要对甲基丙烯酸系聚合物(P1)的制造中使用的原料组合物(X1)进行说明,所述甲基丙烯酸系聚合物(P1)含有来自甲基丙烯酸甲酯(以下也称为“MMA”)的重复单元(以下也称为“MMA单元”)和来自丙烯酸酯的重复单元(以下也称为“丙烯酸酯单元”),但通过将丙烯酸酯变更为苯乙烯,也可以适用于含有MMA单元和来自苯乙烯的重复单元(以下也称为“苯乙烯单元”)的甲基丙烯酸系聚合物(P2)的制造。此时,苯乙烯的含量可以适用<3-1. 甲基丙烯酸系聚合物(P)>中所述的苯乙烯单元的含有比例。

[0035] 作为原料组合物(X1),可举出:仅含有MMA的组合物和含有所述MMA和丙烯酸酯的组合物。作为上述丙烯酸酯,可以使用与<1-3. 其他单体>中所述的丙烯酸酯或<3-1. 甲基丙烯酸系聚合物(P)>中所述的丙烯酸酯相同的单体。

通过使原料组合物(X1)含有MMA和丙烯酸酯,可以使甲基丙烯酸系树脂组合物的光稳定性提高,抑制包含甲基丙烯酸系树脂组合物的树脂成形体长时间暴露于UV时的产生发黄和光稳定性降低。

[0036] 原料组合物(X1)中的MMA的含有比例没有特别限定,基于可提高甲基丙烯酸系树脂组合物的光稳定性,因此能够适宜地适用与<3-1.甲基丙烯酸系聚合物(P)>中所述的甲基丙烯酸系聚合物(P1)或甲基丙烯酸系聚合物(P2)中的MMA单元的含有比例为相同的比例。但<3-1.甲基丙烯酸系聚合物(P)>中的“相对于甲基丙烯酸系聚合物(P1)的总质量”和“相对于甲基丙烯酸系聚合物(P2)的总质量”替换为“相对于原料组合物(X1)的总质量”。

[0037] 另外,原料组合物(X1)中的丙烯酸酯(M2)的含有比例没有特别限定,基于可提高甲基丙烯酸系树脂组合物的光稳定性,因此能够适宜地适用与<3-1.甲基丙烯酸系聚合物(P)>中所述的甲基丙烯酸系聚合物(P1)或甲基丙烯酸系聚合物(P2)中所含的丙烯酸酯单元的含有比例为相同的比例。但<3-1.甲基丙烯酸系聚合物(P)>中的“相对于甲基丙烯酸系聚合物(P1)的总质量”和“相对于甲基丙烯酸系聚合物(P2)的总质量”替换为“相对于原料组合物(X1)的总质量”。

作为丙烯酸酯的种类,从甲基丙烯酸系树脂组合物的光稳定性优异的角度出发,可以适用与<1-3.其他单体>中所述的丙烯酸酯或<3-1.甲基丙烯酸系聚合物(P)>中所述的丙烯酸酯相同的化合物。

[0038] 另外,所述原料组合物(X1)可以预先含有包含MMA单元的聚合物。具体地,原料组合物(X1)可以预先含有后述的聚合物(a)。通过使原料组合物(X1)含有聚合物(a),聚合性组合物(X2-1)成为具有粘性的液体(称为“浆料”),因此能够缩短聚合时间,可以提高生产率。

作为上述的得到浆料的方法,例如,可举出以下方法:使聚合物溶解于原料组合物(X1)的方法,或者在原料组合物(X1)中添加公知的自由基聚合引发剂,使其一部分聚合的方法等。

[0039] 在聚合性组合物(X2-1)为浆料的情况下,可举出含有下述的聚合物(a)和单体组合物(m)的组合物。

聚合物(a):相对于聚合物(a)的总质量,包含70.0质量%以上的MMA单元和30.0质量%以下的所述丙烯酸酯单元的聚合物,或者包含50.0质量%以上的MMA单元和50.0质量%以下的所述苯乙烯单元的聚合物,或者由100质量%的MMA单元构成的聚合物。

单体组合物(m):相对于单体组合物(m)的总质量,含有70.0质量%以上的MMA和30.0质量%以下的丙烯酸酯的单体组合物,或者含有50.0质量%以上的MMA和50.0质量%以上的苯乙烯的单体组合物,或者由100质量%的MMA构成的单体组合物。

