



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0144401  
(43) 공개일자 2024년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 220/14 (2006.01) B65D 65/00 (2006.01)  
C08F 2/38 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)  
C08L 25/14 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08F 220/14 (2013.01)  
B65D 65/00 (2024.01)

(21) 출원번호 10-2024-7030286  
(22) 출원일자(국제) 2023년03월28일  
심사청구일자 2024년09월10일  
(85) 번역문제출일자 2024년09월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012563  
(87) 국제공개번호 WO 2023/190540  
국제공개일자 2023년10월05일

(30) 우선권주장  
JP-P-2022-057403 2022년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인  
덴카 주식회사  
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2  
초메, 1-1

(72) 발명자  
순 유순  
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시무로마치 2초메 1번  
1고 덴카 주식회사 내

와타나베 와타루  
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시무로마치 2초메 1번  
1고 덴카 주식회사 내

(74) 대리인  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **공중합체를 포함하는 수지 조성물, 그 제조 방법 및 성형체**

**(57) 요약**

화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성, 및 성형품의 색상과 내광성이 우수하고, 악취가 적은 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

본 발명에 의하면, 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물로서, 미반응 단량체의 함유량의 합계가 2000질량ppm 이하이고, 황 함유량이 0질량ppm 초과 150질량ppm 이하이며, 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도가 0.6 이하인 것을 특징으로 하는, 수지 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

*C08F 2/38* (2013.01)

*C08F 212/08* (2013.01)

*C08L 25/14* (2013.01)

*C08L 33/12* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물로서,

미반응 단량체의 함유량의 합계가 2000질량ppm 이하이고,

황 함유량이 0질량ppm 초과 150질량ppm 이하이며,

2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도가 0.6 이하인,

것을 특징으로 하는, 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 미반응 단량체의 함유량의 합계와 상기 황 함유량의 적의 역수의 100000배( $100000 / (\text{상기 미반응 단량체의 함유량의 합계} \times \text{상기 황 함유량})$ )가 0.5~8.0인, 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 미반응 단량체의 함유량의 합계의 상기 황 함유량에 대한 비율( $\text{상기 미반응 단량체의 함유량의 합계} / \text{상기 황 함유량}$ )이 8~50인, 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도를 A, 조사 강도가 60W/m으로 360시간 자외선 조사한 후의 플레이트의 황색도를 B로 했을 때, 이하의 관계를 만족하는, 수지 조성물.

$B - A < 0.8$

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

시험 온도 200℃, 공칭하중 5kg의 조건에서의 MFR값이 1g/10min~5g/10min인, 수지 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체 100질량%는, 스티렌계 단량체 단위 20질량%~80질량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 20질량%~80질량%를 포함하는, 수지 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

스티렌계 단량체 단위가 스티렌이고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위가 메틸메타크릴레이트인, 수지 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

황 함유량이 30질량ppm 이상인, 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체 100질량% 중에 함유되는, 상기 스티렌계 단량체 단위 및 상기 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 합계 함유량이 96질량% 초과인, 수지 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체가, 다른 공중합성 단량체 단위를 더 포함하고,

상기 다른 공중합성 단량체 단위의 함유량이, 상기 스티렌계 단량체 단위, 상기 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 및 상기 다른 공중합성 단량체 단위의 합계100질량%에 대해 0~10질량%이며,

상기 다른 공중합성 단량체 단위가 아크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴산부틸, 아크릴산에틸, 아크릴산메틸, 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 수지 조성물.

**청구항 11**

스티렌계 단량체와 (메트)아크릴산에스테르계 단량체를 중합하는 공정을 포함하고,

상기 중합하는 공정에 있어서, 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제와 α-메틸스티렌 다이머 연쇄 이동제를 병용하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제의 첨가량의, 상기 α-메틸스티렌 다이머 연쇄 이동제의 첨가량에 대한 비율이 0.08~0.25인, 수지 조성물의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 이용한 사출 성형체.

**청구항 14**

제13항에 기재된 사출 성형체를 이용한 가전 기기 케이스 또는 식품, 문구 또는 화장품의 용기.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성 및 성형품의 색상과 내광성이 우수하고, 악취가 적은 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리스티렌으로 대표되는 스티렌계 수지는 색상, 강성, 성형성 등이 우수하고 가격이 저렴하여 가정용품, 완구, OA기기 하우징 재료, 식품 포장 용기 등에 이용되고 있다. 특히, 시트 가공성, 발포 특성, 진공 성형성 등의 가공 특성이 우수하고 무독성이며 안전한 재료이기 때문에, 식품 포장 용기 등의 용도에 많이 사용되어 왔다.

[0003] 특허문헌1~특허문헌3에는, 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체 중에 잔존하는 미반응 단량체나 부생하여 포함되는 스티렌 2량체 및 스티렌 3량체, 및 황계 연쇄 이동제에 기초한 황 함유량을 소정량 이하로 함으로써 공중합체의 성형 가공 시의 생산성이나 외관 및 악취를 개선하는 것이 개시되어 있다. 또한, 중합 개시제에 다관능 유기 과산화물 또는 2종 이상의 단관능 유기 과산화물을 필수

