

明 細 書

発明の名称：

メタクリル酸含有組成物、メタクリル酸エステルの製造方法、重合性組成物及びメタクリル酸重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル酸含有組成物、メタクリル酸エステルの製造方法、重合性組成物及びメタクリル酸重合体の製造方法に関する。

本願は、2022年10月28日に日本国特許庁に出願された、特願2022-172927号、特願2022-172928号、特願2022-173123号、特願2022-173124号、特願2022-173222号及び特願2022-173223号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] メタクリル酸（以下「M A A」とも記す。）は、工業的に重要なメタクリル酸エステル、及び様々な用途、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等の特性を生かして、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、光拡散板等に使用されている。またメタクリル酸と他のモノマーとのコポリマーは、塗料、接着剤、繊維処理剤、樹脂改質剤、ゴム改質剤、皮革処理剤、紙加工剤、潤滑油添加剤、セメント混和剤、コンクリート混和剤、ラテックス、感光性樹脂、イオン交換樹脂、水処理ポリマー等に使用されている。メタクリル酸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（A C H）法の副生成物や、C 4 直接酸化法の間体として製造される（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に含まれる未反応原料や副生成物等を除去するために蒸留や晶析等の精製を行って、目的の用途に適した品質のメタクリ

ル酸を得る。

- [0003] メタクリル酸は重合しやすい性質を有するため、メタクリル酸の製造や、製造したメタクリル酸を保管する際には重合禁止剤を添加してメタクリル酸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）が特に好ましいと記載されている。特許文献2には、メタクリル酸含有物に重合禁止剤としてフェノチアジン及びハイドロキノンを添加することが記載されている。特許文献3には、重合禁止剤である4-メトキシフェノールの存在下でメタクリル酸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：特開2001-072639号公報
特許文献3：特開2008-101013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、メタクリル酸は保管中に品質が悪化することがある。そこで本発明は、保管中の品質安定性が高いメタクリル酸含有組成物を提供する。

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、メタクリル酸含有組成物が特定の構造の化合物を含有することで、保管中の品質安定性が向上すること、また、重合禁止剤の分解が抑制されることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 本発明の一態様によれば、下記のメタクリル酸含有組成物が提供される。
メタクリル酸と、

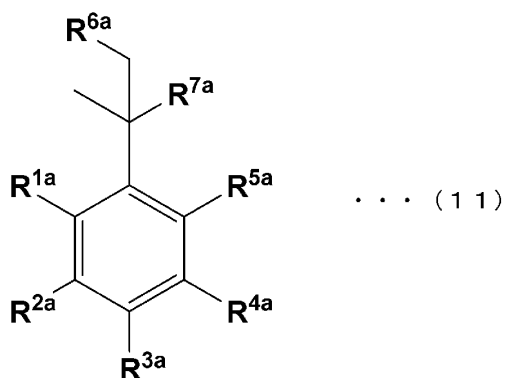
下記式（１１）で表される化合物である成分Ａ１、下記式（２１）で表される化合物である成分Ａ２１、下記式（３１）で表される化合物である成分Ａ３、下記式（４１）で表される化合物である成分Ａ４、下記式（５１）で表される化合物である成分Ａ５及び下記式（６１）で表される化合物である成分Ａ６からなる群から選ばれる少なくとも１種と、

を含有し、

さらに、重合禁止剤である成分Ｂを必要に応じて任意で含有し、

メタクリル酸の濃度が、９８．００～９９．９９質量％である、メタクリル酸含有組成物。

[0009] [化１]



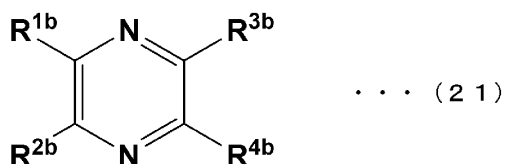
[0010] 式(11)中、

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} のうち2つ以上は、水素原子以外の基であり、

R^{7a} は水素原子、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。

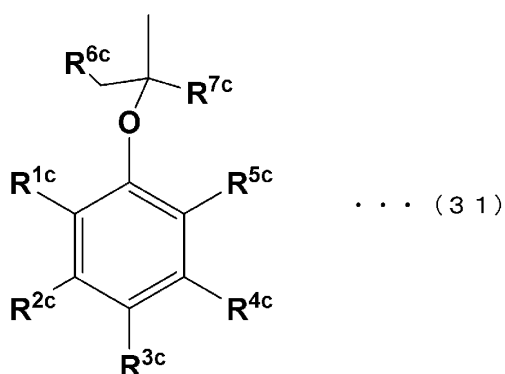
[0011] [化2]



[0012] 式(21)中、

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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。

[0013] [化3]



[0014] 式(31)中、

R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} は、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。

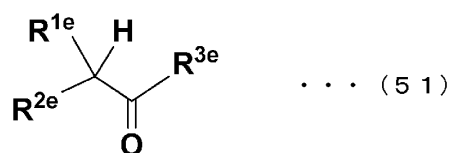
[0015] [化4]



[0016] 式 (41) 中、

R^d は炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 のアルケニル基又は炭素原子数 1 ～ 12 のアリール基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

[0017] [化5]



[0018] 式 (51) 中、

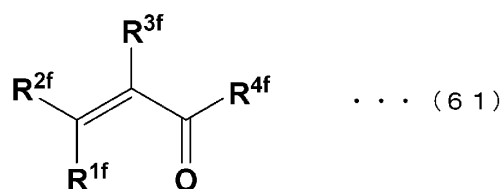
R^{1e} 及び R^{2e} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

R^{3e} は、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

R^{1e} と R^{2e} 、 R^{2e} と R^{3e} 、 R^{3e} と R^{1e} 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^{1e} と R^{2e} の炭素原子数の合計は 2 以上である。

[0019] [化6]



[0020] 式(61)中、

R^{1f} 、 R^{2f} 及び R^{3f} 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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

R^{4f} 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。

ただし、 $R^{1f}=H$ であり、 $R^{2f}=H$ であり、 $R^{3f}=CH_3$ であり、且つ $R^{4f}=OH$ である場合、すなわち、前記成分A6がメタクリル酸である場合を除く。また、 R^{1f} 、 R^{2f} 及び R^{3f} の炭素原子数の合計は1以上である。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。

[0021] 本発明のさらに他の態様によれば、前記メタクリル酸含有組成物のメタクリル酸をエステル化することを含む、メタクリル酸エステルの製造方法が提供される。

[0022] 本発明のさらに他の態様によれば、前記メタクリル酸含有組成物を含有する、重合性組成物が提供される。

[0023] 本発明のさらに他の態様によれば、前記重合性組成物を重合することを含む、メタクリル酸重合体の製造方法が提供される。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、保管中の重合禁止剤の分解が抑制された、品質安定性の高いメタクリル酸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

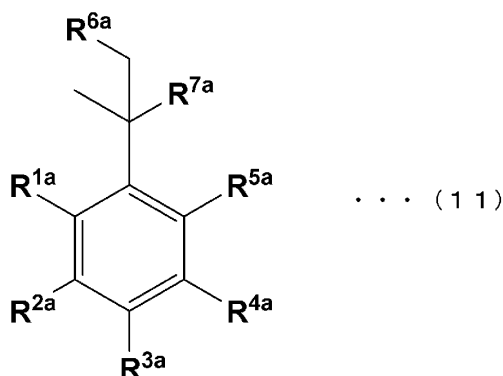
[0025] 以下、いくつかの実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

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包含する範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。本明細書に開示の数値範囲の下限値及び上限値を任意に組み合わせて新たな数値範囲とすることができる。

[0026] [第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物]

第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸と、下記式(11)で表される化合物である成分A1と、重合禁止剤である成分Bと、を含有する。メタクリル酸の濃度は、98.00～99.99質量%である。

[0027] [化7]



[0028] 式(11)中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} のうち2つ以上は、水素原子以外の基である。 R^{7a} は水素原子、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、該メタクリル酸含有組成物はメタクリル酸の濃度が98.00～99.99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。

[0029] (メタクリル酸)

第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸を含有する。メタクリル酸は、例えばアセトンシアノヒドリン(ACH)法の副生成物や、C4直接酸化法の間体として製造することができる。メタクリル酸含有組成物に含まれるメタクリル酸は、C4直接酸化法により製造されたものであることが好ましく、バイオマス由来のイソブタノールを出発原料としてC

4 直接酸化法により製造されたものであることがより好ましい。

[0030] (成分 A 1)

第 1 の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、前記式 (11) で表される化合物である成分 A 1 を含有する。成分 A 1 と、後述する成分 B が共存することにより、メタクリル酸含有組成物保管中の重合禁止剤の分解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。

[0031] メタクリル酸は保管中に発生するラジカルにより重合することが知られており、重合を防止するために重合禁止剤 (成分 B) が添加される。成分 B はメタクリル酸の保管中に生成するラジカルをトラップすることで重合防止機能を有するが、重合禁止剤がラジカルをトラップする際に別の化合物へと分解してしまうため、保管中にメタクリル酸含有組成物中の成分 B の濃度は徐々に減少し、重合防止機能が徐々に低下してしまう。さらに成分 B がラジカルをトラップして生成した不要な分解物が徐々に増加する。メタクリル酸の保管中に生成する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。成分 A 1 は、ベンゼン環を有する π 共役系化合物であるため紫外光を吸収し、その吸収波長や吸収強度は置換基の種類によって変化する。成分 A 1 は、適切な嵩高さ、かつ適切な電子供与性を有するアルキル基がベンゼン環に結合しているため、幅広い波長の紫外光を吸収することができる。よって、メタクリル酸含有組成物が成分 A 1 を含有する場合、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。よって、成分 B がトラップする必要のあるラジカルが減少するため、成分 B の濃度減少、及び分解物の生成を抑制することができる。

[0032] 成分 A 1 の分子量は 2000 以下であることが好ましい。分子量が 2000 以下であることにより、成分 A 1 における単位質量あたりのベンゼン環の個数を増やすことができるため、少ない質量で本発明の効果を得ることができる。成分 A 1 の分子量は 1600 以下がより好ましく、1200 以下がさらに好ましく、800 以下が特に好ましい。

[0033] 前記式(11)中の R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。また前記式(11)中の R^{7a} は水素原子、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し、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} のうち2つ以上は、水素原子以外の基である。 R^{7a} は水素原子、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^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 及び R^{7a} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0034] 前記式(11)において、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 及び R^{7a} の立体障害が大きいとベンゼン環にゆがみが生じ、 π 共役系が維持されなくなるが、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 及び R^{7a} が前記条件を満たす場合、適切な大きさの嵩高さであり、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。紫外光の吸光度を上昇させてヒドロキシラジカルの生成を抑制する観点から、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} 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、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基、炭素原子数0～6のアミノ基又は炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基であることが好ましく、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基又は炭素原子数1～6のアルコキシカルボニ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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、ヒドロキシ基又はメトキシ基であることがさらに好ましく、水素原子、ヒドロキシ基又はメトキシ基であることが特に好ましい。また紫外光の吸光度を上昇させてヒドロキシラジカルの生成を抑制する観点から、 R^{7a} は水素原子、炭素原子数2～5のアルケニル基、炭素原子

数6～12のアリール基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基、炭素原子数0～6のアミノ基又は炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基であることが好ましく、水素原子、カルボキシ基又は炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、水素原子、カルボキシ基、又はメトキシカルボニル基であることがさらに好ましい。

[0035] 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等が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基が好ましい。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、シクロオクチル基等が挙げられる。

[0036] 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-ヘキセニル基等が挙げられる。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等が挙げられる。

[0037] 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、硫黄等を含有する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、プリニル基等が挙げられる。

[0038] 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、フェノキシ基等が挙げられる。

[0039] アミノ基は、窒素原子上に置換基のないアミノ基 ($-NH_2$) (炭素原子数0) と、窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が炭素原子で置換されたアミノ基を含む。窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が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、1～6がさらに好ましい。アミノ基としては例えば、置換基のないアミノ基 ($-NH_2$)、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-フェニルアミノ基等が挙げられる。

[0040] 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、炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基が好ましい。

- [0041] 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、ベンゾイル基等が挙げられる。
- [0042] 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又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*-フェニルアミド基等が挙げられる。
- [0043] 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あり、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等が挙げられる。
- [0044] 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等が挙げられる。
- [0045] 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)エチル基等が挙げられる。

[0046] 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等が挙げられる。

[0047] 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、トリルチオ基等が挙げられる。

[0048] 上記の条件を満たす化合物の中でも、メタクリル酸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、2-フェニルイソ酪酸メチル、2-フェニルイソ酪酸、2-イソプロピルヒドロキノン、2-イソプロピル-4-メトキシフェノール、2-メチル-2-フェニルプロピオンアミド、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸、2-(2-メトキシ-5-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸、2-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-(2-メトキシ-5-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸メチル、又は2-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸メチルが好ましく、2-フェニルイソ酪酸メチル、2-フェニルイソ酪酸、2-イソプロピルヒドロキノン、2-イソプロピル-4-メトキシフェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸、2-(2-メトキシ-5-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオン酸がより好ましく、2-フェニルイソ酪酸メチル、2-フェニルイソ酪酸、2-イソプロピルヒドロキノン、2-イソプロピル-4-メトキシフェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-2-

メチルプロピオン酸がさらに好ましく、2-フェニルイソ酪酸メチル、2-フェニルイソ酪酸、2-イソプロピルヒドロキノン、2-イソプロピル-4-メトキシフェノールが特に好ましい。

[0049] 成分A1は一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0050] (成分B)

第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、重合禁止剤である成分Bを含有する。重合禁止剤とは、メタクリル酸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を含有することにより、メタクリル酸の保管中に、ラジカル重合機構によるメタクリル酸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、成分Bの減少、及び分解物の生成を効率よく抑制できると考えられる。

[0051] 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、トコフェロール等が挙げられる。

[0052] 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

ー 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

- [0057] 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。
- [0058] 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。
- [0059] 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。
- [0060] N-オキシル系化合物である重合禁止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、ピペリジン-1-オキシル、4-(ジメチルアミノ)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-エタノールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、3-アミノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4, 4', 4' '-トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル)ホスファイト、3-オキソ-2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-N-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペ

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

[0061] 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。

[0062] 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'-ジイルビステトラキス-2, 4-ビス (1, 1-ジメチルエチル) フェニル] エステル、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト、トリス (ビフェニル) フォスファイト、ジステア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。

[0063] 硫黄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば硫化ジフェニル、フェノチアジン、3-オキソフェノチアジン、5-オキソフェノチアジン、フェノチアジン二量体、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ジメルカプトベンゼン、2-メルカプトフェノール、4-メルカプトフェノール、2- (メチルチオ) フェノール、3, 7-ビス (ジメチルアミノ) フェノチアジニウムクロリド、硫黄 (単体) 等が挙げられる。

[0064] 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。

- [0065] 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。
- [0066] 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、ブチル基のいずれかであり、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。
- [0067] 上記の中でも、メタクリル酸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、例えばヒドロキノン、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好ましい。成分Bはフェノール系化合物であることがより好ましく、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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。成分Bは、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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さらに好ましい。成分Bは、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール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特に好ましい。

[0068] 成分Bは一種類であっても二種類以上であってもよい。成分Bが2種類以上含まれている場合、合算量を成分Bの含有量とする。

メタクリル酸含有組成物が、成分A1と成分Bの両方に該当する化合物を含有している場合、該化合物は成分Bと見なす。すなわち、メタクリル酸含有組成物は、該化合物とは別の成分A1を含有する必要がある。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、メタクリル酸含有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。

[0069] (成分A1及び成分Bの濃度)

成分A1の濃度を M_{A1} ($\mu\text{mol/L}$)、成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、重合禁止剤の消費抑制の効率の観点から、 M_B/M_{A1} は0.0005～100であることが好ましく、0.001～85であることがより好ましく、0.005～70であることがさらに好ましく、0.005～60であることが特に好ましい。

[0070] M_{A1} は1～50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_{A1} が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の消費を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_{A1} が50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_{A1} の下限は10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、30 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、50 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、70 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましい。 M_{A1} の上限は45000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、40000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、35000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましく、30000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が殊更好ましい。

[0071] M_B は1～50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_B が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の消費を抑制する効果を十分に得

ることができる。また M_B が $5000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_B の下限は、 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、 $100\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、 $1000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましく、 $2000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更好ましい。 M_B の上限は、 $4000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $3000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $2500\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0072] (メタクリル酸の濃度)

第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸の濃度は、 $98.00\sim 99.99$ 質量%である。メタクリル酸の濃度が 98.00 質量%以上であることにより、第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。メタクリル酸の濃度の下限は 98.50% 以上がより好ましく、 99.00% 以上がさらに好ましく、 99.50% 以上が特に好ましく、 99.80 質量%以上が最も好ましい。

[0073] (成分C)

第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸の濃度が $98.00\sim 99.99$ 質量%を満たす限り、その他の化合物である成分Cをさらに含有してもよい。成分Cとしては、メタクリル酸の製造の過程で生成した不純物等が挙げられる。例えば、メタクリル酸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、 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0074] (メタクリル酸含有組成物の分析)

メタクリル酸含有組成物が成分A1、成分B、成分C及び水を含有することは、例えばGC-MS測定により確認することができる。メタクリル酸含有組成物の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のピークであると判断することができる。すなわち、該メタクリル酸含有組成物が成分A1を含有している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及び水を含有することも同様の方法により確認することができる。

また、メタクリル酸の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物の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含有組成物のGC測定を行い、内部標準法を用いて定量することができる。成分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。

[0075] [数1]

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

[0076] ここで、Nは濃度既知の有機化合物が1分子中に有する炭素原子の個数、 N_{A1} は成分A1が1分子中に有する炭素原子の個数、 S_{A1} は成分A1のピーク

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。

[0077] 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ischer法により確認できる。

[0078] [メタクリル酸含有組成物の製造方法]

第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物の製造方法としては、メタクリル酸に成分A1及び成分Bを添加する方法が挙げられる。メタクリル酸は市販品を用いてもよく、アセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C4直接酸化法等公知の方法で製造したメタクリル酸を用いてもよい。成分A1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。メタクリル酸として成分Bが含まれた市販品を使用する場合、市販品に含まれる成分Bを本願発明の成分Bとして用いてもよく、追加で成分Bを添加しても構わない。メタクリル酸をアセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C4直接酸化法等公知の方法で製造したものをを用いる場合、成分A1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、メタクリル酸含有組成物を製造しても構わない。また、メタクリル酸製造プロセスで成分A1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A1又は成分Bの一部を残すことでメタクリル酸含有組成物を製造してもよい。