[0040] 聚合性组合物(X2-1)中所含的原料组合物(X1)的含量(单位:质量%)没有特别限定,相对于该聚合性组合物(X2-1)的总质量,可以设为97.5质量%以上且99.99质量%以下的范围。

[0041] <2-2.单体组合物>

作为所述聚合性组合物(X2-2)的构成成分的单体组合物是本发明的第一实施方式的单体组合物,其为含有本发明的第三实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物中所含的甲基丙烯酸系聚合物(P)的原料成分的组合物。

[0042] 相对于上述聚合性组合物(X2-2)的总质量,本发明的第一实施方式的单体组合物的含量为60质量%以上且小于100质量%。

另外,聚合性组合物(X2-2)也可以含有能够与该单体组合物中的单体共聚的其他单体(也仅记为“其他单体”)。在聚合性组合物(X2-2)含有其他单体的情况下,相对于所述聚合性组合物(X2-2)的总质量,上述其他单体的含量为大于0质量%且小于40质量%。

[0043] 作为上述其他单体,可举出上述<1-3.其他单体>中所举出的1)~16)的单体。

上述1)~16)的单体可以单独使用一种或以任意的比率和组合使用两种以上。

[0044] 上述1)~16)的单体之中,从可以提供耐热性与透明性的平衡优异的甲基丙烯酸系树脂组合物的角度出发,优选为选自乙二醇二甲基丙烯酸酯和新戊二醇二甲基丙烯酸酯的单体。

[0045] <2-3.自由基聚合引发剂>

作为自由基聚合引发剂,例如可举出:2,2'-偶氮二(异丁腈)和2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)等公知的偶氮化合物;过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰等公知的有机过氧化物;等。它们可以单独使用或以任意的比率和组合使用两种以上。此外,根据需要,可以与自由基聚合引发剂一起并用胺和硫醇等公知的聚合促进剂。

[0046] 聚合性组合物(X2)中的自由基聚合引发剂的含量没有特别限定,本领域技术人员可根据公知技术适当确定。具体地,相对于上述聚合性组合物(X2)的总质量100质量份,自由基聚合剂的含量可以为0.005质量份以上且5质量份以下,也可以为0.01质量份以上且1.0质量份以下。

[0047] <2-4.添加剂>

所述聚合性组合物(X2)也可以根据需要含有选自脱模剂、热稳定剂、润滑剂、增塑剂、抗氧化剂、抗静电剂、除丙酸甲酯以外的光稳定剂、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、荧光剂和链转移剂等的添加剂。

[0048] <3.甲基丙烯酸系树脂组合物>

本发明的第三实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物(以下也简称为“甲基丙烯酸系树脂组合物”)是至少含有甲基丙烯酸系聚合物(P)和规定量的丙酸甲酯的甲基丙烯酸系树脂组合物。本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物可以是由本发明的第二实施方式的聚合性组合物(X2)进行自由基聚合而成组合物。

本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物通过含有甲基丙烯酸系聚合物(P),能够提供透明性良好的树脂成形体。

甲基丙烯酸系树脂组合物通过含有丙酸甲酯,能够提供即使长时间暴露于UV中,也能够抑制产生发黄,进一步抑制光稳定性降低的树脂成形体。

另外,甲基丙烯酸系树脂组合物的形态没有特别限制,但通常为固体。

[0049] 相对于甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,甲基丙烯酸系聚合物(P)的含量虽没有特别限制,但从耐热性变为良好的角度出发,通常为95质量%以上,优选为97.5质量%以上,更优选为98质量%以上,进一步优选为99.0质量%以上。另一方面,从得到优异的光稳定性的角度出发,该含量通常为99.99质量%以下,优选为99.985质量%以下,更优选为99.98质量%以下,进一步优选为99.975质量%以下,更进一步优选为99.97质量%以下,特别优选为99.95质量%以下,最优选为99.90质量%以下。上述的上限值和下限值可以任意

组合。例如,作为甲基丙烯酸系聚合物(P)的优选含量,可举出:95质量%以上且99.99质量%以下、95质量%以上且99.985质量%以下、97.5质量%以上且99.98质量%以下、97.5质量%以上且99.975质量%以下、98质量%以上且99.97质量%以下、98质量%以上且99.95质量%以下,以及99.0质量%以上且99.90质量%以下的范围。予以说明,在甲基丙烯酸系树脂组合物含有两种以上的甲基丙烯酸系聚合物(P)的情况下,上述的含量为两种以上的甲基丙烯酸系聚合物(P)的合计含量。

