

明 細 書

発明の名称：

メタクリル酸メチル含有組成物及びメタクリル酸メチル重合体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル酸メチル含有組成物及びメタクリル酸メチル重合体の製造方法に関する。

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

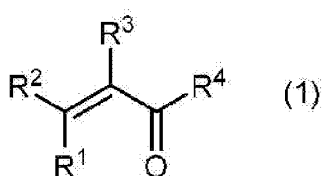
管中に品質が悪化したメタクリル酸メチルでは、メタクリル酸メチル濃度が減少し、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチルが生成していることを見出した。メタクリル酸メチル中にメタクリル酸メチル二量体が含まれると、重合により得られるメタクリル酸メチルポリマーの構造が変化し、物性に悪影響を与える可能性がある。またメタクリル酸メチル中にピルビン酸メチルが含まれると、重合により得られるメタクリル酸メチルポリマーの着色の原因となる。そしてメタクリル酸メチル含有組成物が、特定の構造式の α 、 β -不飽和カルボニル化合物を含むことで、保管中の品質安定性が向上し、メタクリル酸メチル二量体及びピルビン酸メチル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〔33〕である。

〔1〕：メタクリル酸メチルと、下記式（1）で表される α 、 β -不飽和カルボニル化合物（成分A1）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 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^4 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 $\text{R}^1 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^2 = \text{H}$ であり、

$R^3 = CH_3$ であり、且つ $R^4 = OCH_3$ である場合、すなわち式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボニル化合物がメタクリル酸メチルである場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。)

[2] : 前記成分A1の濃度をMA1 ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度をMB ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 $MB/MA1$ が0.1以上である、[1]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[3] : 前記成分A1の濃度をMA1 ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MA1が1~85000 $\mu\text{mol/L}$ である、[1]または[2]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[4] : 前記MA1が10~40000 $\mu\text{mol/L}$ である、[3]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[5] : 前記成分Bの濃度をMB ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MBが1~7000 $\mu\text{mol/L}$ 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10~5000 $\mu\text{mol/L}$ である、[5]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[7] : 前記成分A1の分子量が1000以下である、[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[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、N-オキシル系化合物、アミン系化合物、リン含有化合物、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[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、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4

ージメチル-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、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、N,N-ジフェニルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、トリフェニルホスファイト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[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]：上記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 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、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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^4 が炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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、炭素原子数1～5のアルキルチオ基である、[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]：前記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 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^4 が炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のアルコキシ基である、[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]：前記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 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^4 がメチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基又はイソペントキシ基である、[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]：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[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]：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[14]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

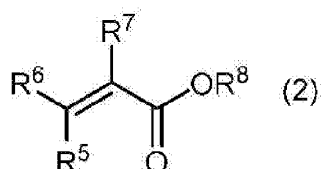
ル酸メチル含有組成物。

[16] : メタクリル酸メチルと、下記式(2)で表される α , β -不飽和カルボン酸エステル(成分A2)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%であり、

前記成分A2の濃度をMA2 ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MA2が1~40000 $\mu\text{mol/L}$ である、メタクリル酸メチル含有組成物。

[化2]



(上記式(2)中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^8 はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。また、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 $\text{R}^5 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^6 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^7 = \text{CH}_3$ であり、且つ $\text{R}^8 = \text{CH}_3$ である場合、すなわち式(2)で表される α , β -不飽和カルボニル化合物がメタクリル酸メチルである場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。)

[17] : 前記MA2が10~5000 $\mu\text{mol/L}$ である、[16]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[18] : 前記MA2が10~500 $\mu\text{mol/L}$ である、[16]または[17]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[19] : 前記成分A2の分子量が1000以下である、[16]から[18]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[20] : 上記式(2)中、 R^5 、 R^6 及び R^7 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、炭素原子数 2～5 のアルケニル基、炭素原子数 1～12 のアリール基、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^8 が炭素原子数 1～5 のアルキル基、炭素原子数 2～5 のアルケニル基、炭素原子数 1～12 のアリール基である、[16] から [19] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[21] : 前記式 (2) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 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^8 が炭素原子数 1～5 のアルキル基である、[16] から [20] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[22] : 前記式 (2) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 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^8 がメチル基、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、又はイソペンチル基である、[16] から [21] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[23] : 前記式 (2) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、 R^8 がメチル基である、[16] から [22] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[24] : メタクリル酸メチルの濃度が 99.8～99.99 質量%である、[16] から [23] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[25] : 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、[16] から [24] のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[26] メタクリル酸メチルと

アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、*cis*-クロトン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソペンチル、2-メチレ

ン-3-ブテン酸メチル、3,3-ジメチルアクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル、2-ペンテン酸メチル、けい皮酸メチル、3-メトキシアクリル酸メチル、フマル酸ジメチル、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、メタクリルアミド、アクリル酸、クロトン酸、cis-クロトン酸、3,3-ジメチルアクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-メチレン-3-ブテン酸及びtrans-3-ヘキセン-2-オンからなる群より選択される少なくとも一種の化合物（成分A3）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%であり、