[0079] [保管安定性、熱安定性の評価方法]

第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物は保管中の品質安定性が高い。メタクリル酸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含有組成物を長期間保管して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を短時間加熱して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を25℃で21日間保管した際の重合禁止剤の減少量により、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性を評価した。

[0080] [第1の態様に係るメタクリル酸エステルの製造方法]

第1の態様に係るメタクリル酸エステルの製造方法は、第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸をエステル化する工程を含む。

メタクリル酸含有組成物と反応させるアルコールは特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

エステル化反応中の圧力、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合等は特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0081] [第1の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法]

第1の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法は、第1の態様に係るメタクリル酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合する工程を含む。

[0082] 重合性組成物は、必要に応じて、メタクリル酸と共重合可能な単量体、及びその他の添加剤をさらに含有してもよい。

[0083] メタクリル酸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。

メタクリル酸メチル、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*ーブチル、アクリル酸 *t e r t*ーブチル、又はアクリル酸 2ーエチルヘキシル等のアクリル酸エステル；

アクリル酸、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ーフェニルマレイミド、又はNー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ーヒドロキシエチル、メタクリル酸 2ーヒドロキシエチル、又はメタクリル酸 2ー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 ー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ープロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3ーブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、又は1，6ー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種の多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。

[0084] 上記の中でも、メタクリル酸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。メタクリル酸と共重合可能な単量体は、メタクリル酸エステルであることがより好ましく、メタクリル酸メチルであることが特に好ましい。

[0085] メタクリル酸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A1がメタクリル酸と共重合可能な単量体である場合、成分A1をメタクリル酸と共重合可能な単量体として用いてもよく、成分A1とは別にメタクリル酸と共重合可能な単量体を用いてもよい。

[0086] 重合性組成物において、メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量は、重合性組成物100質量部に対して50.00～99.99質量部であることが好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の下限は、重合性組成物100質量部に対して60質量部以上であることがより好ましく、70質量部以上であることがさらに好ましく、80質量部以上であることが特に好ましく、90質量部以上であることが最も好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の上限は、重合性組成物100質量部に対して99.9質量部以下であることがより好ましく、99質量部以下であることがさらに好ましい。

[0087] その他の添加剤としては、例えば、重合開始剤、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、蛍光剤が挙げられる。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。

[0088] その他の添加剤としては、重合開始剤が好ましい。重合開始剤としては、例えば下記が挙げられる。

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

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

過硫酸カリウム等の過硫酸塩化合物；

レドックス系重合開始剤。

[0089] 上記の中でも、保存安定性、並びにメタクリル酸及び共重合可能な単量体

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、メタクリル酸及びメタクリル酸と共重合可能な単体の合計１００質量部に対して、０．０００１～１質量部が好ましい。

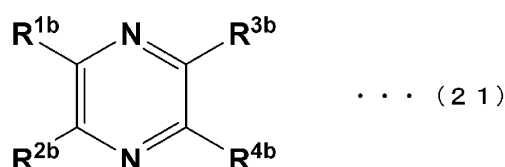
[0090] 重合性組成物の重合方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法及び懸濁重合法が挙げられる。

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。

[0091] [第２の態様に係るメタクリル酸含有組成物]

第２の態様の第１の実施形態において、メタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸と、下記式（２１）で表される化合物である成分Ａ２１と、重合禁止剤（成分Ｂ）と、を含有する。メタクリル酸の濃度は９８．００～９９．９９質量％である。

[0092] [化８]



[0093] 式（２１）中、 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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、 R^{1b} と R^{2b} 、 R^{3b} と R^{4b} はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。

また、該メタクリル酸含有組成物はメタクリル酸の濃度が９８．００～９９．９９質量％を満たす限り、他の化合物（成分Ｃ）や水を含ってもよい。以下各項目について詳細に説明する。

[0094] (メタクリル酸)

第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸を含む。メタクリル酸は、例えばアセトンシアノヒドリン（ACH）法の副生成物や、C4直接酸化法の間体として製造することができる。メタクリル酸含有組成物に含まれるメタクリル酸は、C4直接酸化法により製造されたものであることが好ましく、バイオマス由来のイソブタノールを出発原料としてC4直接酸化法により製造されたものであることがより好ましい。

[0095] (成分A21)

第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物の第1の実施形態は、前記式（21）で表される化合物である成分A21を含有する。成分A21と、後述する成分Bが共存することにより、メタクリル酸含有組成物保管中の重合禁止剤の分解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。

[0096] メタクリル酸は保管中に発生するラジカルにより重合することが知られており、重合を防止するために重合禁止剤（成分B）が添加される。成分Bはメタクリル酸の保管中に生成するラジカルをトラップすることで重合防止機能を有するが、重合禁止剤がラジカルをトラップする際に別の化合物へと分解してしまうため、保管中にメタクリル酸含有組成物中の成分Bの濃度は徐々に減少し、重合防止機能が徐々に低下してしまう。さらに成分Bがラジカルをトラップして生成した不要な分解物が徐々に増加する。メタクリル酸の保管中に生成する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。成分A21は芳香環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。前記式（21）で表される構造を有する成分A21は、幅広い波長の紫外光を吸収することができる。よって、メタクリル酸含有組成物が成分A21を含有することで、幅広い波長の紫外光が吸収され、酸素分子が紫外光を吸収することによるヒドロキシラジカルの生成が抑制される。よって、成分Bがトラップする必要のあるラジカルが減少するため、成分Bの濃度減少、及び

分解物の生成を抑制することができる。

- [0097] 成分A 2 1の分子量は1 0 0 0以下であることが好ましい。これにより、成分A 2 1の単位質量あたりのピラジン環の数が増えるため、少量の成分A 2 1で本発明の効果を達成することができる。成分A 2 1の分子量は8 0 0以下がより好ましく、6 0 0以下がさらに好ましく、4 0 0以下が特に好ましい。
- [0098] 前記式(2 1)中、 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} は同一でも異なってもよい。
- [0099] 紫外光の吸光度を上昇させてヒドロキシラジカルの生成を抑制する観点から、 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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6～12のアリール基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数0～6のアミノ基、炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリールチオ基であることが好ましく、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基又は炭素原子数6～10のアルキルチオ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、イソプロピル基、メチルチオ基、メトキシ基、カルボキシ基、カルボメトキシ基、ヒドロキシメチル基であることがさらに好ましく、水素原子、メチル基、イソプロピル基、メチルチオ基、メトキシ基、カルボキシ基、カルボメトキシ基、ヒドロキシメチル基であることが特に好ましい。
- [0100] 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等が挙げられ、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、シクロオクチル基等が挙げられる。

[0101] 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-ヘキセニル基等が挙げられる。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等が挙げられる。

[0102] 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、プリニル基等が挙げられる。

[0103] 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く、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基が特に好ましい。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、フェノキシ基等が挙げられる。

[0104] アミノ基は、窒素原子上に置換基のないアミノ基 ($-NH_2$) (炭素原子数 0) と、窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が炭素原子で置換されたアミノ基を含む。窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が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 ～ 6 がさらに好ましい。アミノ基としては例えば、置換基のないアミノ基 ($-NH_2$)、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基、トリイジノ基、アニシジノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

[0105] 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、炭素原子数 1 ～ 6 のカルボニル基を含む 1 価の基が好ましい。

[0106] 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、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0107] アミド基は、窒素原子上に置換基のないアミド基 ($-CONH_2$) と、窒素原子と結合した水素原子の一部又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-フェニルアミド基等が挙げられる。

[0108] 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あり、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等が挙げられる。

[0109] 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等が挙げられる。

[0110] 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）エチル基等が挙げられる。

[0111] 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等が挙げられる。

[0112] 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、トリルチオ基等が挙げられる。

[0113] 上記の条件を満たす化合物の中でも、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性の観点から、成分A 2 1としては、2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジン、ピラジン、2, 3, 5-トリメチルピラジン、2-メトキシピラジン、2-イソプロピル-3-メトキシピラジン、2, 5-ジメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-ピラジンカルボン酸メチル、2-(メチルチオ)ピラジン、2-ピラジンメタノール、キノキサリン、2-ビニルピラジン、2, 5-ジイソプロピルピラジン、2-エチル-3, 5-ジメチルピラジン、2, 5-ジメチル-3-イソブチルピラジン、2-イソプロピル-3-メトキシ-5-イソブチルピラジン、2, 5-ジメチル-3-(メチルチオ)ピラジン、ピラジンメチルアミン、2-フェニルピラジン、5, 6, 7, 8-テトラヒドロキノキサリン、フェナジン、又は1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-オクタヒドロファナジンが好ましく、2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジン、ピラジン、2, 3, 5-トリメチルピラジン、2-メトキシピラジン、2-イソプロピル-3-メトキシピラジン、2, 5-ジメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-ピラジンカルボン酸メチル、2-(メチルチオ)ピラジン、2-ピラジンメタノール、キノキサリン、又は2-ビニルピラジンがより好ましく、2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジン、ピラジン、2, 3, 5-トリメチルピラジン、2-メトキシピラジン、2-イソプロピル-3-メトキシピラジン、2, 5-ジメチルピラジン、2-ピラジンカルボン酸メチル、2-(メチルチオ)ピラジン、2-ピラジンメタノールがさらに好ましい。

[0114] 成分A 2 1は一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0115] (成分B)

第2の態様の第1の実施形態においてメタクリル酸含有組成物は、成分Bを含有する。成分Bは重合禁止剤として作用する化合物である。本明細書において重合禁止剤とは、メタクリル酸の重合反応を抑制する機能を有する化

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含有化合物が挙げられる。成分Bを含有することにより、メタクリル酸保管中に、ラジカル重合機構によるメタクリル酸の重合反応が進行することを抑制することができる。また、成分Bはメタクリル酸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、メタクリル酸含有組成物が成分A 2 1に加えて成分Bを含有する場合、成分A 2 1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、成分Bの減少を効率よく抑制することができると考えられる。

[0116] 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、トコフェロール等が挙げられる。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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、テトラブロモ-*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、メトキシ-p-ベンゾキノ、メチル-p-ベンゾキノ等が挙げられる。

[0124] 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。

[0125] N-オキシル系化合物である重合禁止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、ピペリジン-1-オキシル、4-(ジメチルアミノ)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-エタノールオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2,2,5,5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4,4',4''-トリス(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル)ホスファイト、3-オキソ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジン-N-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2,2,5,5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル-3-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸、2,2,3,3,5,5,6,6-オクタメチル-1,4-ジアザシクロヘキシル-1,4-ジオキシ、ジ-tert-ブチルニトロキシド、ジ-tert-アミルニトロキシド等が挙げられる。

[0126] 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。

[0127] 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（1, 4-ビス（1, 1-ジメチルエチル）フェニル）エステル、トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジ

フェノールアルキルフォスファイト、トリス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）フォスファイト、トリス（ビフェニル）フォスファイト、ジステアрил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。

[0128] 硫黄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば硫化ジフェニル、フェノチアジン、3－オキソフェノチアジン、5－オキソフェノチアジン、フェノチアジン二量体、1，4－ジメルカプトベンゼン、1，2－ジメルカプトベンゼン、2－メルカプトフェノール、4－メルカプトフェノール、2－（メチルチオ）フェノール、3，7－ビス（ジメチルアミノ）フェノチアジニウムクロリド、硫黄（単体）等が挙げられる。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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

基のいずれかであり、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。

[0132] 上記の中でも、メタクリル酸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、例えばヒドロキノン、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好ましい。成分Bはフェノール系化合物であることがより好ましく、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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。成分Bはフェノール系化合物であることがより好ましく、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール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さらに好ましい。

[0133] 成分Bは一種類であっても二種類以上であってもよい。

メタクリル酸含有組成物に、成分A21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、メタクリル酸含有組成物は該化合物とは別の成分A21を含有する必要がある。成分A21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、メタクリル酸含有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A21と見なす。

[0134] (成分A21及び成分Bの濃度)

成分A₂₁の濃度を $M_{A_{21}}$ ($\mu\text{mol/L}$)、成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、ピルビン酸の生成抑制の観点から、 $M_B/M_{A_{21}}$ は0.005~100であることが好ましく、0.01~80であることがより好ましく、0.05~60であることがさらに好ましく、0.1~40であることが特に好ましい。

[0135] $M_{A_{21}}$ は1~50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 $M_{A_{21}}$ が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の分解を抑制する効果を十分に得ることができる。また $M_{A_{21}}$ が50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 $M_{A_{21}}$ の下限は10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、30 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、50 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましく、60 $\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更美好ましい。 $M_{A_{21}}$ の上限は30000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、10000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましい。5000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましく、2500 $\mu\text{mol/L}$ 以下が殊更美好しく、500 $\mu\text{mol/L}$ 以下が最も好ましい。

[0136] M_B は1~50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_B が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の分析を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_B が50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_B の下限は、10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、100 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、1000 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましく、1500 $\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更美好しく、2000 $\mu\text{mol/L}$ 以上が最も好ましい。 M_B 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、3000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましく、2500 $\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更美好しい。

[0137] (メタクリル酸の濃度)

第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸の濃度は、第1の実施形態において、98.00～99.99質量%である。メタクリル酸の濃度が98.00質量%以上であることにより、第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。メタクリル酸の濃度の下限は98.50%以上がより好ましく、99.00%以上がさらに好ましく、99.50%以上が特に好ましく、99.80質量%以上が最も好ましい。

[0138] (成分C)

第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物の第1の実施形態は、メタクリル酸の濃度が98.00～99.99質量%を満たす限り、他の化合物である成分Cをさらに含有してもよい。成分Cとしては、メタクリル酸の製造の過程で生成した不純物等が挙げられる。例えば、メタクリル酸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、 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0139] (メタクリル酸含有組成物の分析)

メタクリル酸含有組成物が、成分A21、成分B、成分C及び水を含有することは、例えばGC-MS測定により確認することができる。メタクリル酸含有組成物のGC-MSチャートにおいて、成分A21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A21のexact massと一致すれば、該メタクリル酸含有組成物は成分A21を含有すると判断することができる。成分A21の標品を入手できない場合は、メタクリル酸含有組成物の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A21の質量スペクトルのパターンが一致する場合に、該ピーク

は成分A 2 1のピークであると判断することができる。すなわち、該メタクリル酸含有組成物が成分A 2 1を含有する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、NIST 20、NIST 17、NIST 14、NIST 14 s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及び水を含有することも同様の方法により確認することができる。

また、メタクリル酸の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物のGC-FID測定を行って面積百分率法を用いて定量し、カールフィッシャー水分計で定量した水分濃度を用いて補正することによって算出することができる。成分A 2 1の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物のGC測定を行い、内部標準法を用いて定量することができる。成分A 2 1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A 2 1の濃度を算出することができる。

[0140] [数2]

$$\text{成分A21の濃度 } (\mu\text{mol} / \text{L}) = \frac{N}{N_{A21}} \times \frac{S_{A21}}{S} \times M$$

[0141] ここで、Nは濃度既知の有機化合物が1分子中に有する炭素原子の個数、 N_{A21} は成分A 2 1が1分子中に有する炭素原子の個数、 S_{A21} は成分A 2 1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 ($\mu\text{mol} / \text{L}$) である。

[0142] 揮発性が低く、GC測定による定量ができない場合は、LC等のクロマトグラフィー法を用いて定量することができる。

成分B及び成分Cの濃度も、上記の成分A 2 1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。

[0143] (成分B)

第2の態様の第2の実施形態においてメタクリル酸含有組成物は、成分Bを含有することが好ましい。成分Bの好ましい様態は、第1の実施形態と同様である。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。

[0144] (成分Bの濃度)

M_B の好ましい様態は、第1の実施形態と同様である。

[0145] (メタクリル酸の濃度)

メタクリル酸の好ましい濃度は、第1の実施形態と同様である。

[0146] (成分C)

成分Cの詳細及び好ましい様態は、第1の実施形態と同様である。

[0147] (メタクリル酸含有組成物の分析)

メタクリル酸含有組成物が成分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、成分B、成分C及び水の濃度の測定方法は、第1の実施形態と同様である。

[0148] [メタクリル酸含有組成物の製造方法]

第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物の製造方法としては、メタクリル酸に成分A 2 1と、必要に応じて成分Bを添加する方法が挙げられる。メタクリル酸は市販品を用いてもよく、アセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C 4 直接酸化法等公知の方法で製造したメタクリル酸を用いてもよい。成分A 2 1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。メタクリル酸をアセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C 4 直接酸化法等公知の方法で製造したものを用いる場合、成分A 2 1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、メタクリル酸含有組成物を製造しても構わない。また、メタクリル酸製造プロセスで成分A 2 1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 2 1又は成分Bの一部を残すことでメタクリル酸含有組成物を製造してもよい。

[0149] [保管安定性、熱安定性の評価方法]

第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物は保管中の品質安定性が高い。

メタクリル酸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含有組成物を長期間保管して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を短時間加熱して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を25℃で21日間保管した際の重合禁止剤の減少量より、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性を評価した。

[0150] [メタクリル酸エステルの製造方法]

第2の態様に係るメタクリル酸エステルの製造方法では、第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物をエステル化する工程を含む。

メタクリル酸含有組成物と反応させるアルコールは特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

エステル化反応中の圧力、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合等は特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0151] [第2の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法]

第2の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法は、第2の態様に係るメタクリル酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合する工程を含む。

[0152] 重合性組成物は、必要に応じて、メタクリル酸と共重合可能な単量体、及びその他の添加物を含有してもよい。

[0153] メタクリル酸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。メタクリル酸メチル、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、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。

[0154] 上記の中でも、メタクリル酸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。メタクリル酸と共重合可能な単量体は、メタクリル酸エステルであることがより好ましく、メタクリル酸メチルであることが特に好ましい。

[0155] メタクリル酸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A21がメタクリル酸と共重合可能な単量体である場合、成分A21をメタクリル酸と共重合可能な単量体として用いてもよく、成分A21とは別にメタクリル酸と共重合可能な単量体を用いてもよい。