[0050] 相对于甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量没有特别限制。从得到优异的光稳定性的角度出发,相对于所述甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯的含量通常为100质量ppm以上,优选为150质量ppm以上,更优选为200质量ppm以上,进一步优选为250质量ppm以上,特别优选为300质量ppm以上,最优选为1,000质量ppm以上。

[0051] 本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物中所含的丙酸甲酯的含量的上限没有特别限定,但从树脂成形体的耐热性变为良好的角度出发,通常为50,000质量ppm以下,优选为25,000质量ppm以下,更优选为20,000质量ppm以下,进一步优选为15,000质量ppm以下,特别优选为10,000质量ppm以下。

上述的上限值和下限值可以任意组合。例如,作为丙酸甲酯的优选含量,可举出:100质量ppm以上且50,000质量ppm以下、150质量ppm以上且25,000质量ppm以下、200质量ppm以上且20,000质量ppm以下、250质量ppm以上且15,000质量ppm以下、300质量ppm以上且15,000质量ppm以下,以及1,000质量ppm以上且10,000质量ppm以下的范围。这些之中,丙酸甲酯的含量更优选为150质量ppm以上且25,000质量ppm以下,进一步优选为250质量ppm以上且15,000质量ppm以下。

[0052] 本实施方式中,丙酸甲酯被认为通过与通常已知的UV吸收剂和自由基捕获剂(HALS)不同的作用机理而显现出优异的光稳定性。因此,也可以将丙酸甲酯与UV吸收剂和HALS等添加剂并用。通过并用丙酸甲酯和该添加剂,能够更廉价地提供光稳定性增加的甲基丙烯酸系树脂组合物和树脂成形体。

[0053] 在可得到本发明的效果的范围内,甲基丙烯酸系树脂组合物可以含有除甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯以外的成分,例如,也可以含有选自脱模剂、热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂和除丙酸甲酯以外的光稳定剂等的添加剂。

[0054] <3-1. 甲基丙烯酸系聚合物(P)>

甲基丙烯酸系聚合物(P)是本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物中所含的成分之一。

甲基丙烯酸系树脂组合物通过含有甲基丙烯酸系聚合物(P),能够在提高透明性的同时,抑制由热、光引起的分解,使加热成形性、耐热性和机械强度变为良好。进一步,通过甲基丙烯酸系聚合物(P)原本所具有的耐热性与丙酸甲酯的协同效应,能够得到长时间暴露于UV时抑制产生发黄、光稳定性高、保持耐热性的甲基丙烯酸系树脂成形体。

[0055] 甲基丙烯酸系聚合物(P)优选为含有MMA单元和丙烯酸酯单元的共聚物(以下也称为甲基丙烯酸系聚合物(P1))或含有MMA单元和苯乙烯单元的共聚物(以下也称为甲基丙烯酸系聚合物(P2))。这些共聚物的排列没有特别限制,例如,可以是无规共聚物、嵌段共聚物或交替共聚物等,但优选为无规共聚物。

[0056] 作为来自上述丙烯酸酯的重复单元,其为来自侧链具有碳原子数1~6的烷基的丙

烯酸酯的重复单元。作为构成该单元的单体,只要是能够与MMA共聚的单体,就没有特别限定。例如,可举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸叔丁酯等丙烯酸酯。这些可以单独使用一种,也可以以任意的比率和组合并用两种以上。这些的单体之中,从包含甲基丙烯酸系树脂组合物的树脂成形体长时间暴露于UV时抑制产生发黄、确保高的光稳定性的角度出发,优选为选自丙烯酸甲酯、丙烯酸正乙酯和丙烯酸正丁酯中的至少一种的丙烯酸酯,更优选为丙烯酸正丁酯。

[0057] 甲基丙烯酸系聚合物(P1)中的MMA单元的含有比例没有特别限制。从耐热性变为良好的角度出发,相对于该甲基丙烯酸系聚合物(P1)的总质量,优选为70.0质量%以上,进一步优选为80.0质量%以上,进一步优选为90.0质量%以上,通常为100质量%以下。

[0058] 甲基丙烯酸系聚合物(P1)中的丙烯酸酯单元的含有比例虽没有特别限制,但从耐热性和光稳定性变为良好的角度出发,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下,通常为0质量%以上。予以说明,在甲基丙烯酸系聚合物(P1)含有两种以上丙烯酸酯单元的情况下,上述的含有比例是两种以上的丙烯酸酯单元的合计含有比例。

