



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0112716
(43) 공개일자 2013년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 6/00 (2006.01) F21S 2/00 (2006.01)
F21V 8/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7033077
(22) 출원일자(국제) 2011년06월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/064312
(87) 국제공개번호 WO 2011/162306
국제공개일자 2011년12월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-143339 2010년06월24일 일본(JP)

(71) 출원인
도요 스티렌 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시신바시 2-7-4
(72) 발명자
오가타, 히로시
일본 2908588 치바켄 이치하라시 고이미나미카이
간 6 도요 스티렌 가부시킴가이샤 내
니시노, 고헤이
일본 2908588 치바켄 이치하라시 고이미나미카이
간 6 도요 스티렌 가부시킴가이샤 내
오자와, 미치히데
일본 2908588 치바켄 이치하라시 고이미나미카이
간 6 도요 스티렌 가부시킴가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 김성완, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 스티렌계 도광판

(57) 요약

본 발명은, 내열성이 우수하고, 성형시의 황변이 적은, 스티렌계 단량체를 원료로 한 스티렌계 수지로 이루어지는 도광판을 제공하는 것이다. 메탄올 가용분이 1.5 질량% 이하이고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)이 15만 내지 45만인 스티렌계 수지로 이루어지는 도광판이다.

특허청구의 범위

청구항 1

메탄올 가용분이 1.5 질량% 이하이고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)이 15만 내지 45만인 스티렌계 수지로 이루어지는 것을 특징으로 하는 도광판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 50 N 하중으로 측정된 비카트 연화 온도가 100℃ 이상인, 도광판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 스티렌계 수지 중의 잔존 스티렌 단량체 및 잔존 중합 용매의 총량이 500 μg/g 이하이고, 또한 스티렌 이량체와 삼량체의 합계량이 5000 μg/g 이하인, 도광판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 4-t-부틸카테콜 농도가 10 μg/g 미만인 스티렌계 단량체를 중합하여 얻어지는 수지인, 도광판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 메탄올 가용분이 1.0 질량% 이하이고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)이 20만 내지 40만인, 도광판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 50 N 하중으로 측정된 비카트 연화 온도가 103℃ 이상인, 도광판.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 굽힘 강도가 90 MPa 이상인, 도광판.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 전체 광선 투과율이 90% 이상인, 도광판.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, 헤이즈가 0.5% 미만인, 도광판.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 스티렌계 수지가, YI(황색도)가 0.3 이하인, 도광판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 스티렌계 단량체를 원료로 하는 스티렌계 수지로 이루어지는 도광판에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 디스플레이의 백라이트에는, 광원을 표시 장치의 정면에 배치하는 직하형 백라이트나, 측면에 배치하는 엣지 라이트형 백라이트가 있다. 도광판은 엣지 라이트형 백라이트에 삽입되어, 측면으로부터의 광을 액정 패널로 유도하는 역할을 하고, 텔레비전, 데스크탑형 퍼스널 컴퓨터, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화기, 카 내비게이션 등의 폭넓은 용도로 사용된다.

