

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法に関する。より詳細に、本発明は、着色が殆んどない光透過率が高い成形品を高い生産効率で得ることができる（メタ）アクリル樹脂組成物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] （メタ）アクリル樹脂組成物からなる成形品は、透明性に優れ光学歪も少ないことからレンズ、プリズム、位相差フィルム、導光板、光拡散フィルム、偏光板保護フィルムなどの光学部材として広く用いられている。近年、軽量かつ広面積の液晶表示装置への需要が高く、それに対応して光学部材も薄肉化および広面積化が要求されている。さらに高精細な像再現に対する要求から、これまでよりも着色がなく透明性の高い（メタ）アクリル樹脂組成物が求められている。

[0003] 光学部材用の（メタ）アクリル樹脂組成物は、通常、連続塊状重合法によって重合された（メタ）アクリル樹脂（メタクリル重合体、（メタ）アクリル重合体等とも呼ばれる。）を主成分として含有する。例えば、特許文献1や2には、半減期と濃度とに基づく計算式から算出される量のラジカル重合開始剤を含む単量体混合物を連続塊状重合し、特定の重合体含有率にて反応器から重合体を抜き出し、次いで連続的に揮発分をベント押出機にて除去することを特徴とするメタクリル重合体の製法が開示されている。特許文献3には、連続的に揮発分を除去する際にベント押出機の軸シール部に窒素ガスなどの不活性ガスを導入することを特徴とする（メタ）アクリル重合体の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭52-32665号公報

特許文献2：特許3453510号公報

特許文献3：特開2005-112984号公報

特許文献4：特開昭61-200842号公報

特許文献5：特開平6-312122号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：日本油脂株式会社技術資料「有機化酸化物の水素引抜き能と開始剤効率」（2003年4月作成）

非特許文献2：化学工学協会，編：化学工学便覧，改定3版，p1068（1968）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところが、上記の先行技術文献にて提案されている方策は、生産性が低下したり、耐侯性が不十分であったり、成形品の外観が良くなかったり、熱着色が十分に抑制できていなかったりする場合があった。

本発明の目的は、着色が殆んどない光透過率が高い成形品を高い生産効率で得ることができる（メタ）アクリル樹脂組成物を製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するための手段として、本発明は以下の態様を包含する。

〔1〕 メタクリル酸メチル80～100質量%およびアクリル酸アルキルエステル20～0質量%を含む単量体混合物を槽型反応器に連続的に供給し、前記単量体混合物を重合転化率40～70質量%まで塊状重合して反応生成物を得る工程、

反応生成物を連続的に抜き出し、加熱器で200～270℃に加熱し、次いでベント付押出装置を用いて未反応単量体を分離する工程、および

分離した未反応単量体を不活性ガス気流に同伴させて移送し、単量体混合物の原料として再利用する工程を含む、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。

[0008] [2] 分離した未反応単量体を気体状態で不活性ガス気流に同伴させる、
[1] に記載の製造方法。

[3] 槽型反応器内の温度が120～150℃であり、
加熱器における平均滞留時間が2分間以下である、[1] に記載の製造方法。

[4] 分離した未反応単量体の光路長10mmにおける b^* が0.5～1.5の範囲である[1]～[3]のいずれかひとつに記載の製造方法。

[5] 槽型反応器内の反応液中の水分が1000ppm以下である[1]～[4]のいずれかひとつに記載の製造方法。

[6] [1]～[5]のいずれかひとつに記載の製造方法によって得られる(メタ)アクリル樹脂組成物。

[7] 成形温度260℃で得られる成形品の厚さ200mmにおける b^* が3.5以下である[6]に記載の(メタ)アクリル樹脂組成物。

[8] [6]または[7]に記載の(メタ)アクリル樹脂組成物からなる、厚さ1mm以下の導光板。

発明の効果

[0009] 本発明の方法によれば、着色が殆んどない光透過率が高い成形品を高い生産効率で得ることができる(メタ)アクリル樹脂組成物を製造することができる。本発明に係る製造方法によって得られる(メタ)アクリル樹脂組成物は、射出成形性に優れ、着色が殆んどない薄肉且つ広面積の成形品を高い生産効率で提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態に係る製造方法は、単量体混合物を槽型反応器に連続的に供給し、塊状重合して反応生成物を得る工程、反応生成物を連続的に抜き出し、未反応単量体を分離する工程、および分離した未反応単量体を不活性ガス気流に同伴させて移送し、単量体混合物の原料として再利用する工程を含むものである。ここで、未反応単量体とは、単量体混合物のうち、重合せずに反応器から抜き出した1種以上の単量体を指す。また、ここで抜き出

す反応生成物は、槽型反応器における塊状重合によって得られる反応生成物に限定されず、後述する必要に応じて槽型反応器の後に繋がっている別の反応器で得られた反応生成物、すなわち、槽型反応器における塊状重合によって得られる反応生成物中の未反応の単量体混合物を、別の反応器によってさらに重合し、重合転化率を高めた反応生成物であってもよい。