[0156] 重合性組成物において、メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量は、重合性組成物100質量部に対して50.00～99.99質量部であることが好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の下限は、重合性組成物100質量部に対して60質量部以上であることがより好ましく、70質量部以上であることがさらに好ましく、80質量部以上であることが特に好ましく、90質量部以上であることが最も好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の上限は、重合性組成物100質量部に対して99.9質量部以下であることがより好ましく、99質量部以下であることがさらに好ましい。

[0157] その他の添加剤としては、重合開始剤が好ましい。また重合性組成物は必要に応じて、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、蛍光剤等をさらに含有してもよい。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。

[0158] 重合開始剤としては、例えば下記が挙げられる。

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

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

；

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。

[0159] 上記の中でも、保存安定性、並びにメタクリル酸及び共重合可能な単量体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、メタクリル酸及びメタクリル酸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。

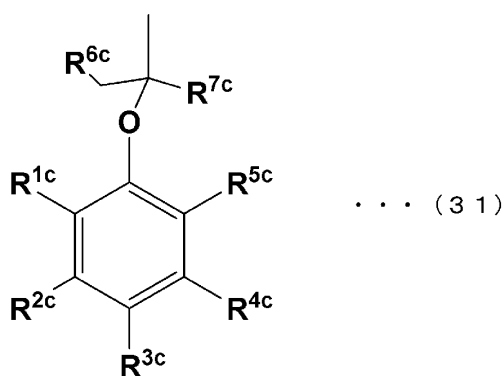
[0160] 重合性組成物の重合方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法及び懸濁重合法が挙げられる。

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。

[0161] [第３の態様に係るメタクリル酸含有組成物]

第３の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸と、下記式（３１）で表される化合物である成分Ａ３と、を含有する。メタクリル酸の濃度は９８．００～９９．９９質量％である。

[0162] [化９]



[0163] 式（３１）中、 R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} は、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、該メタクリル酸含有組成物はメタクリル酸の濃度が98.00～99.99質量%を満たす限り、重合禁止剤（成分B）、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。

[0164] （メタクリル酸）

第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸を含有する。メタクリル酸は、例えばアセトンシアノヒドリン（ACH）法の副生成物や、C4直接酸化法の間体として製造することができる。メタクリル酸含有組成物に含まれるメタクリル酸は、C4直接酸化法により製造されたものであることが好ましく、バイオマス由来のイソブタノールを出発原料としてC4直接酸化法により製造されたものであることがより好ましい。

[0165] （成分A3）

第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、前記式（31）で表される化合物（成分A3）を含有する。メタクリル酸含有組成物が成分A3を含有することにより、メタクリル酸含有組成物保管中の重合禁止剤の分解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。

[0166] メタクリル酸は保管中に発生するラジカルにより重合することが知られており、重合を防止するために重合禁止剤（成分B）が添加される。成分Bはメタクリル酸の保管中に生成するラジカルをトラップすることで重合防止機能を有するが、重合禁止剤がラジカルをトラップする際に別の化合物へと分解してしまうため、保管中にメタクリル酸含有組成物中の成分Bの濃度は徐々に減少し、重合防止機能が徐々に低下してしまう。さらに成分Bがラジカルをトラップして生成した不要な分解物が徐々に増加する。メタクリル酸の保管中に生成する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。成分A3は、ベンゼン環を有する π 共役系化合物であ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。成分A3は、幅広い波長の紫外光を吸収すること

ができる。よって、メタクリル酸含有組成物が成分A 3を含有する場合、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。よって、成分Bがトラップする必要のあるラジカルが減少するため、成分Bの濃度減少、及び分解物の生成を抑制することができる。

[0167] 成分A 3の分子量は2000以下であることが好ましい。分子量が2000以下であることにより、成分A 3における単位質量あたりのベンゼン環の個数を増やすことができるため、少ない質量で本発明の効果を得ることができる。成分A 3の分子量は1600以下がより好ましく、1200以下がさらに好ましく、800以下が特に好ましい。

[0168] 式(31)中の R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} は、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^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} は同一でも異なってもよい。

[0169] R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} が前記条件を満たす場合、成分A 3の π 共役系が維持され、幅広い波長の紫外光を吸収できるため、ヒドロキシラジカルの生成が抑制され、本発明の効果を得ることができる。紫外光の吸光度を上昇させてヒドロキシラジカルの生成を抑制する観点から、 R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} 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6～12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、炭素原子数0～6のアミノ基又は炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基であることが好ましく、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、カルボキシ基又は炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基であることがさらに好ましく、水素原子、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、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシ基であるこ

とがさらに特に好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ヒドロキシ基であることが殊更特に好ましく、水素原子、メチル基、ヒドロキシ基であることが最も好ましい。

[0170] 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等が挙げられ、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、シクロオクチル基等が挙げられる。

[0171] 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-ヘキセニル基等が挙げられる。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等が挙げられる。

[0172] 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、硫黄等を含有する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、プリニル基等が挙げられる。

[0173] 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、フェノキシ基等が挙げられる。

[0174] アミノ基は、窒素原子上に置換基のないアミノ基 ($-NH_2$) (炭素原子数 0) と、窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が炭素原子で置換されたアミノ基を含む。窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が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、1～6 がさらに好ましい。アミノ基としては例えば、置換基のないアミノ基 ($-NH_2$)、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基、トリイジノ基、アニシジノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

[0175] 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、炭素原子数 1～6 のカルボニル基を含む 1 価の基が好ましい。

[0176] 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、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0177] 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又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-フェニルアミド基等が挙げられる。

[0178] 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あり、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等が挙げられる。

[0179] 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等が挙げられる。

[0180] 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-(アセトキシ)エチル基等が挙げられる。

[0181] 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等が挙げられる。

[0182] 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、トリルチオ基等が挙げられる。

[0183] 上記の条件を満たす化合物の中でも、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性の観点から、成分 A 3 としては、*t*-ブチルフェニルエーテル、イソプロピルフェニルエーテル、1-イソプロポキシ-3-メチルベンゼン、4-イソプロポキシフェノール、1-*t*-ブトキシ-4-メチルベンゼン、2-(2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸、2-(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸、2-(4-メトキシフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸、2-(4-ヒドロキシフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸、2-(2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-(4-メトキシフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸メチル又は2-(4-ヒドロキシフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸メチルが好ましく、*t*-ブチルフェニルエーテル、イソプロピルフェニルエーテル、1-イソプロポキシ-3-メチルベンゼン、4-イソプロポキシフェノール、又は2-(4-メトキシフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸がより好ましく、*t*-ブチルフェニルエーテル、2-(4-メトキシフェノキシ)-2-メチルプロピオン酸がさらに好ましい。

[0184] 成分 A 3 は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0185] (成分 B)

第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、重合禁止剤(成分 B)を含

有することが好ましい。本明細書において重合禁止剤とは、メタクリル酸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を含有することにより、メタクリル酸の保管中に、ラジカル重合機構によるメタクリル酸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、メタクリル酸含有組成物が成分A3に加えて成分Bを含有する場合、成分A3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、成分Bの減少、及び分解物の生成を効率よく抑制できると考えられる。

[0186] 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、トコフェロール等が挙げられる。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] 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

ロモ-*p*-ベンゾキノ、2, 3-ジメチル-*p*-ベンゾキノ、2, 5-ジメチル-*p*-ベンゾキノ、メトキシ-*p*-ベンゾキノ、メチル-*p*-ベンゾキノ等が挙げられる。

[0194] 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。

[0195] *N*-オキシル系化合物である重合禁止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、ピペリジン-1-オキシル、4-(ジメチルアミノ)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-エタノールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、3-アミノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4, 4', 4''-トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル)ホスファイト、3-オキソ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジン-*N*-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル-3-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-オクタメチル-1, 4-ジアザシクロヘキシル-1, 4-ジオキシ、ジ-*tert*-ブチルニトロキシド、ジ-*tert*-アミルニトロキシド等が挙げられる。

[0196] 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。

[0197] 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（1, 1-ジメチルエチル）フェニル〕エステル、

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－t e r t－ブチルフェニル）フォスファイト、トリス（ビフェニル）フォスファイト、ジステアarylペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ（2，4－ジ－t e r t－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－t e r t－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－t e r t－ブチルフェニル）ブタントリフォスファイト、3，5－ジ－t e r t－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－t e r t－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－t e r t－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。

[0198] 硫黄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば硫化ジフェニル、フェノチアジン、3－オキソフェノチアジン、5－オキソフェノチアジン、フェノチアジン二量体、1，4－ジメルカプトベンゼン、1，2－ジメルカプトベンゼン、2－メルカプトフェノール、4－メルカプトフェノール、2－（メチルチオ）フェノール、3，7－ビス（ジメチルアミノ）フェノチアジニウムクロリド、硫黄（単体）等が挙げられる。

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] 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、ブチル基のいずれかであり、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。

[0202] 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、例えばヒドロキノン、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好ましい。成分Bはフェノール系化合物であることがより好ましく、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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。成分Bは、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール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特に好ましい。

[0203] 成分Bは一種類であっても二種類以上であってもよい。

メタクリル酸含有組成物に、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、メタクリル酸含有組成物が成分A3及び成分Bを含有する場合は、該化合物とは別の成分Bを含有することを意味する。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、メタクリル酸含有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。

[0204] (成分A3及び成分Bの濃度)

成分A3の濃度を M_{A3} ($\mu\text{mol/L}$)、成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、メタクリル酸二量体及びピルビン酸の生成抑制の効率の観点から、 M_B/M_{A3} は0.005～100であることが好ましく、0.05～10であることがより好ましい。

[0205] M_{A3} は1～50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_{A3} が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の分解を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_{A3} が50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_{A3} の下限は10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、30 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、50 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、55 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、60 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましい。 M_{A3} の上限は25000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、10000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、7500 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0206] M_B は1～50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_B が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、メタクリル酸二量体及びピルビン酸の生成を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_B が50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_B の下限は、10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、100 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、1500 $\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更好ましく、2000 $\mu\text{mol/L}$ 以上が最も好ましい。 M_B の上限は、45000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、40000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、35000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましく、30000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が殊更好ましく、25000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が最も好ましい。

[0207] (メタクリル酸の濃度)

第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸の濃度は、98.00～99.99質量%である。メタクリル酸の濃度が98.00質量%以上であることにより、第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。メタクリル酸の濃度の下限は98.50%以上がより好ましく、99.00%以上がさらに好ましく、99.50%以上が特に好ましい。

[0208] (成分C)

第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸の濃度が98.00～99.99質量%を満たす限り、その他の化合物である成分Cをさらに含有してもよい。成分Cとしては、メタクリル酸の製造の過程で生成した不純物等が挙げられる。例えば、メタクリル酸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、 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0209] (メタクリル酸含有組成物の分析)

メタクリル酸含有組成物が成分A3、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。メタクリル酸含有組成物のGC-MSチャートにおいて、成分A3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A3のexact massと一致すれば、該メタクリル酸含有組成物は成分A3を含むと判断することができる。成分A3の標品を入手できない場合は、メタクリル酸含有組成物の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A3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A3ピークであると判断することができる。すなわち、該メタクリル酸含有組成物が

成分A3を含有する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及び水を含有することも同様の方法により確認することができる。

また、メタクリル酸の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物の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A3の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物のGC測定を行い、内部標準法を用いて定量することができる。成分A3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A3の濃度を算出することができる。

[0210] [数3]

$$\text{成分A3の濃度 } (\mu\text{mol} / \text{L}) = \frac{N}{N_{A3}} \times \frac{S_{A3}}{S} \times M$$

[0211] ここで、Nは濃度既知の有機化合物が1分子中に有する炭素原子の個数、 N_{A3} は成分A3が1分子中に有する炭素原子の個数、 S_{A3} は成分A3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 ($\mu\text{mol} / \text{L}$) である。

[0212] 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A3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。

[0213] [メタクリル酸含有組成物の製造方法]

第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物の製造方法としては、メタクリ

ル酸に成分 A 3 を添加する方法が挙げられ、好ましくはメタクリル酸に成分 A 3 及び成分 B を添加する方法が挙げられる。メタクリル酸は市販品を用いてもよく、アセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C 4 直接酸化法等公知の方法で製造したメタクリル酸を用いてもよい。成分 A 3 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。メタクリル酸をアセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C 4 直接酸化法等公知の方法で製造したものを用いる場合、成分 A 3 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、メタクリル酸含有組成物を製造しても構わない。また、メタクリル酸製造プロセスで成分 A 3 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 3 又は成分 B の一部を残すことでメタクリル酸含有組成物を製造してもよい。

[0214] [保管安定性、熱安定性の評価方法]

第 3 の態様に係るメタクリル酸含有組成物は保管中の品質安定性が高い。メタクリル酸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含有組成物を長期間保管して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を短時間加熱して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を 25℃で 21 日間保管した際の重合禁止剤の減少量により、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性を評価した。

[0215] [メタクリル酸エステルの製造方法]

第 3 の態様に係るメタクリル酸エステルの製造方法では、第 3 の態様に係るメタクリル酸含有組成物をエステル化する工程を含む。

メタクリル酸含有組成物と反応させるアルコールは特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸

プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

エステル化反応中の圧力、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合等は特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0216] [第3の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法]

第3の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法は、第3の態様に係るメタクリル酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合する工程を含む。

[0217] 重合性組成物は、必要に応じて、メタクリル酸と共重合可能な単量体、及びその他の添加物を含有してもよい。

[0218] メタクリル酸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。

メタクリル酸メチル、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、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。

[0219] 上記の中でも、メタクリル酸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。メタクリル酸と共重合可能な単量体は、メタクリル酸エステルであることがより好ましく、メタクリル酸メチルであることが特に好ましい。

[0220] メタクリル酸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A3がメタクリル酸と共重合可能な単量体である場合、成分A3をメタクリル酸と共重合可能な単量体として用いてもよく、成分

A 3 とは別にメタクリル酸と共重合可能な単量体を用いてもよい。

[0221] 重合性組成物において、メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量は、重合性組成物 100 質量部に対して 50.00～99.99 質量部であることが好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の下限は、重合性組成物 100 質量部に対して 60 質量部以上であることがより好ましく、70 質量部以上であることがさらに好ましく、80 質量部以上であることが特に好ましく、90 質量部以上であることが最も好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の上限は、重合性組成物 100 質量部に対して 99.9 質量部以下であることがより好ましく、99 質量部以下であることがさらに好ましい。

[0222] その他の添加剤としては、重合開始剤が好ましい。また重合性組成物は必要に応じて、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、蛍光剤等を含有してもよい。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。

[0223] 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

ーヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシエチルヘキサノエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソノナエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソノナエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物；

過硫酸カリウム等の過硫酸塩化合物；

レドックス系重合開始剤。

[0224] 上記の中でも、保存安定性、並びにメタクリル酸及び共重合可能な単量体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、メタクリル酸及びメタクリル酸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。

[0225] 重合性組成物の重合方法としては、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。

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。

[0226] [第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物]

第４の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸と、下記式（４１）で表される化合物（成分Ａ４）と、重合禁止剤（成分Ｂ）と、を含有する。メタクリル酸の濃度は９８．００～９９．９９質量％である。

[0227] [化10]



[0228] 式（４１）中、 R^d は炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数２～６のアルケニル基又は炭素原子数６～１２のアリール基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

また、該メタクリル酸含有組成物はメタクリル酸の濃度が９８．００～９９．９９質量％を満たす限り、その他の化合物（成分Ｃ）や水を含ってもよい。以下各項目について詳細に説明する。

[0229] （メタクリル酸）

第４の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸を含有する。メタクリル酸は、例えばアセトンシアノヒドリン（ＡＣＨ）法の副生成物や、Ｃ４直接酸化法の中間体として製造することができる。メタクリル酸含有組成物に含まれるメタクリル酸は、Ｃ４直接酸化法により製造されたものであることが好ましく、バイオマス由来のイソブタノールを出発原料としてＣ４直接酸化法により製造されたものであることがより好ましい。

[0230] （成分Ａ４）

第４の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、前記式（４１）で表される化合物（成分Ａ４）を含有する。メタクリル酸含有組成物が成分Ａ４を含有することにより、重合禁止剤の分解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。

[0231] メタクリル酸は保管中に発生するラジカルにより重合することが知られており、重合を防止するために重合禁止剤（成分Ｂ）が添加される。成分Ｂはメタクリル酸の保管中に生成するラジカルをトラップすることで重合防止機能を有するが、重合禁止剤がラジカルをトラップする際に別の化合物へと分解してしまうため、保管中にメタクリル酸含有組成物中の成分Ｂの濃度は徐

々に減少し、重合防止機能が徐々に低下してしまう。さらに成分Bがラジカルをトラップして生成した不要な分解物が徐々に増加する。メタクリル酸の保管中に生成する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。成分A4は弱塩基性を有するため、ヒドロキシラジカルよりもヒドロキシオン (OH^-) の生成が優先され、ヒドロキシラジカルの生成が抑制される。よって、成分Bがトラップする必要のあるラジカルが減少するため、成分Bの濃度減少を抑制することができる。

[0232] 成分A4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A4における単位質量あたりのシアノ基の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A4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。

[0233] 前記式(41)中の R^d は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基又は炭素原子数6～12のアリール基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

[0234] R^d が前記条件を満たす場合、成分A4の弱塩基性、及び酸性物質やラジカルとの反応性が維持されるため、本発明の効果を得ることができる。また、安定性の高い基であるため、成分A4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。 R^d は炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数2～3のアルケニル基又は炭素原子数6～8のアリール基であることが好ましい。 R^d はメチル基、エチル基、ビニル基、イソプロペニル基、フェニル基、メチルチオフェニル、アセトキシフェニル基、シアノフェニル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、ビニル基、イソプロペニル基、メチルチオフェニル基、アセトキシフェニル基、シアノフェニル基であることがさらに好ましく、メチル基、エチル基、ビニル基、イソプロペニル基、アセトキシフェニル基、シアノフェニル基であることが特に好ましい。

[0235] アルキル基は、鎖状（直鎖又は分岐）アルキル基又は環状アルキル基であ

る。鎖状アルキル基としては例えば、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、イソペンチル基等が挙げられる。これらの中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。また環状アルキル基としては例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

