



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월11일

(11) 등록번호 10-2087770

(24) 등록일자 2020년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 25/08 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C08K 5/49* (2006.01)
C08K 5/527 (2006.01) *F21V 8/00* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08L 25/08 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7019425(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년12월19일
심사청구일자 2019년07월04일
(85) 번역문제출일자 2019년07월04일
(65) 공개번호 10-2019-0085556
(43) 공개일자 2019년07월18일
(62) 원출원 특허 10-2014-7019808
원출원일자(국제) 2012년12월19일
심사청구일자 2017년11월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/082940
(87) 국제공개번호 WO 2013/094641
국제공개일자 2013년06월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-279014 2011년12월20일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080055818 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도요 스티렌 가부시카가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시신바시 2-7-4
(72) 발명자
니시노 코헤이
일본 2908588 치바켄 이치하라시 고이미나미카이
간 6 도요 스티렌 가부시카가이샤 내
후지마츠 히데타카
일본 2908588 치바켄 이치하라시 고이미나미카이
간 6 도요 스티렌 가부시카가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인유인

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 광학용 스티렌계 수지조성물

(57) 요약

본 발명은 스티렌계 수지의 결점인 온도나 습도, 온수침지 등의 환경변화에 의해 성형품이 백탁되는 문제(백화 현상)를 억제할 수 있는 투명한 스티렌계 수지조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명에 의하면, 중량 평균 분자량이 15만~70만인 스티렌계 수지와 친수성 첨가제를 함유하는 스티렌계 수지조성물로서, 상기 친수성 첨가제는 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 3~150인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제와, 평균 분자량이 200~10000인 폴리에틸렌글리콜로부터 선택되는 적어도 1종이고, HLB값이 5~20이고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.4~2.0질량%인 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/13 (2013.01)
C08K 5/49 (2013.01)
C08K 5/527 (2013.01)
C08L 25/14 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
G02B 6/0065 (2013.01)

(72) 발명자

츠카다 마사시

일본 2908588 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간
 6 도요 스티렌 가부시카이사 내

사토 마코토

일본 2908588 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간
 6 도요 스티렌 가부시카이사 내

(30) 우선권주장

JP-P-2011-279019	2011년12월20일	일본(JP)
JP-P-2011-279020	2011년12월20일	일본(JP)
JP-P-2011-279021	2011년12월20일	일본(JP)
JP-P-2012-033401	2012년02월17일	일본(JP)
JP-P-2012-157742	2012년07월13일	일본(JP)
JP-P-2012-157750	2012년07월13일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

중량 평균 분자량이 15만~70만인 스티렌계 수지((메타)아크릴산 단량체 단위를 포함하는 것을 제외)와 친수성 첨가제를 함유하는 스티렌계 수지조성물로서, 상기 친수성 첨가제는 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 3~150인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제와, 피리딘 무수 프탈산법으로 측정된 수산기의 농도(JIS K1557에 준거)로부터 계산되는 수평균 분자량이 200~10000인 폴리에틸렌글리콜로부터 선택되는 적어도 1종이고, HLB값이 5~20이며, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.4~2.0질량%인 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 친수성 첨가제는 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 10~60인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제이고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~1.4질량%인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 친수성 첨가제는 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 13~35인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제이고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~0.9질량%인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 친수성 첨가제는 HLB값이 10~18인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 5

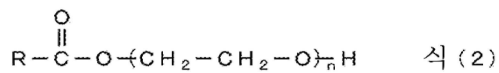
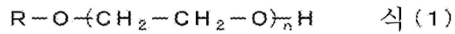
제1항에 있어서,

상기 폴리옥시에틸렌형 계면활성제가 폴리옥시에틸렌형 비이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

폴리옥시에틸렌형 비이온성 계면활성제가 하기 일반식 (1)로 나타내는 폴리옥시에틸렌형 폴리옥시에틸렌알킬에테르 및 하기 일반식 (2)로 나타내는 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르의 군에서 선택되는 1종류 이상인 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물.



(식 중, R은 탄소수 8~20의 알킬기를 나타낸다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 골격을 복수개 가지는 최고로 6가인 다가 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 골격을 복수개 가지는 최고로 6가인 다가 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르여도 좋다. n은 정수로서 에틸렌옥사이드 단위의 부가 몰수를 나타낸다.)

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 친수성 첨가제는 피리딘 무수 프탈산법으로 측정된 수산기의 농도(JIS K1557에 준거)로부터 계산되는 수평균 분자량 200~10000인 폴리에틸렌글리콜이고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~1.4 질량%인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 친수성 첨가제는 피리딘 무수 프탈산법으로 측정된 수산기의 농도(JIS K1557에 준거)로부터 계산되는 수평균 분자량 200~1800의 폴리에틸렌글리콜인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 친수성 첨가제는, 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~0.9질량%인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와 (메타)아크릴산을 공중합하여 얻은 스티렌-(메타)아크릴산 공중합 수지로서, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위의 함유량이 40.0~99.9질량%, (메타)아크릴산 단위의 함유량이 0.1~60.0질량%이며, 다만, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위와 (메타)아크릴산 단위의 함유량의 합계가 100질량%인 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체를 중합하여 얻어질 수 있는 수지인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와, 시안화 비닐 모노머, (메타)아크릴산에스테르계 모노머, α , β -에틸렌 불포화 카르복시산류, 이미드계 모노머류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체를 공중합하여 얻어지는 수지인, 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 수지조성물은 인계 산화 방지제 및/또는 힌더드 페놀계 산화 방지제를 포함하는 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 광학용 스티렌계 수지조성물로 이루어지는 성형품.

청구항 16

제15항에 기재된 성형품으로 이루어지는 도광판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환경변화에 의한 백화 현상이 억제된 투명한 스티렌계 수지조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스티렌계 수지는 투명성, 강성, 저흡수성, 치수안정성 등의 특성이 뛰어나고, 성형가공성이 뛰어나기 때문에, 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형 등의 각종 성형방법에 의해, 전기제품이나 각종 공업재료, 식품 포장 용기, 접합 등으로서 널리 채용되고 있다. 또한, 투명성을 살린 용도로서, 도광판 등의 광학부재에도 이용되고 있다.

[0003] 액정 모니터의 백라이트(backlight)에는 광원을 표시장치의 정면에 배치한 직하형(直下型) 백라이트와 측면에 배치한 에지 라이트형 백라이트가 있다. 도광판은 에지 라이트형 백라이트에 조립되고, 측면에서의 빛을 액정 패널에 인도하는 역할을 하고, 텔레비전, 데스크톱형 개인용 컴퓨터 모니터, 노트북 개인용 컴퓨터, 휴대폰, 카 네비게이션(car navigation) 등 넓은 용도로 사용된다. 도광판에는 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)로 대표되는 아크릴수지가 사용되고 있지만, 흡수성이 높기 때문에, 성형품에 휘어짐이 발생하거나 치수에 변화가 발생하는 경우가 있다.

[0004] 그 때문에, 이들 특성을 개선한 스티렌과 (메타)아크릴산 메틸의 공중합체인 MS수지를 이용하는 것이 제안되고 있다. MS수지의 흡수성이나 형성시의 변색 저감 등의 개량 기술로서는 특허문헌 1이 제안되어 있다.

[0005] 그러나, 특허문헌 1에서는, 스티렌-(메타)아크릴산 에스테르계 공중합체 수지의 중량 평균 분자량(Mw) 6~17만, 잔존 모노머량 3000ppm 이하, 또 올리고머량이 2% 이하인 도광판이 개시되고 있지만, 흡수성이 높고 치수 안정성이 스티렌계 단량체를 원료로 하는 스티렌계 수지보다도 나쁜 경향이 있었다.

[0006] 한편, 스티렌계 단량체를 원료로 하는 스티렌계 수지는 흡수성이 낮지만, 스티렌계 수지에는 온도나 습도, 온수 침지(溫水浸漬)(비특허문헌 1) 등의 환경변화에 의해 성형품이 백탁(白濁)되는 문제(백화 현상)가 있고, 용도에

따라서 장점은 투명성이 손상될 수 있다. 구체적으로는, 고온 고습 환경하에서 실온환경으로의 환경변화나 실온환경하에서 저온환경으로의 환경변화에 성형품이 노출되었을 경우, 스티렌계 수지 중에 균일하게 존재하고 있던 수분이 불안정하게 되어 상분리(相分離)되고 원반 형상의 결함이 생성되어, 그 결과, 성형품의 내부가 백탁되는 현상이다. 또한, 온수에 스티렌계 수지의 성형품을 일정한 시간 이상 침지시킨 후, 성형품을 꺼내면 백화될 수 있지만, 이것도 동일한 기구에 의한 현상이다.

[0007] 성형품이 백탁되면, 도광판과 같이 광로 길이가 길 경우, 빛 산란에 의해 투과율이 크게 저하되고, 디스플레이의 휘도가 저하되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) [특허문헌 0001] 일본공개특허 2003-075648호 공보

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 0001] 섬유학회지, 34권, 6호, 245~253페이지, 1978년

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 환경변화에 의한 백화 현상을 억제한 투명한 스티렌계 수지조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 의하면, 중량 평균 분자량이 15만~70만인 스티렌계 수지와 친수성 첨가제를 함유하는 스티렌계 수지 조성물로서, 상기 친수성 첨가제는 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 3~150인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제와, 평균 분자량이 200~10000인 폴리에틸렌 글리콜에서 선택되는 적어도 1종이고, HLB값이 5~20이고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.4~2.0질량%인 것을 특징으로 하는 광학용 스티렌계 수지조성물이 제공된다.

[0012] 본 발명자들은, 환경변화에 의한 백화 현상을 억제하기 위하여 예의 검토를 하여, 우선 친수성 첨가제의 첨가가 백화 현상의 억제에 유효하다는 것을 알았다. 그러나, 더 검토를 진행한 결과, 단지 친수성 첨가제를 첨가하는 것만으로는 잘 되지 않을 경우가 있다는 것을 알았다. 그리하여, 더 검토를 진행하여, (1) 친수성 첨가제가 특정 구성을 가지고 있고, (2) 그 HLB값은 특정된 범위 내의 값이고, 또한 (3) 그 함유량이 특정된 범위의 양일 경우에, 스티렌계 수지조성물의 내열성이 유지됨과 동시에 백화 현상의 억제 효과가 매우 높아지고, 또한, 스티렌계 수지의 투명성에 손상을 주지 않는다는 것도 알았다. 이러한 효과를 얻을 수 있는 작용효과는 전혀 밝혀지지 않았지만, 상기 3개 조건이 일치될 경우에만 효과적으로 발휘되는 것으로부터, 이들 3개 조건에 의한 상승(相乘) 효과에 의한 것이라고 생각된다.

