(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0104534
(43) 공개일자 2017년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 25/14 (2006.01) *C08L 33/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 25/14 (2013.01)
C08L 33/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7021863
(22) 출원일자(국제) 2016년01월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년08월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/051055
(87) 국제공개번호 WO 2016/114374
국제공개일자 2016년07월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-005693 2015년01월15일 일본(JP)

(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2초메, 1-1
(72) 발명자
니시노 코헤이
일본국 2908588치바켄 이치하라시 고이 미나미카이간 6, 덴카 주식회사 치바 플랜트 내
신도 유이치
일본국 2908588치바켄 이치하라시 고이 미나미카이간 6, 덴카 주식회사 치바 플랜트 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **투명한 고내열성 수지 조성물**

(57) 요 약

투명하고 내후성 및 내열성이 뛰어난 수지 조성물 및 그 성형품을 제공하는 것을 과제로 한다.

잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하인 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B)로 이루어지는 수지 조성물에 있어서, 자외선 흡수제 (B)의 함유량을 0.03 ~ 1.0 질량%로 함으로써 투명한 고내열성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, (A), (B) 외에, 메타크릴 수지 (C)를 더한 조성물이어도 된다.

(72) 발명자

시모코바 유이치

일본국 2908588치바켄 이치하라시 고이 미나미카이 간 6, 덴카 주식회사 치바 플랜트 내

노구치 테츠오

일본국 2908588치바켄 이치하라시 고이 미나미카이 간 6, 덴카 주식회사 치바 플랜트 내

마츠모토 마사노리

일본국 2908588치바켄 이치하라시 고이 미나미카이 간 6, 덴카 주식회사 치바 플랜트 내

쿠로카와 요시나리

일본국 2908588치바켄 이치하라시 고이 미나미카이 간 6, 덴카 주식회사 치바 플랜트 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하인 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B)로 이루어지는 수지 조성물로서, 자외선 흡수제 (B)의 함유량이 (A)와 (B)의 합계량에 대하여 0.03 ~ 1.0 질량%인 투명한 고내열성 수지 조성물.

청구항 2

잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하인 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B)와 메타크릴 수지 (C)로 이루어지는 수지 조성물로서, 자외선 흡수제 (B)의 함유량이 (A)와 (B)의 합계량에 대하여 0.03 ~ 1.0 질량%인 투명한 고내열성 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

메타크릴 수지 (C)의 함유량이, (A)와 (B)와 (C)의 합계량에 대하여 30 ~ 85 질량%인 투명한 고내열성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)의 방향족 비닐 단량체 단위가 45 ~ 85 질량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위가 5 ~ 45 질량%, 불포화 디카르복시산 무수물 단량체 단위가 10 ~ 30 질량%, 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 ~ 30만인 투명한 고내열성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

50N 하중으로 측정한 비카트 연화 온도가 115 ~ 150℃인 투명한 고내열성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지는 성형품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내후성(耐候性)이 뛰어난 투명한 고내열성 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 메타크릴 수지나 폴리스티렌 등의 투명수지는, 가전제품의 부품이나 자동차부품, 식품 포장 용기, 건축 재료, 잡화 등 여러가지 용도로 사용되고 있다. 또한, 우수한 투명성을 살리고, 광학 필름이나 확산판, 도광판 등의 액정 디스플레이용의 광학부재로서도 사용되고 있다. 메타크릴 수지나 폴리스티렌은 투명성 등의 광학특성이 양호한 반면, 내열성이 낮은 등의 과제가 있어, 한정된 용도로만 사용되고 있다. 내열성을 높이는 기술로서는 아래와 같은 것이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본공개특허 소 57-153008호 공보

(특허문헌 0002) WO 2009/031544호 공보

(특허문헌 0003) WO 2014/021264호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 투명하고 내후성 및 내열성이 뛰어난 수지 조성물 및 그 성형품을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 다시 말해, 본 발명은 아래와 같다.

[0006] (1) 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하인 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B)로 이루어지는 수지 조성물로서, 자외선 흡수제 (B)의 함유량이 (A)와 (B)의 합계량에 대하여 0.03 ~ 1.0 질량%인 투명한 고내열성 수지 조성물.

[0007] (2) 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하인 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B)와 메타크릴 수지 (C)로 이루어지는 수지 조성물로서, 자외선 흡수제 (B)의 함유량이 (A)와 (B)의 합계량에 대하여 0.03 ~ 1.0 질량%인 투명한 고내열성 수지 조성물.

[0008] (3) 메타크릴 수지(C)의 함유량이, (A)와 (B)와 (C)의 합계량에 대하여 30 ~ 85 질량%인 (2)에 기재된 투명한 고내열성 수지 조성물.

[0009] (4) 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)의 방향족 비닐 단량체 단위가 45 ~ 85 질량%, (메타)아크릴산에스테르 단량체 단위가 5 ~ 45 질량%, 불포화 디카르복시산 무수물 단량체 단위가 10 ~ 30 질량%, 중량 평균 분자량(Mw)이 10만 ~ 30만인 (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 투명한 고내열성 수지 조성물.

[0010] (5) 50N 의 하중으로 측정한 비카트 연화 온도가 115 ~ 150℃인 (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 투명한 고내열성 수지 조성물.

[0011] (6) (1) ~ (5) 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지는 성형품.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 수지 조성물 및 그 성형품은 내열성과 내후성이 요구되는 가전제품의 부품이나 자동차부품, 건축 재료, 광학부재 등에 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] <용어의 설명>

[0014] 본원 명세서에서, 예를 들면, 「A ~ B」라는 기재는, A 이상이며 B 이하인 것을 의미한다.

[0015] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해 상세하게 설명한다.

[0016] 본 발명에서 사용하는 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)는, 방향족 비닐 단량체와 (메트)아크릴산에스테르 단량체와 불포화 디카르복시산 무수물 단량체에서 유래하는 단위 구조를 갖는 공중합체이며, 이런 단량체를 공중합하여 얻을 수 있다.