[0236] アルケニル基は、鎖状（直鎖又は分岐）アルケニル基又は環状アルケニル基である。鎖状アルケニル基としては例えば、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-ペンテニル基等が挙げられる。これらの中でもビニル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基が好ましく、ビニル基又はイソプロペニル基がより好ましい。また環状アルケニル基としては例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基等が挙げられる。

[0237] アリール基は、酸素、窒素、硫黄等を含有する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、プリニル基等が挙げられる。

[0238] R^d が置換基を有するアルキル基、アルケニル基又はアリール基である場合、置換基としては、例えばアルキル基、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、アリールチオ基が挙げられる。これらの中でもヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む1価の基、アルキルチオ基が好ましく、ヒドロキシ基、メトキシ基、アミノ基、アセチル基、メチルチオ基がより好ましい。置換基の分子量は200以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、50以下であることがさらに好ましい。R^dの炭素原子数は、アルキル基、アルケニル基又はアリール基が有するこれら置換基の炭素原子を含む数である。例えば、4-(メチルチオ)ベンズニトリルは、R^dが4-(メチルチオ)フェニル基であり、炭素原子数7個のアリール基を有するとみなす。

[0239] 置換基としてのアルキル基は、R^dが炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である限りにおいて、上述のアルキル基と同様である。置換基としてのアルキル基の炭素原子数は1～11であり、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0240] 置換基としてのアルケニル基は、R^dが炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である限りにおいて、上述のアルケニル基と同様である。置換基としてのアルケニル基の炭素原子数は2～11であり、2～6が好ましく、2～3がより好ましい。

[0241] 置換基としてのアリール基は、R^dが炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である限りにおいて、上述のアリール基と同様である。置換基としてのアリール基の炭素原子数は1～11であり、3～9が好ましく、5～7がより好ましい。

[0242] 置換基としてのアルコキシ基は、炭素原子数1～11のアルコキシ基であり、炭素原子数1～6のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～3のアルコキシ基がより好ましい。ただし、R^dは炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。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、フェノキシ基等が挙げられる。

[0243] 置換基としてのアミノ基は、窒素原子上に置換基のないアミノ基 ($-NH_2$) (炭素原子数0) 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。窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が炭素原子で置換されたアミノ基の炭素原子数は1～11であり、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。ただし、 R^d は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。アミノ基としては例えば、置換基のないアミノ基 ($-NH_2$)、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、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

[0244] 置換基としての、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。

[0245] 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2～11であり、2～7が好ましく、2～4がより好ましい。ただし、 R^d は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。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、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0246] アミド基は、窒素原子上に置換基のないアミド基 ($-CONH_2$) と、窒素原子と結合した水素原子の一部または全部が炭素原子で置換されたアミド基を含む。アミド基の炭素原子数は、カルボニル基由来の炭素原子数(1個)と窒素原子上に置換された炭素原子数の合計で、1～11であり、1～7が

好ましく、1～4がより好ましい。ただし、R^dは炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。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-フェニルアミド基等が挙げられる。

[0247] 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あり、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、2～11であり、2～7が好ましく、2～4がより好ましい。ただし、R^dは炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。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等が挙げられる。

[0248] 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、2～11であり、2～7が好ましく、2～4がより好ましい。ただし、R^dは炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。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等が挙げられる。

[0249] 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)エチル基等が挙げられる。

[0250] 置換基としてのアルキルチオ基は、炭素原子数1～11のアルキルチオ基であり、炭素原子数1～6のアルキルチオ基が好ましく、炭素原子数1～3のアルキルチオ基がより好ましい。ただし、R^dは炭素原子数1～5のアルキ

ル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。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等が挙げられる。

[0251] 置換基としてのアリールチオ基は、炭素原子数1～11のアリールチオ基であり、炭素原子数3～10のアリールチオ基が好ましく、炭素原子数6～10のアリールチオ基がより好ましい。ただし、R^dは炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基又は炭素原子数1～12のアリール基である。アリールチオ基としては例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等が挙げられる。

[0252] 上記の条件を満たす化合物の中でも、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性の観点から、成分A4としては、メタクリロニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、ベンゾニトリル、3-ヒドロキシプロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、4-アミノベンゾニトリル、4'-シアノアセトフェノン、4-(メチルチオ)ベンゾニトリル、2-ヒドロキシプロピオニトリル、2-アミノプロピオニトリル、又は4-シアノフェノールが好ましく、メタクリロニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、ベンゾニトリル、3-ヒドロキシプロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、4-アミノベンゾニトリル、4'-シアノアセトフェノン、又は4-(メチルチオ)ベンゾニトリルがより好ましく、メタクリロニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、4-シアノアセトフェノン、4-(メチルチオ)ベンゾニトリルがさらに好ましく、メタクリロニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、4-シアノアセトフェノンが特に好ましい。

[0253] 成分A4は一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0254] (成分B)

第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、重合禁止剤(成分B)を含有する。本明細書において重合禁止剤とは、メタクリル酸の重合反応を抑制

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を含有することにより、メタクリル酸の保管中に、ラジカル重合機構によるメタクリル酸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、メタクリル酸含有組成物が成分A4に加えて成分Bを含有する場合、成分A4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、成分Bの減少を効率よく抑制できると考えられる。

[0255] 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、トコフェロール等が挙げられる。

[0256] 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。

[0257] 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。

[0258] 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。

[0259] 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。

[0260] 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。

[0261] 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。

[0262] 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、テトラブロモ-*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、メトキシ-p-ベンゾキノ、メチル-p-ベンゾキノ等が挙げられる。

[0263] 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。

[0264] N-オキシル系化合物である重合禁止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、ピペリジン-1-オキシル、4-(ジメチルアミノ)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-エタノールオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2,2,5,5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4,4',4''-トリス(2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル)ホスファイト、3-オキソ-2,2,5,5-テトラメチル-ピロリジン-N-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2,2,5,5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル-3-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸、2,2,3,3,5,5,6,6-オクタメチル-1,4-ジアザシクロヘキシル-1,4-ジオキシ、ジ-tert-ブチルニトロキシド、ジ-tert-アミルニトロキシド等が挙げられる。

[0265] 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。

[0266] 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（1, 4-ビス（1, 1-ジメチルエチル）フェニル）エステル、トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジ

フェノールアルキルフォスファイト、トリス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）フォスファイト、トリス（ビフェニル）フォスファイト、ジステアрил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。

[0267] 硫黄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば硫化ジフェニル、フェノチアジン、3－オキソフェノチアジン、5－オキソフェノチアジン、フェノチアジン二量体、1，4－ジメルカプトベンゼン、1，2－ジメルカプトベンゼン、2－メルカプトフェノール、4－メルカプトフェノール、2－（メチルチオ）フェノール、3，7－ビス（ジメチルアミノ）フェノチアジニウムクロリド、硫黄（単体）等が挙げられる。

[0268] 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。

[0269] 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。

[0270] 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。

[0271] 上記の中でも、メタクリル酸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、例えばヒドロキノン、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好ましい。成分Bはフェノール系化合物であることがより好ましく、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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。成分Bは、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール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特に好ましい。

[0272] 成分Bは一種類であっても二種類以上であってもよい。

メタクリル酸含有組成物に、成分A4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、メタクリル酸含有組成物は該化合物とは別の成分A4を含有する必要がある。成分A4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、メタクリル酸含有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A4と見なす。

[0273] (成分A4及び成分Bの濃度)

成分A4の濃度を M_{A4} ($\mu\text{mol/L}$)、成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)

L)としたとき、メタクリル酸二量体及びピルビン酸の生成抑制の効率の観点から、 M_B/M_{A4} は0.005～100であることが好ましく、0.05～10であることがより好ましい。

[0274] M_{A4} は1～40000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_{A4} が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の分解を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_{A4} が40000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_{A4} の下限は10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、30 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、50 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、60 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、70 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましく、80 $\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更好ましい。 M_{A4} の上限は3000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、25000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、20000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0275] M_B は1～50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_B が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、メタクリル酸二量体及びピルビン酸の生成を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_B が50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_B の下限は、10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、100 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、1500 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましく、2000 $\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更好ましい。 M_B の上限は、45000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、40000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、35000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましく、30000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が殊更好ましく、25000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が最も好ましい。

[0276] (メタクリル酸の濃度)

第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸の濃度は、98

． 00～99．99質量％である。メタクリル酸の濃度が98．00質量％以上であることにより、第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。メタクリル酸の濃度の下限は98．50％以上がより好ましく、99．00％以上がさらに好ましく、99．50％以上が特に好ましく、99．80質量％以上が最も好ましい。

[0277] (成分C)

第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸の濃度が98．00～99．99質量％を満たす限り、その他の化合物である成分Cをさらに含有してもよい。成分Cとしては、メタクリル酸の製造の過程で生成した不純物等が挙げられる。例えば、メタクリル酸にはジアセチルが不純物として含まれることがあるが、メタクリル酸含有組成物の着色を低減する観点から、ジアセチルの濃度は $55\mu\text{mol/L}$ であることが好ましく、 $20\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $1\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0278] (メタクリル酸含有組成物の分析)

メタクリル酸含有組成物が成分A4、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。メタクリル酸含有組成物のGC-MSチャートにおいて、成分A4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A4のexact massと一致すれば、該メタクリル酸含有組成物は成分A4を含むと判断することができる。成分A4の標品を入手できない場合は、メタクリル酸含有組成物の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A4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A4ピークであると判断することができる。すなわち、該メタクリル酸含有組成物が

成分A4を含有する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及び水を含有することも同様の方法により確認することができる。

また、メタクリル酸の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物の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A4の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物のGC測定を行い、内部標準法を用いて定量することができる。成分A4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A4の濃度を算出することができる。

[0279] [数4]

$$\text{成分A4の濃度 } (\mu\text{mol} / \text{L}) = \frac{N}{N_{A4}} \times \frac{S_{A4}}{S} \times M$$

[0280] ここで、Nは濃度既知の有機化合物が1分子中に有する炭素原子の個数、 N_{A4} は成分A4が1分子中に有する炭素原子の個数、 S_{A4} は成分A4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 ($\mu\text{mol} / \text{L}$) である。

[0281] 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A4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。

[0282] [メタクリル酸含有組成物の製造方法]

第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物の製造方法としては、メタクリ

ル酸に成分A 4及び成分Bを添加する方法が挙げられる。メタクリル酸は市販品を用いてもよく、アセトンシアノヒドリン（ACH）法、C 4直接酸化法等公知の方法で製造したメタクリル酸を用いてもよい。成分A 4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を用いてもよい。メタクリル酸をアセトンシアノヒドリン（ACH）法、C 4直接酸化法等公知の方法で製造したものをを用いる場合、成分A 4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、メタクリル酸含有組成物を製造しても構わない。また、メタクリル酸製造プロセスで成分A 4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 4又は成分Bの一部を残すことでメタクリル酸含有組成物を製造してもよい。

[0283] [保管安定性、熱安定性の評価方法]

第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物は保管中の品質安定性が高い。メタクリル酸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含有組成物を長期間保管して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を短時間加熱して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を25℃で21日間保管した際の重合禁止剤の減少量を確認する重合禁止剤の減少量により、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性を評価した。

[0284] [メタクリル酸エステルの製造方法]

第4の態様に係るメタクリル酸エステルの製造方法では、第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物をエステル化する工程を含む。

メタクリル酸含有組成物と反応させるアルコールは特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸

イソブチル等が挙げられる。エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

エステル化反応中の圧力、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合等は特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0285] [第4の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法]

第4の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法は、第4の態様に係るメタクリル酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合する工程を含む。

[0286] 重合性組成物は、必要に応じて、メタクリル酸と共重合可能な単量体、及びその他の添加物を含有してもよい。

[0287] メタクリル酸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。

メタクリル酸メチル、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、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種の多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。

[0288] 上記の中でも、メタクリル酸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。メタクリル酸と共重合可能な単量体は、メタクリル酸エステルであることがより好ましく、メタクリル酸メチルであることが特に好ましい。

[0289] メタクリル酸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A4がメタクリル酸と共重合可能な単量体である場合、成分A4をメタクリル酸と共重合可能な単量体として用いてもよく、成分A4とは別にメタクリル酸と共重合可能な単量体を用いてもよい。

[0290] 重合性組成物において、メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量は、重合性組成物 100 質量部に対して 50.00～99.99 質量部であることが好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の下限は、重合性組成物 100 質量部に対して 60 質量部以上であることがより好ましく、70 質量部以上であることがさらに好ましく、80 質量部以上であることが特に好ましく、90 質量部以上であることが最も好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の上限は、重合性組成物 100 質量部に対して 99.9 質量部以下であることがより好ましく、99 質量部以下であることがさらに好ましい。

[0291] その他の添加剤としては、重合開始剤が好ましい。また重合性組成物は必要に応じて、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、蛍光剤等を含有してもよい。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。

[0292] 重合開始剤としては、例えば下記が挙げられる。

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

ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモ

ノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシエチルヘキサノエート、1,1,2-トリメチルプロピルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1,1,2-トリメチルプロピルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシイソノナエート、1,1,2-トリメチルプロピルパーオキシイソノナエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物；

過硫酸カリウム等の過硫酸塩化合物；

レドックス系重合開始剤。

[0293] 上記の中でも、保存安定性、並びにメタクリル酸及び共重合可能な単量体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、メタクリル酸及びメタクリル酸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。

[0294] 重合性組成物の重合方法としては、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。

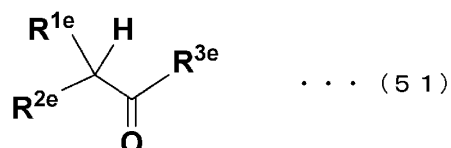
重合温度は、125～210℃が好ましい。これにより適切な重合速度を得ることができる。重合温度の下限は130℃以上、上限は180℃以下がより好ましい。重合時間は特に限定されず、例えば0.5～24時間とすることができる。

[0295] [第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物]

第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸と、下記式（

５１）で表される化合物（成分Ａ５）と、重合禁止剤（成分Ｂ）と、を含有する。メタクリル酸の濃度は９８．００～９９．９９質量％である。

[0296] [化11]



[0297] 上記式（５１）中、 R^{1e} 及び R^{2e} 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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^{3e} は、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。また、 R^{1e} と R^{2e} 、 R^{2e} と R^{3e} 、 R^{3e} と R^{1e} 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^{1e} と R^{2e} の炭素原子数の合計は２以上である。

また、該メタクリル酸含有組成物はメタクリル酸の濃度が９８．００～９９．９９質量％を満たす限り、その他の化合物（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。

[0298] （メタクリル酸）

第５の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸を含有する。メタクリル酸は、例えばアセトンシアノヒドリン（ＡＣＨ）法の副生成物や、Ｃ４直接酸化法の中間体として製造することができる。メタクリル酸含有組成物に含まれるメタクリル酸は、Ｃ４直接酸化法により製造されたものであることが好ましく、バイオマス由来のイソブタノールを出発原料としてＣ４直接酸化法により製造されたものであることがより好ましい。

[0299] （成分Ａ５）

第５の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、前記式（５１）で表される化合物（成分Ａ５）を含有する。「 α 水素」とは、カルボニル基の炭素原子の隣の炭素原子に結合した水素原子を表す。成分Ａ５と、後述する成分Ｂが共存することにより、重合禁止剤の分解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。

[0300] メタクリル酸は保管中に発生するラジカルにより重合することが知られており、重合を防止するために重合禁止剤（成分B）が添加される。成分Bはメタクリル酸の保管中に生成するラジカルをトラップすることで重合防止機能を有するが、重合禁止剤がラジカルをトラップする際に別の化合物へと分解してしまうため、保管中にメタクリル酸含有組成物中の成分Bの濃度は徐々に減少し、重合防止機能が徐々に低下してしまう。さらに成分Bがラジカルをトラップして生成した不要な分解物が徐々に増加する。メタクリル酸の保管中に生成する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。成分A5はヒドロキシラジカルとメタクリル酸が反応して生成したラジカル中間体をトラップして、中間体からメタクリル酸に戻すことができる。よって、成分Bがトラップする必要があるラジカルが減少するため、成分Bの濃度減少を抑制することができる。

また、メタクリル酸組成物がプロピオン酸やアクリル酸等のカルボン酸を不純物として含む場合、当該カルボン酸の濃度は保管中に減少する。これは脱炭酸反応による分解と推定される。成分A5はプロトン供与体となるため、脱炭酸反応により生成したアニオン中間体にプロトンを供与することができるため、脱炭酸反応を促進すると推定される。

[0301] 成分A5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A5における単位質量あたりの α 水素の個数を増やすことができるため、少ない質量で本発明の効果を得ることができる。成分A5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。

[0302] 前記式（51）中の R^{1*} 及び R^{2*} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基を表す。 R^{1*} 及び R^{2*} は同一でも異なってもよい。また前記式（51）中の R^{3*} は、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^{3e} と R^{1e} 、及び R^{3e} と R^{2e} は同一でも異なってもよい。また、 R^{1e} と R^{2e} 、 R^{2e} と R^{3e} 、 R^{3e} と R^{1e} はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。

[0303] 一般に成分A5の α 水素は、アニオンやラジカルと反応する性質を有するが、有する置換基の種類によりその反応性が低下することがある。 R^{1e} 、 R^{2e} 及び R^{3e} が前記条件を満たす場合、成分A5の α 水素のアニオンやラジカルとの反応性が維持されるため、本願発明の効果を得ることができる。 R^{1e} 及び R^{2e} 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6～12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、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数6～10のアリールチオ基、炭素原子数0～6のアルキルアミノ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A5が保管中に他の化合物に変化するのを防ぐことができる。また電子供与性が低いため、成分A5の α 水素の酸性が向上する。 R^{1e} 及び R^{2e} は水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリールチオ基、炭素原子数0～6のアルキルアミノ基であることがより好ましく、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数0～6のアルキルアミノ基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数0～6のアルキルアミノ基であることが特に好ましく、水素原子、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、*s*-ブチル基、イソブチル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、シクロヘキシル基、N，N-ジメチルアミノ基であることが殊更好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、シクロヘキシル基、N，N-ジメチルアミノ基であることが最も好ましい。

[0304] また、 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6～12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、炭素原子数0～6のアミノ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリールチオ基であることがより好ましい。これらは安定性の高い置換基であるため、成分A5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。 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、ヒドロキシ基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数0～6のアミノ基であることがより好ましく、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0～6のアミノ基、ヒドロキシ基であることがさらに好ましく、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、イソプロペニル基、ヒドロキシ基であることが殊更好ましく、水素原子、メチル基、イソプロピル基、ヒドロキシ基であることが最も好ましい。

