(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월30일
(11) 등록번호 10-1130959
(24) 등록일자 2012년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7015342
(22) 출원일자(국제) 2005년01월17일
심사청구일자 2009년11월30일
(85) 번역문제출일자 2006년07월28일
(65) 공개번호 10-2007-0004605
(43) 공개일자 2007년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/000492
(87) 국제공개번호 WO 2005/073321
국제공개일자 2005년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00024905 2004년01월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP09241484 A*
JP09268250 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
사와구치 다이치
일본 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰제온 가부시키가이샤 내
미나미 고지
일본 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 최승삼

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하고, 이형제의 용해도 파라미터(s1)와 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)가 $10 \geq |s1-s2| \geq 0.8[(MPa)^{0.5}]$의 관계에 있는 수지 조성물에 관한 것이다. 이에 의해, 렌즈, 회절 격자, 프리즘 등의 광학 재료로서, 특히 청색 레이저를 사용하는 분야에서 적합하게 이용할 수 있고, 이형성, 무색 투명성 및 내레이저성이 우수한 수지 조성물을 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하고,

이형제의 용해도 파라미터(s1)와 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)가 $5 \geq |s1-s2| \geq 0.8[(MPa)^{0.5}]$의 관계에 있고,

장해 아민 화합물이, 5중량%의 클로로포름 용액의, 10㎜ 광로 셀에서 측정한 파장 400㎚의 광선 투과율이 90% 이상인 것인 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

지환 구조 함유 중합체가, 방향족 바이닐 단량체 단위의 비율이 50중량% 이상인 방향족 바이닐 중합체를 수소화한 것인 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

지환 구조 함유 중합체 중의 총 탄소-탄소 결합수에 대한 탄소-탄소 2중 결합수의 비율이 0.15% 이하인 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

장해 아민 화합물이, 분자량이 1,500 내지 100,000의 범위에 있는 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

이형제가 지방산 아마이드계 이형제인 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

파장 400㎚ 및 광로길이 3㎜의 광선 투과율이 88% 이상인 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 기재된 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수지 조성물 및 이를 성형하여 이루어지는 성형체에 관한 것이고, 더욱 상세하게는, 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하는 수지 조성물 및 이를 성형하여 이루어지는 성형체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 투명성이 우수한 수지인 지환 구조 함유 중합체는 광기록 매체, 광학 렌즈, 프리즘, 도광판 등의 광학 부품의

제조에 사용되고 있다. 그러나, 지환 구조 함유 중합체 단독으로는 내광성, 내열착색성, 이형성 등이 불충분한 경우도 있고, 이들을 개선하기 위해 지환 구조 함유 중합체에 각종 첨가제의 첨가가 시도되고 있다.

[0003] 내광성을 개선한 수지 조성물로서, 일본 특허공개 제1995-216152호 공보(특허문헌 1)에는, (1) 에틸렌과 환상 올레핀의 랜덤 공중합체 또는 환상 올레핀의 개환 (공)중합체, (2) 장해 아민계 화합물 및 (3) 다가 알코올 지방족 에스터 등의 윤활제로 이루어지는 수지 조성물이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제1997-268250호 공보(특허문헌 2)에는, (1) 노보넨계 수지, (2) 장해 아민계 내광 안정제 및 (3) 다가 알코올의 부분 에터 또는 에스터 화합물 등의 윤활제로 이루어지는 수지 조성물이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제2003-276047호 공보(특허문헌 3)에는, (1) 바이닐 지환식 탄화수소 중합체, (2) 장해 아민계 광안정제 및 (3) 윤활제로 이루어지는 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0004] 내열착색성을 개선한 수지 조성물로서, 일본 특허공개 제2001-139756호 공보(특허문헌 4)에는, (1) 지환 구조 함유 중합체, (2) 장해 아민계 광안정제 및 (3) 다가 알코올의 부분 에터 또는 에스터 화합물로 이루어지는 수지 조성물이 개시되어 있다. 또한, 이형성을 개선한 수지 조성물로서, 일본 특허공개 제1997-241484호 공보(특허문헌 5)에는, (1) 노보넨계 중합체, (2) 장해 아민계 내후 안정제 및 (3) 다가 알코올의 부분 에터 또는 에스터 화합물 등의 윤활제로 이루어지는 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 1: 일본 특허공개 제1995-216152호 공보

[0006] 특허문헌 2: 일본 특허공개 제1997-268250호 공보

[0007] 특허문헌 3: 일본 특허공개 제2003-276047호 공보

[0008] 특허문헌 4: 일본 특허공개 제2001-139756호 공보

[0009] 특허문헌 5: 일본 특허공개 제1997-241484호 공보

[0010] 발명의 개시

[0011] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0012] 발진 파장이 짧은 반도체 레이저(파장 350nm 내지 530nm의 청색 레이저)나 발광 다이오드(LED)가 광기록 매체나 조명 등에 사용되어지고 있지만, 이러한 단파장 발광체 주변에서 안정적으로 사용되는 렌즈, 회절 격자, 프리즘이 요구되고 있다.

[0013] 그러나, 특허문헌 1 내지 5에 기재된 수지 조성물은 성형시의 이형성이 불충분하고 생산성이 낮거나, 상기 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체는 노란 색을 띠게 되어, 통상의 빛에 대한 내광성은 있더라도 레이저 등의 단파장광을 조사하면 성형체가 백탁되거나 하는 경우가 있었다.

[0014] 따라서, 본 발명의 과제는 이형성, 무색 투명성 및 내레이저성이 우수한 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0015] 과제를 해결하기 위한 수단

[0016] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하는 수지 조성물의 조성에 대하여 예의 검토한 결과, 이형제의 용해도 파라미터(s1)와 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)가 특정한 관계에 있는 지환 구조 함유 중합체와 이형제를 이용하면 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하고, 이 지견에 따라 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0017] 이에, 본 발명에 의하면, 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하고, 이형제의 용해도 파라미터(s1)와 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)가 $10 \geq |s1-s2| \geq 0.8$ $[(MPa)^{0.5}]$의 관계에 있는 수지 조성물이 제공된다.

[0018] 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 지환 구조 함유 중합체가, 방향족 바이닐 단량체 단위의 비율이 50중량% 이상인 방향족 바이닐 중합체를 수소화한 것이거나, 또는/및 지환 구조 함유 중합체 중의 총 탄소-탄소 결합수에 대한 탄소-탄소 2중 결합수의 비율이 0.15% 이하이면 바람직하고, 장해 아민 화합물이, (1) 분자량이 1,500 내지 100,000의 범위에 있고, (2) 5중량%의 클로로포름 용액의, 10mm 광로 셀에서 측정한 파장 400nm의 광선 투과율이 90% 이상인 것이면 보다 바람직하고, 이형제가 지방산 아마이드계 이형제이면 더욱 바람직하고, 파장 400nm 및 광로길이 3mm의 광선 투과율이 88% 이상이면 특히 바람직하다.

[0019] 또한, 본 발명의 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체가 제공된다.

[0020] 발명의 효과

[0021] 본 발명의 수지 조성물은 성형시의 이형성이 우수하고, 양산성이 높다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은 무색 투명성 및 내레이저성이 우수하기 때문에, 반도체 밀봉, 광반도체 밀봉 등의 밀봉재, 광학 렌즈, 광섬유, 광 디스크 등 광학 재료로서, 특히 청색 레이저를 사용하는 분야에서 적합하게 이용할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0022] 본 발명의 수지 조성물은 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하여 이루어진다.