[0017] 방향족 비닐 단량체란, 스티렌, o-메틸 스티렌, m-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 2,4-디메틸 스티렌, 에틸 스티렌, p-tert-부틸 스티렌, α-메틸 스티렌, α-메틸-p-메틸 스티렌 등이다. 이 중에서도 스티렌이 바람직하다.

방향족 비닐 단량체는, 단독으로 사용해도 되지만 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0018] (메트)아크릴산에스테르 단량체는, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 디시클로펜타닐 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트 등의 각 메타크릴산에스테르 단량체, 및 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-메틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트 등의 각 아크릴산에스테르 단량체이다. 이 중에서도 메틸 메타크릴레이트 단위가 바람직하다. (메트)아크릴산에스테르 단량체는, 단독으로 사용해도 되지만 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0019] 불포화 디카르복시산 무수물 단량체는, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 아코니트산 무수물 등이다. 이 중에서도 말레산 무수물이 바람직하다. 불포화 디카르복시산 무수물 단량체는, 1종이여도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0020] 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)의 구성 단위는, 방향족 비닐 단량체 단위 45 ~ 85 질량%, (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 5 ~ 45 질량%, 불포화 디카르복시산 무수물 단량체 단위 10 ~ 30 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 방향족 비닐 단량체 단위 50 ~ 73 질량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 15 ~ 35 질량%, 불포화 디카르복시산 무수물 단량체 단위 12 ~ 25 질량%이다. 불포화 디카르복시산 무수물 단량체 단위 10 ~ 30 질량%이면, 내열성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 방향족 비닐 단량체 단위 45 ~ 85 질량%, (메트)아크릴산에스테르계 단량체 단위 5 ~ 45 질량%이면, 성형성, 흡수성 및 강도의 밸런스가 뛰어나기 때문에 바람직하다. 또한, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 단위 10 ~ 30 질량%, 방향족 비닐 단량체 단위 45 ~ 85 질량%이면, 메타크릴 수지와의 상용성 (相溶性) 이 뛰어나기 때문에 바람직하다.

[0021] 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)로서, 또한, 방향족 비닐 단량체, (메트)아크릴산에스테르 단량체 및 불포화 디카르복시산 무수물 단량체와 공중합이 가능한 비닐계 단량체에서 유래하는 단위 구조를 갖는 것도 사용할 수 있다. 공중합이 가능한 비닐계 단량체로서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 단량체, 아크릴산, 메타크릴산 등의 비닐 카르복시산 단량체, N-메틸 말레이미드, N-에틸 말레이미드, N-부틸 말레이미드, N-시클로헥실 말레이미드 등의 N-알킬 말레이미드 단량체, N-페닐 말레이미드, N-메틸 페닐 말레이미드, N-클로로페닐 말레이미드 등의 N-아릴 말레이미드 단량체 등을 들 수 있다. 공중합이 가능한 비닐 단량체는, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0022] 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A) 중의 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량은 100ppm 이하이며, 바람직하게는 70ppm 미만이다. 포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하이면, 황색미가 적은 색상이 뛰어난 공중합체를 얻을 수 있고, 내후성도 뛰어나다. 불포화 디카르복시산 무수물량은 비등점이 높기 때문에 탈휘 (·揮) 처리에 의해 제거하는 것이 어렵고, 중합 종료 시에 미반응의 불포화 디카르복시산 무수물 단량체가 존재하면, 공중합체 중에 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체로서 존재한다. 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량은, 액체 크로마토그래프에 의해 측정한 값이다. 먼저, 공중합체 200 ~ 250mg을 정밀 칭량해서 디클로로에탄 5mL에 용해시킨다. 얻어진 용액에 헥산 5mL를 가하고 시린지 필터로 여과한다. 10mL 정도의 시험관에 여과한 용액 3mL와 순수 (純水) 3mL을 넣고, 마개를 한 후, 진탕기를 이용하여 2시간 진탕한다. 순수를 가함으로써 불포화 디카르복시산 무수물 단량체는 가수분해되어, 불포화 디카르복시산 단량체로 전환되어 수층 (水層) 으로 이행된다. 진탕 후, 30분간 가만히 두고, 2층으로 분리된 용액의 하층(수층)을 시린지로 흡인하여 측정 시료로 한다. 한편, 2층으로 잘 분리되지 않는 경우에는 진탕 시간과 가만히 두는 시간을 연장한다. 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량은, 하기 조건에서 불포화 디카르복시산의 양을 측정해 산출한 값이다.

[0023] 장치명: LC-10 CLASS-VP(시마쯔제작소사제)

[0024] 칼럼: YMC-Pack ODS-A 150mm×6.0mmI.D S-5μm, 12nm

[0025] 검출기: SPDM10Avp

[0026] 검출 파장: 230nm

[0027] 이동 상: 메탄올/물=50/50 인산 완충 용액 pH=3.2

[0028] 유량: 1.0mL/분

[0029] 주입량: 20μL

[0030] 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)의 중량 평균 분자량(Mw)은 7만 ~ 30만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10만 ~ 20만이다. 중량 평균 분자량(Mw)이 7만 ~ 30만의 범위이면, 성형성과 강도의 밸런스가 뛰어나기 때문에 바람직하다. 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 중합 공정에서의 중합 온도, 중합 개시제의 종류 및 첨가량, 연쇄이동제의 종류 및 첨가량, 중합시에 사용하는 용매의 종류 및 양 등에 의해 제어할 수 있다. 한편, 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 값이며, 하기 기재된 측정 조건에서의 측정치이다.

[0031] 장치명: SYSTEM-21 Shodex(쇼와전공(昭和電工)사제)

[0032] 칼럼: PL gel MIXED-B를 3개 직렬

[0033] 온도: 40℃

[0034] 검출: 시차 굴절률

[0035] 용매: 테트라히드로푸란

[0036] 농도: 2 질량%

[0037] 검량선: 표준 폴리스티렌(PS) (PL사제)을 이용하여 제작했다.