[0011] 本発明に用いられる単量体混合物はメタクリル酸メチルを単量体混合物の中に80～100質量%、好ましくは80～96質量%含むものである。また、単量体混合物はアクリル酸アルキルエステルを単量体混合物の中に0～20質量%、好ましくは4～20質量%含むものである。

[0012] アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

[0013] 単量体混合物は、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステル以外の単量体を含んでいてもよい。かかる単量体としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルネニルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；アクリル酸フェニルなどのアクリル酸アリールエステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルネニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリルアミド；メタクリルアミド；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；などの一分子中に重合性アルケニル基を一つだけ有するビニル単量体が挙げられる。単量体混合物中における該メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステル以外の単量体の含有率は10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0014] 本発明においては、単量体混合物以外に、重合開始剤、連鎖移動剤などの重合副資材を槽型反応器に供給することができる。

本発明で用いられる重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、*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、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、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-メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が挙げられる。これらのうち*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが好ましい。

[0015] また、重合開始剤は、後述する槽型反応器内の温度における半減期が、0.5～120秒間のものが好ましく、2～60秒間のものがより好ましい。また、塊状重合に用いられる重合開始剤は、水素引抜き能が40%以下のものが好ましく、30%以下のものがより好ましい。これら重合開始剤は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0016] なお、水素引抜き能は、重合開始剤製造業者の技術資料（例えば、非特許文献1）などによって知ることができる。また、 α -メチルスチレンダイマーを使用したラジカルトラッピング法、即ち α -メチルスチレンダイマーラッピング法によって測定することができる。当該測定は、一般に、次のように行われる。まず、ラジカルトラッピング剤としての α -メチルスチレンダイマーの共存下で重合開始剤を開裂させてラジカル断片を生成させる。生成したラジカル断片のうち、水素引抜き能が低いラジカル断片は α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉される。一方、水素引抜き

能が高いラジカル断片はシクロヘキサンから水素を引き抜き、シクロヘキシルラジカルを発生させ、該シクロヘキシルラジカルが α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉され、シクロヘキサン捕捉生成物を生成する。そこで、シクロヘキサン、またはシクロヘキサン補足生成物を定量することで求められる、理論的なラジカル断片発生量に対する水素引き抜き能が高いラジカル断片の割合（モル分率）を水素引き抜き能とする。

[0017] 重合開始剤の使用量は、単量体混合物 100 質量部に対して、好ましくは 0.0001～0.02 質量部、より好ましくは 0.001～0.01 質量部である。

[0018] 本発明で用いられる連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス- β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどのアルキルメルカプタン類； α -メチルスチレンダイマー；テルピノレンなどが挙げられる。これらのうち *n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタンなどの単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。連鎖移動剤の使用量は、単量体混合物 100 質量部に対して、好ましくは 0.1～1 質量部、より好ましくは 0.2～0.8 質量部、さらに好ましくは 0.3～0.6 質量部である。

[0019] 塊状重合においては溶剤を原則使用しないが、反応液の粘度を調整するなどの必要がある場合には、溶剤を単量体混合物に含めることができる。溶剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素が好ましい。これらの溶剤は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。かかる溶剤の使用量は、単量体混合物 100 質量部に対して、

好ましくは30質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

[0020] 本発明に用いられる単量体混合物は、溶存酸素量が、好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下、最も好ましくは3ppm以下である。このような範囲の溶存酸素量にすると重合反応がスムーズに進行し、シルバーや着色のない成形品が得られやすくなる。

[0021] 単量体混合物と重合副資材とを別々に槽型反応器に供給してもよい。また、単量体混合物と重合副資材とを混合して反応原料を得、これを槽型反応器に供給してもよい。単量体混合物と重合副資材との混合方法は特に限定されない。例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステル、重合開始剤および連鎖移動剤を貯留するタンクからそれぞれを管を介して反応槽の前段に設けた混合器に連続的に供給しつつ、混合し、得られた混合物を反応槽に連続的に流すことができる。かかる混合は、窒素ガスなどの不活性雰囲気で行うことが好ましい。混合器としては動的攪拌機または静的攪拌機を備えたものを用いることができる。

[0022] 槽型反応器は、通常、反応槽と、反応槽内の液を攪拌するための攪拌手段と、反応原料を反応槽に供給するための供給口と、反応槽から反応生成物を抜き出すための抜出口とを有する。連続流通式の反応では、反応槽に供給する量と反応槽から抜き出す量とをバランスさせて、反応槽内の液量がほぼ一定になるようにする。反応槽内の液量は、反応槽の容積に対して、好ましくは $1/4$ 以上、より好ましくは $1/4 \sim 3/4$ 、さらに好ましくは $1/3 \sim 2/3$ である。

