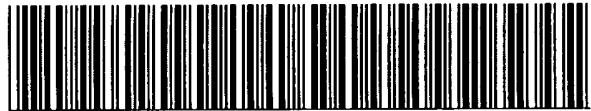


PCT

世界知的所有権機
国際事務



特許協力条約に基づいて公開

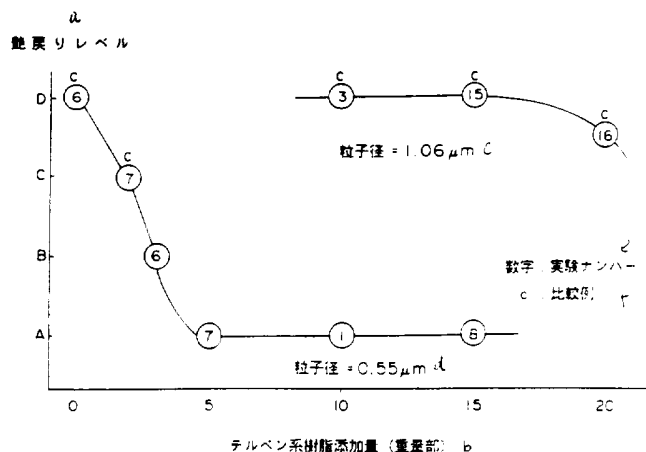
WO 9606127A1

<p>(51) 国際特許分類6 C08J 5/18, C08L 53/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/06127 (43) 国際公開日 1996年2月29日(29.02.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00646 (22) 国際出願日 1995年4月4日(04.04.95) (30) 優先権データ 特願平6/216778 1994年8月19日(19.08.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 正 和彦(SHO, Kazuhiko)[JP/JP] 〒252 神奈川県藤沢市天神町1丁目19番3号 Kanagawa, (JP) 遠山満俊(TOYAMA, Mitsutoshi)[JP/JP] 〒233 神奈川県横浜市港南区港南台2丁目1番5-1407 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title : STYRENIC RESIN SHEET AND MOLDING

(54) 発明の名称 スチレン系樹脂シート及び成形体

- a ... Level of transparency reduction
- b ... Amt. of terpene resin added (part by weight)
- c ... Particle diameter: 1.06 μm
- d ... Particle diameter: 0.55 μm
- e ... Numeral: Expt. No.
- f ... c: Comp. Ex.



(57) Abstract

A styrenic resin sheet having a thickness of 0.10 - 2.5 mm and a heat shrinkage factor of 20 % or less, and a molding produced therefrom. The sheet is produced from a styrenic resin composition comprising 100 parts by weight of a rubber-modified styrenic resin and 3-15 parts by weight of a terpene resin. The rubber-modified styrenic resin comprises 85-92 wt.% of a continuous phase of a copolymer composed of 45-60 wt.% of styrene monomer units, 5-15 wt.% of alkyl (C₂-C₄) acrylate and/or methacrylate monomer units and 25-50 wt.% of methyl methacrylate monomer units and 15-8 wt.% of dispersed rubbery elastomer particles having an average diameter of 0.4-0.9 μm and comprising a binary styrene-butadiene block copolymer containing 25-40 wt.% of styrene. This sheet is excellent in transparency, strength and rigidity and also in moldability in thermal fabrication, does not cause any reduction in the product transparency, and is suitable as a food wrapping material, a packaging material for electrical components, and so forth.

(57) 要約

本発明は、スチレン系単量体単位 45 ~ 60 重量%、アルキル基の炭素数が 2 ~ 4 のアクリル酸エステル系単量体単位および/またはメタクリル酸エステル系単量体単位 5 ~ 15 重量%、およびメチルメタクリレート単量体単位 25 ~ 50 重量%からなる共重合体からなる連続相 85 ~ 92 重量%と、スチレン含有量が 25 ~ 40 重量%の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる、平均粒子径が 0.4 ~ 0.9 μm であるゴム状弾性体の分散粒子 8 ~ 15 重量%とからなるゴム変性スチレン系樹脂 100 重量部に対して、テルペン系樹脂 3 ~ 15 重量部を含有するスチレン系樹脂組成物からなり、厚みが 0.10 ~ 2.5 mm、かつ、加熱収縮率が 20% 以下であるスチレン系樹脂シートおよびそれから得られる成型体に係わる。本発明のシートは、透明性、強度および剛性に優れ、かつ、二次加熱成形時の成形性に優れ、「艶戻り」が起こらず、食品包装材や電気包装材等に好適である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AN	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モロッコ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	モザンビーク	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コートジボワール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	US	米国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
						VN	ベトナム

明細書

スチレン系樹脂シート及び成形体

<技術分野>

本発明は、特定の組成を有するスチレン系重合体の連続相と、二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体の分散粒子とからなるゴム変性スチレン系樹脂に特定量のテルペン系樹脂を添加したスチレン系樹脂組成物を用い、加熱収縮率を一定値以下に抑えて形成されたスチレン系樹脂シートおよびその成形体に係わる。本発明のシートは、強度、剛性および透明性に優れ、かつ、二次加熱成形時の「艶戻り」が抑止されており、食品包装材、電気製品包装材等として好適である。

<背景技術>

電気製品、電子部品、事務用品、食品等の透明包装材材料として、塩化ビニル樹脂が広く使用されている。塩化ビニル樹脂は、透明性、強度、成形性、耐傷性、耐薬品性、価格等のバランスに優れているが、塩化ビニル樹脂は塩素を多量に含んでいるため、廃棄、焼却時の公害上の問題があり、近年、代替材料が強く求められている。

代替材料として、A-P-E-T樹脂が検討されているが、成形性が非常に悪いこと、リサイクル使用に難点があること、価格が高い等の欠点があり、さらに、塩化ビニル樹脂で使用されていた押出機、成型機等が使用できないため、現状ではまだ市場に定着するには至っていない。

他の代替材料として、ポリスチレンとスチレン-ブタジエンブロック共重合体のブレンド体がある。このブレンド体は透明性と強度とのバランスが悪く、スチレン-ブタジエンブロック共重合体に起