- [0003] 도광판에는, PMMA(폴리메틸메타크릴레이트)로 대표되는 아크릴 수지가 주로 사용되지만, 이들은 투명성 등의 광학 특성은 우수하지만, 흡수성이 높은 경향이 있고, 성형품의 휘어짐의 문제나 치수 변화가 발생하는 경우가 있다.
- [0004] 이 때문에, 이들 특성을 개선한 스티렌과 (메트)아크릴산메틸과의 공중합체인 MS 수지가 이용되는 것이 제안되어 있다. MS 수지의, 흡수성이나 성형시의 변색 감소 등의 개량 기술로서는 특허문헌 1이 제안되어 있다.
- [0005] 특허문헌 1에서는, 중량 평균 분자량(Mw) 6 내지 17만, 잔존 단량체량 3000 μg/g 이하, 나아가 올리고머량이 2% 이하인 도광판이 개시되어 있다. 그러나, 흡수성이 높고 치수 안정성이 스티렌계 단량체를 원료로 하는 스티렌계 수지보다도 나쁜 경향이 있다.
- [0006] 한편, 스티렌계 단량체-(메트)아크릴산계 단량체계 공중합체가, 스티렌계 단량체를 원료로 한 수지를 이용한 도광판의 내열성 향상의 예로서 특허문헌 2에 제안되어 있다.
- [0007] 특허문헌 2에서는, 스티렌계 단량체 95.5 내지 99 중량%와 (메트)아크릴산계 단량체 1 내지 4.5 중량%으로 이루어지고, Mw가 16 내지 35만인 스티렌계 단량체-(메트)아크릴산계 단량체계 공중합체로 이루어지는 도광판이 개시되어 있지만, 흡수성이 높고, 흡수 휘어짐 양이 스티렌계 단량체를 원료로 하는 스티렌계 수지보다도 큰 경향을 나타낸다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2003-075648호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2007-204536호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 종래, 액정 디스플레이용 광원으로서 냉음극관이 사용되는 경우, 자외선에 의한 황변이 비교적 작고, 광학 특성이 비교적 양호한 PMMA나 MS 수지가 도광판 재료로서 사용되고 있다.
- [0010] 한편, 최근의 전력 절약화의 흐름으로부터, 광원의 냉음극관으로부터 LED로의 변환이 진행 중이고, 도광판의 황변을 야기하는 자외선 영역에서의 발광 스펙트럼이 거의 없는 백색 LED 사용 시에는, 스티렌계 단량체를 원료로 한 스티렌계 수지로 이루어지는 도광판도 저렴하고 유용성이 큰 것으로 기대되고 있다.
- [0011] 그러나, 지금까지의 도광판으로는, 내열성과 성형시의 황변 억제에 양립이 반드시 충분하지 않았다.
- [0012] 본 발명은 내열성이 우수하고, 성형시의 황변이 적은, 스티렌계 단량체를 원료로 한 스티렌계 수지로 이루어지는 도광판을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 이하를 요지로 하는 본 발명에 도달한 것이다.
- [0014] (1) 메탄올 가용분이 1.5 질량% 이하이고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)이 15만 내지 45만인 스티렌계 수지로 이루어지는 것을 특징으로 하는 도광판.
- [0015] (2) 상기 스티렌계 수지가, 50 N 하중으로 측정된 비카트 연화 온도가 100℃ 이상인 청구항 1에 기재된 도광판.
- [0016] (3) 상기 스티렌계 수지가, 스티렌계 수지 중의 잔존 스티렌 단량체 및 잔존 중합 용매의 총량이 500 μg/g 이하이고, 또한 스티렌 이량체와 삼량체의 합계량이 5000 μg/g 이하인, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 도광판.
- [0017] (4) 상기 스티렌계 수지가, 4-t-부틸카테콜 농도가 10 μg/g 미만인 스티렌계 단량체를 중합하여 얻어지는 수지인, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재한 도광판.
- [0018] (5) 상기 스티렌계 수지가, 메탄올 가용분이 1.0 질량% 이하이고, 또한 중량 평균 분자량(Mw)이 20만 내지 40

만인, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재한 도광판.