[0023] 攪拌手段としては、マックスブレンド式攪拌装置、格子翼式攪拌装置、プロペラ式攪拌装置、スクリー式攪拌装置、ヘリカルリボン式攪拌装置、パドル式攪拌装置などが挙げられる。これらのうちでマックスブレンド式攪拌装置が均一混合性の点から好ましい。

[0024] 槽型反応器内の温度、すなわち反応槽内にある液の温度は、好ましくは $100 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $110 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

0～150℃である。液温は、ジャケットや伝熱管などの外部熱交換式調節法、反応原料または反応生成物の流れる管を反応槽内に配して成る自己熱交換式調節法などで制御することができる。

[0025] 本発明の製造方法においては、槽型反応器の完全混合時間 (θ_M [h r]) が、槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期 ($\tau_{1/2}$ [h r]) の数値よりも大きい数値の時間であることが好ましい。すなわち、 $\theta_M > \tau_{1/2}$ の関係を満足することが好ましく、 $\theta_M > 1.2 \times \tau_{1/2}$ の関係を満足することがより好ましい。なお、完全混合時間は、反応槽の混合特性を表す指標の一つである。 $n \cdot \theta_M$ (無次元混合数 [nは攪拌翼の回転数 [1/sec]]) と Re (レイノルズ数：液の乱れ状態を表す指標) との関係を示す「 $n \cdot \theta_M$ - Re 曲線」から求められる。完全混合時間および $n \cdot \theta_M$ - Re 曲線については、例えば、非特許文献2、特許文献4、特許文献5などに記載されている。

[0026] 槽型反応器においては塊状重合を、重合転化率が40～70質量%になるまで、好ましくは35～65質量%になるまで行う。

[0027] 槽型反応器の攪拌動力 (P_v) は、好ましくは0.2～7 kW/m³、より好ましくは0.3～6 kW/m³、さらに好ましくは0.4～5 kW/m³である。攪拌動力は攪拌翼の形状および回転数；反応槽内の液の粘度および密度によって調整することができる。

また、槽型反応器における反応原料の平均滞留時間 (θ) は、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは1～7時間、さらに好ましくは2～5時間である。平均滞留時間が短すぎると重合開始剤の必要量が増える。また重合開始剤の増量により重合反応の制御が難しくなるとともに、分子量の制御が困難になる傾向がある。一方、平均滞留時間が長すぎると反応が定常状態になるまでに時間を要し、生産性が低下する傾向がある。平均滞留時間は槽型反応器の容量と反応原料の供給量によって調整することができる。

[0028] さらに、槽型反応器の攪拌動力 (P_v [kW/m³])、および槽型反応器中における平均滞留時間 (θ [h r]) は、反応原料中のラジカル重合開始剤

濃度（ I [ppm]）および槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期（ $\tau_{1/2}$ [hr]）との関係が、好ましくは $P_v \times \theta \times I \times \tau_{1/2} < 4$ を満たすように、より好ましくは $P_v \times \theta \times I \times \tau_{1/2} < 3$ を満たすようにする。なお、塊状重合は窒素ガスなど不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

[0029] 槽型反応器の後段には、別の反応器が繋がっていてもよい。後段に繋ぐことができる反応器は槽型反応器であっても管型反応器であってもよい。

[0030] 本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法において、槽型反応器内の反応液中の水分は、1000 ppm以下であることが好ましく、700 ppm以下であることがより好ましく、280 ppm以下であることがさらに好ましい。該水分を1000 ppm以下とすることにより、数 μm ～数十 μm の樹脂異物が重合反応中に図らずも生成するのを抑制でき、得られた（メタ）アクリル樹脂組成物を溶融成形によってフィルムまたはシートにしたときに該樹脂異物を核とする外径数十 μm の欠点の発生を大幅に低減することができる。

[0031] この樹脂異物の生成抑制機構は明確ではないが、単量体混合物の重合時に、重合槽の気相部において生成する高分子量の（メタ）アクリル樹脂が樹脂異物として混入し、それが溶融成形時に未溶融物として欠点の核になると推定している。

[0032] 上記反応液中の水分を低減する方法としては、原料液を予め吸着脱水塔などで処理する方法や槽型反応器の気相部に不活性ガスを導入し、蒸気の一部を不活性ガスに同伴させてブライン冷却の凝縮器によって凝縮させて系外に抜き出す方法等が挙げられる。

[0033] 塊状重合によって得られる反応生成物を槽型反応器から抜き出す場合、反応生成物の拔出量は反応原料の供給量とバランスさせ、反応槽内の液量が一定になるようにすることが好ましい。

抜き出される反応生成物は、（メタ）アクリル樹脂の含有率が、好ましくは40～70質量%、より好ましくは35～65質量%である。（メタ）アクリル樹脂の含有率が高すぎると粘度上昇のために大きな攪拌動力が必要と