[0059] 甲基丙烯酸系聚合物(P2)中的MMA单元的含有比例虽没有特别限制,但从耐热性变为良好的角度出发,相对于该甲基丙烯酸系聚合物(P2)的总质量,优选为50.0质量%以上,更优选为60.0质量%以上,进一步优选为70.0质量%以上,通常为100质量%以下。

[0060] 甲基丙烯酸系聚合物(P2)中的苯乙烯单元的含有比例虽没有特别限制,但从透明性变为良好的角度出发,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,通常为0质量%以上。

[0061] 进一步,本实施方式中的甲基丙烯酸系聚合物(P)在能够获得发明的效果的范围内,可以包含来自一分子中含有2个以上自由基聚合性官能团的多官能性单体的结构单元(以下称为“多官能性单体单元”)。

这里所说的自由基聚合性官能团是指只要是具有碳-碳双键且可进行自由基聚合的基团均可,具体地,可举出:乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基等。特别是,从具有自由基聚合性官能团的化合物的保存稳定性优异的角度,以及容易控制该化合物的聚合性的角度出发,优选(甲基)丙烯酰基。予以说明,“(甲基)丙烯酰基”表示“丙烯酰基”与“甲基丙烯酰基”之一或两者。予以说明,具有2个自由基聚合性官能团的单体中的各自由基聚合性官能团可以相同也可以不同。

甲基丙烯酸系聚合物(P)通过包含多官能性单体单元,能够提高耐溶剂性或耐化学试剂性等。

[0062] 作为多官能性单体,可举出:甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等,但并不特别限定于这些。这些可以单独使用一种,也可以以任意的比率和组合并用两种以上。这些之中,从耐溶剂性和耐化学试剂性变为更好的角度出发,多官能性单体更优选为选自乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,进一步优选为乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0063] 进一步,本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物中,利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的上述甲基丙烯酸系聚合物(P)的重均分子量(Mw)没有特别限定。所述重均分子量(Mw)

可以根据树脂成形体的使用用途等进行适当设定。例如,可以为10,000以上,也可以为100,000以上,还可以为150,000以上,此外,可以为1,000,000以下,也可以为2,000,000以下,还可以为4,000,000以下。

[0064] 予以说明,重均分子量采用使用标准聚苯乙烯作为标准试样,并使用凝胶渗透色谱法测定的值。通过适当增大重均分子量,能够提高耐溶剂性和耐化学试剂性。

甲基丙烯酸系聚合物(P)的重均分子量(Mw)可以通过调节聚合温度、聚合时间、聚合引发剂的添加量或链转移剂的种类及添加量等来控制。

[0065] <3-2.丙酸甲酯>

丙酸甲酯是本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物中所含的成分之一。甲基丙烯酸系树脂组合物通过含有丙酸甲酯,能够抑制长时间暴露于UV时的产生发黄。进一步,与现有的紫外线吸收剂相比廉价,进一步能够抑制光稳定性降低。

[0066] <3-3.异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯>

本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物还可以含有选自异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯中的至少一种化合物,特别是,优选还含有异丁酸甲酯和2-甲基丁酸甲酯中的至少一种化合物。

[0067] 相对于本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,基于能够提供光稳定性更良好的甲基丙烯酸系树脂组合物的角度,异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量的下限优选为20质量ppm以上,更优选为100质量ppm以上,进一步优选为200质量ppm以上,特别优选为500质量ppm以上,最优选为1,000质量ppm以上。

[0068] 相对于本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量的上限没有特别限定,但基于不损害甲基丙烯酸系树脂的耐热性的角度,通常为50,000质量ppm以下,优选为25,000质量ppm以下,更优选为10,000质量ppm以下,进一步优选为7,000质量ppm以下,特别优选为5,000质量ppm以下。

[0069] 上述优选的上限值与下限值可以任意组合。

具体地,作为异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量,可举出:20质量ppm以上且50,000质量ppm以下、100质量ppm以上且25,000质量ppm以下、200质量ppm以上且10,000质量ppm以下、200质量ppm以上且7,000质量ppm以下、500质量ppm以上且7,000质量ppm以下,以及1,000质量ppm以上且5,000质量ppm以下的范围。这些之中,异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量更优选为100质量ppm以上且25,000质量ppm以下,进一步优选为200质量ppm以上且7,000质量ppm以下。