[0023] 본 발명에 이용하는 지환 구조 함유 중합체는 주쇄 및/또는 측쇄에 지환식 구조를 갖는 것으로, 기계강도, 내열성 등의 관점에서는 주쇄에 지환식 구조를 함유하는 것이 바람직하고, 레이저 조사하의 내산화성의 관점에서는 측쇄에 지환식 구조를 함유하는 것이 바람직하다.

[0024] 중합체의 지환식 구조로서는, 포화 환상 탄화수소(사이클로알케인) 구조, 불포화 환상 탄화수소(사이클로알켄) 구조 등을 들 수 있다. 지환식 구조를 구성하는 탄소 원자수에는 특별한 제한은 없지만, 통상 4 내지 30개, 바람직하게는 5 내지 20개, 보다 바람직하게는 5 내지 15개의 범위이면 기계강도, 내열성 및 성형성의 특성이 고도로 균형되어 적합하다. 지환 구조 함유 중합체 중의 지환식 구조를 갖는 반복 단위의 비율은 사용 목적에 따라 적절히 선택되면 좋지만, 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 70중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상이다.

[0025] 지환 구조 함유 중합체로서는, 노보넨계 중합체, 단환 사이클로알켄의 부가 중합체, 바이닐 사이클로알케인의 중합체 등을 들 수 있다.

[0026] 노보넨계 중합체로서는, 노보넨계 단량체와 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체의 개환 (공)중합체; 노보넨계 단량체와 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체의 부가 (공)중합체; 및 이들의 수소화물 등을 들 수 있다.

[0027] 단환 사이클로알켄의 부가 중합체로서는, 단환 사이클로알켄 단량체와 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체의 부가 (공)중합체, 또는 지환식 공액 다이엔 단량체와 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체의 부가 (공)중합체를 필요에 따라 그들의 불포화 결합 부분을 수소화한 것 등을 들 수 있다.

[0028] 바이닐 사이클로알케인의 중합체로서는, 바이닐 사이클로알케인과 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체의 (공)중합체; 바이닐 사이클로알켄과 필요에 따라 이것과 공중합가능한 다른 단량체(단, 바이닐 사이클로알케인을 제외한다)의 (공)중합체의 불포화 결합 부분의 수소화물; 방향족 바이닐 단량체와 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체의 (공)중합체의 방향 환 및 올레핀성 불포화 결합 부분의 수소화물 등을 들 수 있다.

[0029] 이들 중에서, 노보넨계 단량체의 개환 (공)중합체 및 그 수소화물, 바이닐 사이클로알케인의 중합체가 바람직하고, 방향족 바이닐 단량체와 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체와의 (공)중합체의 방향 환 및 올레핀성 불포화 결합 부분의 수소화물이 보다 바람직하고, 방향족 바이닐 단량체 단위의 비율이 50중량% 이상인 방향족 바이닐 중합체를 수소화한 것이 특히 바람직하다.

[0030] 한편, 본 발명에 있어서, 노보넨계 단량체, 단환 사이클로알켄, 지환식 공액 다이엔, 바이닐 사이클로알케인 및 바이닐 사이클로알켄을 「지환 구조 함유 단량체」라고 칭하는 경우가 있다.

[0031] 지환 구조 함유 단량체로서는, 바이사이클로〔2.2.1〕헵토-2-엔(관용명: 노보넨) 및 그 유도체, 트라이사이클로〔$4.3.0.1^{2,5}$〕데카-3,7-다이엔(관용명: 다이사이클로펜타다이엔), 트라이사이클로〔$4.3.0.1^{2,5}$〕데카-3-엔, 트라이사이클로〔$4.4.0.1^{2,5}$〕운데카-3,7-다이엔, 트라이사이클로〔$4.4.0.1^{2,5}$〕운데카-3,8-다이엔, 트라이사이클로〔$4.4.0.1^{2,5}$〕운데카-3-엔, 테트라사이클로〔$7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}$〕트라이데카-2,4,6-11-테트라엔(별명: 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌), 테트라사이클로〔$8.4.0.1^{11,14}.0^{2,8}$〕테트라데카-3,5,7,12-11-테트라엔(별명: 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사하이드로안트라센), 테트라사이클로〔$4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$〕도데카-3-엔(관용명: 테트라사이클로도데센) 및 그 유도체 등의 노보넨계 단량체;

[0032] 사이클로뷰텐, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 3,4-다이메틸사이클로펜텐 등의 단환 사이클로알켄;

[0033] 사이클로펜타다이엔, 사이클로헥사다이엔 등의 지환식 공액 다이엔;

[0034] 바이닐 사이클로펜텐, 2-메틸-4-바이닐 사이클로펜텐, 바이닐 사이클로헥센 등의 바이닐 사이클로알켄;

[0035] 바이닐 사이클로펜테인, 2-메틸-4-바이닐 사이클로펜테인, 바이닐 사이클로헥세인, 바이닐 사이클로옥테인 등의 바이닐 사이클로알케인 등을 들 수 있다.

[0036] 방향족 바이닐 단량체로서는, 스타이렌, α-메틸 스타이렌, 다이바이닐 벤젠, 바이닐 나프탈렌, 바이닐 톨루엔 등을 들 수 있다.

[0037] 상기 지환 구조 함유 단량체 및 방향족 바이닐 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0038] 지환 구조 함유 단량체 또는 방향족 바이닐 단량체와 부가 중합가능한 단량체로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-뷰텐, 3-메틸-1-펜텐 등의 쇄상 올레핀; 1,4-헥사다이엔, 4-메틸-1,4-헥사다이엔, 5-메틸-1,4-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔 등의 비공액 다이엔, 1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,3-뷰타다이엔, 1,3-헥사다이엔 등의 공액 다이엔 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0039] 상기 지환 구조 함유 중합체는 하이드록실기, 카복실기, 알콕실기, 에폭시기, 글리시딜기, 옥시카보닐기, 카보닐기, 아마이드기, 에스터기, 산무수물기 등의 극성기를 함유하고 있을 수 있다.

[0040] 지환 구조 함유 단량체나 방향족 바이닐 단량체의 중합방법, 및 수득된 지환 구조 함유 중합체에 대해 필요에 따라 실시되는 수소첨가의 방법에 특별한 제한은 없고, 공지된 방법에 따라 실시할 수 있다.

[0041] 상기 노보넨계 단량체의 개환 (공)중합 반응은 개환 중합 촉매를 이용하여, 통상, 용매 중에서 온도 -50 내지 100℃, 압력 0 내지 5MPa에서 실시할 수 있다.

[0042] 개환 중합 촉매로서는, 루테늄, 팔라듐, 오스뮴, 백금 등의 금속의 할로젠화물, 질산염 또는 아세틸아세톤 화합물과 환원제로 이루어지는 촉매, 또는 타이타늄, 바나듐, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴 등의 금속의 할로젠화물 또는 아세틸아세톤 화합물과 조촉매의 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 촉매 등을 들 수 있다.

[0043] 노보넨계 단량체 및 단환 사이클로알켄, 또는 이들과 공중합가능한 단량체와의 부가 (공)중합반응은 부가 중합 촉매를 이용하여, 통상, 온도 -50℃ 내지 100℃, 압력 0 내지 5MPa에서 실시할 수 있다.