[0038] 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)의 제조 방법에 대해 설명한다. 중합 방식에 있어서는 특별히 한정하지 않으며, 용액중합, 괴상중합 등 공지의 방법으로 제조할 수 있지만, 용액중합이 보다 바람직하다. 용액중합에서 사용하는 용제는, 부생성물이 생성되기 어려우며, 악영향이 적은 관점으로부터 비중합성인 것이 바람직하다. 용제의 종류로서는, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 톨루엔, 에틸 벤젠, 크실렌, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있지만, 단량체나 공중합체의 용해도, 용제 회수의 용이성의 관점으로부터, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤이 바람직하다. 용제의 첨가량은, 얻어진 공중합체량 100 질량부에 대하여, 10 ~ 100 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ~ 80 질량부이다. 10 질량부 이상이면, 반응속도 및 중합액 점도를 제어하기 때문에 바람직하며, 100 질량부 이하이면, 원하는 중량 평균 분자량(Mw)을 얻을 수 있어 바람직하다.

[0039] 중합 프로세스는 회분식 중합법, 반회분식 중합법, 연속 중합법 중 어느 방식이어도 지장이 없지만, 원하는 분자량 범위와 투명성을 얻을 수 있기 때문에 회분식 중합법이 바람직하다. 연속 중합법의 경우, 직렬로 접속된 2기 이상의 반응기를 이용하는 것이 바람직하고, 완전 혼합조 (混合槽) 형의 반응기 뒤에 최종 반응기로서 플러그 플로 (Plug flow) 형의 반응기를 사용하는 것이 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량을 저감시켜 바람직하다.

[0040] 중합 방법은 특히 한정되지 않지만, 간결 프로세스에 의해 생산성이 좋게 제조하는 것이 가능한 관점으로부터, 바람직하게는 라디칼 중합법이다. 중합 개시제로서는 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면 디벤조일 퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시 벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-2-메틸 시클로헥산, t-부틸퍼옥시 이소프로필 모노카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸, t-부틸퍼옥시 아세테이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 에틸-3,3-디-(t-부틸퍼옥시)부티레이트 등의 공지의 유기 과산화물이나 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스 시클로헥산 카르보니트릴, 아조비스 메틸프로피오니트릴, 아조비스 메틸부티로니트릴 등의 공지의 아조 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 중합 개시제는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도 10시간 반감기 온도가 70 ~ 110℃인 유기 과산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0041] 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)를 중합할 때에, 공중합 조성의 분포가 작아지도록 중합하는 것이 바람직하다. 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복시산 무수물 단량체가 강한 교호 공중합성을 가지기 때문에, 방향족 비닐 단량체와 (메트)아크릴산에스테르 단량체의 중합 속도에 대응하도록 불포화 디카르복시산 무수물 단량체를 연속적으로 분첨(分添)하는 방법이 바람직하다. 중합 속도의 컨트롤에 대해서는, 중합 온도, 중합 시간 및 중합 개시제 첨가량으로 조정할 수 있다. 중합 개시제를 연속 분첨하면, 중합 속도를 보다 컨트롤하기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 공중합체 조성 분포를 작게 함으로써 투명성이나 내열성, 강도가 뛰어난 공중합체를 얻을 수 있고, 메타크릴 수지와의 상용성도 뛰어나기 때문에 바람직하다. 공중합체 조성 분포는, 투명성에 의해 평가할 수 있다. 공중합 조성 분포의 기준으로서, ASTM D1003에 근거해 측정한 2mm 두께의 전체 광선 투과율이 88% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하

게는 90% 이상이다.

[0042] 중합 종료 시에 중합액 중의 불포화 디카르복시산 무수물 단량체의 농도가 100ppm 이하가 되도록, 불포화 디카르복시산 무수물 단량체를 분첨하는 속도나 타이밍과 중합 속도를 컨트롤함으로써, 방향족 비닐-(메타)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A) 중의 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량을 100ppm 이하로 할 수 있다.

[0043] 또한, 바람직한 중량 평균 분자량(Mw)의 범위인 7만 ~ 30만인 본 발명의 공중합체를 얻는 방법에 대해서는, 중합 온도, 중합 시간 및 중합 개시제 첨가량의 조정 이외에도, 용제 첨가량 및 연쇄이동제 첨가량을 조정함으로써 얻을 수 있다. 연쇄이동제로서는, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들면, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄이나 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐 등의 공지의 연쇄이동제를 이용할 수 있다.

[0044] 중합액으로부터 본 발명의 공중합체를 회수하는 방법에 대해서는, 특별히 한정은 없고, 공지의 탈휘 기술을 이용할 수 있다. 예를 들면, 중합액을 2축 탈휘 압출기에 기어 펌프를 이용해 연속적으로 피드하고, 중합 용제나 미반응 모노머 등을 탈휘 처리하는 방법을 들 수 있다. 한편, 중합 용제나 미반응 모노머 등을 포함하는 탈휘 성분은, 콘덴서 등을 이용하여 응축시켜 회수하고, 응축액을 증류탑으로 정제함으로써, 중합 용제는 재이용할 수 있다.

[0045] 본 발명에서 사용하는 자외선 흡수제 (B)의 함유량은, 방향족 비닐-(메타)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B)의 합계량에 대하여 0.03 ~ 1.0 질량%이다. 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.8%이며, 더 바람직하게는 0.08 ~ 0.6%이다. 자외선 흡수제 (B)의 함유량이 적으면 내후성이 부족할 수 있다. 너무 많으면 공중합체의 황색미가 강해져 색상을 악화시킬 수 있으며, 내열성이 낮아지는 요인이 될 수도 있다.

[0046] 자외선 흡수제 (B)는, 고분자 재료의 열화 요인이 되는 자외선을 흡수하는 광안정제이다. 자외선 흡수제 (B)에는, 벤조트리아졸계, 시아노아크릴레이트계, 트리아진계, 벤조페논계, 벤조에이트계, 살리실레이트계, 말론산에스테르계, 옥사닐리드계 (수산(蓚酸) 아닐리드계) 등이 있으며, 모두 자외선을 흡수하고, 열과 같은 고분자 재료에 대하여 무해한 에너지로 전환하는 작용을 가진다.