[0305] アルキル基は、鎖状（直鎖又は分岐）アルキル基又は環状アルキル基である。鎖状アルキル基の場合、炭素原子数1～20の鎖状アルキル基が好ましく、炭素原子数1～10の鎖状アルキル基がより好ましく、炭素原子数1～5の鎖状アルキル基がさらに好ましい。鎖状アルキル基としては例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。また、環状アルキル基の場合は、炭素原子数3～20の環状アルキル基が好ましく、炭素原子数4～10の環状アルキル基がより好ましく、炭素原子数5～7の環状アルキル基がさらに好ましい。環状アルキル基としては例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

[0306] アルケニル基は、鎖状（直鎖又は分岐）アルケニル基又は環状アルケニル

基である。鎖状アルケニル基の場合、炭素原子数 2 ～ 20 の鎖状アルケニル基が好ましく、炭素原子数 2 ～ 10 の鎖状アルケニル基がより好ましく、炭素原子数 2 ～ 5 の鎖状アルケニル基がさらに好ましい。鎖状アルケニル基としては例えば、ビニル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。環状アルケニル基の場合、炭素原子数 3 ～ 20 の環状アルケニル基が好ましく、炭素原子数 4 ～ 10 の環状アルケニル基がより好ましく、炭素原子数 5 ～ 7 の環状アルケニル基がさらに好ましい。環状アルケニル基としては例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0307] アルコキシ基は、炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基がさらに好ましい。アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

[0308] アミノ基は、窒素原子上に置換基のないアミノ基 ($-NH_2$) (炭素原子数 0) と、窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が炭素原子で置換されたアミノ基を含む。窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が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 ～ 6 がさらに好ましい。アミノ基としては例えば、置換基のないアミノ基 ($-NH_2$)、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-フェニルアミノ基等が挙げられる。

[0309] 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等が挙げられる。

[0310] 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、トリルチオ基等が挙げられる。

[0311] 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、硫黄等を含有する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、プリニル基等が挙げられる。

[0312] R^{1*} と R^{2*} 、 R^{2*} と R^{3*} 、 R^{3*} と R^{1*} はそれぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。 R^{1*} と R^{2*} が連結して環を形成する化合物としては、例えばシクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロペンタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸メチル等が挙げられる。 R^{2*} と R^{3*} が連結して環を形成する化合物、及び R^{3*} と R^{1*} が連結して環を形成する化合物としては、例えば 2,5-ジメチル-2-シクロペンテン-1-オン、2-メチル-5-イソプロピル-1-シクロヘキサノン、 α -メチル- δ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

[0313] 上記の条件を満たす化合物の中でも、メタクリル酸含有組成物の保管中の

品質安定性の観点から、成分A5としてはイソ酪酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、アセトニルアセトン、3-メチル-3-ブテン-2-オン、イソブチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボン酸、2-メトキシプロピオン酸、N, N-ジメチルグリシン、マロン酸、メチルチオ酢酸、3-ブテン酸、酪酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸イソアミル、イソ酪酸フェニル、酪酸メチル、イソ吉草酸メチル、メチルイソプロピルケトン、3-ヘキセン-2-オン、2, 5-ジメチル-2-シクロペンテン-1-オン、2-メチル-5-イソプロピル-1-シクロヘキサノン、2-アセチルフラン、ブチルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、3-メチルブチルアルデヒド、(R) - (-) - 3-ヒドロキシイソ酪酸、シクロペンタンカルボン酸、 α -メチル- δ -バレロラクトン、又は α -メチル- γ -ブチロラクトンが好ましく、イソ酪酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、アセトニルアセトン、3-メチル-3-ブテン-2-オン、イソブチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボン酸、2-メトキシプロピオン酸、N, N-ジメチルグリシン、マロン酸、メチルチオ酢酸、3-ブテン酸、メチルイソプロペニルケトンがより好ましく、イソ酪酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、2-メトキシプロピオン酸、N, N-ジメチルグリシン、アセトニルアセトン、3-メチル-3-ブテン-2-オン、イソブチルアルデヒド、メチルイソプロペニルケトンがさらに好ましく、イソ酪酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、アセトニルアセトン、イソプロペニルメチルケトン、イソブチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボン酸、2-メトキシプロピオン酸、N, N-ジメチルグリシンが特に好ましい。

[0314] 成分A5は一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0315] (成分B)

第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、重合禁止剤(成分B)を含む。本明細書において重合禁止剤とは、メタクリル酸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を含有することにより、メタクリル酸の保管中に、ラジカル重合機構によるメタクリル酸の重合反応が進行することを抑制できる。また前述の通り、成分A5と成分Bが共存することにより、成分Bの減少を効率よく抑制することができる。

[0316] 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、トコフェロール等が挙げられる。

[0317] 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。

[0318] 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。

[0319] 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

エノール、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。

[0320] 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。

[0321] 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。

[0322] 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。

[0323] 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。

[0324] 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、テトラブロモ-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。

[0325] 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。

- [0326] N-オキシル系化合物である重合禁止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、ピペリジン-1-オキシル、4-(ジメチルアミノ)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-エタノールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、3-アミノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4, 4', 4''-トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル)ホスファイト、3-オキソ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジン-N-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル-3-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-オクタメチル-1, 4-ジオキサシクロヘキシル-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。
- [0327] 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-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。

[0328] 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、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス(ビフェニル)フォスファイト、ジステア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。

[0329] 硫黄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば硫化ジフェニル、フェ
ノチアジン、3-オキソフェノチアジン、5-オキソフェノチアジン、フェ
ノチアジン二量体、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ジメルカプト
ベンゼン、2-メルカプトフェノール、4-メルカプトフェノール、2-(
メチルチオ)フェノール、3, 7-ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジニ
ウムクロリド、硫黄(単体)等が挙げられる。

[0330] 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。

[0331] 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。

[0332] 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
基のいずれかであり、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。

[0333] 上記の中でも、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性の観点から
、成分B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、例えばヒドロキノン、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ことが好ましい。成分Bはフェノール系化合物であることがより好ましく、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール及び2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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。成分Bは、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール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特に好ましい。

[0334] 成分Bは一種類であっても二種類以上であってもよい。

メタクリル酸含有組成物に、成分A5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、メタクリル酸含有組成物は該化合物とは別の成分A5を含有する必要がある。成分A5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A5と見なす。

[0335] (成分A5及び成分Bの濃度)

成分A5の濃度を M_{A5} ($\mu\text{mol/L}$)、成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B/M_{A5} は0.005~100であることが好ましい。ピルビン酸の生成抑制の効率の観点から、 M_B/M_{A5} の下限は、0.05以上、上限は10以下がより好ましい。

[0336] M_{A5} は1~40000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_{A5} が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の分解を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_{A5} が40000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることによ

り、第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_{A5} の下限は $10\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、 $30\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、 $50\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、 $55\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましい。 M_{A3} の上限は $3000\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $25000\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $20000\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0337] M_B は $1\sim50000\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_B が $1\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、メタクリル酸二量体及びピルビン酸の生成を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_B が $50000\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_B の下限は、 $10\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、 $100\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、 $1500\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましく、 $2000\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更好ましい。 M_B の上限は、 $45000\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $40000\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $35000\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましく、 $30000\mu\text{mol/L}$ 以下が殊更好ましく、 $25000\mu\text{mol/L}$ 以下が最も好ましい。

[0338] (メタクリル酸の濃度)

第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸の濃度は、 $98.00\sim99.99\%$ である。メタクリル酸の濃度が 98.00% 以上であることにより、第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。またメタクリル酸の濃度が 99.99% 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。メタクリル酸の濃度の下限は 98.50% 以上がより好ましく、 99.00% 以上がさらに好ましく、 99.50% 以上が特に好ましく、 99.8

0質量%以上が最も好ましい。

[0339] (成分C)

第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸の濃度が98.00~99.99質量%を満たす限り、その他の化合物である成分Cをさらに含有してもよい。成分Cとしては、メタクリル酸の製造の過程で生成した不純物等が挙げられる。例えば、メタクリル酸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、 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0340] (メタクリル酸含有組成物の分析)

メタクリル酸含有組成物が成分A5、成分B、成分C及び水を含有することは、例えばGC-MS測定により確認することができる。メタクリル酸含有組成物のGC-MSチャートにおいて、成分A5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A5のexact massと一致すれば、該メタクリル酸含有組成物は成分A5を含有すると判断することができる。成分A5の標品を入手できない場合は、メタクリル酸含有組成物の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A5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A5ピークであると判断することができる。すなわち、該メタクリル酸含有組成物が成分A5を含有する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及び水を含有することも同様の方法により確認することができる。

また、メタクリル酸の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物の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A5の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物のGC測定を行い、内部標準法を用いて定量することができる。成分A5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A5の濃度を算出することができる。

[0341] [数5]

$$\text{成分A5の濃度 } (\mu\text{mol} / \text{L}) = \frac{N}{N_{A5}} \times \frac{S_{A5}}{S} \times M$$

[0342] ここで、Nは濃度既知の有機化合物が1分子中に有する炭素原子の個数、 N_{A5} は成分A5が1分子中に有する炭素原子の個数、 S_{A5} は成分A5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 ($\mu\text{mol} / \text{L}$) である。

[0343] 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A5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。

[0344] [メタクリル酸含有組成物の製造方法]

第5の態様に係るメタクリル酸含有組成物の製造方法としては、メタクリル酸に成分A5及び成分Bを添加する方法が挙げられる。メタクリル酸は市販品を用いてもよく、アセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C4直接酸化法等公知の方法で製造したメタクリル酸を用いてもよい。成分A5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。メタクリル酸をアセトンシアノヒドリン (ACH) 法、C4直接酸化法等公知の方法で製造したものをを用いる場合、成分A5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、メタクリル酸含有組成物を製造しても

構わない。また、メタクリル酸製造プロセスで成分 A 5 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 5 又は成分 B の一部を残すことでメタクリル酸含有組成物を製造してもよい。

[0345] [保管安定性、熱安定性の評価方法]

第 5 の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、保管中の品質安定性が高い。メタクリル酸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含有組成物を長期間保管して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を短時間加熱して、重合禁止剤の減少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。第 5 の態様では、メタクリル酸含有組成物を 25℃で 21 日間保管した際の重合禁止剤の減少量により、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性を評価した。

[0346] [メタクリル酸エステルの製造方法]

第 5 の態様に係るメタクリル酸エステルの製造方法では、第 5 の態様に係るメタクリル酸含有組成物をエステル化する工程を含む。

メタクリル酸含有組成物と反応させるアルコールは特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。エステル化反応中の温度は 50～200℃が好ましい。

エステル化反応中の圧力、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合等は特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0347] [第 5 の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法]

本発明に係るメタクリル酸重合体の製造方法は、本発明に係るメタクリル

酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合する工程を含む。

[0348] 重合性組成物は、必要に応じて、メタクリル酸と共重合可能な単量体、及びその他の添加物を含有してもよい。

[0349] メタクリル酸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。

[0350] 上記の中でも、メタクリル酸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。メタクリル酸と共重合可能な単量体は、メタクリル酸エステルであることがより好ましく、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

メタクリル酸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。

[0351] 重合性組成物において、メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量は、重合性組成物100質量部に対して50.00～99.99質量部であることが好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の下限は、重合性組成物100質量部に対して60質量部以上であることがより好ましく、70質量部以上であることがさらに好ましく、80質量部以上であることが特に好ましく、90質量部以上であることが最も好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の上限は、重合性組成物100質量部に対して99.9質量部以下であることがより好ましく、99質量部以下であることがさらに好ましい。

[0352] その他の添加剤としては、重合開始剤が好ましい。また重合性組成物は必要に応じて、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、蛍光剤等を含有してもよい。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。

[0353] 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-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ヘキシルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物；

過硫酸カリウム等の過硫酸塩化合物；

レドックス系重合開始剤。

[0354] 上記の中でも、保存安定性、並びにメタクリル酸及び共重合可能な単量体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、メタクリル酸及びメタクリル酸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。

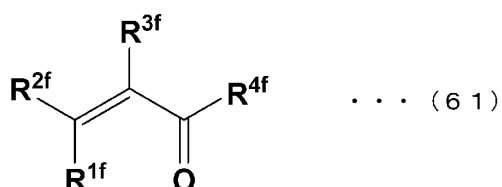
[0355] 重合性組成物の重合方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法及び懸濁重合法が挙げられる。

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。

[0356] [第6の態様メタクリル酸含有組成物]

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸と、下記式(61)で表される化合物(成分A6)と、重合禁止剤(成分B)と、を含有する。メタクリル酸の濃度は98.00～99.99質量%である。

[0357] [化12]



[0358] 式(61)中、R^{1f}、R^{2f}及びR^{3f}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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 R^{4f} 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。ただし、 $R^{1f}=H$ であり、 $R^{2f}=H$ であり、 $R^{3f}=CH_3$ であり、且つ $R^{4f}=OH$ である場合、すなわち式(61)で表される化合物がメタクリル酸である場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を表す。

また、該メタクリル酸含有組成物はメタクリル酸の濃度が98.00～99.99質量%を満たす限り、その他の化合物(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。

[0359] (メタクリル酸)

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸を含有する。メタクリル酸は、例えばアセトンシアノヒドリン(ACH)法の副生成物や、C4直接酸化法の間体として製造することができる。メタクリル酸含有組成物に含まれるメタクリル酸は、C4直接酸化法により製造されたものであることが好ましく、バイオマス由来のイソブタノールを出発原料としてC4直接酸化法により製造されたものであることがより好ましい。

[0360] (成分A6)

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、前記式(61)で表される化合物(成分A6)を含有する。成分A6と、後述する成分Bが共存することにより、メタクリル酸含有組成物保管中の重合禁止剤の分解を抑制することができる。また、メタクリル酸含有組成物がアクリル酸やプロピオン酸といった不純物を含む場合、その分解を促進して不純物濃度を低下させることができる。この理由としては、以下のように推定される。

[0361] メタクリル酸は保管中に発生するラジカルにより重合することが知られており、重合を防止するために重合禁止剤(成分B)が添加される。成分Bはメタクリル酸の保管中に生成するラジカルをトラップすることで重合防止機能を有するが、重合禁止剤がラジカルをトラップする際に別の化合物へと分解してしまうため、保管中にメタクリル酸含有組成物中の成分Bの濃度は徐

々に減少し、重合防止機能が徐々に低下してしまう。さらに成分Bがラジカルをトラップして生成した不要な分解物が徐々に増加する。メタクリル酸の保管中に生成する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、メタクリル酸の酸化によるピルビン酸生成の原因にもなる。成分A 6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。そして成分A 6は、幅広い波長の紫外光を吸収することができる。よって、メタクリル酸含有組成物が成分A 6を含有する場合、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。よって、成分Bがトラップする必要のあるラジカルが減少するため、成分Bの濃度減少を抑制することができる。

紫外光を吸収する各種有機化合物の中でも、成分A 6は分子構造がメタクリル酸と類似しているため、該メタクリル酸含有組成物を原料に用いてポリマーを製造した際、成分A 6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。

[0362] 成分A 6の分子量は1000以下であることが好ましい。分子量が1000以下であることにより、成分A 6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A 6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。

[0363] 前記式(61)中の R^{1f} 、 R^{2f} 及び R^{3f} 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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。また前記式(61)中の R^{4f} 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^{1f} 、 R^{2f} 、 R^{3f} 及び R^{4f} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0364] R^{1f} 、 R^{2f} 、 R^{3f} 及び R^{4f} が前記条件を満たす場合、成分A 6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^{1f} 、 R^{2f} 及び R^{3f} は、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～12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、炭素原子数0～6のアミノ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリー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A6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A6が吸収できる紫外光が十分な量となる。 R^{1f} 、 R^{2f} 及び R^{3f} は水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基であることがより好ましく、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数6～12のアリール基であり、かつ少なくとも1つ以上が炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数6～12のアリール基であることがさらに好ましく、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、フェニル基であり、かつ少なくとも1つ以上がメチル基、エチル基、*n*-プロピル基又はイソプロピル基、フェニル基であることが特に好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基であり、かつ少なくとも1つ以上がメチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基であることが殊更好ましい。

[0365] また、 R^{4f} は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～12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、炭素原子数0～6のアミノ基、炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリー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A6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。 R^{4f} は炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数0～6のアミノ基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基又はイソプロピル基、ヒ

ドロキシ基、メトキシ基、アミノ基であることが特に好ましく、メチル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、アミノ基であることが殊更好ましい。R^{4f}が該構造である場合、メタクリル酸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。

[0366] 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等が挙げられ、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、シクロオクチル基等が挙げられる。

[0367] 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-ヘキセニル基等が挙げられる。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等が挙げられる。

[0368] 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、硫黄等を含有する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、プリニル基等が挙げられる。

[0369] 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、フェノキシ基等が挙げられる。

[0370] アミノ基は、窒素原子上に置換基のないアミノ基 ($-NH_2$) (炭素原子数 0) と、窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が炭素原子で置換されたアミノ基を含む。窒素原子と結合した水素原子の一部又は全部が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 ～ 6 がさらに好ましい。アミノ基としては例えば、置換基のないアミノ基 ($-NH_2$)、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*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

[0371] 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、炭素原子数 1 ～ 6 のカルボニル基を含む 1 価の基が好ましい。

[0372] 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、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0373] 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又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-フェニルアミド基等が挙げられる。

[0374] 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あり、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等が挙げられる。

[0375] 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等が挙げられる。

[0376] 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)エチル基等が挙げられる。

- [0377] 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等が挙げられる。
- [0378] 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、トリルチオ基等が挙げられる。
- [0379] 上記の条件を満たす化合物の中でも、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性の観点から、成分 A 6 としては、クロトン酸、2-メチルクロトン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、2-メチレン-3-ブテン酸、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、3-メチル-3-ブテン-2-オン（イソプロペニルメチルケトン）、N-プロピルメタクリルアミド、けい皮酸、3-メトキシアクリル酸、cis-クロトン酸、2-エチルアクリル酸、2-メチレンペンタン酸、4-メチル-2-ペンテン酸、2, 4-ペンタジエン酸、2-メチル-2, 4-ペンタジエン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-メチレンヘキサン酸、2-ヘプテン酸、2, 4-ヘプタジエン酸、2-オクテン酸、2, 4-オクタジエン酸、2, 6-ジメチル-2-ヘプテン酸、6-メチル-2-メチレンヘプタン酸、2, 6-ジメチル-2, 4-ヘプタジエン酸、6-メチル-2-メチレン-3-ヘプテン酸、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン酸、メタクリル酸エチル、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、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、クロトン酸メチル、cis-クロトン酸メチル、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-メチレン-3-ブテン酸メチル、2-ペンテン酸メチル