[0013] 이하, 본 발명의 각종 실시 형태를 예시한다.

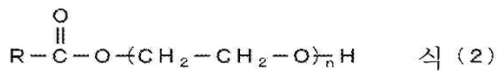
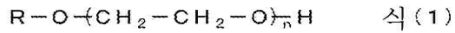
[0014] 바람직하게는, 상기 친수성 첨가제는 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 10~60인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~1.4질량%이다.

[0015] 바람직하게는, 상기 친수성 첨가제는 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 13~35인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~0.9질량%이다.

[0016] 바람직하게는, 상기 친수성 첨가제는 HLB값이 10~18이다.

[0017] 바람직하게는, 상기 폴리옥시에틸렌형 계면활성제가 폴리옥시에틸렌형 비이온성 계면활성제다.

[0018] 바람직하게는, 폴리옥시에틸렌형 비이온성 계면활성제가 하기 일반식 (1)에 나타내는 폴리옥시에틸렌알킬에테르 및/또는 하기 일반식 (2)에 나타내는 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르의 군에서 선택되는 1종류 이상이다.



[0019]

[0020]

(식 중, R은 탄소수 8~20의 알킬기를 나타낸다. 또한, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 골격을 복수개 가지는 최고로 6가인 다가 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 골격을 복수개 가지는 최고로 6가인 다가 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르여도 좋다. n은 정수로서 에틸렌옥사이드 단위의 부가 물수를 나타낸다.)

[0021]

바람직하게는, 상기 친수성 첨가제는 평균 분자량이 200~10000인 폴리에틸렌 글리콜이고, 또한 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~1.4질량%이다.

[0022]

바람직하게는, 상기 친수성 첨가제는 평균 분자량이 200~1800인 폴리에틸렌 글리콜이다.

[0023]

바람직하게는, 상기 친수성 첨가제는 상기 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.6~0.9질량%이다.

[0024]

또한, 상기 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와 (메타)아크릴산을 공중합하여 얻어지는 스티렌-(메타)아크릴산 공중합 수지로서, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위의 함유량이 90.0~99.9질량%, (메타)아크릴산 단위의 함유량이 0.1~10.0질량%이다. 다만, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위와 (메타)아크릴산 단위의 함유량의 합계를 100질량%로 한다.

[0025]

또한, 상기 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와 (메타)아크릴산 에스테르를 공중합하여 얻어지는 스티렌-(메타)아크릴산 에스테르 공중합 수지로서, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위의 함유량이 40.0~99.0질량%, (메타)아크릴산 에스테르 단위의 함유량이 1.0~60.0질량%이다. 다만, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위와 (메타)아크릴산 에스테르 단위의 함유량의 합계를 100질량%로 한다.

[0026]

또한, 6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d, f][1, 3, 2]디옥사포스페핀을 포함한다.

[0027]

또한, 인계 산화 방지제 및/또는 힌더드 페놀계 산화 방지제를 포함한다.

[0028]

또한, 상기 광학용 스티렌계 수지조성물로 이루어지는 성형품이다.

[0029]

또한, 상기 성형품으로 이루어지는 도광판이다.

발명의 효과

[0030]

본 발명의 스티렌계 수지조성물은, PMMA나 MS수지에 비하여, 흡수성이 낮고 저렴하며, 스티렌계 수지의 결점인 환경변화에 의한 백화 현상이 발생되지 않고, 무색 투명성이 뛰어난 것으로부터, 스티렌계 수지 본래의 투명성을 살린 용도에 효과적으로 이용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0032]

<<스티렌계 수지>>

[0033]

본 발명의 스티렌계 수지는, 스티렌계 단량체를 중합하여 얻을 수 있다. 스티렌계 단량체란, 방향족 비닐계 모노머인, 스티렌, α-메틸 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 등의 단독 또는 2종 이상의 혼합물이고, 바람직하게는 스티렌이다. 또한, 본 발명의 특징을 손상시키지 않는 범위에서 스티렌계 단량체와 공중합하여도 좋고, 아크릴산, 메타크릴산 등의 아크릴산 모노머, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 모노머, 아크릴산 부틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 메틸, 메타크릴산 메틸 등의 아크릴계 모노머나 무수 말레산, 푸말산 등의 α, β-에틸렌 불포화 카르복시산류, 페닐 말레이미드, 시클로헥실말레이미드 등의 이미드계 모노머류를 들 수 있다.

[0034]

스티렌계 수지조성물은 스티렌계 수지와, 각종 첨가제로 구성되는 것이 바람직하고, 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 스티렌계 수지의 비율은, 예를 들면 90~99.6질량%이고, 95~99.6 질량%가 바람직하다. 스티렌계 수지의 비율은, 구체적으로는 예를 들면, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.6 질량%이고, 여기에서 예시된 수치의 어느 2개 사이의 범위 내여도 좋다.

- [0035] 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와 (메타)아크릴산을 공중합하여 얻어지는 스티렌-(메타)아크릴산 공중합 수지일 경우, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위의 함유량이 90.0~99.9질량%, (메타)아크릴산 단위의 함유량이 0.1~10.0질량%인 것이 바람직하다. 다만, 스티렌계 단량체 단위와 (메타)아크릴산 단위의 함유량의 합계를 100질량%로 한다. (메타)아크릴산이란, 아크릴산, 메타크릴산 등이고, 메타크릴산이 바람직하다.
- [0036] 스티렌계 수지 중의 (메타)아크릴산 단위 함유량의 측정은 실온에서 실시한다. 스티렌계 수지 0.5g을 칭량하고, 톨루엔/에탄올=8/2(체적비)의 혼합 용액에 용해한 후, 수산화 칼륨 0.1mol/L에탄올 용액으로 중화 적정하고, 종점을 검출하고, 수산화 칼륨 에탄올 용액의 사용량으로, (메타)아크릴산 단위의 질량 기준의 함유량을 산출한다. 한편, 전위차 자동적정장치를 사용할 수 있고, 교토전자공업 가부시키키가이샤(京都電子工業株式會社) 제 AT-510에 의해 측정할 수 있다. 스티렌계 수지 중의 (메타)아크릴산 단위의 함유량은, 스티렌계 수지의 중합시에 있어서의 원료의 스티렌계 단량체와 (메타)아크릴산 단량체의 조성비에 의해 조정할 수 있지만, 상용(相溶)하는 범위에서 (메타)아크릴산 단위를 함유하는 스티렌계 수지와 (메타)아크릴산 단위를 함유하지 않는 스티렌계 수지를 배합하여 조정할 수도 있다.
- [0037] 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와 (메타)아크릴산 에스테르를 공중합하여 얻어지는 스티렌-(메타)아크릴산 에스테르 공중합 수지일 경우, 스티렌계 수지의 스티렌계 단량체 단위의 함유량이 40.0~99.0질량%, (메타)아크릴산 에스테르 단위의 함유량이 1.0~60.0질량%인 것이 바람직하다. 다만, 스티렌계 단량체 단위와 (메타)아크릴산 에스테르 단위의 함유량의 합계를 100질량%로 한다. (메타)아크릴산 에스테르란, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸 등의 메타크릴산 에스테르, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸 등의 아크릴산 에스테르 등이다.
- [0038] 스티렌계 수지 중의 (메타)아크릴산 에스테르 단위의 함유량은 열분해 가스 크로마토그래피(gas chromatography)로 이하의 조건에서 측정할 수 있다.
- [0039] 열분해로: PYR-2A(가부시키키가이샤 시마즈제작소(島津製作所)제)
- [0040] 열분해로 온도 설정: 525℃
- [0041] 가스 크로마토그래프(chromatograph): GC-14A(가부시키키가이샤 시마즈제작소(島津製作所)제)
- [0042] 칼럼: 유리제 3mm 직경×3m
- [0043] 충전제: FFAP Chromsorb WAW 10%
- [0044] 인젝션, 디텍터(detector) 온도: 250℃
- [0045] 칼럼 온도: 120℃
- [0046] 캐리어 가스: 질소
- [0047] 스티렌계 수지의 중합 방법으로서, 괴상(塊狀) 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등 공지된 스티렌 중합 방법을 들 수 있다. 품질면이나 생산성 면에서는, 괴상 중합법, 용액 중합법이 바람직하고, 연속 중합하는 것이 바람직하다. 용매로서 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠 및 크실렌 등의 알킬 벤젠류나 아세톤이나 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 헥산이나 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 스티렌계 수지의 중합시에, 필요에 따라 중합 개시제, 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 중합 개시제로서는, 라디칼 중합 개시제가 바람직하고, 공지된 관용의 예를 들면, 1, 1-디(t-부틸퍼옥시) 시클로헥산, 2, 2-디(t-부틸퍼옥시) 부탄, 2, 2-디(4, 4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실) 프로판, 1, 1-디(t-아밀 퍼옥시) 시클로헥산 등의 퍼옥시케탈류, 쿠멘히드로 퍼옥사이드, t-부틸히드로 퍼옥사이드 등의 히드로 퍼옥사이드류, t-부틸퍼옥시 아세테이트, t-아밀퍼옥시 이소노나노에이트 등의 알킬 퍼옥사이드류, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 디-t-헥실 퍼옥사이드 등의 디알킬 퍼옥사이드류, t-부틸퍼옥시 아세테이트, t-부틸퍼옥시 벤조에이트, t-부틸퍼옥시 이소프로필 모노카보네이트 등의 퍼옥시 에스테르류, t-부틸퍼옥시 이소프로필 카보네이트, 폴리에테르 테트라키스(t-부틸퍼옥시카보네이트) 등의 퍼옥시 카보네이트류, N, N'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), N, N'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), N, N'-아조비스(2, 4-디메틸발레로니트릴), N, N'-아조비스[2-(히드록시 메틸)프로피오니트릴] 등을 들 수 있고, 이것들의 1종 혹은 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 지방족 멜캅탄, 방향족 멜캅탄, 펜타페닐에탄, α-메틸 스티렌 다이머 및 테르피놀렌 등을 들 수 있다.
- [0049] 연속중합일 경우, 먼저 중합공정에서 공지된 완전 혼합조형(混合槽型) 교반조나 탑형 반응기 등을 이용하고, 목표 분자량, 분자량 분포, 반응 전하율이 되도록, 중합 온도 조정 등에 의해 중합 반응이 제어된다. 중합공정을

거친 중합체를 포함하는 중합 용액은 탈휘(脫揮)공정으로 이송되고, 미반응 단량체 및 중합 용매가 제거된다. 탈휘공정은 가열기가 부착된 진공 탈휘조나 벤트가 부착된 탈휘압출기 등으로 구성된다. 탈휘공정을 거친 용융 상태의 중합체는 조립(造粒)공정으로 이송된다. 조립공정에서는, 다공 다이로부터 스트랜드 형상으로 용융 수지를 압출하고, 콜드 컷 방식이나 공중 핫 컷 방식, 수중 핫 컷 방식으로 펠렛 형상으로 가공된다.

