



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0048030  
(43) 공개일자 2023년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08K 5/06 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)  
C08K 5/17 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)  
C08L 75/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08K 5/06 (2013.01)  
C08K 5/005 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-7004140  
(22) 출원일자(국제) 2021년07월30일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년02월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/028222  
(87) 국제공개번호 WO 2022/030368  
국제공개일자 2022년02월10일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2020-134424 2020년08월07일 일본(JP)

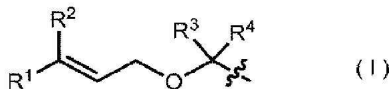
(71) 출원인  
주식회사 쿠라레  
일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621  
(72) 발명자  
니시지마 유키  
일본 니이가타켄 다이나ishi 구라시키키쵸 2방 28고  
주식회사 쿠라레 나이  
노구치 다이키  
일본 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 2045반치노 1  
주식회사 쿠라레 나이  
후쿠모토 다카시  
일본 니이가타켄 다이나ishi 구라시키키쵸 2방 28고  
주식회사 쿠라레 나이  
(74) 대리인  
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 조성물, 수지 조성물 및 그것들을 포함하는 성형체

(57) 요약

하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물 (A) 를 제 1 성분으로서 포함하고, 인계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 (B1) 및 광 안정제 (B2) 중 적어도 일방을 제 2 성분으로서 포함하고, 수지 성분 (C) 를 제 3 성분으로서 포함하는, 조성물.



(일반식 (I) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

*C08K 5/17* (2013.01)

*C08L 63/00* (2013.01)

*C08L 75/04* (2013.01)

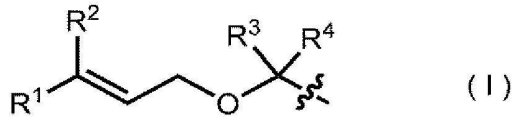
---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물 (A) 를 제 1 성분으로서 포함하고, 인계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 (B1) 및 광 안정제 (B2) 중 적어도 일방을 제 2 성분으로서 포함하고, 수지 성분 (C) 를 제 3 성분으로서 포함하는, 조성물.



(일반식 (I) 중,  $R^1$  및  $R^2$  는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.  $R^3$  및  $R^4$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

#### 청구항 2

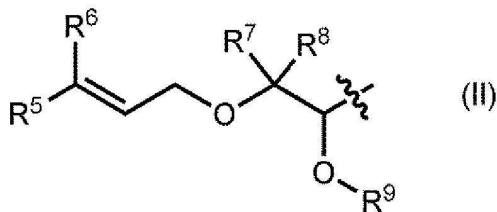
제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (I) 에 있어서의  $R^1$  및  $R^2$  가, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기인, 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화합물 (A) 가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물인, 조성물.



(일반식 (II) 중,  $R^5$  및  $R^6$  은, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.  $R^7$  및  $R^8$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.  $R^9$  는, 수소 원자 ; (메트)아크릴로일기 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 성분으로서, 아민계 산화 방지제를 포함하는, 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

수지 성분 (C) 100 질량부에 대하여, 상기 제 1 성분을 0.1 ~ 5 질량부, 상기 제 2 성분을 0.1 ~ 5 질량부 포함하는, 조성물.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 제 1 성분의 질량  $M_a$  와 상기 제 2 성분의 질량  $M_b$  의 질량비  $M_a/M_b$  가 0.1 ~ 20 인, 조성물.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,  
수지 성분 (C) 가 경화성 수지의 수지 성분인, 조성물.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,  
상기 경화성 수지가, 폴리우레탄 수지 및 에폭시 수지 중 적어도 1 종의 경화성 수지인, 조성물.

**청구항 9**

제 7 항 또는 제 8 항에 기재된 조성물을 경화시켜 이루어지는 수지 조성물.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물, 또는 제 9 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 성형체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 특정한 불포화 이중 결합 함유 화합물을 포함하는 조성물, 수지 조성물, 및 그것을 포함하는 성형체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 수지는, 필름, 코팅재, 섬유, 각종 성형체 등으로서, 여러 가지 분야에 널리 사용되고 있다. 일반적으로, 수지 단독으로 이루어지는 성형체나 상기의 각종 수지 제품은, 열이나 자외선 등을 트리거로 한 공기 중의 산소와의 반응에 의해 열화가 진행되어, 장기간의 사용에 견딜 수 없는 것이 알려져 있다. 그 때문에, 광, 특히 자외선이나, 산소에 의한 수지 열화를 방지하기 위해서, 수지에 광 안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등을 배합하여 사용되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에서는, 페놀 수지를 포함하는 조성물의 황변 방지를 위해, 인계의 산화 방지제의 첨가가 제안되어 있다. 또, 특허문헌 2 에서는, 황변 등의 수지의 산화 열화 방지를 위해, 페놀계의 신규 산화 방지제가 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 3 에서는, 폴리우레탄/아크릴 수지 조성물의 내후성을 개선하기 위해, 힌더드아민계의 광 안정제의 첨가가 제안되어 있다. 그러나, 인계의 산화 방지제는 가수분해를 받기 쉽고, 페놀계의 산화 방지제는 자신이 산화되어 황변의 원인이 될 우려가 있고, 힌더드아민계의 광 안정제는 수지와 상용성이 낮아 배합 가능한 수지가 한정된다는 문제가 있다. 이와 같이, 종래의 산화 방지제나 광 안정제에는 여러 가지 과제가 있다. 그 때문에, 이들 과제가 해결된 산화 방지제나 광 안정제가 요망되고 있다.