因する傷つき易さ、悪臭、耐候性や外観に劣る、価格が高い等の欠点があり、一部の用途で使用されているにすぎない。

特開平4-149211、特開平4-198244号公報には、透明性と強度とのバランスが大きく改善されたスチレン-ブチルアクリレート共重合体/スチレン-ブタジエンブロック共重合体のブレンド体が提案されている。しかしながら、スチレン-ブタジエンブロック共重合体に起因する上記の欠点は改善されていない。

米国特許第4、680、337号明細書では、スチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル及びスチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる混合溶液を重合する方法が記載されている。しかし、かかる方法で重合された熱可塑性樹脂は、樹脂そのものは透明であり、高い伸びを示しているが、アイゾット衝撃強度に見られるように、ゴム補強の効果は全く見られない。

この公報以前にゴム状弾性体を分散粒子とし、連続相がスチレン、アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体よりなる透明なゴム変性スチレン系樹脂に関する報告は多数あり、又、製品も市場に存在している。かかる樹脂は射出成形し、高い圧力で樹脂を金型に密着させた時のみ透明な成形品が得られ、シート成形した場合、シートを容器等に成形した場合、異型押出成形した場合、あるいは、低圧で射出成形した場合には生成品の透明性が低下する。この現象を以下に「艶戻り」と呼ぶ。これにより、鮮明な透明感のある成形品は得られない。「艶戻り」現象が解決されなかった為、塩化ビニル樹脂代替として市場で使用されるには至らなかった。

特開平5-171001号公報では、テルペン系水素添加樹脂を用いて透明性と強度とのバランスを改良する試みがなされている。しかし、ここでは二次加熱成形した場合の”艶戻り”現象の解決を目的としているのではなく、その解決には至っていない。

特開平6-145443号公報では、ゴム状弾性体を分散粒子として含有するゴム変性スチレン系樹脂とテルペン系樹脂とブロック共重合体との組成物からなる透明シートの記載がある。ブロック共重合体とテルペン系樹脂との組合せが強度、透明性および「艶戻り」のバランスを向上させる記載がある。しかし、かかる樹脂組成物はブロック共重合体を用いている為に前述の通りのブロック共重合体に起因する欠点を有している。

本発明者らは、従来のゴム変性スチレン系樹脂からなるシートおよびその成形体が有する問題点を解決するため、鋭意検討した結果、テルペン系樹脂を添加した特定の組成からなるゴム変性スチレン系樹脂組成物を用いて、かつ、シートの加熱収縮率を一定値以下に抑えることにより、強度、剛性、透明性に優れ、かつ、二次加熱成形時の”艶戻り”の少ないシートおよび成形体が得られることを見出した。

< 発明の開示 >

本発明は、スチレン系単量体単位45～60重量%、アルキル基の炭素数が2～4のアクリル酸エステル系単量体単位および/またはメタクリル酸エステル系単量体単位5～15重量%、およびメチルメタクリレート単量体単位25～50重量%からなる共重合体からなる連続相85～92重量%と、スチレン含有量が25～40重量%の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる、平均粒子径が0.4～0.9 μ mである、ゴム状弾性体の分散粒子8～15重量%とからなるゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、テルペン系樹脂3～15重量部を含有するスチレン系樹脂組成物からなり、厚みが0.10～2.5mm、かつ、該シートの加熱収縮率が20%以下であるゴム変性スチレン系樹脂組成物からな

るシートおよびその成形体に係わる。

本発明において、炭素数 2 ～ 4 のアクリル酸エステル系単量体単位および／またはメタクリル酸エステル系単量体単位の量は 5 ～ 15 重量％、好ましくは、6 ～ 13 重量％である。5 重量％未満の場合は、ゴム状弾性体と連続相の屈折率を合わせても、そして、ゴム状弾性体の粒子径を小さくしても鮮明な透明感のある樹脂が得られない。5 重量％未満の場合は、樹脂の耐熱性が高くなり、その結果、シートの二次加熱成形温度を高くする必要があり、塩化ビニル樹脂より成形性が悪くなる。15 重量％を越える場合は、樹脂の耐熱性が低くなり、製品の耐熱性が低くなるため、実用範囲が狭めらる。

スチレン系単量体単位、メチルメタクリレート単量体単位の量は、各々 45 ～ 60 重量％、25 ～ 50 重量％である。好ましくは、それぞれ 45 ～ 55 重量％、30 ～ 45 重量％である。上述の通り目的とするゴム変性スチレン系樹脂の耐熱性の点から、炭素数 2 ～ 4 のアクリル酸エステル系単量体単位および／またはメタクリル酸エステル系単量体単位の量を 5 ～ 15 重量％の範囲で設定し、用いるゴム状弾性体の屈折率に合わせるようにスチレン系単量体単位、メチルメタクリレート単量体単位の量を決める。

連続相を構成する各成分の割合は、スチレン系単量体単位、炭素数 2 ～ 4 のアクリル酸および／またはメタクリル酸エステル系単量体単位、およびメチルメタクリレート単量体単位の合計量を基にしたものである。この比が、本発明の範囲にあり、樹脂の透過性を低下させない限り、他の成分を含有してもよい。

本発明に於いて、スチレン系単量体として、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン等を用いることができる。これらは、単独もしくは混合して用いてよい。なかでも、生産性およびコストの点からスチレンが好ましい。

アルキル基の炭素数が2～4のアクリル酸エステル系単量体およびメタクリル酸エステル系単量体としては、工業的に容易に入手可能なエチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートが用いられる。これらは、単独もしくは混合して用いることができる。なかでも、生産性およびコストの点からブチルアクリレート、ブチルメタクリレートが好ましい。

本発明のスチレン共重合体からなる連続相は、ゴム変性スチレン系樹脂に対して、85～92重量%である。85重量%未満では、剛性が低下し、92重量%越えると、強度が低下する。

本発明において、連続相とゴム状弾性体の屈折率の差は、0.01以内が好ましく、0.008以内がさらに好ましい。0.01を越えると鮮明な透明感のある樹脂、シート、成形体を得られにくい。