- [0050] 본 발명의 스티렌계 수지의 중량 평균 분자량은 15만~70만이고, 18만~50만인 것이 바람직하다. 15만 미만일 경우에는 성형품의 강도가 불충분하고, 70만을 초과하면 성형성이 현저하게 저해된다. 스티렌계 수지의 중량 평균 분자량은 중합공정의 반응 온도, 체류 시간, 중합 개시제의 종류 및 첨가량, 연쇄 이동제의 종류 및 첨가량, 중합시에 사용되는 용매의 종류 및 양 등에 의해 제어될 수 있다.
- [0051] 중량 평균 분자량(Mw) 및 Z평균 분자량(Mz), 수평균 분자량(Mn)은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 이용하여, 다음 조건으로 측정하였다.
- [0052] GPC기종: 쇼와덴코 가부시기가이샤제 Shodex GPC-101
- [0053] 칼럼: 폴리머 래버러토리즈사(Polymer Laboratories Ltd.)제 PLgel 10 μ mMIXED-B
- [0054] 이동상(移動相): 테트라히드로푸란
- [0055] 시료 농도: 0.2질량%
- [0056] 온도: 오븐 40℃, 주입구 35℃, 검출기 35℃
- [0057] 검출기: 시차굴절계
- [0058] 본 발명의 분자량은 단분산 폴리스티렌의 용출곡선으로부터 각 용출시간에 있어서의 분자량을 산출하고, 폴리스티렌 환산 분자량으로 산출한 것이다.
- [0059] <<친수성 첨가제>>
- [0060] 친수성 첨가제란, 물과 상호작용(수소결합)이 가능한 친수기를 가진 화합물이다. 친수기는 폴리에테르쇄가 바람직하다. 폴리에테르쇄는 에테르 결합이 연속된 골격구조이고, 예를 들면, 에틸렌옥사이드(이하 'EO'로 기재한 것이 있다), 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 등의 알킬렌 옥사이드의 부가반응에 의해 합성되는 폴리옥시 에틸렌쇄, 폴리옥시프로필렌쇄, 폴리옥시부틸렌쇄나 글리세린의 탈수 축합 등에 의해 합성되는 폴리글리세롤쇄를 들 수 있지만, 폴리옥시에틸렌쇄가 바람직하다. 폴리에테르쇄는 1분자 중에 1조뿐만 아니라, 복수조를 가지고 있어도 좋다.
- [0061] 이러한 각종 친수성 첨가제 중, 본 발명에서는, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수가 3~150인 폴리옥시에틸렌형 계면활성제와, 평균 분자량이 200~10000인 폴리에틸렌 글리콜에서 선택되는 적어도 1종을 첨가한다. 백화 현상의 억제 효과를 높이기 위해서는, 이러한 특정 구성의 친수성 첨가제를 이용하는 것이 필수적이라는 것이 실험적으로 발견되었기 때문이다.
- [0062] 또한, 친수성 첨가제의 HLB값은 5~20이다. 백화 현상의 억제 효과를 높이기 위해서는, 이러한 특정 HLB값을 가지는 친수성 첨가제를 이용하는 것이 필수적이라는 것이 실험적으로 발견되었기 때문이다. HLB값은 바람직하게는 8~20이고, 보다 바람직하게는 10~20이고, 보다 더 바람직하게는 10~18이다. HLB(Hydrophilic-lipophilic balance)값은 첨가제의 친수성을 나타내는 값이고, HLB값이 8~10에서는 수중에 안정적으로 분산되고, 10을 초과하면 투명감이 있는 분산 상태에서부터 투명하게 완전히 용해되는 상태로 된다. 폴리에테르쇄를 가지는 비이온성 계면활성제에서는, $HLB값 = (친수기\ 부분의\ 분자량) / (첨가제의\ 분자량) \times 20$ 으로 계산되어, 친수기를 포함하지 않는 파라핀과 같은 것은 $HLB값 = 0$ 이고, 친수기뿐인 폴리에틸렌 글리콜에서는 $HLB값 = 20$ 이고, 비이온성 계면활성제에서는 HLB값이 0~20의 사이에 존재한다.
- [0063] 친수성 첨가제는 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.4~2.0질량%로 되게 첨가한다. 스티렌계 수지조성물의 내열성을 유지하면서 백화 현상을 억제하는 효과를 높이기 위해서는, 이러한 함유량이 되게 첨가하는 것이 필수적이라는 것이 실험적으로 발견되었기 때문이다. 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 친수성 첨가제의 함유량은 바람직하게는, 0.7~1.6질량% 또는 0.6~1.4질량%이고, 더 바람직하게는 0.6~0.9질량%이다.
- [0064] 친수성 첨가제의 온도 200℃, 질소분위기하에서의 가열 감량(加熱減量)은 10질량% 이하인 것이 바람직하다. 온도 200℃, 질소분위기하에서의 가열 감량은, 열중량분석(TGA)으로 구할 수 있고, 질소분위기하에서 실온 상태에서부터 10℃/분의 승온속도로 가열하여, 온도 200℃에서의 중량 감소량으로부터 구할 수 있다. 온도 200℃, 질소분

위기하에서의 가열 감량이 10질량%를 초과하는 첨가제는 휘발성이 높고, 스티렌계 수지의 성형가공시에 가스가 발생하여 금형이나 물이 더러워질 수 있다.

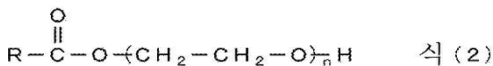
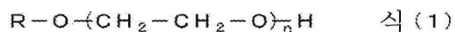
[0065] 친수성 첨가제의 첨가 방법으로서, 스티렌계 수지의 중합공정, 탈휘공정, 조립(造粒)공정에서 첨가 혼합하는 방법이나 성형가공시의 압출기 등으로 첨가 혼합하는 방법, 친수성 첨가제를 고농도로 조정된 수지조성물을 무첨가의 스티렌계 수지에 의해 목적의 함유량으로 희석 혼합하는 방법 등을 들 수 있고, 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0066] 예를 들면, 친수성 첨가제를 0.5~50.0질량% 함유하는 스티렌계 수지조성물과 무첨가의 스티렌계 수지를 압출기나 사출 성형기를 이용하여 혼합하고, 목적의 농도의 스티렌계 수지조성물이나, 성형품, 도광판을 얻는 방법을 들 수 있다.

[0067] <폴리옥시에틸렌형 계면활성제>

[0068] 폴리옥시에틸렌형 계면활성제로서는, 폴리옥시에틸렌형 비이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌형 음이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌형 양이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌형 양성(兩性) 계면활성제 등을 들 수 있고, 폴리옥시에틸렌형 비이온성 계면활성제가 바람직하다.

[0069] 폴리옥시에틸렌형 비이온성 계면활성제는, 하기 일반식 (1)에 나타내는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르나 하기 일반식 (2)에 나타내는 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 지방산 에스테르를 들 수 있지만 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 및 /또는 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르의 군에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다. 또한, 1분자 중에 복수개의 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 골격을 가지는 다가 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르나 1분자 중에 복수개의 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 골격을 가지는 다가 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르를 이용해도 본 발명의 목적을 달성할 수 있다. 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르나 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르의 가수(價數)는 1분자 중에 존재하는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 골격이나 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 골격의 수를 말한다.



[0070]

[0071] (식 중, R은 탄소수 8~20의 알킬기를 나타낸다. 또한, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 골격을 복수개 가지는 6가까지의 다가 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 골격을 복수개 가지는 6가까지의 다가 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르여도 좋다. n은 정수이고 에틸렌옥사이드 단위의 부가 몰수를 나타낸다.)

[0072] 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르는 알코올에 에틸렌옥사이드를 부가시켜 만들어지고, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르는 지방산에 에틸렌옥사이드를 부가시키든가 또는 지방산과 폴리에틸렌글리콜을 직접 에스테르화시켜 만들어지고, 에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수는 3~150이다. 백화 현상의 억제 효과를 높이기 위해서는, 평균 부가 몰수가 이러한 특정된 범위 내인 것이 필수임이 실험적으로 발견되었기 때문이다. 평균 부가 몰수는 바람직하게는 7~100이고, 더 바람직하게는 10~60이고, 더욱 더 바람직하게는 10~50이고, 한층 더 바람직하게는 13~35이다.

[0073] 본 발명의 폴리옥시에틸렌형 계면활성제로서는, 구체적으로는 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸 도에실에테르, 폴리옥시에틸렌 미리스티에테르, 폴리옥시에틸렌 2-에틸헥실 에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 테트라 올레산 폴리옥시에틸렌 소르비톨 등의 폴리옥시에틸렌 소르비톨 지방산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 모노라우레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노올레이트 등의 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 폴리옥시에틸렌 모노메틸에테르, 폴리옥시에틸렌 디메틸에테르, 폴리옥시에틸렌 글리세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 테트라올레산, 폴리옥시에틸렌 트리이소스테아린산, 폴리옥시에틸렌 코코넛 지방산 글리세릴 등을 들 수 있다.

[0074] <폴리에틸렌글리콜>

[0075] 본 발명에서 채용되는 폴리에틸렌글리콜의 평균 분자량은 200~10000이다. 200~4000인 것이 바람직하고, 200~1800인 것이 보다 바람직하고, 300~1000인 것이 보다 바람직하다. 폴리에틸렌글리콜의 평균 분자량이 200

미만일 경우에는 성형가공시에 가스가 발생되고, 금형이나 물을 더럽히기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 10000을 넘으면 백화 현상을 방지하는 효과가 저하되는 경향이 존재하는 외에, 스티렌계 수지와와의 상용성(相溶性)이 저하되고, 스티렌계 수지조성물이나 그 성형품이 백탁될 경우가 있다. 평균 분자량은 피리딘 무수 프탈산 법으로 측정된 수산기의 농도(JIS K1557에 준거)로부터 계산된 것이다.