[0047] 벤조트리아졸계는, 예를 들면 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-p-크레졸, 2-〔5-클로로(2H)-벤조트리아졸-2-일〕-4-메틸-6-(tert-부틸)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 2,2'-메틸렌 비스〔6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀〕, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(3,4,5,6-테트라히드로 프탈이미딜메틸)페놀, 2-(3,5-디-tert-펜틸-2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 6-(2-벤조트리아조일)-4-t-옥틸-6'-t-부틸-4'-메틸-2,2'-메틸렌비스페놀이 있다.

[0048] 시아노아크릴레이트계는, 예를 들면 2,2-비스{〔2-시아노-3,3-디페닐아크릴로일〕옥시〕메틸}프로판-1,3-디일-비스(2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트), 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산에틸, 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산 2-에틸헥실이 있다.

[0049] 트리아진계는, 예를 들면 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-〔(헥실)옥시〕-페놀, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-〔2-(2-에틸헥사노일옥시〕에톡시페놀이 있다.

[0050] 벤조페논계는, 예를 들면 옥타벤존, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-4,4'-테트라히드로벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논-5-술폰산 3수화물, 4-도데실옥시-2-히드록시벤조페논, 4-벤질옥시-2-히드록시벤조페논, 1,4-비스(4-벤조일-3-히드록시페녹시)-부탄, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논이 있다.

[0051] 벤조에이트계는, 예를 들면 2,4-디-tert-부틸페닐-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실3,5-비스-tert-4-히드록시벤조에이트가 있다.

[0052] 살리실레이트계는, 예를 들면 페닐 살리실레이트, 4-tert-부틸페닐 살리실레이트가 있다.

[0053] 말론산 에스테르계는, 예를 들면 말론산 [(4-메톡시페닐)-메틸렌]-디메틸에스테르, 테트라에틸-2,2-(1,4-페닐렌-디메틸리덴)-비스말로네이트가 있다.

[0054] 옥사닐리드계 (수산 아닐리드계)는, 예를 들면 2-에틸-2'-에톡시-옥사닐리드가 있다.

[0055] 자외선 흡수제 (B)의 분자량은 300g/mol 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 400g/mol이다. 자외선 흡수제 (B)의 분자량이 작으면 공중합체에 배합했을 때의 내열성의 저하 정도가 커질 수 있다. 또한, 압출기나 사출 성형기 등의 성형 가공시에 휘산(揮散)될 수도 있다.

[0056] 자외선 흡수제 (B)의 파장 380nm에서의 측정 농도 10mg/L의 흡광도는 0.2 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 이하이다. 가시광 영역에 가까운 파장 380nm의 흡광도가 크면 공중합체에 배합했을 때에 초기의 황색미가 강해질 수 있다.

[0057] 본 발명의 투명한 고내열성 수지 조성물은, 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하인 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B)로 이루어지는 수지 조성물이며, 자외선 흡수제 (B)의 함유량이 0.03 ~ 1.0 질량%이지만, (A)와 (B)로부터 수지 조성물을 조제하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 자외선 흡수제 (B)의 첨가 방법으로서는, 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)의 중합 공정, 탈휘공정, 조립공정에서 첨가 혼합하는 방법이나, 성형 가공시의 압출기나 사출 성형기 등으로 첨가 혼합하는 방법을 들 수 있다.

[0058] 또 본 발명의 투명한 고내열성 수지 조성물은, 잔존 불포화 디카르복시산 무수물 단량체량이 100ppm 이하인 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 자외선 흡수제 (B) 이외에, 메타크릴 수지 (C)를 혼합하는 것도 가능하다. 메타크릴 수지 (C)를 혼합함으로써 표면경도를 향상시킬 수 있다. 메타크릴 수지 (C)의 함유량은, (A)와 (B)와 (C)의 합계량에 대하여 30 ~ 85 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45 ~ 75 질량%이다. 메타크릴 수지의 함유량이 너무 많으면, 내열성이 부족할 수 있고, 너무 적으면 표면경도가 부족할 수 있다. 한편 메타크릴 수지 (C)를 혼합하는 경우에도, 자외선 흡수제 (B)의 함유량은 (A)와 (B)의 합계량에 대하여 0.03 ~ 1.0 질량%인 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명에서 사용하는 메타크릴 수지 (C)는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 70 ~ 100 질량%, 방향족 비닐 단량체 단위 0 ~ 30 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 ~ 25 질량%이다. 방향족 비닐 단량체 단위가 너무 많으면, 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 메타크릴 수지 (C)의 상용성이 악화될 수 있다.

[0060] 메타크릴 수지 (C)의 혼합 방법으로서, 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 용융혼련 (溶融混) 할 수 있다. 용융혼련의 방법에 대해서는 특별히 한정은 없고, 공지의 기술을 이용할 수 있다. 단축압출기, 치합형 동방향 회전 또는 치합형 이방향 (異方向) 회전 2축압출기, 불완전 치합형 2축압출기 등의 스크루(screw) 압출기나 밴버리 믹서 (Banbury mixer), 코 니더 (co-kneader) 및 혼합 롤 등이 있다. 또한, 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A)와 메타크릴 수지 (C)의 용융 혼련시에 자외선 흡수제 (B)를 동시에 혼합할 수도 있다.