[0044] 부가 중합 촉매로서는, 타이타늄, 지르코늄 또는 바나듐 화합물과 조촉매의 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 촉매 등을 들 수 있다.

[0045] 방향족 바이닐 단량체, 바이닐 사이클로알켄 또는 바이닐 사이클로알케인의 중합반응은 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합 등의 공지된 방법 중 어느 것이라도 좋지만, 양이온 중합에서는 중합체의 분자량이 작아지고, 라디칼 중합에서는 분자량 분포가 넓어져 성형체의 기계적 강도가 저하되는 경향이 있으므로, 음이온 중합이 바람직하다. 또한, 현탁 중합, 용액 중합, 괴상 중합 등 중 어느 것이라도 좋다.

[0046] 방향족 바이닐 단량체, 바이닐 사이클로알켄 또는 바이닐 사이클로알케인의 음이온 중합반응은 유기 용매 중에서 중합 촉매를 이용하여 통상 -70 내지 150℃, 바람직하게는 -50 내지 120℃의 반응온도에서, 통상 0.01 내지 20시간, 바람직하게는 0.1 내지 10시간의 반응 시간으로 실시할 수 있다.

[0047] 중합 촉매로서는, n-뷰틸리튬, 1,4-다이리티오뷰탄 등의 유기 알칼리 금속 등을 들 수 있고, 다이뷰틸에터, 트라이에틸아민 등의 루이스 염기를 첨가하면, 분자량 분포가 좁은 중합체가 얻어지기 때문에 기계적 강도나 내열성의 확보 등의 점에서 바람직하다.

[0048] 상기 유기 용매로서는, n-펜테인, n-헥세인, 아이소옥테인 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인 등의 지환식 탄화수소; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소; 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 에터류 등을 들 수 있다.

[0049] 유기 용매의 사용량은 단량체 농도가 1 내지 40중량%로 되는 양이면 바람직하고, 10 내지 30중량%로 되는 양이면 보다 바람직하다.

[0050] 중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체 중 어느 것이라도 좋지만, 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.

[0051] 또한, 중합체는 아이소택택, 신디오택틱 및 아택택 중 어느 것이라도 좋다.

[0052] 지환식 공액 다이엔의 중합은, 예컨대 일본 특허공개 제1994-136057호 공보나 일본 특허공개 제1995-258318호 공보에 기재된 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0053] 지환 구조 함유 중합체의 중합 전환율은 95중량% 이상이면 바람직하고, 97중량% 이상이면 보다 바람직하고, 99중량% 이상이면 특히 바람직하다. 중합 전환율이 높으면, 방출 유기물량이 적은 성형체가 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0054] 본 발명에 있어서, 중합 전환율은 이용된 단량체의 중량으로부터 미반응 단량체의 중량을 뺀 값을, 이용된 단량체의 중량으로 나눈 값이다.

[0055] 지환 구조 함유 중합체는 중합 반응후에 환이나 주쇄 및 측쇄의 탄소-탄소 불포화 결합을 수소화할 수 있다.

[0056] 지환 구조 함유 중합체는 상기 중합체 중의 총 탄소-탄소 결합수에 대한 탄소-탄소 2중 결합수의 비율이 0.15% 이하이면 바람직하고, 0.07% 이하이면 보다 바람직하고, 0.02% 이하이면 특히 바람직하다. 탄소-탄소 2중 결합수의 비율이 적으면, 방출 유기물량이 적은 성형체가 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0057] 수소화 반응은 수소화하는 중합체의 종류에 따라 수소화 촉매의 사용량, 반응 온도, 수소 분압, 반응 시간 및 반응 용액 농도를 적당히 최적의 범위로 설정할 수 있다.

[0058] 수소화 촉매로서는 특별히 한정되지 않지만, 니켈, 코발트 등의 금속화합물과 유기 알루미늄이나 유기 리튬과 조합하여 이루어지는 균일계 촉매가 바람직하다.

[0059] 또한, 상기 수소화 촉매에는, 필요에 따라 활성탄, 규조토, 마그네시아 등의 담체를 이용할 수 있다.

[0060] 수소화 촉매의 사용량으로서는 중합체 100중량부당 0.01 내지 50중량부, 반응 온도로서는 25 내지 300℃, 수소 분압으로서는 0.5 내지 10MPa, 반응 시간으로서는 0.5 내지 20시간인 것이 바람직하다.

[0061] 수소화된 지환 구조 함유 중합체는 수소화 반응 용액을 여과하여 수소 첨가 촉매를 여별한 용액으로부터 용매 등을 제거함으로써 얻을 수 있다.

[0062] 용매 등을 제거하는 방법으로서는 응고법이나 직접 건조법 등을 들 수 있다.

[0063] 응고법은 중합체 용액을 중합체의 빈용매와 혼합함으로써 중합체를 석출시키는 방법이다. 석출한 소괴상의 중합체(조각)를 고액 분리하고, 상기 중합체를 가열 건조하여 용매를 제거한다.

[0064] 빈용매로서는, 예컨대 에틸알콜, n-프로필알코올 또는 아이소프로필알코올 등의 알코올류; 아세톤 또는 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 아세트산에틸 또는 아세트산뷰틸 등의 에스터류 등의 극성 용매를 들 수 있다.

[0065] 직접 건조법은 중합체 용액을 감압하에서 가열하여 용매를 제거하는 방법이고, 원심 박막 연속 증발 건조기, 소면(搔面) 열교환형 연속 반응기형 건조기, 고점도 반응 장치 등의 공지된 장치를 이용하여 실시할 수 있다. 진공도나 온도는 그 장치에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0066] 지환 구조 함유 중합체의 휘발 성분 함유량은 0.5중량% 이하이면 바람직하다. 휘발 성분 함유량이 이 범위이면, 방출 수분량이나 방출 유기물량 등의 휘발 성분이 적은 성형체가 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0067] 본 발명에 있어서, 휘발 성분 함유량이란 시차 열중량 측정 장치(세이코인스트루먼트사 제품, 「TG/DTA200」)를 이용하여 30℃에서 350℃까지 10℃/분으로 가열했을 때에 휘발하는 성분의 양이다.

[0068] 휘발 성분의 저감 방법으로서는 특별히 한정되지 않지만, 상술한 응고법이나 직접 건조법에 의해 중합체 용액으로부터 용매와 동시에 다른 방출 수분이나 방출 유기물을 제거하는 방법 외에, 스팀 스트리핑법, 감압 스트리핑법, 질소 스트리핑법 등에 의한 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 응고법과 직접 건조법은 생산성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0069] 지환 구조 함유 중합체는 응고나 직접 건조에 의해 용매를 제거한 후, 추가로 감압하에서 가열하여 건조하면, 방출 수분량 및 방출 유기물량이 보다 적은 성형체가 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0070] 건조시의 압력으로서는, 10kPa 이하이면 바람직하고, 3kPa 이하이면 보다 바람직하다.

[0071] 가열 온도로서는, 260℃ 이상이면 바람직하고, 280℃ 이상이면 보다 바람직하다. 지환 구조 함유 중합체의 유리전이온도(이하, Tg라고 칭할 수 있다. 블록 공중합체에서 Tg가 2개 이상 있는 것은 높은 값을 가리킨다)는

60 내지 200℃의 범위이면 바람직하고, 70 내지 180℃의 범위이면 보다 바람직하고, 90 내지 160℃의 범위이면 특히 바람직하다. Tg가 이 범위에 있으면 내열성, 가공성 면에서 바람직하다.