連続相の重合度は、還元粘度（30℃）の値で0.8～0.4 dl/gの範囲であることが好ましい。0.8を越える場合は、スチレン系樹脂の流動性が低下し、その結果、シート成形時に配向がかかり過ぎて、シートおよびその成形体の透明性および強度を低下させる。シート成形時の配向を抑えようとする、極端な生産性の低下を招くので好ましくない。還元粘度が0.4未満であると、ゴム状弾性体の分散粒子の大きさを本発明で規定する範囲の最大値に設定してもシートの強度低下が大きくなり好ましくない。

本発明のゴム状弾性体としては、二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いられるが、完全な二型である必要はない。完全なスチレン-ブタジエンランダム共重合体では、粒子径が大きくなり易く、かつ、粒子中に包含する共重合体の大きさが大きくなり透明性が低下するので好ましくないが、スチレン重合体ブロックとブタジエン重合体ブロックの繋ぎ部分はスチレン-ブタジエンランダム共重合体であってもよい。スチレン-ブタジエン-スチレンブ

ロック共重合体等の三型あるいはそれ以上の多型構造のゴム状弾性体では、比較例 22 に示す通り、ゴム粒子径が小さくなりすぎて強度のある樹脂は得られない。

ゴム状弾性体中のスチレン含有量は、25～40重量%である。40重量%を越えると、ゴム状弾性体の補強効果が著しく低下する。25重量%未満の場合は、連続相との屈折率を合わせる為にメチルメタクリレートの使用量が増え、その結果、樹脂の流動性が低下し、前述のように透明性の低下を招く。25～40重量%では、平均粒子径の制御が容易であり、透明性と強度とのバランスのとれたシートが得られる。

ゴム状弾性体の分子量は、25℃における5重量%スチレン溶液粘度で15～50cpsが好ましい。溶液粘度が15cps未満であると強度が著しく低下する。50cpsを越えるとゴム粒子径を小さくするのが難しくなる。特に、1.0 μ m以上の粒子生成を抑制するのが困難になる。

本発明でいうゴム状弾性体の平均粒子径は、レーザー散乱測定法により測定し、その範囲は0.4～0.9 μ mである。より好ましくは、0.5～0.8 μ mである。0.9 μ mを越えるとシートの透明性が低下、特にシートを二次加熱して容器等を成形した場合の「艶戻り」現象が激しくみられ、好ましくない。0.4 μ m未満では強度の低下が大きく好ましくない。ゴム状弾性体の粒子径の分布は特に限定されるものではない。

テルペン系樹脂の含有量は、ゴム状変性スチレン系樹脂100重量部に対して、3～15重量部、好ましくは、3～12重量部である。3重量部未満の時は、シートを二次加熱して容器等を成形した場合の「艶戻り」が激しくなる。15重量部を越えると、「艶戻り」を抑制する効果は飽和し、コストアップを招き、かつ、剛性の

低下等を招く。テルペン系樹脂の含有量は、ゴム状弾性体の0.25～1.0倍が好ましい。ゴム状弾性体の量が増えるほど、1.0倍に近い含有量が「艶戻り」の抑制には好ましい。

テルペン系樹脂の分子量はGPC測定法を用いた時、重量平均分子量で400～3000が好ましい。より好ましいのは500～2000である。400未満では「艶戻り」抑制効果が発現せず、3000を越えると「艶戻り」抑制効果が著しく低下する。

本発明のテルペン系樹脂は、部分水添テルペン系樹脂を含む。これらは、単独もしくは組み合わせて用いることができる。

テルペン系樹脂は、芳香族ビニル炭化水素とテルペンを塩化アルミ、三弗化硼素等のフリーデルクラフツ型触媒を用いてカチオン重合を行うことにより得られる。芳香族ビニル炭化水素としては、スチレン等が、テルペンとしては、柑橘系皮質から得られるd-リモネン、生松脂から得られる α -ピネンの異性化で得られるジペンテン等が好適に用いられる。テルペン系樹脂としては、例えば、市販のYSレジンTO-125、TO-115、TO-105、TO-85等（ヤスハラケミカル株式会社製）を用いることができる。部分水添テルペン系樹脂は、テルペン系樹脂を水素添加することにより得られる。水素添加率には特に制限はないが、少なくとも10mol%以上の芳香族環を残す必要がある。芳香族環が少なくなるとゴム変性スチレン系樹脂との相溶性が低下し、テルペン系樹脂が透明性を低下させる原因となる。部分水添テルペン系樹脂としては、例えば、市販のクリアロンM-115、M-105等（ヤスハラケミカル株式会社製）が用いることができる。

本発明のゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム補強ポリスチレン（HIPS樹脂）の製造で多用されている方法により製造することができる。即ち、ゴム状弾性体をスチレン系単量体および／またはアク

リル酸（メタクリル酸）エステル系単量体および／またはメチルメタクリレートおよび／または重合溶媒および／または重合開始剤からなる原料溶液に溶解し、ゴム状弾性体が溶解した原料溶液を攪拌機付反応機に供給し重合を行う。ゴム状弾性体の分散粒子の粒子径の制御は一般的に行われている、攪拌羽根の回転数を変化させる方法、反応液粘度を変化させる方法あるいは両者の組合わせ方法等を用いることができる。透明性を維持する方法として、一般的な方法、例えば重合途中に必要なに応じて単量体を添加する方法、あるいは連続的に添加する方法等を用いることができる。

ゴム状弾性体は、目標とする含有量になるように原材料の量や重合率を調整する。高濃度のゴム状弾性体を含むゴム変性スチレン系樹脂を上記の方法で製造し、別に製造したゴム状弾性体を含まないスチレン系樹脂と混合し、所定量としてもよい。

重合の際は、エチルベンゼン、トルエン、キシレン等の重合溶媒を用いてもよい。スチレン系重合体の重合に常用されている有機過酸化物を用いても、又、途中添加してもよい。重合度を調整するためにポリスチレンの重合で多用されている α -メチルスチレンダイマー、メルカプタン類等を使用することもできる。重合方法は、スチレン系重合体の製法で常用されている塊状重合法、あるいは溶液重合法が用いられる。回分式重合法、連続式重合法いずれの方法も用いることができる。