[0070] 予以说明,在甲基丙烯酸系树脂组合物含有选自异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯中的至少一种化合物的情况下,相对于甲基丙烯酸系树脂组合物的总质量,丙酸甲酯、异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯的合计含量优选为上述的丙酸甲酯的含量的范围内。

[0071] <3-4.甲基丙烯酸系树脂组合物的特性>

本实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物含有上述甲基丙烯酸系聚合物(P)和丙酸甲酯,因此光稳定性优异。

[0072] 具体地,在对由甲基丙烯酸系树脂组合物构成的试验片(纵50mm×横50mm的正方形形状,厚3mm)实施以下所示的UV暴露试验时,对于上述试验片,从UV暴露试验的开始前至UV

暴露试验开始后200小时之间得到的依据ASTM D1925测定的黄色色度(YI)为5.5以下,优选为5.0以下,更优选为4.5以下,进一步优选为4.0以下。而且,上述试验片优选地在波长295nm下的光线透过率为15.0%以上或在波长315nm下的光线透过率为35.0%以上。进一步优选地,上述试验片在波长295nm下的光线透过率为15.0%以上且在波长315nm下的光线透过率为35.0%以上。予以说明,光线透过率是指依据JIS K 7361-1:1997,使用雾度计(例如,日本电色工业公司制造的“NDH4000”)测定的试验片的厚度方向的全光线透过率(Tt)。

[0073] (UV暴露试验方法)

在具备金属卤素灯(例如,DAIPLA WINTES公司制造“MW-60W”)和光截止滤光片(例如,DAIPLA WINTES公司制造,“KF-1”)的Metal Weather超加速光稳定性试验机(例如,DAIPLA WINTES公司制造“KU-R5CI-A”)的评价室内,设置由甲基丙烯酸系树脂组合物构成的试验片(纵50mm×横50mm的正方形,厚5mm),在温度63℃湿度50RH%的条件下,使金属卤素灯的紫外线光(照射强度80mW/cm²)照射到试验片上。

[0074] <4. 树脂成形体>

本发明的第四实施方式的树脂成形体(也简称为“树脂成形体”)为包含本发明的第三实施方式的甲基丙烯酸系树脂组合物的树脂成形体。通过对该甲基丙烯酸系树脂组合物进行成形,能够得到具有优异的光稳定性的树脂成形体。本说明书中,树脂成形体是指只要是包含上述甲基丙烯酸系树脂组合物的成形体,则没有特别限制,仅由甲基丙烯酸系树脂组合物构成的成形体实质上属于甲基丙烯酸系树脂组合物和树脂成形体中的任一者。

[0075] 作为上述树脂成形体的形状,例如可举出板状树脂成形体(树脂板)或片状的树脂成形体(树脂片)。作为树脂成形体的厚度,可以根据需要从厚板状到薄膜状调整为任意的厚度。例如可以设为厚度为1mm以上且30mm以下。

[0076] 树脂成形体由于包含上述的甲基丙烯酸系树脂组合物,因此光稳定性优异。

即,树脂成形体的试验片(纵50mm×横50mm的正方形,厚3mm)显示出从上述的UV暴露试验的开始前至UV暴露试验开始后200小时之间得到的依据ASTM D1925测定的黄色色度(YI)为5.5以下,优选为5.0以下,更优选为4.5以下,进一步优选为4.0以下这样的优异的光稳定性。而且,试验片优选地显示出在波长295nm下的光线透过率为15.0%以上或在波长315nm下的光线透过率为35.0%以上这样的高的光稳定性。进一步优选地,试验片在波长295nm下的光线透过率为15.0%以上且在波长315nm下的光线透过率为35.0%以上。予以说明,光线透过率是指依据JIS K 7361-1:1997,使用雾度计(例如,日本电色工业公司制造的“NDH4000”)测定的试验片的厚度方向的全光线透过率(Tt)。