[0072] 본 발명에 있어서 Tg는 시차주사열량계를 이용하여 측정한 값이다.

[0073] 지환 구조 함유 중합체의 중량평균분자량(Mw)은 특별히 제한되지 않지만, 중합체가 블록 공중합체인 경우에는 중량평균분자량(Mw)이 50,000 내지 300,000의 범위이면 바람직하고, 55,000 내지 200,000의 범위이면 보다 바람직하고, 60,000 내지 150,000의 범위이면 특히 바람직하다. 또한, 중합체가 랜덤 공중합체 또는 단독 중합체인 경우에는 중량평균분자량(Mw)이 5,000 내지 500,000의 범위이면 바람직하고, 10,000 내지 200,000의 범위이면 보다 바람직하다. Mw가 이 범위에 있으면, 기계적 강도가 높고 성형 시간을 짧게 할 수 있기 때문에 중합체의 열분해가 일어나지 않고 유기물 방출량이 적어지므로 바람직하다.

[0074] 지환 구조 함유 중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)(중량평균분자량(Mw)과 수평균분자량(Mn)의 비)는 1 내지 2의 범위이면 바람직하고, 1 내지 1.5의 범위이면 보다 바람직하고, 1 내지 1.2의 범위이면 특히 바람직하다. Mw/Mn이 이 범위에 있으면, 기계 강도와 내열성이 고도로 균형되기 때문에 바람직하다.

[0075] 본 발명에 사용되는 장해 아민 화합물은 질소원자에 인접하는 탄소원자에 치환기가 결합한 피페리딘 환을 함유하는 것이다.

[0076] 장해 아민 화합물은 질소원자에 인접하는 2개의 탄소원자의 쌍방에 각각 치환기가 결합한 피페리딘 환을 복수 함유하는 것이면 바람직하다. 또한, 질소원자에 인접하는 탄소원자에 결합하는 치환기로서, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 쌍방의 탄소원자의 각각에 메틸기가 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0077] 장해 아민 화합물로서는, N,N',N'',N'''-테트라키스-(4,6-비스(뷰틸-(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노)-트라이아진-2-일)-4,7-다이아자데칸-1,10-아민, 다이뷰틸아민과 1,3,5-트라이아진과 N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)뷰틸아민의 중축합물, 폴리〔{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}〕, 1,6-헥세인다이아민-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)과 모르폴린-2,4,6-트라이클로로-1,3,5-트라이아진의 중축합물, 폴리〔(6-모르폴리노-s-트라이아진-2,4-다이일)〔(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노〕-헥사메틸렌〔(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노〕 등의 피페리딘 환이 트라이아진 골격을 통해 복수 결합한 고분자량 장해 아민 화합물;

[0078] 석신산다이메틸과 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올의 중합물, 1,2,3,4-뷰테인테트라카복실산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디놀과 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-다이메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5,5]운데케인의 혼합 에스터화물 등의 피페리딘 환이 에스터 결합을 통해 결합한 고분자량 장해 아민 화합물 등을 들 수 있다.

[0079] 이들 중, 특히 바람직한 장해 아민 화합물은 폴리〔{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}〕이다.

[0080] 장해 아민 화합물은 동일한 화학식이나 명칭으로 표시되는 것이라도, 광선 투과율이 다르거나, 중합체인 경우에는 수평균분자량 등이 다르거나, 그것이 가지는 특성이 대폭 다른 경우가 있다.

[0081] 장해 아민 화합물의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 1,500 내지 100,000이면 바람직하고, 1,500 내지 10,000의 범위이면 보다 바람직하고, 1,500 내지 5,000의 범위이면 특히 바람직하다.

[0082] 본 발명에 있어서, 중합체로 이루어지는 장해 아민 화합물의 분자량은 테트라하이드로퓨란을 용매로서 이용한 겔 투과 크로마토그래피법에 의해 측정한 수평균분자량이다.

[0083] 장해 아민 화합물의 분자량은 촉매, 반응 온도, 반응 시간에 의해 조정할 수 있다.

[0084] 또한, 장해 아민 화합물의 광선 투과율은 90% 이상이면 바람직하다.

[0085] 본 발명에 있어서, 장해 아민 화합물의 광선 투과율은 5중량%의 클로로포름 용액의 10㎜ 광로 셀에서 측정한 파장 400㎚의 광선 투과율이다. 장해 아민 화합물의 광선 투과율은 순도를 올리는 것 등에 의해 높일 수 있다.

[0086] 장해 아민 화합물의 광선 투과율과 분자량이 이 범위내에 있으면, 청색 레이저 광에 대한 투명성이 안정하기 때문에 바람직하다.

[0087] 예컨대, 시판되고 있는 분자량 2000 이상의 폴리〔{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}〕에는 광선 투과율이 90% 미만인 것과 95%인 것이 있고, 광선 투과율이 높은 것이 바람직하다.

[0088] 장해 아민 화합물의 양은 지환 구조 함유 중합체 100중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부의 범위에 있으면 바람직하고, 0.03 내지 2중량부의 범위에 있으면 보다 바람직하고, 0.05 내지 1중량부의 범위에 있으면 특히 바람직하다.

[0089] 본 발명에 사용되는 이형제는 상기 이형제의 용해도 파라미터(s1)가 기재의 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)와 $10 \geq |s1-s2| \geq 0.8$ $[(MPa)^{0.5}]$의 관계에 있다.

[0090] 그 중에서도 s1과 s2의 관계가 $10 \geq |s1-s2| \geq 1$의 범위에 있으면 바람직하고, $5 \geq |s1-s2| \geq 1.2$의 범위에 있으면 보다 바람직하다. $|s1-s2|$가 0.8보다 작으면 이형성이 나쁘고, $|s1-s2|$가 10보다 크면 기재의 지환 구조 함유 중합체와의 상용성이 저하되어 블리드 아웃이나 백탁 등의 원인이 된다.

[0091] 본 발명에 있어서, 이형제의 용해도 파라미터(s1) 및 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)는 이하의 참고문헌 1에 기재된 「호이(Hoy)의 추산법」을 이용하여 구한 값이다.

[0092] 이형제의 s1은 수학식 1로 구한 Hoy의 식 중의 용해도 파라미터 δt의 값이고, 지환 구조 함유 중합체의 s2는 수학식 2로 구한 Hoy의 식 중의 용해도 파라미터 δt의 값이다.

수학식 1

[0093] $$\delta t=(Ft+277)/V$$

수학식 2

[0094] $$\delta t=(Ft+277/n)/V$$

[0095] 상기 식들에서,

[0096] Ft는 몰 인력 함수이고, V는 몰부피이고, n은 고분자의 유효 쇄 세그먼트 당 반복 유닛의 수이다.