[0061] 본 발명에서 사용하는 자외선 흡수제 (B) 이외에, 광안정제로서 힌더드 아민계 광안정제(HALS)를 병용할 수도 있다. 힌더드 아민계 광안정제는, 테트라메틸 피페리딘 골격을 기본 골격으로 한 광안정제이다. 광 열화 (光劣化) 에 의해 생긴 폴리머 라디칼이나 폴리옥시라디칼 등의 라디칼을 포착해, 라디칼 연쇄반응에 의한 열화의 진행을 정지시킨다고 여겨지고 있다. 힌더드 아민계 광안정제는, 예를 들면 숙신산 디메틸과 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘 에탄올의 중축합물, 올레핀(C20-C24)·무수 말레산·4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 공중합물, 디부틸아민·1,3,5-트리아진·N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜-1,6-헥사메틸렌디아민과 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민의 중축합물, 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일}{2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}], 비스 (2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-N,N'-디포르밀헥사메틸렌디아민, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]부틸말로네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복시레이트, 2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-디스피로-[5.1.11.2]-헤네이코산-21-온, 2,2,4,4-테트라메틸-21-옥소-7-옥사-3.20-디아자디스피로-헤네이코산-20-프로판산 도데실에스테르/테트라데실에스테르, 2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-20(2,3-에폭시-프로필)디스피로-[5.1.11.2]-헤네이코산-온의 폴리머가 있다. 힌더드 아민계 광안정제의 첨가량은 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A) 100 질량부에 대하여 1 질량부 미만인 것이 바람직하다.

[0062] 힌더드 페놀계 화합물, 락톤계 화합물, 인계 화합물, 황계 화합물 등의 내열안정제, 윤활제나 가소제, 착색제, 대전 방지제, 광유(鑛油) 등의 첨가제를 배합해도 된다.

[0063] 본 발명의 수지 조성물에서, 50N 하중으로 측정한 비카트 연화 온도는, 115 ~ 150℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120 ~ 145℃이다. 비카트 연화 온도가 110 ~ 150℃의 범위이면, 내열성이 뛰어난 성형품을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 비카트 연화 온도는, JIS K7206:1999에 준거하여 50법(하중 50N, 승온 속도 50℃/시간)으로 시험편은 10mm×10mm, 두께 4mm인 것을 사용한 측정치이다.

[0064] 본 발명의 수지 조성물에서, 220℃, 49N으로 측정한 멜트 매스 플로우 레이트(MFR)는, 0.5 ~ 30g/분인 것이 바람직하다. 멜트 매스 플로우 레이트(MFR)는, JIS K7210:1999에 준거하여 220℃, 98N 하중으로 측정한 값이다.

[0065] 본 발명의 수지 조성물에서, ASTM D1003에 준거하여 측정한 2mm 두께의 전체 광선 투과율은, 88% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90% 이상이다. 또한, 2mm 두께의 Haze는, 1.0% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5% 이하이다. JIS K7105에 준거하여 측정한 2mm 두께의 b값은 1.5 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0 이하이다.

[0066] 본 발명의 수지 조성물은, 투명성, 내열성, 내후성이 요구되는 용도에 사용할 수 있다. 그 용도 예로서는, 가전제품의 부품이나 자동차부품, 건축재료, 광학부재 등을 들 수 있다. 또한, 성형성이 뛰어나기 때문에, 압출성형법, 사출 성형법 등 각종 성형방법으로 성형품을 제작할 수 있다.

[0067] [실시예]

[0068] 이하, 상세한 내용에 대해 실시예를 이용하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0069] <공중합체 (A-1)의 제조예>

[0070] 말레산 무수물이 20 질량% 농도가 되도록 메틸이소부틸케톤에 용해시킨 20% 말레산 무수물 용액과, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트가 2 질량%가 되도록 메틸이소부틸케톤에 희석한 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액을 사전에 조제하여 중합에 사용했다.

[0071] 교반기를 구비한 120리터의 오토 클레이브 중에, 20% 말레산 무수물 용액 3.6kg, 스티렌 24kg, 메틸메타크릴레이트 8.8kg, t-도데실메르캅탄 20g을 첨가하고, 기상부(氣相部)를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분을 들여 88℃까지 승온 시켰다. 승온 후 88℃를 유지하면서, 20% 말레산 무수물 용액을 2.7kg/시간 및 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액을 375g/시간의 분첨 속도로 각각 연속적으로 8시간에 걸쳐 첨가했다. 그 후, 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액의 분첨을 정지하고, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트를 40g 첨가했다. 20% 말레산 무수물 용액은 그대로 2.7kg/시간의 분첨 속도를 유지하면서, 8℃/시간의 승온 속도로 4시간에 걸쳐 120℃까지 승온시켰다. 20% 말레산 무수물 용액의 분첨은, 분첨량이 적산(積算)으로 32.4kg이 된 시점에서 정지했다. 승온 후, 1시간 120℃를 유지하여 중합을 종료시켰다. 중합액은, 기어 펌프를 이용하여 2축 탈휘 압출기로 연속적으로 피드하고, 메틸이소부틸케톤 및 미량의 미반응 모노머 등을 탈휘 처리하고, 스트랜드 형상으로 압출하여 절단함으로써 펠릿(pellet) 형상의 공중합체 (A-1)을 얻었다. 얻어진 공중합체 (A-1)을 C-13NMR법에 의해 조성 분석을 실시했다. 또한 GPC장치로 분자량 측정을 했다.

[0072] 조성 분석을 실시한 결과, 공중합체의 구성 단위는, 스티렌 단량체 단위 60 질량%, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위 22 질량%, 무수 말레산 단량체 단위 18 질량%이었다. 공중합체 중의 잔존 무수 말레산 단량체량은 검출 하한 미만(< 60ppm)이었다. 또한, 중량 평균 분자량은 16만이며, 사출 성형으로 형성한 2mmt의 경면 플레이트의 전체 광선 투과율은 91%이었다.

[0073] <공중합체 (A-2)의 제조예>

[0074] 20% 말레산 무수물 용액과 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액은, A-1과 동일하게 조제했다.