성분으로서 사용함으로써, 고전화율 영역에서 충분한 양의 중합 개시제가 존재하여 스티렌 2량체, 3량체의 생성을 억제하고, 또한 단량체가 대량으로 잔존하거나 생산성이 저하되거나 하는 것을 억제하는 것이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특개 2001-26616호
- (특허문헌 0002) 일본 특개 2001-31046호
- (특허문헌 0003) 일본 특개 2002-212233호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 본 발명은, 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성, 및 성형품의 색상과 내광성이 우수하고, 악취가 적은 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 본 발명자들의 검토 결과, 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체에 있어서, 미반응 단량체의 함유량의 합계, 황 함유량, 및 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도(YI)를 소정의 범위 내로 함으로써, 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성, 및 성형품의 색상과 내광성이 우수하고, 악취가 적은 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 얻을 수 있는 것을 알아냈다.
- [0007] 즉, 본 발명은,
- [0008] (1) 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물로서, 미반응 단량체의 함유량의 합계가 2000질량ppm 이하이고, 황 함유량이 0질량ppm 초과 150질량ppm 이하이며, 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도가 0.6 이하인, 것을 특징으로 하는, 수지 조성물.
- [0009] (2) (1)에 있어서, 상기 미반응 단량체의 함유량의 합계와 상기 황 함유량의 적의 역수의 100000배(100000/(상기 미반응 단량체의 함유량의 합계×상기 황 함유량))가 0.5~8.0인, 수지 조성물.
- [0010] (3) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 미반응 단량체의 함유량의 합계의 상기 황 함유량에 대한 비율(상기 미반응 단량체의 함유량의 합계/상기 황 함유량)이 8~50인, 수지 조성물.
- [0011] (4) (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 있어서, 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도를 A, 조사 강도가 60W/m으로 360시간 자외선 조사한 후의 플레이트의 황색도를 B로 했을 때, 이하의 관계를 만족하는, 수지 조성물.
- [0012] B-A<0.8
- [0013] (5) (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 있어서, 시험 온도 200℃, 공칭하중 5kg의 조건에서의 MFR값이 1g/10min~5g/10min인, 수지 조성물.
- [0014] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 100질량%는, 스티렌계 단량체 단위 20질량%~80질량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 20질량%~80질량%를 포함하는, 수지 조성물.
- [0015] (7) (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 있어서, 스티렌계 단량체 단위가 스티렌이고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위가 메틸메타크릴레이트인, 수지 조성물.
- [0016] (8) (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 있어서, 황 함유량이 30질량ppm 이상인, 수지 조성물.
- [0017] (9) (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 100질량% 중에 함유되는, 상기 스티렌계 단량체 단위

및 상기 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 합계 함유량이 96질량% 초과인, 수지 조성물.

- [0018] (10) (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가, 다른 공중합성 단량체 단위를 더 포함하고, 상기 다른 공중합성 단량체 단위의 함유량이, 상기 스티렌계 단량체 단위, 상기 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 및 상기 다른 공중합성 단량체 단위의 합계 100질량%에 대해 0~10질량%이며, 상기 다른 공중합성 단량체 단위가 아크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴산부틸, 아크릴산에틸, 아크릴산메틸, 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 수지 조성물.
- [0019] (11) 스티렌계 단량체와 (메트)아크릴산에스테르계 단량체를 중합하는 공정을 포함하고,
- [0020] 상기 중합하는 공정에 있어서, 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제와  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 연쇄 이동제를 병용하는, (1) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 제조 방법.
- [0021] (12) (11)에 있어서, 상기 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제의 첨가량의, 상기  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 연쇄 이동제의 첨가량에 대한 비율이 0.08~0.25인, 수지 조성물의 제조 방법.
- [0022] (13) (1) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 이용한 사출 성형체.
- [0023] (14) (13)에 기재된 사출 성형체를 이용한 가전 기기 케이스 또는 식품, 문구 또는 화장품의 용기.
- [0024] 에 관한다.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명에 의하면, 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성, 및 성형품의 색상과 내광성이 우수하고, 악취가 적은 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0026] <용어의 설명>
- [0027] 본원 명세서에 있어서, 예를 들면, "A~B"라는 기재는, A 이상이고 B 이하인 것을 의미한다.
- [0028] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해 상세하게 설명한다. 본 발명은 이것에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다. 이하에 제시하는 실시 형태 중에서 나타내는 각종 특징 사항은 서로 조합 가능하다. 또한, 각 특징 사항에 대해 독립적으로 발명이 성립한다.
- [0029] <스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체>
- [0030] 본 실시 형태에 따른 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체는, 스티렌계 단량체 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체의 각각으로부터 유래하는 단량체 단위를 함유한다. 본 명세서에 있어서, 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 단순히 "공중합체P"라고 칭하기도 한다. 또한, 본 실시 형태에 따른 공중합체P는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 이외의 다른 공중합성 단량체 단위를 포함할 수 있다.
- [0031] 이하, 본 실시 형태에 따른 공중합체P를 구성하는 단량체 단위에 대해 설명한다.
- [0032] <스티렌계 단량체 단위>
- [0033] 스티렌계 단량체 단위는, 공중합에 이용되는 스티렌계 단량체로부터 유래하는 공중합체P의 구성 단위이다. 스티렌계 단량체로서는, 예를 들면 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 또는 벤젠 핵의 일부가 알킬기로 치환된 스티렌 등을 들 수 있다. 일 양태에 있어서는, 이들 중에서도 강성 및 성형 가공성의 관점에서 스티렌이 바람직하다. 이 스티렌계 단량체는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0034] 본 실시 형태에 따른 공중합체P는, 공중합체P 100질량% 중에 스티렌계 단량체 단위를 20~80질량% 함유하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 스티렌계 단량체 단위를 30~70질량%, 보다 바람직하게는 35~55질량% 함유한다. 구체적으로는 예를 들면 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 또는 80질량% 함유하는 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. 스티렌계 단량체 단위의 양이 30질량% 미만이면 성형 가공성이 불충분해질 수 있고, 70질량%를 초과하면 색상이 불충분해질 수 있다. 공중합체P의 스티렌

계 단량체 단위의 함유량은, 중합에 있어서 사용한 전체 모노머의 질량에 대한 스티렌계 단량체의 질량으로부터 산출한다. 또한, 얻어진 공중합체P에 대해, 예를 들면 1H-NMR측정을 행함으로써 산출할 수도 있다.

[0035] 한편, 스티렌계 단량체 단위를 병용할 경우에는, 스티렌계 단량체 단위의 함유량은, 병용하는 스티렌계 단량체 단위의 합계량을 의미한다.