[0097] (참고문헌 1) Polymer Hand Book 4th Edition, Van Kervern. 214, "Properties of Polymers"; Method of Hoy

[0098] 이형제로서는, 파라핀류, 나프텐류, 방향족류, 저분자 폴리에틸렌 왁스, 저분자 폴리프로필렌 왁스, 저분자 폴리스타이렌 왁스 또는 그들의 산화물이나, 카복실산, 하이드록실기, 에스터기 등의 변성물 등, 탄화수소계 이형제; 라우르산, 미스티르산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 하이드록시스테아르산, 에루크산, 올레산, 야자지방산, 프탈산, 아디프산, 트라이멜리트산, 하이드록시헵타데칸산, 하이드록시옥타데칸산, 하이드록시에이코산산, 하이드록시도코산산, 하이드록시헥사코산산, 하이드록시트라이아콘탄산 등의 지방산계 이형제; 글라이세롤, 트라이메틸올프로페인, 펜타에리트리톨, 다이글라이세롤, 트라이글라이세롤, 다이펜타에리트리톨, 에틸렌글라이콜, 스테아릴알코올, 1,6,7-트라이하이드록시-2,2-다이(하이드록시메틸)-4-옥소헵테인, 소르비탄, 소르비톨, 폴리옥시에틸렌소르비탄, 폴리옥시에틸렌소르비톨, 에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 2-메틸-1,6,7-트라이하이드록시-2-하이드록시메틸-4-옥소헵테인, 1,5,6-트라이하이드록시-3-옥소헥세인, 헥사데카놀, 헵타데카놀, 옥타데카놀, 데실테트라데카놀, 헥사코사놀, 트라이아콘타놀, 1,2-헥사데칸다이올, 2,3-헵타데칸다이올, 1,3-옥타데칸다이올, 1,2-데실테트라데칸다이올 등의 알코올계 이형제; 글리세린 스테아레이트, 뷰틸 스테아레이트, 펜타에리트리톨 모노스테아레이트, 펜타에리트리톨 다이스테아레이트, 펜타에리트리톨 트라이스테아레이트, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 12-하이드록시스테아르산 트라이글리세라이드, 12-하이드록시스테아르산 스테아릴알코올, 펜타에리트리톨-테트라-12-하이드록시스테아레이트, 에틸렌글라이콜-다이-12-하이드록시스테아레이트, 프로필렌글라이콜-다이-12-하이드록시스테아레이트 등, 상기 지방산과 알코올계 화합물의 축합체인 지방족 에스터계 이형제; 스테아르산 아마이드, 에틸렌비스스테아르산 아마이드, 에틸렌비스올레산 아마이드, 헥사메틸렌비스베헨산 아마이드, N-스테아릴스테아르산 아마이드, N-올레일스테아릴산 아마이드, 에틸렌비스카프릴산 아마이드, 에틸렌비스카프르산 아마이드, 에틸렌비스라우르산 아마이드, 에틸렌비스아이소스테아르산 아마이드, m-자일릴렌비스스테아르산 아마이드, 헥사메틸렌비스올레산 아마이드, 다이올레일아디프산 아마이드, 다이올레일세바스산 아마이드, 스테아로이드에틸스테아레이트($C_{17}H_{35}CONH(CH_2)_2OCOC_{17}H_{35}$) 등, 상기 지방산과 암모니아나 에틸렌다이아민 등의 축합체인 지방산 아마이드계 이

형제; 스테아르산칼슘 등 금속과 상기 지방산의 금속염인 지방산 금속 비누계 이형제; 실리콘계 이형제 등을 들 수 있다.

[0099] 이형제의 5% 중량감소 온도는 250℃ 이상이면 바람직하고, 280℃ 이상이면 보다 바람직하고, 300℃ 이상이면 특히 바람직하다.

[0100] 본 발명에 있어서, 5% 중량감소 온도는 시차 열중량 측정 장치(세이코인스트루먼트사 제품, TG/DTA200)를 이용하여, 질소 분위기하 10℃/분의 승온 조건에서 측정한 값이다.

[0101] 5% 중량감소 온도가 이 범위에 있으면, 금형에 대한 가스로서의 부착이나, 블리드나 플래시 등에 의한 성형품의 외관 불량이 적어지게 되어 바람직하다.

[0102] 이형제의 분자량은 400 내지 10,000의 범위이면 바람직하고, 500 내지 5,000의 범위이면 보다 바람직하다.

[0103] 분자량이 이 범위이면, 기재의 지환 구조 함유 중합체에 대한 배합이 용이하고, 금형에 대한 가스로서의 부착이나, 블리드나 플래시 등에 의한 성형품의 외관 불량이 적어지게 되어 바람직하다.

[0104] 이형제는 기재인 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터와의 상대비교가 중요하기 때문에, 이형제의 선정에는 제한이 없지만, 탄화수소계; 지방산 에스터계로서 파라핀 왁스, 스테아릴 스테아레이트, 펜타에리트리톨 다이스테아레이트, 펜타에리트리톨 트라이스테아레이트, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 12-하이드록시스테아르산 트라이글리세라이드, 글리세린 트라이스테아레이트, N-스테아릴스테아르산 아마이드, N-올레일스테아르산 아마이드, 에틸렌비스스테아르산 아마이드, 헥사메틸렌비스베헨산 아마이드, 에틸렌비스올레산 아마이드 등의 지방산 아마이드계 이형제 등이 휘발성이 적기 때문에 바람직하다.

[0105] 그 중에서도, 배합량이 적고, 블리드 아웃에 의한 금형 오염이 억제되고, 성형체의 백탁이 억제되고, 청색 레이저에 대한 내성 효과가 높은 점에서 지방산 아마이드계 이형제가 보다 바람직하고, 에틸렌비스스테아르산 아마이드, 헥사메틸렌비스베헨산 아마이드가 특히 바람직하다.

[0106] 이형제의 양은 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위이면 특별한 제한은 없지만, 지환 구조 함유 중합체 100중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부의 범위에 있으면 바람직하고, 0.03 내지 3중량부의 범위에 있으면 보다 바람직하고, 0.05 내지 2중량부의 범위에 있으면 특히 바람직하다. 이형제의 비율이 이 범위에 있으면, 이형성이 개선되고, 블리드 아웃에 의한 금형 오염이 억제되고, 또한 성형체의 백탁이 억제되기 때문에 바람직하다.

[0107] 이형제의 색조는 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위이면 특별한 제한은 없지만, 파장 400nm 및 광로길이 3mm의 광선 투과율이 바람직하게는 88% 이상, 보다 바람직하게는 89% 이상, 특히 바람직하게는 90% 이상인 수지 조성물을 부여하는 색조로 할 수 있다. 광선 투과율이 이 범위이면, 예컨대 본 발명의 수지 조성물을 발진 파장이 짧은 반도체 레이저(파장 350nm 내지 530nm의 청색 레이저)나 단파장 광원 LED 등을 위한 광학 렌즈, 회절격자, 프리즘 등에 이용한 경우에, 광선 투과성이 높고, 또한 투과 불량에 의한 마모에 의한 변색, 변형 등이 발생하지 않으므로 바람직하다.

[0108] 본 발명의 수지 조성물에는 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 블록 공중합체의 주쇄 수소화물(=스타이렌-에틸렌-뷰틸렌-스타이렌 블록 공중합체〔SEBS〕)나, 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 블록 공중합체의 주쇄 수소화물(=스타이렌-에틸렌-프로필렌-스타이렌 블록 공중합체〔SEPS〕) 등의 다른 중합체 성분을 첨가할 수 있다. 이러한 다른 중합체 성분을 첨가하면 고온 고습하에 있어서 백탁이 어렵게 되므로 바람직하다.

[0109] 이러한 다른 중합체 성분의 금속 함량은 50ppm 이하인 것이 바람직하고, 30ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0110] 다른 중합체 성분의 양은 지환 구조 함유 중합체 100중량부에 대하여 0.05 내지 70중량부의 범위이면 바람직하고, 0.1 내지 50중량부의 범위이면 보다 바람직하고, 0.15 내지 0.3질량부의 범위이면 특히 바람직하다.