、2, 4-ペンタジエン酸メチル、フマル酸ジメチル、trans-3-ヘキセン-2-オン、メチルビニルケトン、アクロレイン、クロトンアルデヒド、cis-クロトンアルデヒド、2-メチレン-3-ブタナール、3, 3-ジメチルアクロレイン、2-エチルアクロレイン、2, 4-ペンタジエナール、2-ペンテナール、2-メチル-2, 4-ペンタジエナール、4-メチル-2-ペンテナール、2-メチル-2-ペンテナール、2-メチレンペンタナール、2-ヘキサナール、2-メチル-2-ヘキセナール、2-メチレンヘキサナール、2-ヘプタナール、2, 4-ヘプタジエナール、2-オクタナール、2, 4-オクタジエナール、2, 6-ジメチル-2-ヘプテナール、6-メチル-2-メチレンヘプタナール、2, 6-ジメチル-2, 4-ヘプタジエナール、6-メチル-2-メチレン-3-ヘプテナール、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエンジエナール、メタクリルアミド、ヘキサデカンアミド、9-オクタデセンアミド、又は無水メタクリル酸が好ましく、クロトン酸、2-メチルクロトン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、2-メチレン-3-ブテン酸、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、3-メチル-3-ブテン-2-オン（イソプロペニルメチルケトン）、N-プロピルメタクリルアミド、けい皮酸、又は3-メトキシアクリル酸がより好ましく、クロトン酸、2-メチルクロトン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、2-メチレン-3-ブテン酸、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、アクリル酸メチル、3-メチル-3-ブテン-2-オン（イソプロペニルメチルケトン）、N-プロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、けい皮酸がさらに好ましく、クロトン酸、2-メチルクロトン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、アクリル酸メチル、イソプロペニルメチルケトン、メタクリルアミド、けい皮酸が特に好ましい。

[0380] 成分A 6は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0381] (成分B)

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、重合禁止剤（成分B）を含

有する。本明細書において重合禁止剤とは、メタクリル酸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を含有することにより、メタクリル酸の保管中に、ラジカル重合機構によるメタクリル酸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、メタクリル酸含有組成物が成分A6に加えて成分Bを含有する場合、成分A6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、成分Bの減少を効率よく抑制することができると考えられる。

[0382] 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、トコフェロール等が挙げられる。

[0383] 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-tert-ブチル-4-メチルフェノール、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、2-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-メチル-4-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェノール、2,2'-メチレンビス(6-tert-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-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等が挙げられる。

[0384] 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-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-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。

[0385] 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。

[0386] 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。

[0387] 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。

[0388] 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。

[0389] 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

ロモ-*p*-ベンゾキノ、2, 3-ジメチル-*p*-ベンゾキノ、2, 5-ジメチル-*p*-ベンゾキノ、メトキシ-*p*-ベンゾキノ、メチル-*p*-ベンゾキノ等が挙げられる。

[0390] 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。

[0391] *N*-オキシル系化合物である重合禁止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、ピペリジン-1-オキシル、4-(ジメチルアミノ)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-エタノールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、3-アミノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル、4, 4', 4''-トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-*N*-オキシル)ホスファイト、3-オキソ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジン-*N*-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル-3-オキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸、2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-オクタメチル-1, 4-ジアザシクロヘキシル-1, 4-ジオキシ、ジ-*tert*-ブチルニトロキシド、ジ-*tert*-アミルニトロキシド等が挙げられる。

[0392] 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-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。

[0393] 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（1, 1-ジメチルエチル）フェニル〕エステル、

トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、4，4′－イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、トリス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）フォスファイト、トリス（ビフェニル）フォスファイト、ジステアaryl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。

[0394] 硫黄含有化合物である重合禁止剤としては、例えば硫化ジフェニル、フェノチアジン、3－オキソフェノチアジン、5－オキソフェノチアジン、フェノチアジン二量体、1，4－ジメルカプトベンゼン、1，2－ジメルカプトベンゼン、2－メルカプトフェノール、4－メルカプトフェノール、2－（メチルチオ）フェノール、3，7－ビス（ジメチルアミノ）フェノチアジニウムクロリド、硫黄（単体）等が挙げられる。

[0395] 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。

[0396] 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。

[0397] 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、ブチル基のいずれかであり、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。

[0398] 上記の中でも、メタクリル酸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、例えばヒドロキノン、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好ましい。成分Bはフェノール系化合物であることがより好ましく、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール及び2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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。成分Bは、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール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さらに好ましい。成分Bは、例えばヒドロキノン、4-メトキシフェノール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特に好ましい。

[0399] 成分Bは一種類であっても二種類以上であってもよい。

メタクリル酸含有組成物に、成分A 6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、メタクリル酸含有組成物は該化合物とは別の成分A 6を含有する必要がある。成分A 6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

酸含有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A6と見なす。

[0400] (成分A6及び成分Bの濃度)

成分A6の濃度を M_{A6} ($\mu\text{mol/L}$)、成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、重合禁止剤の消費抑制の効率の観点から、 M_B/M_{A6} は0.0005～500であることが好ましく、0.001～450であることがより好ましく、0.005～400であることがさらに好ましく、0.005～350であることがさらに好ましい。

[0401] M_{A6} は1～85000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_{A6} が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の分解を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_{A6} が85000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_{A6} の下限は10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、30 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、50 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、70 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特に好ましく、80 $\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更美好ましく、85 $\mu\text{mol/L}$ 以上が最も好ましい。また M_{A6} の上限は65000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、45000 $\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、25000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましく、15000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が殊更美好ましく、5000 $\mu\text{mol/L}$ 以下が最も好ましい。

[0402] M_B は1～50000 $\mu\text{mol/L}$ であることが好ましい。 M_B が1 $\mu\text{mol/L}$ 以上であることにより、重合禁止剤の分解を抑制する効果を十分に得ることができる。また M_B が50000 $\mu\text{mol/L}$ 以下であることにより、第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。 M_B の下限は、10 $\mu\text{mol/L}$ 以上がより好ましく、100 $\mu\text{mol/L}$ 以上がさらに好ましく、1000 $\mu\text{mol/L}$ 以上が特

に好ましく、 $2000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以上が殊更好ましい。 M_B の上限は、 $40000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下がより好ましく、 $30000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下がさらに好ましく、 $25000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0403] (メタクリル酸の濃度)

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸の濃度は、 $98.00\sim 99.99$ 質量%である。メタクリル酸の濃度が 98.00 質量%以上であることにより、メタクリル酸含有組成物の重合によりメタクリル酸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。メタクリル酸の濃度の下限は 98.50% 以上がより好ましく、 99.00% 以上がさらに好ましく、 99.50% 以上が特に好ましく、 99.80 質量%以上が最も好ましい。

[0404] (成分C)

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物は、メタクリル酸の濃度が $98.00\sim 99.99$ 質量%を満たす限り、その他の化合物である成分Cをさらに含有してもよい。成分Cとしては、メタクリル酸の製造の過程で生成した不純物等が挙げられる。例えば、メタクリル酸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、 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 以下が特に好ましい。

[0405] (メタクリル酸含有組成物の分析)

メタクリル酸含有組成物が、成分A6、成分B、成分C及び水を含有することは、例えばGC-MS測定により確認することができる。メタクリル酸含有組成物のGC-MSチャートにおいて、成分A6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A6のexact massと一致すれば、該メタクリル酸含有組成物は成

成分A6を含有すると判断することができる。成分A6の標品を入手できない場合は、メタクリル酸含有組成物の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A6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A6ピークであると判断することができる。すなわち、該メタクリル酸含有組成物が成分A6を含有する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及び水を含有することも同様の方法により確認することができる。

また、メタクリル酸の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物の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A6の濃度は、例えばメタクリル酸含有組成物のGC測定を行い、内部標準法を用いて定量することができる。成分A6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A6の濃度を算出することができる。

[0406] [数6]

$$\text{成分A6の濃度 } (\mu\text{mol} / \text{L}) = \frac{N}{N_{A6}} \times \frac{S_{A6}}{S} \times M$$

[0407] ここで、Nは濃度既知の有機化合物が1分子中に有する炭素原子の個数、 N_{A6} は成分A6が1分子中に有する炭素原子の個数、 S_{A6} は成分A6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 ($\mu\text{mol} / \text{L}$) である。

[0408] 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A6と同様の方法により算出する

ことできる。

またメタクリル酸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イッシャー法により確認できる。

[0409] [メタクリル酸含有組成物の製造方法]

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物の製造方法としては、メタクリル酸に成分A6及び成分Bを添加する方法が挙げられる。メタクリル酸は市販品を用いてもよく、アセトンシアノヒドリン（ACH）法、C4直接酸化法等公知の方法で製造したメタクリル酸を用いてもよい。成分A6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。メタクリル酸をアセトンシアノヒドリン（ACH）法、C4直接酸化法等公知の方法で製造したものをを用いる場合、成分A6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、メタクリル酸含有組成物を製造しても構わない。また、メタクリル酸製造プロセスで成分A6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A6又は成分Bの一部を残すことでメタクリル酸含有組成物を製造してもよい。

[0410] [保管安定性、熱安定性の評価方法]

第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物は保管中の品質安定性が高い。メタクリル酸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含有組成物を長期間保管して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を短時間加熱して、重合禁止剤の減少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、メタクリル酸含有組成物を25℃で21日間保管した際の重合禁止剤の減少量により、メタクリル酸含有組成物の保管中の品質安定性を評価した。

[0411] [メタクリル酸エステルの製造方法]

第6の態様に係るメタクリル酸エステルの製造方法では、第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物をエステル化する工程を含む。

メタクリル酸含有組成物と反応させるアルコールは特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

エステル化反応中の圧力、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合等は特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0412] [第6の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法]

第6の態様に係るメタクリル酸重合体の製造方法は、第6の態様に係るメタクリル酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合する工程を含む。

[0413] 重合性組成物は、必要に応じて、メタクリル酸と共重合可能な単量体、及びその他の添加物を含有してもよい。

[0414] メタクリル酸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。

メタクリル酸メチル、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*so-ブチル、メタクリル酸*t*er*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*so-ブチル、アクリル酸*t*er*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、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。

[0415] 上記の中でも、メタクリル酸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。メタクリル酸と共重合可能な単量体は、メタクリル酸エステルであることがより好ましく、メタクリル酸メチルであることが特に好

ましい。

[0416] メタクリル酸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 6 がメタクリル酸と共重合可能な単量体である場合、成分 A 6 をメタクリル酸と共重合可能な単量体として用いてもよく、成分 A 6 とは別にメタクリル酸と共重合可能な単量体を用いてもよい。

[0417] 重合性組成物において、メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の上限は、重合性組成物 100 質量部に対して 99.99 質量部以下であることが好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の下限は、重合性組成物 100 質量部に対して 50 質量部以上であることが好ましく、60 質量部以上であることがより好ましく、70 質量部以上であることがさらに好ましく、80 質量部以上であることが特に好ましく、90 質量部以上であることが最も好ましい。メタクリル酸と共重合可能な単量体の含有量の上限は、重合性組成物 100 質量部に対して 99.9 質量部以下であることがより好ましく、99 質量部以下であることがさらに好ましい。

[0418] その他の添加剤としては、重合開始剤が好ましい。また重合性組成物は必要に応じて、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、蛍光剤等を含有してもよい。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。

[0419] 重合開始剤としては、例えば下記が挙げられる。

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

ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチ

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

過硫酸カリウム等の過硫酸塩化合物；

レドックス系重合開始剤。

[0420] 上記の中でも、保存安定性、並びにメタクリル酸及び共重合可能な単量体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、メタクリル酸及びメタクリル酸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。

[0421] 重合性組成物の重合方法としては、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。

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

[0422] 以下、実施例及び比較例に実施形態をより詳細に説明するが、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に含まれる水分濃度は、カールフィッシャー法で算出する。保管前のメタクリル酸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。保管後の重合禁止剤の量は、GC-FIDを用いて絶対検量線法により定量した。GC-FIDの測定条件を以下に示す。

装置：GC-FID（製品名：GC7890B、Agilent社製）

[0423] [GC条件]

カラム（製品名：Rtx-1701、Restek社製）

長さ：30m、内径：0.25mm、膜厚：1.00μm

注入量：1.0μL

気化室温度：260℃

カラムオープン温度：40℃で10分保持、40℃から2400℃まで10℃/分で昇温240℃で10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（39.723cm/秒）

検出器温度：260℃

検出器H₂流量：30mL/min

検出器Air流量：400mL/min

メークアップHe流量：25mL/min

[0424] 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。

[0425] (実施例 a 1)

成分 A 1 として試薬の 2-イソプロピルヒドロキノンを用い、試薬のメタクリル酸（水分濃度 366 ppm、成分 B 1 として 4-メトキシフェノール濃度 306 ppm を含有）10.0081 g に成分 A 1 の 0.0192 g を添加してメタクリル酸溶液（A-a 1 液）を調製した。該 A-a 1 液における成分 A 1 の濃度を表 1 に示す。

次いで、試薬のメタクリル酸（水分濃度 366 ppm、成分 B 1 として 4-メトキシフェノール濃度 306 ppm）9.9585 g に A-a 1 液を 0.0526 g 添加し、メタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸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含有組成物を、25℃で21日間保管する。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 2 に示す。

[0426] (実施例 a 2、a 3、a 5)

成分 A として表 1 に示す化合物を用い、試薬 MAA 及び成分 A の量を表 1 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして A-a 液をそれぞれ調製した。

次いで、試薬 MAA および A-a 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして MAA 含有組成物をそれぞれ調製した。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 2 に示す。

[0427] (実施例 a 4)

成分 A に試薬の 2-フェニルイソ酪酸を使用したこと以外は、実施例 a 1 と同様の方法で A-a 4 液を調製した。

次いで、成分 B 2 としてヒドロキノンを用いて、試薬のメタクリル酸（水分濃度 366 ppm、成分 B 1 として 4-メトキシフェノール濃度 306 ppm）40.0050 g に成分 B 2 を 0.4323 g 添加してメタクリル酸溶液（B-a 4）を調製した。該 B-a 4 液における成分 B 2 の濃度を表 1

に示す。

次いで、試薬のメタクリル酸（水分濃度 366 ppm、成分 B1 として 4-メトキシフェノール濃度 306 ppm）9.7103 g に A-a 液 0.0600 g と B-a 液を 0.2507 g 添加し、メタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B1）の減少率を表 2 に示す。

[0428] （実施例 a 6）

成分 A1 として試薬の 2-フェニルイソ酪酸を用いて、試薬のメタクリル酸（水分濃度 366 ppm、成分 B1 として 4-メトキシフェノール濃度 306 ppm）9.9955 g に成分 A1 を 0.0089 g 添加してメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。

[0429] （実施例 a 7、a 8）

成分 A として表 1 に示す化合物を用い、試薬 MAA 及び成分 A の量を表 1 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして A-a 液をそれぞれ調製した。

成分 B として表 1 に示す化合物を用い、試薬 MAA 及び成分 B の量を表 1 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 4 と同様にして B-b 液をそれぞれ調製した。

次いで、試薬 MAA、A-a 液、B-b 液の量を表 2 に示す通り変更した以外は、実施例 a 4 と同様にして MAA 含有組成物をそれぞれ調製した。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B1）の減少率を表 2 に示す。

[0430] （比較例 a 1）

成分 B1 として試薬の 4-メトキシフェノールを用いて、試薬のメタクリル酸（水濃度 366 ppm、成分 B1 として 4-メトキシフェノール濃度 306 ppm）40.0219 g に 4-メトキシフェノールを 0.4016 g

添加し、比 A－b 1 を調製した。

次いで、試薬のメタクリル酸（水分濃度 3 6 6 p p m）1 9 . 5 0 0 0 g に B－a 1 液を 0 . 5 0 0 0 g 添加し、メタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸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含有組成物を、実施例 a 1 と同様に保管する。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 2 に示す。

[0431] （比較例 a 2）

試薬のメタクリル酸（水分濃度 3 6 6 p p m、成分 B 1 として 4－メトキシフェノール濃度 3 0 6 p p m）を、2 5℃で 2 1 日間保管した。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 2 に示す。

[0432] （比較例 a 3）

成分 A として表 1 に示す化合物を用い、試薬 M A A 及び成分 A の量を表 1 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様に A－a 液を調製した。

試薬のメタクリル酸（水分濃度 3 6 6 p p m、4－メトキシフェノール濃度 3 0 6 p p m）1 9 . 4 0 8 8 g に A－a 液を 0 . 0 9 7 1 g と純水を 0 . 0 5 6 5 g 添加してメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 2 に示す。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 2 に示す。

[0433]

[表1]

	a液				b液			
	試薬の MAA 添加量 [g]	成分A			試薬の MAA 添加量 [g]	成分B2		
		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a1	10. 0081	2-イソプロピルヒドロキノン	0. 0192	1915	—	—	—	—
実施例a2	10. 0063	2-イソプロピル-4-メトキシフェノール	0. 0228	2273	—	—	—	—
実施例a3	9. 9984	2-フェニルイソ酪酸メチル	0. 0246	2454	—	—	—	—
実施例a4	10. 0070	2-フェニルイソ酪酸	0. 0235	2343	40. 0050	ヒドロキノン	0. 4323	10691
実施例a5	10. 0687	2-フェニルイソ酪酸	0. 0212	2101	—	—	—	—
実施例a6	—	2-フェニルイソ酪酸	—	—	—	—	—	—
実施例a7	10. 0070	2-フェニルイソ酪酸	0. 0235	2343	40. 0122	4-メトキシフェノール	0. 4063	10052
実施例a8	10. 0070	2-フェニルイソ酪酸	0. 0235	2343	40. 0122	4-メトキシフェノール	0. 4063	10052
比較例a1	—	—	—	—	40. 0219	4-メトキシフェノール	0. 4016	9935
比較例a2	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例a3	10. 0070	2-フェニルイソ酪酸	0. 0235	2343	—	—	—	—