[0077] <5. 甲基丙烯酸系树脂组合物或树脂成形体的制造方法>

制造甲基丙烯酸系树脂组合物或包含该树脂组合物的树脂成形体(以下将该甲基丙烯酸系树脂组合物和该树脂成形体总称为“树脂组合物等”)的方法没有特别限制。作为树脂组合物等具体的制造方法,例如可举出包括以下自由基聚合工序的方法,所述自由基聚合工序是使含有本发明的第二实施方式的聚合性组合物(X2)、优选为本发明的第一实施方式的单体组合物的聚合性组合物(X2-2)进行自由基聚合。自由基聚合工序也可以包括:将聚合性组合物(X2)的一部分聚合而制备浆料的浆料制备工序,以及将上述浆料中的聚合性成分进行聚合的聚合工序。予以说明,浆料制备工序中的“将聚合性组合物(X2)的一部分聚合”是指使所得到的浆料中的甲基丙烯酸系聚合物的含量为10质量%以上且80质量%以

下、优选为10质量%以上且60质量%以下、更优选为10质量%以上且40质量%以下的方式进行聚合。

[0078] 在将聚合性组合物(X2)聚合时的聚合温度没有特别限定,本领域技术人员可根据公知技术适当确定。通常根据所使用的自由基聚合引发剂的种类,优选在40℃以上且180℃以下、更优选为50℃以上且150℃以下的范围内适当设定。此外,聚合性组合物(X2)可以根据需要在多阶段的温度条件下进行聚合。聚合时间根据聚合固化的进行适当决定即可。

[0079] 作为聚合性组合物(X2)的聚合方法,例如可举出:本体聚合方法、悬浮聚合方法、乳液聚合方法或分散聚合方法等,但这些之中,基于生产率的角度,优选本体聚合方法。

[0080] 另外,制造树脂组合物等的方法具体地例如可举出以下方法:使用单元(ce11)浇铸法或连续浇铸法等公知的浇铸聚合方法,通过本体聚合方法得到树脂组合物等的方法,或者,将用本体聚合方法制造的组合物利用挤出成形法或注射成形法等成形而得到树脂组合物等的方法等。从通过高分子量化及交联结构的引入来实现进一步提高甲基丙烯酸系树脂组合物的耐热性的角度出发,更优选为采用利用浇铸聚合(注模聚合)法的方法。

[0081] 作为浇铸聚合方法,例如可举出单元(ce11)浇铸法,该单元(ce11)浇铸法是在得到具有板状形态的树脂组合物等的情况下,将由相向的2片玻璃板或金属板(SUS板)和配置在其缘部的软质树脂管等垫片形成的空间作为铸模,将聚合性组合物(X2)或聚合性组合物(X2)的一部分聚合而成的浆料注入所述铸模,通过进行加热聚合处理而完成聚合,从铸模中取出树脂组合物等。或者,可举出连续浇铸法,该连续浇铸法是将由在同一方向上以相同速度隔着规定的间隔相对地行进的2片不锈钢环形带与配置在其两侧边部的软质树脂管等垫片形成的空间作为铸模,从所述环形带的一端连续地将聚合性组合物(X2)或聚合性组合物(X2)的一部分聚合而成的浆料注入所述铸模,通过进行加热聚合处理而完成聚合,从环形带的另一端连续地取出树脂组合物等。

通过垫片的粗细(直径)来适当调整铸模的空隙间隔,能够得到所期望厚度的树脂组合物等。板状的树脂组合物等厚度通常设定在1mm以上且30mm以下的范围内。

[0082] <6.用途>

上述的甲基丙烯酸系树脂组合物和树脂成形体(“树脂组合物等”)的用途没有特别限制,但优选用作日晒床、照明设备、皮肤治疗设备、医疗设备、UV照射装置、动植物培育用设备、天窗和HID灯等中的任一个所使用的具有透光性的部件,特别是透明部件。更具体地,优选用作采光部件,该采光部件是日晒床和天窗等中的任一个中使用的以采光为目的的部件,或者优选用作采光部件,该采光部件是照明设备、皮肤治疗设备、医疗设备、UV照射装置、动植物培育用设备和HID灯等中的任一个中使用的以透光为目的的部件。

[0083] <7.作用效果>

本发明的第一实施方式的单体组合物含有丙酸甲酯,使含有该单体组合物的聚合性组合物(X2)自由基聚合而得到的甲基丙烯酸系树脂组合物在确保优异的耐热性的同时,光稳定性优异、黄变得到抑制。

本发明的第一实施方式的单体组合物通过含有丙酸甲酯,得到在确保优异的耐热性的同时光稳定性优异、黄变得到抑制的甲基丙烯酸系树脂组合物,其理由推测如下。

[0084] 包含基于甲基丙烯酸甲酯的单元的聚合物(甲基丙烯酸系聚合物)的主链或侧链因光而断裂,生成自由基物种。而且,通常该生成的自由基物种导致甲基丙烯酸系树脂的黄

