



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월05일
(11) 등록번호 10-1404283
(24) 등록일자 2014년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/00 (2006.01) C08K 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0090246
(22) 출원일자 2007년09월06일
심사청구일자 2012년08월22일
(65) 공개번호 10-2008-0023152
(43) 공개일자 2008년03월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-00242862 2006년09월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006002024 A*
JP2005010813 A
JP평성11038232 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메
9반 2고오
(72) 발명자
미즈노, 요시히사
일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오
메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
나카무라, 가즈히로
일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오
메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 유철중

(54) 발명의 명칭 광 확산성 수지 조성물, 그의 성형품 및 도광체

(57) 요약

본 발명은 밝기(고휘도)와 광 확산 성능과 색상 균일성과의 균형이 우수한 성형품(특히 도광체), 및 상기 성형품(도광체)을 제조하기 위한 광 확산성 수지 조성물을 제공한다.

상기 광 확산성 수지 조성물은 환상 올레핀계 수지 (A)와 입자 (B)를 함유하고, 이들의 합계 100 중량%에 대하여 입자 (B)의 함유율이 중량 기준으로 10 내지 10,000 ppm이고, 상기 입자 (B)가 그 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 입경이 4.0 μm 미만인 영역과 4.0 μm 이상인 영역에 각각 1개 이상의 극대치를 갖는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

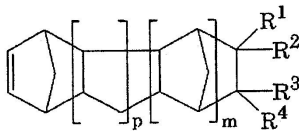
청구항 1

환상 올레핀계 수지 (A)와 입자 (B)를 함유하고, 이들의 합계 100 중량%에 대하여 입자 (B)의 함유율이 중량 기준으로 10 내지 10,000 ppm이고,

상기 입자 (B)가 그 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 입경이 4.0 μm 미만인 영역과 4.0 μm 이상인 영역에 각각 1개 이상의 극대치를 가지며,

상기 환상 올레핀계 수지 (A)가 하기 화학식 1로 표시되는 환상 올레핀의 (공)중합체인 것을 특징으로 하는 광 확산성 수지 조성물.

<화학식 1>



(식 중, R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 1가의 유기기이고, R^1 과 R^2 , 또는 R^3 과 R^4 는 일체화되어 2가의 유기기를 형성할 수 있고, R^1 또는 R^2 와, R^3 또는 R^4 는 서로 결합되어 단환 구조 또는 다환 구조를 형성할 수 있고, m은 0 또는 양의 정수이고, p는 0 또는 양의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 입자 (B)가 그 부피 기준의 평균 입경이 4.0 μm 이상인 입자 (B1)과 평균 입경이 4.0 μm 미만인 입자 (B2)를 혼합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 광 확산성 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 입자 (B1)의 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 피크 면적이 최대인 피크를 대수 정규 분포로 나타낸 경우에 그의 기하 표준 편차 σ_{GB1} 이 1.0 이상 2.0 이하이고,

상기 입자 (B2)의 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 피크 면적이 최대인 피크를 대수 정규 분포로 나타낸 경우에 그의 기하 표준 편차 σ_{GB2} 가 1.0 이상 2.0 이하인 것을 특징으로 하는 광 확산성 수지 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 환상 올레핀계 수지 (A)의 굴절률 n_A 와 상기 입자 (B1)의 굴절률 n_{B1} 과의 차이의 절대치 $|n_{B1} - n_A|$ 가 0.04 이상이고,

상기 환상 올레핀계 수지 (A)의 굴절률 n_A 와 상기 입자 (B2)의 굴절률 n_{B2} 와의 차이의 절대치 $|n_{B2} - n_A|$ 가 0.04 이상인 것을 특징으로 하는 광 확산성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 입자 (B) 중의 적어도 일부가 중공 입자인 것을 특징으로 하는 광 확산성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 입자 (B) 중의 적어도 일부가 유기 가교 입자인 것을 특징으로 하는 광 확산성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 광 확산성 수지 조성물을 사출 성형하여 이루어지는 성형품.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 광 확산성 수지 조성물을 사출 성형하여 이루어지는, 액정 표시 장치의 에지 라이트형 백 라이트용 도광체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환상 올레핀계 수지 및 입도 분포의 특정한 2개 영역에 각각 1개 이상의 극대치를 갖는 입자를 함유하는 광 확산성 수지 조성물, 및 상기 광 확산성 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 광 확산성 성형품 및 액정 표시 장치의 에지 라이트형 백 라이트에 이용되는 도광체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 에지 라이트형 백 라이트의 광원으로서의 냉음극관 또는 선형의 라이트 가이드 등의 선광원이 이용되어 왔다. 그러나, 최근의 백 라이트의 휘도 향상이나 저소비전력화의 요구에 대응하여 LED 등의 점광원을 1개 또는 복수개 이용한 광원이 주류가 되고 있다. 이 경우, 광원의 빛이 액정 표시 장치 등의 화면 전체에 균일하게 퍼지도록 도광체가 이용된다.

[0003] 점광원을 이용한 백 라이트용 도광체를 액정 표시 장치의 조명 장치로서 사용하는 경우, 광원 근방에 휘선이 발생하여 국소적인 휘도 불균일이 생기는 문제가 있다. 이 문제의 해결 방법으로서, 광 산란성 입자를 도광체 내에 분산시켜 광원 부근의 휘도를 균일화하는 수법이 채용되고 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)6-624330호 공보(특허 문헌 1) 참조).

[0004] 종래에는 이들 광 확산 기능을 부여하기 위한 입자로서, 유리, 이산화규소, 탄산칼슘, 지르코니아, 실리콘 수지 등의 무기 입자나, 아크릴 단량체나 스티렌 단량체 등을 주성분으로 하여 중합·가교한 유기 중합체 입자가 이용되었다.

[0005] 그러나, 최근 들어 디스플레이의 고휘도화에 따라 고휘도의 LED가 광원으로서 이용되게 되어, 광 확산성과 광 투과성이라는 상반되는 성능의 양립이 특히 요구되고 있고, 종래 공지된 무기 입자 또는 유기 입자를 분산한 광 확산성 수지 조성물로는 이러한 성능의 양립이 곤란하였다.

[0006] [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 (평)6-624330호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술에 따른 문제를 해결하고자 하는 것으로서, 밝기(고휘도)와 광 확산 성능과 색상 균일성과의 균형이 우수한 성형품, 특히 도광체를 제공하는 것, 및 상기 성형품을 제조하기 위한 광 확산성 수지 조성물을 제공하는 데에 있다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 환상 올레핀계 수지에, 입도 분포의 특정한 2개 영역에 각각 1개 이상의 극대치를 갖는 입자, 보다 바람직하게는 평균 입경이 특정 범위에 있는 2종의 입자를 혼합 분산시킨 수지 조성물로부터, 밝기와 광 확산 성능과 색상 균일성과의 균형이 우수한 판형 성형품이 얻어짐을 발견하고, 또한 이 판형 성형품이 액정 표시 장치용 에지 라이트형 백 라이트의 도광체로서 유용함을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명에 따른 광 확산성 수지 조성물은 환상 올레핀계 수지 (A)와 입자 (B)를 함유하고, 이들의 합계 100 중량%에 대하여 입자 (B)의 함유율이 중량 기준으로 10 내지 10,000 ppm이고, 상기 입자 (B)가 그의 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 입경이 4.0 μm 미만인 영역과 4.0 μm 이상인 영역에 각각 1개 이상의 극대치를 갖는 것을 특징으로 한다.

- [0010] 상기 입자 (B)는 그 부피 기준의 평균 입경이 $4.0\ \mu\text{m}$ 이상인 입자 (B1)과 평균 입경이 $4.0\ \mu\text{m}$ 미만인 입자 (B2)를 혼합함으로써 용이하게 얻을 수 있다.
- [0011] 상기 입자 (B1)의 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 피크 면적이 최대인 피크를 대수 정규 분포로 나타낸 경우에 그의 기하 표준 편차 σ_{gB1} 은 1.0 이상 2.0 이하인 것이 바람직하고, 상기 입자 (B2)의 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 피크 면적이 최대인 피크를 대수 정규 분포로 나타낸 경우에 그의 기하 표준 편차 σ_{gB2} 가 1.0 이상 2.0 이하인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 환상 올레핀계 수지 (A)의 굴절률 n_A 와 상기 입자 (B1)의 굴절률 n_{B1} 과의 차이의 절대치 $|n_{B1} - n_A|$ 는 0.04 이상인 것이 바람직하고, 상기 환상 올레핀계 수지 (A)의 굴절률 n_A 와 상기 입자 (B2)의 굴절률 n_{B2} 와의 차이의 절대치 $|n_{B2} - n_A|$ 는 0.04 이상인 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 입자 (B) 중 적어도 일부는 중공 입자인 것이 바람직하고, 상기 입자 (B) 중 적어도 일부가 유기 가교 입자인 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명에 따른 성형품 및 액정 표시 장치의 에지 라이트형 백 라이트용 도광체는 상기 광 확산성 수지 조성물을 사출 성형하여 이루어진다.

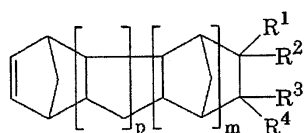
효 과

- [0015] 본 발명에 따르면, 성형 가공성 및 고온 안정성이 우수한 동시에, 밝기와 광 확산 성능과 색상 균일성과의 균형이 우수한 성형품이 얻어지는 수지 조성물 및 그의 성형품을 얻을 수 있다. 상기 성형품은 액정 표시 장치의 에지 라이트형 백 라이트용 도광체로서 유용하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명에 따른 광 확산성 수지 조성물은 환상 올레핀계 수지 (A) 및 입자 (B)를 함유한다. 우선, 이들 성분에 대하여 설명한다.
- [0017] (A) 환상 올레핀계 수지:
- [0018] 본 발명에 이용되는 환상 올레핀계 수지 (A)로서는 하기 화학식 1로 표시되는 환상 올레핀(이하, "환상 올레핀 (I)"이라고도 함)의 (공)중합체를 들 수 있다.

화학식 1



- [0019]
- [0020] 화학식 1 중, R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기이고, R^1 과 R^2 , 또는 R^3 과 R^4 는 일체화되어 2가의 유기기를 형성할 수 있고, R^1 또는 R^2 와, R^3 또는 R^4 는 서로 결합되어 단환 구조 또는 다환 구조를 형성할 수 있고, m 은 0 또는 양의 정수이고, p 는 0 또는 양의 정수이다.
- [0021] 보다 구체적인 환상 올레핀계 수지 (A)로서는,
- [0022] (1) 환상 올레핀 (I)의 개환 중합체(이하, "중합체 (1)"이라고도 함),
- [0023] (2) 환상 올레핀 (I)과 공중합성 단량체와의 개환 공중합체(이하, "중합체 (2)"라고도 함),
- [0024] (3) 중합체 (1) 또는 중합체 (2)의 수소 첨가 (공)중합체(이하, "중합체 (3)"이라고도 함),
- [0025] (4) 중합체 (1) 또는 중합체 (2)를 프리델 크래프트 반응에 의해 환화한 후, 수소 첨가한 (공)중합체(이하, "중합체 (4)"라고도 함),
- [0026] (5) 환상 올레핀 (I)과 불포화 2중 결합 함유 화합물과의 포화 공중합체(이하, "중합체 (5)"라고도 함),
- [0027] (6) 환상 올레핀 (I)과, 비닐계 환상 탄화수소계 단량체 및 시클로펜타디엔계 단량체에서 선택되는 1종 이상의

단량체와의 부가형 (공)중합체 및 그의 수소 첨가 (공)중합체(이하, "중합체 (6)"이라고도 함),

(7) 환상 올레핀 (I)과 아크릴레이트와의 교대 공중합체(이하, "중합체 (7)"이라고도 함)를 들 수 있다. 이들 중에서 투명성 등이 우수한 점에서 중합체 (3)이 특히 바람직하게 이용된다.