なる傾向がある。(メタ)アクリル樹脂の含有率が低すぎると、脱揮不十分となりやすく、得られる(メタ)アクリル樹脂組成物を成形した場合に、成形品にシルバーなどの外観不良を起こす傾向がある。

[0034] (メタ)アクリル樹脂の重量平均分子量(以下、 M_w と略称することがある。)は、好ましくは3.5万~20万、より好ましくは4万~15万、特に好ましくは4.5万~13万である。 M_w が小さすぎると(メタ)アクリル樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性や靱性が低下する傾向がある。 M_w が大きすぎると(メタ)アクリル樹脂組成物の流動性が低下し成形加工性が低下する傾向がある。

[0035] (メタ)アクリル樹脂は、重量平均分子量/数平均分子量の比(以下、この比を分子量分布と表記することがある。)が、好ましくは1.5~2.6、より好ましくは1.6~2.3、特に好ましくは1.7~2.0である。分子量分布が小さいと(メタ)アクリル樹脂組成物の成形加工性が低下する傾向がある。分子量分布が大きいと樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下し、脆くなる傾向がある。

なお、重量平均分子量および数平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定した標準ポリスチレン換算の分子量である。

(メタ)アクリル樹脂の数平均分子量や重量平均分子量は、重合開始剤および連鎖移動剤の種類や量などを調整することによって制御できる。

[0036] 抜き出された反応生成物から未反応単量体を分離する。分離方法はいわゆるベント押出法である。ベント押出法においては、反応生成物を加熱器で220~270℃、より好ましくは230~260℃に加熱し、次いでベント付押出装置を用いて未反応単量体を気化させることによって分離する。加熱器における平均滞留時間は好ましくは5分間以下、より好ましくは2分間以下である。加熱器における平均滞留時間が短いほど(メタ)アクリル樹脂に焼けなどが生じ難い傾向がある。特許文献3に記載の方法のように、ベント付押出装置の軸シール部近傍に窒素ガスなどの不活性ガスを導入することができる。窒素ガス導入によって軸シール部への(メタ)アクリル樹脂の付着

を防止することができる。

[0037] 未反応単量体が分離された反応生成物、すなわち（メタ）アクリル樹脂組成物は、成形材料としての扱い易さを容易にするために、公知の方法に従って、ペレットや粉粒にすることができる。本発明で得られる（メタ）アクリル樹脂組成物中の単量体混合物の含有量は、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。

[0038] 本発明の製造方法では、分離した未反応単量体を不活性ガス気流に同伴させて移送し、単量体混合物の原料として再利用する。未反応単量体は気体状態で移送することが好ましい。未反応単量体に同伴させる不活性ガスは、未反応単量体を気化させた後以降に設置された、押出装置ベント、配管、槽などの装置に供給することが好ましい。

不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスなどが挙げられるが、窒素ガスが好ましい。同伴する不活性ガスの量は、（常温、定圧換算で）反応生成物から分離した未反応単量体100モルに対して、好ましくは0.01～1.00モル、より好ましくは0.05～0.50モルである。

[0039] 不活性ガスと未反応単量体とからなる混合ガスは、必要に応じて、冷却される。メタクリル酸メチルは融点が -48°C である。未反応単量体がメタクリル酸メチルである場合、混合ガスを融点以上沸点未満に冷却する。この冷却によって未反応単量体（例えば、メタクリル酸メチル）が液体になる。上記した不活性ガスはこの冷却では液化しないので、不活性ガスと未反応単量体とを分離することができる。また、冷却と同時に加圧して液化を促進させることができる。液化した未反応単量体は冷却装置の下に設置した容器に回収される。

[0040] 冷却装置の後段にはミスト分離装置を設置することが好ましい。冷却装置によって回収しきれなかったミスト状の未反応単量体をミスト分離装置の下に設置した容器に回収することができる。ミスト分離装置としては、サイクロン式ミスト分離装置、メッシュ式ミスト分離装置などが挙げられる。

[0041] 未反応単量体の回収が成された後の不活性ガスは、フレアスタックにて大

気に放出してもよい。未反応単量体の回収が成された後の不活性ガスには未反応単量体が微量に含まれていることがあるので、該不活性ガスを、反応生成物から分離した未反応単量体の移送のために再度供給してもよい。このように不活性ガスを循環させることによって未反応単量体の回収率を高くすることができる。

[0042] 容器に回収された未反応単量体は、そのまま、または公知の方法によって精製して、単量体混合物の原料として再利用する。回収された未反応単量体は、 b^* が、好ましくは $-1 \sim 2$ 、より好ましくは $-0.5 \sim 1.5$ である。 b^* は国際照明委員会 (C I E) 規格 (1976年) または J I S Z 8729 における色度である。