- [0019] (6) 상기 스티렌계 수지가, 50 N 하중으로 측정된 비카트 연화 온도가 103℃ 이상인, 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재한 도광판.
- [0020] (7) 상기 스티렌계 수지가, 굽힘 강도가 90 MPa 이상인, 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재한 도광판.
- [0021] (8) 상기 스티렌계 수지가, 전체 광선 투과율이 90% 이상인, 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재한 도광판.
- [0022] (9) 상기 스티렌계 수지가, 헤이즈가 0.5% 미만인, 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재한 도광판.
- [0023] (10) 상기 스티렌계 수지가, YI가 0.3이하인, 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재한 도광판.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 도광판은, 내열성이 높기 때문에 사용시의 열변형을 억제할 수 있고, 성형 시의 황변을 막을 수 있다. 또한, PMMA나 MS 수지와 비교하여, 흡수성이 낮고 저렴하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 도광판은, 스티렌계 수지, 또는 스티렌계 수지에 대하여, 필요에 따라, 광 확산제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등을 첨가한 조성물을 사출 성형이나 압출 성형 등의 성형 방법으로 얻을 수 있다.
- [0026] 스티렌계 수지는, 스티렌계 단량체를 중합하여 얻을 수 있다. 스티렌계 단량체란, 방향족 비닐계 단량체인, 스티렌, α -메틸스티렌, o -메틸스티렌, p -메틸스티렌 등의 단독 또는 2종 이상의 혼합물이고, 바람직하게는 스티렌이다.
- [0027] 스티렌계 단량체의 중합 방법으로는, 괴상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법 등 공지된 스티렌 중합 방법을 들 수 있다. 품질면이나 생산성의 면에서는, 괴상 중합법, 또는 용액 중합법이 바람직하고, 또한 연속 중합인 것이 바람직하다. 용액 중합법의 용매로서, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등의 알킬벤젠류나, 아세톤이나 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 헥산이나 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 등을 사용할 수 있다.
- [0028] 스티렌계 수지의 중합 시에, 필요에 따라서 중합 개시제, 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 중합 개시제로서, 유기 과산화물, 예를 들면 과산화 벤조일, t -부틸퍼옥시벤조네이트, 1,1-디(t -부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(t -부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4,4-디- t -부틸퍼옥시시클로헥실)프로판, t -부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 디쿠밀퍼옥시드, t -부틸쿠밀퍼옥시드, t -부틸퍼옥시아세테이트, t -부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 폴리에테르테트라키스(t -부틸퍼옥시카보네이트), 에틸-3,3-디(t -부틸퍼옥시)부티레이트, t -부틸퍼옥시이소부티레이트 등을 들 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 지방족 머캡탄, 방향족 머캡탄, 펜타페닐에탄, α -메틸스티렌 이량체, 테르피놀렌 등을 들 수 있다.
- [0029] 중합 공정에서는, 공지된 완전 혼합조형 교반조나 탑형 반응기 등을 이용하고, 수지가 목표포 하는 분자량 분포가 되도록, 중합 온도의 조정 등으로 반응 제어를 하는 것이 바람직하다.
- [0030] 중합 공정을 거친 중합체를 포함하는 중합 용액은, 탈휘 공정으로 이송되어, 미반응된 단량체 및 중합 용매가 제거된다. 탈휘 공정은 가열기가 부착된 진공 탈휘조나 벤트가 부착된 탈휘 압출기 등으로 구성된다. 탈휘 공정을 거친 용융 상태의 중합체는 조립 공정으로 이송된다. 조립 공정에서는, 다공 다이로부터 스트랜드형으로 용융 수지를 압출하고, 콜드컷트 방식이나 공중 핫컷트 방식, 수중 핫컷트 방식으로 펠릿 형상으로 가공된다.
- [0031] 스티렌계 수지 중의 메탄올 가용분은 1.5 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.8 질량% 이하이다. 메탄올 가용분이 1.5 질량%를 초과하면, 도광판의 내열성이 불충분해져 열변형하는 경우가 있다.
- [0032] 메탄올 가용분은, 수지 중의 메탄올에 가용인 성분의 양이고, 예를 들면, 중합 과정이나 탈휘 공정에서 생성되는 스티렌올리고머(스티렌 이량체, 스티렌 삼량체) 외에, 화이트 오일, 실리콘 오일 등의 각종 첨가제나 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매 등의 저분자량 성분이 포함된다.
- [0033] 메탄올 가용분은, 중합 과정에서 부생성되는 스티렌올리고머(스티렌 이량체, 스티렌 삼량체) 발생량의 억제, 화이트 오일 등의 각종 첨가제의 첨가량 조정, 잔존 스티렌 단량체 및 잔존 중합 용매의 양을 억제함으로써 감소할 수 있다.