[0076] <<첨가제 · 산화방지제>>

[0077] 본 발명의 스티렌계 수지조성물에는, 본 발명의 무색 투명성을 손상하지 않는 범위에서 미네랄오일을 함유해도 좋다. 또한, 스테아린산, 에틸렌 비스스테아린산 아마이드 등의 내부 윤활제나 힌더드 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 유황계 산화 방지제, 락톤계 산화 방지제, 힌더드 아민계 안정제, 자외선 흡수제, 대전(帶電) 방지제 등의 첨가제가 포함되어도 좋다. 또한, 외부 윤활제로서는 에틸렌 비스스테아린산 아마이드가 호적하고, 함유량으로는 수지조성물 중에 30~200ppm인 것이 바람직하다.

[0078] 본 발명의 스티렌계 수지조성물은 스티렌계 수지의 특징인 투과율이나 색상, 투명성 등의 광학특성의 악화가 작기 때문에, 투명성을 살린 분야, 예를 들면 광학용 재료로서 광학 용도에 호적하게 이용될 수 있다. 광학 용도로서는, 렌즈, 도광판, 필름, 광섬유, 광도파로(光導波路) 등을 들 수 있다.

[0079] 본 발명의 스티렌계 수지조성물에, (c) 6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d, f][1, 3, 2]디옥사포스페핀 (이하, 「화합물 X」라 칭함), (d) 인계 산화 방지제, (e) 힌더드 페놀계 산화 방지제 중의 적어도 하나를 가하는 것으로, 장기적인 열안정성을 부여할 수 있다. 광학 용도와 같이 장기간 사용되는 분야에 있어서, 장기적인 열안정성은 중요한 특성의 하나이다. 장기적인 열안정성은 장기간의 사용에 있어서 열에 의한 색상 및 투과율의 변화를 나타내고, 열안정성이 뛰어난 것은 색상 및 투과율의 변화가 작다. 장기적인 열안정성은 가속 시험으로서, 수지가 변형되지 않는 정도의 고온도 조건(60~90℃)에서 성형품을 보관하고, 색상 및 투과율의 경시적 변화에 의해 평가할 수 있다.

[0080] 화합물 X는 동일 분자 내에 힌더드 페놀계 산화 방지제의 골격과 인계 산화 방지제의 골격을 가진 가공 안정제이다.

[0081] 화합물 X는 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 함유량이 0.02~0.40질량%가 바람직하고, 0.05~0.20질량%가 더 바람직하다. 화합물 X의 함유량이 0.02질량% 미만일 경우에는 장기적인 열안정성이 좋지 않고, 초기의 색상 및 투과율도 좋지 않다. 또한, 0.40질량%를 초과하여도 장기적인 열안정성이 악화된다. 장기적인 열안정성은 장기간의 사용에 있어서의 열에 의한 색상 및 투과율의 변화를 나타내고, 열안정성이 뛰어난 것은 색상 및 투과율의 변화가 작다. 장기적인 열안정성은 가속 시험으로서, 수지가 변형되지 않는 정도의 고온조건(60~90℃)에 성형품을 보관하고, 색상 및 투과율의 경시 변화에 의해 평가할 수 있다. 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 화합물 X의 함유량은, 구체적으로 예를 들면, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40질량%이고, 여기에서 예시된 수치의 어느 2개 사이의 범위 내여도 좋다.

[0082] 본 발명의 스티렌계 수지조성물에 화합물 X를 첨가하는 것으로 장기적인 열안정성을 부여할 수 있는 외에, 인계 산화 방지제 및/또는 힌더드 페놀계 산화 방지제를 가하여도 장기적인 열안정성을 부여할 수 있다.

[0083] 인계 산화 방지제는 스티렌계 수지조성물 100질량% 중 0.02~0.50질량% 함유되는 것이 바람직하고, 0.05~0.40질량% 함유되는 것이 보다 바람직하고, 0.05~0.30질량% 함유되는 것이 더 바람직하다. 0.02질량% 미만일 경우에는 장기적인 열안정성이 좋지 않고, 초기의 색상 및 투과율도 좋지 않다. 0.50질량%를 초과하여도 장기적인 열안정성이 악화된다. 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 인계 산화 방지제의 함유량은, 구체적으로는 예를 들면, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50질량%이고, 여기에서 예시된 수치의 어느 2개 사이의 범위 내여도 좋다.

[0084] 힌더드 페놀계 산화 방지제는 스티렌계 수지조성물 100질량% 중 0.02~0.50질량% 함유되는 것이 바람직하고, 0.02~0.30질량% 함유되는 것이 보다 바람직하고, 0.05~0.30질량% 함유되는 것이 더 바람직하다. 0.02질량% 미만일 경우에는 장기적인 열안정성이 좋지 않고, 초기의 색상 및 투과율도 좋지 않다. 0.50질량%를 초과하여도 장기적인 열안정성이 악화된다. 스티렌계 수지조성물 100질량% 중의 힌더드 페놀계 산화 방지제의 함유량은, 구체적으로는 예를 들면, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50질량%이고, 여기에서 예시된 수치의 어느 2개 사이의 범위 내여도 좋다.

[0085] 인계 산화 방지제란, 3가의 인화합물인 아인산 에스테르류이다. 인계 산화 방지제는 예를 들면, 트리스(2, 4-디-tert-부틸 페닐)포스파이트, 2, 2'-메틸렌비스 (4, 6-디-tert-부틸-1-페닐 옥시)(2-에틸헥실 옥시)포스포러스, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 4,4'-비페닐렌 디포스핀산 테트라키스(2,4-디-tert-부틸 페

닐), 3,9-비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸 페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스포로[5.5]운데칸, 사이클릭 네오펜탄 테트라일비스(2,4-디-t-부틸페닐 포스포이트), 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스포이트, 비스(노닐 페닐)펜타에리트리톨 디포스포이트, 비스-[2-메틸-4,6-비스-(1,1-디메틸 에틸)페닐]에틸 포스포이트, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸 페닐)-4, 4'-비페닐렌 디포스포나이트 등을 들 수 있다. 인계 산화 방지제로서는, 내가수분해성이 뛰어난 것이 바람직하고, 트리스(2,4-디-tert-부틸 페닐)포스포이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸-1-페닐 옥시)(2-에틸헥실 옥시)포스포러스, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스포이트, 3,9-비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸 페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스포로[5.5]운데칸인 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 트리스(2,4-디-tert-부틸 페닐)포스포이트이다. 인계 산화 방지제는 단독이어도 좋지만 이중 이상을 병용하여도 좋다.

[0086] 힌더드 페놀계 산화 방지제란, 기본 골격에 페놀성 수산기를 가지는 산화 방지제이다. 힌더드 페놀계 산화 방지제는, 예를 들면, 옥타데실-3-(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시 페닐)프로피오네이트, 3,9-비스[2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸 에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스포로[5.5]운데칸, 에틸렌 비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트], 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 4,6-비스[(도데실티오)메틸]-o-크레졸, 2,4-디메틸-6-(1-메틸 펜타데실)페놀, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 페닐)프로피오네이트]메탄, DL- α -토코페롤, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-히드록시-5-메틸 벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-히드록시-3, 5-디-t-펜틸 페닐)에틸]-4, 6-디-t-펜틸페닐아크릴레이트, 4,4'-티오비스(6-t-부틸-3-메틸 페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸 페닐)부탄, 4, 4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸 페놀), 비스-[3,3-비스-(4'-히드록시-3'-tert-부틸 페닐)-부탄산]-글리콜 에스테르 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 페닐)프로피오네이트, 3,9-비스[2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸 에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스포로[5.5]운데칸, 에틸렌 비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트]이다. 힌더드 페놀계 산화 방지제는 단독이어도 좋지만 이중 이상을 병용하여도 좋다.

[0087] 화합물 X, 인계 산화 방지제 및 힌더드 페놀계 산화 방지제의 첨가 방법으로서, 스티렌계 수지의 중합공정, 탈휘공정, 조립공정에서 첨가 혼합하는 방법이나 성형가공시의 압출기나 사출 성형기 등으로 첨가 혼합하는 방법, 이것들의 첨가제를 고농도로 조정된 수지조성물을 무첨가의 스티렌계 수지에 의해 원하는 함유량으로 희석 혼합하는 방법 등을 들 수 있고, 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0088] 자외선 흡수제는 자외선에 의한 열화나 착색을 억제하는 기능을 가지는 것으로서, 예를 들면, 벤조페논계, 벤조 트리아졸계, 트리아진계, 벤조에이트계, 살리실레이트계, 시아노 아크릴레이트계, 옥살산 아nil리드계, 말론산 에스테르계, 포름아미딘계 등의 자외선 흡수제를 들 수 있다. 이것들은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있고, 힌더드 아민 등의 광안정제를 병용하여도 좋다.

[0089] <<스티렌계 수지조성물>>

[0090] 본 발명의 스티렌계 수지조성물은 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형, 압축 성형 등의 목적에 따른 각종 성형 방법으로 성형품을 얻을 수 있다. 성형품의 형상은 목적에 따른 형상으로 할 수 있고, 한정되는 것이 아니다. 예를 들면 판 형상 성형품이라면, 도광판으로서 이용될 수 있다. 도광판으로 하는 방법으로서, 판 형상 성형품의 배면(빛을 출사하는 면의 반대측)에 도트 패턴 등의 반사 패턴을 설치하는 것이 알려져 있다. 수지판으로부터 도광판으로 가공할 때, 빛의 입사면 혹은 수지판의 단면 전면(全面)을 연마 처리하고, 경면(鏡面)으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 출사광의 균일성을 높이기 위하여, 판 형상 성형품의 표면(빛이 출사되는 면)에 프리즘 패턴을 설치할 수 있다. 판 형상 성형품의 표면 혹은 배면의 패턴은 판 형상 성형품의 성형시에 형성시킬 수 있고, 예를 들면 사출 성형에서는 금형 형상, 압출 성형에서는 롤 전사 등에 의해 패턴을 형성시킬 수 있다.

[0091] 본 발명의 스티렌계 수지조성물의 비카트 연화 온도는 95~104℃인 것이 바람직하고, 97~104℃인 것이 보다 바람직하다. 비카트 연화 온도가 95℃ 미만일 경우에는 내열성이 부족하고, 사용 환경에 따라 성형품이 변형될 가능성이 있다.