[0036] <(메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위>

[0037] (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위는, 공중합에 이용되는 (메트)아크릴산에스테르계 단량체로부터 유래하는 공중합체P의 구성 단위이다. (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위로서는, 예를 들면 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 메타크릴산에스테르, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-메틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 데실아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르를 들 수 있다. 일 양태에 있어서는, 이 중에서도 코스트나 색상, 내열성의 관점에서 메틸메타크릴레이트가 바람직하다. 이러한 (메트)아크릴산에스테르계 단량체는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0038] 본 실시 형태에 따른 공중합체P는, 공중합체P 100질량% 중에 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 20~80질량% 함유하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 30~70질량%, 보다 바람직하게는 45~65질량% 함유한다. 구체적으로는 예를 들면 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 또는 80질량% 함유하는 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 양이 40질량% 미만이면 색상, 표면 강도가 불충분해질 수 있고, 70질량%를 초과하면 흡수율이나 변형율(흡수성), 성형성이 불충분해질 수 있다. 공중합체P의 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 함유량은, 중합에 있어서 사용한 전체 모노머의 질량에 대한 (메트)아크릴산에스테르계 단량체의 질량으로부터 산출한다. 또한, 얻어진 공중합체P에 대해, 예를 들면 1H-NMR 측정을 행함으로써 산출할 수도 있다.

[0039] 한편, (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 병용할 경우에는, (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 함유량은, 병용하는 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 합계량을 의미한다.

[0040] <다른 공중합성 단량체 단위>

[0041] 본 실시 형태에 따른 공중합체P는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 스티렌계 단량체 단위와 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 이외의, 다른 공중합성 단량체 단위를 임의로 포함해도 된다. 다른 공중합성 단량체 단위로서는, 예를 들면 아크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴산부틸, 아크릴산에틸, 아크릴산메틸, 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드를 들 수 있다. 이러한 다른 공중합성 단량체 단위는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 상기 기타 공중합성 단량체 단위의 함유량은, 상기 스티렌계 단량체 단위, 상기 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 및 상기 기타 공중합성 단량체 단위의 합계 100질량%에 대해 0~10질량%인 것이 바람직하고, 8질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0042] 본 실시 형태에 따른 공중합체P는, 공중합체P 100질량% 중에 함유되는, 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 합계 함유량이 96질량% 인 것이 바람직하고, 98질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 일 실시 형태에 있어서는, 공중합체P는 실질적으로 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위만으로 이루어진다. 한편, 실질적으로 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위만으로 이루어지는 것은, 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 이외의 다른 성분에 의해 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위 내에서만 다른 성분을 포함할 수 있는 것을 의미하고, 통상은, 공중합체P 100질량% 중에 포함되는 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위의 합계 함유량이 100.0~99.5질량%의 범위이다.

[0043] 한편, 다른 성분은, 상술한 다른 공중합성 단량체 단위로 예시한 것에 한정되지 않는다.

[0044] 다른 성분을 병용할 경우에는, 다른 성분의 함유량은, 병용하는 다른 성분의 합계량을 의미한다.

[0045] 본 실시 형태에 따른 공중합체P는, 공중합체P 100질량% 중에 함유되는, 메타크릴산 단량체 단위의 함유량이 4질량% 미만인 것이 바람직하고, 2질량% 미만인 것이 더 바람직하다.

[0046] <수지 조성물 중의 미반응 단량체>

[0047] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 공중합체P의 공중합에 이용되는 단량체의 일부가 미반응 단량체로서 함유

될 수 있다.

- [0048] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물 중에 함유되는, 미반응 단량체의 함유량의 합계는, 2000질량ppm 이하이고, 바람직하게는 1800질량ppm 이하이며, 보다 바람직하게는 1600질량ppm 이하이다. 구체적으로는 예를 들면 2000, 1800, 1600, 1400, 1200, 1000, 800, 600, 또는 500질량ppm인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. 미반응 단량체의 함유량의 합계가 2000질량ppm을 초과하면, 수지 조성물을 이용하여 성형할 때에 금형의 오염이 현저해져 생산성이 저하되거나, 성형품을 용기 등에 사용했을 때에 미반응 단량체가 용기 내용물에 용출 하여 안전성이 손상되거나 한다.
- [0049] 수지 조성물의 미반응 단량체의 함유량은, 예를 들면, 가스 크로마토그래피를 이용하여 내부 표준법에 의해 측정할 수 있다.
- [0050] 한편, 스티렌계 단량체 및/또는 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 및/또는 다른 공중합성 단량체 단위를 병용할 경우에는, 미반응 단량체의 함유량은, 병용하는 이러한 단량체의 합계량을 의미한다.
- [0051] 수지 조성물의 미반응 단량체의 함유량은, 예를 들면 공중합체P의 중합 시에 사용하는 연쇄 이동제의 종류나 사용량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 공중합체P를 얻은 후의 탈휘 조건이나 공중합체P를 중합할 때에 사용하는 단량체의 비율을 조절함으로써 제어할 수도 있다.
- [0052] <수지 조성물의 황 함유량>
- [0053] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 공중합체P의 공중합 시에 사용되는 황계 연쇄 이동체에 기인하여 황을 함유할 수 있다.
- [0054] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물 중에 함유되는, 황 함유량은 0질량ppm 초과 150질량ppm 이하이다. 바람직하게는 30질량ppm 이상이고, 더 바람직하게는 40질량ppm 이상이다. 구체적으로는 예를 들면 0.1, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 또는 150질량ppm인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다.
- [0055] 황 함유량이 150질량ppm 이하이면, 악취가 충분히 저감된다. 또한, 본래는 황 함유 연쇄 이동체를 사용하지 않는 것이 바람직하지만,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 등의 연쇄 이동체를 사용했을 때는 연쇄 이동 효율이 나쁘고, 연쇄 이동제가 잔류하여 수지의 물성 등에 악영향을 미치기 때문에 실질적으로 곤란하다.
- [0056] 수지 조성물의 황 함유량은, 예를 들면, 수지 조성물의 평판을 이용하여 X선 분석의 형광법으로의 황의 정량에 의해 측정하는 것이 가능하다.
- [0057] 수지 조성물의 황 함유량은, 예를 들면, 공중합체P의 중합 시에 사용하는 연쇄 이동제의 종류나 사용량을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0058] <황색도YI>
- [0059] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물로부터 얻어지는 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도(YI)는 0.6 이하이고, 바람직하게는 0.55 이하이며, 더 바람직하게는 0.50 이하이다. 구체적으로는 예를 들면 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 또는 0.6인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. 황색도(YI)가 0.6 이하이면, 성형품의 색상이 우수하거나 착색성이 좋은 메리트가 있다.
- [0060] 수지 조성물로부터 얻어지는 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도(YI)는 예를 들면 색차계(닛폰덴쇼쿠사 제조  $\Delta E_{ab}^*$ -80)에 의해 측정할 수 있다.
- [0061] 수지 조성물로부터 얻어지는 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도(YI)는 예를 들면 공중합체P의 중합 시에 사용하는 연쇄 이동제의 종류나 사용량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 공중합체P의 중합에 사용되는 단량체의 종류와 사용 비율, 얻어진 공중합체P의 탈휘 조건을 조절함으로써 제어할 수도 있다.
- [0062] <황색도의 변화량  $\Delta YI$ >
- [0063] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물로부터 얻어지는 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도(YI)를 A, 조사 강도 60W/m으로 360시간 자외선 조사한 후의 플레이트의 황색도(YI)를 B로 했을 때, 이하의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0064]  $B-A < 0.8$