前記成分A3の濃度をMA3 ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MA3が1～40000 $\mu\text{mol/L}$ であるメタクリル酸メチル含有組成物。

[27]：前記MA3が10～5000 $\mu\text{mol/L}$ である、[26]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[28]：前記MA3が10～500 $\mu\text{mol/L}$ である、[26]または[27]に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[29]：前記成分A3がアクリル酸メチル、クロトン酸メチル、アクリル酸、クロトン酸からなる群より選択される少なくとも一種である、[26]から[28]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[30]：メタクリル酸メチルの濃度が99.8～99.99質量%である、[26]から[29]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[31]：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、[26]から[30]のいずれかに記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[32]：[1]から[31]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。

[33]：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、メタクリル酸メチル 100 質量部に対して 0.01 質量%以上含む、[32]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

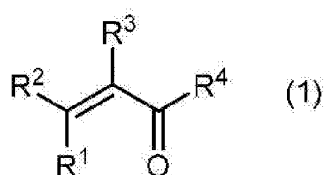
[0010] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

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、A以上B以下であることを意味する。

[0011] [メタクリル酸メチル含有組成物 1]

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第一の態様は、メタクリル酸メチルと、下記式(1)で表される α , β -不飽和カルボニル化合物(成分A1)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。

[化3]



[0012] 上記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^4 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリー

ルチオ基を表す。また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 $R^1=H$ であり、 $R^2=H$ であり、 $R^3=CH_3$ であり、且つ $R^4=OCH_3$ である場合、すなわち式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボニル化合物がメタクリル酸メチルである場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。

また、該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)や水を含有してもよい。以下各項目について詳細に説明する。

[0013] (成分A1)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第一の態様は、前記式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボニル化合物(成分A1)を含む。成分A1と、後述する成分Bが共存することにより、メタクリル酸メチル含有組成物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を抑制することができる。この理由としては、以下のように推定される。

[0014] メタクリル酸メチル二量体は、メタクリル酸メチルの保管中に発生するラジカルによって生成する。該ラジカルの例として、酸素分子が太陽光由来の紫外光を吸収して生成するヒドロキシラジカルが挙げられる。またヒドロキシラジカルは、メタクリル酸メチルの酸化によるピルビン酸メチル生成の原因にもなる。 α 、 β -不飽和カルボニル化合物は、共役二重結合を有するため紫外光を吸収し、その吸収波長は置換基の種類によって変化する。そして前記式(1)で表される構造を有する α 、 β -不飽和カルボニル化合物は、幅広い波長の紫外光を吸収することができる。よって、メタクリル酸メチル含有組成物が成分A1を含む場合、幅広い波長の紫外光が吸収され、ヒドロキシラジカルの生成が抑制される。更に後述する成分Bを含むことで、発生したヒドロキシラジカルをトラップすることができる。よって成分A1と成分Bが共存することで、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効率よく抑制できると考えられる。紫外光を吸収する各種有機化合物の中でも、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物は分子構造がメタクリル酸メチ

ルと類似しているため、該メタクリル酸メチル含有組成物を原料に用いてポリマーを製造した際、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物が不純物として含まれる悪影響を少なくすることができる。

- [0015] 成分A1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A1における単位質量あたりの共役二重結合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A1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 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。また前記式(1)中の R^4 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。
- [0017] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が前記条件を満たす場合、成分A1の π 共役系が維持されるため、幅広い波長の紫外光を吸収する性質を有し、本発明の効果を得ることができる。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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A1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。またこれらの置換基を有する場合、1分子の成分A1が吸収できる紫外光が十分な量となる。 R^1 、 R^2 及び R^3 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、 R^4 は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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、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 1 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。R⁴は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基であることがより好ましく、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基又はイソペントキシ基であることがさらに好ましい。R⁴が該構造である場合、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高めることができる。

[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。炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1 ～ 5 の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。炭素原子数 2 ～ 20 のアルケニル基が好ましく、炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基がより好ましく、炭素原子数 2 ～ 5 の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。また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] アリール基は、炭素原子数が 1 ～ 20 のアリール基が好ましく、炭素原子

数1～12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、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、フリル基、フラザニル基、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。

[0021] 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、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、イソペントキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

[0022] 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、トルイジノ基、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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] アミド基は、窒素原子上に置換基のないアミド基（ $-\text{CONH}_2$ ）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。

[0026] 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。

[0027] 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。

- [0028] 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。
- [0029] 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。
- [0030] アリールチオ基は、炭素原子数1~20のアリールチオ基が好ましく、炭素原子数3~10のアリールチオ基がより好ましく、炭素原子数6~10のアリールチオ基がさらに好ましい。アリールチオ基としては例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。
- [0031] R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 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としては、例えば2-シクロヘキシリデンプロピオン酸メチル、2-シクロペンチリデンプロピオ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1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、1-シクロペンテン-1-カルボン酸メチルなどが挙げられる。 R^3 と R^4 が連結して環を形成する化合物としては、例えば α -メチレン- δ -バレロラクトン、 α -メチレン- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。
- [0032] 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A1としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、cis-クロトン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソペンチル、2-メチレン-3-ブテン酸メチル、3,3-ジメチルアクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル、2-ペンテン酸メチル、けい皮酸メチル、3-メトキシアクリル酸メチル、フマル