[0004] 한편, 특허문헌 4 에 있어서는, 산소 흡수 성능을 갖는 특정한 불포화 이중 결합 함유 화합물을 포함하는 수지 조성물이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2005-263940호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2019-026737호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평10-16169호

(특허문헌 0004) 국제 공개공보 제2019/107252호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 특허문헌 4 에 기재되는 바와 같은, 산소 흡수 성능을 나타내는 불포화 이중 결합 함유 화합물을 사용하여, 수지 조성물 중의 산소 농도를 저하시킴으로써, 산소에 의한 수지의 열화를 방지하는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 특허문헌 4 에서는, 수지 조성물을 사용하여 제조되는 수지나 성형체의 황변 억제라는 점에서는 충분한 검토가 이루어지지 않아, 아직 개선의 여지가 남아 있는 것이 실정이다.

[0007] 본 발명은 우수한 황변 억제 효과를 나타내는 조성물, 수지 조성물 및 그것들을 포함하는 성형체를 제공하는 것을 과제로 한다.

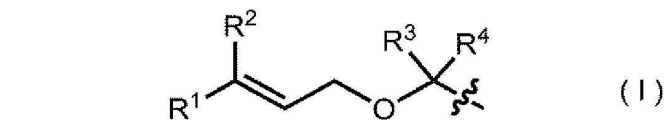
**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 실시한 결과, 불포화 이중 결합을 포함하는 특정한 구조를 갖는 화합물과, 특정한 산화 방지제 및 광 안정제 중 적어도 일방을 병용함으로써, 우수한 황변 억제 효과를 나타내는 조성물이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 본 발명은 하기 [1] ~ [10] 을 제공한다.

[0010] [1] 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물 (A) 를 제 1 성분으로서 포함하고, 인계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 (B1) 및 광 안정제 (B2) 중 적어도 일방을 제 2 성분으로서 포함하고, 수지 성분 (C) 를 제 3 성분으로서 포함하는, 조성물.

[0011] [화학식 1]

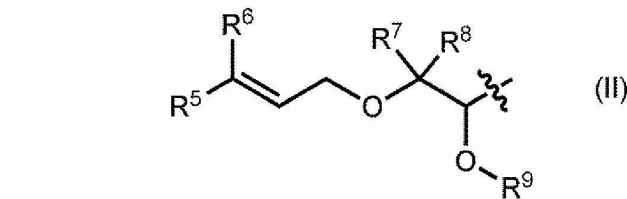


[0013] (일반식 (I) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

[0014] [2] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 가, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기인, 상기 [1] 에 기재된 조성물.

[0015] [3] 상기 화합물 (A) 가, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물인, 상기 [1] 에 기재된 조성물.

[0016] [화학식 2]



[0018] (일반식 (II) 중, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup> 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다. R<sup>9</sup> 는, 수소 원자 ; (메트)아크릴로

일기 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아틸기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

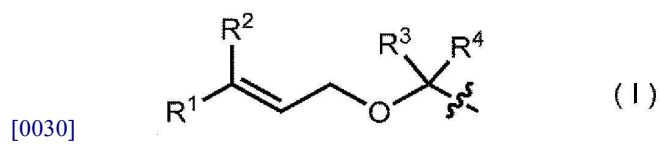
- [0019] [4] 상기 제 2 성분으로서, 아민계 산화 방지제를 포함하는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0020] [5] 수지 성분 (C) 100 질량부에 대하여, 상기 제 1 성분을 0.1 ~ 5 질량부, 상기 제 2 성분을 0.1 ~ 5 질량부 포함하는, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0021] [6] 상기 제 1 성분의 질량 Ma 와 상기 제 2 성분의 질량 Mb 의 질량비 Ma/Mb 가 0.1 ~ 20 인, 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0022] [7] 수지 성분 (C) 가, 경화성 수지의 수지 성분인, 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0023] [8] 상기 경화성 수지가, 폴리우레탄 수지 및 에폭시 수지 중 적어도 1 종의 경화성 수지인, 상기 [7] 에 기재된 조성물.
- [0024] [9] 상기 [7] 또는 [8] 에 기재된 조성물을 경화시켜 이루어지는 수지 조성물.
- [0025] [10] 상기 [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 조성물, 또는 상기 [9] 에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 성형체.

**발명의 효과**

- [0026] 본 발명에 의하면, 우수한 황변 억제 효과를 나타내는 조성물, 수지 조성물, 및 그들의 성형체를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] [조성물]
- [0028] 본 발명의 실시형태에 관련된 조성물은, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물 (A) 를 제 1 성분으로서 포함하고, 인계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 (B1) 및 광 안정제 (B2) 중 적어도 일방을 제 2 성분으로서 포함하고, 수지 성분 (C) 를 제 3 성분으로서 포함하는, 조성물이다.
- [0029] [화학식 3]