反応機を出た重合溶液は回収装置に導かれる。回収装置はスチレン系重合体の製造で多用されているフラッシュタンクシステム、多段ベント付き押出機等を用いることができる。操作条件もスチレン系重合体とほぼ同等の条件を用いることができる。本発明のスチレン系樹脂シートは食品用途に多用されることを考慮し、未反応単量体、重合溶媒等は極力少ないほうが好ましい。この場合、未反応単

量体残存量としては、スチレン、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル、およびメチルメタクリレート残存量の合計量で、好ましくは1000ppm、さらに好ましくは500ppm以下である。シート成形時、二次加熱成形時等に発生するモールドデポジットを極力少なくする為に二量体、三量体等も極力少なくすることが好ましい。その為に、回収系で水、窒素ガス、炭酸ガス等を添加し、未反応単量体等を除去する等の公知の方法を用いることが好ましい。未反応単量体等を除去した溶融樹脂はペレット化する。

テルペン系樹脂は、ゴム状弾性体を溶解させた原料溶液に溶解させるか、あるいは、スチレン、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル、メチルメタクリレート単量体または溶媒に溶解し、重合途中あるいは回収系の入口に添加するか、あるいは、加熱溶融し、ペレット化工程に添加するか、あるいは、シート成形時にゴム変性スチレン系樹脂とブレンドし、溶融する等の方法により添加できる。

シートの厚みは、0.10～2.5mmであり、好ましくは0.15～2.0mmである。0.10mm未満のシートを製造する場合、Tダイ方式では、厚みむら等の調整に困難が伴う。インフレーション法で0.10mm未満のシートを製造する場合はシートに過大の配向がかかり、透明性が低下、「艶戻り」も激しくなり、透明性のよいシート、透明性のよい成形品が得られない。シートの厚みが2.5mmを越えると二次加熱成形時の加熱時間が長くなり、「艶戻り」を誘起することになる。また、ロール巻取時に白化するので好ましくない。

シートの加熱収縮率は、20%以下であることが必須である。本発明でいう加熱収縮率は、シート押出方向の収縮率である。加熱収

縮率が20%を越えると、二次加熱成形時に配向緩和が生じ、シート表面が荒れ、その結果として「艶戻り」が激しくなり鮮明な透明性を有する成形品が得られない。また、シートが強く配向しているために、シートおよび成形品の強度が低下する。

シートは、押出機内で熔融した後、Tダイから押出す等の一般的な方法により製造しうる。この時、加熱収縮率20%以下に制御するために次の点に留意して成形する必要がある。

シート押出機の温度は高い方が好ましい。200～250℃、より好ましくは210～250℃の温度で押出すと透明性の良いシートが得られる。低温で押出すとTダイから出たシートは強い張力を受け、シートの加熱収縮率の値が大きくなる。

Tダイの開度/シート厚みの比は、1に近いほど好ましい。好ましくは、1.0～2.5であり、さらに好ましくは、1.0～2.0である。この値が大きくなるとシートに張力がかかり、加熱収縮率の値が大きくなる。

エアー・ギャップは可能な限り長い方が好ましい。Tダイ内部で受けた応力をこの期間で緩和することにより、加熱収縮率を低下させることができる。

冷却ロール、タッチロール、ポリッシングロールの温度は50～80℃、より好ましくは50～70℃である。50℃より低いと、Tダイーロール間、ローラーロール間で受けた張力が固定され、巻取機までの間で緩和することができない。ロール間の線圧は低い程ロール間で張力を受けないため好ましい。5～20 kg/cmが好ましい線圧である。HIPS樹脂、ABS樹脂シートの光沢を高める目的で、タッチロール、冷却ロール、ポリッシングロール等でロールの鏡面を転写させるために線圧を上げる方法が用いられているが、本発明の樹脂をかかると、シートそのものは高い透

明性が得られる場合もあるが、加熱収縮率の値が大きくなる。そのため、このシートを二次加熱成形すると、「艶戻り」が激しく透明性に劣った成形品しか得られない。

シートを引き取る時の速度は低いほうが好ましい。押出機の吐出量、即ち生産性が落ちるので、極端に低くはできないが透明性と生産性のバランスを考慮することが肝要である。

引き取るシートの張力は、巻取ロールの取扱上問題ないレベルまで低くすることが好ましい。

上記のシート押出条件を考慮しつつ、生産性とシートの品質をバランスさせたシート成形条件を設定し、加熱収縮率を20%以下にすることにより、透明性に優れ、二次加熱成形時に「艶戻り」のないシートおよび透明性に優れた成形品が得られる。

本発明でいう透明なシートとは、曇価で6以下、好ましくは5以下、より好ましくは3以下のシートを言う。

本発明のシートを真空成形法や圧空成形法等の公知の方法により二次加熱し、容器、ブリスターパック等の成形品を得ることができる。その際、成形条件等に制約はないが、シート温度は成形が可能な限り低い温度のほうが透明性の良い成形品が得られるので好ましい。透明性のよい成形品を得るためには、所定のシート温度までの加熱方法は、高温、短時間加熱の方が低温、長時間加熱より好ましい。二次加熱時に、シートが受けた配向の緩和が小さいため、成形品の表面荒れが少ない為である。

本発明のゴム変性スチレン系樹脂には、スチレン系樹脂で慣用されている添加剤、例えば、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤等を添加することができる。

本発明のスチレン系樹脂シートには、通常シートの表面特性を改良するために慣用されている帯電防止剤、シリコーン等の滑剤を表

面に塗布することができる。

< 図面の簡単な説明 >

第 1 図は、本発明のスチレン系樹脂の重合を行うための反応装置である。

第 2 図は、成形品の飲料カップの斜視図である。

第 3 図および第 4 図は、ゴム状弾性体の分散粒子の粒子径とそれぞれ「艶戻り」のレベルおよびデュポン式衝撃強度との関係を示したグラフである。

第 5 図～第 8 図は、それぞれ、「艶戻り」のレベルとテルペン系樹脂含有量、加熱収縮率および部分水添加テルペン系樹脂／ゴム状弾性体の含有量比との関係を示したグラフである。