酸ジメチル、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、
c i s -クロトン酸、3, 3 -ジメチルアクリル酸、2 -エチルアクリル酸、
2 -メチレン-3 -ブテン酸、t r a n s -3 -ヘキセン-2 -オン、イ
ソプロペニルメチルケトン、2 -シクロヘキシリデンプロピオン酸メチル、
2 -シクロペンチリデンプロピオン酸メチル、1 -シクロヘキセン-1 -カ
ルボン酸メチル、1 -シクロペンテン-1 -カルボン酸メチル、 α -メチレ
ン- δ -バレロラクトン、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン又はイソプロ
ペニルメチルケトン、が好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、
メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、c i s -クロトン酸メチル、メタ
クリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタ
クリル酸イソペンチル、2 -メチレン-3 -ブテン酸メチル、3, 3 -ジメチ
ルアクリル酸メチル、2 -エチルアクリル酸メチル、2 -ペンテン酸メチル
、けい皮酸メチル、3 -メトキシアクリル酸メチル、フマル酸ジメチル、1
-シクロヘキセン-1 -カルボン酸メチル、メタクリルアミド、アクリル酸
、メタクリル酸、クロトン酸、c i s -クロトン酸、3, 3 -ジメチルアク
リル酸、2 -エチルアクリル酸、2 -メチレン-3 -ブテン酸、t r a n s
-3 -ヘキセン-2 -オン又はイソプロペニルメチルケトンがより好ましく
、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、メタクリ
ル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリ
ル酸イソペンチル、3, 3 -ジメチルアクリル酸メチル、イソプロペニルメチ
ルケトンがさらに好ましい。

[0033] 本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第一の態様における成分 A
1 は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0034] (成分 B)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第一の態様は、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、メタクリル酸メチルの保管中に、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が進行することを抑制できる。また、成分Bはメタクリル酸メチルの保管中に発生する前述のヒドロキシラジカルをトラップすることができる。すなわち、メタクリル酸メチル含有組成物が成分A1に加えて成分Bを含有する場合、成分A1によりヒドロキシラジカルの生成を抑制し、成分Bにより生成したヒドロキシラジカルを除去することができるという、2つの異なる機構でヒドロキシラジカルの量を減少させることができる。よって、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を効率よく抑制することができると考えられる。

[0035] 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。

[0036] 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-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-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-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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

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。

[0040] 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-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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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-オキシ-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。

[0045] 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。

[0046] 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(ピフェニル) フォスファイト、ジステアリ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。

[0047] 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-オキシフェノチアジン、5-オキシフェノチアジン、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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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、成分Bとしては、フェノール系化合物、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、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、N,N-ジフェニルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、トリフェニルホスファイト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ことがより好ましい。

[0052] 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A1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A1を含む必要がある。なお成分A1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モル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A1と見なす。

[0053] (成分A1及び成分Bの濃度)

成分A1の濃度をMA1 ($\mu\text{mol/L}$)、成分Bの濃度をMB ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、ピルビン酸メチルの生成抑制の効率の観点から、MB/MA1は0.1以上であることが好ましい。またMB/MA1の上限は特に制限されないが、通常100以下である。

[0054] MA1は1~85000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。MA1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 1 が $85000 \mu\text{mol/L}$ 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 1 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 1 の上限は $40000 \mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $20000 \mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $15000 \mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0055] MBは $1 \sim 7000 \mu\text{mol/L}$ 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ビ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 $7000 \mu\text{mol/L}$ 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。またMBの上限は、 $5000 \mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $1000 \mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましい。

[0056] (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、第一の態様において、 $99 \sim 99.99$ 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、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。

[0057] (成分C)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第一の態様は、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、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 $55\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ が特に好ましい。

[0058]（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A1、成分B、成分C及び水を含むことは、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A1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A1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A1を含有すると判断することができる。成分A1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A1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A1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A1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、成分C及び水を含む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A1の濃度は、例えばメタクリル酸メチル含有組成物のG

C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A1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、任意の濃度既知の有機化合物についてメタクリル酸メチル含有組成物と同一条件でGC-FID測定を行い、下記式を用いて成分A1の濃度を算出することができる。

[数1]

$$\text{成分A1の濃度}(\mu\text{mol/L}) = \frac{N}{N_{A1}} \times \frac{S_{A1}}{S} \times M$$

ここで、Nは濃度既知の有機化合物が1分子中に含む炭素原子の個数、 N_{A1} は成分A1が1分子中に含む炭素原子の個数、 S_{A1} は成分A1のピーク面積、Sは濃度既知の有機化合物のピーク面積、Mは濃度既知の有機化合物の濃度($\mu\text{mol/L}$)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。