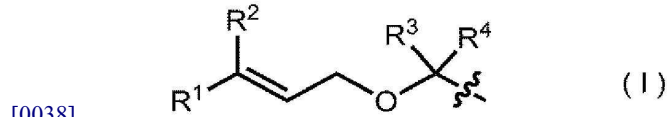
- [0031] (일반식 (I) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아틸기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아틸기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.)
- [0032] 상기 조성물은, 불포화 이중 결합을 갖는 상기 특정한 화합물 (A) 와, 인계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 (B1) 및 광 안정제 (B2) 중 적어도 일방을 병용함으로써, 우수한 황변 억제 효과를 나타낸다. 이 이유는, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 이하와 같이 추측된다.
- [0033] 수지의 황변은 주로 수지의 산화에서 기인한다. 그리고, 수지의 산화는, [i] 자외선 등에 의해 생성되는 알킬 라디칼 (R·) 이, 산소와 반응하여 과산화물 라디칼 (ROO·) 을 생성하는 반응 (이하, 제 1 반응이라고 한다), 및 [ii] ROO· 이 수지 골격으로부터 수소를 인발하여 자신은 하이드로퍼옥사이드 (ROOH) 가 되면서 R· 을 생성함과 함께, ROOH 가 추가로 분해되어 새로운 라디칼을 생성함으로써, 산화를 가속시키는 반응 (이하, 제 2 반응이라고 한다) 의 사이클에 의해 진행된다. 일반적으로, 산화 방지제나 광 안정제는, 제 2 반응이 진행되는 요인이 되는 ROO· 나 ROOH 를 분해하거나 킬링하거나 함으로써 산화 방지 효과를 발현하지만, 산화 방지제나 광 안정제에서는 ROO· 을 생성하는 상기 제 1 반응을 멈출 수 없어, 일정량의 산화가 진행되어 버린다는 문제가 있다.
- [0034] 이에 대해, 상기 화합물 (A) 는, 산소 흡수성을 갖기 때문에, 수지 성분 (C) 에 배합되면, 수지 산화의 사이클의 요인이 되는 ROO· 의 발생 그 자체가 저감되어, 상기 제 1 반응을 억제할 수 있다. 그 때문에, 상기 제 2 반응을 억제하는 기존의 산화 방지제나 광 안정제와 화합물 (A) 를 조합하여 사용함으로써, 제 1 반응 및 제

2 반응의 양방이 억제되어, 기존의 산화 방지제나 광 안정제에서는 달성할 수 없는, 보다 우수한 황변 억제 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

[0035] <제 1 성분>

[0036] 상기 조성물에 제 1 성분으로서 포함되는 화합물 (A) 는, 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물이다. 상기 서술한 바와 같이, 화합물 (A) 는, 산소 흡수성을 가지고 있고, 자외선 등에서 기인하여 수지나 성형체 내에 생성되는 알킬 라디칼과 산소가 반응하는 것을 억제한다.

[0037] [화학식 4]



[0039] 일반식 (I) 에 있어서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.

[0040] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 가 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0041] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 가 나타내는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 이소부테닐기, 펜테닐기, 프레닐기, 헥세닐기 (cis-3-헥세닐기 등), 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0042] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 가 나타내는 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0043] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 가 나타내는 아르알킬기로는, 예를 들어, 벤질기, 2-페닐에틸기, 2-나프틸에틸기, 디페닐메틸기 등을 들 수 있다.

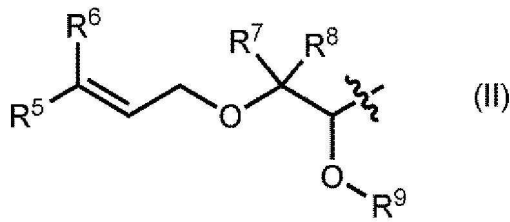
[0044] 이들 중에서도, 조성물을 사용하여 제조되는 수지나 성형체의 황변을 보다 효과적으로 억제하는 관점, 및 조성물의 보존 안정성을 향상시키는 관점에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0045] 일반식 (I) 에 있어서, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 가 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 및 아르알킬기의 예시는, 상기의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 에 대한 것과 동일하고, 중복되는 설명을 생략한다.

[0046] 이들 중에서도, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 ; 탄소수 2 또는 3 의 알케닐기 ; 또는 아릴기인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다. 그 중에서도 얻어지는 중합체의 산소 흡수 성능을 향상시키는 관점 등으로부터, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 모두 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0047] 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물 (A) 는, 수지나 성형체의 황변을 보다 효과적으로 억제하는 관점, 및 조성물의 보존 안정성을 향상시키는 관점 등으로부터, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 구조를 포함하는 화합물, 또는 하기 일반식 (III) ~ (V) 중 어느 것으로 나타내는 화합물인 것이 바람직하고, 하기 일반식 (III) 또는 하기 일반식 (V) 로 나타내는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0048] [화학식 5]



[0049]

[0050] (일반식 (II) 중,  $R^5$  및  $R^6$  은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.  $R^7$  및  $R^8$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.  $R^9$  는, 수소 원자 ; (메트)아크릴로일기 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

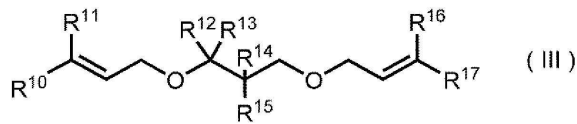
[0051] 일반식 (II) 에 있어서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$  의 예시는, 각각 일반식 (I) 에 있어서의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  에 대한 것과 동일하고, 중복되는 설명은 생략한다.

[0052] 일반식 (II) 에 있어서,  $R^9$  가 나타내는 (메트)아크릴로일기로는, 아크릴로일기 또는 메타아크릴로일기를 나타낸다.

[0053] 일반식 (II) 에 있어서,  $R^9$  가 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 및 아르알킬기의 예시는, 일반식 (I) 에 있어서의  $R^1$  에 대한 것과 동일하고, 중복되는 설명은 생략한다.

[0054] 일반식 (II) 에 있어서,  $R^9$  는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기인 것이 바람직하고, 메틸기 또는 프레닐기인 것이 더욱 바람직하다.

[0055] [화학식 6]



[0056]

[0057] 일반식 (III) 중,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{16}$  및  $R^{17}$  은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.  $R^{12}$  및  $R^{13}$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자 ; 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타낸다.  $R^{14}$  는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $R^{15}$  는, 수산기 ; (메트)아크릴로일옥시기 ; 4-비닐페녹시기 ; 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐옥시기를 나타낸다.

[0058] 일반식 (III) 에 있어서,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{13}$  은, 각각 상기 일반식 (I) 에 있어서의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  에 대한 것과 동일하고, 중복되는 설명은 생략한다.