- [0034] 본 발명에서의 메탄올 가용분의 측정은 다음 방법으로 행하였다. 스티렌계 수지 P(g)를 정칭하고, 테트라히드로푸란을 50 mL 첨가하여 실온(25℃)에서 1시간 용해한다. 용해 후, 에탄올을 5 mL 첨가하여 잘 혼합한다. 다음으로, 메탄올을 400 mL 넣은 비이커에, 상기 용해한 액을 넣고, 실온에서 교반하면서 메탄올에 불용인 성분(수지 성분)을 석출시킨다. 15분간 교반한 후, 염산을 1 방울 넣고, 다시 실온에서 10분간 교반한다. 교반을 정지하고, 10분간 정지한 후, 유리 필터로 서서히 여과하여 메탄올 불용분을 분리하고, 150℃의 진공 건조기에서 2시간 감압하에 건조한 후, 데시케이터 내에서 25분간 방냉하여, 건조한 메탄올 불용분의 질량 N(g)을 측정한다. 메탄올 가용분을 다음 식에 의해 산출하였다.
- [0035] 메탄올 가용분(질량%) = $((P-N)/P) \times 100$
- [0036] 스티렌계 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 15만 내지 45만이고, 보다 바람직하게는 20만 내지 40만이다. 중량 평균 분자량(Mw)이 15만 미만이면, 도광판의 강도가 저하된다. 중량 평균 분자량(Mw)이 45만을 초과하면, 멜트매스플로우레이트가 저하되어, 성형 가공성이 악화되는 경우가 있다. 중량 평균 분자량(Mw)은, 중합 공정의 반응 온도, 체류 시간, 중합 개시제의 종류 및 첨가량, 연쇄 이동제의 종류 및 첨가량, 중합 시에 사용하는 용매의 종류 및 양 등으로 제어할 수 있다.
- [0037] 중량 평균 분자량(Mw), Z 평균 분자량(Mz), 및 수 평균 분자량(Mn)은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여, 다음 조건으로 측정하였다.
- [0038] GPC 기종: 쇼와 덴코사 제조 Shodex GPC-101
- [0039] 칼럼: 폴리머 라보라토리즈사 제조 PLgel 10 μ m MIXED-B
- [0040] 이동상: 테트라히드로푸란
- [0041] 시료 농도: 0.2 질량%
- [0042] 온도: 오븐 40℃, 주입구 35℃, 검출기 35℃
- [0043] 검출기: 시차 굴절계
- [0044] 본 발명에서의 분자량은 단분산 폴리스티렌의 용출 곡선으로부터 각 용출 시간에 있어서의 분자량을 산출하여, 폴리스티렌 환산의 분자량으로서 산출한 것이다.
- [0045] 스티렌계 수지의 비카트 연화 온도는, 100℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 103℃ 이상이다. 100℃ 미만이면, 도광판으로서 사용 시에 내열성이 불충분해져 열변형하는 경우가 있다.
- [0046] 비카트 연화 온도는, JIS K 7206에 준거하여, 승온 속도 50℃/hr, 시험 하중 50 N에서 측정을 행하였다.
- [0047] 스티렌계 중합체 중의 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매의 합계(총휘발분)은 500 μ g/g 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 350 μ g/g 이하이다. 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매의 합계가 500 μ g/g를 초과하면 도광판의 내열성이 불충분해지는 경우가 있다. 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매는, 메탄올 가용분의 일부인데 분자량이 작은 성분이고 내열성에 대한 영향이 크다.
- [0048] 또한, 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매는 휘발성이 높기 때문에, 예를 들면 압출 성형으로 도광판을 압출할 때, 다이스 출구에서 휘발하여 다이스에 응축되어, 찌꺼기의 원인이 되는 경우가 있다. 찌꺼기가 압출된 도광판에 부착되면 외관 불량이다. 또한, 사출 성형의 경우에도, 사출 성형시에 가스가 발생하여, 성형 불량의 원인이 되는 경우가 있다.
- [0049] 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매는, 수지 중에 잔존하는 단량체와 잔존하는 중합 용매의 양이고, 예를 들면, 스티렌, 에틸벤젠, 톨루엔 등을 들 수 있다. 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매의 양은, 탈휘 공정의 구성이나 탈휘 공정에서의 온도나 진공도 등의 조건으로 조절할 수 있다.
- [0050] 잔존 단량체 및 잔존 중합 용매의 양은, 스티렌계 수지 0.2 g를 정칭하고, 내부 표준 물질로서 p-디에틸벤젠을 포함하는 테트라히드로푸란 10 ml에 용해하고, 모세관 가스 크로마토그래프를 이용하여 이하의 조건으로 측정하였다.
- [0051] 모세관 가스 크로마토그래프: GC-4000(지엘 사이언스사 제조)
- [0052] 칼럼: 디에스 사이언스사 제조 InertCap WAX, 내경 0.25 mm, 길이 30 m, 막 두께 50 μ m