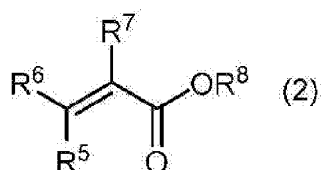
成分B及び成分Cの濃度も、上記の成分A1と同様の方法により算出することができる。

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。

[0059] [メタクリル酸メチル含有組成物2]

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第二の態様は、メタクリル酸メチルと、下記式(2)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステル(成分A2)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。また、成分A2の濃度をMA2($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MA2が1～40000 $\mu\text{mol/L}$ である。

[化4]



[0060] 上記式(2)中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^8 はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。また、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 $\text{R}^5 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^6 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^7 = \text{CH}_3$ であり、且つ $\text{R}^8 = \text{CH}_3$ である場合、すなわち式(2)で表される α 、 β -不飽和カルボニル化合物がメタクリル酸メチルである場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。

また、該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、前記成分B、前記成分Cや水を含んでもよい。以下各項目について詳細に説明する。

[0061] (成分A2)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第二の態様は、前記式(2)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステル(成分A2)を含む。メタクリル酸メチル含有組成物が成分A2を含有する場合、1分子の成分A2が吸収できる紫外光の量が多く、ヒドロキシラジカルの生成を十分に抑制できる。そのため、生成したヒドロキシラジカルをトラップする成分Bが存在しなくても、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ことができる。一方、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より抑制できる観点から、メタクリル酸メチル含有組成物が前記成分Bを含むことが好ましい。

[0062] 成分A2の分子量は1000以下であることが好ましい。分子量が100

0以下であることにより、単位質量あたりの共役二重結合の個数を増やすことができるため、少ない重量で本発明の効果を得ることができる。成分A2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。

[0063] 前記式(2)中のR⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。また前記式(2)中のR⁸は、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0064] R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸が前記条件を満たす場合、成分A2の π 共役系が維持されるため、幅広い波長の紫外光を吸収する性質を有し、本発明の効果を得ることができる。R⁵、R⁶及びR⁷は、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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A2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。またこれらの置換基を有する場合、1分子の成分A2が吸収できる紫外光が十分な量となる。R⁵、R⁶及びR⁷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、R⁸は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール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A2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。R⁸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、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、又はイソペンチル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。R⁸が該構造である場合、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高めることができる。

- [0065] 前記式(2)中のアルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基などの好ましい形態は、前記式(1)と同様である。
- [0066] R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。 R^5 と R^6 が連結して環を形成する化合物としては、例えば2-シクロヘキシリデンプロピオン酸メチル、2-シクロペンチリデンプロピオン酸メチルなどが挙げられる。 R^6 と R^7 が連結して環を形成する化合物としては、例えば1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、1-シクロペンテン-1-カルボン酸メチルなどが挙げられる。 R^7 と R^8 が連結して環を形成する化合物としては、例えば α -メチレン- δ -バレロラクトン、 α -メチレン- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。
- [0067] 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A2としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、cis-クロトン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソペンチル、2-メチレン-3-ブテン酸メチル、3,3-ジメチルアクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル、2-ペンテン酸メチル、けい皮酸メチル、3-メトキシアクリル酸メチル、フマル酸ジメチル、2-シクロヘキシリデンプロピオン酸メチル、2-シクロペンチリデンプロピオン酸メチル、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、1-シクロペンテン-1-カルボン酸メチル、 α -メチレン- δ -バレロラクトン又は α -メチレン- γ -ブチロラクトン、が好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、cis-クロトン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソペンチル、2-メチレン-3-ブテン酸メチル、3,3-ジメチルアクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル、2-ペンテン酸メチル、けい皮酸メチル、3-メトキシアクリル酸メチル、フマル酸ジメチル、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、が

より好ましく、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル又はクロトン酸メチルがさらに好ましい。

[0068] 本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第二の態様における成分A 2は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0069] (成分B)

メタクリル酸メチル含有組成物が成分Bを含む場合、成分Bの好ましい様態は、第一の態様と同様である。また成分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 2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A 2と見なす。すなわち、メタクリル酸メチル含有組成物が成分A 2及び成分Bを含む場合は、該化合物とは別の成分Bを含むことを意味する。なお成分A 2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モル濃度が最も高い化合物を成分A 2と見なし、それ以外の化合物を成分Bと見なす。

[0070] (成分A 2及び成分Bの濃度)

ピルビン酸メチルの生成抑制の効率の観点から、 $MB/MA 2$ は0.1以上であることが好ましい。また $MB/MA 2$ の上限は特に制限されないが、通常100以下である。

[0071] $MA 2$ は $1 \sim 40000 \mu m o l / L$ である。 $MA 2$ が $1 \mu m o l / L$ 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 $MA 2$ が $40000 \mu m o l / L$ 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。 $MA 2$ の下限は $10 \mu m o l / L$ 以上がより好ましく、 $50 \mu m o l / L$ 以上がさらに好ましい。また $MA 2$ の上限は $10000 \mu m o l / L$ 以下がより好ましく、 $5000 \mu m o l / L$ 以下がさらに好ましく、 $500 \mu m o l / L$ 以下が