[0059] 일반식 (III) 에 있어서,  $R^{14}$  는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자이다.  $R^{15}$  는, 수산기 ; (메트)아크릴로일옥시기 ; 4-비닐페녹시기 ; 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐옥시기를 나타내고, 바람직하게는 수산기 또는 (메트)아크릴로일옥시기이다. 또한, 상기 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐옥시기는, 탄소수 2 ~ 6 의 비닐옥시기여도 된다.

[0060] 일반식 (III) 에 있어서,  $R^{15}$  가 나타내는 (메트)아크릴로일옥시기로는, 아크릴로일옥시기, 메타아크릴로일옥시기를 들 수 있다.

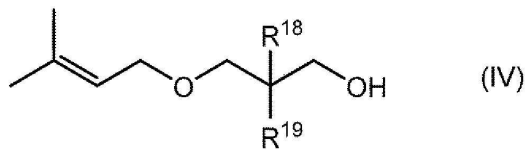
[0061] 일반식 (III) 에 있어서,  $R^{15}$  가 나타내는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐옥시기로는, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 1-프로

페닐옥시기, 이소프로페닐옥시기, 1-부테닐옥시기, 2-부테닐옥시기, 3-부테닐옥시기, 2-메틸알릴옥시기, 1-시클로부테닐옥시기, 1-펜테닐옥시기, 2-메틸-2-부테닐옥시기, 1-시클로펜테닐옥시기, 1-헥세닐옥시기, 2-메틸-2-펜테닐옥시기, 1-시클로헥세닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0062] 일반식 (III) 에 있어서,  $R^{16}$  및  $R^{17}$  은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 아릴기 ; 또는 아르알킬기를 나타내고, 그 예시나 바람직한 것은, 상기 일반식 (I) 에 있어서의  $R^1$  및  $R^2$  에 있어서 설명한 것과 동일하다.

[0063] 이들 중에서도,  $R^{16}$  및  $R^{17}$  은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0064] [화학식 7]

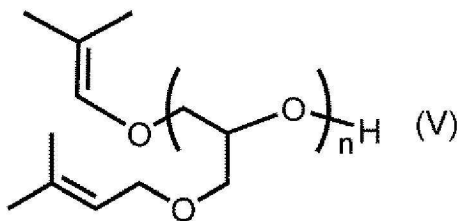


[0065]

[0066] 일반식 (IV) 에 있어서,  $R^{18}$  은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $R^{19}$  는, 수산기 ; (메트)아크릴로일옥시기 ; 스티릴옥시기 ; 또는, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐옥시기를 나타낸다.

[0067] 일반식 (IV) 에 있어서,  $R^{19}$  가 나타내는 (메트)아크릴로일옥시기, 및 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐옥시기는, 일반식 (III) 에 있어서의  $R^{15}$  에 있어서 설명한 것과 동일하다.

[0068] [화학식 8]



[0069]

[0070] (단, 일반식 (V) 로 나타내는 화합물은, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 이 200 ~ 50,000 이다.)

[0071] 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 갖는 화합물, 일반식 (II) 로 나타내는 구조를 갖는 화합물, 일반식 (III), 일반식 (IV), 및 일반식 (V) 로 나타내는 화합물의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 단독으로 또는 조합하여 응용함으로써 제조할 수 있다.

[0072] 상기 조성물 중에 있어서의 화합물 (A) 의 함유량은, 수지 성분 (C) 에서 유래하는 특징을 발현하기 쉽게 하는 관점에서, 수지 성분 (C) 100 질량부에 대하여, 30 질량부 이하가 바람직하고, 10 질량부 이하가 보다 바람직하고, 5 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 3 질량부 이하가 보다 더욱 바람직하고, 또 충분한 황변 억제 효과를 얻기 위해서는, 0.1 질량부 이상이 바람직하고, 0.2 질량부 이상이 보다 바람직하고, 0.3 질량부 이상이 더욱 바람직하고, 0.5 질량부 이상이 보다 더욱 바람직하다.

[0073] <제 2 성분>

[0074] 상기 조성물은, 제 2 성분으로서, 인산계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 (B1) (이하, 간단히 「산화 방지제 (B1)」 이라고 하는 경우가 있다) 및 광 안정제 (B2) 중 적어도 일방을 포함한다. 상기 제 2 성분은, 과산화물 라디칼이나 하이드로퍼옥사이드를 쉐치하는 기능을 한다.

[0075] 인산계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 (B1) 로는, 예를 들어, 페놀계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 하이드록실아민계 산화 방지제, 아스코르브산류, 아질산류 등을 들 수 있다. 특히, 조성물을 사용하여 제조되는 수지나 성형체의 황변을 보다 효과적으로 억제하는 관점에서 페놀계 산화 방지제가 바람직하다.