- [0053] 주입물 온도: 180℃
- [0054] 칼럼 온도: 60℃ 내지 170℃
- [0055] 검출기 온도: 210℃
- [0056] 스플리트비: 5/1
- [0057] 스티렌계 수지 중의 스티렌계 단량체의 이량체와 삼량체의 합계량은 5000 μg/g 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 4000 μg/g 이하이다. 스티렌계 단량체의 이량체와 삼량체의 합계량은 5000 μg/g을 초과하면, 메탄올 가용분이 증가하여, 도광판의 내열성이 불충분하게 된다.
- [0058] 스티렌계 단량체의 이량체와 삼량체는, 중합 과정에서 중합 반응 시에 부생성하는 것과, 탈휘 공정에서 열 분해에 의해 생성하는 것을 들 수 있다. 중합 과정에서 부생성하는 스티렌계 단량체의 이량체와 삼량체를 억제하는 방법으로서, 중합 초기에서 완전 혼합조형의 반응기를 사용하여, 반응기 내의 스티렌계 단량체의 농도를 낮게 하고, 중합 개시제를 이용하여, 낮은 온도에서 중합하는 방법을 들 수 있다. 탈휘 공정에서 생성되는 스티렌계 단량체의 이량체와 삼량체를 억제하는 방법으로서, 탈휘 공정에서의 수지 온도를 내려, 체류 시간을 짧게 하는 방법을 들 수 있다.
- [0059] 스티렌계 단량체의 이량체와 삼량체의 측정은, 스티렌계 수지 200 mg를 2 mL의 1,2-디클로로메탄에 용해하고, 메탄올을 2 mL 첨가하여 공중합체를 석출시키고, 정치시킨 후, 상청액에 대해서, 가스 크로마토그래피(HP-5890, 휴렛팩커드사 제조)를 이용하여 측정하였다. 또 상세한 조건을 이하에 기재한다.
- [0060] (가) 칼럼: DB-1(ht) 0.25 mm×30 m 막 두께 0.1μm
- [0061] (나) 주입물 온도: 250℃
- [0062] (다) 칼럼 온도: 100-300℃
- [0063] (라) 검출기 온도: 300℃
- [0064] (마) 스플리트비: 50/1
- [0065] (바) 내부 표준 물질: n-에이코산
- [0066] 스티렌계 수지를 제조할 때, 중합 공정에 공급하는 스티렌계 단량체 중의 4-t-부틸카테콜 농도가 10 μg/g 미만인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3 μg/g 미만이다. 4-t-부틸카테콜 농도가 10 μg/g 이상이 되면, 도광판의 황색미가 강해지는 경우가 있다. 시장에서 입수할 수 있는 스티렌계 단량체에는, 중합 금지제로서 10 내지 30 μg/g의 4-t-부틸카테콜이 포함된다. 스티렌계 단량체 중의 4-t-부틸카테콜 농도는, 흡착제로서 활성 알루미나를 사용함으로써 감소할 수 있다.
- [0067] 스티렌계 단량체 중의 4-t-부틸카테콜 농도의 측정은 다음 방법으로 행하였다. 분액 로트에 50 mL의 스티렌계 단량체를 넣고, 10 ml의 1 N 수산화 나트륨을 첨가하여 약 2분간 진탕하였다. 2층으로 정치 분리 후, 하층의 액을 추출하고, 분광 광도계를 이용하여 흡광도(파장486 nm)를 측정하고, 미리 작성해 둔 검량선으로부터 농도를 산출하였다.
- [0068] 스티렌계 수지의 굽힘 강도는 70 MPa 이상이 바람직하고, 90 MPa 이상이 보다 바람직하다. 70 MPa 미만이 되면, 도광판이 강도 부족으로 취성이 된다.
- [0069] 스티렌계 수지의 광학 특성으로서 전체 광선 투과율, 헤이즈(답가, 曇價)를, 도시바 기카이사 제조 사출 성형기 (IS130FII-3 A)의 실린더 온도 230℃, 금형 온도 40℃에서의 사출 성형 시험편(두께 2 mm, 치수 40 mm×40 mm)을 이용하고, JIS K-7105에 준거하여 측정을 행하였다.
- [0070] 투명성의 측면에서, 스티렌계 수지의 전체 광선 투과율은 90% 이상이 바람직하고, 스티렌계 수지의 헤이즈는 1.0% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5% 미만이다.
- [0071] 또한, 본 발명에서는 YI(황색도)를 색상의 판단 기준으로 하고, 측색 색차계(NDJ4000, 닛본 덴쇼꾸 고교사 제조)를 이용하여, 상기 샘플을 반사법으로 측정을 행하였다. YI가 0.7을 초과하면, 성형품의 황색미가 강하여 색상이 떨어지게 되어 바람직하지 않다. YI가 0.7 이하를 합격으로 하여 판정하였다. 스티렌계 수지의 YI는, 0.3 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 자외선 흡수제는, 자외선에 의한 열화나 착색을 억제하는 기능을 갖는 것으로서, 예를 들면, 벤조페논계, 벤조