<환상 올레핀 (I)>

상기 화학식 1에서의 1가의 유기기로서는 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 탄화수소기 이외의 1가의 극성기를 들 수 있다. 상기 1가의 극성기로서는 카르복실기, 수산기, 알콕시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, 아미노기, 아미드기, 시아노기 등을 들 수 있고, 이들 극성기는 메틸렌기 등의 연결기를 통해 결합될 수 있다. 또한, 카르보닐기, 에테르기, 실릴에테르기, 티오에테르기, 이미노기 등의 극성을 갖는 2가의 유기기를 포함하는 연결기를 통해 결합된 탄화수소기 등도 극성기로서 들 수 있다. 이들 극성기 중, 카르복실기, 수산기, 알콕시카르보닐기 및 알릴옥시카르보닐기가 바람직하고, 알콕시카르보닐기 및 알릴옥시카르보닐기가 특히 바람직하다.

상기 화학식 1로 표시되는 환상 올레핀은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 환상 올레핀으로서는, 예를 들면 이하의 화합물을 예시할 수 있지만, 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.

비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]-8-데센,

트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센,

테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-펜타데센,

5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-메틸-5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

5-시아노비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-이소프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

8-메틸-8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

5-에틸리덴비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

- [0054] 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0055] 5-페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0056] 8-페닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0057] 5-플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0058] 5-플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0059] 5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0060] 5-펜타플루오로에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0061] 5,5-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0062] 5,6-디플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0063] 5,5-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0064] 5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0065] 5-메틸-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0066] 5,5,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0067] 5,5,6-트리스(플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0068] 5,5,6,6-테트라플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0069] 5,5,6,6-테트라키스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0070] 5,5-디플루오로-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0071] 5,6-디플루오로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0072] 5,5,6-트리플루오로-5-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0073] 5-플루오로-5-펜타플루오로에틸-6,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0074] 5,6-디플루오로-5-헵타플루오로-iso-프로필-6-트리플루오로메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0075] 5-클로로-5,6,6-트리플루오로비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0076] 5,6-디클로로-5,6-비스(트리플루오로메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0077] 5,5,6-트리플루오로-6-트리플루오로메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0078] 5,5,6-트리플루오로-6-헵타플루오로프로폭시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- [0079] 8-플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0080] 8-플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0081] 8-디플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0082] 8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0083] 8-펜타플루오로에틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0084] 8,8-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0085] 8,9-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0086] 8,8-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,

- [0087] 8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0088] 8-메틸-8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0089] 8,8,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0090] 8,8,9-트리스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0091] 8,8,9,9-테트라플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0092] 8,8,9,9-테트라키스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0093] 8,8-디플루오로-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0094] 8,9-디플루오로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0095] 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0096] 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메톡시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0097] 8,8,9-트리플루오로-9-펜타플루오로프로폭시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0098] 8-플루오로-8-펜타플루오로에틸-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0099] 8,9-디플루오로-8-헵타플루오로-iso-프로필-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0100] 8-클로로-8,9,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0101] 8,9-디클로로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0102] 8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센,
- [0103] 8-메틸-8-(2,2,2-트리플루오로에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 등을 들 수 있다.
- [0104] 이러한 환상 올레핀 중, 상기 화학식 1에 있어서, R¹ 및 R³이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 4, 특히 바람직하게는 1 또는 2인 탄화수소기, 바람직하게는 알킬기, 특히 바람직하게는 메틸기이고; R² 및 R⁴가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기이고, 또한 R² 및 R⁴ 중 1개 이상이 수소 원자 또는 상기 1가의 극성기이고; m은 0 내지 3의 정수가 바람직하고, p는 0 내지 3의 정수가 바람직하고, 보다 바람직하게는 m+p가 0 내지 4, 특히 바람직하게는 m+p이 0 내지 2이고, 가장 바람직하게는 m=1, p=0인 환상 올레핀이 바람직하다. m=1, p=0인 환상 올레핀은 유리 전이 온도가 높으면서 기계적 강도도 우수한 환상 올레핀계 수지가 얻어지는 점에서 가장 바람직하다.
- [0105] 또한, R² 및 R⁴ 중 1개 이상이 하기 화학식 2로 표시되는 극성기인 환상 올레핀은 높은 유리 전이 온도와 낮은 흡습성, 각종 재료와의 우수한 밀착성을 갖는 환상 올레핀계 수지가 얻어지는 점에서 바람직하다.
- 화학식 2**
- [0106] $-(CH_2)_nCOOR$
- [0107] 상기 화학식 2 중, R은 탄소수가 바람직하게는 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 4, 특히 바람직하게는 1 또는 2인 탄화수소기, 바람직하게는 알킬기이다. 또한, n은 통상 0 내지 5이고, n의 값이 작은 환상 올레핀일수록 유리 전이 온도가 높은 환상 올레핀계 수지가 얻어지기 때문에 바람직하고, n이 0인 환상 올레핀은 합성이 용이한 점에서 특히 바람직하다.
- [0108] 특히, 상기 화학식 2로 표시되는 극성기는 알킬기인 R¹ 또는 R³이 결합되어 있는 탄소 원자에 결합되어 있는 것

이, 흡습성이 낮은 환상 올레핀계 수지가 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0109] 중합체 (1) 및 중합체 (2):

[0110] 상기 중합체 (1) 및 중합체 (2)는 복분해 촉매의 존재하에서 상기 환상 올레핀을 개환 중합시키거나, 또는 상기 환상 올레핀과 공중합성 단량체를 개환 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

[0111] <공중합성 단량체>

[0112] 중합체 (2)에 이용되는 공중합성 단량체로서는 시클로올레핀을 들 수 있고, 탄소수가 바람직하게는 4 내지 20, 보다 바람직하게는 5 내지 12인 시클로올레핀이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥텐, 시클로옥텐, 디시클로펜타디엔 등을 들 수 있다. 이들 시클로올레핀은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0113] 상기 환상 올레핀과 상기 공중합성 단량체와의 사용 비율은 중량비(환상 올레핀/공중합성 단량체)로 100/0 내지 50/50이 바람직하고, 100/0 내지 60/40이 바람직하다. 한편, "환상 올레핀/공중합성 단량체=100/0"은 환상 올레핀의 단독 중합에서의 사용 비율을 의미한다.

[0114] <개환 중합용 촉매>

[0115] 개환 (공)중합 반응에서 이용되는 복분해 촉매는 하기 화합물 (a)와 화합물 (b)와의 조합을 포함하는 촉매이다.

[0116] (a) W, Mo 및 Re에서 선택되는 1개 이상의 원소를 포함하는 화합물.

[0117] (b) 데밍의 주기율표 IA족 원소(예를 들면, Li, Na, K 등), IIA족 원소(예를 들면, Mg, Ca 등), IIB족 원소(예를 들면, Zn, Cd, Hg 등), IIIA족 원소(예를 들면, B, Al 등), IVA족 원소(예를 들면, Si, Sn, Pb 등) 및 IVB족 원소(예를 들면, Ti, Zr 등)에서 선택되는 1개 이상의 원소를 포함하는 화합물로서, 상기 원소와 탄소와의 결합 또는 상기 원소와 수소와의 결합을 1개 이상 갖는 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물.

[0118] 또한, 상기 복분해 촉매는 그 활성을 높이기 위해 후술하는 첨가제 (c)를 포함할 수 있다.

[0119] 상기 화합물 (a)의 구체예로서는, WCl_6 , $MoCl_6$, $ReOCl_3$ 등, 일본 특허 공개 (평)1-132626호 공보의 제8 페이지 좌측 상단 아래에서부터 제6행 내지 제8 페이지 우측 상단 제17행에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0120] 상기 화합물 (b)의 구체예로서는, $n-C_4H_9Li$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$, $(C_2H_5)AlCl_2$, 메틸알루미늄옥산, LiH 등, 일본 특허 공개 (평)1-132626호 공보 제8 페이지 우측 상단 제18행 내지 제8 페이지 우측 하단 제3행에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0121] 상기 첨가제 (c)로서는 알코올류, 알데히드류, 케톤류, 아민류 등을 바람직하게 사용할 수 있고, 또한 일본 특허 공개 (평)1-132626호 공보 제8 페이지 우측 하단 제16행 내지 제9 페이지 좌측 상단 제17행에 기재된 화합물을 사용할 수도 있다.

[0122] 상기 화합물 (a)와 화합물 (b)와의 비율은 금속 원자비[(a):(b)]로 통상 1:1 내지 1:50, 바람직하게는 1:2 내지 1:30이다.

[0123] 상기 첨가제 (c)와 화합물 (a)와의 비율은 몰비[(c):(a)]로 통상 0.005:1 내지 15:1, 바람직하게는 0.05:1 내지 7:1이다.

[0124] 복분해 촉매의 사용량은 상기 화합물 (a)와 환상 올레핀과의 몰비[(a):환상 올레핀]가 통상 1:500 내지 1:50,000, 바람직하게는 1:1,000 내지 1:10,000이 되는 양이다.

[0125] <중합 반응용 용매>

[0126] 개환 (공)중합 반응에 있어서, 용매는 후술하는 분자량 조절제 용액을 구성하는 용매나, 환상 올레핀 및/또는 복분해 촉매의 용매로서 사용된다. 이러한 용매로서는, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 알칸류; 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소; 클로로부탄, 브로모헥산, 염화메틸렌, 디클로로에탄, 헥사메틸렌 디브로미드, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌 등의 할로겐화 알칸; 클로로벤젠 등의 할로겐화 아릴; 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 iso-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산 에스테르류; 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄 등의 에테르류 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수

있다. 이들 중에서 방향족 탄화수소가 바람직하다.

[0127] 용매의 사용량은 용매와 환상 올레핀과의 중량비(용매:환상 올레핀)가 통상 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 1:1 내지 5:1이 되는 양이 바람직하다.

[0128] <분자량 조절제>

[0129] 얻어지는 개환 (공)중합체의 분자량은 중합 온도, 촉매의 종류, 용매의 종류에 따라 조절하는 것도 가능하지만, 분자량 조절제를 반응계에 공존시킴으로써도 조절할 수 있다.

[0130] 바람직한 분자량 조절제로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등의 α -올레핀류 및 스티렌을 들 수 있고, 이들 중에서 1-부텐, 1-헥센이 특히 바람직하다. 또한, 이들 분자량 조절제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0131] 분자량 조절제의 사용량은 개환 중합 반응에 제공되는 환상 올레핀 1몰에 대하여 통상 0.005 내지 0.6몰, 바람직하게는 0.01 내지 0.5몰이다.

[0132] 상기 개환 공중합체는 환상 올레핀과 공중합성 단량체를 개환 공중합시켜 얻을 수 있지만, 또한 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등의 공액 디엔 화합물, 스티렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-비공액 디엔 공중합체, 폴리노르보르넨 등의 주쇄에 탄소-탄소간 2중 결합을 2개 이상 포함하는 불포화 탄화수소계 중합체 등의 존재하에서 환상 올레핀을 개환 공중합시킬 수도 있다.

[0133] (3) 수소 첨가 (공)중합체:

[0134] 상기 개환 (공)중합체는 그대로도 사용할 수 있지만, 추가로 이를 수소 첨가하여 얻어지는 수소 첨가 (공)중합체 (3)은 내충격성이 우수한 수지로서 유용하다.