- [0076] 산화 방지제의 시판품으로는, 이르가녹스 1010, 이르가녹스 1076, 이르가녹스 1330, 이르가녹스 3114, 이르가녹스 3125 (이상, BASF 사 제조), 아테카스타브 AO-60, 아테카스타브 AO-80 (이상, 주식회사 ADEKA 제조), 스미라이저 BHT, 스미라이저 GA-80, 스미라이저 GS, 스미라이저 GM (이상, 스미토모 화학 주식회사 제조), DSTP 「요시토미」, DLTP 「요시토미」, DMTP (요시토미) (이상, 미즈비시 케미컬 주식회사 제조), SEENOX 412S (시프로 화성 주식회사 제조), CYANOX 1212 (사이아나미드사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0077] 일반적으로, 수지의 황변은, 수지 상의 탄소 라디칼이 산소와 결합하여 생성된 과산화물 라디칼로부터 연쇄적으로 산화가 진행됨으로써 일어난다고 일컬어지고 있다. 상기 조성물에 있어서는, 화합물 (A) 가 산소를 제거함으로써 과산화물 라디칼의 생성을 억제하고, 이로써 수지의 황변이 어느 정도 억제된다. 또한, 산화 방지제 (B1) 또는 광 안정제 (B2)가, 화합물 (A) 에서는 다 제거할 수 없었던 산소로부터 생성되는 과산화물 라디칼을 킨치함으로써, 수지의 황변을 충분히 억제할 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 인계 산화 방지제는, 과산화물 라디칼의 킨치의 생성물인 하이드로퍼옥사이드를 안정적인 화합물로 킨치하는 기능을 갖지만, 과산화물 라디칼 자체를 킨치하는 기능이 부족하기 때문에, 화합물 (A) 와의 조합으로는 충분한 황변 억제의 효과가 얻어지지 않는다.
- [0078] 상기 산화 방지제 (B1) 과 함께 인산계 산화 방지제가 포함되어 있어도 되지만, 인산계 산화 방지제의 가수분해를 가능한 한 적게 하는 관점에서, 그 함유량을 적게 하는 것이 바람직하다. 인산계 산화 방지제의 함유량은, 조성물 전체의 질량에 대하여, 바람직하게는 0.5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0 질량% 이다.
- [0079] 광 안정제 (B2) 로는, 예를 들어, 아민계 광 안정제를 들 수 있다.
- [0080] 아민계 광 안정제로는, 예를 들어, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/디브로모에탄 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-제 3 옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸 등을 들 수 있다.
- [0081] 시판되는 아민계 광 안정제로는, 예를 들어, 아테카스타브 LA-52, LA-63P, LA-72, LA-77G, LA-81, (주식회사 ADEKA 제조), Tinuvin249, TINUVIN111FDL, 123, 144, 292, 5100 (BASF 사 제조), KAMISTAB29, (케미프로 화성 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0082] 상기 조성물 중에 있어서의 제 2 성분의 함유량은, 보다 효과적으로 황변 억제를 실시하는 관점에서, 수지 성분 (C) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.3 ~ 5 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 3 질량부이고, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 3 질량부이다.
- [0083] 상기 조성물 중에 있어서, 상기 제 1 성분의 질량 Ma 와 상기 제 2 성분의 질량 Mb 의 질량비 Ma/Mb 는, 조성물을 사용하여 제조되는 수지 또는 성형체의 황변을 보다 효과적으로 억제하는 관점에서, 0.1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 5 인 것이 보다 바람직하고, 0.5 ~ 5 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0084] <제 3 성분>
- [0085] 상기 조성물에 제 3 성분으로서 포함되는 수지 성분 (C) 로서, 열경화성 수지나 에너지선 경화성 수지 등의 경화성 수지의 수지 성분이나, 열가소성 수지의 수지 성분을 사용할 수 있다.
- [0086] 상기 경화성 수지의 수지 성분으로는, 경화성 수지를 구성하는 모노머, 올리고머, 프레폴리머, 및 이들 중 2 종류 이상의 혼합물을 들 수 있고, 또한 이들 성분이나 혼합물에 더하여, 그들의 중합물을 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0087] 상기 열가소성 수지의 수지 성분으로는, 열가소성 수지 그 자체, 또는 열가소성 수지를 주성분으로 하고, 용도에 따라, 모노머, 올리고머, 프레폴리머나 다른 성분을 추가로 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0088] 수지 성분 (C) 로는, 도료, 접착제, 코팅제 등에 사용되는 수지를 구성하는 수지 성분, 용기, 케이싱, 보호 부재, 튜브 등의 각종 성형품에 사용되는 수지를 구성하는 수지 성분, 필름이나 섬유 등에 사용되는 수지를 구성하는 수지 성분이면 특별히 제한은 없고, 열경화성 수지나 에너지선 경화성 수지 등의 경화성 수지의 수지 성분

이나, 열가소성 수지의 수지 성분을 사용할 수 있다.