[0043] 本発明の製造方法で得られる (メタ) アクリル樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。該添加剤の配合量は、(メタ) アクリル樹脂組成物に対して、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.2質量%以下である。添加剤の配合量が多すぎると、成形品にシルバーなどの外観不良を起こすことがある。

添加剤としては、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などが挙げられる。

[0044] 酸化防止剤は、酸素存在下においてそれ単体で樹脂の酸化劣化防止に効果を有するものである。例えば、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中、着色による光学特性の劣化防止効果の観点から、リン系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との併用がより好ましい。

リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤とを併用する場合、その割合は特に制限されないが、リン系酸化防止剤／ヒンダードフェノール系酸化防止剤の質量比で、好ましくは $1/5 \sim 2/1$ 、より好ましくは1

／2～1／1である。

[0045] リン系酸化防止剤としては、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ t -ブチルフェニル)オクチルホスファイト(旭電化社製; 商品名: アデカスタブHP-10)、トリス(2, 4-ジ t -ブチルフェニル)ホスファイト(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製; 商品名: IRUGAFOS 168)などが好ましい。

[0046] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3-(3, 5-ジ t -ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製; 商品名 IRGANOX 1010)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ t -ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製; 商品名 IRGANOX 1076)などが好ましい。

[0047] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止できるものである。

該熱劣化防止剤としては、2- t -ブチルー6-(3'- t -ブチルー5'-メチルーヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製; 商品名 スミライザーGM)、2, 4-ジ t -アミルー6-(3', 5'-ジ t -アミルー2'-ヒドロキシ α -メチルベンジル)フェニルアクリレート(住友化学社製; 商品名 スミライザーGS)などが好ましい。

[0048] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物である。紫外線吸収剤は、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われる化合物である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、ベンゾトリアゾール類、または波長 380～450 nm におけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤が好ましい。

[0049] ベンゾトリアゾール類は、紫外線被照による着色などの光学特性低下を抑制する効果が高いので、（メタ）アクリル樹脂組成物を上記のような特性が要求される用途に適用する場合に用いる紫外線吸収剤として好ましい。

[0050] ベンゾトリアゾール類としては、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノール（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製；商品名 TINUVIN 329）、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4, 6-ビス（1-メチル-1-フェニルエチル）フェノール（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製；商品名 TINUVIN 234）などが好ましい。

[0051] また、波長 380～450 nm におけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤は、得られる成形品の黄色味を抑制できる。該紫外線吸収剤は、（メタ）アクリル樹脂組成物をこのような特性が要求される用途に適用する場合に用いる紫外線吸収剤として好ましい。

[0052] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ は、次のようにして測定する。シクロヘキサン 1 L に紫外線吸収剤 10.00 mg を添加し、目視による観察で未溶解物がないように溶解させる。この溶液を $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の石英ガラスセルに注入し、日立製作所社製 U-3410 型分光光度計を用いて、波長 380～450 nm での吸光度を測定する。紫外線吸収剤の分子量（Mw）と、測定された吸光度の最大値（ $A_{\max}$ ）とから次式により計算し、モル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ を算出する。

$$\varepsilon_{\max} = [A_{\max} / (10 \times 10^{-3})] \times Mw$$

[0053] 波長 380～450 nm におけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤としては、2-エチル-2'-エトキシオキサリアニリド（クラリアントジャパン社製；商品名サンデュボア

V S U) などが挙げられる。

これら紫外線吸収剤の中、紫外線被照による樹脂劣化が抑えられるという観点からベンゾトリアゾール類が好ましく用いられる。

[0054] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有すると言われる化合物である。好適な光安定剤としては、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物などのヒンダードアミン類が挙げられる。

[0055] 離型剤は、成形品の金型からの離型を容易にする機能を有する化合物である。離型剤としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール類；ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。本発明においては、離型剤として、高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用することが好ましい。高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用する場合、その割合は特に制限されないが、高級アルコール類／グリセリン脂肪酸モノエステルの質量比が、好ましくは2.5／1～3.5／1、より好ましくは2.8／1～3.2／1である。

[0056] 高分子加工助剤は、(メタ)アクリル樹脂組成物を成形する際、厚さ精度および薄膜化に効果を発揮する化合物である。高分子加工助剤は、通常、乳化重合法によって製造することができる、0.05～0.5 μm の粒子径を有する重合体粒子である。

該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。この中でも、内層に低い極限粘度を有する重合体層を有し、外層に5 d l / g 以上の高い極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒子が好ましいものとして挙げられる。

[0057] 高分子加工助剤は、極限粘度が3～6 d l / g であることが好ましい。極限粘度が小さすぎると成形性の改善効果が低い傾向がある。極限粘度が大きすぎると(メタ)アクリル樹脂組成物の溶融流動性の低下を招く傾向がある

。

[0058] (メタ) アクリル樹脂組成物には、耐衝撃性改質剤を配合してもよい。耐衝撃性改質剤としては、アクリルゴムもしくはジエンゴムをコア層成分として含むコアシェル型改質剤；ゴム粒子を複数包含した改質剤などが挙げられる。