[0135] 수소 첨가 반응은 통상적인 방법, 즉 개환 (공)중합체를 포함하는 용액에 수소 첨가 촉매를 첨가하고, 여기에 상압 내지 300 기압, 바람직하게는 3 내지 200 기압의 수소 가스를 0 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 20 내지 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 작용시킴으로써 행할 수 있다.

[0136] <수소 첨가 촉매>

[0137] 상기 수소 첨가 촉매로서는 통상적인 올레핀성 화합물의 수소 첨가 반응에 이용되는 촉매를 사용할 수 있다. 이 수소 첨가 촉매로서는 불균일계 촉매 및 균일계 촉매를 들 수 있다.

[0138] 불균일계 촉매로서는 팔라듐, 백금, 니켈, 로듐, 루테튬 등의 귀금속 촉매 물질을 카본, 실리카, 알루미늄, 티타니아 등의 담체에 담지시킨 고체 촉매를 들 수 있다. 또한, 균일계 촉매로서는 나프텐산니켈/트리에틸알루미늄, 니켈아세틸아세토네이트/트리에틸알루미늄, 옥텐산코발트/n-부틸리튬, 티타노센디클로리드/디에틸알루미늄 모노클로리드, 아세트산로듐, 클로로트리스(트리페닐포스핀)로듐, 디클로로트리스(트리페닐포스핀)루테튬, 클로로히드로카르보닐트리스(트리페닐포스핀)루테튬, 디클로로카르보닐트리스(트리페닐포스핀)루테튬 등을 들 수 있다. 이들 촉매의 형태는 분말 또는 입상일 수 있다.

[0139] 이들 수소 첨가 촉매는 개환 (공)중합체와 수소 첨가 촉매와의 중량비(개환 (공)중합체:수소 첨가 촉매)가 $1:1 \times 10^{-6}$ 내지 $1:2$ 이 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0140] 상기 수소 첨가 (공)중합체 (3)은 우수한 열 안정성을 가져 성형 가공이나 제품으로서 사용할 때의 가열에 의해서도 그의 특성이 열화되지 않는다.

[0141] 수소 첨가 (공)중합체 (3)의 수소 첨가율은 500 MHz의 조건으로 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정된 값이 통상 50% 이상, 바람직하게 70% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 98% 이상, 가장 바람직하게는 99% 이상이다. 수소 첨가율이 높을수록 열이나 빛에 대한 안정성이 우수하여 장기에 걸쳐 안정한 특성을 갖는 도광체 등의 성형품을 얻을 수 있다.

[0142] 또한, 상기 수소 첨가 (공)중합체 (3)은 겔 함유량이 5 중량% 이하인 것이 바람직하고, 특히 1 중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0143] (4) 수소 첨가 (공)중합체:

[0144] 상기 수소 첨가 (공)중합체 (4)는 상기 (1) 또는 (2)의 개환 (공)중합체를 프리델 크래프트 반응에 의해 환화한

후, 수소 첨가함으로써 얻을 수 있다.

- [0145] 상기 개환 (공)중합체를 프리델 크래프트 반응에 의해 환화하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 일본 특허 공개 (소)50-154399호 공보에 기재된 산성 화합물을 이용한 공지된 방법을 채용할 수 있다.
- [0146] 상기 산성 화합물로서 구체적으로는, $AlCl_3$, BF_3 , $FeCl_3$, Al_2O_3 , HCl , $CH_3ClCOOH$, 제올라이트, 활성 백토 등의 루이스산, 브뢴스테드산을 들 수 있다.
- [0147] 환화된 개환 (공)중합체는 상기 개환 (공)중합체의 수소 첨가 반응과 동일하게 하여 수소 첨가할 수 있다.
- [0148] (5) 포화 공중합체:
- [0149] 상기 포화 공중합체 (5)는 부가 중합 촉매의 존재하에서 상기 환상 올레핀에 불포화 2중 결합 함유 화합물을 부가 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 부가 중합법은 종래 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- [0150] <불포화 2중 결합 함유 화합물>
- [0151] 불포화 2중 결합 함유 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 올레핀계 화합물을 들 수 있고, 이들 중에서 탄소수가 바람직하게는 2 내지 12, 더욱 바람직하게는 2 내지 8인 올레핀계 화합물이 바람직하다.
- [0152] 불포화 2중 결합 함유 화합물의 사용량은 환상 올레핀과 불포화 2중 결합 함유 화합물과의 중량비(환상 올레핀/불포화 2중 결합 함유 화합물)로 90/10 내지 40/60이 바람직하고, 85/15 내지 50/50이 보다 바람직하다. 단, 환상 올레핀과 불포화 2중 결합 함유 화합물의 합계 중량을 100으로 한다.
- [0153] <부가 중합 촉매>
- [0154] 부가 중합 촉매로서는 티탄 화합물, 지르코늄 화합물 및 바나듐 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물과, 조촉매로서 유기 알루미늄 화합물과의 조합을 들 수 있다.
- [0155] 상기 티탄 화합물로서는 사염화티탄, 삼염화티탄 등을 들 수 있고, 지르코늄 화합물로서는 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 클로리드, 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로리드 등을 들 수 있고, 바나듐 화합물로서는 화학식 $VO(OR)_aX_b$, 또는 $V(OR)_cX_d$ [단, R은 탄화수소기, X는 할로젠 원자이며, $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $2 \leq (a+b) \leq 3$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $3 \leq (c+d) \leq 4$ 임]으로 표시되는 바나듐 화합물, 또는 이들의 전자 공여 부가물을 들 수 있다.
- [0156] 상기 전자 공여체로서는 알코올, 페놀류, 케톤, 알데히드, 카르복실산, 유기산 또는 무기산의 에스테르, 에테르, 산 아마이드, 산 무수물, 알콕시실란 등의 산소 함유 전자 공여체, 암모니아, 아민, 니트릴, 이소시아네이트 등의 질소 함유 전자 공여체 등을 들 수 있다.
- [0157] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는 알루미늄-탄소 결합 또는 알루미늄-수소 결합을 1개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. 이 유기 알루미늄 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0158] 티탄 화합물, 지르코늄 화합물 및 바나듐 화합물에서 선택되는 화합물의 사용량(2종 이상을 병용하는 경우에는 이들의 합계량)과 유기 알루미늄 화합물의 사용량과의 비율은 티탄 원자 등에 대한 알루미늄 원자의 비(Al/Ti 등)로 통상 2 이상, 바람직하게는 2 내지 50, 특히 바람직하게는 3 내지 20이다.
- [0159] 상기 부가 중합 반응에서 이용되는 용매로서는 상기 개환 (공)중합 반응에서 예시한 용매를 들 수 있다.
- [0160] 또한, 포화 공중합체 (5)의 분자량의 조절은 통상적으로 수소를 이용하여 행할 수 있다.
- [0161] (6) 부가형 (공)중합체 및 그의 수소 첨가 (공)중합체:
- [0162] 상기 부가형 (공)중합체 (6)은 상기 환상 올레핀에, 비닐계 환상 탄화수소계 단량체 및 시클로펜타디엔계 단량체에서 선택되는 1종 이상의 단량체를 부가 중합시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0163] <비닐계 환상 탄화수소계 단량체>
- [0164] 상기 비닐계 환상 탄화수소계 단량체로서는, 예를 들면 4-비닐시클로펜텐, 2-메틸-4-이소프로페닐시클로펜텐 등의 비닐시클로펜텐계 단량체, 4-비닐시클로펜탄, 4-이소프로페닐시클로펜탄 등의 비닐시클로펜탄계 단량체 등의 비닐화 5원환 탄화수소계 단량체, 4-비닐시클로헥센, 4-이소프로페닐시클로헥센, 1-메틸-4-이소프로페닐시클로헥센, 2-메틸-4-비닐시클로헥센, 2-메틸-4-이소프로페닐시클로헥센 등의 비닐시클로헥센계 단량체, 4-비닐시클

로헥산, 2-메틸-4-이소프로페닐시클로헥산 등의 비닐시클로헥산계 단량체, 스티렌, α -메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 4-페닐스티렌, p-메톡시스티렌 등의 스티렌계 단량체, d-테르펜, 1-테르펜, 디테르펜, d-리모넨, 1-리모넨, 디펜텐 등의 테르펜계 단량체, 4-비닐시클로헥텐, 4-이소프로페닐시클로헥텐 등의 비닐시클로헥텐계 단량체, 4-비닐시클로헥탄, 4-이소프로페닐시클로헥탄 등의 비닐시클로헥탄계 단량체 등을 들 수 있다. 이들 단량체 중, 스티렌, α -메틸스티렌이 바람직하다. 또한, 이들 단량체는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0165] <시클로펜타디엔계 단량체>

[0166] 상기 시클로펜타디엔계 단량체로서는, 예를 들면 시클로펜타디엔, 1-메틸시클로펜타디엔, 2-메틸시클로펜타디엔, 2-에틸시클로펜타디엔, 5-메틸시클로펜타디엔, 5,5-메틸시클로펜타디엔 등을 들 수 있다. 이들 단량체 중에서 시클로펜타디엔이 바람직하다. 또한, 이들 단량체는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0167] 상기 부가 중합 반응은 포화 공중합체 (5)에서의 부가 중합 반응과 동일하게 하여 실시할 수 있다.

[0168] 상기 부가형 (공)중합체 (6)의 수소 첨가 (공)중합체는 상기 부가형 (공)중합체 (6)을 상기 수소 첨가 (공)중합체 (3)과 동일한 방법에 의해 수소 첨가함으로써 얻을 수 있다.

[0169] (7) 교대 공중합체:

[0170] 상기 교대 공중합체 (7)은 루이스산 등의 존재하에서 상기 환상 올레핀과 아크릴레이트를 라디칼 중합시킴으로써 얻을 수 있다.

[0171] <아크릴레이트>

[0172] 상기 아크릴레이트로서는, 예를 들면 메틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 등의 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트, 2-테트라히드로푸르필아크릴레이트 등의 탄소 원자수 2 내지 20의 복소환기 함유 아크릴레이트; 벤질아크릴레이트 등의 탄소 원자수 6 내지 20의 방향족환기 함유 아크릴레이트; 이소보로닐아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트 등의 탄소수 7 내지 30의 다환 구조를 갖는 아크릴레이트를 들 수 있다.

[0173] 상기 환상 올레핀과 아크릴레이트의 비율은 이들 합계를 100몰로 하여 통상 환상 올레핀이 30 내지 70몰, 아크릴레이트가 70 내지 30몰이고, 바람직하게는 환상 올레핀이 40 내지 60몰, 아크릴레이트가 60 내지 40몰이고, 특히 바람직하게는 환상 올레핀이 45 내지 55몰, 아크릴레이트가 55 내지 45몰이다.

[0174] 상기 루이스산의 사용량은 아크릴레이트 100몰에 대하여 0.001 내지 1몰이 바람직하다.

[0175] 또한, 자유 라디칼을 발생하는 공지된 유기 과산화물 또는 아조비스계 라디칼 중합 개시제를 이용할 수도 있다.

[0176] 중합 반응 온도는 통상 -20°C 내지 80°C , 바람직하게는 5°C 내지 60°C 이다. 또한, 중합 반응용 용매로서는 상기 개환 (공)중합 반응에서 예시한 용매를 들 수 있다.

[0177] 한편, 본 발명에서의 "교대 공중합체"란 환상 올레핀에서 유래되는 구조 단위끼리가 인접하지 않는 공중합체, 즉, 환상 올레핀에서 유래하는 구조 단위의 이웃에는 반드시 아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위가 결합되어 있는 공중합체를 의미한다. 단, 아크릴레이트 유래의 구조 단위끼리는 인접하여 존재할 수도 있다.