図中、符号は以下の通りである。

- 1 . . . 反応機 1、2 . . . 反応機 2、3 . . . 反応機 3、
- 4 . . . 予熱器

< 発明を実施するための最良の形態 >

以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。実施例および比較例中の各試料の特性の測定は以下の通りである。

(1) ゴム状弾性体の分散粒子の粒子径

ゴム状弾性体の分散粒子の粒子径は、コールター社のレーザー散乱粒径測定装置“COULTER RLS130”を用いて測定する。

(2) ゴム状弾性体の定量

スチレン系樹脂中のゴム状弾性体の量は、ゴム補強ポリスチレン(HIPS)で一般的に用いられている赤外吸収スペクトル法で測定する。

(3) 連続相の構成成分の特定と定量

連続相を形成するスチレン系単量体 (A)、アルキル基の炭素数が2~4のアクリル酸(メタクリル酸)エステル系単量体(B)、メチルメタクリレート単量体(C)を以下の方法で測定する。

ゴム変性スチレン系樹脂をトルエンに溶解後、遠心分離器で20,000rpmで30分間処理した後、上澄液を分離し、上澄液に多量のメタノールを加え、重合体を沈殿させる。50℃、10mmHgの減圧下で乾燥した試料を用いて、日本分光(株)JNM-G400 FT-NMRを用いて以下の条件で¹Hを測定する。

パルス幅=8.4μs、データポイント=16384、繰り返し時間=7.559秒、ADコンバーター=16ビット、積算回数=1,000、サンプル濃度=10wt%、溶媒=1,1,2,2-テトラクロロエタン-(d₂)、サンプル管=5mm、測定温度=120℃

(A)のフェニル基の水素に由来するピークが6.2~7.4ppm、(B)の水素に由来するピークが3.4~3.8ppm、(B)、(C)のメチル基の水素に由来するピークが0.2~1.1ppmに現れる。ピーク分離操作を行ってピーク面積比より(A)、(B)、(C)の重量%を求める。

(4) ゴム変性スチレン系樹脂の連続相の還元粘度

ゴム変性スチレン系樹脂の連続相の還元粘度は、FT-NMR測定用の試料を用い、0.5重量%トルエン溶液を作成し、オストワルドキャノンフェンスケ粘度管#100を用いて30℃の恒温槽で測定する。

(5) ゴム状弾性体中のスチレン含有量

ゴム状弾性体中のスチレン含有量は、ゴム組成分析法で常用されているIR法を用いて測定される。

(6) ゴム状弾性体の溶液粘度

ゴム状弾性体の溶液粘度は、ゴム状弾性体の5重量%スチレン溶液を作成し、オストワルドキャノンフェンスケ粘度管#350を用いて25℃の恒温槽で測定する。

(7) テルペン系樹脂の平均分子量

テルペン系樹脂の平均分子量は、東ソー株式会社のゲルパーミエーションクロマトグラフィー“HLC-8020”を用いて測定し、ポリスチレン換算の重量平均分子量で表す。

(8) スチレン系樹脂中のテルペン系樹脂の定量

スチレン系樹脂0.5gを25mlのTHFに溶解し、遠心分離を行い、THF可溶分と不溶分に分離する。THF不溶分を再度20mlのTHFに溶解し、遠心分離を行い、THF可溶分と不溶分に分離する。THF可溶分を集め、蒸発乾固し、THF20mlを加え、1時間振とう溶解したものをゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析する。カラムはShodex KF804（昭和電工株式会社製）を4本使用する。

(9) 加熱収縮率

加熱収縮率は、JIS K6872に準じて測定する。シート押出方向の加熱収縮率を測定する。

(10) 屈折率

ゴム変性スチレン系樹脂の連続相およびゴム状弾性体の屈折率は、アッベ式屈折率系を用い、25℃で測定する。

(11) メルトフローレート (MFR)

樹脂組成物のMFRは、ISO R113に準じて測定する。

(12) ビカット軟化点

樹脂組成物のビカット軟化点は、ASTM D1525に準じて測定する。

(13) 全光線透過率および曇価

シートの全光線透過率および曇価は、ASTM D1003に準じて測定する。

(14) デュボン式衝撃強度

シートのデュボン式衝撃強度は、JIS K5400に準じて測定する。

(15) 引張弾性率

シートの引張弾性率は、JIS K6872に準じて測定する。

(16) 「艶戻り」レベル

シートの「艶戻り」レベルは、第2図に示す飲料カップを成形し、成形前のシートに比較し、カップ側面がどの程度白くなったかを肉眼で判定する。この度合いは、正確には対応できないが、(飲料カップ側面の曇価/シートの曇価)の値で示すと概略左記のようになる。

(評価)	(曇価の比)
A・・・「艶戻り」なし	・・・1～1.2
B・・・極わずか「艶戻り」がある	・・・1.5～2
C・・・かなり「艶戻り」がある	・・・3～5
D・・・「艶戻り」激しい	・・・8以上

(17) 成形品の透明性

飲料カップの実用性はサラダ容器等の蓋として多用されている硬質塩化ビニル成形品に代替できるレベルの透明性を有しているか否かにより判定する。

<ゴム変性スチレン系樹脂の製造例>

第1図に記載した装置を用い、ゴム変性スチレン系樹脂の重合を行う。重合反応機1、2、3は攪拌機を有する管型反応機であり、

容量は夫々 6. 2 ℓ である。原材料溶液を反応機 1 に供給し、重合を行う。重合溶液は順次反応機 2、3 に導かれ、反応機 3 を出た重合溶液は予熱器を備えた回収系に導かれる。予熱器は静的混合機を内蔵しており、容量は 0. 8 ℓ である。予熱器で 2 4 0 °C 迄加熱された後、回収系で 1 0 m m H g の真空下で未反応単量体、重合溶媒等を除去した後、ペレット化し、ゴム変性スチレン系樹脂を得る。