[0092] 본 발명의 스티렌계 수지조성물의 흐림도(曇度)는 두께가 4mm인 성형품으로, 5% 이하인 것이 바람직하고, 1% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0093] 실시예

[0094] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

- [0095] <<시험 1>>
- [0096] (스티렌계 수지 A-1~A-3의 제조)
- [0097] 완전 혼합형 교반조인 제1반응기와 제2반응기 및 정적(靜的) 혼합기를 가진 플러그 플로우형 반응기인 제3반응기를 직렬로 접속하여 중합공정을 구성하고, 표 1에 나타내는 조건에 의해 스티렌계 수지의 제조를 실시했다. 각 반응기의 용량은 제1반응기를 39리터, 제2반응기를 39리터, 제3반응기를 16리터로 하였다. 표 1에 기재된 원료조성으로 원료용액을 작성하고, 제1반응기에 원료용액을 표 1에 기재된 유량으로 연속 공급하였다. 중합 개시제는 제1반응기의 입구에서 표 1에 기재된 첨가 농도(원료 스티렌 및 메타크릴산의 합계량에 대한 질량 기준의 농도)로 되게 원료용액에 첨가하고, 균일하게 혼합하였다. 표 1에 기재된 중합 개시제는 다음과 같다.
- [0098] 중합 개시제-1: 2,2-디(4,4-t-부틸페옥시)시클로헥실)프로판(니치유 가부시키가이샤제 퍼테트라(PERTETRA) A를 사용했다.)
- [0099] 중합 개시제-2: 1, 1-디(t-부틸페옥시)시클로헥산(니치유 가부시키가이샤제 퍼헥사(PERHEXA) C를 사용했다.)
- [0100] 한편, 제3반응기에서는, 흐름의 방향에 따라 온도 구배를 주고, 중간 부분, 출구 부분에서 표 1의 온도가 되도록 조정했다.
- [0101] 계속하여, 제3반응기에서 연속적으로 꺼낸 중합체를 포함하는 용액을 직렬로 2단으로 구성되는 예열기(予熱器)가 부착된 진공 탈휘조에 도입하여, 표 1에 기재된 수지 온도로 되도록 예열기의 온도를 조정하고, 표 1에 기재된 압력으로 조정하는 것으로, 미반응 스티렌 및 에틸 벤젠을 분리한 후, 다공 다리로 스트랜드 형상으로 압출하고, 쿨드 컷 방식으로, 스트랜드를 냉각 및 절단하여 펠렛화하였다.

표 1

			조건 1	조건 2	조건 3
수지 명칭			A-1	A-2	A-3
원료 공급 유량		kg/hr	11.2	12.6	15.4
원료 조성	스티렌	질량%	84.0	76.5	35.0
	메타크릴산	질량%	-	7.0	-
	메타크릴산 메틸	질량%	-	-	50.0
	에틸 벤젠	질량%	16.0	16.5	15.0
중합 개시제-1		ppm *1	400	-	150
중합 개시제-2		ppm *1	-	250	-
반응 온도	제 1 반응기	℃	116	124	130
	제 2 반응기	℃	120	132	135
	제 3 반응기(중간)	℃	140	130	145
	제 3 반응기(출구)	℃	150	135	155
제 1 탈휘조	수지 온도	℃	160	160	160
	압력	kPa	65	65	65
제 2 탈휘조	수지 온도	℃	235	230	230
	압력	kPa	0.8	0.7	0.7
스티렌계 수지의 특성	PMAA 함유량	%	-	9	-
	PMMA 함유량	%	-	-	60
	중량 평균 분자량	万	37	28	19
	멜트 플로우 레이트	g/10min	1.1	1.1	4.0
	비카트 연화 온도	℃	103	120	103

*1 스티렌+메타크릴산, 스티렌+메타크릴산 메틸에 대한 질량 기준 농도

- [0102]
- [0103] (실시예 1-1~1-33, 비교예 1-1~1-9)
- [0104] 표 2에 나타내는 함유량으로, 스티렌계 수지 A-1~A-3과 첨가제를 스크류 직경이 40mm인 단축 압출기를 이용하여, 실린더 온도 230℃, 스크류 회전수 100rpm으로 용융 혼련하여 펠렛을 얻었다. 표 2에서 이용된 첨가제를 다음에 나타낸다.
- [0105] B-1: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 물수=25(카오(花王) 가부시키가이샤제

Emulgen 123P)

- [0106] B-2: 폴리옥시에틸렌 에틸렌스테아릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=12(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 320 P)
- [0107] B-3: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=9(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 109P)
- [0108] B-4: 폴리옥시에틸렌 에틸렌세틸에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=7(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 210P)
- [0109] B-5: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=30(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 130K)
- [0110] B-6: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=47(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 150)
- [0111] B-7: 폴리옥시에틸렌 에틸렌미리스틸에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=85(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 4085)
- [0112] B-8: 폴리에틸렌 글리콜모노라우레토 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=12(카오 가부시킴가이샤제 에마논 1112)
- [0113] B-9: 폴리옥시에틸렌 에틸렌스테아릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=6(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 306P)
- [0114] B-10: 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유(카오 가부시킴가이샤제 에마논(EMANON)CH-40)
- [0115] B-11: 평균 분자량이 400인 폴리에틸렌 글리콜(니치유 가부시킴가이샤제PEG#400)
- [0116] B-12: 평균 분자량이 300인 폴리에틸렌 글리콜(니치유 가부시킴가이샤제PEG#300)
- [0117] B-13: 평균 분자량이 600인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시킴가이샤제PEG#600)
- [0118] B-14: 평균 분자량이 1000인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시킴가이샤제PEG#1000)
- [0119] B-15: 평균 분자량이 2000인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시킴가이샤제PEG#2000)
- [0120] B-16: 평균 분자량이 3100인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시킴가이샤제PEG#4000)
- [0121] B-17: 평균 분자량이 8800인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시킴가이샤제PEG#6000)
- [0122] B-18: 폴리옥시에틸렌 모노메틸에테르(니치유 가부시킴가이샤제 Unix M-550)
- [0123] B-19: 폴리옥시에틸렌 트리소스테아린산(니치유 가부시킴가이샤제 Unix GT-20IS)
- [0124] B-20: 폴리옥시에틸렌 옥틸 도데실 에테르(카오 가부시킴가이샤제 Emulgen 2025G)
- [0125] B-21: 폴리옥시에틸렌 글리세틸에테르(니치유 가부시킴가이샤제 Unix G-750)
- [0126] B-22: 폴리옥시에틸렌 테트라올레산(니치유 가부시킴가이샤제 Unix ST-30E)
- [0127] B-23: 스테아릴 알코올(카오 가부시킴가이샤제 칼(Cal.) 콜 8098)
- [0128] B-24: 스테아린산 모노글리세라이드(카오 가부시킴가이샤제 EXCELS-95)
- [0129] B-25: 평균 분자량이 60000인 폴리에틸렌글리콜(메이세이가가쿠고교 가부시킴가이샤제 알콕사(ALKOX) L-6)
- [0130] B-26: 평균 분자량이 500인 폴리글리세린(사카모토야쿠힌고교 가부시킴가이샤제 폴리글리세린 #500)
- [0131] 얻어진 펠렛을 이용하여, 실린더 온도 230℃, 금형온도 50℃에서 사출 성형을 행하여, 두께가 127×27×3mm인 판 형상의 성형품을 성형했다.
- [0132] 또한, 실시예 1-33은 스티렌계 수지 A-1과 첨가제 B-1을 스크류 직경이 40mm인 단축 압출기를 이용하여, 실린더 온도 230℃, 스크류 회전수 100rpm으로 용융 혼련하고, 첨가제 B-1의 농도 20질량%의 펠렛을 한번 얻은 후, 이 펠렛과 스티렌계 수지 A-1을 1:24의 비율이 되게 혼합하고, 사출 성형하여 얻은 성형품이다.
- [0133] <MFR>

- [0134] 스티렌계 수지조성물의 MFR(멜트플로우레이트)은 200℃, 49N 하중 조건으로, JIS K 7210에 근거하여 측정했다.
- [0135] <초기의 색상평가>
- [0136] 얻은 판 형상 성형품으로부터 115×5×3mm 두께의 시험편을 잘라내어, 단면을 버프연마에 의해 연마하고, 단면에 경면을 가지는 판 형상 성형품을 얻었다. 얻은 판 형상 성형품에 대하여, 니혼분코 가부시킴이가이샤제의 자외선 가시분광 광도계 V-670을 이용하여, 크기가 20×1.6mm, 퍼짐 각도 0° 입사광에 있어서, 광로 길이 115mm에 서의 파장 350nm~800nm의 분광 투과율을 측정하고, C광원에 있어서, 시야 2° 에서의 YI값을 JIS K7105에 따라 산출했다. 얻은 값이 표 2의 「YI 115mm」이다. 또한, 표 2에 나타내는 「투과율 115mm」란, 파장 380nm~780nm의 평균 투과율을 나타낸다.
- [0137] 더욱이, 표 2의 「헤이즈 4mm」는 상기 공정에서 얻은 펠렛을 이용하고, 실린더 온도 220℃, 금형 온도 40℃에서 사출 성형하고, 두께가 55×50×4mm인 판 형상의 성형품을 성형하여 얻은 시험편을 사용하고, NDH5000(닛폰덴쇼쿠고교 가부시킴이가이샤제)을 이용하여, JIS K-7105에 근거하여 측정을 한 값이고, 표 2의 「YI 4mm」는 상기 시험편을 사용하고, 측색 색차계 NDJ4000(닛폰덴쇼쿠고교 가부시킴이가이샤제)을 이용하여, 반사법으로 측정을 하여 얻은 값이다.
- [0138] <백화 억제 효과>
- [0139] 더욱이, 환경변화에 의한 백화 현상을 확인하기 위하여, 단면에 경면을 가지는 판 형상 성형품을 60℃, 90% 상대 습도 환경에 150시간 노출하고, 23℃, 50% 상대 습도 환경에서 시험편을 꺼내고, 성형품 내부에 발생하는 백화 현상을 관찰하고, 백화 억제 효과로서 하기와 같이 판정을 했다.
- [0140] ◎: 완전히 백화가 발생하지 않는다.
- [0141] ○: 꺼낸 1시간 후에 다소 백화되지만, 24시간 후에는 소실된다.
- [0142] △: 꺼낸 1시간 후에 백화되지만, 24시간 후에는 대부분 소실된다.
- [0143] ×: 꺼낸 1시간 후에 현저하게 백화되고, 24시간 경과하여도 소실되지 않는다.
- [0144] <비카트 연화 온도>
- [0145] 비카트 연화 온도에 대하여서는, JIS K-7206에 의해, 승온속도 50℃/hr, 시험 하중 50N으로 구하였다
- [0146] <종합 평가>
- [0147] 이하의 기준에 따라, 종합 평가를 했다.
- [0148] S: 백화 억제 효과가 ◎이고, 또한 비카트 연화 온도가 100℃ 이상
- [0149] A: S 조건을 충족하지 못하고, 백화 억제 효과가 ◎이고, 또한 비카트 연화 온도가 98℃ 이상, 또는 백화 억제 효과가 ○이고, 또한 비카트 연화 온도가 100℃ 이상
- [0150] B: A의 조건을 충족하지 못하고, 백화 억제 효과가 ◎이고, 또한 비카트 연화 온도가 95℃ 이상, 또는 백화 억제 효과가 ○이고, 또한 비카트 연화 온도가 98℃ 이상, 또는 백화 억제 효과가 △이고, 또한 비카트 연화 온도가 100℃ 이상
- [0151] C: 상기 어느 조건에도 충족되지 못한 것
- [0152] 표 2에 각 수지조성물의 특성 및 평가 결과를 나타낸다.