[0178] 본 발명에 이용되는 환상 올레핀계 수지의 고유 점도 $[\eta]_{inh}$ 는 0.2 내지 5 dl/g이 바람직하고, 0.3 내지 3 dl/g이 더욱 바람직하고, 0.4 내지 1.5 dl/g이 특히 바람직하다. 또한, 테트라히드로푸란을 용매로 하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 컬럼: 도소(주) 제조의 TSKgel G7000HXL $\times$ 1, TSKgel GMHXL $\times$ 2 및 TSKgel G2000HXL $\times$ 1의 4개 직렬)로 측정된 폴리스티렌 환산의 분자량은 수 평균 분자량(M_n)이 바람직하게는 8,000 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 80,000, 특히 바람직하게는 12,000 내지 50,000이고, 중량 평균 분자량(M_w)이 바람직하게는 20,000 내지 300,000, 더욱 바람직하게는 30,000 내지 250,000, 특히 바람직하게는 40,000 내지 200,000이다.

[0179] 고유 점도 $[\eta]_{inh}$, 수 평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w)이 상기 범위에 있는 환상 올레핀계 수지는 성형 가공성이 우수하고, 또한 내열성, 내수성, 내약품성, 기계적 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

[0180] 또한, 상기 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도(T_g)는 통상 130°C 이상, 바람직하게는 130°C 내지 350°C , 더욱 바람직하게는 130°C 내지 250°C , 특히 바람직하게는 140°C 내지 200°C 이다. T_g 가 상기 범위에 있는 수지는 고

온 조건하에서의 사용이나 코팅 및 인쇄 등의 가열을 수반하는 2차 가공에서도 변형되기 어렵고, 또한 성형 가공성이 우수하고, 성형 가공시의 열에 의한 수지의 열화도 발생하기 어렵다.

[0181] 수지의 굴절률 n_A 는 사용하는 단량체의 종류, 중합비에 따라 적절히 조정할 수 있지만, 예를 들면 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센의 개환 단독 중합체의 수소 부가물에서는 1.51이고, 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센과 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔과의 개환 공중합체(조성 중량비=9:1)의 수소 첨가물에서는 1.51이며, 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센의 개환 단독 중합체의 수소 부가물에서는 25 °C에서 1.52이다.

[0182] (B) 입자:

[0183] 본 발명에 이용되는 입자 (B)는 입자의 표면이 무기 또는 유기 중합체 성분으로 이루어지는 입자이면, 1 성분으로 이루어진 것일 수도 있고, 예를 들면 코어셸형 입자와 같은 2 성분 이상으로 이루어지는 복합 입자일 수도 있다. 입자의 외부 형상은 특별히 한정되지 않지만, 실질적으로 표면에 각진 부분을 갖지 않는 구형 입자는, 얻어지는 광 확산성 성형품의 광 확산성과 밝기와의 균형이 우수한 점에서 바람직하다. 이러한 입자 중에서도 내부에 1개 또는 복수의 공동을 갖는 중공 입자가 광 확산성과 밝기의 균형이 더욱 증가하기 때문에 바람직하다.

[0184] 본 발명에 이용되는 입자 (B)는 그의 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 입경이 4.0 μm 미만인 영역과 4.0 μm 이상인 영역에 각각 1개 이상의 극대치를 갖는다. 이러한 입도 분포를 갖는 입자를 이용하면 광 확산성이 우수하고, 도광 방향으로 색 분산을 발생시키기 어려운 성형품을 얻을 수 있다.

[0185] 상기 입도 분포를 갖는 입자 (B)는 평균 입경이 4.0 μm 이상인 입자 (B1)과 4.0 μm 미만인 입자 (B2)를 혼합함으로써 얻을 수 있다. 이 입자 (B1)의 평균 입경은 바람직하게는 4.0 μm 이상 10.0 μm 이하, 보다 바람직하게는 5.0 μm 이상 8.0 μm 이하, 특히 바람직하게는 5.0 μm 이상 7.0 μm 이하이고, 입자 (B2)의 평균 입경은 바람직하게는 0.2 μm 이상 4.0 μm 미만, 보다 바람직하게는 0.3 μm 이상 3.0 μm 이하, 특히 바람직하게는 0.7 μm 이상 2.0 μm 이하이다. 입자 (B1) 및 (B2)의 평균 입경이 상기 범위에 있으면, 용이하게 상기 입도 분포를 갖는 입자 (B)를 얻을 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서, 입자의 평균 입경은 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 빈도의 적산치가 50%를 나타내는 입경을 의미한다(화학 공학 편람 개정 5판 221 페이지 참조).

[0186] 또한, 상기 입자 (B1)의 부피 기준의 입경 분포에 있어서, 피크 면적이 최대인 피크를 대수 정규 분포로 나타낸 경우(화학 공학 편람 개정 5판 221 페이지 참조)에 그의 기하 표준 편차 σ_{GB1} 이 바람직하게는 1.0 이상 2.0 이하, 보다 바람직하게는 1.1 이상 1.5 이하이고, 상기 입자 (B2)의 부피 기준의 입경 분포에 있어서, 피크 면적이 최대인 피크를 대수 정규 분포로 나타낸 경우에 그의 기하 표준 편차 σ_{GB2} 가 바람직하게는 1.0 이상 2.0 이하, 보다 바람직하게는 1.1 이상 1.5 이하이다. 기하 표준 편차가 상기 범위인 입자 (B)를 이용함으로써, 광 확산성이 우수하고, 도광 방향으로 색 분산을 발생시키기 어려운 성형품을 얻을 수 있다.

[0187] 상기 입자 (B1) 및 (B2)의 굴절률 n_{B1} 및 n_{B2} 는 후술하는 가교성 단량체나 다른 중합성 단량체의 종류나 중합비를 변경함으로써 적절히 조정할 수 있다. 본 발명에서는 굴절률 n_{B1} 및 n_{B2} 는 상기 환상 올레핀계 수지 (A)의 굴절률 n_A 와의 사이에서 굴절률차의 절대치 $|n_{B1} - n_A|$, $|n_{B2} - n_A|$ 가 각각 0.04 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.04 내지 0.9, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.85, 특히 바람직하게는 0.06 내지 0.80의 관계를 만족시킨다. 한편, 굴절률 n_A , n_{B1} 및 n_{B2} 는 25 °C에서 측정된 d선의 굴절률이다. $|n_{B1} - n_A|$, $|n_{B2} - n_A|$ 가 상기 범위에 있으면, 광 확산성이 우수하고, 광 반사도 작은 성형품이 얻어진다.

[0188] 또한, 상기 입자 (B) 중의 적어도 일부가 중공 입자인 경우, 중공 입자의 공동률은 0.01 내지 60 부피%가 바람직하고, 0.015 내지 55 부피%가 더욱 바람직하고, 0.02 내지 50 부피%가 특히 바람직하다. 공동률이 상기 범위에 있는 중공 입자는 광 확산 성능이 우수하고, 또한 환상 올레핀계 수지 중으로의 분산성도 우수하다. 한편, 상기 공동률은 중공 입자를 환상 올레핀계 수지 (A) 중에 분산시키기 전의 값이다.

[0189] 상기 입자 (B)로서는 상기 특성을 갖는 입자이면, 공지된 무기 입자, 무기 중공 입자, 유기 입자 또는 유기 중공 입자를 사용할 수 있다. 무기 입자 및 무기 중공 입자로서는, 예를 들면 유리, SiO_2 , CaCO_3 , 및 폴리오르가노실록산계 화합물 등의 무기 입자를 들 수 있다. 유기 입자 및 유기 중공 입자로서는 아크릴계 또는 스티렌계 등의 유기 가교 입자 등을 들 수 있다. 이들 입자 중, 환상 올레핀계 수지 (A)와의 친화성이나 성형 가공성 등

을 고려하면 유기 가교 입자가 바람직하다.

- [0190] 상기 유기 가교 입자로서 구체적으로는 일본 특허 공개 (소)62-127336호 공보, 일본 특허 공개 (평)01-315454호 공보, 일본 특허 공개 (평)04-126771호 공보, 일본 특허 공개 제2002-241448호 공보에서 개시되어 있는 유기 중공 입자를 들 수 있다.
- [0191] 또한, 상기 유기 가교 입자는 이하와 같이 가교성 단량체와 다른 중합성 단량체를 중합시킴으로써 얻을 수도 있다.
- [0192] 상기 가교성 단량체로서는 디비닐벤젠 등의 비공액 디비닐 화합물; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 다가 아크릴레이트 화합물 등, 2개 이상, 바람직하게는 2개의 공중합성 2중결합을 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0193] 상기 다가 아크릴레이트 화합물로서는, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 2,2-비스(4-아크릴옥시프로필옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아크릴옥시디에톡시페닐)프로판 등의 디아크릴레이트 화합물; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리아크릴레이트 등의 트리아크릴레이트 화합물; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,6-헥산글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 2,2-비스(4-메타크릴옥시디에톡시페닐)프로판 등의 디메타크릴레이트 화합물; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄트리메타크릴레이트 등의 트리메타크릴레이트 화합물을 들 수 있다.
- [0194] 상기 가교성 단량체 중, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트가 바람직하고, 디비닐벤젠이 특히 바람직하다. 또한, 상기 가교성 단량체는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0195] 다른 중합성 단량체로서는 스티렌, α -메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐피리딘 등의 방향족 비닐 화합물; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화비닐 화합물; 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산 등의 불포화 지방산; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드계 단량체 등을 들 수 있다.
- [0196] 상기 가교성 단량체와 다른 중합성 단량체를 중합시켜 얻은 유기 가교 입자의 내부에 공동을 형성하는 방법으로, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는,
- [0197] (1) 발포제를 함유하는 유기 가교 입자를 제조하고, 그 후, 이 발포제를 발포시키는 방법,
- [0198] (2) 부탄 등의 휘발성 물질을 봉입한 유기 가교 입자를 제조하고, 그 후, 이 휘발성 물질을 가스화 팽창시키는 방법,
- [0199] (3) 가교성 단량체와 다른 중합성 단량체와의 중합체를 용해시키고, 여기에 공기 등의 기체 제트를 분무하여 중합체에 기포를 봉입한 후, 이 중합체를 입자화하는 방법,
- [0200] (4) 알칼리 팽창성 물질을 함유하는 유기 가교 입자를 제조하고, 그 후, 이 유기 가교 입자에 알칼리성 액체를 침투시켜 알칼리 팽창성 물질을 팽창시키는 방법,
- [0201] (5) 폴리메타크릴레이트의 미립자를 시드 입자로서 이용하고, 이 시드 입자의 존재하에서 스티렌을 유화 중합하는 방법,
- [0202] (6) 다른 중합성 단량체를 수중에 미분산시켜 수중 유적 에멀전을 제조하고, 여기에 가교성 단량체를 첨가하여 중합하는 방법,
- [0203] (7) 유기 가교 입자를 시드 입자로서 이용하고, 이 시드 입자 상에 비상용성의 가교성 중합체를 중합, 가교하는 2 단계 가교 방법,
- [0204] (8) 가교성 단량체와 다른 중합성 단량체와의 중합체의 중합 수축에 의해 제조하는 방법,
- [0205] (9) 유기 가교 입자를 분무 건조하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는 (4) 내지 (9)에 나타난

각 방법이 이용된다.