- [0065] 더 바람직하게는, B-A의 값은, 0.75 미만, 보다 바람직하게는 0.70 미만이다. B-A의 값이 0.8 미만이면, 자외선 에의 내성이 좋고, 특히 옥외에서의 사용·보관 시에 황변이 적고, 우수한 광학 특성을 유지할 수 있다.
- [0066] B-A의 값은, 예를 들면, 공중합체P의 중합 시에 사용하는 연쇄 이동제의 종류나 사용량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 공중합체P의 중합에 사용되는 단량체의 종류와 사용 비율 및 안정제의 사용에 의해 제어할 수도 있다.
- [0067] <미반응 단량체의 함유량의 합계와 황 함유량과의 관계>
- [0068] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 미반응 단량체의 함유량의 합계와 황 함유량과의 적의 역수의 100000배 ( $100000/(\text{미반응 단량체의 함유량의 합계} \times \text{황 함유량})$ )이 0.5~8.0인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.8~7.5이며, 보다 바람직하게는 1.0~2.5이다. 구체적으로는 예를 들면 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.3, 1.4, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 또는 8.0인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다.
- [0069] ( $100000/(\text{미반응 단량체의 함유량의 합계} \times \text{황 함유량})$ )의 값이 이 범위 내이면, 악취의 저감 및 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성의 밸런스가 우수하다.
- [0070] ( $100000/(\text{미반응 단량체의 함유량의 합계} \times \text{황 함유량})$ )의 값은, 예를 들면 공중합체P의 중합 시에 사용하는 연쇄 이동제의 종류나 사용량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 공중합체P의 중합에 사용되는 단량체의 종류와 사용 비율, 얻어진 공중합체P의 탈휘 조건을 조절함으로써 제어할 수도 있다.
- [0071] <미반응 단량체의 함유량의 합계의 황 함유량에 대한 비율>
- [0072] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 미반응 단량체의 함유량의 합계의 황 함유량에 대한 비율( $\text{미반응 단량체의 함유량의 합계}/\text{황 함유량}$ )이 8~50인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10~40이며, 보다 바람직하게는 20~30이다. 구체적으로는 예를 들면 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 또는 50인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다.
- [0073] 미반응 단량체의 함유량의 합계의 황 함유량에 대한 비율의 값이 이 범위 내이면, 악취의 저감 및 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성의 밸런스가 우수하다.
- [0074] 미반응 단량체의 함유량의 합계의 황 함유량에 대한 비율의 값은, 예를 들면, 공중합체P의 중합 시에 사용하는 연쇄 이동제의 종류나 사용량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 얻어진 공중합체P의 탈휘 조건을 조절함으로써 제어할 수도 있다.
- [0075] <멜트 플로 레이트(MFR)값>
- [0076] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 시험 온도 200℃, 공칭하중 5kg의 조건에 있어서의 MFR값이 1~5g/10min인 것이 바람직하고, 1.5~4g/10min인 것이 더 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.8~3g/10min이다. 구체적으로는 예를 들면, 1, 2, 3, 4, 또는 5g/10min인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. MFR값이 이 범위 내이면, 유동성이 양호해지고, 성형 가공성이 우수하다.
- [0077] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 시험 온도 240℃, 공칭하중 10kg의 조건에 있어서의 MFR값이 70~110g/10min인 것이 바람직하고, 75~100g/10min인 것이 더 바람직하며, 보다 바람직하게는 80~95g/10min이다. 구체적으로는 예를 들면 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 또는 110g/10min인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. MFR값이 이 범위 내이면, 유동성이 양호해지고, 성형 가공성이 우수하다.
- [0078] MFR값은, JIS K-7210에 준거하여 200℃, 5kg 또는 240℃, 10kg으로 측정된 값이다. MFR값은, 예를 들면 공중합체P의 중합 시에 사용하는 연쇄 이동제의 종류나 사용량을 조절하고, 공중합체P의 분자량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 공중합체P의 중합에 사용되는 단량체의 종류와 사용 비율을 조절함으로써 제어할 수도 있다.
- [0079] <스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체의 제조 방법>
- [0080] 본 실시 형태에 따른 공중합체P는, 스티렌계 단량체와 (메트)아크릴산에스테르계 단량체를 중합하는 공정에 의해 얻어지는 것이고, 바람직하게는 라디칼 중합으로 제조된다. 구체적으로는, 현탁 중합, 피상 중합, 용액 중합 등이고, 바람직하게는 현탁 중합이다. 현탁 중합은 중합 발열의 제열이 용이하고, 고전화율 영역까지 중합이 가능하기 때문에, 미반응 단량체를 효율적으로 억제할 수 있다.