트리아졸계, 트리아진계, 벤조에이트계, 살리실레이트계, 시아노아크릴레이트계, 옥살산 아닐리드계, 말론산 에스테르계, 포름아미딘계 등의 자외선 흡수제를 들 수 있다. 이들은, 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있고, 힌다드아민 등의 광안정제를 병용할 수도 있다.

- [0073] 스티렌계 수지의 도광관은, 사출 성형, 압출 성형, 압축 성형 등, 목적에 따른 성형 방법으로 성형할 수 있다. 스티렌계 수지의 도광관의 두께는, 0.1 내지 8.0 mm이 바람직하고, 0.2 내지 4.0 mm이 보다 바람직하다.
- [0074] 실시예
- [0075] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 참고예, 4-t-부틸카테콜(이하, TBC라고 한다.) 농도의 조정
- [0077] 시판되고 있는 스티렌에는 중합 금지제로서 10 내지 30 $\mu\text{g/g}$ 의 TBC가 포함된다. TBC 농도가 12 $\mu\text{g/g}$ 인 시판 중인 스티렌 100 중량부에 활성 알루미늄 1 질량부를 첨가, 혼합하여 TBC를 흡착하고, 여과지로 활성 알루미늄을 제거하여, TBC 농도가 검출 하한(1 $\mu\text{g/g}$) 미만의 스티렌을 얻었다. 중합 공정에 공급되는 스티렌 중의 TBC 농도는, 스티렌에 TBC를 첨가하여 조정하였다.
- [0078] (스티렌계 수지 PS-1 내지 PS-14의 제조 방법)
- [0079] 완전 혼합형 교반조인 제1 반응기와 제2 반응기 및 정적 혼합기가 부착된 플러그 플로우형 반응기인 제3 반응기를 직렬로 접속하여 중합 공정을 구성하였다. 각 반응기의 용량은, 제1 반응기를 39리터, 제2 반응기를 39리터, 제3 반응기를 16리터로 하였다. 표 1에 기재된 원료 조성으로, 원료 용액을 제조하였다.
- [0080] 상기 원료 용액을 제1 반응기에 대하여 표 1에 기재된 유량으로 연속적으로 공급하였다. 중합 개시제는, 제1 반응기의 입구에서 표 1에 기재된 첨가 농도(원료 스티렌에 대한 질량 기준의 농도)가 되도록 원료 용액에 첨가 혼합하였다. 표 1에 기재된 중합 개시제는 각각 다음과 같다. 또한, 화이트 오일은 엑손모빌사 제조 크리스탈 N352를 사용하여, 제3 반응기의 출구에 공급하였다.
- [0081] 중합 개시제-1: 2,2-비스(4,4-t-부틸페옥시시클로헥실)프로판(닛본 유시사 제조 퍼테트라 A를 사용하였다.)
- [0082] 중합 개시제-2: 1,1-비스(t-부틸페옥시)시클로헥산(닛본 유시사 제조 퍼헥사 C를 사용하였다.)
- [0083] 중합 개시제-3: t-아밀페옥시이소노나노에이트(아르케마 요시또미사 제조 루페록스 570을 사용하였다.)
- [0084] 연쇄 이동제-1: α -메틸스티렌 이량체(닛본 유시사 제조 노프마 MSD를 사용하였다.)
- [0085] 또한, 제3 반응기에서는, 흐름 방향을 따라 온도 경사를 주어, 중간 부분, 출구 부분에서 표 1의 온도가 되도록 조정하였다.
- [0086] 계속해서, 제3 반응기로부터 연속적으로 취출한 중합체를 포함하는 용액을 직렬로 2단으로 구성되는 예열기가 부착된 진공 탈휘조에 도입하고, 표 1에 기재된 수지 온도가 되도록 예열기의 온도를 조정하였다. 또한, 표 1에 기재된 압력으로 조정함으로써 미반응된 스티렌 및 에틸벤젠을 분리한 후, 다공 다이로부터 스트랜드형으로 압출하고, 콜드 컷트 방식으로, 스트랜드를 냉각 및 절단하여 펠릿화하였다. 또한, 얻어진 펠릿에 외부 윤활제로서, 에틸렌비스스테아릴아미드를 100 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 첨가하여 드라이 블렌드하였다.