- [0206] 상기 유기 중공 입자의 유리 전이 온도(Tg)는 100 ℃ 이상인 것이, 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어지는 성형품의 내열성을 크게 손상시키지 않는 점에서 바람직하다. 특히, 본 발명의 수지 조성물을 사출 성형이나 압출 성형 등, 환상 올레핀계 수지를 가열 용융하는 온도에서 성형하는 경우, 상기 유기 중공 입자가 환상 올레핀계 수지의 가열 용융 온도에서 용융되지 않는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 수지 조성물을 유기 용매를 이용하여 제조하는 경우에는 이 유기 용매에 용해되지 않는 것이 바람직하다.
- [0207] [광 확산성 수지 조성물]
- [0208] 본 발명에 따른 광 확산성 수지 조성물은 상기 환상 올레핀계 수지 (A)와 상기 입자 (B)를 함유하고, 이들의 합계 100 중량%에 대하여 입자 (B)의 함유율이 중량 기준으로 10 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 10 내지 2,000 ppm이다. 입자 (B)를 상기 범위로 배합하면, 광 확산성과 광 투과성과의 균형이 우수한 성형품이 얻어진다. 또한, 상기 입자 (B)는 그 부피 기준의 입도 분포에 있어서, 입경이 4.0 μm 미만인 영역의 빈도의 적산치 (b1)과 4.0 μm 이상인 영역의 빈도의 적산치 (b2)와의 비율이 b1과 b2의 합계를 100 부피%로 하여 b1이 10 내지 90 부피%가 바람직하고, 20 내지 70 부피%가 보다 바람직하다. b1이 상기 범위에 있는 입자 (B)를 이용함으로써, 광 확산성이 우수하고, 도광 방향으로 색 분산을 발생시키기 어려운 성형품을 얻을 수 있다.
- [0209] 상기 입도 분포를 갖는 입자 (B)는 입자 (B1)과 (B2)와의 합계를 100 중량%로 하여 입자 (B1)을 바람직하게는 20 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 75 중량% 범위에서 혼합함으로써 용이하게 얻을 수 있다.
- [0210] 또한, 상기 광 확산성 수지 조성물 중에 있어서, 입자 (B)로서 중공 입자를 이용하는 경우, 내부는 중공 상태 (공동 그대로)일 수도 있고, 환상 올레핀계 수지가 침입한 상태일 수도 있으며, 특별히 한정되지 않는다.
- [0211] 또한, 상기 광 확산성 수지 조성물에는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 예를 들면, 일본 특허 공개 (평)9-221577호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-287732호 공보에 기재되어 있는 특정 탄화수소계 수지, 또는 공지된 열가소성 수지, 열가소성 엘라스토머, 고무질 중합체, 유기 미립자, 무기 미립자 등을 배합할 수 있다. 또한, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀, 2,2'-디옥시-3,3'-디-*t*-부틸-5,5'-디메틸디페닐메탄, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등의 공지된 산화 방지제; 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 또는 벤질말로네이트계 화합물 등의 자외선 흡수제를 첨가함으로써 상기 광 확산성 수지 조성물을 안정화할 수 있다. 또한, 가공성을 향상시킬 목적으로 윤활제 등의 첨가제를 첨가할 수도 있다.
- [0212] 상기 광 확산성 수지 조성물의 제조 방법, 즉, 상기 환상 올레핀계 수지 (A)와 입자 (B)와의 배합 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법으로 블렌드할 수 있다. 예를 들면,
- [0213] (1) 환상 올레핀계 수지 (A)를 가용인 용매에 용해시킨 상태에서 입자 (B)를 분산시키고, 공지된 방법으로 용매를 제거하여 상기 수지 조성물을 얻는 방법,
- [0214] (2) 환상 올레핀계 수지 (A)를 용융시킨 상태에서 입자 (B)를 분산시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0215] 상기 (1)의 제조 방법에 있어서, 환상 올레핀계 수지 (A)를 포함하는 용액으로서, 중합 후의 용액, 수소 첨가 후의 용액, 촉매 제거 후의 용액, 농축된 용액, 펠렛상의 환상 올레핀계 수지 (A)를 용해시킨 용액 등을 사용할 수 있다.
- [0216] 또한, 블렌드 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 공지된 교반기를 이용하여 혼합하는 방법, 또는 환상 올레핀계 수지 (A)를 포함하는 용액과 입자 (B)를 동시에 공지된 압출기로 공급하고, 추가로 동시에 탈용매와 분산을 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0217] 한편, 상기 (2)의 제조 방법으로서, 예를 들면 공지된 단축 또는 2축의 압출기를 이용하는 방법을 들 수 있다. 압출기의 실린더 직경은 통상 10 내지 100 mm이다. 스크류는 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 단축의 경우에는 풀 플라이트, 서브 플라이트를 조합한 것, 델메이지를 조합한 것, 스크류 피치 또는 홈 깊이가 동일 스크류에 있어서 변화되는 것을 들 수 있다. 2축의 경우에는 2조 또는 3조의 스크류, 이방향 또는 동방향 회전의 스크류, 스크류 부품을 자유롭게 조합할 수 있는 스크류의 경우에는 스크류 부품의 형상을 스크류, 역송 스크류, 패들식 스크류, 헬리컬 패들식 스크류 등에서 자유롭게 선택하여 조립하는 것이 가능하다.
- [0218] 압출기는 1대만을 사용할 수도 있지만, 2대 이상을 연결한 것, 연속식 및 배치식 혼련기와 조합한 것을 사용할 수도 있다. 압출기에는 복수의 피더에 의해 원료를 공급할 수 있다. 또한, 입자 (B)를 압출기의 중도부터 공

급할 수 있다.

- [0219] 또한, 환상 올레핀계 수지 (A)와 입자 (B)를 공지된 텀블러식 또는 회전식 등의 블렌더나, 헨셀 믹서, 플래너리 믹서 등의 혼합기를 이용하여 미리 고체 상태로 혼합한 후, 압출기에 공급하여 환상 올레핀계 수지 (A) 중에 입자 (B)를 분산시킬 수 있다.
- [0220] 상기 환상 올레핀계 수지 (A), 또는 환상 올레핀계 수지 (A)와 입자 (B) 쌍방을 미리 공지된 방법으로 건조하는 것이 바람직하다. 건조 방법으로는 열풍 건조, 제습 건조, 진공 건조, 질소 건조 등을 들 수 있다. 건조 온도나 건조 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 ($T_g - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 내지 ($T_g - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)의 범위에서 임의로 설정하는 것이 가능하고, 건조 시간은 통상 2 내지 6 시간의 범위에서 설정한다.
- [0221] 압출기의 호퍼, 투입구, 벤트구, 다이스면 등을 질소 또는 아르곤 등의 불활성 가스로 밀봉(봉입)하는 것도 바람직하다.
- [0222] 본 발명에 따른 광 확산성 수지 조성물은 광 확산성 성형품을 성형한 경우에 육안으로 판별할 수 있는 크기, 바람직하게는 $50\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 크기의 이물질이 가능한 한 존재하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 이물질의 함유량은 5개/10 g 이하, 바람직하게는 3개/10 g 이하, 더욱 바람직하게는 0개/10 g이 바람직하다.
- [0223] 이물질의 함유량은 상기 수지 조성물을 톨루엔, 시클로헥산 등 수지 용해성을 갖는 용매에 용해시켜서 필터로 여과한 후, 현미경으로 관찰하여 그 크기 및 개수를 계수함으로써 측정할 수 있다. 또한, 환상 올레핀계 수지를 상기 용매에 용해시키고, 필터로 여과한 후, 광 산란을 원리로 하는 시판되는 미립자 카운터를 사용하여 계수할 수도 있다.
- [0224] 또한, 본 발명에 따른 광 확산성 수지 조성물은 후술하는 성형 가공에 제공하기 전에 미리 공지된 방법으로 용존하는 수분이나 산소 성분을 제거하는 것이 바람직하다. 광 확산성 수지 조성물이 입자 또는 펠릿 등의 고체 형상인 경우라도 공지된 방법으로 건조를 행할 수 있다. 건조 장치로서는 열풍 건조기, 제습 건조기, 질소 순환식 건조기, 제습 질소 순환식 건조기, 진공 건조기 등, 공지된 건조 장치를 사용할 수 있다. 이들 건조 장치 중, 색상 균일성을 갖는 성형품이 얻어지기 쉬운 점에서, 감압 건조기 또는 질소 등의 불활성 가스의 순환에 의한 건조기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0225] 건조 온도나 건조 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 $T_g - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_g - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위에서 임의로 설정하는 것이 가능하고, 건조 시간은 통상 2 내지 6 시간 범위에서 설정한다.
- [0226] [성형품 및 도광체]
- [0227] (성형품)
- [0228] 본 발명에 따른 성형품은 상기 광 확산성 수지 조성물을 공지된 방법으로 성형함으로써 제조할 수 있다. 이 성형품의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 광학 특성을 충분히 발휘할 수 있는 점에서 평판형이 바람직하고, 두께가 균일한 것, 두께가 연속적으로 변화하는 쉼기 형상의 것, 외장이 달린 것 등, 그 용도에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- [0229] 평판형 성형품의 두께는 통상 0.2 mm 내지 5.0 mm, 바람직하게는 0.8 mm 내지 2.2 mm이다. 크기는 특별히 한정되지 않으며, 공지된 액정 표시 장치, 투과 스크린 등에서 채용되고 있는 크기를 임의로 적용할 수 있고, 예를 들면 1인치부터 40인치까지 폭 넓게 적용하는 것이 가능하다.
- [0230] 또한, 상기 성형품의 표면에는 반사 방지, 집광, 입사광의 효율화 등을 목적으로 한, 프리즘, 홈, 주름 등의 공지된 패턴 등을 형성할 수도 있다. 이들 패턴은 성형 가공시에 전사시키는 방법, 성형 후에 핫 스탬프 등에 의해 열전사하는 방법, 성형 후에 표면을 절삭하는 방법, 또는 성형품 표면에 열경화 또는 자외선 경화성 수지 등을 인쇄하는 방법 등 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0231] 이러한 성형품은 밝기와 광 확산 성능과 색상 균일성과의 균형이 우수하여 광학 부품으로서 바람직하게 이용된다. 특히, 액정 표시 장치의 에지 라이트형 백 라이트 도광체에 바람직하다. 이 도광체는 LED 등의 점광원을 이용한 경우라도 광원 근방에서의 휘도의 발생에 의한 국부적인 휘도의 변동이 없고, 면내의 휘도 균형이 좋은 백 라이트를 제조할 수 있다.
- [0232] 상기 성형품의 성형 방법은 특별히 한정되지 않지만, 사출 성형법 또는 압출 성형법이 바람직하다.
- [0233] (1) 사출 성형:

- [0234] 사출 성형에 사용되는 사출 성형기는 특별히 규정되지 않지만, 예를 들면 실린더 방식으로서는 인라인 방식, 예비 가소화 방식; 구동 방식으로서는 유압식, 전동식, 하이브리드식; 형체 방식으로서는 직압식, 토글식; 사출 방향으로는 횡형, 종형 등을 들 수 있다. 또한, 형체 방식은 사출 압축할 수 있는 것일 수 있다. 실린더 직경 및 형체력은 목적하는 성형품의 형상에 따라 결정되지만, 일반적으로 성형품의 투영 면적이 클수록 형체력이 크고, 성형품의 용량이 큰 경우에는 실린더 직경이 큰 것을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0235] 실린더가 인라인식인 경우, 압축비, 길이/직경의 비, 서브 플라이트의 유무 등의 스크류 형상은 적절히 선택할 수 있고, 스크류 표면에는 크롬계, 티탄계, 질화물계, 탄소계 등 공지된 코팅을 실시하는 것도 가능하다. 또한, 계량이나 사출 동작의 안정성을 목적으로 스크류의 회전이나 압력 제어 등의 기구를 설치하는 것도 가능하다. 또한, 실린더 내나 수지 조성물을 저장하는 호퍼 내를 감압으로 하거나, 실린더 및 호퍼를 질소 등의 불활성 가스로 밀봉하는 것은 성형품이 안정적으로 얻어지는 측면에서 바람직하다.
- [0236] 본 발명의 성형품은 공지된 재질이나 구조를 갖는 금형을 이용하여 제조할 수 있다. 금형의 바람직한 재질로서는 통상적인 탄소강, 스테인레스강, 또는 이들을 베이스로 한 공지된 합금류를 들 수 있고, 표면을 담금질 처리, 크롬, 티탄, 다이아몬드 등에 의한 공지된 코팅 처리, 또는 니켈계 금속, 구리 합금 등에 의한 패턴 가공을 위한 금속 도금을 실시할 수 있다.
- [0237] 또한, 집광이나 반사 방지 등을 목적으로 하여 성형품 표면에 패턴을 형성하는 경우에는 금형의 금속 코팅면 또는 금속 도금면, 또는 스텝퍼 표면에 방전 가공기, 절삭 가공기 등의 공지된 가공기로 직접 패턴을 형성할 수도 있고, 또는 전기 주조 등의 방법으로 패턴을 형성할 수도 있다.
- [0238] 사출 성형시, 성형품의 휨의 감소나 안정한 연속 성형을 위해 금형의 캐비티를 감압으로 하는 방법 또는 사출 압축 방법을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0239] 금형 캐비티 내를 감압으로 하여 사출 성형하는 경우, 감압도는 게이지압으로 -0.08 MPa 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 -0.09 MPa 이하, 특히 바람직하게는 -0.1 MPa 이하이다. 상기 범위를 초과하는 감압도에서는 감압도가 부족하여, 광 투과성 및 광 확산성이 우수한 성형품을 얻을 수 없을 수 있다.
- [0240] 상기 범위의 감압도는 공지된 방법, 예를 들면 진공 펌프를 사용함으로써 달성할 수 있고, 캐비티 주위나 이젝터 기구부 등에 0링 등의 공지된 밀봉재를 사용하는 것이 바람직하고, 성형품으로의 불순물 혼입 등이 생기지 않는 범위에서 진공용 그리스 등을 사용할 수 있다. 또한, 진공 펌프 등의 감압 장치와 접속하기 위한 흡인구는 금형 내의 임의의 장소에 설치할 수 있지만, 통상적으로 이젝터 기구부, 스프루 및 러너의 단부, 중첩형 구조부 등에 설치된다. 또한, 진공 흡인 시퀀스는 금형의 개폐에 맞춰 전자 밸브 등으로 제어할 수 있고, 항상 운전할 수도 있고, 용융 수지 충전시에 금형 캐비티 내를 원하는 감압도로 할 수 있는 방법이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0241] 금형 캐비티 내를 감압으로 하여 사출 성형하는 경우, 캐비티를 폐쇄하여 감압이 된 상태에서 용융 수지를 사출하기 때문에, 통상적으로 사출 지연 시간을 설정한다. 사출 지연 시간은 사용하는 진공 펌프의 능력과 캐비티 크기에 의존하지만, 통상 0.5 내지 3초 정도이다.
- [0242] 한편, 사출 압축 성형에서는 캐비티 간격을 성형품 두께의 1.5 내지 20배로 설정하고, 그 간극에 용융 수지를 사출하고, 실린더측에서 측정되는 수지의 압력을 200 내지 $2,000 \text{ kgf/cm}^2$ 범위로 유지하면서, 금형 내의 성형품면을 압축하여, 캐비티의 간격을 좁게 하는 방법을 적용할 수 있다.
- [0243] 또한, 금형의 코어를 성형품 두께의 1.1배 내지 10배로 설정하여 가동 상태로 하고, 여기에 용융 수지를 사출하여 사출 개시 또는 사출 종료 후로부터 가동측 코어를 평균 속도 0.01 mm/초 내지 1 mm/초 로 압축하는 방법도 적용할 수 있다.
- [0244] 이들 사출 압축 방법은 공지된 성형기를 이용하여 행할 수 있다.
- [0245] 사출 성형의 그 밖의 조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 실린더 온도가 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 금형 온도는 환상 올레핀계 수지의 유리 전이 온도 T_g 에 기초하여 통상 $T_g - 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_g - 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $T_g - 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $-25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위가 바람직하다. 또한, 사출 속도는 본 발명의 성형품의 크기나 성형기의 실린더 크기에 따라 달라지지만, 예를 들면 실린더 직경이 28 mm 인 경우, 통상 80 mm/초 이상, 바람직하게는 90 내지 250 mm/초 의 고속이 바람직하다. 보압은 성형품의 형상을 유지할 수 있는 정도의 최소 압력·시간으로 적절히 조정하여 걸어 두는 것이 바람직하다.

- [0246] (2) 압출 성형:
- [0247] 본 발명의 성형품을 압출 성형하는 방법으로서, 통상적인 압출기로 광 확산성 수지 조성물을 용융하여 이를 기어 펌프로 정량적으로 계량하고, 슬릿상의 출구를 갖는 다이를 통해 압출하고 시트상 또는 필름상으로 신장된 수지 조성물을, 롤 또는 벨트 등(이하, 통합하여 "롤 등"이라 함)의 경면 또는 의장성의 모양을 새긴 표면에 접촉시킴으로써, 시트 또는 필름(이하, 통합하여 "시트 등"이라 함)의 표면에 경면 또는 특정한 의장 형상을 전사하고, 이 시트 등을 냉각한 후, 재단기로 재단하거나 권취기로 권취하여 정적으로 소정 치수의 시트 등을 얻는 방법을 들 수 있다.
- [0248] 압출 성형에 이용하는 바람직한 압출기로서는, 길이 (L)과 직경 (D)와의 비(L/D)가 28 이상 40 이하이고, 스크류 직경이, 압출량에 따라 결정되지만, 통상 30 mm 내지 125 mm인 압출기를 들 수 있다. L/D가 상기 범위에 있으면, 바람직한 체류 시간이 얻어져 본 발명의 수지 조성물을 충분히 용융시킬 수 있다. 또한, 스크류 직경이 30 mm 미만이면, 계량이 안정되지 않고, 또한 생산성이 낮아질 수 있어 바람직하지 않다. 또한, 125 mm를 초과하면, 계량 후, 원료가 체류하기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0249] 시트 등의 막 두께 안정성 등을 도모하기 위해 기어 펌프를 이용하는 것도 바람직하다. 기어 펌프로서는 공지된 것을 사용할 수 있지만, 특히 원활에 사용한 수지를 배출하는 방식인 외윤식이 바람직하게 이용된다.
- [0250] 본 발명의 수지 조성물을 막형으로 신장하기 위한 다이로서는 T 다이가 바람직하게 이용되고, 그 형상으로서, 코트 행거 다이, 피쉬 테일 다이 등을 들 수 있고, 코트 행거 다이가 특히 바람직하다. 매니폴드의 형상은 특별히 제한은 없지만, 체류가 작은 것이 바람직하다. 또한, T 다이의 선단은 샤프 에지인 것이 바람직하고, 에지에 결손이 있으면, 다이 라인의 원인이 될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 특히, 용사 등의 수법에 의해 텅스텐-카바이드 등의 초경 코팅을 실시하는 에지 처리가 다이 라인의 방지에 적합하다.
- [0251] T 다이로부터 롤 등에 전사할 때, 가능한 한 T 다이와 롤 등을 근접시켜 전사하는 것이 바람직하고, 그 거리는 50 mm 이하가 바람직하다.
- [0252] 전사에 사용하는 롤 등은 평활한 시트 등을 제조하는 경우에는 경면형으로 연마되어 있는 것이 바람직하고, 표면 연마 상태는 표면 조도로 최대 조도 0.1 μm (0.1 s) 이하인 것이 바람직하다. 최대 조도가 상기 범위를 초과하면, 롤 등의 표면의 조도가 시트 등의 표면에 전사되기 때문에, 시트 등의 외관상의 결점이 될 수 있어 바람직하지 않다. 사용하는 롤 등의 재질은 철, 스테인레스, 하드 크롬 도금을 실시한 철 등이 바람직하다. 또한, 이형성을 개량하기 위해, 용사 등에 의해 산화알루미늄이나 산화크롬 등의 금속 산화물, 또는 텅스텐 또는 텅스텐 카바이드 등의 초경 금속 등으로 철이나 스테인레스에 처리를 실시하는 것도 바람직하다.
- [0253] 또한, 본 발명에서는 롤 등에 입체 모양을 형성하고, 이 입체 모양을 시트 등의 적어도 한쪽 면에 전사시킬 수 있다.
- [0254] 상기 입체 모양은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 프리즘 형상, 반원형, 타원 형상, 직사각형 형상, V자형 형상의 홈 또는 지그재그 형상, 반구형, 반타원형, 원추형, 다각추형, 원추대형, 다각추대형 등의 볼록 또는 오목 형상, 랜덤한 요철 형상, 격자 형상, 분지 홈 형상, 기타 임의의 패턴 형상 등을 들 수 있다. 이들 기능도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 집광, 산란, 회절, 편광 등의 광학적 기능을 제공하는 것이 바람직하게 이용된다.
- [0255] 롤 등에 입체 모양을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 절삭하는 방법, 방전 가공에 의한 방법, 레이저에 의한 가공, 전기 주조에 의한 방법, 에칭에 의한 방법, 경화성 수지를 인쇄하는 방법, 샌드 블라스트에 의한 방법 등을 들 수 있다.
- [0256] 상기 입체 모양은 롤 등의 기재를 직접 가공하여 형성하는 것도 가능하고, 또한, 롤 등의 기재를 공지된 니켈 또는 구리 등의 금속 또는 그의 화합물로 도금하고, 추가로 광 경화성이나 열 경화성 유기 화합물을 도포한 후, 이들을 가공하는 것도 가능하다. 또한, 스템퍼를 제조하여, 금속 무단 벨트 또는 금속 롤과 복층하는 것도 가능하다.
- [0257] 얻어진 시트 등을 롤 등으로부터 박리할 때에, 텐션미터 등으로 박리력을 컨트롤하면서 필름을 인취하는 것이 바람직하다. 박리력은 필름이 휘거나 끊기지 않을 정도로 약한 것이 바람직하다.
- [0258] 구체적인 전사 방법으로서, 한쪽 면에 물을 사용하고, 물과 반대측 면으로부터 공기, 질소 등의 기압으로 시트 등을 롤 등에 압착하는 에어 나이프 방식; 정전기 등을 인가하여 전기적인 힘으로 롤 등에 시트 등을 부착시키는 방법; 가압 롤에 기계적으로 접촉시키는 방법 등이 있다. 이들 전사 방법 중, 가압 롤에 의한 방법은 롤

과 시트 등과의 사이에 공기가 들어가는 것을 방지하여 주름 등의 발생 위험성을 제거할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0259] (도광체)

[0260] 상술한 바와 같이, 본 발명의 성형품은 액정 표시 장치의 백 라이트 또는 프론트 라이트 등의 광원 장치로서 이용되는 도광체로서 바람직하고, 특히 에지 라이트형 백 라이트의 도광체에 바람직하다. 본 발명의 성형품, 예를 들면 도광체는 LED 등의 점광원을 이용하여 단면으로부터 입광시킨 경우에 광원 근방에서의 휘도의 발생에 의한 국부적인 휘도의 변동이 없고, 면내의 휘도 균형이 양호한 액정 표시 장치의 광원 장치, 예를 들면 백 라이트를 제조할 수 있다.

[0261] 또한, 본 발명의 도광체는 휘도 향상이나 휘도 균일화를 목적으로 한 공지된 필름과 적층하는 것도 가능하고, 또한 도광체 표면에 반사 방지, 대전 방지, 흠집 방지 등을 목적으로 하여 습식 또는 건식 코팅을 실시할 수도 있다.