[0111] 본 발명의 수지 조성물에는 기계적 성질을 향상시킬 목적으로, 유리섬유, 탄소섬유, 금속섬유, 금속 플레이크, 유리비드, 월라스토나이트, 록 충전재, 탄산칼슘, 탈크, 실리카, 마이카, 유리 플레이크, 밀드섬유, 카올린, 황산바륨, 흑연, 이황화몰리브덴, 산화마그네슘, 산화아연 위스커, 타이타늄산칼륨 위스커 등의 충전재를 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0112] 또한, 본 발명의 수지 조성물에는 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 공지된 다른 산화방지제, 난연제, 항균제, 목분, 커플링제, 가소제, 착색제, 윤활제, 실리콘오일, 발포제, 계면활성제, 상기 이외의 이형제 등의 첨가제를 배합할 수도 있다.

[0113] 본 발명의 수지 조성물을 제조하는 방법으로서는, 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물, 이형제 및 필요에 따라 첨가하는 첨가제 등을 혼련함으로써 펠렛상의 수지 조성물을 얻는 방법; 적당한 용매 중에서 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물, 이형제 및 필요에 따라 첨가하는 첨가제 등을 혼합하여 용매를 제거함으로써 수지 조성물을 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0114] 혼련은 단축 압출기, 2축 압출기, 밴버리 믹서, 교반기, 피더 러더(feed rudder) 등의 용융 혼련기 등을 이용할 수 있다.

[0115] 혼련 온도는 200 내지 400℃의 범위이면 바람직하고, 240 내지 350℃의 범위이면 보다 바람직하다.

[0116] 또한, 혼련시에 있어서는, 각 성분을 일괄 첨가하여 혼련하거나, 수회에 나누어 첨가하면서 혼련할 수 있다.

[0117] 본 발명의 수지 조성물은 이형성, 무색 투명성 및 내레이저성이 우수하다. 그 중에서도, 파장 400nm 및 광로길이 3㎜의 광선 투과율이 88% 이상인 수지 조성물은 성형체의 내레이저성의 점에서 바람직하다.

[0118] 본 발명의 수지 조성물은 공지된 성형수단, 예컨대 사출 성형법, 압축 성형법, 압출 성형법 등을 이용하여 성형체로 할 수 있다. 성형체의 형상은 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0119] 성형 조건은 특별히 제한은 없지만, 예컨대 성형시의 수지 온도는 통상 200℃ 내지 400℃, 바람직하게는 210℃ 내지 350℃에서 실시된다. 또한 금형을 사용하는 경우의 금형 온도 t_0(℃)는 사용하는 지환 구조 함유 중합체의 유리전이온도를 t_1(℃)라고 하면, 통상, 실온<t_0<(t_1+15)℃, 바람직하게는(t_1-30)<t_0<(t_1+10)℃, 보다 바람직하게는 (t_1-20)<t_0<(t_1+5℃)에서 실시된다(단, (t_1-30)<실온 또는 (t_1-20℃)<실온인 경우는 실온<t_0로 한다). 성형시의 수지 온도, 금형 온도가 이 범위이면, 이형성의 점에서 바람직하다.

[0120] 또한, 본 발명의 수지 조성물로부터 제작된 성형체의 표면에는 무기 화합물, 실레인 커플링제 등의 유기 실리콘 화합물, 아크릴계 수지, 바이닐계 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불소계 수지, 실리콘 수지 등으로 이루어지는 하드 코팅층을 형성할 수 있다.

[0121] 하드 코팅층을 형성하면, 성형체의 내열성, 광학특성, 내약품성, 내마모성 및 내수성 등을 향상시킬 수 있다.

[0122] 하드 코팅층의 형성방법으로서는, 열 경화법, 자외선 경화법, 진공증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법 등의 공지된 방법을 들 수 있다.

[0123] 본 발명의 수지 조성물은 각종 성형체에 사용되고, 그 용도는 특별히 제한은 없지만, 이형성, 무색 투명성, 내레이저성이 우수하기 때문에, 예컨대 회절 격자; 픽업 대물 렌즈, 시준기 렌즈, 카메라용 촬상 렌즈, 망원경 렌즈, 레이저빔용 fΘ 렌즈 등의 렌즈류; 광학식 비디오디스크, 오디오디스크, 문서 화일디스크, 메모리디스크 등의 광 디스크류; OHP 필름 등의 광학 필름 등의 광학 재료; 포토인터럽터, 포토커플러, LED 램프 등의 광반도체 밀봉재; IC 카드 등의 IC 메모리의 밀봉재; 액정 표시 장치용의 위상차판; 광 확산판; 도광판; 편광판 보호막; 집광시트; 광섬유 등에 사용할 수 있다.

[0124] 특히, 픽업 렌즈나 레이저빔용 fΘ 렌즈 등의 렌즈류; 광학 비디오디스크, 메모리디스크 등의 광 디스크류와 같은 청색 레이저를 이용하는 장치에 사용되는 투명한 성형체나, 미러나 반사 디바이스, 또는 표면 장식 등의 광학 성형체 등에 적합하게 사용할 수 있다.

실 시 예

[0125] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 제한되는 것은 아니다. 한편, 이하에 있어서 「부」는 질량 기준이다.

[0126] 참고예 1: 바이닐 사이클로알케인계 중합체의 합성

[0127] 질소치환된 스테인레스제 내압용기에 스타이렌 76.8부와 아이소프렌3.2부를 첨가하여 혼합 교반하여 혼합 모노머를 조제했다. 이어서, 질소치환된 전자 교반 장치를 갖춘 스테인레스강제 오토클레이브에 탈수 사이클로헥세인 320부, 혼합 모노머 4부 및 다이뷰틸에터 0.1부를 투입하고, 50℃에서 교반하면서 n-뷰틸리튬의 헥세인 용액(농도 15%) 0.454부를 첨가하여 중합을 개시하여 중합시켰다. 중합 개시로부터 0.5시간 경과(이 시점에서의 중합전환율은 약 96%였다) 후, 혼합 모노머 76부를 1시간에 걸쳐 연속적으로 첨가했다. 혼합 모노머의 첨가 종료(이 시점에서의 중합 전환율은 약 95%였다)로부터 0.5시간 경과 후, 아이소프로필알코올 0.1부를 첨가하여 반응

을 정지시켜, 스타이렌-아이소프렌 랜덤 공중합체가 용해된 중합 반응 용액을 수득했다.

[0128] 이어서, 상기 중합 반응 용액 400부에 안정화 니켈수소화 촉매 E22U(닛키화학공업사 제품; 60% 니켈 담지 실리카-알루미나 담체) 3부를 첨가 혼합하여 혼합액을 얻고, 그것을 전열 가열장치와 전자 교반장치를 갖춘 스테인레스강제 오토클레이브에 투입했다. 상기 오토클레이브에 수소가스를 공급하여, 교반하면서, 오토클레이브내를 160℃ 및 4.5MPa를 유지하도록 하여 6시간 수소화 반응을 수행했다. 수소화 반응 종료 후, 라디오 라이트 #800을 여과상으로 구비하는 가압 여과기(이시가와지마하리마중공사 제품, 훈다필터)를 사용하여 압력 0.25MPa에서 가압 여과함으로써 지환 구조 함유 중합체를 함유하는 무색 투명 용액을 수득했다. 중합체 중의 총 탄소-탄소 결합수에 대한 탄소-탄소 2중 결합수의 비율은 0.02% 이하였다. 또한, 이 중합체의 용해도 파라미터를 계산하면 17.77$(MPa)^{0.5}$였다.