표 2

제조 방법	실시예1		실시예2		실시예3		실시예4		실시예5		실시예6		실시예7		실시예8		실시예9		실시예10		실시예11		실시예12		실시예13		실시예14			
	PS-1	PS-1	PS-1	PS-1	PS-2	PS-2	PS-3	PS-4	PS-5	PS-6	PS-7	PS-8	PS-9	PS-10	PS-11	PS-12	PS-13	PS-14	PS-15	PS-16	PS-17	PS-18	PS-19	PS-20	PS-21	PS-22	PS-23	PS-24		
스티렌 중 4-부틸카테콜	ND	8	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
μE/E	6.2	6.1	6.4	5.9	3.4	1.6	1.2	1.9	1.2	1.3	7.0	1.2	3.7	21.0	8.0	9.4	5.4	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
σ/10분	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
에탄올 가용분	9	9	8	8	10	10	11	10	11	11	6	9	10	6	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
Mn	21	21	20	25	26	34	37	31	31	37	17	21	26	14	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
Mw	38	38	36	52	46	88	73	63	52	31	38	46	25	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	
Mz	2.4	2.4	2.4	3.1	2.6	3.4	3.4	3.1	3.4	3.4	2.8	2.3	2.6	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
Mw/Mn	1.8	1.8	1.8	2.1	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
간온 스티렌	190	200	190	180	189	250	380	150	360	180	90	200	220	150	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
간온 이틸렌	70	70	70	60	70	80	80	160	170	90	90	80	30	90	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
중회분분	260	270	260	240	250	340	480	310	750	250	260	260	240	240	250	280	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	
스티렌 이량체	210	200	200	180	220	160	240	90	240	490	390	320	510	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	
스티렌 이량체	3,520	3,490	3,500	3,270	3,350	3,510	3,240	1,340	3,240	8,890	8,190	8,120	8,280	3,610	3,550	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	3,530	
μE/E	3,730	3,690	3,700	3,390	3,780	3,670	3,480	1,430	3,480	9,380	8,560	8,440	9,290	3,820	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	3,760	
MPa	90	89	90	92	93	99	101	97	101	74	91	94	60	84	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	
내열 특성	103	103	103	103	103	103	103	104	102	101	102	102	100	99	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	
도광판	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	
평화 특성	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
색상 Y1값	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	

※ND: 검출 한계 미만(4-부틸카테콜 검출 한계 1μg/g)

[0092]

[0093] 실시예에서는, 내열성이 우수하고, 성형 시의 황변이 적은, 스티렌계 단량체를 원료로 한 스티렌계 수지로 이루어지는 도광판이 얻어진다.

[0094] <산업상 이용가능성>

[0095] 본 발명의 도광판은, 텔레비전, 데스크탑형 퍼스널 컴퓨터, 노트형 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화기, 카 내비게이션 등의 폭 넓은 용도로 바람직하게 사용할 수 있다.

[0096] 또한, 2010년 6월 24일에 출원된 일본 특허 출원2010-143339호의 명세서, 특허 청구 범위, 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서, 도입하는 것이다.