< ゴム変性スチレン系樹脂 - 1 ~ 7 >

スチレン 4 0. 5 重量部、ブチルアクリレート 9. 5 重量部、メチルメタクリレート 2 9. 2 重量部、エチルベンゼン 1 2 重量部、アサプレン 6 8 0 A (スチレン含有量 3 0 % 重量の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体；旭化成工業株式会社製) 8. 8 重量部を溶解タンクに投入し、ゴム状弾性体が溶解した後、有機過酸化物パーヘキサ C (日本油脂株式会社製) 0. 0 3 重量部を仕込み、反応機 1 に 2 ℓ / H の速度で供給する。反応機 1 の重合温度は 1 2 0 °C、反応機 2 の重合温度は 1 4 0 °C、反応機 3 の重合温度は 1 5 5 °C で重合を行う。反応機 1 および 2 の攪拌機の回転数を調整しつつ分散粒子の粒子径を制御する。得られたゴム変性スチレン系樹脂の各物性値を表 1 に示す。

< ゴム変性スチレン系樹脂 - 8 ~ 1 0 >

スチレン 4 0. 0 重量部、ブチルアクリレート 7. 1 重量部、メチルメタクリレート 3 2. 1 重量部、エチルベンゼン 1 2 重量部、アサプレン 6 8 0 A (スチレン含有量 3 0 % 重量の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体；旭化成工業株式会社製) 8. 8 重量部を溶解タンクに投入し、ゴム状弾性体が溶解した後、有機過酸化物パーヘキサ C (日本油脂株式会社製) 0. 0 3 重量部を仕込み、反応機 1 に 2 ℓ / H の速度で供給する。反応機 1 の重合温度は 1 1 8 °C、反応機 2 の重合温度は 1 3 8 °C、反応機 3 の重合温度は 1 5

2℃で重合を行う。反応機1、反応機2の攪拌機の回転数を調整しつつ分散粒子径を制御する。得られたゴム変性スチレン系樹脂の物性値を表1に示す。

<ゴム変性スチレン系樹脂-11>

スチレン39.6重量部、ブチルアクリレート3.2重量部、メチルメタクリレート36.4重量部、エチルベンゼン12重量部、アサブレン680A（スチレン含有量30%重量の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体；旭化成工業株式会社製）8.8重量部を溶解タンクに投入し、ゴム状弾性体が溶解した後、有機過酸化物パーヘキサC（日本油脂株式会社製）0.03重量部を仕込み、反応機1に2ℓ/Hの速度で供給する。反応機1の重合温度は123℃、反応機2の重合温度は143℃、反応機3の重合温度は158℃で重合を行う。反応機1および2の攪拌機の回転数を調整しつつ分散粒子の粒子径を制御する。ゴム変性スチレン系樹脂の物性値を表1に示す。

<ゴム変性スチレン系樹脂-12>

スチレン41.2重量部、ブチルアクリレート12.8重量部、メチルメタクリレート25.2重量部、エチルベンゼン12重量部、アサブレン680A（スチレン含有量30%重量の2型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体；旭化成工業株式会社製）8.8重量部を溶解タンクに投入し、ゴム状弾性体が溶解した後、有機過酸化物パーヘキサC（日本油脂株式会社製）0.03重量部を仕込み、反応機1に2ℓ/Hの速度で供給する。反応機1の重合温度は116℃、反応機2の重合温度は135℃、反応機3の重合温度は150℃で重合を行う。反応機1、反応機2の攪拌機の回転数を調整しつつ分散粒子径を制御する。ゴム変性スチレン系樹脂の物性値を表1に示す。

< ゴム変性スチレン系樹脂 - 1 3 >

スチレン含有量 3 5 重量%の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体であるゴム状弾性体を用いる以外、ゴム変性スチレン系樹脂 - 9 と同様に重合する。ゴム変性スチレン系樹脂の物性値を表 1 に示す。

< ゴム変性スチレン系樹脂 - 1 4 >

スチレン含有量 4 5 重量%の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体であるゴム状弾性体を用い、反応機 1、2 の攪拌数を温度制御が可能な最低レベルに下げて重合する以外、ゴム変性スチレン系樹脂 - 9 と同様に重合する。ゴム変性スチレン系樹脂の物性値を表 1 に示す。

< ゴム変性スチレン系樹脂 - 1 5 >

スチレン含有量 3 0 重量%の三型のスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体であるゴム状弾性体を用い、反応機 1、2 の攪拌数を温度制御が可能な最低レベルに下げて重合する以外、ゴム変性スチレン系樹脂 - 9 と同様に重合する。ゴム変性スチレン系樹脂の物性値を表 1 に示す。

< ゴム変性スチレン系樹脂 - 1 6 >

スチレン含有量 2 0 重量%の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体であるゴム状弾性体を用い、反応機 1、2 の攪拌数を最高レベルに上げて重合する以外、ゴム変性スチレン系樹脂 - 9 と同様に重合する。ゴム変性スチレン系樹脂の物性値を表 1 に示す。

< ゴム変性スチレン系樹脂 - 1 7 >

スチレン 4 1. 5 重量部、ブチルアクリレート 9. 8 重量部、メチルメタクリレート 3 0. 0 重量部、エチルベンゼン 1 2. 3 重量部、アサプレックス 6 8 0 A (スチレン含有量 3 0 % 重量の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体; 旭化成工業株式会社製) 6.