- [0089] 수지나 성형체를 얻는 데에 고온에서의 가열이 불필요하다는 관점에서, 수지 성분 (C) 로는 경화성 수지의 수지 성분이 바람직하다.
- [0090] 상기 경화성 수지로는, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르, 알릴 수지, 실리콘 수지, 푸란 수지 등을 들 수 있다. 이 중, 투명성이나 내열성 등의 관점에서, 폴리우레탄 수지 및 에폭시 수지 중 적어도 1 종인 것이 바람직하다.
- [0091] 상기 경화성 수지의 수지 성분을 포함하는 조성물은, 가열이나 활성 에너지선을 조사함으로써 경화되어, 수지 조성물이나 수지나 성형체가 된다.
- [0092] 폴리우레탄 수지로는, 폴리올 성분과 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 액상의 경화성 화합물 (폴리우레탄 경화액) 을 사용할 수 있다.
- [0093] 폴리올 성분으로는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 저분자 폴리올 등을 사용할 수 있다.
- [0094] 폴리에스테르폴리올로는, 폴리에틸렌아디페이트폴리올, 폴리부틸렌아디페이트폴리올, 폴리에틸렌부틸렌아디페이트폴리올, 폴리헥사메틸렌이소프탈레이트아디페이트폴리올, 폴리에틸렌숙시네이트폴리올, 폴리부틸렌숙시네이트폴리올, 폴리에틸렌세바케이트폴리올, 폴리부틸렌세바케이트폴리올, 폴리-ε-카프로락톤폴리올, 폴리(3-메틸-1,5-펜텐렌아디페이트)폴리올 등을 들 수 있다.
- [0095] 저분자 폴리올로는, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-비스(하이드록시에틸)시클로헥산, 2,7-노르보르난디올 등을 들 수 있다.
- [0096] 상기 폴리이소시아네이트 성분이란, 분자 중에 적어도 2 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이고, 구체적으로는, 예를 들어, 톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 자일렌렌다이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-다이소시아네이트, o-톨루이딘다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 등의 다이소시아네이트류, 또, 이들 이소시아네이트류와 폴리올의 생성물, 또, 이소시아네이트류의 축합에 의해 생성된 3 관능 이상의 폴리이소시아네이트류를 들 수 있다.
- [0097] 폴리이소시아네이트 성분의 시판품으로는, 예를 들어, 토소 주식회사 제조의 「콜로네이트 HX」, 「콜로네이트 HL-S」, 「콜로네이트 L」, 「콜로네이트 2031」, 「콜로네이트 2030」, 「콜로네이트 2037」, 「콜로네이트 2234」, 「콜로네이트 2785」, 「아쿠아네이트 200」, 및 「아쿠아네이트 210」, 스미카 코베스트로 우레탄 주식회사 제조의 「스미듀어 N3300」, 「데스모듀어 N3400」, 및 「스미듀어 N-75」, 아사히 화학 케미컬즈 주식회사 제조의 「듀라네이트 E-405-80T」, 「듀라네이트 24A-100」, 및 「듀라네이트 TSE-100」, 그리고, 미즈이 화학 주식회사 제조의 「타케네이트 D-110N」, 「타케네이트 D-120N」, 「타케네이트 M-631N」, 및 「MT-올레스타 NP1200」 의 상품명에 의해 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0098] 에폭시 수지로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 글리시딜기를 갖는 일반적으로 공지된 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 E 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 자일렌 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 3 관능 페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 및 아르알킬 노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0099] 열가소성 수지로는, 화합물 (A) 의 휘발을 방지하여 조성물의 조제를 용이하게 하는 관점에서, 200 °C 이하의 온도에서 혼련 가능한 것이 바람직하다.
- [0100] 구체적인 열가소성 수지로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지, 폴리염화비닐, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 폴리불화비닐리덴, 나일론 12, 아세탈 수지, 폴리카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0101] 이들 중에서도, 수지의 황변을 효과적으로 억제하는 관점에서, ABS 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지가 바람직하다.
- [0102] 상기 조성물 중의 수지 성분 (C) 의 함유량은, 조성물 전체를 100 질량% 로 했을 때, 70 ~ 99 질량% 인 것이

바람직하고, 80 ~ 99 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 90 ~ 99 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 수지 성분 (C) 의 함유량이 상기의 하한값 이상이면, 조성물로부터 얻어지는 성형체의 강도를 향상시키기 쉬워진다.

또, 조성물 중의 수지 성분 (C) 의 함유량이 상기의 상한값 이하이면, 상대적으로 화합물 (A) 및 산화 방지제 (B) 의 함유량이 많아지기 때문에, 조성물을 사용하여 제조되는 성형체의 황변을 보다 효과적으로 억제하기 쉬워지고, 또, 조성물의 보존 안정성을 향상시키기 쉬워진다.

[0103] <다른 성분>

[0104] 상기 조성물은, 제 1 ~ 제 3 성분 이외의 성분을 다른 성분으로서 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 상기 수지 성분 (C) 가 경화성 수지인 경우, 조성물은 중합 개시제를 포함하고 있어도 된다.

[0105] 상기 중합 개시제의 종류에 특별히 제한은 없고, 사용되는 경화성 수지의 종류 등에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 구체적으로는, 라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 열로 라디칼을 발생시키는 열 라디칼 중합 개시제, 광으로 라디칼을 발생시키는 광 라디칼 중합 개시제 등을 들 수 있다.

[0106] 열 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조일퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드계 ; t-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 퍼옥시에스테르계 ; 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드계 ; 디쿠밀퍼옥사이드 등 디알킬퍼옥사이드계 ; 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 아세틸아세톤퍼옥사이드 등의 케톤퍼옥사이드계 ; 퍼옥시케탈계 ; 알킬퍼에스테르계 ; 퍼카보네이트계 등의 유기 과산화물 등을 들 수 있다.

[0107] 광 라디칼 중합 개시제로는, 시판품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 이르가큐어 (등록상표, 이하 동일) 651, 이르가큐어 184, 이르가큐어 2959, 이르가큐어 127, 이르가큐어 907, 이르가큐어 369, 이르가큐어 379, 이르가큐어 819, 이르가큐어 784, 이르가큐어 OXE01, 이르가큐어 OXE02, 이르가큐어 754 (이상, BASF 사 제조) 등을 들 수 있다. 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0108] 라디칼 중합성 단량체와 경화성 수지를 포함하는 조성물을 도료 용도 등에 사용하는 경우, 통상은 공기 분위기 하에서 경화를 실시하기 때문에 공기 중의 산소에 의해 중합 반응이 저해되기 쉽다. 그러나, 상기 조성물은, 화합물 (A) 를 포함하고 있기 때문에, 공기 중이어도 중합 반응이 저해되기 어려워진다는 이점이 있다.

[0109] 상기 조성물 중에 있어서의 중합 개시제의 함유량에 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되는 것 등으로부터, 조성물 100 질량부에 대하여 0.001 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.01 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0110] 상기 조성물은, 제 1 ~ 제 3 성분 이외의 성분으로서, 희석제, 안료, 염료, 충전제, 자외선 흡수제, 증점제, 저수축화제, 노화 방지제, 가소제, 골재, 난연제, 안정제, 섬유 강화제, 레벨링제, 및 흐름 방지제 등을 적절히 포함해도 된다. 또, 상기 조성물은, 희석제로서, 예를 들어 스티렌, (메트)아크릴산에스테르 등을 포함해도 되고, 중합성의 관점에서 (메트)아크릴산에스테르를 포함하는 경우에 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되기 때문에 특히 바람직하다.