[0075] 교반기를 구비한 120리터의 오토클레이브 중에, 20% 말레산 무수물 용액 2.8kg, 스티렌 25.6kg, 메틸메타크릴레이트 8.8kg, t-도데실메르캅탄 20g을 첨가하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 88℃까지 승온시켰다. 승온 후 88℃를 유지하면서, 20% 말레산 무수물 용액을 2.1kg/시간 및 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액을 500g/시간의 분첨속도로 각각 연속적으로 8시간에 걸쳐 첨가했다. 그 후, 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액의 분첨을 정지하고, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트를 40g 첨가했다. 20% 말레산 무수물 용액은 그대로 2.1kg/시간의 분첨 속도를 유지하면서, 8℃/시간의 승온 속도로 4시간에 걸쳐 120℃까지 승온시켰다. 20% 말레산 무수물 용액의 분첨은, 분첨량이 적산으로 25.2kg이 된 시점에서 정지했다. 승온 후, 1시간 120℃를 유지하여 중합을 종료시킨 중합액은, 기어 펌프를 이용해 2축 탈휘 압출기로 연속적으로 피드하고, 메틸이소부틸케톤 및 미량의 미반응 모노머 등을 탈휘 처리하고, 스트랜드 형상으로 압출

하여 절단함으로써 펠릿 형상의 공중합체 (A-2)를 얻었다. 얻어진 공중합체 (A-2)에 대해, A-1과 동일하게 조성 분석, 분자량 및 전체 광선 투과율을 측정했다.

[0076] 조성 분석을 실시한 결과, 공중합체의 구성 단위는, 스티렌 단량체 단위 64 질량%, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위 22 질량%, 무수 말레산 단량체 단위 14 질량%이었다.

[0077] 공중합체 중의 잔존 무수 말레산 단량체량은 검출 하한 미만(< 60ppm)이었다. 또한, 중량 평균 분자량은 17만이며 사출 성형으로 형성한 2mmt의 경면 플레이트의 전체 광선 투과율은 91%이었다.

[0078] <공중합체 (A-3)의 제조예>

[0079] 말레산 무수물이 25 질량% 농도가 되도록 메틸이소부틸케톤에 용해시킨 25% 말레산 무수물 용액을 사전에 조제하여 중합에 사용했다. 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액은 (A-1)의 제조예와 동일하게 조제하여, 중합에 사용했다.

[0080] 교반기를 구비한 120리터의 오토클레이브 중에, 25% 말레산 무수물 용액 3.52kg, 스티렌 24kg, 메틸 메타크릴레이트 7.2kg, t-도데실메르캅탄 20g을 첨가하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온시켰다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 25% 말레산 무수물 용액과, 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액을 각각 연속적으로 분첨을 개시했다. 25% 말레산 무수물 용액은, 분첨 개시의 4시간째까지는 3.96kg/시간, 4시간째로부터 7시간째까지는 3.17kg/시간, 7시간째부터 10시간째까지는 1.58kg/시간, 10시간째부터 13시간째까지는 0.54kg/시간의 분첨 속도로 되도록 단계적으로 분첨 속도를 바꾸면서, 합계 31.71kg 첨가했다. 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액은, 분첨 개시로부터 7시간째까지는 0.24kg/시간, 7시간째부터 13시간째까지는 0.39kg/시간의 분첨 속도가 되도록 단계적으로 분첨 속도를 바꾸면서, 합계로 4.02kg 첨가했다. 중합 온도는, 분첨 개시로부터 7시간째까지는 92℃를 유지하고, 그 후 4℃/시간의 승온 속도로 6시간에 걸쳐 116℃까지 승온시키고, 또한 116℃를 1시간 유지하여 중합을 종료시켰다. 중합액은, 기어 펌프를 이용하여 2축 탈휘 압출기에 연속적으로 피드하고, 메틸이소부틸케톤 및 미량의 미반응 모노머 등을 탈휘 처리하고, 스트랜드 형상으로 압출하여 절단함으로써 펠릿 형상의 공중합체 (A-3)을 얻었다. 얻어진 공중합체 (A-3)에 대해, A-1과 동일하게 조성 분석, 분자량 및 전체 광선 투과율을 측정했다.

[0081] 조성 분석을 실시한 결과, 공중합체의 구성 단위는, 스티렌 단량체 단위 60 질량%, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위 18 질량%, 무수 말레산 단량체 단위 22 질량%이었다. 공중합체 중의 잔존 무수 말레산 단량체량은 검출 하한 미만(< 60ppm)이었다. 또한, 중량 평균 분자량은 16만이며, 사출 성형으로 형성한 2mmt의 경면 플레이트의 전체 광선 투과율은 90%이었다.

[0082] <공중합체 (A-4)의 제조예>

[0083] 20% 말레산 무수물 용액과 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액은, A-1과 동일하게 조제했다.

[0084] 교반기를 구비한 120리터의 오토 클레이브 중에, 20% 말레산 무수물 용액 3.6kg, 스티렌 24kg, 메틸메타크릴레이트 8.8kg, t-도데실메르캅탄 20g을 첨가하고, 기상부를 질소 가스로 치환시킨 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 88℃까지 승온시켰다. 승온 후 88℃를 유지하면서, 20% 말레산 무수물 용액을 2.65kg/시간 및 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액을 375g/시간의 분첨속도로 각각 연속적으로 8시간에 걸쳐 첨가했다. 그 후, 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액의 분첨을 정지하고, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트를 40g 첨가했다. 20% 말레산 무수물 용액은 그대로 2.65kg/시간의 분첨속도를 유지하면서, 8℃/시간의 승온속도로 4시간에 걸쳐 120℃까지 승온시켰다. 20% 말레산 무수물 용액의 분첨은, 분첨량이 적산으로 32.4kg이 된 시점에서 정지했다. 승온 후, 120℃를 1시간 유지하여 중합을 종료시켰다. 중합액은, 기어 펌프를 이용하여 2축 탈휘 압출기에 연속적으로 피드하고, 메틸이소부틸케톤 및 미량의 미반응 모노머 등을 탈휘 처리하고, 스트랜드 형상으로 압출하여 절단함으로써 펠릿 형상의 공중합체 (A-4)를 얻었다. 얻어진 공중합체 (A-4)에 대해, A-1과 동일하게 조성 분석, 분자량 및 전체 광선 투과율을 측정했다.

[0085] 조성 분석을 실시한 결과, 공중합체의 구성 단위는, 스티렌 단량체 단위 60 질량%, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위 22 질량%, 무수 말레산 단량체 단위 18 질량%이었다. 공중합체 중의 잔존 무수 말레산 단량체량은 80ppm이었다. 또한, 중량 평균 분자량은 16만이며, 사출 성형으로 형성한 2mmt의 경면 플레이트의 전체 광선 투과율은 91%이었다.