[0059] 有機色素としては、樹脂に対しては有害とされている紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。

光拡散剤や艶消し剤としては、ガラス微粒子、ポリシロキサン架橋微粒子、架橋ポリマー微粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

蛍光体として、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、蛍光漂白剤などが挙げられる。

[0060] これらの添加剤は、重合反応原料の段階で添加してもよいし、反応生成物の段階で添加してもよいし、脱揮後に得られる(メタ)アクリル樹脂組成物の段階で添加してもよい。

[0061] 本発明の製造方法によって得られる(メタ)アクリル樹脂組成物を、射出成形、圧縮成形、押出成形、真空成形などの公知の方法で成形(溶融加熱成形)することによって各種成形品を得ることができる。当該(メタ)アクリル樹脂組成物は、成形温度260℃で得られる成形品の厚さ200mmにおける b^* が、好ましくは4以下、より好ましくは3.5以下である。

[0062] 当該(メタ)アクリル樹脂組成物からなる成形品としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板などの看板部品；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイなどのディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリアなどの照明部品；ペンダント、ミラーなどのインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根などの建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘ

ッドウィング、ヘッドライトカバーなどの輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機などの電子機器部品；保育器、レントゲン部品などの医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓などの機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板などの光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁などの交通関係部品；偏光子保護フィルム、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルムなどのフィルム部材；洗濯機の天蓋材やコントロールパネル、炊飯ジャーの天面パネルなどの家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、熔接時の顔面保護用マスクなどが挙げられる。これらのうち、本発明では、厚さ1 mm以下の導光板が好ましい。

実施例

[0063] 以下に実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。また、本発明は、以上までに述べた、特性値、形態、製法、用途などの技術的特徴を表す事項を、任意に組み合わせて成るすべての態様を包含する。

[0064] 実施例および比較例における物性値の測定等は以下の方法によって実施した。

（水分測定）

反応液を採取し、カールフィッシャー（京都電子工業（株）製、KMA-210）を使用して水分測定を行った。

[0065] （重合転化率）

ガスクロマトグラフ（（株）島津製作所製、GC-14A）に、カラム（GLC-G-230 Sciences Inc.製、INERT CAP 1（ $d_f = 0.4 \mu m$ 、I.D. 0.25 mm、長さ60 m））を繋ぎ、injection温度180℃、detector温度180℃、カラム温度を昇温速度10℃／分で60℃から

200℃に昇温する条件にて分析した。

[0066] (分離した未反応単量体の b^*)

未反応単量体を縦10mm、横10mm、長さ45mmの石英セルに入れ、日本電色工業株式会社製の測色色差計ZE-2000を用い、横10mm方向の透過率を測定した。得られた測定値から、JIS Z-8722に記載の方法に準じてXYZ値を求め、JIS K-7105に記載の方法に準じて色差(b^*)を算出した。

[0067] (メルトフローレート)

JIS K7210に準拠して、230℃、3.8kg荷重、10分間の条件で測定した。

[0068] (成形品の b^* 測定)

射出成形機(株式会社日本製鋼所製、J-110ELIII)と、長さ200mm、幅60mm、厚さ6mmの平板用金型を用いて、シリンダ温度280℃、金型温度60℃、成形サイクル2分間の条件で測定用の平板を作製した。

分光光度計(株式会社島津製作所製、PC-2200)を用い、C光源にて、上記平板の200mmの光路長における光線透過率を波長340nm~700nmの範囲で1nm毎に測定し、得られた測定値から、JIS Z-8722に記載の方法に準じてXYZ値を求め、JIS Z-8729に記載の方法に準じて b^* を算出した。

[0069] (薄板成形品の透過率測定)

射出成形機((株)名機製作所製、M-100-DM)を使用し、ペレット状の(メタ)アクリル樹脂組成物をシリンダ温度260℃、金型温度60℃、成形サイクル2分間で射出成形して、長さ200mm、幅60mm、厚さ0.6mmの平板を製造した。

上記で得られた平板について、株式会社島津製作所製PC-2400を用い、200mmの光路長における波長550nmの光透過率を測定した。

[0070] (フィルム成形性)

ペレット状の（メタ）アクリル樹脂組成物を、シリンダ温度 260℃で押出成形して、厚さ 100 μm のフィルムを製造した。フィルムを肉眼で観察し、着色の有無を判断した。

[0071] （フィルム欠点評価）

ゲルカウンター（型式 FS-5 / Optical Control Systems 社製）によりフィルムの欠点（フィッシュアイ）の単位面積あたりの個数を測定した。下記基準により外観評価を行った。