표 2

		스티렌계 수지의 종류	친수성 첨가제					MFR	초기의 색상평가				백화 억제 효과	비카르트 연화 온도	종합 평가
			종류	EO의 평균 부가 몰수	PEG의 평균 분자량	HLB치	첨가량		투과율 115mm	YI 115mm	헤이즈 4mm	YI 4mm			
		—				—	질량%	g/10min	%	—	%	—	—	℃	
실시예	1-1	A-1	B-1	25	—	17	1.0	1.6	86	4.5	0.5	-6.0	◎	99	A
	1-2	A-1	B-1	25	—	17	0.8	1.5	86	4.6	0.5	-6.0	◎	100	S
	1-3	A-1	B-1	25	—	17	0.5	1.4	86	4.7	0.5	-6.0	△	101	B
	1-4	A-1	B-1	25	—	17	1.5	1.9	86	4.6	0.5	-5.9	◎	97	B
	1-5	A-1	B-1	25	—	17	1.8	2.0	86	4.6	0.5	-5.9	◎	96	B
	1-6	A-1	B-2	12	—	14	1.0	1.6	86	4.5	0.5	-6.0	◎	99	A
	1-7	A-1	B-3	9	—	14	1.0	1.6	86	4.7	0.5	-6.0	○	99	B
	1-8	A-1	B-4	7	—	11	1.0	1.6	86	4.9	0.5	-6.0	○	99	B
	1-9	A-1	B-5	30	—	18	1.0	1.6	86	4.5	0.5	-5.9	◎	99	A
	1-10	A-1	B-6	47	—	18	1.0	1.6	86	5.0	0.5	-5.9	◎	99	A
	1-11	A-1	B-7	85	—	19	1.0	1.6	85	5.9	0.5	-5.9	○	99	B
	1-12	A-1	B-8	12	—	14	1.0	1.6	86	4.8	0.5	-6.0	◎	99	A
	1-13	A-1	B-9	6	—	9	1.3	1.6	86	4.6	0.5	-6.0	○	99	B
	1-14	A-1	B-10	40	—	13	0.7	1.5	86	4.7	0.5	-5.6	○	100	A
	1-15	A-1	B-18	12	550	19	0.7	1.6	86	4.6	0.5	-5.9	◎	99	A
	1-16	A-1	B-19	20	—	10	0.7	1.5	86	4.5	0.5	-5.9	○	100	A
	1-17	A-1	B-20	25	—	16	0.7	1.5	86	4.8	0.5	-5.9	◎	100	S
	1-18	A-1	B-21	15	—	11	0.7	1.5	86	4.9	0.5	-5.9	◎	100	S
	1-19	A-1	B-22	30	—	12	0.7	1.5	85	5.2	0.5	-5.9	◎	100	S
	1-20	A-2	B-1	25	—	17	1.0	1.5	80	15.1	0.5	-5.3	◎	117	S
	1-21	A-3	B-1	25	—	17	1.0	4.7	86	4.6	0.5	-6.1	◎	99	A
	1-22	A-1	B-11	—	400	20	1.0	1.7	86	4.5	0.5	-6.1	◎	99	A
	1-23	A-1	B-11	—	400	20	0.7	1.5	86	4.6	0.5	-6.1	◎	100	S
	1-24	A-1	B-11	—	400	20	0.5	1.4	86	4.6	0.5	-6.1	○	101	A
	1-25	A-1	B-11	—	400	20	1.5	2.1	86	4.7	0.5	-5.9	◎	97	B
	1-26	A-1	B-11	—	400	20	1.8	2.3	86	4.7	0.5	-5.8	◎	95	B
	1-27	A-1	B-12	—	300	20	0.7	1.5	86	4.5	0.5	-6.0	◎	100	S
	1-28	A-1	B-13	—	6000	20	0.7	1.6	86	4.7	0.5	-6.0	◎	100	S
	1-29	A-1	B-14	—	1000	20	0.7	1.5	86	4.5	0.5	-6.0	◎	100	S
	1-30	A-1	B-15	—	2000	20	0.7	1.3	86	5.0	0.5	-6.0	○	101	A
	1-31	A-1	B-16	—	3100	20	0.7	1.3	86	4.8	0.5	-6.0	○	101	A
	1-32	A-1	B-17	—	8800	20	1.0	1.3	85	5.2	0.5	-5.9	○	102	A
	1-33	A-1	B-1	25	—	17	0.8	1.6	86	4.9	0.5	-6.0	◎	100	S
비교예	1-1	A-1	—	—	—	—	—	1.2	86	4.4	0.5	-6.0	×	103	C
	1-2	A-1	B-1	25	—	17	0.3	1.3	86	4.9	0.5	-5.9	×	102	C
	1-3	A-1	B-2	12	—	14	2.5	2.4	86	5.1	0.5	-5.9	◎	93	C
	1-4	A-1	B-11	—	400	20	0.3	1.3	86	4.8	0.5	-6.0	×	102	C
	1-5	A-1	B-11	—	400	20	2.5	3.1	86	4.9	0.5	-5.7	◎	93	C
	1-6	A-1	B-23	—	—	1	0.7	1.6	86	4.7	0.5	-5.7	×	99	C
	1-7	A-1	B-24	—	—	4	0.7	1.5	85	4.8	0.5	-5.8	×	99	C
	1-8	A-1	B-25	—	60000	20	0.7	1.5	— 백탁	— 백탁	— 백탁	— 백탁	판단 불가능	99	C
	1-9	A-1	B-26	—	500(*)	20	0.7	1.5	— 백탁	— 백탁	— 백탁	— 백탁	판단 불가능	99	C

EO: 에틸렌옥사이드 PEG: 폴리에틸렌 글리콜 *: 폴리 글리세린의 평균분자량

[0153]

[0154]

실시예의 성형품은 백화 억제 효과가 뛰어나고, 투과율과 YI값의 악화도 없고 투명성과 색상도 좋다. 친수성 첨가제를 첨가하지 않고 있거나 또는 첨가량이 지나치게 적은 비교예 1-1, 1-2, 1-4에서는 백화 현상의 억제가 불충분하였다. 친수성 첨가제가 과잉으로 첨가된 비교예 1-3 및 1-5에서는 내열성이 과도하게 저하되어 버린다. 또한, 비교예 1-6 및 1-7에서는 각각 친수성 첨가제인 스테아릴 알코올, 스테아린산 모노글리세라이드를 첨가하여 시험을 했지만, 백화 억제 효과가 불충분하였다. 더욱이, 비교예 1-8 및 1-9에서는, 분자량이 큰 폴리에틸렌 글리콜, 폴리글리세린을 첨가하여 시험을 했지만, 친수성 첨가제가 스티렌계 수지와 상용되지 않고, 성형품이 백탁되었다.

[0155]

이상의 결과로부터, (1) 친수성 첨가제가 특성의 구성을 가지는 것이고, (2) 그 HLB값이 특정된 범위 내의 값이고, 또한 (3) 그 함유량이 특정된 범위의 양인 3조건을 충족하는 것이, 스티렌계 수지조성물의 내열성, 투명성을 유지하면서 또한 백화 현상을 억제하기 위해서는 필수적이라는 것을 알았다. 실시예 1-20~1-21을 참조하면, 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와, (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합체일 경우에도 동일한 결과를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

[0156]

<<시험 2>>

[0157]

(실시예 2-1~2-46)

- [0158] 완전 혼합형 교반조인 제1반응기와 제2반응기 및 정적 혼합기를 가진 플러그 플로우형 반응기인 제3반응기를 직렬로 접속하여 중합공정을 구성하고, 표 1에 나타내는 조건에 의해 스티렌계 수지의 제조를 실시했다. 각 반응기의 용량은, 제1반응기를 39리터, 제2반응기를 39리터, 제3반응기를 16리터로 했다. 표 1에 기재된 원료조성으로, 원료용액을 작성하여, 제1반응기에 원료용액을 표 1에 기재된 유량으로 연속적으로 공급했다.
- [0159] 또한, 제3반응기의 입구에, 폴리에테르쇄를 가지는 친수성 첨가제를 표 3에 나타내는 종류와 함유량이 되도록 첨가했다. 사용된 첨가제 및 폴리에틸렌글리콜의 종류는 다음과 같다.
- [0160] B-1: 평균 분자량이 400인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시키가이샤제PEG#400)
- [0161] B-2: 평균 분자량이 1000인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시키가이샤제PEG#1000)
- [0162] B-3: 평균 분자량이 2000인 폴리에틸렌글리콜(니치유 가부시키가이샤제PEG#2000)
- [0163] B-4: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=25(카오 가부시키가이샤제 Emulgen 123P)
- [0164] B-5: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=12(카오 가부시키가이샤제 Emulgen 320P)
- [0165] B-6: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=9(카오 가부시키가이샤제 Emulgen 109P)
- [0166] B-7: 폴리옥시에틸렌 에틸렌라우릴에테르 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=30(카오 가부시키가이샤제 Emulgen 130K)
- [0167] B-8: 폴리에틸렌 글리콜모노라우레토 에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수=12(카오 가부시키가이샤제 에마논 1112)
- [0168] 계속하여, 제3반응기로부터 연속적으로 꺼낸 중합체를 포함하는 용액을 직렬로 2단으로 구성되는 예열기 부하진공 탈휘조에 도입하고, 미반응 스티렌 및 에틸 벤젠을 분리한 후, 스트랜드 형상으로 압출하여 냉각시킨 후, 절단하여 펠렛으로 했다. 한편, 1단재의 탈휘조 내의 수지 온도는 160℃로 설정하고, 진공 탈휘조의 압력은 65kPa로 하고, 2단재의 탈휘조 내의 수지 온도는 235℃로 설정하고, 진공 탈휘조의 압력은 0.8kPa로 했다.
- [0169] 다음에, 표 3에 나타내는 함유량이 되도록, 상기에서 얻은 스티렌계 수지의 펠렛과 추가 첨가제로서 화합물 X, 첨가제 D 및 첨가제 E를 스크류 직경이 40mm인 단축 압출기를 이용하고, 실린더 온도 230℃, 스크류 회전수 100rpm으로 용융 혼련하여 펠렛을 얻었다. 표 3에서 이용된 화합물 X, D 및 E를 하기에 나타낸다. 한편, 화합물 X는 6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d, f][1, 3, 2]디옥사포스페핀, 첨가제 D는 인계 산화 방지제, 첨가제 E는 힌더드 페놀계 산화 방지제를 나타낸다.
- [0170] 화합물 X: 6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d, f][1, 3, 2]디옥사포스페핀(스미토모가가쿠 가부시키가이샤제 스미라이저 GP)
- [0171] D-1: 트리스(2,4-디-tert-부틸 페닐)포스파이트(BASF제팬 가부시키가이샤제 Irgafos 168)
- [0172] D-2: 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸-1-페닐 옥시)(2-에틸헥실 옥시)포스포러스(가부시키가이샤ADEKA제 아데카스톱 HP-10)
- [0173] D-3: 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트(Dover Chemical Corporation제 Doverphos S-9228)
- [0174] D-4: 3,9-비스(2, 6-디-tert-부틸-4-메틸 페녹시)-2, 4, 8, 10-테트라옥사-3, 9-디포스파스피로[5.5]운데칸(가부시키가이샤 ADEKA제 아데카스톱 PEP-36)
- [0175] E-1: 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 페닐)프로피오네이트(BASF제팬 가부시키가이샤제 Irganox 1076)
- [0176] E-2: 3,9-비스[2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸 페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸 에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸(가부시키가이샤 ADEKA제 아데카스톱 AO-80)
- [0177] E-3: 에틸렌 비스(옥시에틸렌) 비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트](BASF제팬 가부시키가이샤제 Irganox 245)
- [0178] 또한, 펠트 플로우 레이트(MFR)는 JIS K 7210에 준거하여, 200℃, 49N 하중 조건에서, 비카트 연화 온도는 JIS K 7206에 준거하여, 승온속도 50℃/hr, 시험 하중 50N로 측정했다.