[0434]

[表2]

添加量[g]							MAA含有組成物						保管安定性結果	
							MAA濃度[%]	成分A		成分B1		成分B2		成分B1濃度変化率[%]
								化合物名	濃度MA[μmol/L]	化合物名	濃度MB1[μmol/L]	化合物名	濃度MB2[μmol/L]	
試薬のMAA	a液	b液	成分A	成分B2	純水									
実施例a1	9.9585	0.0526	—	—	—	—	99.93	2-イソプロピルヒドロキノン	67	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-1.8
実施例a2	9.9607	0.0526	—	—	—	—	99.93	2-イソプロピル-4-メトキシフェノール	73	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-3.38
実施例a3	9.9635	0.0509	—	—	—	—	99.93	2-フェニルイソ酪酸メチル	71	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-3.64
実施例a4	9.7103	0.0600	0.2507	—	—	—	99.91	2-フェニルイソ酪酸	87	4-メトキシフェノール	2391	ヒドロキノン	2478	-0.85
実施例a5	9.5127	0.4583	—	—	—	—	99.92	2-フェニルイソ酪酸	600	4-メトキシフェノール	2391	—	—	-0.13
実施例a6	9.9955	—	—	0.0089	—	—	99.85	2-フェニルイソ酪酸	5526	4-メトキシフェノール	2389	—	—	-0.05
実施例a7	9.9713	0.0549	0.2602	—	—	—	99.91	2-フェニルイソ酪酸	78	4-メトキシフェノール	4480	4-メトキシフェノール	—	2.58
実施例a8	7.4434	0.0510	2.5114	—	—	—	99.68	2-フェニルイソ酪酸	74	4-メトキシフェノール	23116	4-メトキシフェノール	—	-3.04
比較例a1	19.5000	—	0.5000	—	—	—	99.91	—	—	4-メトキシフェノール	4556	4-メトキシフェノール	—	-15.17
比較例a2	20.0000	—	—	—	—	—	99.93	—	—	4-メトキシフェノール	2516	—	—	-13.74
比較例a3	19.4088	0.0971	—	—	—	0.0565	99.64	2-フェニルイソ酪酸	72	4-メトキシフェノール	2509	—	—	-12.32

[0435] 表1及び表2に示すように、実施例a1～a8では、保管後のメタクリル酸組成物において重合禁止剤（成分B1）の減少率が抑制された。保管中の

品質安定性が高いと言える。

[0436] (実施例 b 1 – b 9)

成分 A 2 1 として表 3 に示す化合物を用い、試薬 M A A と成分 A 2 1 の量を表 3 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様に C – a 液を調製した。

次いで、試薬 M A A 及び C – a 液の量を表 4 に示す通り変更した以外は、実施例 a 1 と同様に M A A 含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 4 に示す。2 5 °C で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 4 に示す。

[0437] (比較例 b 1)

成分 A 2 1 として試薬の 2, 3, 5, 6 – テトラメチルピラジンを用いて、試薬のメタクリル酸（水分濃度 3 6 6 p p m、成分 B 1 として 4 – メトキシフェノール濃度 3 0 6 p p m）1 9 . 5 5 2 0 g に成分 A 2 1 を 0 . 4 6 1 1 g 添加してメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 4 に示す。2 5 °C で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 4 に示す。

[0438]

[表3]

	a液				b液			
	試薬の MAA 添加量 [g]	成分A			試薬の MAA 添加量 [g]	成分B2		
		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b1	10. 0152	2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジン	0. 0204	2033	—	—	—	—
実施例b2	10. 0033	ピラジン	0. 0268	2672	—	—	—	—
実施例b3	10. 0222	2, 3, 5-トリメチルピラジン	0. 0630	6247	—	—	—	—
実施例b4	10. 0115	2-メトキシピラジン	0. 0248	2471	—	—	—	—
実施例b5	10. 0273	2-イソプロピル-3-メトキシピラジン	0. 0195	1941	—	—	—	—
実施例b6	9. 9972	2, 5-ジメチルピラジン	0. 0204	2036	—	—	—	—
実施例b7	10. 0247	2-ピラジンカルボン酸メチル	0. 0200	1991	—	—	—	—
実施例b8	10. 0192	2-(メチルチオ)ピラジン	0. 0210	2092	—	—	—	—
実施例b9	10. 0138	2-ピラジンメタノール	0. 0286	2848	—	—	—	—
比較例b1	—	2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジン	—	—	—	—	—	—

[表4]

添加量[g]							MAA含有組成物						保管安定性結果	
	試薬のMAA	a液	b液	成分A	成分B2	純水	MAA	成分A		成分B1		成分B2		
							濃度[%]	化合物名	濃度MAA[μmol/L]	化合物名	濃度MB1[μmol/L]	化合物名	濃度MB2[μmol/L]	濃度MB2變化率[%]
実施例b1	9.9711	0.0500	—	—	—	—	99.93	2,3,5,6-テトラメチルピラジン	76	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-2.12
実施例b2	9.9580	0.0535	—	—	—	—	99.93	ピラジン	182	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-5.01
実施例b3	9.9597	0.0530	—	—	—	—	99.93	2,3,5-トリメチルピラジン	276	4-メトキシフェノール	2391	—	—	-5.50
実施例b4	9.9606	0.0538	—	—	—	—	99.93	2-メトキシピラジン	123	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-4.00
実施例b5	9.9609	0.0507	—	—	—	—	99.93	2-イソプロピル-3-メトキシピラジン	66	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-4.14
実施例b6	9.9486	0.0616	—	—	—	—	99.93	2,5-ジメチルピラジン	118	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-5.11
実施例b7	9.9572	0.0625	—	—	—	—	99.93	2-ピラジンカルボン酸メチル	92	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-5.23
実施例b8	9.9539	0.0655	—	—	—	—	99.93	2-(メチルチオ)ピラジン	111	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-4.70
実施例b9	9.9534	0.0614	—	—	—	—	99.93	2-ピラジンメタノール	162	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-4.95
比較例b1	19.5520	—	—	0.4611	—	—	97.63	2,3,5,6-テトラメチルピラジン	172546	4-メトキシフェノール	2458	—	—	-13.88

[0440] 表3及び表4に示すように、実施例b1～b9では、保管後のメタクリル酸組成物において重合禁止剤（成分B1）の分解が抑制された。保管中の品

質安定性が高いと言える。

[0441] (実施例 c 1、c 2、c 3、c 5)

成分 A 3 として表 5 に示す化合物を用い、試薬 M A A 及び成分 A 3 の量を表 5 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして C - a 液をそれぞれ調製した。

次いで、試薬 M A A および C - a 液の量を表 6 に示す通り変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして M A A 含有組成物をそれぞれ調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 6 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 6 に示す。

[0442] (実施例 c 4)

成分 A 3 に試薬の t - ブチルフェニルエーテルを使用したこと以外は、実施例 a 4 と同様の方法で M A A 含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 6 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 6 に示す。

[0443] (実施例 c 6)

成分 A 3 に試薬の t - ブチルフェニルエーテルを使用したこと以外は、実施例 a 6 と同様の方法で M A A 含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 6 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 6 に示す。

[0444] (実施例 c 7、c 8)

成分 A 3 として t - ブチルフェニルエーテルを用いたこと以外は、実施例 a 1 と同様に C - a 液を調製した。次いで、実施例 a 7 と同様の方法で C - b 液をそれぞれ調製した。

試薬 M A A、C - a 液及び C - b 液の量を表 6 に示す通りに添加し、メタクリル酸含有組成物をそれぞれ調製した。該メタクリル酸含有組成物におけ

る各成分の濃度を表6に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分B1）の減少率を表6に示す。

[0445] （比較例c1）

成分Aにt-ブチルフェニルエーテルを使用したこと以外は比較例b1と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表6に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分B1）の減少率を表6に示す。

[0446] （比較例c2）

成分A3としてt-ブチルフェニルエーテルを用いたこと以外は、比較例a3と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表6に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分B1）の減少率を表6に示す。

[0447]

[表5]

	a液				b液			
	試薬の MAA 添加量 [g]	成分A			試薬の MAA 添加量 [g]	成分B2		
		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c1	10. 0042	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	0. 0167	1667	—	—	—	—
実施例c2	10. 0026	ｲﾝｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	0. 0218	2175	—	—	—	—
実施例c3	10. 0172	4-ｲﾝｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾌｴﾆﾙ	0. 0252	2509	—	—	—	—
実施例c4	10. 0042	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	0. 0167	1667	40. 0029	ﾋﾞﾛｷﾉﾝ	0. 3957	9795
実施例c5	10. 0042	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	0. 0167	1667	—	—	—	—
実施例c6	—	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	—	—	—	—	—	—
実施例c7	10. 0042	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	0. 0167	1667	39. 9976	4-ﾒﾄｷｼﾌｴﾉｰﾙ	0. 3996	9892
実施例c8	10. 0042	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	0. 0169	1686	39. 9976	4-ﾒﾄｷｼﾌｴﾉｰﾙ	0. 3996	9892
比較例c1	—	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	—	—	—	—	—	—
比較例c2	10. 0042	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾌﾙﾌｴﾆﾙｴｰﾅｰﾙ	0. 0167	1667	—	—	—	—

[表6]

添加量[g]							MAA含有組成物						保管 安定性 結果	
	試薬の MAA	a液	b液	成分 A	成分 B2	純水	MAA	成分A		成分B1		成分B2		
							濃度 [%]	化合物名	濃度MA [μmol /L]	化合物名	濃度MB1 [μmol /L]	化合物名	濃度MB2 [μmol /L]	濃度MB2 変化率 [%]
実施例 c1	9.9615	0.0654	—	—	—	—	99.93	t-ブチル フェニルエーテル	74	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-10.46
実施例 c2	9.9616	0.0499	—	—	—	—	99.93	イソプロピル フェニルエーテル	81	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-9.91
実施例 c3	9.9622	0.0546	—	—	—	—	99.93	4-イソプロポキシ フェノール	92	4-メトキシ フェノール	2392	—	—	-3.92
実施例 c4	9.7000	0.0500	0.2500	—	—	—	99.91	t-ブチル フェニルエーテル	57	4-メトキシ フェノール	2391	ヒドロ キノン	2268	-2.57
実施例 c5	9.5150	0.0580	—	—	—	—	99.93	t-ブチル フェニルエーテル	69	4-メトキシ フェノール	2392	—	—	-6.01
実施例 c6	10.0660	—	—	0.0090	—	—	99.84	t-ブチル フェニルエーテル	6066	4-メトキシ フェノール	2514	—	—	-8.94
実施例 c7	9.6970	0.0557	0.2534	—	—	—	99.91	t-ブチル フェニルエーテル	63	4-メトキシ フェノール	4449	4-メトキシ フェノール	—	-0.02
実施例 c8	7.4555	0.0612	2.4995	—	—	—	99.69	t-ブチル フェニルエーテル	70	4-メトキシ フェノール	22792	4-メトキシ フェノール	—	7.87
比較例 c1	19.5535	—	—	0.4589	—	—	97.64	t-ブチル フェニルエーテル	155701	4-メトキシ フェノール	2458	—	—	-13.26
比較例 c2	19.3984	0.0992	—	—	—	0.5077	97.40	t-ブチル フェニルエーテル	56	4-メトキシ フェノール	2452	—	—	-13.04

[0449] 表5及び表6に示すように、実施例c1～c8では、保管後のメタクリル酸組成物において重合禁止剤（成分B1）の分解が抑制された。保管中の品

質安定性が高いと言える。

[0450] (実施例 d 1 - d 6)

成分 A 4 として表 7 に示す化合物を用い、試薬 M A A 及び成分 A 4 の量を表 7 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして D - a 液をそれぞれ調製した。

次いで、試薬 M A A および D - a 液の量を表 8 に示す通り変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして M A A 含有組成物をそれぞれ調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 8 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 8 に示す。

[0451] (実施例 d 7)

成分 A 4 としてメタクリロニトリルを用いた以外は、実施例 a 4 と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 8 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 8 に示す。

[0452] (実施例 d 8)

成分 A 4 として表 7 に示す化合物を用い、試薬 M A A 及び成分 A 4 の量を表 7 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして D - a 液を調製した。

次いで、試薬 M A A および D - a 液の量を表に示す通り変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして M A A 含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 8 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 8 に示す。

[0453] (実施例 d 9)

成分 A 4 としてメタクリロニトリルを用いた以外は、実施例 a 6 と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 8 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組

成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 8 に示す。

[0454] （実施例 d 1 0、d 1 1）

成分 A 4 としてメタクリロニトリルを用いたこと以外は、実施例 a 1 と同様に D - a 液をそれぞれ調製した。次いで、実施例 a 7 と同様の方法で D - b 液をそれぞれ調製した。

試薬 M A A、D - a 液及び D - b 液の量を表 8 に示す通りに添加し、メタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 8 に示す。2 5℃で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 8 に示す。

[0455] （比較例 d 1）

成分 B にメタクリロニトリルを使用したこと以外は比較例 b 1 と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 8 に示す。

得られたメタクリル酸含有組成物を、実施例 d 1 と同様に保管する。該保管後のメタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 8 に示す。

[0456] （比較例 d 2）

成分 B にメタクリロニトリルを使用したこと以外は比較例 a 1 と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 8 に示す。2 5℃で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 8 に示す。

[0457]

[表7]

	a液				b液			
	試薬の MAA 添加量 [g]	成分A			試薬の MAA 添加量 [g]	成分B2		
		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d1	10. 0197	メタクリロニトリル	0. 0156	1555	—	—	—	—
実施例d2	10. 0001	アセトニトリル	0. 0191	1906	—	—	—	—
実施例d3	10. 0107	プロピオニトリル	0. 0146	1456	—	—	—	—
実施例d4	9. 9909	アクリロニトリル	0. 0186	1858	—	—	—	—
実施例d5	9. 9931	4'-シアノアセトフェノン	0. 0243	2426	—	—	—	—
実施例d6	10. 0185	4-(メチルチオ)ベンゾニトリル	0. 0269	2678	—	—	—	—
実施例d7	10. 0197	メタクリロニトリル	0. 0156	1555	40. 0119	ヒドロキノン	0. 4015	9935
実施例d8	10. 0197	メタクリロニトリル	0. 0156	1555	—	—	—	—
実施例d9	—	メタクリロニトリル	—	—	—	—	—	—
実施例d10	10. 0197	メタクリロニトリル	0. 0156	1555	40. 0040	4-メトキシフェノール	0. 3993	9883
実施例d11	10. 0197	メタクリロニトリル	0. 0156	1555	40. 0040	4-メトキシフェノール	0. 3993	9883
比較例d1	—	メタクリロニトリル	—	—	—	—	—	—
比較例d2	10. 0197	メタクリロニトリル	0. 0156	1555	—	—	—	—

[0458]

[表8]

添加量[g]							MAA含有組成物						保管安定性結果	
	試薬のMAA	a液	b液	成分A	成分B2	純水	MAA	成分A		成分B1		成分B2		成分B1濃度変化率[%]
							濃度[%]	化合物名	濃度MA[μmol/L]	化合物名	濃度MB1[μmol/L]	化合物名	濃度MB2[μmol/L]	
実施例d1	9.9649	0.0556	—	—	—	—	99.93	メタクリロニトリル	131	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-4.51
実施例d2	9.9587	0.0539	—	—	—	—	99.93	アセトニトリル	255	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-5.28
実施例d3	9.9655	0.0549	—	—	—	—	99.93	プロピオニトリル	148	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-6.85
実施例d4	9.9607	0.0504	—	—	—	—	99.93	アクリロニトリル	180	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-6.26
実施例d5	9.9527	0.0491	—	—	—	—	99.93	4'-シアノアセトフェノン	84	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-6.84
実施例d6	9.9652	0.0468	—	—	—	—	99.93	4-(メチルチオ)ベンゾニトリル	86	4-メトキシフェノール	2392	—	—	-7.18
実施例d7	9.7186	0.0514	0.2526	—	—	—	99.91	メタクリロニトリル	121	4-メトキシフェノール	2391	ヒドロキノン	2319	-4.49
実施例d8	9.5155	0.5000	—	—	—	—	99.93	メタクリロニトリル	1180	4-メトキシフェノール	2391	—	—	-5.40
実施例d9	10.0112	—	—	0.0077	—	—	99.86	メタクリロニトリル	11685	4-メトキシフェノール	2390	—	—	-5.08
実施例d10	9.7013	0.0563	0.2621	—	—	—	99.91	メタクリロニトリル	133	4-メトキシフェノール	4515	4-メトキシフェノール	—	-0.51
実施例d11	7.4636	0.0518	2.5015	—	—	—	99.69	メタクリロニトリル	122	4-メトキシフェノール	22664	4-メトキシフェノール	—	-0.19
比較例d1	19.5500	—	—	0.4500	—	—	97.68	メタクリロニトリル	342078	4-メトキシフェノール	2459	—	—	-14.35
比較例d2	19.3951	0.1102	—	—	—	0.4997	97.44	メタクリロニトリル	130	4-メトキシフェノール	2453	—	—	-13.08

[0459] 表7及び表8に示すように、実施例d1～d11では、保管後のメタクリル酸組成物において重合禁止剤（成分B1）の分解が抑制された。保管中の

品質安定性が高いと言える。

[0460] (実施例 e 1 - e 9)

成分 A 5 として表 9 に示す化合物を用い、試薬 M A A 及び成分 A 5 の量を表 9 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして E - a 液を調製した。

次いで、試薬 M A A および E - a 液の量を表に示す通り変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして M A A 含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 1 0 に示す。2 5 °C で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 1 0 に示す。

[0461] (実施例 e 1 0)

成分 A 5 にイソ酪酸を使用したこと以外は、実施例 a 4 と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 1 0 に示す。2 5 °C で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 1 0 に示す。

[0462] (実施例 e 1 1)

成分 A 5 にイソ酪酸を使用したこと以外は、実施例 a 6 と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 1 0 に示す。2 5 °C で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 1 0 に示す。

[0463] (実施例 e 1 2)