最も好ましい。

[0072] MBの好ましい様態は、第一の様態と同様である。

[0073] (メタクリル酸メチルの濃度)

メタクリル酸メチルの濃度の好ましい様態は、第一の様態と同様である。

[0074] (成分C)

成分Cの好ましい様態は、第一の様態と同様である。

[0075] (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A2、成分B、成分C及び水を含有することを確認する方法、並びにメタクリル酸メチル、成分A2、成分B、成分C及び水の濃度の測定方法は、第一の様態と同様である。

[0076] [メタクリル酸メチル含有組成物3]

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第三の様態は、メタクリル酸メチルと、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、cis-クロトン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソペンチル、2-メチレン-3-ブテン酸メチル、3,3-ジメチルアクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル、2-ペンテン酸メチル、けい皮酸メチル、3-メトキシアクリル酸メチル、フマル酸ジメチル、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、メタクリルアミド、アクリル酸、クロトン酸、cis-クロトン酸、3,3-ジメチルアクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-メチレン-3-ブテン酸及びtrans-3-ヘキセン-2-オンからなる群より選択される少なくとも一種の化合物(成分A3)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である。また、成分A3の濃度をMA3($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MA3が1~40000 $\mu\text{mol/L}$ である。

また、該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、前記成分B、前記成分Cや水を含有し

てもよい。以下各項目について詳細に説明する。

[0077] (成分A3)

本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第三の態様は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、*c i s*-クロトン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソペンチル、2-メチレン-3-ブテン酸メチル、3,3-ジメチルアクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル、2-ペンテン酸メチル、けい皮酸メチル、3-メトキシアクリル酸メチル、フマル酸ジメチル、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、メタクリルアミド、アクリル酸、クロトン酸、*c i s*-クロトン酸、3,3-ジメチルアクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-メチレン-3-ブテン酸及び*t r a n s*-3-ヘキセン-2-オンからなる群より選択される少なくとも一種の化合物(成分A3)を含む。メタクリル酸メチル含有組成物が成分A3を含有する場合、1分子の成分A3が吸収できる紫外光の量が多く、ヒドロキシラジカルの生成を十分に抑制できる。そのため、生成したヒドロキシラジカルをトラップする成分Bが存在しなくても、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ことができる。一方、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より抑制できる観点から、メタクリル酸メチル含有組成物が前記成分Bを含むことが好ましい。

[0078] 成分A3の分子量は200以下であることが好ましい。分子量が200以下であることにより、単位質量あたりの共役二重結合の個数を増やすことができるため、少ない重量で本発明の効果を得ることができる。成分A3の分子量は150以下がより好ましく、130以下がさらに好ましく、110以下が特に好ましい。

[0079] 成分A3は、アクリル酸メチル、クロトン酸メチル、アクリル酸、クロトン酸からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0080] 本発明に係るメタクリル酸メチル含有組成物の第三の態様における成分A3は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0081] (成分B)

メタクリル酸メチル含有組成物が成分Bを含む場合、成分Bの好ましい様態は、第一の態様と同様である。また成分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A3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A3と見なす。すなわち、メタクリル酸メチル含有組成物が成分A3及び成分Bを含む場合は、該化合物とは別の成分Bを含むことを意味する。なお成分A3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モル濃度が最も高い化合物を成分A3と見なし、それ以外の化合物を成分Bと見なす。

[0082] (成分A3及び成分Bの濃度)

ピルビン酸メチルの生成抑制の効率の観点から、 $MB/MA3$ は0.1以上であることが好ましい。また $MB/MA3$ の上限は特に制限されないが、通常100以下である。

[0083] $MA3$ は $1 \sim 40000 \mu\text{mol/L}$ である。 $MA3$ 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 $MA2$ が $40000 \mu\text{mol/L}$ 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。 $MA3$ 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 $MA3$ の上限は $10000 \mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $5000 \mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $500 \mu\text{mol/L}$ 以下が最も好ましい。[0084] MB の好ましい様態は、第一の態様と同様である。

[0085] (メタクリル酸メチルの濃度)

メタクリル酸メチルの濃度の好ましい態様は、第一の態様と同様である。

[0086] (成分C)

成分Cの好ましい態様は、第一の態様と同様である。

[0087] (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 3、成分B、成分C及び水を含有することを確認する方法、並びにメタクリル酸メチル、成分A 3、成分B、成分C及び水の濃度の測定方法は、第一の態様と同様である。

[0088] [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 1、成分A 2、又は成分A 3（以下、これらを併せて「成分A」と総称する。）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、C 4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、C 4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。

[0089] [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。

[0090] [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。

[0091] <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。

[0092] (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；

[0093] 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。

[0094] 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。また成分 A がメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体である場合、成分 A をメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体として用いてもよく、成分 A とは別にメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体を用いても良い。