- [0179] 또한, 얻은 펠렛을 이용하여, 실린더 온도 230℃, 금형 온도 50℃에서 사출 성형하고, 두께가 127×127×3mm인 판 형상 성형품을 성형했다. 장기적인 열안정성을 평가하기 위하여, 얻은 성형품을 80℃의 오븐 내에서 1000시간 보관했다. 보관 전의 초기의 성형품과 보관 후의 성형품에 대하여 광학특성을 평가하기 위하여, 판 형상 성형품으로부터 두께가 115×85×3mm인 시험편을 잘라내어, 단면을 버프연마에 의해 연마하고, 단면에 경면을 가지는 판 형상 성형품을 작성했다. 연마 후의 판 형상 성형품에 대하여, 니혼분코 가부시키키가이샤제의 자외선 가시분광 광도계 V-670을 이용하고, 크기가 20×1.6mm, 퍼짐 각도가 0° 입사광에 있어서, 광로 길이 115mm에서의 파장 350nm~800nm의 분광 투과율을 측정하고, C광원에 있어서, 시야 2° YI값을 JIS K7105에 따라 산출했다. 표 3에 나타내는 투과율이란 파장 380nm~780nm의 평균 투과율을 나타낸다.
- [0180] 다음에, 하기의 식에 기초하여 △YI차를 산출했다.
- [0181] $\Delta YI차 = (\text{추가 첨가제가 존재하는 실시예에서의 초기와의 YI차}) - (\text{추가 첨가제가 존재하지 않는 실시예에서의 초기와의 YI차})$
- [0182] 일예에서는, 추가 첨가제가 존재하는 실시예 2-2에서는, 초기와의 YI차의 값이 1.1이고, 추가 첨가제가 존재하지 않는 실시예 2-1에서의 초기와의 YI차가 5.1이기 때문에, 실시예 2-2의 △YI차는 -4.0으로 된다. 상기 값은, 추가 첨가제(화합물 X, 인계 D, 힌더드 페놀계 E)에 의한 장기적인 열안정성 향상 효과를 나타내고 있고, 값이 작을수록, 장기적인 열안정성 향상 효과가 크다는 것을 의미한다.
- [0183] 또한, 환경변화에 의한 백화 현상을 확인하기 위하여, 단면에 경면을 가지는 판 형상 성형품을 60℃, 90% 상대 습도의 환경에 150시간 노출하고, 23℃, 50% 상대 습도의 환경에 시험편을 꺼내고, 성형품 내부에 발생하는 백화 현상을 관찰하고, 백화 억제 효과로서 하기와 같이 판정을 했다.
- [0184] ◎: 완전히 백화가 발생하지 않는다.
- [0185] ○: 꺼낸 1시간 후에 다소 백화되지만, 24시간 후에는 소실된다.
- [0186] △: 꺼낸 1시간 후에 백화되지만, 24시간 후에는 대부분 소실된다.
- [0187] ×: 꺼낸 1시간 후에 현저하게 백화되고, 24시간 경과하여도 소실되지 않는다.
- [0188] <종합 평가>
- [0189] 이하의 기준에 따라, 백화 억제 효과, △YI차, 비카트 연화 온도의 평가 결과를 수치화했다.
- [0190] 백화 억제 효과의 스코어(◎→3, ○→2, △→1, ×→0)
- [0191] △YI차의 스코어(-4.0 이하→4, -3.5 이하→3, -2.5 이하→2, -1.5 이하→1, 그 이외→0)
- [0192] 비카트 연화 온도의 스코어 (99℃ 이상→3, 97℃ 이상→2, 95℃ 이상→1, 그 이외→0)
- [0193] 상기 기준에 따라 얻은 스코어의 합계에 대하여, 이하의 기준에 따라 종합 평가를 했다.
- [0194] S: 10, A: 9, B: 8, C: 7, D: 6 이하.
- [0195] 표 3에 각 수지조성물의 특성 및 평가 결과를 나타낸다. 실시예 2-1~2-42에서는, 조건 1에 따라 제작된 스티렌계 수지 A-1을 사용하고, 실시예 2-43~2-44에서는 조건 2에 따라 제작된 스티렌계 수지 A-2를 사용하고, 실시예 2-45~2-46에서는 조건 3을 따라 제작된 스티렌계 수지 A-3을 사용했다.

표 3

		첨가제		추가 첨가제						MFR	초기의 색상평가		80℃×1000 시간 후의 색상 평가			ΔYI 차	백화 억제 효과	비카트 연화 온도	종합 평가
											천수성 B		화합물 X		인계 D				
		종류	질량%	질량%	종류	질량%	종류	질량%	g/10 min		%	-	%	-	-				
표본	2-1	B-1	1.0	-	-	-	-	-	1.8	84	6.9	81	12.0	5.1	-	◎	99	-	
	2-2	B-1	1.0	0.10	D-1	0.10	-	-	1.7	85	5.9	84	7.0	1.1	-4.0	◎	99	S	
	2-3	B-1	1.0	0.10	D-1	0.20	-	-	1.7	85	5.7	84	6.8	1.1	-4.0	◎	99	S	
	2-4	B-1	1.0	0.08	D-1	0.23	-	-	1.7	85	6.3	84	7.2	0.9	-4.2	◎	99	S	
	2-5	B-1	1.0	0.05	D-1	0.10	-	-	1.7	85	6.1	84	7.2	1.1	-4.0	◎	99	S	
	2-6	B-1	1.0	0.15	D-1	0.15	-	-	1.7	85	5.5	84	6.7	1.2	-3.9	◎	99	A	
	2-7	B-1	1.0	0.10	D-1	0.30	-	-	1.7	85	6.2	84	7.1	0.9	-4.2	◎	99	S	
	2-8	B-1	1.0	0.20	D-1	0.10	-	-	1.7	85	6.0	84	7.2	1.2	-3.9	◎	99	A	
	2-9	B-1	1.0	0.05	D-2	0.10	-	-	1.7	85	5.9	84	7.4	1.5	-3.6	◎	99	A	
	2-10	B-1	1.0	0.10	D-3	0.10	-	-	1.7	85	6.0	84	7.4	1.4	-3.7	◎	99	A	
	2-11	B-1	1.0	0.10	D-4	0.10	-	-	1.7	86	4.7	84	7.3	2.6	-2.5	◎	99	B	
	2-12	B-1	1.0	0.15	-	-	E-1	0.15	1.7	86	4.7	84	7.2	2.5	-2.6	◎	99	B	
	2-13	B-1	1.0	0.20	-	-	E-1	0.20	1.7	86	4.6	84	7.2	2.6	-2.5	◎	99	B	
	2-14	B-1	1.0	0.10	-	-	E-1	0.10	1.7	85	4.9	84	7.0	2.1	-3.0	◎	99	B	
	2-15	B-1	1.0	0.10	-	-	E-1	0.15	1.7	85	5.2	84	7.6	2.4	-2.7	◎	99	B	
	2-16	B-1	1.0	0.10	-	-	E-1	0.20	1.7	85	5.3	83	7.9	2.6	-2.5	◎	99	B	
	2-17	B-1	1.0	0.10	-	-	E-2	0.10	1.7	85	5.3	84	7.7	2.4	-2.7	◎	99	B	
	2-18	B-1	1.0	0.15	-	-	E-3	0.10	1.7	86	4.7	84	7.2	2.5	-2.6	◎	99	B	
	2-19	B-1	1.0	0.15	D-1	0.10	E-1	0.15	1.7	85	6.4	84	7.5	1.1	-4.0	◎	99	S	
	2-20	B-1	1.0	0.10	D-2	0.10	E-1	0.10	1.7	85	5.5	84	7.1	1.6	-3.5	◎	99	A	
	2-21	B-1	1.0	0.10	D-4	0.10	E-1	0.10	1.7	86	4.6	84	7.2	2.6	-2.5	◎	99	B	
	2-22	B-1	1.0	0.20	-	-	-	-	1.7	85	4.8	84	7.3	2.5	-2.6	◎	99	B	
	2-23	B-1	1.0	0.30	-	-	-	-	1.7	86	4.7	83	8.1	3.4	-1.7	◎	99	C	
	2-24	B-1	1.0	0.10	-	-	-	-	1.7	85	6.1	83	8.7	2.6	-2.5	◎	99	B	
	2-25	B-1	0.7	0.10	D-1	0.20	-	-	1.6	85	5.6	84	6.7	1.1	-4.0	◎	100	S	
	2-26	B-1	0.5	0.10	D-1	0.20	-	-	1.5	85	5.6	84	6.6	1.0	-4.1	○	101	A	
	2-27	B-1	1.5	0.10	D-1	0.20	-	-	2.1	85	5.7	84	6.7	1.0	-4.1	◎	97	A	
	2-28	B-1	1.8	0.10	D-1	0.20	-	-	2.3	85	5.7	84	6.8	1.1	-4.0	◎	95	B	
	2-29	B-2	0.7	0.10	D-1	0.20	-	-	1.5	85	5.7	84	6.7	1.0	-4.1	◎	100	S	
	2-30	B-3	0.7	0.10	D-1	0.20	-	-	1.3	85	6.0	84	7.1	1.1	-4.0	○	101	A	
	2-31	B-4	1.0	0.10	D-1	0.20	-	-	1.6	85	5.6	84	6.7	1.1	-4.0	◎	99	S	
	2-32	B-5	1.0	0.10	D-1	0.20	-	-	1.6	85	5.7	84	6.7	1.0	-4.1	◎	99	S	
	2-33	B-6	1.0	0.10	D-1	0.20	-	-	1.6	85	5.8	84	6.9	1.1	-4.0	○	99	A	
	2-34	B-7	1.0	0.10	D-1	0.20	-	-	1.6	85	5.9	84	7.1	1.2	-3.9	◎	99	A	
	2-35	B-8	1.0	0.10	D-1	0.20	-	-	1.6	85	6.1	84	7.3	1.2	-3.9	◎	99	A	
	2-36	B-1	1.0	0.01	-	-	-	-	1.8	84	6.9	81	11.9	5.0	-0.1	◎	99	D	
	2-37	B-1	1.0	0.50	-	-	-	-	1.7	85	4.9	82	10.1	5.2	0.1	◎	99	D	
	2-38	B-1	1.0	-	D-1	0.10	-	-	1.7	83	8.3	79	14.1	5.8	0.7	◎	99	D	
	2-39	B-1	1.0	-	D-2	0.10	-	-	1.7	84	6.5	81	11.1	4.6	-0.5	◎	99	D	
	2-40	B-1	1.0	-	D-3	0.10	-	-	1.7	83	8.3	78	15.9	7.6	2.5	◎	99	D	
	2-41	B-1	1.0	-	-	-	E-1	0.10	1.8	84	7.6	80	13.0	5.4	0.3	◎	99	D	
	2-42	B-1	1.0	-	-	-	E-2	0.10	1.8	83	8.7	78	15.3	6.6	1.5	◎	99	D	
	2-43 (A-2)	B-4	1.0	-	-	-	-	-	1.5	80	15.1	76	18.8	3.7	-	◎	117	-	
	2-44 (A-2)	B-4	1.0	0.20	-	-	-	-	1.5	80	15.1	78	16.2	1.1	-2.6	◎	117	B	
	2-45 (A-3)	B-4	1.0	-	-	-	-	-	1.5	86	4.6	82	8.4	3.8	-	◎	99	-	
	2-46 (A-3)	B-4	1.0	0.20	-	-	-	-	1.5	86	4.6	84	5.8	1.2	-2.6	◎	99	B	