- [0081] <중합 용매>
- [0082] 중합 용매로서는, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠 및 크실렌 등의 알킬 벤젠류나 아세톤이나 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 헥산이나 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 등을 사용할 수 있다.
- [0083] <중합 개시제>
- [0084] 중합 개시제는, 라디칼 중합 개시제가 바람직하고, 공지 관용의 예를 들면, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 2,2-디(t-부틸퍼옥시)부탄, 2,2-디(4,4-디-t-부틸) 퍼옥시시클로헥실)프로판, 1,1-디(t-아밀퍼옥시)시클로헥산 등의 퍼옥시케탈류, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드류, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-아밀퍼옥시이소노나노에이트 등의 알킬퍼옥사이드류, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-t-헥실퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카보네이트 등의 퍼옥시에스테르류, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 폴리테트라에틸렌(t-부틸퍼옥시카보네이트) 등의 퍼옥시카보네이트류, N,N'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), N,N'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), N,N'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), N,N'-아조비스[2-(히드록시메틸)프로피오니트릴] 등을 들 수 있고, 이들의 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0085] <연쇄 이동제>
- [0086] 본 실시 형태에 따른 공중합체P의 공중합 시, 분자량을 조정하는 목적에서 중합 중에 연쇄 이동제를 첨가해도 된다. 이러한 연쇄 이동제로서는, 예를 들면 황계 연쇄 이동제나  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머, 테르피놀렌 등을 들 수 있다. 이 연쇄 이동제는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0087] <황계 연쇄 이동제>
- [0088] 황계 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제, 분기상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제, 방향족 메르캅탄, 에틸렌티오글리콜을 들 수 있다. 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제로서는, 예를 들면 n-도데실 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, n-데실 메르캅탄, n-헥실 메르캅탄, n-부틸 메르캅탄을 들 수 있다. 분기상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, t-도데실 메르캅탄, sec-도데실 메르캅탄, 이소부틸 메르캅탄을 들 수 있다. 연쇄 이동 효과와 공중합체P 중에 생기는 황 성분의 양의 관점에서 n-도데실 메르캅탄이 바람직하다. 이러한 황계 연쇄 이동제는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 황계 연쇄 이동제는, 수지 조성물 중에 황계 연쇄 이동제로부터 유래하는 황 성분이 생기는 원인으로 될 수 있는 것이다.
- [0089] < $\alpha$ -메틸스티렌 다이머>
- [0090]  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머는, 수지 조성물 중에 황계 연쇄 이동제로부터 유래하는 황 성분이 생기는 원인이 되지 않는다.
- [0091] 본 실시 형태에 따른 공중합체P의 제조 방법은, 스티렌계 단량체와 (메트)아크릴산에스테르계 단량체를 중합하는 공정에 있어서, 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제와  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 연쇄 이동제를 병용하는 것이 바람직하다. 연쇄 이동제를 병용함으로써, 약취의 저감 및 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성의 밸런스를 달성할 수 있다.
- [0092] 본 실시 형태에 따른 공중합체P의 제조 방법은, 스티렌계 단량체와 (메트)아크릴산에스테르계 단량체를 중합하는 공정에 있어서, 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제의 첨가량의,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 연쇄 이동제의 첨가량에 대한 비율이 0.08~0.25인 것이 바람직하고, 0.08~0.20인 것이 더 바람직하고, 0.10~0.20인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22 또는 0.25인 것이 바람직하고, 여기에서 예시한 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제의 첨가량의,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 연쇄 이동제의 첨가량에 대한 비율이 이 범위 내이면, 약취의 저감 및 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성의 밸런스가 더 우수하게 된다. 한편, 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제를 병용할 경우에는, 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제의 첨가량은, 병용하는 이러한 직쇄상 알킬 메르캅탄계 연쇄 이동제의 합계량을 의미한다.
- [0093] <스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 수지 조성물>
- [0094] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 필요에 따라 산화 방지제, 유허제, 이형제, 가소제, 안료, 염료, 발포제, 발포 핵제, 무기 필러, 대전 방지제, 슬라이딩제 등 공지의 첨가제를 첨가해도 된다. 또한, GP-PS(병용 폴리스

티렌)이나 HI-PS(내충격성 폴리스티렌), MBS(메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체)수지, AS(아크릴로니트릴-스티렌 공중합체)수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체)수지, PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), PPO(폴리페닐렌옥사이드) 등 공지의 수지로 조합하여 사용할 수도 있다.

[0095] 본 실시 형태에 따른 수지 조성물은, 공지의 수법에 의해 사출 성형체로 할 수 있다. 또한, 얻어진 사출 성형체는, 가전 기기 케이스 또는 식품, 문구, 화장품 등의 용기에 사용할 수 있다.

[0096] **실시예**

[0097] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명의 구체적인 실시 양태를 더 상세하게 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시예에 의해 한정되는 것이 아니다. 여전히, "%"는 질량 기준이다. 최초에, 본 발명에 있어서의 평가법을 이하에 설명한다.

[0098] (1) 단량체 단위의 측정: 수지 조성물을 중클로로포름에 용해시켜 시료를 제작하고, 13C-NMR을 이용하고, 각각의 단량체 단위로부터 기인하는 스펙트럼 피크의 면적비로부터 공중합체P 중의 단량체 단위 조성을 산출했다.

[0099] (2) 미반응 단량체의 측정: 잔존 단량체의 양은, 수지 조성물 0.2g을 정평하고, 내부 표준 물질로서 p-디에틸벤젠을 포함하는 테트라히드로푸란 10ml에 용해하고, 캐필러리 가스 크로마토그래피를 이용하여 이하의 조건으로 측정했다.

[0100] 캐필러리 가스 크로마토그래피: GC-4000(지에루사이언스 주식회사제)

[0101] 칼럼: 지엘사이언스 주식회사 제조 InertCap WAX, 내경 0.25mm, 길이 30m, 막 두께 50 μm

[0102] 인젝션 온도: 180℃

[0103] 칼럼 온도: 60℃~170℃

[0104] 디텍터 온도: 210℃

[0105] 스플릿비: 5/1

[0106] (3) 황 함유량의 측정: 수지 조성물로부터 실린더 온도 230℃, 금형 온도 60℃의 성형 조건에서 얻은 2mm 두께의 사출 성형 플레이트를 이용하여 X선 분석의 형광법으로 황의 정량을 행했다.