[0095] 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の下限は、メタクリル酸メチル 100 質量部に対して 0.01 質量部以上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 100 質量部に対して 50 質量部以下であることが好ましく、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。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体の含有量の下限は、メタクリル酸メチル 100 質量部に対して 0.1 質量部以上であることがより好ましく、1 質量部以上であることがさらに好ましい。

[0096] (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。

[0097] 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シド、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*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシ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；

[0098] 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。

[0099] <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。

[0100] 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。

注型重合法は、周辺を軟質樹脂チューブ等のガasket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asketを配置して、板状体とガasket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asketとにより密封空間を形成させたものが挙げられる。

[0101] 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

[0102] 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）

[0103] [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

パージ流量：3.0mL/分

カラム流量：0.97mL/分

[0104] [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）を用いて行った。

[0105]（実施例1）

成分Aとしてアクリル酸メチルを用い、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度240ppm）10.0701gに成分A 0.0186g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）20.0348gにA-1液0.1072g及びB-1液0.1062g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。なお、該メタクリル酸メチル含有組成物における成分Aの濃度をMA（ $\mu\text{mol/L}$ ）とする。

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。

[0106]（実施例2～9）

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。

[0107] (実施例 10～15)

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 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 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。

[0108] (実施例 16～22)

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 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。

[0109] (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。

[0110] (実施例 2 4)

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 としてアクリル酸メチルを用い、試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度 240 ppm）20.0166 g に成分 A 0.0205 g 及び B-1 液 0.1086 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。

[0111] (実施例 2 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 2 4 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。

[0112] (実施例 2 6)

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。

[0113] (実施例 2 7 ~ 2 8)

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。

[0114] (実施例 2 9)

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）20.0196 g に A-1 液 0.1048 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。

[0115] (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240ppm）40.0273gにB-1液0.2213g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。

[0116] (比較例2)

試薬のメタクリル酸メチル（水分濃度240ppm）40.0000g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。

[0117] (比較例3)

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240ppm）9.9913gに成分C0.0205g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240ppm）40.0218gにB-1液0.2151g及びC-1液0.2069g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。

[0118] (比較例4)

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。

次いで、試薬のメタクリル酸メチル及びA-1液の量を表2に示す通り変更した以外は、実施例29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。

[0119] (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24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。

[0120] (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）20.0064gにA-1液0.1106g、B-1液0.0993g及び純水0.2

937 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。

[0121]

[表1]

表1	A-1液				B-1液				C-1液			
	試薬の MMA 添加量 [g]	成分A			試薬の MMA 添加量 [g]	成分B			試薬の MMA 添加量 [g]	成分C		
		化合物名	添加量 [g]	濃度 [ppm]		化合物名	添加量 [g]	濃度 [ppm]		化合物名	添加量 [g]	濃度 [ppm]
実施例1	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	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	10.0335	メタクリル酸エチル	0.0197	1960	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	10.0155	クロトン酸メチル	0.0207	2063	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	10.0123	メタクリル酸イソブチル	0.0198	1974	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	10.0213	メタクリル酸ブチル	0.0213	2121	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	10.0078	メタクリル酸ドデシル	0.0205	2044	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	10.0197	イソブチル酸メチル	0.0243	2419	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例8	10.0124	3,3-ジメチルアクリル酸メチル	0.0201	2003	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例9	10.0058	メタクリル酸イソペンチル	0.0217	2164	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例10	10.0056	メタクリル酸	0.0210	2094	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	10.0040	β-イリジン酸メチル	0.0220	2194	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	10.0169	3-メトキシアクリル酸メチル	0.0219	2182	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	10.0128	アクリル酸シメチル	0.0223	2222	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	10.1271	1-シクロヘキセン-1-カルボキシ酸メチル	0.0246	2423	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例15	10.0162	メタクリルアミド	0.0204	2033	40.008	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0828	2065	—	—	—	—
実施例16	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.0051	4-メトキシフェニール	0.0191	1905	—	—	—	—
実施例17	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.0238	ヒドロキノン	0.0233	2319	—	—	—	—
実施例18	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.0204	フェニチアジン	0.0238	2370	—	—	—	—
実施例19	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.0021	4-ヒドロキシ-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20	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.1244	N,N-ジフェニルアミン	0.0222	2188	—	—	—	—
実施例21	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.0077	N-ニトロジフェニルアミン	0.0208	2074	—	—	—	—
実施例22	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.0061	トリフェニルボスファイト	0.0223	2224	—	—	—	—
実施例23	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	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	—	—	—	—	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例25	—	—	—	—	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—
実施例26	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	—	—	—	—
実施例27	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—
実施例28	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—
実施例29	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	—	—	—	—	—	—	—	—
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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	—	—	—	10.0026	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0228	2274	9.9913	シアセチル	0.0205	2048
比較例4	10.0197	イソブチル酸メチル	0.0243	2419	—	—	—	—	—	—	—	—
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	10.0701	アクリル酸メチル	0.0186	1844	40.0221	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール	0.0829	2067	—	—	—	—