[0111] 안료로는, 예를 들어, 산화티탄, 벵갈라, 아닐린 블랙, 카본 블랙, 시아닌 블루, 및 크롬 옐로 등을 들 수 있다. 충전제로는, 예를 들어, 탭크, 마이카, 카올린, 탄산칼슘, 및 클레이 등을 들 수 있다.

[0112] <조성물의 제조 방법>

[0113] 상기 조성물은, 화합물 (A) 와, 산화 방지제 (B1) 및 광 안정제 (B2) 중 적어도 일방과, 수지 성분 (C) 를 혼합함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로는, 화합물 (A), 산화 방지제 (B1) 및 광 안정제 (B2), 수지 성분 (C), 및 필요에 따라 임의의 성분을, 공기 중 또는 불활성 가스 분위기하에서 교반 등에 의해 혼합함으로써, 조성물을 얻을 수 있다.

[0114] 각 성분을 혼합함에 있어서는, 수지 성분 (C) 가, 액상의 경화성 수지 등의, 실온에서 액상의 것인 경우에는, 20 ~ 60 ℃ 의 온도에서 교반함으로써 조성물을 조제할 수 있다. 또, 열가소성 수지 등의 실온에서 고체의 수지 성분 (C) 를 사용하는 경우에는, 100 ~ 300 ℃ 의 온도에서 용융 혼련을 실시함으로써 조성물을 조제할 수 있다.

[0115] <조성물의 용도>

[0116] 상기 조성물은, 예를 들어, 도료, 접착제, 코팅제, 용기, 케이싱, 보호 부재, 튜브 등의 각종 성형품, 필름, 섬

유, 반도체 봉지재 등의 각 전자 재료 부품 등의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 도료나 코팅제와 같이 색조 변화를 억제하는 것이 요구되는 용도나, 용기, 보호 부재, 필름 등으로서, 투광성이 요구되는 용도에는, 상기 조성물에 의해 황변 억제 효과가 초래되기 때문에, 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0117] [수지 조성물 및 성형체]

[0118] 본 발명의 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 조성물을 경화시킴으로써 얻어진다. 또, 본 발명의 실시형태에 관련된 성형체는, 상기의 조성물 또는 수지 조성물을 성형함으로써 얻어진다. 조성물을 성형할 때, 수지 성분 (C) 를 경화시키면서 성형을 실시해도 되고, 용융 혼련하여 조제된 조성물을 용융하여 성형해도 된다.

[0119] 수지 성분 (C) 를 경화시키는 공정에 있어서는, 수지 성분 (C) 를 경화시킬 수 있으면 그 방법에 특별히 제한은 없고, 조성물이나 중합 개시제의 종류 등에 따라 적절한 방법을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물이 열 라디칼 중합 개시제를 포함하는 경우에는, 가열하여 경화시키는 방법을 들 수 있고, 광 라디칼 중합 개시제를 포함하는 경우에는, UV 등의 활성 에너지를 조사하여 경화시키는 방법을 들 수 있다.

[0120] 또, 양자를 포함하는 경우에 활성 에너지를 조사한 후에 가열해도 된다. 용도 등에 따라 다르기도 하지만 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되는 것 등으로부터, 활성 에너지를 조사하여 경화시키는 방법이 바람직하다.

[0121] 이들 라디칼 중합성 단량체를 도료 용도 등에 사용하는 경우, 통상은 공기 분위기하에서 경화를 실시하기 때문에 공기 중의 산소에 의해 중합 반응이 저해되기 쉽지만, 상기 화합물 (A) 를 포함함으로써, 중합 반응의 저해를 억제하기 쉬워진다.

[0122] 실시에

[0123] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0124] 실시예 및 비교예에서 얻어진 조성물의 평가 방법을 이하에 설명한다.

[0125] <YI 값의 변화>

[0126] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 성형체의 YI 값을, JIS K7373 에 준하여, 분광 광도계 (주식회사 시마즈 제작소 제조 UV3600) 를 사용하여 측정하였다. 다음으로, 슈퍼 UV 시험기 (이와사키 전기 주식회사 제조 : SUV-w161) 를 사용하여, 블랙 패널 온도 60 ℃, 상대습도 50 %, 조사 에너지 100 mW/cm<sup>2</sup> 의 조건으로 자외선을 72 h 조사한 후, 다시 동일한 순서로 YI 값을 측정하였다. 그리고, 자외선 조사 전후의 YI 값의 차이를 산출하고, YI 값의 변화 (ΔYI) 로 하였다. ΔYI 가 작을수록 황변되기 어려운 것을 나타낸다.

[0127] 실시예 및 비교예에서 사용한 원료나 화합물은 이하와 같다.

[0128] <수지 성분 (C)>

[0129] 이하의 성분을 포함하는 우레탄 경화액

[0130] · 이소시아네이트 화합물 : 콜로네이트 2037 (토소 주식회사 제조)

[0131] · 1,4-부탄디올 (BDO) (후지 필름 와코 순약 주식회사 제조)

[0132] · 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌아디페이트)폴리올 : P-2010 (주식회사 쿠라레 제조)

[0133] <화합물 (A)>

[0134] · 화합물 (A-1) : 1,3-비스(3-메틸-2-부테녹시)-2-하이드록시프로판

[0135] · 화합물 (A-2) : α-(3-메틸-2-부테녹시)-ω-하이드록시폴리[옥시(3-메틸-2-부테녹시메틸에탄-1,2-디일)]

[0136] <산화 방지제 (B1)>

[0137] · 헨더드페놀계 산화 방지제 : Irganox1010 (BASF 사 제조)

[0138] <광 안정제 (B2)>

[0139] · 아민계 광 안정제 : 아데카스타브 LA-52 (주식회사 ADEKA 제조)

[0140] <인계 산화 방지제>

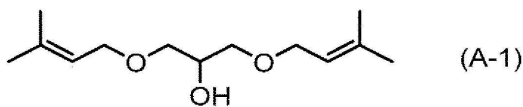
[0141] · 아데카스타브 PEP-36 (주식회사 ADEKA 제조)

[0142] 화합물 (A-1) 및 (A-2) 는 이하의 방법에 의해 합성하였다.