[0107] (4) 2mm 두께의 사출 성형 플레이트의 황색도(YI)의 측정: 실린더 온도 230℃, 금형 온도 60℃의 성형조건에서 사출 성형한 플레이트의 2mm 두께부를, JIS K7105에 기초하여 닛폰덴쇼쿠코우고(주)사 제조 색차계Σ-80을 이용하여 온도 23℃, 습도 50%의 항온 항습실에서, 투과법으로 YI(황색도)를 측정했다(단위:-)

[0108] (5) 조사 전후의 황변도(ΔYI)의 산출: 수지 조성물로부터 실린더 온도 230℃, 금형 온도 60℃의 성형 조건에서 얻은 2mm 두께의 사출 성형 플레이트를 이용하여 축진 내후성 시험기(도요세이키 제작소(東洋精機製作所)사 제조 Atlas Xeon Weather Meter Ci4000, 사용 필터: IN, OUT 모두 타입SIN, OUT 모두 타입 S 보로실리케이트)로 JASO M351에 준거하여 500시간의 내후 시험을 행했다. 상기 YI의 측정 방법에 준거하여 조사 전후의 ΔYI를 산출했다.

[0109] (6) MFR값: 얻어진 수지 조성물에 대해, JIS K-7210에 준거하여 200℃, 5kg 또는 240℃, 10kg으로 측정했다.

[0110] (7) 식품, 화장품 포장 용도에서의 안전성 및 생산성: 실린더 온도 230℃, 금형 온도 60℃의 성형 조건의 사출 성형으로 얻은 2mm 두께의 플레이트를 8% 에탄올 용액에 침지하여 약 50℃에서 24시간 정도 가열하고, 또는 n-헥산에 침지하여 약50℃에서 30분 정도 가열하고, 상기 플레이트를 꺼낸 후의 용액을 증발 건조하여 잔존물의 중량을 측정하고, 상기 플레이트의 단위 면적당의 용출량(mg/cm<sup>2</sup>)으로부터 하기의 기준으로 식품, 화장품 포장 용도에서의 안전성을 평가했다. 한편, 용출량이 많으면, 성형 시 금형에의 오염도 많아지기 때문에 생산성의 지표로 되는 것이다.

[0111] ○(우수): 0.01mg/cm<sup>2</sup>보다 적음

[0112] △(양호): 0.01~0.3mg/cm<sup>2</sup>의 범위 내임

[0113] ×(불량): 0.3mg/cm<sup>2</sup>보다 많음

[0114] (8) 자외선에 의한 황변 내성: 실린더 온도 230℃, 금형 온도 60℃의 성형 조건의 사출 성형으로 얻은 2mm 두께

의 플레이트에 대해, 조사 전후의 황변도( $\Delta YI$ )의 값을 하나의 지표로 하고 이하의 판단 기준에 의해 자외선에 의한 황변 내성을 평가했다.

- [0115] ○(우수):  $\Delta YI < 0.7$
- [0116] △(양호):  $0.7 \leq \Delta YI \leq 1.2$
- [0117] ×(불량):  $\Delta YI > 1.2$
- [0118] (9) 성형성: 사출 성형기(도시바카이(東芝機械)사 제조 IS-50EPN)를 이용하여 실린더 온도 230℃, 금형 온도 40℃의 성형 조건으로 각 단이 40mm×40mm으로 두께가 각각 1mm, 2mm 및 3mm의 3단 플레이트를 사출 성형하여 성형성을 하기 기준으로 평가했다.
- [0119] ○(우수): 특별히 문제없고 용이하게 사출 성형 가능.
- [0120] △(양호): 성형품에 다소 플래시 등의 외관 불량이 보여지지만 성형 가능.
- [0121] ×(불량): 성형품에 플래시, 화상, 플로 마크 등의 외관 불량이 눈에 띄지만 성형 가능, 또는 금형에 완전 충전할 수 없어 성형품을 얻을 수 없다.
- [0122] (10) 악취: 실린더 온도 230℃, 금형 온도 60℃의 성형 조건의 사출 성형으로 얻은 시험편(10mm×10mm, 두께 4mm) 5장을 유리 용기에 넣고, 알루미늄 호일로 밀봉하고, 10시간 방치했다. 그 후, 알루미늄 호일을 벗기고, 냄새를 맡아 하기 기준의 감각 시험으로 평가했다.
- [0123] ○(우수): 거의 없음
- [0124] △(양호): 약간 있음
- [0125] ×(불량): 이취가 남
- [0126] <실시예1>
- [0127] 스티렌계 수지는, 라디칼 중합법으로 연속식의 용액 중합으로 제조했다. 제1반응기로서 완전 혼합조형 교반조를 사용하고, 제2반응기로서 정적 혼합기 부착 플러그 흐름형 반응기를 사용하고, 직렬로 접속하여 중합 공정을 구성했다. 제1반응기의 용량은 30L, 제2반응기의 용량은 12L로 했다. 스티렌 35질량부, 메틸메타크릴레이트 53질량부, 에틸벤젠 12질량부의 조성으로 원료 용액을 제작하고, 중합 공정에 8.0kg/hr의 유량으로 연속적으로 공급했다. 또한, 원료 용액에 대해, 중합 개시제로서 t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트를 0.015질량부, 연쇄 이동제로서 n-도데실 메르캅탄을 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머를 0.42질량부, 원료 용액의 공급 라인에 연속적으로 첨가했다. 제1반응기의 온도는 135℃로 되도록 조정하고, 제2반응기에서는 흐름의 방향에 따라 온도 구배를 설정하고, 중간 부분에서 130℃, 출구 부분에서 145℃로 되도록 조정했다. 중합 공정 출구에서의 폴리머 농도는 65%이고, 스티렌과 메틸메타크릴레이트의 전환율은 72%이었다. 반응기로부터 연속적으로 취출된 폴리머 용액은, 예열기 부착 진공 탈휘조에 공급되어 미반응의 스티렌 및 메틸메타크릴레이트, 에틸벤젠 등을 분리했다. 탈휘조 내의 폴리머 온도가 240℃로 되도록 예열기의 온도를 조정하고, 탈휘조 내의 압력은 1kPa로 했다. 기어 펌프에 의해 진공 탈휘조로부터 폴리머를 추출하고, 스트랜드 형상으로 압출하여 냉각수로 냉각한 후, 절단하여 펠릿 형상의 공중합체를 얻었다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0128] <실시예2>
- [0129] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.04질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.40질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0130] <실시예3>
- [0131] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.04질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.35질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0132] <실시예4>
- [0133] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.04질량부,

$\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.30질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.