3重量部を溶解タンクに投入する以外、ゴム変性スチレン系樹脂-1と同様に重合する。物性値を表1に示す。

<ゴム変性スチレン系樹脂-18>

スチレン39.6重量部、ブチルアクリレート9.3重量部、メチルメタクリレート28.5重量部、エチルベンゼン11.7重量部、アサブレン680A（スチレン含有量30%重量の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体；旭化成工業株式会社製）10.9重量部を溶解タンクに投入する以外、ゴム変性スチレン系樹脂-1と同様に重合する。物性値を表1に示す。

<実施例1>

ゴム変性スチレン系樹脂-2 100重量部、部分水添テルペン系樹脂クリアロンM115（ヤスハラケミカル株式会社製）10重量部を混合し、二軸押出機でペレット化する。このペレットを用いて、Tダイを有する50mmφ単軸押出機を用いて0.3mmのシートを成形する。押出機の温度は225℃、Tダイの温度は230℃、Tダイの開度は0.5mm、冷却ロール、タッチロールのクリアランスは0.3mm、ロールの線圧は5kg/cm²、三本のロール（上記二本のロールともう一本のロール）は全て65℃に制御する。シート厚みが0.3mmになるように引取り速度を調整し、シートを成形する。得られたシートの物性を表2示す。

このシートを用いて、第2図に示す飲料カップを真空成形する。シートの両面をヒーター設定温度240℃、加熱時間25秒の条件で加熱し、真空成形する。得られたカップの透明性を表2に示す。

<実施例2～4>

ゴム変性スチレン系樹脂-2に代えて、ゴム変性スチレン系樹脂-3、4、5を各々用いる以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性とカップの透

明性を表2に示す。

<実施例5>

ゴム変性スチレン系樹脂-9を用いる以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表2に示す。

<実施例6~8>

ゴム変性スチレン系樹脂-2 100重量部に、部分水添テルペン系樹脂クリアロンM115（ヤスハラケミカル株式会社製）を各3、5、15重量部を混合し、二軸押出機でペレット化する以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表2に示す。

<実施例9>

部分水添テルペン系樹脂クリアロンM115に代えて、テルペン系樹脂YSレジンTO-125（ヤスハラケミカル株式会社製）を混合する以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表2に示す。

<実施例10>

押出機の温度は240℃、Tダイの温度は240℃に制御する以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表2に示す。

<実施例11>

押出機の温度は220℃、Tダイの温度は225℃、Tダイの開度は0.4mm、三本のロールは全て50℃に制御する以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表2に示す。

<実施例12>

ゴム変性スチレン系樹脂-1に代えてゴム変性スチレン系樹脂-9を用いる以外、実施例10と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表2示す。

<実施例13>

ゴム変性スチレン系樹脂-1に代えてゴム変性スチレン系樹脂-9を用いる以外、実施例11と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表2示す。

<実施例14>

Tダイの温度は225℃、三本のロールは全て60℃に制御する以外、実施例1と同様に操作し、シート、飲料カップを成形する。シート物性、飲料カップの透明性を表2示す。

<比較例1～5>

ゴム変性スチレン系樹脂-1、6、7、8および10をそれぞれ用いる以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られた各々のシートの物性およびカップの透明性を表3に示す。

<比較例6>

部分水添テルペン系樹脂クリアロンM115（ヤスハラケミカル株式会社製）を用いない以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表3に示す。

<比較例7>

部分水添テルペン系樹脂クリアロンM115（ヤスハラケミカル株式会社製）2重量部を混合する以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性および

カップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 8 >

完全水添テルペン系樹脂クリアロン P 1 1 5 (ヤスハラケミカル株式会社製) 1 0 重量部を混合する以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 9 >

押出機の温度は 1 9 0 °C、Tダイの温度は 2 0 0 °C、および三本のロールの温度は全て 6 0 °C に制御する以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 1 0 >

三本のロールを全て 2 5 °C に制御する以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 1 1 >

Tダイの開度は 1 . 5 m m、三本のロールの温度は全て 6 0 °C に制御する以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 1 2 >

Tダイの開度は 1 . 0 m m、三本のロールの温度は全て 6 0 °C に制御する以外、実施例 1 と同様に操作し、シート、飲料カップを成形する。シート物性、飲料カップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 1 3 >

Tダイの開度は 1 . 0 m m、三本のロールの温度は全て 5 7 °C に制御する以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップ

を成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 示す。

< 比較例 1 4 >

ゴム変性スチレン系樹脂-1 に代えてゴム変性スチレン系樹脂-9 を用いる以外、比較例 1 3 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 示す。

< 比較例 1 5 および 1 6 >

ゴム変性スチレン系樹脂-2 に代えてゴム変性スチレン系樹脂-7 を用い、かつ、部分水添テルペン系樹脂クリアロン M 1 1 5 (ヤスハラケミカル株式会社製) を各々 1 5 および 2 0 重量部混合する以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 1 7 >

部分水添テルペン系樹脂クリアロン M 1 1 5 (ヤスハラケミカル株式会社製) 2 0 重量部を混合する以外、比較例 1 3 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 に示す。

< 比較例 1 8 >

部分水添テルペン系樹脂クリアロン M 1 1 5 (ヤスハラケミカル株式会社製) 2 0 重量部を混合する以外、比較例 1 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 3 に示す。

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 5 で得られたカップの「艶戻り」レベルおよびシートのデュポン式衝撃強度とゴム状弾性体の分散粒子の平均粒子径との関係を各々プロットした結果を第 3 図および第 4 図に示す。ゴム状弾性体の平均粒子径が 0.4 μ m 未満の時は強度が

著しく低く、 $0.9\ \mu\text{m}$ を越える時は二次加熱成形時の「艶戻り」が激しくなる。

実施例1、6～8、比較例3、6、7、15および16で得られたカップの「艶戻り」レベルとテルペン系樹脂の含有量との関係をプロットした結果を第5図に示す。テルペン系樹脂の添加量が3重量部未満になると、「艶戻り」が激しくなる。テルペン系樹脂を20重量部と多量に加えても「艶戻り」の解消にはつながらない。15重量部を越えると剛性（引張弾性率）が低下する。

実施例1、10～14、比較例9～14、17、18で得られたシートの加熱収縮率とカップの「艶戻り」レベルとの関係をプロットした結果を第6図に示す。加熱収縮率が20%を越えると「艶戻り」が激しくなる。部分水添テルペン系樹脂を20重量部と多量に加えても、加熱収縮率が20%を越えると「艶戻り」の解消にはつながらない。