变和分子量降低引起的机械强度下降。

[0085] 但是,由于本发明的第一实施方式的单体组合中所含的丙酸甲酯残留于甲基丙烯酸系树脂组合物中,认为丙酸甲酯起到自由基捕获剂的作用。其结果,认为甲基丙烯酸系树脂组合物显示出优异的耐热性和良好的光稳定性。

实施例

[0086] 下面,举出实施例和比较例来更具体地说明本发明的特征。以下的实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理操作步骤等,只要不脱离本发明的主旨,就能够适当变更。因此,本发明的范围并不受以下所示具体例的限定性解释。此外,以下,“份”表示“质量份”。

[0087] 实施例和比较例中使用的化合物的缩写和名称如下所示。

- MMA:甲基丙烯酸甲酯(三菱化学公司制造)
- 异丁酸甲酯(东京化成工业公司制造)
- 丙酸甲酯(东京化成工业公司制造)
- 2-甲基丁酸甲酯(东京化成工业公司制造)

予以说明,MMA(三菱化学公司制造)中,相对于MMA总质量,以260质量ppm的浓度含有异丁酸甲酯,以8质量ppm的浓度含有丙酸甲酯,以8质量ppm的浓度含有丙酮酸甲酯,以8质量ppm的浓度含有2-甲基丁酸甲酯。

[0088] [测定方法和评价方法]

<甲基丙烯酸系树脂中的目标物质的残留量测定方法>

(1) 试样与试液的制备操作步骤

将实施例和比较例中得到的树脂成形体精细粉碎,将粉碎的树脂0.2g溶解于10mL的残留农药试验用丙酮(以下简称为“丙酮”)中。在树脂溶解后,用单标移液管添加1mL的内部物标准液。内部物标准液中使用0.1体积%水杨酸甲酯/丙酮溶液。通过用丙酮稀释对象的标准试剂来制备浓度不同的3种试液,通过后述的气相色谱质谱(GC/MS)测定,制作三点校准曲线,对样品中的各目标物质的浓度进行定量。内部物标准液中使用0.1体积%水杨酸甲酯/丙酮溶液。

[0089] (GC/MS测定条件)

装置:GC HP6890/MS HP5973(安捷伦公司制造)

离子化法:EI(电子电离,Electron Ionization)法

色谱柱:DB-WAX 60m×250 μ m×0.5 μ m(安捷伦公司制造)

升温条件:70 $^{\circ}$ C(5min)→200 $^{\circ}$ C(5min)速率=10 $^{\circ}$ C/min

注射口温度:220 $^{\circ}$ C

AUX温度:230 $^{\circ}$ C

离子源温度:230 $^{\circ}$ C

分流比:10:1

流量:2.0mL/min

平均线速度:37cm/sec

注射量:1 μ L

测定模式:SIM

[0090] <耐热性的评价方法>

作为在实施例和比较例中得到的甲基丙烯酸系树脂组合物的耐热性的指标,对于在实施例和比较例中得到的树脂成形体的试验片(长127mm×宽12.7mm×厚3mm),依据JIS K 7191,测定负荷变形温度(以下表示为“HDT”)(°C)。

[0091] <光稳定性(ΔYI)>

使用具备金属卤素灯(DAIPLA WINTES公司制造,型号:MW-60W)和光截止滤光片(DAIPLA WINTES公司制造,型号:KF-1)的Metal Weather超加速光稳定性试验机(DAIPLA WINTES公司制造,型号名称:KU-R5CI-A),进行UV暴露试验,按照后述的方法,测定从UV暴露试验的开始前至开始后200小时期间的黄色色度变化(ΔYI)。

[0092] 具体地,在上述Metal Weather超加速光稳定性试验机的评价室内,设置由实施例和比较例中得到的甲基丙烯酸系树脂组合物构成的试验片(纵50mm×横50mm的正方形,厚5mm)。

将从所述金属卤素灯照射到试验片的紫外线(UV)的照射强度校正为用紫外线照度计(牛尾电机公司制造,型号名称:UIT-101)测定的波长330~390nm下的照射强度为80mW/cm²。在Metal Weather超加速光稳定性试验机的评价室内设定为温度63°C湿度50RH%的环境下,使金属卤素灯的紫外线光(照射强度80mW/cm²)照射到上述试验片。