[0086] <공중합체 (A-5)의 제조예>

[0087] 20% 말레산 무수물 용액과 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액은, A-1과 동일하게 조제했다.

[0088] 교반기를 구비한 120리터의 오토 클레이브 중에, 20% 말레산 무수물 용액 3.6kg, 스티렌 24kg, 메틸메타크릴레이트 8.8kg, t-도데실메르캅탄 20g을 참가하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40에 걸쳐 88℃까지 승온시켰다. 승온 후 88℃를 유지하면서, 20% 말레산 무수물 용액을 2.6kg/시간, 및 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액을 375g/시간의 분첨 속도로 각각 연속적으로 8시간에 걸쳐 첨가했다. 그 후, 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액의 분첨을 정지하고, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트를 40g 첨가했다. 20% 말레산 무수물 용액은 그대로 2.6kg/시간의 분첨 속도를 유지하면서, 8℃/시간의 승온 속도로 4시간에 걸쳐 120℃까지 승온시켰다. 20% 말레산 무수물 용액의 분첨은, 분첨량이 적산으로 32.4kg이 된 시점에서 정지했다. 승온 후, 120℃를 1시간 유지하여 중합을 종료시켰다. 중합액은, 기어 펌프를 이용하여 2축 탈휘 압출기에 연속적으로 피드하고, 메틸이소부틸케톤 및 미량의 미반응 모노머 등을 탈휘 처리하고, 스트랜드 형상으로 압출하여 절단함으로써 펠릿 형상의 공중합체 (A-5)를 얻었다. 얻어진 공중합체 (A-5)에 대해, A-1과 동일하게 조성 분석, 분자량 및 전체 광선 투과율을 측정했다.

[0089] 조성 분석을 실시한 결과, 공중합체의 구성 단위는, 스티렌 단량체 단위 60 질량%, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위 22 질량%, 무수 말레산 단량체 단위 18 질량%이었다. 공중합체 중의 잔존 무수 말레산 단량체량은 230ppm이었다. 또한, 중량 평균 분자량은 16만이며, 사출 성형으로 형성한 2mmt의 경면 플레이트의 전체 광선 투과율은 91%이었다.

[0090] <공중합체 (A-6)의 제조예>

[0091] 20% 말레산 무수물 용액과 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액은, A-1과 동일하게 조제했다.

[0092] 교반기를 구비한 120리터의 오토 클레이브 중에, 20% 말레산 무수물 용액 3.4kg, 스티렌 24kg, 메틸 메타크릴레이트 9.2kg, t-도데실메르캅탄 60g을 첨가하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 88℃까지 승온시켰다. 승온 후 88℃를 유지하면서, 20% 말레산 무수물 용액을 2.55kg/시간, 및 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액을 375g/시간의 분첨 속도로 각각 연속적으로 8시간에 걸쳐 첨가했다. 그 후, 2% t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 용액의 분첨을 정지하고, t-부틸퍼옥시 이소프로필 모노카보네이트를 40g 첨가했다. 20% 말레산 무수물 용액은 그대로 2.55kg/시간의 분첨 속도를 유지하면서, 8℃/시간의 승온 속도로 4시간에 걸쳐 120℃까지 승온시켰다. 20% 말레산 무수물 용액의 분첨은, 분첨량이 적산으로 30.6kg으로 된 시점에서 정지했다. 승온 후, 1시간 120℃를 유지하여 중합을 종료시켰다. 중합액은, 기어 펌프를 이용하여 2축 탈휘 압출기에 연속적으로 피드하고, 메틸이소부틸케톤 및 미량의 미반응 모노머 등을 탈휘 처리하고, 스트랜드 형상으로 압출하여 절단함으로써 펠릿 형상의 공중합체 (A-6)을 얻었다. 얻어진 공중합체 (A-6)에 대해, A-1과 동일하게 조성 분석, 분자량 및 전체 광선 투과율을 측정했다.

[0093] 조성 분석을 실시한 결과, 공중합체의 구성 단위는, 스티렌 단량체 단위 60 질량%, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위 23 질량%, 무수 말레산 단량체 단위 17 질량%이었다. 공중합체 중의 잔존 무수 말레산 단량체량은 240ppm이었다. 또한, 중량 평균 분자량은 13만이며, 사출 성형으로 형성한 2mmt의 경면 플레이트의 전체 광선 투과율은 91%이었다.

[0094] <실시예 · 비교예>

[0095] 제조예에서 기재한 방향족 비닐-(메트)아크릴산에스테르-불포화 디카르복시산 무수물계 공중합체 (A-1) ~ (A-6), 자외선 흡수제 (B-1) ~ (B-5) 및 메타크릴 수지 (C-1)를 헨셀믹서로 혼합한 후, 2축압출기(토시바기계(東芝機械)사제 TEM-35B)로, 실린더 온도 230℃에서 용융혼련하고 펠릿화하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물의 펠릿으로 시험편을 제작하여 이하의 평가를 실시하여 평가 결과를 표 1 ~ 3에 나타냈다. 사용한 자외선 흡수제와 메타크릴 수지는 다음과 같다.

[0096] (B-1) 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-6-비스(1-메틸-1-페닐 에틸)페놀(BASF재팬 주식회사제 Tinuvin 234)

[0097] (B-2) 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-p-크레졸(cresol)(BASF재팬 주식회사제 Tinuvin P)

[0098] (B-3) 2,4-디-tert-부틸 페닐-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시 벤조에이트(BASF재팬 주식회사제 Tinuvin 120)

[0099] (B-4) 2-에틸-2'-에톡시-옥사닐리드(클라리언트재팬 주식회사제 Sanduvor VSU)

[0100] (B-5) 테트라에틸-2,2-(1,4-페닐렌-디메틸리덴)-비스말로네이트(클라리언트재팬 주식회사제 Hostavin B-Cap)

[0101] (C-1) PMMA 수지(미쓰비시레이온 주식회사제 ACRYPET VH5)

[0102] 얻어진 수지조성물의 펠릿으로 시험편을 작성해 이하의 평가를 실시하여 평가 결과를 표 1 ~ 3에 나타냈다. 한편, 실시예 10에서는 힌더드 아민계 광안정제 (HALS)로서, 숙신산 디메틸과 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘 에탄올의 중축합물 (BASF재팬 주식회사제 Tinuvin 622)을 배합했다.