[0262] <실시예>

[0263] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 의해 아무런 한정도 되지 않는다. 한편, 이하에 있어서 "부" 및 "%"는 특별히 언급하지 않는 한 "중량부" 및 "중량%"이다.

[0264] 또한, 각종 물성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0265] (고유 점도: η_{inh})

[0266] 클로로포름을 용매로 하여 중합체 농도 0.5 g/dl의 시료를 제조하고, 30 °C의 조건하에서 우벨로테 점도계로 측정하였다.

[0267] (분자량)

[0268] 도소 가부시끼가이샤 제조의 HLC-8020 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 컬럼: 도소(주) 제조의 TSKgel G7000HXL×1, TSKgel GMHXL×2 및 TSKgel G2000HXL×1의 4개 직렬)를 이용하고, 테트라히드로푸란(THF) 용매로 측정하여 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(M_w) 및 분자량 분포(M_w/M_n)를 구하였다. 한편, M_n 은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량을 나타낸다.

[0269] (유리 전이 온도: T_g)

[0270] 세이코 인스트루먼트사 제조의 DSC6200을 이용하여 승온 속도 20 °C/분으로 질소 기류하에서 측정하였다.

[0271] (굴절률)

[0272] 환상 올레핀계 수지의 경우:

[0273] 환상 올레핀계 수지의 평판(40 mm×60 mm×3.2 mm)을 사출 성형에 의해 제조하고, (T_g+5) °C에서 30분간 어닐링을 행하였다. 그 후, 추가로 25 °C, 50 RH%의 환경하에 1주일 방치한 후, 25 °C, 50 RH%의 조건에서 굴절률계(칼자이즈예나사 제조의 PR-2)를 이용하여 d선의 굴절률을 측정하였다.

[0274] 가교 입자의 경우:

[0275] 가교 입자를 60 메쉬의 철망으로 여과하고, 여과 찌꺼기에 굴절률 표준액(카르길사 제조)을 적하하여 혼합한 후, 광학 현미경으로 관찰하고, 입자의 윤곽이 보이지 않게 되는 표준액의 d선의 굴절률을 가교 입자의 굴절률치로 하였다. 측정은 25 °C에서 실시하였다.

[0276] (입도 분포가 극대치가 되는 입경)

[0277] 입도 분포 측정 장치(니키소사 제조의 마이크로트랙 UAP150)를 이용하여 광 산란법에 의해 입도 분포를 측정하였다. 얻어진 입도 분포 곡선에 있어서 빈도가 극대가 되는 입경을 구하였다.

[0278] (평균 입경)

[0279] 입도 분포 측정 장치(니키소사 제조의 마이크로트랙 UAP150)를 이용하여 광 산란법에 의해 입도 분포를 측정하였다. 얻어진 입도 분포를 대수 확률지에 플로팅하고, 부피 기준으로 누적이 50%가 된 입경을 평균 입경으로 하였다.

[0280] (공동률)

[0281] 공동률은 입자의 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰하고, 그 화상을 처리함으로써 산출하였다.

[0282] (A) 단일 공동으로 이루어지는 중공 입자의 경우

[0283] 입자의 외경을 d_1 , 중공부의 외경을 d_2 로 하여 공동률을 다음 수학식으로 산출하였다.

수학식 1

[0284] $\text{공동률} = (d_2/d_1)^3 \times 100$

[0285] (B) 복수의 공동으로 이루어지는 중공 입자의 경우

[0286] 입자 단면의 화상 해석을 행하여 중공부가 차지하는 면적 A 를 산출하고, 다음 수학식으로 복수의 공동을 단일 공동으로 간주했을 때의 상당 직경 d_3 을 산출하였다.

수학식 2

[0287] $d_3 = (4A/\pi)^{1/2}$

[0288] 간주한 상당 직경 d_3 과 외경 d_1 로부터 공동률을 다음 수학식으로 산출하였다.

수학식 3

[0289] $\text{공동률} = (d_3/d_1)^3 \times 100$

[0290] <환상 올레핀계 수지의 합성>

[0291] [합성예 1]

[0292] 환상 올레핀으로서 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 250부, 분자량 조절제로서 1-헥센 41부, 및 개환 중합 반응용 용매로서 톨루엔 750부를 질소 치환한 반응 용기 내에 넣고, 이 용액을 60 °C로 가열하였다. 이어서, 반응 용기 내의 용액에, 트리에틸알루미늄의 톨루엔 용액(농도 1.5몰/L) 0.62부와, t-부탄올/메탄올로 변성한 육염화텅스텐(t-부탄올:메탄올:텅스텐=0.35몰:0.3몰:1몰)의 톨루엔 용액(농도 0.05 몰/L) 3.7부를 첨가하고, 이 용액을 80 °C에서 3 시간 가열 교반함으로써 개환 중합 반응시켜 개환 중합체를 포함하는 용액을 얻었다.

[0293] 이 중합 반응에서의 중합 전환율은 97%였다.

[0294] 이와 같이 하여 얻어진 개환 중합체 용액 4,000부를 오토클레이브에 넣고, 이 개환 중합체 용액에 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 을 0.48부 첨가하고, 수소 가스압 100 kg/cm², 반응 온도 165 °C의 조건하에서 3 시간 가열 교반함으로써 수소 첨가 반응시켰다. 얻어진 반응 용액(수소 첨가 중합체를 포함하는 용액)을 냉각한 후, 수소 가스를 방압하였다.

[0295] 이어서, 이 반응 용액을 다량의 메탄올 중에 부어 수소 첨가 중합체를 응고시키고 회수하였다.

[0296] 그 후, 회수한 수소 첨가 중합체를 톨루엔에 용해시켜 농도 20%의 용액을 제조하고, 공경 1 μm의 필터로 여과한 후, 다시 다량의 메탄올 중에 부어 수소 첨가 중합체를 응고시키고 회수하였다. 이 재용해/석출·회수 조작을 3회 반복하고, 마지막으로 얻어진 수소 첨가 중합체를 감압하에 100 °C에서 12 시간 건조한 후, 용융 압출기를 이용하여 조립하여 펠릿을 제조하였다.

[0297] 이와 같이 하여 얻어진 수소 첨가 중합체(이하, "환상 올레핀계 수지 A1"이라 함)의 수소 첨가율을 400 MHz의 조건으로 ¹H-NMR에 의해 측정한 결과, 실질적으로 100%였다.

[0298] 또한, 환상 올레핀계 수지 A1의 28 °C에서의 굴절률은 1.51이고, n_{inh} 는 0.52, Mw는 75,000, Mw/Mn은 3.5, Tg는 164 °C였다.

[0299] [합성예 2]

- [0300] 환상 올레핀으로서 8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 225부와 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 25부를 사용하고, 분자량 조절제로서 1-헥센을 43부 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일하게 하여 수소 첨가 중합체를 얻었다. 얻어진 수소 첨가 중합체(이하, "환상 올레핀계 수지 A2"라 함)의 수소 첨가율은 실질적으로 100%였다.
- [0301] 환상 올레핀계 수지 A2의 28 ℃에서의 굴절률은 1.51이고, n_{inh} 는 0.50, Mw는 62,000, Mw/Mn은 3.5, Tg는 141 ℃였다.
- [0302] [합성예 3]
- [0303] 환상 올레핀으로서 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센 250부, 개환 중합 반응용 용매로서 시클로헥산 750부를 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일하게 하여 수소 첨가 중합체를 얻었다. 얻어진 수소 첨가 중합체(이하, "환상 올레핀계 수지 A3"이라 함)의 수소 첨가율은 실질적으로 100%였다.
- [0304] 환상 올레핀계 수지 A3의 28 ℃에서의 굴절률은 1.52이고, n_{inh} 는 0.50, Mw는 65,000, Mw/Mn은 3.0, Tg는 145 ℃였다.
- [0305] <가교 입자의 제조>
- [0306] [제조예 1]
- [0307] 스티렌 98부, 메타크릴산 2부, t-도데실머captan 10부, 도데실벤젠술폰산나트륨 0.05부, 과산화칼륨 0.4부, 및 물 200부를 2 리터의 플라스크에 넣고, 교반하면서 질소 가스 중에서 70 ℃로 승온시켜 6 시간 중합을 행하였다. 이에 따라 중합 수율 98%이고 평균 입경 0.31 μm 인 시드 중합체 입자를 얻었다.
- [0308] 이어서, 얻어진 시드 중합체 입자 3부, 폴리비닐알코올 10부, 하이드로퀴논 0.05부, 물 500부, 벤조일퍼옥시드 1부, 디비닐벤젠(순도 55%) 50부, 및 시클로헥산을 5부를 반응기에 넣어 30분간 교반한 후 70 ℃로 승온시켜 4 시간 중합을 행하여 가교 입자를 얻었다. 그 후, 이 가교 입자의 분산체에 1%의 황산알루미늄 수용액을 가하여 여과하고, 충분히 수세하여 시클로헥산올을 제거한 후, 감압 건조하여 분체상의 가교 입자 B2-1을 얻었다.
- [0309] 이 가교 입자 B2-1의 입경 분포를 대수 정규 확립지 상에 플로팅하여, 대수 정규 분포에 따르고 있음을 확인하였다. 평균 입경(부피 기준으로 빈도의 적산치가 50%를 나타내는 입경)은 3.3 μm , 기하 표준 편차는 1.2, 공동률 48%의 중공 입자였다. 또한, 이 가교 입자 B2-1의 25 ℃에서의 굴절률은 1.59였다.
- [0310] [제조예 2]
- [0311] 시드 중합체 입자의 첨가량을 7부로 변경한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여 분체상의 가교 입자 B2-2를 얻었다. 이 가교 입자 B2-2의 입경 분포를 대수 정규 확립지 상에 플로팅하여, 대수 정규 분포에 따르고 있음을 확인하였다. 평균 입경(부피 기준으로 빈도의 적산치가 50%를 나타내는 입경)은 0.8 μm , 기하 표준 편차는 1.2, 공동률 47%의 중공 입자였다. 또한, 이 가교 입자 B2-2의 25 ℃에서의 굴절률은 1.59였다.
- [0312] [제조예 3]
- [0313] 디비닐벤젠 50부 대신에 디비닐벤젠 5부와 스티렌 45부를 사용한 것 이외에는, 제조예 1과 동일하게 하여 가교 입자 B2-3을 얻었다. 이 가교 입자 B2-3의 입경 분포를 대수 정규 확립지 상에 플로팅하여, 대수 정규 분포에 따르고 있음을 확인하였다. 평균 입경(부피 기준으로 빈도의 적산치가 50%를 나타내는 입경)은 3.3 μm , 기하 표준 편차는 1.2였지만, 공동은 보이지 않았다(공동률 0%). 또한, 이 가교 입자 B2-3의 25 ℃에서의 굴절률은 1.59였다.
- [0314] [제조예 4]
- [0315] 디비닐벤젠 50부 대신에 디비닐벤젠 5부와 스티렌 45부를 사용한 것 이외에는, 제조예 2와 동일하게 하여 가교 입자 B2-4를 얻었다. 이 가교 입자 B2-4의 입경 분포를 대수정규 확립지 상에 플로팅하여, 대수 정규 분포에 따르고 있음을 확인하였다. 평균 입경(부피 기준으로 빈도의 적산치가 50%를 나타내는 입경)은 0.8 μm , 기하 표준 편차는 1.2였지만, 공동은 보이지 않았다(공동률 0%). 또한, 이 가교 입자 B2-4의 25℃에서의 굴절률은 1.59였다.