作为光稳定性的指标,使用分光式色差计(日本电色工业公司制造,型号名称:SE-7700),依据ASTM D1925测定上述试验片的黄色色度(黄色指数:YI)。使用UV暴露试验的开始前的1片试验片和开始后200小时后的1片试验片,对各试验片进行1次测定,将该测定值的变化作为黄色色度的变化(ΔYI)。

[0093] <甲基丙烯酸系树脂组合物的制造>

[实施例1]

(1) 浆料的制造

向具备冷凝管、温度计和搅拌机的反应器(聚合釜)中添加丙酸甲酯为300ppm的浓度,进一步供给100份的MMA,一边搅拌一边用氮气鼓泡,然后开始加热。在反应器的内温达到80°C的时刻,添加0.12份的2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为自由基聚合引发剂,进一步在反应器的内温加热至100°C后,保持9分钟。接着,反应器的内温冷却至室温而得到浆料。相对于浆料的总质量,浆料中的聚合物的含量为20质量%。

[0094] (2) 注模聚合

相对于上述浆料100份添加0.15份的过氧化新戊酸叔己酯作为自由基聚合引发剂,得到聚合性组合物(X2)。接着,使聚合性组合物(X2)流入到在相向的2片SUS板之间的SUS板端部配置软质树脂制垫片而设置的空隙间隔4.1mm的空间中,在80°C下加热30分钟,接着在130°C下加热30分钟,使聚合性组合物(X2)固化而得到甲基丙烯酸系树脂组合物。甲基丙烯酸系树脂组合物的组成示于表1中。接着连同SUS板一起冷却甲基丙烯酸系树脂组合物后,除去SUS板,得到厚3mm的板状树脂形体。所得到的树脂成形体的特性评价结果示于表1中。予以说明,表1中、“-”表示未进行测定。

[0095] [实施例2~5]

除了将单体组合物的组成变更为如表1所记载的之外,用与实施例1相同的方法制造甲基丙烯酸系树脂组合物和树脂形体。所得到的甲基丙烯酸系树脂组合物的组成示于

表1中。所得到的树脂成形体的特性评价结果示于表1中。

[0096] [比较例1]

除了将单体组合物的组成采用如表1所记载的之外,用与实施例1相同的方法得到甲基丙烯酸系树脂组合物和树脂成型体。所得到的甲基丙烯酸系树脂组合物的组成示于表1中。所得到的树脂成形体的特性评价结果示于表1中。

[0097] [表1]

表1

种类		单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	
单体 组合物	甲基丙烯酸甲酯	MMA	质量份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	丙酸甲酯		质量 ppm (*1)	300	10000	4000	3000	5000	—
	异丁酸甲酯		质量 ppm (*1)	—	—	8000	3000	5000	—
	2-甲基丁酸甲酯		质量 ppm (*1)	—	—	4000	—	—	—
树脂 组合物	(甲基)丙烯酸系 聚合物(P)	聚甲基丙烯酸甲酯	质量%	99.97	99.01	98.43	99.40	99.01	100
	树脂组合物中的丙酸甲酯的含量		质量 ppm (*2)	280	9230	3900	2730	4530	—
	树脂组合物中的异丁酸甲酯的含量		质量 ppm (*2)	—	—	7700	3000	5050	—
	树脂组合物中的2-甲基丁酸甲酯的含量		质量 ppm (*2)	—	—	3520	—	—	—
树脂 成形体 的 评价 结果	YI		0 小时	0.38	0.31	0.25	0.26	0.26	0.28
			200 小时	6.42	4.49	3.10	5.03	1.79	12.31
	光稳定性 (ΔYI)		—	6.04	4.18	2.85	4.77	1.53	12.03
	耐热性		—	103.90	100.50	99.40	102.90	101.80	103.00
*1 相对于甲基丙烯酸甲酯(MMA)的总质量的含量									
*2 相对于树脂组合物(树脂成型体)的总质量的含量									

[0098] 由实施例1~5和比较例1的比较可知,在甲基丙烯酸系树脂组合物中,通过含有特定量的丙酸甲酯能够提高光稳定性。

进一步,由实施例3~5和比较例1的比较可知,通过在甲基丙烯酸系树脂组合物中还含有选自异丁酸甲酯、2-甲基丁酸甲酯和丙酮酸甲酯中的至少一种化合物,能够进一步提高光稳定性。