[0122]

[表2]

表2	添加量 [g]					MMA含有組成物										MMA 二量体 生成量 [ppm]	ヒルピン酸 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	MMA 濃度 [%]	成分A		成分B		成分C		MB/MA			
								化合物名	濃度MA [μmol/L]	化合物名	濃度MB [μmol/L]	化合物名	濃度 [μmol/L]				
実施例1	20.0348	0.1072	0.1062	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	107	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	63	—	—	0.590	20	2	
実施例2	20.0034	0.1009	0.0950	—	—	—	99.97	メタクリル酸メチル	81	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	57	—	—	0.700	21	0	
実施例3	20.0017	0.1050	0.1031	—	—	—	99.97	クロトン酸メチル	101	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	61	—	—	0.608	20	2	
実施例4	20.0115	0.1009	0.1037	—	—	—	99.97	メタクリル酸nブチル	65	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	62	—	—	0.945	15	2	
実施例5	20.0393	0.1021	0.1015	—	—	—	99.97	メタクリル酸プロピル	71	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	60	—	—	0.850	16	0	
実施例6	20.0301	0.1050	0.1050	—	—	—	99.97	メタクリル酸ブチル	78	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	62	—	—	0.800	22	3	
実施例7	20.0049	0.1058	0.1001	—	—	—	99.97	イソプロピルメチルケトン	142	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	60	—	—	0.420	22	4	
実施例8	20.0514	0.1023	0.1014	—	—	—	99.97	3,3-ジメチルアクリル酸メチル	84	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	60	—	—	0.720	14	5	
実施例9	20.0118	0.1031	0.1077	—	—	—	99.97	メタクリル酸nヘキシル	67	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	64	—	—	0.962	17	1	
実施例10	10.0100	0.0533	0.0520	—	—	—	99.97	メタクリル酸	121	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	56	—	—	0.465	19	7	
実施例11	10.0027	0.0533	0.0514	—	—	—	99.97	イソブチル酸メチル	67	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	56	—	—	0.826	21	8	
実施例12	10.0003	0.0509	0.0529	—	—	—	99.97	3-メトキシアクリル酸メチル	89	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	57	—	—	0.641	18	8	
実施例13	10.0041	0.0541	0.0539	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	78	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	58	—	—	0.749	22	11	
実施例14	10.0403	0.0520	0.0559	—	—	—	99.97	1-シクロヘキセン-1-カルボキシ酸メチル	84	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	60	—	—	0.720	23	8	
実施例15	10.0035	0.0511	0.0533	—	—	—	99.97	メタクリルアミド	114	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	58	—	—	0.506	27	3	
実施例16	20.0077	0.1034	0.1051	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	103	4-メトキシフェノール	75	—	—	0.728	20	0	
実施例17	20.0083	0.1040	0.1043	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	104	ヒドロキノン	103	—	—	0.986	22	1	
実施例18	20.0075	0.1040	0.1009	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	104	フェニチアジン	56	—	—	0.539	23	1	
実施例19	10.0175	0.0506	0.0526	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	101	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	—	—	0.568	1	7	
実施例20	10.0009	0.0527	0.0510	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	105	N,N-ジエチルアミン	62	—	—	0.584	7	0	
実施例21	10.0182	0.0526	0.0511	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	105	N-ニトロジエチルアミン	50	—	—	0.475	1	0	
実施例22	10.0052	0.0537	0.0508	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	107	トリフェニルメチルエーテル	34	—	—	0.317	0	19	
実施例23	19.0124	1.0068	0.1072	—	—	—	99.97	アクリル酸メチル	1011	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	64	—	—	0.063	25	4	
実施例24	20.0166	—	0.1086	—	0.0205	—	99.87	アクリル酸メチル	11158	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	65	—	—	0.006	20	4	
実施例25	10.0251	—	0.0616	—	0.0744	—	99.24	アクリル酸メチル	80288	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	66	—	—	0.001	23	4	
実施例26	19.0025	0.1013	1.0023	—	—	—	99.96	アクリル酸メチル	102	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	600	—	—	5.894	21	0	
実施例27	7.5077	0.0554	2.5301	—	—	—	99.92	アクリル酸メチル	111	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	2744	—	—	24.726	24	2	
実施例28	3.9990	0.0538	6.0154	—	—	—	99.85	アクリル酸メチル	108	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	6539	—	—	60.536	20	0	
実施例29	20.0196	0.1048	—	—	—	—	99.98	アクリル酸メチル	105	—	—	—	—	—	21	2	
比較例1	40.0273	—	0.2213	—	—	—	99.97	—	—	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	66	—	—	—	29	2	
比較例2	40.0000	—	—	—	—	—	99.98	—	—	—	—	—	—	—	0	25	
比較例3	40.0218	—	0.2151	0.2069	—	—	99.97	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	64	ジメチル	115	—	—	—	0	1056	
比較例4	40.0115	0.2027	—	—	—	—	99.97	イソプロピルメチルケトン	137	—	—	—	—	—	17	15	
比較例5	20.0295	—	0.1143	—	0.3109	—	98.46	アクリル酸メチル	166666	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	61	—	—	0.0004	35	2	
比較例6	20.0064	0.1106	0.0993	—	—	0.2937	98.54	アクリル酸メチル	109	2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール	53	—	—	0.486	30	4	