- [0316] [가교 입자 B1]
- [0317] 가교 입자 B1-1로서, 롬 앤 하스사 제조의 입자(상품명: PERLOID EXL-5136)를 사용하였다. 이 가교 입자 B1-1의 입경 분포를 대수 정규 확립지 상에 플로팅하여, 대수 정규 분포에 따르고 있음을 확인하였다. 평균 입경(부피 기준으로 빈도의 적산치가 50%를 나타내는 입경)은 5.0 μm , 기하 표준 편차는 1.2, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 굴절률은 1.46이었다.
- [0318] [실시에 1 내지 7, 비교예 1 내지 9]
- [0319] <수지 조성물의 제조>
- [0320] 표 1에 나타내는 조합의 입자를 혼합하고, 혼합 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 빈도가 극대가 되는 입경을 구하였다. 이어서, 환상 올레핀계 수지를 미리 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 진공 건조하였다. 그 후, 표 1에 나타내는 비율로 환상 올레핀계 수지와 입자를 텀블러형 블렌더로 예비 혼합하였다.
- [0321] 2축 압출기(TEM-37BS, 도시바 기카이(주) 제조)를 290 $^{\circ}\text{C}$ 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도로 가열하고, 호퍼와 실린더 내를 질소로 충전시켰다. 온도가 안정된 후, 스크류를 100 rpm으로 회전시키고, 호퍼부로 질소를 흘리면서, 환상 올레핀계 수지와 가교 입자와의 예비 혼합물을 20 kg/시의 속도로 공급하여 용융 혼합을 행하여 광 확산성 수지 조성물을 얻었다.
- [0322] 얻어진 광 확산성 수지 조성물을 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 진공 건조한 후, 질소를 봉입한 알루미늄 봉지 속에서 보관하였다.
- [0323] <사출 성형 1>
- [0324] 금형 캐비티 (1)(80 mm $\times$ 60 mm, 두께 1 mm의 양쪽 경면 평판)을 이용하여, 사출 성형기(스미토모 주기기카이 고교(주) 제조의 SG75M-S, 실린더 직경 28 mm, 형체 75톤)로 사출 성형하였다. 사출 성형 속도는 100 mm/초, 실린더 온도는 수지의 Tg+140 $^{\circ}\text{C}$ 내지 Tg+160 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도, 금형 온도는 수지의 Tg-20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 Tg-10 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도로 하였다. 이하, 여기서 제조한 사출 성형품을 "성형체"라고 한다.
- [0325] <사출 성형 2>
- [0326] 금형 캐비티 (1) 대신에, 60 mm $\times$ 40 mm, 두께 0.8 mm이고, 한쪽 면은 경면, 다른 한쪽 면에는 피치 250 μm , 깊이 10 μm 의 패턴을 갖는 금형 캐비티 (2)를 사용한 것 이외에는, 상기 사출 성형 1과 동일하게 하여 사출 성형하였다. 이하, 여기서 제조한 사출 성형품을 "도광체"라 한다.
- [0327] 얻어진 성형체 및 도광체를 하기 방법에 의해 평가하였다.
- [0328] (전광선 투과율 및 헤이즈)
- [0329] 성형체에 대하여, 무라카미 색채 기술 연구소 제조의 헤이즈·투과율계 HM-150을 사용하여, 전광선 투과율을 JIS K7361-1에 준거하고, 헤이즈를 JIS K7136에 준거하여 측정하였다.
- [0330] (광 투과율의 파장 의존성)
- [0331] 성형체에 대하여 분광 광도계(히타치 세이사꾸쇼 제조의 U-3310)를 사용하여 파장별로 광 투과율을 측정하였다. 다음 수식식 4에 의해 파장 700 nm의 광 투과율에 대한 파장 400 nm의 광 투과율의 비율을 산출하고, 광 투과율의 파장 의존성을 평가하였다. 이 값이 1.00에 가까울수록 광 투과율의 파장 의존성이 낮음을 나타낸다.
- 수식식 4**
- [0332] 광 투과율의 파장 의존성 = (400 nm의 광 투과율)/(700 nm의 광 투과율)
- [0333] (광원 기인의 휘선)
- [0334] 도광체의 입광면에 8 mm 피치로 배열한 3점의 LED 광원(니치아 가가꾸 제조의 NSSW008B)을 이용하여 도광체에 입광하고, 입광면으로부터 2.8 mm까지를 광선 불투과성의 필름으로 덮어 발광시켰다. 이 상태에서의 도광체 발광면 내에서의 광원 기인의 휘선을 육안으로 관찰하고, 하기 기준으로 평가하였다. 이 평가에서 A가 되는 것이 가장 바람직하다.
- [0335] A: 휘선은 관찰되지 않았음.

- [0336] B: 약한 휘선이 관찰되었음.
- [0337] C: 명확한 휘선이 관찰되었음.
- [0338] (색상 균일성)
- [0339] 도광체의 입광면에 8 mm 피치로 배열한 3점의 LED 광원(니치아 가가꾸 제조의 NSSW008B)을 이용하여 도광체에 입광하고, 입광면로부터 2.8 mm까지를 광선 불투과성 필름으로 덮어 발광시켰다. 또한, 발광면을 직사각형 면적으로 균등하게 중첩 7 분할하여 합계 49 영역에 대한 색도 x , y 를 색채 색차계(LC-100, 코니카 미놀타 제조)를 이용하여 측정하고, 얻어진 색도 x , y 로부터 황색도 YI 를 산출하였다. 얻어진 49점의 YI 값의 표준 편차를 산출하고, 그 값에 따라 색상 균일성을 평가하였다. 이 표준 편차가 작을수록 발광면의 색상이 보다 균일함을 나타낸다.
- [0340] (휘도 균일성)
- [0341] 도광체의 입광면에 8 mm 피치로 배열한 3점의 LED 광원(니치아 가가꾸 제조의 NSSW008B)을 이용하여 도광체에 입광하고, 입광면으로부터 2.8 mm까지를 광선 불투과성 필름으로 덮어 발광시켰다. 입광면의 중심선을 따라 단부로부터 20 mm에서의 휘도 $[L(20)]$ 와 단부로부터 50 mm에서의 휘도 $[L(50)]$ 를 측정하고, 이들 휘도의 비 $=L(50)/L(20)$ 을 산출하였다. 이 값이 1에 가까울수록 도광체 내부에서의 빛의 감쇠가 적어, 발광면 내의 휘도가 보다 균일함을 의미한다.
- [0342] 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시에														비교예				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
환상 율배관계 수치 (A)	A1	A2	A3	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2			
입자 (B 1)	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	-	-	-	-	-	B1-1	-	-	B1-1			
첨가량 (p p m)	150	150	150	200	150	150	150	-	-	-	-	-	300	-	-	20000			
평균 입경 (μm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-	-	-	5.0	-	-	5.0			
$ n_{B1}-n_A $	0.050	0.050	0.060	0.050	0.050	0.050	0.05	-	-	-	-	-	0.05	-	-	0.05			
입자 (B 2)	B2-2	B2-2	B2-2	B2-2	B2-1	B2-3	B2-4	-	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4	-	B2-1	B2-2	B2-3			
첨가량 (p p m)	150	150	150	100	150	150	150	-	300	300	300	300	-	150	150	150			
평균 입경 (μm)	0.8	0.8	0.8	0.8	3.3	3.3	0.8	-	3.3	0.8	3.3	0.8	-	3.3	0.8	3.3			
$ n_{B2}-n_A $	0.080	0.080	0.070	0.080	0.080	0.080	0.08	-	0.080	0.080	0.080	0.08	-	0.080	0.070	0.080			
혼합 후의 입자의 입도 극대 입경 (μm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-	3.3	0.8	3.3	0.8	5.0	3.3	3.3	5.0			
입도 극대 입경 (μm)	0.8	0.8	0.8	0.8	3.7	3.7	0.8	-	3.3	0.8	3.3	0.8	5.0	0.8	0.8	3.7			
전광선 투과율 (%)	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	78			
헤이즈	4.4	4.3	4.5	4.4	4.8	4.7	4.8	0.2	10.7	12.0	11.1	110.8	5.7	11.2	11.3	89.7			
광투과율의 파장의존성	0.940	0.940	0.930	0.940	0.960	0.960	0.960	0.990	0.990	0.820	0.990	0.820	0.98	0.89	0.88	0.75			
회선 유무	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A	B	A	C	A	A	A			
색상 균일성	4.0	4.1	4.3	4.0	3.9	4.0	4.5	4.2	4.3	7.0	4.5	7.2	3.8	5.8	5.9	60.0			
휘도 균일성	0.710	0.710	0.630	0.710	0.670	0.670	0.670	0.770	0.530	0.310	0.420	0.280	0.71	0.36	0.32	0.08			

첨가량은 환상 율배관계 수치(A), 입자(B1) 및 입자(B2)의 합계를 100 중량부로 함.

첨가량은 환상 율배관계 수치(A), 입자(B1) 및 입자(B2)의 합계를 100 중량%로 함.

[0343]

[0344]

실시에 1 내지 7의 성형체 및 도광체는 입자를 포함하지 않는 비교예 1의 성형체 및 도광체에 비해 광 투과율의 파장 의존성, 색상 균일성 및 휘도 균일성은 동등하지만, 광원 기인의 회선을 소거할 수 있는 점에서 우수함을 알 수 있다.

[0345]

또한, 실시에 1 내지 7의 성형체 및 도광체는 평균 입경이 $3.3 \mu\text{m}$ 인 입자만을 포함하는 비교예 2 및 4의 성형체 및 도광체에 비해 광 투과율의 파장 의존성 및 색상 균일성은 동등하지만, 휘도 균일성이 우수하고, 또한 광원 기인의 회선을 보다 충분히 소거할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 평균 입경이 $0.8 \mu\text{m}$ 인 입자만을 포함하는 비교예 3 및 5의 성형체 및 도광체에 비해 광원 기인의 회선을 충분히 소거할 수 있는 점에서는 동등하지만, 광 투과율의 파장 의존성, 색상 균일성 및 휘도 균일성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 평균 입경이 $6.0 \mu\text{m}$ 인 입자만을 포함하는 비교예 6의 성형체 및 도광체에 비해 광 투과율의 파장 의존성, 색상 균일성 및 휘도 균일성은 동등하지만, 광원 기인의 회선을 소거할 수 있는 점에서 우수함을 알 수 있다.

[0346]

또한, 실시에 1 내지 7의 성형체 및 도광체는 평균 입경이 $4.0 \mu\text{m}$ 미만인 입자만을 2종 포함하는 비교예 7 및 8의 성형체 및 도광체에 비해 광원 기인의 회선을 충분히 소거할 수 있는 점에서는 동등하지만, 광 투과율의 파장 의존성, 색상 균일성 및 휘도 균일성이 우수함을 알 수 있다.

[0347]

또한, 실시에 1 내지 7과 비교예 9를 비교하면, 평균 입경이 $4.0 \mu\text{m}$ 미만인 입자와 평균 입경이 $4.0 \mu\text{m}$ 이상인 입자를 조합한 경우라도, 이들의 첨가량이 현저히 많은 경우(비교예 9)에는 광원 기인의 회선을 소거할 수 있지

만, 광 투과율의 파장 의존성, 색상 균일성 및 휘도 균일성이 저하됨을 알 수 있다.

[0348] 상기와 같이, 평균 입경이 특정 범위에 있는 입자를 2중 조합함으로써, 입자에 의한 광 산란에 의해 광 투과율이 파장에 의해 저하되거나, 색상이나 휘도의 균일성이 저하되는 일 없이 광원 기인의 휘선을 충분히 소거할 수 있다.

산업이용 가능성

[0349] 본 발명의 광 확산성 수지 조성물로부터 제조되는 성형품은 액정 표시 장치의 에지 라이트형 백 라이트용 도광체로서 유용하다.