◎：1 平方メートル面積あたりの個数が 2,000 個未満

○：1 平方メートル面積あたりの個数が 2,000 個以上、3,000 個未満

△：1 平方メートル面積あたりの個数が 3,000 個以上、6,000 個未満

×：1 平方メートル面積あたりの個数が 6,000 個以上

[0072] 実施例 1

攪拌機および採取管付オートクレーブに、精製されたメタクリル酸メチル 94 質量部、およびアクリル酸メチル 6 質量部を入れて単量体混合物を調製した。単量体混合物のうちの 26% は後述の方法で回収した単量体を使用した。単量体混合物に重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル（AIBN）、水素引抜能：1%、1 時間半減期温度：83℃）0.007 質量部および連鎖移動剤（n-オクチルメルカプタン）0.32 質量部を加え溶解させて原料液を得た。窒素ガスにより製造装置内の酸素ガスを追出した。

ブライン冷却凝縮器を備えた連続流通式槽型反応器に、前記原料液を平均滞留時間 120 分間となるように一定流量で供給し、同時に該反応器の気相部に窒素ガスを原料液中の単量体のモル数の総和 100 モルに対し 3.3 モルの割合で導入した。反応液温度は 140℃に制御し、反応器の圧力はブライン冷却凝縮器を経由した圧力調整弁により 0.3 MPa で制御して塊状重合させた。また、運転中、凝縮器の受器の原料液および水は全量系外に抜き

出した。3日間の運転後、反応器の採取管より反応液を分取し、重合転化率を測定したところ57質量%であった。また、水分量は250ppmであった。

[0073] 反応器から排出される液を加熱器にて平均滞留時間90秒間で240℃に加温し、260℃に制御されたベント付き二軸押出機に一定流量で供給した。該二軸押出機のベント部に窒素ガスを未反応単量体100モルに対し、0.06モルの割合で供給した。該二軸押出機において未反応単量体を気化させてベント部で前記窒素ガスと混合し移送した。窒素ガス気流に同伴された未反応単量体を冷却装置およびミスト分離装置によって回収した。回収した未反応単量体の b^* は0.5であった。

樹脂成分はストランド状に押し出した。該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状の(メタ)アクリル樹脂組成物を得た。残存揮発分は0.1質量%であった。

得られた(メタ)アクリル樹脂組成物のメルトフローレート、成形品の b^* 、薄板成形品の透過率の結果を表1に示す。

[0074] 実施例2

実施例1と同じ操作で採取管付オートクレーブに原料液を調合した。その後、窒素ガスにより製造装置内の酸素ガスを追出した。ブライン冷却凝縮器を備えた連続流通式槽型反応器に、前記原料液を平均滞留時間120分間となるように一定流量で供給し、同時に該反応器の気相部に窒素ガスを原料液中の単量体のモル数の総和100モルに対し3.3モルの割合で導入した。反応液温度は140℃に制御し、反応器の圧力はブライン冷却凝縮器を経由した圧力調整弁により0.3MPaで制御して塊状重合させた。また、運転中、凝縮器の受器の原料液および水の一部を系外に抜き出した。3日間の運転後、反応器の採取管より反応液を分取し、重合転化率を測定したところ57質量%であった。また、水分量は700ppmであった。

[0075] 反応器から排出される液を加熱器にて平均滞留時間90秒間で240℃に加温し、260℃に制御されたベント付き二軸押出機に一定流量で供給した

。該二軸押出機のベント部に窒素ガスを未反応単量体 100 モルに対し、0.03 モルの割合で供給した。該二軸押出機において未反応単量体を気化させてベント部で前記窒素ガスと混合し移送した。窒素ガス気流に同伴された未反応単量体を冷却装置およびミスト分離装置によって回収した。回収した未反応単量体の b^* は 0.78 であった。

樹脂成分はストランド状に押し出した。該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状の（メタ）アクリル樹脂組成物を得た。残存揮発分は 0.1 質量% であった。

得られた（メタ）アクリル樹脂組成物のメルトフローレート、成形品の b^* 、薄板成形品の透過率の結果を表 1 に示す。

[0076] 実施例 3

攪拌機および採取管付オートクレーブに、精製されたメタクリル酸メチル 100 質量部を入れた。メタクリル酸メチルのうちの 30% は後述の方法で回収したメタクリル酸メチルを使用した。メタクリル酸メチルに重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル（AIBN）、水素引抜能：1%、1 時間半減期温度：83℃）0.007 質量部および連鎖移動剤（*n*-オクチルメルカプタン）0.26 質量部を加え溶解させて原料液を得た。窒素ガスにより製造装置内の酸素ガスを追出した。これ以降は実施例 1 と同じ操作を行った、3 日間の連続運転を実施した。