[0123] 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を含有する実施例1～28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。また、成分A2及び成分A3に該当する成分を規定の濃度含有する実施例29は、成分Bを含有していなくても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

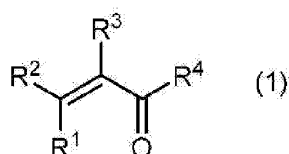
[0124] 本発明によれば、アクリル樹脂の原料等に用いることができるメタクリル酸メチル含有組成物を長期間安定に保管することができ、工業的に有用である。

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 、 β -不飽和カルボニル化合物(成分A1)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 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^4 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。また、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 $\text{R}^1=\text{H}$ であり、 $\text{R}^2=\text{H}$ であり、 $\text{R}^3=\text{CH}_3$ であり、且つ $\text{R}^4=\text{OCH}_3$ である場合、すなわち式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボニル化合物がメタクリル酸メチルである場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。)

[請求項2] 前記成分A1の濃度を MA1 ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度を MB ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 MB/MA1 が0.1以上である、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] 前記成分A1の濃度を MA1 ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 MA1 が1～85000 $\mu\text{mol/L}$ 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4] 前記MA1が10～40000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項3に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項5] 前記成分Bの濃度をMB ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MBが1～7000 $\mu\text{mol/L}$ 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6] 前記MBが10～5000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項5に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項7] 前記成分A1の分子量が1000以下である、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8] 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、N-オキシル系化合物、アミン系化合物、リン含有化合物、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、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、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、N,N-ジフェニルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、トリフェニルホスファイト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に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。
- [請求項11] 上記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 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、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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^4 が炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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、炭素原子数1～5のアルキルチオ基である、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12] 前記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基であり、 R^4 が炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数1～5のアルコキシ基である、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13] 前記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 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^4 がメチル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基又はイソペントキシ基である、請求項1に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

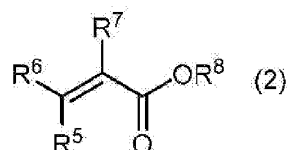
[請求項14] メタクリル酸メチルの濃度が99.8～99.99質量%である、請求項1に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項15] 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に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項16] メタクリル酸メチルと、下記式(2)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステル(成分A2)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%であり、
前記成分A2の濃度をMA2 ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、MA2が1～40000 $\mu\text{mol/L}$ であるメタクリル酸メチル含有組成物。
。

[化2]



(上記式(2)中、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^8 はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。また、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 $\text{R}^5 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^6 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^7 = \text{CH}_3$ であり、且つ $\text{R}^8 = \text{CH}_3$ である場合、すなわち式(2)で表される α 、 β -不飽和カルボニル化合物がメタクリル酸メチルである場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。)

[請求項17] 前記MA2が10～5000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項16に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項18] 前記MA2が10～500 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項16に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項19] 前記成分A2の分子量が1000以下である、請求項16に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項20] 上記式(2)中、 R^5 、 R^6 及び R^7 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、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基、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^8 が炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子数1～12のアリール基である、請求項16に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項21] 上記式(2)中、 R^5 、 R^6 及び R^7 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^8 が炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である、請求項 16 に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項22] 前記式 (2) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 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^8 がメチル基、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、又はイソペンチル基である、請求項 16 に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項23] 前記式 (2) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、 R^8 がメチル基である、請求項 16 に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項24] 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 16 に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項25] 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 16 に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項26] メタクリル酸メチルと、
アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸メチル、*cis*-クロトン酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソペンチル、2-メチレン-3-ブテン酸メチル、3,3-ジメチルアクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル、2-ペンテン酸メチル、けい皮酸メチル、3-メトキシアクリル酸メチル、フマル酸ジメチル、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸メチル、メタクリルアミド、アクリル酸、クロトン酸、*cis*-クロトン酸、3,3-ジメチルアクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-メチレン-3-ブテン酸及び *trans*-3-ヘキセン-2-オンからなる群より選択される少なくとも一種の化合物 (成分 A3) 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%であり、

前記成分A3の濃度をMA3 ($\mu\text{mol/L}$) としたとき、MA3が1～40000 $\mu\text{mol/L}$ であるメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項27] 前記MA3が10～5000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項26に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項28] 前記MA3が10～500 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項26に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項29] 前記成分A3がアクリル酸メチル、クロトン酸メチル、アクリル酸、クロトン酸からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項26に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項30] 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26に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項31] 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26に記載のメタクリル酸メチル含有組成物。

[請求項32] 請求項1から31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33] 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、メタクリル酸メチル100質量部に対して0.01質量部以上含む、請求項32に記載のメタクリル酸メチル重合体の製造方法。