[0143] [제조예 1] (화합물(A-1) 의 제조)

[0144] 교반기, 온도계, 적하 깔때기를 구비한 반응기에, 질소 기류하, 3-메틸-2-부텐-1-올 61.8 g (0.717 mol), 수산화칼륨 36.84 g (0.657 mol) 을 주입하였다. 내온을 10 °C 이하로 유지하고, 교반하면서 에피클로로하이드린 19.34 g (0.209 mol) 을 적하하고, 적하 종료 후 50 °C 로 승온시켰다. 내온 50 °C 에서 6 시간 교반하고, 그 후 25 °C 까지 냉각시켰다. 반응액을 4 M 염산 수용액으로 중화시키고, 상층을 이온 교환수 310 mL 로 세정하였다. 얻어진 유기층을 증류에 의해 정제하여, 하기 식 (A-1) 로 나타내는 1,3-비스(3-메틸-2-부테녹시)-2-하이드록시프로판 28.77 g (0.126 mol ; 수율 60.3 %) 을 얻었다.

[0145] [화학식 9]

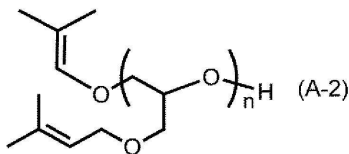


[0146]

[0147] [제조예 2] (화합물 (A-2) 의 제조)

[0148] 교반기, 온도계, 적하 깔때기를 구비한 반응기에, 질소 기류하, 3-메틸-2-부텐-1-올 1654 g (19.2 mol), 50 % 수산화나트륨 수용액 1842 g (23.0 mol), 도데실벤질디메틸암모늄클로라이드 28 g (0.084 mol) 을 주입하였다. 내온을 60 °C 이하로 유지하고, 교반하면서 에피클로로하이드린 1776 g (19.2 mol) 을 적하하고, 적하 종료 후 90 °C 로 승온시켰다. 내온 90 °C 에서 9 시간 교반하고, 그 후 25 °C 까지 냉각시켰다. 반응액을 7.5 % 탄산수소나트륨 수용액 5000 g 으로 세정 후, 상층을 이온 교환수 5000 mL 로 세정하였다. 얻어진 유기층으로부터 증류에 의해 물 및 미반응의 3-메틸-2-부텐-1-올을 증류 제거하여, 상기 일반식 (A-2) 로 나타내는 α-(3-메틸-2-부테녹시)-ω-하이드록시폴리[옥시(3-메틸-2-부테녹시메틸에탄-1,2-디일)] 1996 g (수율 73 %) 을 얻었다. GPC 측정으로부터, 얻어진 화합물의 수평균 분자량 = 300, 중량 평균 분자량 = 360 (폴리스티렌 환산) 이었다.

[0149] [화학식 10]



[0150]

[0151] <실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 6>

[0152] 표 1 에 기재된 배합에 따라 각 성분을 실온에서 혼합함으로써, 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 각 조성물을 폭 50 mm × 깊이 50 mm × 두께 1 mm 의 사각형상의 SUS304 제의 성형형에 주입하고, 온도 70 °C, 상압의 조건으로 가열을 실시함으로써, 각 조성물을 경화시키면서 성형하여 성형체를 제조하였다. 표 1 에 각 조성물로부터 얻어진 성형체의 평가 결과를 나타낸다.

표 1

성분 및 평가 항목	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
	수지 성분 (C)	59.1	59.1	59.1	59.1	59.1	59.6	59.1	59.1
화합물 (A)	클로네이트 2037	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3	3.4	3.4	3.4
	우레탄 경화액	37.5	37.5	37.5	37.5	36.2	37.5	37.5	37.5
산화 방지제 (B1)	(A-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	-	-	-
	(A-2)	-	-	0.5	-	-	1.0	-	-
광 안정제 (B2)	이테카스타브 LA-52	0.5	-	0.5	-	-	-	-	1.0
인계 산화 방지제	Irganox1010	-	0.5	-	-	-	-	-	-
	이테카스타브 PEP-36	-	-	-	0.5	-	-	-	-
평가	14.9	11.4	14.9	15.7	21.1	15.5	15.1	17.5	20.5

[0153]

[0154]

표 1의 결과로부터 분명한 바와 같이, 일반식 (I)로 나타내는 구조를 갖는 화합물 (A)와 산화 방지제 (B1) 또는 광 안정제 (B2)를 병용한 실시예 1의 조성물을 사용하여 제조한 성형체는, 화합물 (A)를 포함하지 않은 비교예 2, 5, 6의 조성물을 사용하여 제조한 성형체에 비해, YI값의 변화가 작아, 황변되기 어려운 것을 알 수 있다.

[0155]

또, 실시예 1, 2와 비교예 3의 비교, 및 실시예 3과 비교예 4의 비교로부터 분명한 바와 같이, 화합물 (A)와 산화 방지제 (B1) 또는 광 안정제 (B2)를 병용함으로써, 화합물 (A)만을 사용한 조성물에 비해, 성형체의 YI값의 변화를 더욱 작게 할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0156]

또한, 실시예 1, 2와 비교예 1의 비교로부터 분명한 바와 같이, 화합물 (A)와 인계 산화 방지제를 병용한 조성물을 사용하여 제조한 성형체에 비해, 인계 산화 방지제와는 상이한 산화 방지제 또는 광 안정제와 화합물 (A)를 병용한 조성물을 사용하여 제조한 성형체는, YI값의 변화를 작게 할 수 있는 것을 알 수 있다.