- [0134] <실시예5>
- [0135] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.05질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.25질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0136] <실시예6>
- [0137] 실시예2의 스티렌 40질량부, 메틸메타크릴레이트 60질량부를 스티렌 54질량부, 메틸메타크릴레이트 46질량부로 한 것을 제외하고는 실시예2와 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0138] <실시예7>
- [0139] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.07질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.40질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0140] <실시예8>
- [0141] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.10질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.50질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0142] <실시예9>
- [0143] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.01질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.25질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0144] <실시예10>
- [0145] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.11질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.05질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0146] <실시예11>
- [0147] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.11질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0148] <실시예12>
- [0149] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.02질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.30질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0150] <실시예13>
- [0151] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.02질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.40질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0152] <실시예14>
- [0153] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.01질량부,  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.20질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표1(표1-1~표1-2)에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.

- [0154] <비교예1>
- [0155] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부, α-메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.20질량부로 하고 α-메틸스티렌 다이머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표2에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0156] <비교예2>
- [0157] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부, α-메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 n-도데실 메르캅탄 0.30질량부로 하고 α-메틸스티렌 다이머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표2에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0158] <비교예3>
- [0159] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부, α-메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 α-메틸스티렌 다이머 0.54질량부로 하고 n-도데실 메르캅탄을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표2에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0160] <비교예4>
- [0161] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부, α-메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 t-도데실 메르캅탄 0.60질량부로 하고 α-메틸스티렌 다이머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표2에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0162] <비교예5>
- [0163] 실시예1의 n-도데실 메르캅탄 0.038질량부, α-메틸스티렌 다이머 0.42질량부를 t-도데실 메르캅탄 0.15질량부, α-메틸스티렌 다이머 0.15질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표2에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0164] <비교예6>
- [0165] 실시예6의 n-도데실 메르캅탄 0.04질량부, α-메틸스티렌 다이머 0.40질량부를 t-도데실 메르캅탄 0.25질량부로 하고 α-메틸스티렌 다이머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예6과 동일하게 행했다. 표2에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.
- [0166] <비교예7>
- [0167] 실시예12의 스티렌 40질량부, 메틸메타크릴레이트 60질량부를 스티렌 79질량부, 메틸메타크릴레이트 21질량부로 한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 행했다. 표2에 수지 조성물의 배합 및 분석, 평가 결과를 나타냈다.

[0168]

[표1-1]

표 1-1		실시에									
		1	2	3	4	5	6	7			
수지 조성물 배합	스티렌	질량부	40	40	40	40	40	40	54	40	60
	메틸메타크릴레이트	질량부	60	60	60	60	60	60	46	46	60
	$\alpha$ -메틸스티렌	질량부	0.038	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.07
	$\alpha$ -메틸스티렌 다이머	질량부	0.42	0.40	0.35	0.30	0.30	0.25	0.40	0.40	0.40
	n-도데실 메르캅탄	질량부	—	—	—	—	—	—	—	—	—
공중합체P 조성	n-도데실 메르캅탄/ $\alpha$ -메틸스티렌 다이머	—	0.09	0.10	0.11	0.13	0.20	0.10	0.18	—	—
	스티렌계 단량체 단위 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위	질량%	40	40	40	40	40	40	53	40	40
분석과 평가	미반응 스티렌 단량체	질량ppm	60	60	60	60	60	60	47	60	60
	미반응 메틸메타크릴레이트 단량체	질량ppm	590	510	590	550	500	500	630	730	730
	미반응 단량체 합계	질량ppm	1170	1040	980	970	890	890	950	960	960
	조사 전의 YI (A)	—	1760	1550	1570	1520	1390	1390	1580	1690	1690
	조사 후의 YI (B)	—	0.47	0.46	0.46	0.48	0.47	0.47	0.35	0.46	0.46
	조사 전후의 $\Delta YI(B-A)$	—	1.18	1.16	1.14	1.15	1.19	1.19	1.50	1.21	1.21
	황 함유량	—	0.71	0.70	0.68	0.67	0.72	0.72	1.15	0.75	0.75
	10000/(미반응 단량체 합계×황 함유량)	—	55	60	55	55	75	60	95	95	95
	미반응 단량체 합계 / 황 함유량	—	1.0	1.1	1.2	1.2	1.0	1.1	1.1	0.6	0.6
	MFR(@200°C×5kg)	g/10min	32.0	25.8	28.5	27.6	18.5	26.3	17.8	17.8	17.8
	MFR(@240°C×10kg)	g/10min	2.1	2.0	2.0	1.9	1.8	1.8	1.8	2.3	2.3
	식품, 화장품 포장 용도에서의 안전성, 생산성	—	88.1	88.3	86.8	85.1	84.3	82.2	90.1	90.1	90.1
자외선에 의한 황변 내성	—	△	○	○	○	○	○	○	○	○	
성형성	—	△	○	○	○	△	△	△	△	△	
안취	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0169]

[0170]

[표1-2]