反応器の採取管より反応液を分取し、重合転化率を測定したところ、50 質量% であった。また、水分量は 250 ppm であった。

[0077] 反応器から排出される液を加熱器にて平均滞留時間 90 秒間で 240℃ に加温し、260℃ に制御されたベント付き二軸押出機に一定流量で供給した。該二軸押出機のベント部に窒素ガスを 100 モルに対し、0.06 モルの割合で供給した。該二軸押出機において未反応単量体を気化させてベント部で前記窒素ガスと混合し移送した。窒素ガス気流に同伴された未反応単量体を冷却装置およびミスト分離装置によって回収した。回収した未反応単量体の b^* は 0.5 であった。

樹脂成分はストランド状に押し出した。該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状の（メタ）アクリル樹脂組成物を得た。残存揮発分は0.1質量%であった。

得られた（メタ）アクリル樹脂組成物のメルトフローレート、成形品の b^* 、フィルム成形性およびフィルム欠点評価の結果を表1に示す。

[0078] 実施例4

ブライン冷却凝縮器からの凝縮液を重合槽へ全量戻すこと以外は実施例1と同じ操作を行った。3日間の運転後、反応器の採取管より反応液を分取し、重合転化率を測定したところ57質量%であった。また、水分量は1200ppmであった。回収した未反応単量体の b^* は0.79であった。

得られた（メタ）アクリル樹脂組成物のメルトフローレート、成形品の b^* 、フィルム成形性およびフィルム欠点評価の結果を表1に示す。

[0079] 比較例1

ベント部への窒素ガスの供給量を行わなかった以外は実施例1と同じ手法によって、ペレット状の本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物を得た。回収した未反応単量体の b^* は3であった。

得られた（メタ）アクリル樹脂組成物のメルトフローレート、成形品の b^* 、薄板成形品の透過率の結果を表1に示す。

[0080] 比較例2

加熱器における加温温度を280℃に変えた以外は実施例1と同じ手法によって、ペレット状の本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物を得た。回収した未反応単量体の b^* は3であった。

得られた（メタ）アクリル樹脂組成物のメルトフローレート、成形品の b^* 、薄板成形品の透過率の結果を表1に示す。

[0081] 比較例3

ベント部への窒素ガスの供給量を行わなかった以外は実施例4と同じ手法によって、ペレット状の本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物を得た。回収した未反応単量体の b^* は0.5であった。

得られた（メタ）アクリル樹脂組成物のメルトフローレート、成形品の b^* 、フィルム成形性およびフィルム欠点評価の結果を表 1 に示す。

[0082] [表1]

表 1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
反応液中の水分[ppm]	250	700	250	1200	250	250	1200
加熱器の温度[°C]	240	240	240	240	240	280	240
ベント部への窒素ガス供給量 [モル 対未反応単量体100モル]	0.06	0.03	0.06	0.06	0	0.06	0
メルトフローレート[g/10分]	10	10	2	2	10	10	2
成形品の b^*	2.7	3.3	2.7	3.3	7.3	5.0	7.5
薄板成形品の光透過率[%]	80	80	—	—	70	75	—
フィルム成形性	—	—	着色無し	着色無し	—	—	着色有り
フィルム欠点評価	—	—	◎	△	—	—	△

[0083] 表 1 に示すように、本発明の方法によれば、着色が殆んどない光透過率が高い成形品を高い生産効率で得ることができる（メタ）アクリル樹脂組成物を製造することができる。本発明に係る製造方法によって得られる（メタ）アクリル樹脂組成物は、成形性に優れ、着色が殆んどない薄肉且つ広面積の成形品を高い生産効率で提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル酸メチル 80～100 質量%およびアクリル酸アルキルエステル 20～0 質量%を含む単量体混合物を、槽型反応器に連続的に供給し、前記単量体混合物を重合転化率 40～70 質量%まで塊状重合して反応生成物を得る工程、
- 反応生成物を連続的に抜き出し、加熱器で 200～270℃に加熱し、次いでベント付押出装置を用いて未反応単量体を分離する工程、および
- 分離した未反応単量体を不活性ガス気流に同伴させて移送し、単量体混合物の原料として再利用する工程を含む、(メタ)アクリル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 分離した未反応単量体を気体状態で不活性ガス気流に同伴させる請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項3] 槽型反応器内の温度が 120～150℃であり、
- 加熱器における平均滞留時間が 2 分間以下である、請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項4] 分離した未反応単量体の b^* が $-0.5 \sim 1.5$ の範囲である請求項 1～3 のいずれかひとつに記載の製造方法。
- [請求項5] 槽型反応器内の反応液中の水分が 1000 ppm 以下である請求項 1～4 のいずれかひとつに記載の製造方法。
- [請求項6] 請求項 1～5 のいずれかひとつに記載の製造方法によって得られる(メタ)アクリル樹脂組成物。
- [請求項7] 成形温度 260℃で得られる成形品の厚さ 200 mm における b^* が 3.5 以下である請求項 6 に記載の(メタ)アクリル樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項 6 または 7 に記載の(メタ)アクリル樹脂組成物からなる、厚さ 1 mm 以下の導光板。