[0103] (비카트 연화점)

[0104] 비카트 연화점은, JIS K7206:1999에 준거하여, 50법(하중 50N, 승온속도 50℃/시간)으로 시험편은 10mm×10mm, 두께 4mm인 것을 이용해 측정했다. 한편, 측정기는 토요정기제작소(東洋精機製作所)사제 HDT&VSPT 시험 장치를 사용했다.

[0105] (전체 광선 투과율, Haze, 색상)

[0106] 전체 광선 투과율 및 Haze는, 사출성형기(토시바기계(東芝機械)사제IS-50EPN)를 이용하여 실린더 온도 240℃, 금형온도 70℃의 성형조건에서 형성된 세로 90mm, 가로 55mm, 두께 2mm의 경면 플레이트를 ASTM D1003에 준거해 헤이즈미터(일본전색공업 (日本電色工業) 사제 NDH-1001DP형)을 이용해 측정했다. 또한, b값은, JIS K7105에 준거하여 자외선 가시분광 광도계(일본분광(日本分光) 주식회사제 V-670)를 이용해 측정했다.

[0107] (내후성)

[0108] 내후성은, 제논 웨더로미터 (Xenon Weatherometer) (아틀라스사제Ci65A)를 이용하여 오직 광조사(비 (rain water) 없음)의 환경에서 실시했다. 시험편으로는 세로 90mm, 가로 55mm, 두께 2mm의 경면 플레이트를 이용하고, 블랙 패널 온도 89℃, 파장 300 ~ 400nm에서의 방사 조도 60W/m^2, 조사 시간 463시간으로 하고, 방사 노광량 100MJ/m^2의 조건에서 시험을 실시했다. 조사 후의 시험편에 대해 b값을 측정하고, 조사 후의 b값과 조사 전의 b값의 차이를 Δb로 했다.

표 1

			실시예								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
배합	공중합체 (A) 의 종류	-	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(A) 의 잔존MAH양	ppm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	자외선 흡수제 (B) 의 종류	wt%	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
	(B) 의 첨가량	wt%	0.1	0.2	0.5	0.8	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5
	HALS의 첨가량	wt%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
평가결과	비카트 연화온도	℃	133	133	133	132	133	131	133	132	133
	Haze	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	색상 (b값)	-	0.6	0.7	1.0	1.3	0.6	0.9	0.9	0.8	0.8
	내후성 (Δb)	-	0.9	0.3	-0.1	-0.1	1.3	0.0	-0.1	-0.1	0.0

※표 중의MAH는 말레산 무수물 단량체를 표시하는 약칭이다.

※표 중의 (B) 의 첨가량은 (A) 와 (B) 의 합계량에 대한 첨가량이다.

[0109]

표 2

			실시예				비교예					
			10	11	12	13	1	2	3	4	5	6
배합	공중합체 (A) 의 종류	-	A-1	A-2	A-3	A-4	A-1	A-5	A-5	A-6	A-5	A-5
	(A) 의 잔존MAH양	ppm	ND	ND	ND	80	ND	230	230	240	230	230
	자외선 흡수제 (B) 의 종류	wt%	B-1	B-1	B-1	B-1	-	-	B-1	B-1	B-1	B-1
	(B) 의 첨가량	wt%	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	0.2	0.2	0.02	1.5
	HALS의 첨가량	wt%	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
평가결과	비카트 연화온도	℃	133	126	142	133	133	133	133	133	133	130
	Haze	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
	색상 (b값)	-	0.8	0.6	0.9	1.4	0.6	2.9	3.1	3.4	0.6	2.0
	내후성 (Δb)	-	-0.1	0.9	0.8	1.9	6.7	12.7	5.9	7.1	3.7	-0.3

※표 중의MAH는 말레산 무수물 단량체를 표시하는 약칭이다.

※표 중의 (B) 의 첨가량은 (A) 와 (B) 의 합계량에 대한 첨가량이다.

[0110]

표 3

			실시예		비교예		실시예	비교예		
			14	15	7	8	16	9	10	11
배합	공중합체 (A) 의 종류	-	A-1	A-1	A-1	A-5	A-1	A-1	A-5	A-6
	(A) 의 잔존 MAH양	ppm	ND	ND	ND	230	ND	ND	230	240
	자외선 흡수제 (B) 의 종류	wt%	B-1	B-1	-	B-1	B-1	-	B-1	B-1
	(B) 의 첨가량	wt%	0.2	0.5	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2
	(A) 와 (B) 의 합계량	wt%	50	50	50	50	30	30	30	30
	메타크릴 수지 (C)	wt%	50	50	50	50	70	70	70	70
평가결과	비카트 연화온도	℃	121	121	121	121	116	116	116	116
	Haze	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
	색상 (b값)	-	0.5	0.6	0.5	2.4	0.4	0.4	2.1	2.5
	내후성 (Δb)	-	0.3	0.1	3.4	2.9	0.2	2.1	2.3	2.8

※표 중의 MAH는 말레산 무수물 단량체를 나타내는 약칭이다.

※표 중의 (B) 의 첨가량은 (A) 와 (B) 의 합계량에 대한 첨가량이다.

[0111]

[0112] 실시예는, 높은 내열성을 갖고, 투명성과 색상이 양호하며 내후성이 뛰어나다. 한편, 비교예에서는 색상, 내후성 중 어느 물성이 뒤떨어졌다.

산업상 이용가능성

[0113] 본 발명의 수지 조성물은, 내열성, 투명성, 색상 및 내후성이 요구되는 용도에 바람직하며, 가전제품 부품이나 자동차 부품, 건축재료, 광학부재에 유용하다.