[0196]

[0197]

표 3을 참조하면, 모든 실시예의 백화 억제 효과가 좋다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 2-1~2-35와, 실시예 2-36~2-42을 비교하면, 화합물 X의 함유량이 0.02~0.40질량%일 경우에, 장기적인 열안정성이 특히 좋다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 2-43~2-46을 참조하면, 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와, (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴산 에스테르와의 공중합체일 경우에도 동일한 결과를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

[0198]

<<시험 3>>

[0199]

(실시예 3-1~3-36)

[0200]

시험 3에서는, 화합물 X를 첨가하지 않은 것 외에는, 시험 2와 동일한 방법으로 평가를 했다. 실시예 3-1~3-32에서는, 조건 1에 따라 제작된 스티렌계 수지 A-1을 사용하고, 실시예 3-33~3-34에서는 조건 2에 따라 제작된 스티렌계 수지 A-2을 사용하고, 실시예 3-35~3-36에서는 조건 3에 따라 제작된 스티렌계 수지 A-3을 사용했다.

[0201]

그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

		첨가제		추가 첨가제				MFR	초기 색상 평가		80℃×1000 시간 후의 색상 평가			ΔYI 차	백화 억제 효과	비카트 연화 온도	종합 평가
									천수성 B		인계 D		페놀계 E				
		종류	질량 %	종류	질량 %	종류	질량 %		g/10 min	%	-	%	-				
실시예	3-1	B-1	1.0	-	-	-	-	1.8	84	6.9	81	12.0	5.1	-	◎	99	-
	3-2	B-1	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.7	85	6.3	84	7.1	0.8	-4.3	◎	99	S
	3-3	B-1	1.0	D-1	0.15	E-1	0.05	1.7	84	6.5	84	7.3	0.8	-4.3	◎	99	S
	3-4	B-1	1.0	D-1	0.23	E-1	0.08	1.7	85	6.3	84	7.2	0.9	-4.2	◎	99	S
	3-5	B-1	1.0	D-1	0.27	E-1	0.13	1.7	84	6.4	84	7.2	0.8	-4.3	◎	99	S
	3-6	B-1	1.0	D-1	0.30	E-1	0.10	1.7	84	6.5	84	7.1	0.6	-4.5	◎	99	S
	3-7	B-1	1.0	D-1	0.20	E-2	0.07	1.7	85	6.3	84	7.3	1.0	-4.1	◎	99	S
	3-8	B-1	1.0	D-1	0.20	E-3	0.07	1.7	85	6.3	84	7.2	0.9	-4.2	◎	99	S
	3-9	B-1	1.0	D-2	0.20	E-1	0.10	1.7	85	5.6	84	7.3	1.7	-3.4	◎	99	B
	3-10	B-1	1.0	D-2	0.10	E-2	0.04	1.7	84	7.1	83	8.2	1.1	-4.0	◎	99	S
	3-11	B-1	1.0	D-2	0.20	E-2	0.07	1.7	84	6.8	83	8.3	1.5	-3.6	◎	99	A
	3-12	B-1	1.0	D-3	0.10	E-1	0.10	1.7	85	6.3	83	7.8	1.5	-3.6	◎	99	A
	3-13	B-1	1.0	D-4	0.10	E-1	0.10	1.7	85	5.4	83	7.8	2.4	-2.7	◎	99	B
	3-14	B-1	0.7	D-1	0.20	E-1	0.10	1.6	85	6.2	84	7.1	0.9	-4.2	◎	100	S
	3-15	B-1	0.5	D-1	0.20	E-1	0.10	1.5	85	6.3	84	7.2	0.9	-4.2	○	101	A
	3-16	B-1	1.5	D-1	0.20	E-1	0.10	2.1	85	6.3	84	7.1	0.8	-4.3	◎	97	A
	3-17	B-1	1.8	D-1	0.20	E-1	0.10	2.4	85	6.3	84	7.3	1.0	-4.1	◎	95	B
	3-18	B-2	0.7	D-1	0.20	E-1	0.10	1.5	85	6.3	84	7.1	0.8	-4.3	◎	100	S
	3-19	B-3	0.7	D-1	0.20	E-1	0.10	1.3	84	6.5	84	7.5	1.0	-4.1	○	101	A
	3-20	B-4	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.6	85	6.1	84	7.0	0.9	-4.2	◎	99	S
	3-21	B-5	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.6	85	6.2	84	7.1	0.9	-4.2	◎	99	S
	3-22	B-6	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.6	85	6.1	84	7.0	0.9	-4.2	○	99	A
	3-23	B-7	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.6	85	6.3	84	7.3	1.0	-4.1	◎	99	S
	3-24	B-8	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.6	84	6.5	84	7.6	1.1	-4.0	◎	99	S
	3-25	B-1	1.0	-	-	E-1	0.10	1.7	84	7.6	80	15.3	5.7	0.6	◎	99	D
	3-26	B-1	1.0	-	-	E-2	0.10	1.7	83	8.7	78	15.3	5.7	0.6	◎	99	D
	3-27	B-1	1.0	D-1	0.10	-	-	1.8	83	8.3	79	14.1	5.5	0.4	◎	99	D
	3-28	B-1	1.0	D-2	0.10	-	-	1.8	84	6.5	81	11.1	4.5	-0.6	◎	99	D
	3-29	B-1	1.0	D-1	0.02	E-1	0.10	1.7	84	7.5	81	12.0	4.5	-0.6	◎	99	D
	3-30	B-1	1.0	D-1	0.50	E-1	0.10	1.7	83	8.2	81	11.0	2.8	-2.3	◎	99	C
	3-31	B-1	1.0	D-1	0.20	E-1	0.01	1.8	83	7.9	80	13.2	5.3	0.2	◎	99	D
	3-32	B-1	1.0	D-1	0.20	E-1	0.40	1.7	83	8.2	80	12.2	4.0	-1.1	◎	99	D
	3-33 (A-2)	B-4	1.0	-	-	-	-	1.5	80	15.1	76	18.8	3.7	-	◎	117	-
	3-34 (A-2)	B-4	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.5	80	15.1	78	16.2	1.1	-2.6	◎	117	B
	3-35 (A-3)	B-4	1.0	-	-	-	-	1.5	86	4.6	82	8.4	3.8	-	◎	99	-
	3-36 (A-3)	B-4	1.0	D-1	0.20	E-1	0.10	1.5	86	4.6	84	5.8	1.2	-2.6	◎	99	B

[0202]

[0203]

표 4를 참조하면, 모든 실시예의 백화 억제 효과가 좋다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 3-1~3-24와 실시예 3-25~3-32을 비교하면, 인계 D의 함유량이 0.05~0.40질량%이고, 또한 폐놀계 E의 함유량이 0.02~0.30질량%일 경우에, 장기적인 열안정성이 특히 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 3-33~3-36을 참조하면, 스티렌계 수지가 스티렌계 단량체와, (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴산 에스테르와의 공중합체일 경우에도 동일한 결과를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

산업상 이용가능성

[0204]

본 발명의 스티렌계 수지조성물은 환경변화에 의한 백화 현상이 방지되고, 투명성과 색상에서 뛰어나기 때문에, 종래에서는 환경변화에 의해 백화 현상이 발생되고 있던 용도에서도 스티렌계 수지의 장점인 투명성을 유지할 수 있고, 효과적으로 이용할 수 있다.

[0205]

게다가, 장기적인 열안정성이 뛰어난 스티렌계 수지조성물에 대해서는, 색상변화가 작기 때문에, 종래보다 장기적인 투명성과 색상을 유지한 채 사용할 수 있다.

[0206]

예를 들면, 텔레비전, 탁상식 PC, 노트북 PC, 휴대폰, 카네비게이션 등의 도광판 용도 등을 들 수 있다.