[0129] 실시예 1

[0130] 참고예 1에서 수득한 무색 투명 용액(중합체 고형분 100부)에 장해 아민 화합물로서, 분자량이 2000 내지 2500의 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}](클로로포름 5중량% 용액의 광로길이 10mm 석영셀에 의한 400nm의 광선 투과율이 97.0%) 0.1부 및 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 블록 공중합체의 주쇄 수소화물(SEPS, 스타이렌/아이소프렌 중량비=30/70, 용융지수 약 70g/분(230℃, 2.16 kgf)) 0.2부를 가하여 용해시켰다.

[0131] 이 용액을 금속 섬유제 필터(구멍직경 0.5㎛, 니치다이사 제품)로 여과했다. 이어서, 여액을 제타플러스 필터 30S(구멍직경 0.5 내지 1㎛, 큐노사 제품)로 여과하고, 추가로 금속 섬유제 필터(구멍직경 0.2㎛, 니치다이사 제품)로 여과하여 이물질을 제거했다.

[0132] 수득된 여액(중합체 농도=20%)을 250℃로 가열하여, 압력 3MPa에서 원통형 농축 건조기(히타치제작소제)에 연속적으로 공급했다. 농축 건조기내의 압력이 60kPa, 건조기내의 중합체 용액의 온도가 260℃가 되도록 조절하여 농축했다. 이어서, 농축된 용액을 260℃로 유지한 채, 추가로 동 형의 농축 건조기에 압력 1.5MPa에서 공급했다. 둘째 단의 농축 건조기내의 압력을 1.5kPa, 중합체의 온도를 270℃가 되도록 조절하여 용매를 제거했다. 용매가 제거된 중합체는 융해 상태로 농축 건조기로부터 연속적으로 도출시키고, 클래스 100의 청결 실내에서 압출 성형하고, 물로 식혀 펠렛타이저(OSP-2, 오사다제작소제)로 절단하여 펠렛을 수득했다.

[0133] 이 펠렛을 클로로벤젠에 용해시켜, 가스 크로마토그래피(히타치제작소사제, G-3000: 검출한계 10ppm)에 의해 분석한 바, 휘발성분 함유량은 150ppm이었다. 또한, 펠렛을 테트라하이드로퓨란에 녹이고, 그것을 겔 투과 크로마토그래피로 측정하여, 표준 폴리스타이렌의 분자량과 대비하여 분자량을 결정하여 중량평균분자량(Mw)과 수평균분자량(Mn)을 구했다. Mw는 85,000이고, 중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)은 1.18이었다. 또한, 수소화율은 대략 100%(수소화되어 있지 않은 방향족 바이닐 단량체 단위와 수소화된 방향족 바이닐 단량체 단위의 합계량에 대하여 수소화되어 있지 않은 방향족 바이닐 단량체 단위의 양이 0.01몰% 이하이고, 수소화되어 있지 않은 공액 다이엔 단량체 단위와 수소화된 공액 다이엔 단량체 단위의 합계에 대하여 수소화되어 있지 않은 공액 다이엔 단량체 단위의 양이 0몰%이다), 유리전이온도(Tg)는 125℃였다. 구멍직경 0.2㎛의 필터로 여과 정제한 테트랄린에 이 펠렛을 용해시켜 1.5% 용액을 얻고, 광 산란식 미립자 검출기(리온사제, KS-58)를 이용하여 상기 용액 중의 입경 0.5㎛ 이상의 이물질 개수를 측정했다. 이물질 개수는 2.1×10^{3}개/g이었다.

[0134] 상기 펠렛을 이용하여 2축 압출기(도시바기계 TEM35B, 배럴 온도 200℃)에서 이형제로서 12-하이드록시스테아르산 트라이글리세라이드(용해도 파라미터: 19.85$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 356℃) 1.0부를 혼련 배합했다.

[0135] 이형성 평가

[0136] 상기 이형제를 배합한 펠렛을 사출 성형기(소딕(Sodik)제 TUPARL TR100EH)를 이용하여 렌즈상 성형체(직경 3.5mm, R=2.2mm)를 성형했다. 성형 조건은 수지 온도 270℃, 금형 온도 120℃, 순환 시간 1분으로 했다. 1회시의 수지 사용량은 25g이었다.

[0137] 부착이 발생하는 횟수를 기록했다. 600회에서 시험을 종료했다. 횟수가 많을수록 이형성이 좋음을 나타낸다.

[0138] 투과율 평가

[0139] 또한, 같은 조건으로 성형한 65×65×3mm의 성형체의 파장 400nm 및 광로길이 3mm의 광선 투과율을 측정했다.

[0140] 무색 투명성 평가

[0141] 또한, 투과율 평가에 이용한 성형체를 측면으로부터 보면서 65㎜ 장방향의 색조를 육안으로 관찰했다.

[0142] 내레이저성 평가

[0143] 또한, 상기 성형체를 60℃의 방에 정치하고, 레이저 다이오드(네오아크사제, 「TC4030S-F405ASU」)를 이용하여 40.5±10nm 및 200mW/cm^2의 청색 레이저광을 240시간 조사했다. 레이저 조사 후의 성형체를 측면으로부터 강한 빛을 조사하여 육안으로 관찰했다.

[0144] 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0145] 실시예 2

[0146] 이형제의 첨가량을 0.5중량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0147] 실시예 3

[0148] 이형제를 펜타에리트리톨 다이스테아레이트(용해도 파라미터: 19.95$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 318℃) 0.5중량부로 한 것 이외에는 실시예1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0149] 실시예 4

[0150] 이형제를 글리세린 트라이스테아레이트(용해도 파라미터: 18.57$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 365℃) 0.5중량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0151] 실시예 5

[0152] 이형제를 에틸렌비스스테아르산 아마이드(용해도 파라미터: 19.89$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 324℃) 0.5중량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0153] 실시예 6

[0154] 이형제의 배합량을 0.25중량부로 한 것 이외에는 실시예 5와 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0155] 실시예 7

[0156] 이형제를 헥사메틸렌비스베헨산 아마이드(용해도 파라미터: 19.46$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 361℃) 0.25중량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0157] 참고예 2: 노보넨계 폴리머의 합성

[0158] 질소치환하에 에틸테트라사이클로도데센(이하, ETCD로 약칭한다) 20중량부에 사이클로헥세인 200중량부, 1-헥센 2중량부, 트라이에틸알루미늄 농도 15중량%의 톨루엔 용액 15중량부 및 트라이에틸아민 5중량부를 가하여, 20℃로 유지하고 교반하면서, ETCD 80중량부 및 4염화타이타늄의 농도 20중량%의 톨루엔 용액 9중량부를 60분간에 걸쳐 연속적으로 가했다. 그 후, 1시간 반응시켜 에틸알콜 5중량부 및 물 2중량부를 가하여 반응을 정지시켰다.

[0159] 반응 용액을 40℃로 가열하여 촉매를 가수분해한 후, 황산칼슘 3중량부 및 사이클로헥세인 60중량부를 가하여 과잉의 물을 제거했다. 석출한 금속을 포함하는 침전물을 여과하여 제거하고, ETCD 개환 중합체를 포함하는 투명한 폴리머 용액 371중량부를 수득하였다.