표1-2		질사에										
		8	9	10	11	12	13	14				
수지 조성물 배합	스티렌	질량부	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	메틸메타크릴레이트	질량부	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	n-도데실 페르캅탄	질량부	0.10	0.01	0.11	0.11	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
	α-메틸스티렌 다이머	질량부	0.50	0.25	0.05		0.30	0.40	0.40	0.20		
	n-도데실 페르캅탄	—										
	n-도데실 페르캅탄/α-메틸스티렌 다이머	—	0.20	0.04	2.20	—	0.07	0.05	0.05	0.05		
	스티렌계 단량체 단위	질량%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위	질량%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	미반응 스티렌 단량체	질량ppm	810	490	470	440	530	600	600	490		
	미반응 메틸메타크릴레이트 단량체	질량ppm	1170	870	820	710	960	1140	1140	880		
미반응 단량체 합계	질량ppm	1980	1360	1290	1150	1490	1740	1740	1370			
조사 전의 YI (A)	—	0.46	0.47	0.48	0.46	0.47	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	
조사 후의 YI (B)	—	1.31	1.12	1.17	1.14	1.14	1.15	1.10	1.10			
조사 전후의 ΔYI(B-A)	—	0.85	0.65	0.69	0.68	0.67	0.69	0.64	0.64			
황 함유량	질량ppm	135	10	145	145	30	30	10	10			
100000/(미반응 단량체 합계×황 함유량)	—	0.4	7.4	0.5	0.6	2.2	1.9	7.3	7.3			
미반응 단량체 합계 / 황 함유량	—	14.7	136.0	8.9	7.9	49.7	58.0	137.0	137.0			
MFR(@200°C×5kg)	g/10min	2.7	1.2	1.6	1.4	1.6	1.9	0.9	0.9			
MFR(@240°C×10kg)	g/10min	96.0	70.3	79.5	76.6	80.0	85.7	68.4	68.4			
(고온에서의 사출 성형성)		△	○	○	○	○	△	○	○			
식품, 화장품 포장 용도에서의 안전성, 생산성		△	○	○	○	○	○	○	○			
자외선에 의한 광변 내성		○	△	△	△	△	○	△	○			
성형성		△	○	△	△	△	○	○	○			
압취		△	○	△	△	△	○	○	○			
분석과 평가												

[0171]

[0172] [표2]

표 2		비교예								
		1	2	3	4	5	6	7		
수지 조성물 배합	스티렌	질량부	40	40	40	40	40	40	54	79
	메틸메타크릴레이트	질량부	60	60	60	60	60	60	46	21
	n-도데실 메르캅탄	질량부	0.20	0.30						0.02
	α-메틸스티렌 다이머	질량부			0.54				0.15	0.30
공중합체P 조성	n-도데실 메르캅탄/α-메틸스티렌 다이머	질량부			0.00		0.60	0.15	0.25	
	스티렌계 단량체 단위	질량%	40	40	40	40	40	40	53	79
	(메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위	질량%	60	60	60	60	60	60	47	21
	미반응 스티렌 단량체	질량ppm	480	460	790	470	500	460	460	970
분석과 평가	미반응 메틸메타크릴레이트 단량체	질량ppm	820	810	1360	810	910	820	410	
	미반응 단량체 합계	질량ppm	1300	1270	2150	1280	1410	1280	1380	
	조사 전의YI (A)	—	0.46	0.45	0.48	0.50	0.48	0.33	0.78	
	조사 후의YI (B)	—	1.26	1.27	1.32	1.37	1.31	1.75	2.85	
	조사 전후의ΔYI(B-A)	—	0.80	0.82	0.84	0.87	0.83	1.42	2.07	
	황 함유량	질량ppm	280	450	검출한 계 미만	880	220	360	30	
	100000/(미반응 단량체 합계×황 함유량)	—	0.3	0.2	NA	0.1	0.3	0.2	2.4	
	미반응 단량체 합계 / 황 함유량	—	4.6	2.8	NA	1.5	6.4	3.6	46.0	
MFR(@200C×5kg)	g/10min	2.3	2.8	2.1	2.8	1.5	1.5	1.4		
식품 포장 용도에서의 안전성, 생산성 자외선에 의한 광변 대응 성형성 악취	MFR(@240C×10kg) (고온에서의 사출 성형성)	g/10min	89.9	95.6	88.6	94.4	78.3	79.1	75.5	
	식품 포장 용도에서의 안전성, 생산성		○	○	×	○	○	○	○	○
	자외선에 의한 광변 대응		△	△	△	△	△	△	△	×
	성형성		○	○	○	○	○	△	△	△
악취		×	×	○	×	×	×	×	○	

※NA는 황 함유량이 검출 한계 미만이기 때문에 산출 불가능

[0173]

[0174]

표1(표1-1~표1-2) 및 표2의 결과로부터, 실시예에 따른 수지 조성물은, 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성, 및 성형품의 색상과 내광성이 우수하고, 악취가 적은 것을 보아낼 수 있다. 또한, 자외선 조사 전의 황색도나 자외선 조사 전후의 황색도의 변화량이 작기 때문에, 자외선이 폭로할 수 있는 환경 하에서의 용도에 적합하다. 한편, 비교예에 따른 수지 조성물은, 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성, 성형품의 색상과 내광성, 및 악취 중의 하나 이상의 관점에 있어서 열등한 것을 알 수 있다. 또한, 자외선 조사 전의 황색도 또는 자외선 조사 전후의 황색도의 변화량이 클 경우에는, 자외선이 폭로할 수 있는 환경 하에서의 용도에 적합하지 않다.

**산업상 이용가능성**

[0175]

본 발명에 따른 스티렌계 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위를 포함하는 공중합체P를 포함하는 수지 조성물은, 화장품 및 식품 포장 용도에서의 안전성과 생산성, 사출 성형성, 및 성형품의 색상과 내광성이 우수하고, 악취가 적다. 본 발명에 따른 수지 조성물은, 예를 들면 다른 수지와 혼합하여 수지 조성물로 하고 사출 성형품으로서 가진 기기 케이스 또는 식품, 문구, 화장품 등의 용기에 바람직하게 사용할 수 있고,

산업상의 이용 가능성을 갖는다.