成分 A 5 にイソ酪酸を使用したこと以外は、実施例 a 7 と同様にメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 1 0 に示す。2 5 °C で 2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1）の減少率を表 1 0 に示す。

[0464] (比較例 e 1)

成分 A 5 としてイソ酪酸を用いたこと以外は、比較例 b 1 と同様の方法でメタクリル酸含有組成物を調製した。該メタクリル酸含有組成物における各

成分の濃度を表 10 に示す。25℃で21日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分B1）の減少率を表 10 に示す。

[0465] [表9]

	a液				b液			
	試薬の MAA 添加量 [g]	成分A			試薬の MAA 添加量 [g]	成分B2		
		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e1	10.0037	イソ酪酸	0.0147	1467	—	—	—	—
実施例e2	10.0011	イソ吉草酸	0.0166	1657	—	—	—	—
実施例e3	10.0010	2-メチル酪酸	0.0182	1817	—	—	—	—
実施例e4	10.0006	アセトニルアセトン	0.0208	2076	—	—	—	—
実施例e5	9.9988	イソプロペニルメチルケトン	0.0187	1867	—	—	—	—
実施例e6	9.9985	イソブチルアルデヒド	0.0148	1478	—	—	—	—
実施例e7	10.0037	シクロヘキサンカルボン酸	0.0150	1497	—	—	—	—
実施例e8	10.0026	2-メトキシプロピオン酸	0.0200	1995	—	—	—	—
実施例e9	9.9980	N,N-ジメチルグリシン	0.0200	1996	—	—	—	—
実施例e10	9.9931	イソ酪酸	0.0265	2645	40.0473	ヒドロキノン	0.3965	9804
実施例e11	—	イソ酪酸	—	—	—	—	—	—
実施例e12	9.9931	イソ酪酸	0.0265	2645	40.0219	4-メトキシフェノール	0.4016	9935
比較例e1	—	イソ酪酸	—	—	—	—	—	—

[0466] [表10]

		添加量[g]						MAA含有組成物						保管安定性 結果	
								成分A		成分B1		成分B2			
		試薬の MAA	a液	b液	成分 A	成分 B2	純水	濃度	化合物名	濃度MA	化合物名	濃度MB1	化合物名		濃度MB2
								[%]		[μmol /L]		[μmol /L]			[μmol /L]
実施例 e1	9.9627	0.0518	—	—	—	—	99.93	イソ酪酸	88	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-6.13	
実施例 e2	9.9597	0.0607	—	—	—	—	99.93	イソ吉草酸	100	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-5.40	
実施例 e3	9.9597	0.0624	—	—	—	—	99.93	2-メチル酪酸	113	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-6.58	
実施例 e4	9.9468	0.0501	—	—	—	—	99.93	アセトニルアセトン	93	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-6.96	
実施例 e5	9.9410	0.0478	—	—	—	—	99.93	イソプロペニル メチルケトン	108	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-4.58	
実施例 e6	9.9557	0.0502	—	—	—	—	99.93	イソブチル アルデヒド	105	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-6.11	
実施例 e7	9.9445	0.0496	—	—	—	—	99.93	シクロヘキサ ンカルボン酸	59	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-5.25	
実施例 e8	9.9626	0.0507	—	—	—	—	99.93	2-メトキシ プロピオン酸	99	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-5.99	
実施例 e9	9.9521	0.0573	—	—	—	—	99.93	N,N-ジメチル グリシン	113	4-メトキシ フェノール	2516	—	—	-5.76	
実施例 e10	9.9918	0.0487	0.2500	—	—	—	99.91	イソ酪酸	145	4-メトキシ フェノール	2515	ヒドロ キノン	2206	-3.96	
実施例 e11	10.0111	—	—	0.0152	—	—	99.78	イソ酪酸	17550	4-メトキシ フェノール	2512	—	—	-6.95	
実施例 e12	9.7046	0.0501	0.2491	—	—	—	99.91	イソ酪酸	153	4-メトキシ フェノール	4548	4-メトキシ フェノール	—	0.41	
比較例 e1	19.5500	—	—	0.4500	—	—	97.68	イソ酪酸	260470	4-メトキシ フェノール	2459	—	—	-13.51	

[0467] 表9及び表10に示すように、実施例e1～e12では、保管後のメタクリル酸組成物において重合禁止剤（成分B1）の分解が抑制された。保管中

の品質安定性が高いと言える。

[0468] (実施例 f 1 — f 1 0)

成分 A 6 として表 1 1 に示す化合物を用い、試薬 M A A 及び成分 A 6 の量を表 1 1 に示す通りに変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして F — a 液をそれぞれ調製した。

次いで、試薬 M A A および F — a 液の量を表に示す通り変更した以外は、実施例 a 1 と同様にして M A A 含有組成物をそれぞれ調製した。該メタクリル酸含有組成物における各成分の濃度を表 1 2 に示す。2 5℃で2 1 日間保管した該メタクリル酸含有組成物における重合禁止剤（成分 B 1 ）の減少率を表 1 2 に示す。

[0469]

[表11]

	a液				b液			
	試薬の MAA 添加量 [g]	成分A			試薬の MAA 添加量 [g]	成分B2		
		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f1	10. 0048	クロトン酸	0. 0249	2483	—	—	—	—
実施例f2	10. 0053	2-メチルクロトン酸	0. 0251	2502	—	—	—	—
実施例f3	10. 0061	3, 3-ジメチルアクリル酸	0. 0225	2244	—	—	—	—
実施例f4	10. 0025	2-ペンテン酸	0. 0225	2244	—	—	—	—
実施例f5	9. 9957	2-メチル-2-ペンテン酸	0. 0185	1847	—	—	—	—
実施例f6	10. 0000	アクリル酸メチル	0. 0200	1996	—	—	—	—
実施例f7	9. 9988	イソプロペニルメチルケトン	0. 0187	1867	—	—	—	—
実施例f8	9. 9496	メタクロレイン	0. 0172	1726	—	—	—	—
実施例f9	10. 0115	メタクリルアミド	0. 0208	2073	—	—	—	—
実施例f10	10. 0109	けい皮酸	0. 0215	2143	—	—	—	—

[0470]

[表12]

	添加量 [g]							MAA含有組成物						保管安定性結果	
								成分A		成分B1		成分B2			
	試薬のMAA	a液	b液	c液	成分A	成分B2	成分B1		成分B2						
							濃度MAA [μmol/L]	化合物名	濃度MB1 [μmol/L]	化合物名	濃度MB2 [μmol/L]	化合物名			
実施例 f1	9.9572	0.0465	—	—	—	—	濃度 [%]	クロトン酸	137	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	成分B1濃度変化率 [%]
実施例 f2	9.9493	0.0662	—	—	—	—	99.93	2-メチルクロトン酸	169	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-3.98
実施例 f3	9.9512	0.0496	—	—	—	—	99.93	3,3-ジメチルアクリル酸	113	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-3.44
実施例 f4	9.9618	0.0564	—	—	—	—	99.93	2-ペンテン酸	129	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-3.44
実施例 f5	9.9435	0.0525	—	—	—	—	99.93	2-メチル-2-ペンテン酸	87	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-3.62
実施例 f6	9.9451	0.0437	—	—	—	—	99.93	アクリル酸メチル	103	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-3.96
実施例 f7	9.9410	0.0478	—	—	—	—	99.93	イソプロペニルメチルケトン	108	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-4.58
実施例 f8	9.9449	0.0532	—	—	—	—	99.93	メタクロレイン	134	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-8.03
実施例 f9	9.9554	0.0575	—	—	—	—	99.93	メタクリルアミド	143	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-4.23
実施例 f10	9.9565	0.0622	—	—	—	—	99.93	けい皮酸	92	4-メトキシフェノール	2516	—	—	—	-4.32

[0471] 表11及び表12に示すように、実施例f1～f10では、保管後のメタクリル酸組成物において重合禁止剤（成分B1）の分解が抑制された。保管

中の品質安定性が高いと言える。

- [0472] 本実施例で得られたメタクリル酸含有組成物をエステル化することで、メタクリル酸エステルを得ることができる。また、本実施例で得られたメタクリル酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合することで、メタクリル酸重合体を得ることができる。

産業上の利用可能性

- [0473] 本発明によれば、保管中の重合禁止剤の分解が抑制された、品質安定性の高いメタクリル酸含有組成物を提供することができる。

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]

メタクリル酸と、

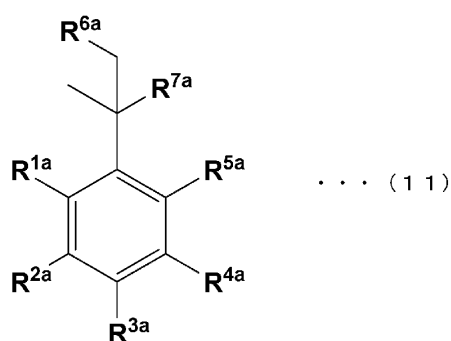
下記式（１１）で表される化合物である成分Ａ１、下記式（２１）で表される化合物である成分Ａ２１、下記式（３１）で表される化合物である成分Ａ３、下記式（４１）で表される化合物である成分Ａ４、下記式（５１）で表される化合物である成分Ａ５及び下記式（６１）で表される化合物である成分Ａ６からなる群から選ばれる少なくとも１種と、

を含有し、

さらに、重合禁止剤である成分Ｂを必要に応じて任意で含有し、

メタクリル酸の濃度が、９８．００～９９．９９質量％である、メタクリル酸含有組成物。

[化1]



式（１１）中、

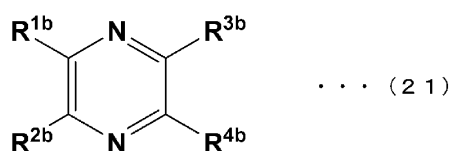
R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、カルボニル基を含む１価の基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 及び R^{5a} のうち２つ以上は、水素原子以外の基であり、

R^{7a} は水素原子、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。

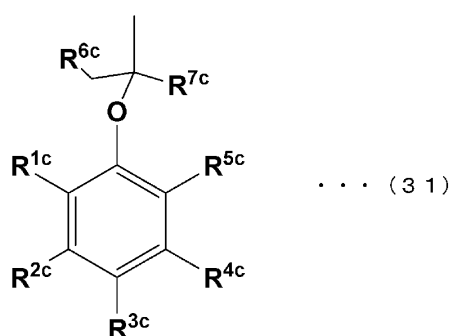
[化2]



式(21)中、

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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。

[化3]



式(31)中、

R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} は、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。

[化4]

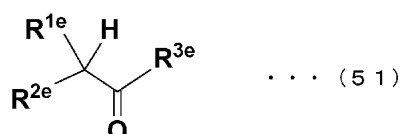


式(41)中、

R^d は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケ

ニル基又は炭素原子数 1 ～ 12 のアリール基を表し、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

[化5]



式 (51) 中、

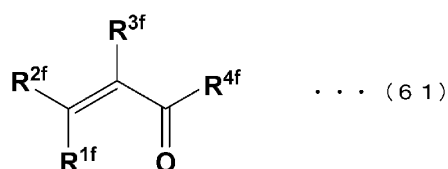
$\text{R}^{1\text{e}}$ 及び $\text{R}^{2\text{e}}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

$\text{R}^{3\text{e}}$ は、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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

$\text{R}^{1\text{e}}$ と $\text{R}^{2\text{e}}$ 、 $\text{R}^{2\text{e}}$ と $\text{R}^{3\text{e}}$ 、 $\text{R}^{3\text{e}}$ と $\text{R}^{1\text{e}}$ 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、 $\text{R}^{1\text{e}}$ と $\text{R}^{2\text{e}}$ の炭素原子数の合計は 2 以上である。

[化6]



式 (61) 中、

$\text{R}^{1\text{f}}$ 、 $\text{R}^{2\text{f}}$ 及び $\text{R}^{3\text{f}}$ 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、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、

$\text{R}^{4\text{f}}$ 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。

ただし、 $R^{1f}=H$ であり、 $R^{2f}=H$ であり、 $R^{3f}=CH_3$ であり、
且つ $R^{4f}=OH$ である場合、すなわち、前記成分A6がメタクリル
酸である場合を除く。Hは水素原子、Cは炭素原子、Oは酸素原子を
表す。 R^{1f} 、 R^{2f} 及び R^{3f} の炭素原子数の合計は1以上である。

- [請求項2] 前記成分A1の濃度を M_{A1} ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B/M_{A1} が0.005~100である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項3] 前記成分A1の濃度を M_{A1} ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_{A1} が1~50000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項4] 前記 M_{A1} が、10~30000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項3に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項5] 前記成分A21の濃度を M_{A21} ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B/M_{A21} が0.005~100である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項6] 前記成分A21の濃度を M_{A21} ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_{A21} が1~50000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項7] 前記 M_{A21} が、10~30000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項6に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項8] 前記成分A3の濃度を M_{A3} ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_{A3} が1~50000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項9] 前記 M_{A3} が、10~30000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項8に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項10] 前記成分A3の濃度を M_{A3} ($\mu\text{mol/L}$)とし、前記成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B/M_{A3} が0.005~100である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

- [請求項11] 前記成分A4の濃度を M_{A4} ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B/M_{A4} が0.005～100である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項12] 前記成分A4の濃度を M_{A4} ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_{A4} が1～20000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項13] 前記 M_{A4} が、10～15000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項12に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項14] 前記成分A5の濃度を M_{A5} ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B/M_{A5} が0.005～100である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項15] 前記成分A5の濃度を M_{A5} ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_{A5} が1～50000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項16] 前記 M_{A5} が10～30000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項15に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項17] 前記成分A6の濃度を M_{A6} ($\mu\text{mol/L}$)、前記成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B/M_{A6} が0.005～100である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項18] 前記成分Aの濃度を M_{A6} ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_{A6} が1～85000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項19] 前記 M_{A6} が10～40000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項18に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項20] 前記成分Bの濃度を M_B ($\mu\text{mol/L}$)としたとき、 M_B が1～50000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項21] 前記 M_B が10～10000 $\mu\text{mol/L}$ である、請求項20に記

載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項22]

式(11)中、

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} 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、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数0～6のアミノ基又は炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基であり、

R^{7a} が水素原子、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、炭素原子数0～6のアミノ基又は炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項23]

式(11)中、

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} がそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、

R^{7a} が水素原子、カルボキシ基又は炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項24]

式(11)中、

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及び R^{6a} 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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシ基又はメトキシ基であり、

R^{7a} が水素原子、カルボキシ基、又はメトキシカルボニル基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項25]

式(21)中、

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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、炭素原子数 0 ～ 6 のアミノ基、炭素原子数 1 ～ 6 のカルボニル基を含む 1 価の基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキルチオ基又は炭素原子数 6 ～ 10 のアリールチオ基である、請求項 1 に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項26] 式 (21) 中、

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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、又は炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基である、請求項 1 に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項27] 式 (21) 中、

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} 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、イソプロピル基、又はメトキシ基である、請求項 1 に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項28] 式 (31) 中、

R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} 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、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素原子数 0 ～ 6 のアミノ基又は炭素原子数 1 ～ 6 のカルボニル基を含む 1 価の基である、請求項 1 に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項29] 式 (31) 中、

R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} がそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基、カルボキシ基又は炭素原子数 2 ～ 6 のアルコキシカルボニル基である、請求項 1 に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項30] 式 (31) 中、

R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 、 R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} 及び R^{7c} 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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、カルボキシ基又はメトキシカルボニル基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項31]

式(41)中、

R^d が炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数2～3のアルケニル基又は炭素原子数6～8のアリール基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項32]

式(41)中、

R^d がメチル基、エチル基、ビニル基、イソプロペニル基又はフェニル基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項33]

式(51)中、

R^{1e} 及び R^{2e} 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、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリールチオ基であり、

R^{3e} が水素原子、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、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数0～6のアミノ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリールチオ基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項34]

式(51)中、

R^{1e} 及び R^{2e} 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^{3e} が水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。

- [請求項35] 式(51)中、
R^{1e}及びR^{2e}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^{3e}がヒドロキシ基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項36] 式(61)中、
R^{1f}、R^{2f}及びR^{3f}がそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10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、炭素原子数0～6のアミノ基、炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリールチオ基であり、
R^{4f}が炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10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、炭素原子数0～6のアミノ基、炭素原子数1～6のカルボニル基を含む1価の基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基又は炭素原子数6～10のアリールチオ基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項37] 式(61)中、
R^{1f}、R^{2f}及びR^{3f}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^{4f}が炭素原子数1～5のアルキル基、ヒドロキシ基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項38] 式(61)中、R^{1f}、R^{2f}及びR^{3f}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^{4f}がヒドロキシ基である、請求項1に記載のメタクリル酸含有

組成物。

- [請求項39] 前記成分A 1の分子量が、2000以下である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項40] 前記成分A 2 1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含有組成物。
- [請求項41] 前記成分A 3の分子量が、2000以下である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項42] 前記成分A 4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含有組成物。
- [請求項43] 前記成分A 5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含有組成物。
- [請求項44] 前記成分A 6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含有組成物。
- [請求項45] 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種である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項46] 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種である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項47] 前記成分Bが、フェノール系化合物である、請求項1に記載のメタクリル酸含有組成物。
- [請求項48] 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種である、請求項１に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項49] 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－ｔ－ブチルフェノール及び２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノールからなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項50] メタクリル酸の濃度が、９８．５０～９９．９９質量％である、請求項１に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項51] 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５５μmol/L以下である、請求項１に記載のメタクリル酸含有組成物。

[請求項52] 請求項１から５１のいずれか一項に記載のメタクリル酸含有組成物のメタクリル酸をエステル化することを含む、メタクリル酸エステルの製造方法。

[請求項53] 請求項１から５１のいずれか一項に記載のメタクリル酸含有組成物を含有する、重合性組成物。

[請求項54] メタクリル酸と共重合可能な単量体をさらに含有する、請求項５３に記載の重合性組成物。

[請求項55] 請求項１から５１のいずれか一項に記載のメタクリル酸含有組成物を含有する重合性組成物を重合することを含む、メタクリル酸重合体の製造方法。

[請求項56] 前記重合性組成物が、メタクリル酸と共重合可能な単量体をさらに含有する、請求項５５に記載の製造方法。

[請求項57] 前記重合性組成物が、メタクリル酸と共重合可能な単量体を、前記重合性組成物１００質量部に対して５０質量部以上含有する、請求項５６に記載の製造方法。