[0160] 수득된 폴리머 용액 750중량부에 Ni-규조토 촉매(닛키화학제 N113) 15중량부를 첨가하여 내압 반응용기에 넣고, 수소를 도입하여 압력 50kg/cm^2, 온도 200℃에서 3시간 수소첨가반응을 수행했다. 반응종료 후, 사이클로헥세

인 700중량부를 가하여 희석하고, 여과에 의해 촉매를 제거하여 ETCD 개환 중합체 수소 첨가물 사이클로헥세인 용액 1350중량부를 수득했다.

[0161] 수득된 ETCD 개환 중합체 수소 첨가물 사이클로헥세인 용액 800중량부를, 활성 알루미나(미즈사와카가쿠제 네오비트D) 4.5중량부를 충전한 내경 10cm 및 길이 100cm의 컬럼에 체류시간 100초가 되도록 통과시키고 24시간 순환시켜 무색 투명의 중합체 용액을 수득했다. 이 ETCD 개환 중합체 수소 첨가물의 용해도 파라미터를 계산하면 18.77$(MPa)^{0.5}$였다.

[0162] 실시예 8

[0163] 참고예 2에서 수득한 무색 투명 용액(중합체 고형분 100부)에 장해 아민 화합물로서 분자량 2000 내지 2500의 폴리〔{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}〕(클로로포름 5중량% 용액의 광로길이 10mm 석영 셀에 의한 파장 400nm의 광선 투과율이 97.0%이다) 0.1부 및 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 블록 공중합체의 주쇄 수소 화물(SEBS, 스타이렌/아이소프렌 중량비=40/60, 용융지수 약 0.8g/분(230℃, 2.16kgf)) 0.1부를 가하고 용해시키고, 수득된 용액(중합체 농도=20%)을 260℃로 가열하여 압력 3MPa에서 원통형 농축 건조기(히타치제작소제)에 연속적으로 공급했다. 농축 건조기내의 압력이 60kPa이고, 건조기내의 중합체 용액의 온도가 270℃가 되도록 조절하여 농축했다. 이어서, 농축된 용액을 270℃로 유지한 채, 추가로 동 형의 농축 건조기에 압력 1.5MPa에서 공급했다. 둘째 단의 농축 건조기내의 압력이 1.5kPa이고, 중합체의 온도가 280℃가 되도록 조절하여 용매를 제거했다. 용매가 제거된 중합체는 융해 상태로 농축 건조기로부터 연속적으로 도출시키고, 클래스 100의 청결한 실내에서 압출성형하여 물로 식히고, 펠렛타이저(OSP-2, 오사다제작소제)로 절단하여 펠렛을 수득했다.

[0164] 이 ETCD 개환 중합체 수소 첨가물의 85℃의 데카린 중에서 측정한 극한점도〔η〕는 0.4dl/g이고, 톨루엔을 용매로 한 GPC에서 폴리스타이렌 환산으로 측정되는 Mw/Mn의 비는 2.1이고, 프로톤 NMR법에 의해 수소첨가반응의 전후에 비해 수소 첨가율은 99.8% 이상이고, DSC에 의해 측정한 Tg는 140℃였다.

[0165] 수득된 펠렛에 실시예 1과 같은 방법으로, 2축 압출기(도시바기계 TEM35B, 배럴 온도 220℃)에서 이형제로서 에틸렌비스스테아르산 아마이드(용해도 파라미터: 19.89$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 324℃) 0.25부를 혼련 배합했다.

[0166] 또한, 사출 성형 조건을 수지 온도 270℃, 금형 온도 130℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0167] 비교예 1

[0168] 장해 아민 화합물을 분자량 약 2500의 폴리〔{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}〕(클로로포름 5중량% 용액의 광로길이 10mm 석영 셀에 의한 파장 400nm의 광선 투과율은 89.0%이다)에 이형제를 파라핀 왁스(니폰세이로제 LUVAX-1211; 용해도 파라미터: 17.85$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 357℃)로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0169] 비교예 2

[0170] 이형제를 베헨산베헤닐(일본유지 유니스타 M2222SL; 용해도 파라미터 18.50$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 298℃)로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0171] 비교예 3

[0172] 이형제를 트리에틸렌글라이콜(용해도 파라미터: 28.31$(MPa)^{0.5}$, 5% 중량감소 온도: 240℃ 이하)로 한 것 이외에는 실시예 1과 같이 하여 성형체를 얻고, 이형성?투과율?무색 투명성?내레이저성의 평가를 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	중합체	|s1-s2|	투과율	무색 투명성	이형성	내레이저성 (백탁 유무)
실시예 1	참고예 1	2.09	90%	무색 투명	372	무
실시예 2		2.09	90%	무색 투명	230	무
실시예 3		2.19	90%	무색 투명	450	무
실시예 4		0.81	90%	무색 투명	210	무
실시예 5		2.13	90%	무색 투명	600	무
실시예 6		2.13	90%	무색 투명	600	무
실시예 7		1.70	90%	무색 투명	600	무
실시예 8	참고예 2	1.12	89%	무색 투명	600	미소한 백탁
비교예 1	참고예 1	0.09	87%	약한 황색	124	백탁
비교예 2		0.74	90%	무색 투명	150	무
비교예 3		10.54	80%	황색	600	백탁

[0173]

[0174] 표 1로부터 이하의 점을 알 수 있다.

[0175] 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하고, 이형제의 용해도 파라미터(s1)와 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)가 $10 \geq |s1-s2| \geq 0.8[(MPa)^{0.5}]$의 관계에 있는 수지 조성물(실시예 1 내지 8)은 성형시의 이형성, 성형체의 무색 투명성이 우수하고, 또한 내레이저성이 우수하다.

[0176] 그에 비하여, 이형제의 용해도 파라미터(s1)와 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)가 $|s1-s2| < 0.8[(MPa)^{0.5}]$의 관계에 있는 수지 조성물(비교예 1 및 2)은 이형성, 무색 투명성, 내레이저성이 불량하다.

[0177] 지환 구조 함유 중합체, 장해 아민 화합물 및 이형제를 함유하고, 이형제의 용해도 파라미터(s1)와 지환 구조 함유 중합체의 용해도 파라미터(s2)가 $10 < |s1-s2| [(MPa)^{0.5}]$의 관계에 있는 수지 조성물(비교예 3)은 무색 투명성, 내레이저성이 불량하다.

산업상 이용 가능성

[0178] 본 발명의 수지 조성물은 각종 성형체에 사용된다. 예컨대, 회절 격자; 픽업 대물 렌즈, 시준기 렌즈, 카메라용 촬상 렌즈, 망원경 렌즈, 레이저빔용 fΘ 렌즈 등의 렌즈류; 광학식 비디오디스크, 오디오디스크, 문서 화일 디스크, 메모리디스크 등의 광 디스크류; OHP 필름 등의 광학 필름 등의 광학 재료; 포토 인터럽터, 포토 커플러, LED 램프 등의 광 반도체 밀봉재; IC 카드 등의 IC 메모리의 밀봉재; 액정 표시 장치용의 위상차판; 광 확산판; 도광판; 편광판 보호막; 집광시트 등으로 사용할 수 있다. 특히 픽업 렌즈나 레이저빔용 fΘ 렌즈 등의 렌즈류; 광학 비디오디스크, 메모리디스크 등의 광 디스크류와 같은 청색 레이저를 이용하는 장치에 사용되는 투명한 성형체를 형성하는 데 적합하다.