本発明のスチレン系樹脂シートは強度－透明性－「艶戻り」バランスに優れていることが示される。

<実施例15および16>

ゴム変性スチレン系樹脂－17 100重量部に、部分水添テルペン系樹脂クリアロンM115（ヤスハラケミカル株式会社製）を各々3および5重量部を用いる以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表4に示す。

<実施例17～19>

ゴム変性スチレン系樹脂－18 100重量部に、部分水添テルペン系樹脂クリアロンM115（ヤスハラケミカル株式会社製）を各々5、7.5および10重量部を用いる以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物

性およびカップの透明性を表 4 に示す。

実施例 1、6～8、15～19、比較例 7 で得られたカップの「艶戻り」レベルと部分水添テルペン系樹脂／ゴム状弾性体の含有量の比との関係をプロットした結果を第 7 図に示す。部分水添テルペン系樹脂部数／ゴム状弾性体部数の比が小さくなるに連れて艶戻りしやすくなる。この比が 0.25 以上であれば、「艶戻り」は実用上問題ないレベルであることが示される。ゴム状弾性体の含有量が高い場合は、この比が 1 に近いほど「艶戻り」抑制効果は大きいことが示される。

<実施例 20>

Tダイの開度が 1.0 mm であり、冷却ロール、タッチロールのクリアランスが 0.5 mm であり、シート厚みが 0.5 mm である以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 5 に示す。

<実施例 21>

Tダイの開度が 1.5 mm であり、冷却ロール、タッチロールのクリアランスが 0.8 mm であり、シート厚みが 0.8 mm である以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 5 に示す。

<比較例 19>

Tダイの開度が 1.0 mm であり、冷却ロール、タッチロールのクリアランスが 0.5 mm であり、シート厚みが 0.5 mm である以外、比較例 11 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性および透明性を表 5 に示す。

<比較例 20>

Tダイの開度が 1.5 mm であり、冷却ロール、タッチロールのクリアランスが 0.8 mm であり、シート厚みが 0.8 mm である

以外、比較例 11 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 5 に示す。

シート厚みが 0.5 mm、0.8 mm の場合も、加熱収縮率が 20% を越えると「艶戻り」が激しくなる。

< 実施例 22 >

ゴム変性スチレン系樹脂 - 13 を用いる以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 6 に示す。

< 比較例 21 ~ 23 >

ゴム変性スチレン系樹脂 - 14、15 および 16 を用いる以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られたシートの物性およびカップの透明性を表 6 に示す。

スチレン含有量が 25 ~ 40 重量% の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いると平均粒子径の制御が容易であり、透明性-強度のバランスの取れたシートおよび成形体を得られる。スチレン含有量が 40 重量% を越えたブロック共重合体は平均粒子径を大きくすることが困難であり、平均粒子径を 0.48 μm に調整できても、強度が劣る。スチレン含有量が 25 重量% 未満のブロック共重合体は粒子径を小さくすることが困難であり、平均粒子径 0.83 μm に調整できても、シートの透明性が悪く、二次成形時の「艶戻り」が激しい。三型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いると平均粒子径の制御が不可能で、平均粒子径 0.30 μm 以上にすることができない。その結果、強度の著しく低いシートしか得られない。

< 比較例 24 >

ゴム変性スチレン系樹脂 - 11 を用いる以外、実施例 1 と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。本発明のカップ成形

条件下（シート加熱ヒーターの設定温度240℃、加熱時間25秒）では完全な飲料カップは成形できない。ヒーター設定温度を5℃刻みで上げていき、型再現できる温度を求めると265℃であった。シート加熱ヒーターの設定温度が240℃のときは、45秒で型再現できた。

<比較例25>

ゴム変性スチレン系樹脂-12を用いる以外、実施例1と同様に操作し、シートおよび飲料カップを成形する。得られた飲料カップに90℃の熱湯を注ぐと、飲料カップは高さ方向に約3/4倍に縮んだ。

アルキル基の炭素数が2～4のアクリル酸/メタクリル酸エステル系単量体単位（B）の量が5重量%未満の場合は、耐熱性が高くなりすぎて、シートから飲料カップを成形する場合、加熱時間で1.8倍長くするか、ヒーター設定温度を約30℃高くする必要がある、二次成形性に劣る。（B）の量が15重量%を越える場合は、耐熱性が低下し、成形品の耐熱性が劣り、用途範囲が限られてくる。実施例1の飲料カップに90℃の熱湯を注いだ時は何等変化は認められなかった。実施例5の飲料カップの場合は胴部が若干膨らむが、高さ方向の縮みは観測されない。

<産業上の利用可能性>

本発明のスチレン系樹脂シートは、透明性、強度および剛性に優れ、かつ、二次加熱成形時の成形性に優れ、「艶戻り」が起こらない。そのため、本発明のシートから得られた成形体は強度、透明性に優れている。従って、本発明のシートおよび成形体は食品包装材や電気包装材等に好適である。

表 1

	ゴム状弾性体			連続相組成 (A)/(B)/(C) (wt%)	MFR (g/ 10min)	ビカト 軟化点 (°C)	屈折率	
	含有量 (wt%)	平均粒子 径 (μm)	スチレン含有量 (重量部)				連続相	ゴム状 弾性体
ゴム変性スチレン系樹脂 - 1	11.5	0.32	30	51.1/12.0/36.9	3.1	90.1	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 2	11.5	0.55	30	51.1/12.0/36.9	3.0	90.1	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 3	11.5	0.63	30	51.1/12.0/36.9	3.1	90.0	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 4	11.5	0.78	30	51.1/12.0/36.9	3.1	90.2	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 5	11.5	0.88	30	51.1/12.0/36.9	3.0	90.1	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 6	11.5	0.99	30	51.1/12.0/36.9	3.0	90.0	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 7	11.5	1.06	30	51.1/12.0/36.9	3.2	90.1	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 8	11.5	0.34	30	50.5/9.0/40.5	3.6	84.9	1.540	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 9	11.5	0.61	30	50.5/9.0/40.5	3.7	85.0	1.540	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 10	11.5	1.11	30	50.5/9.0/40.5	3.5	85.1	1.540	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 11	11.5	0.59	30	50.1/4.1/45.8	2.7	97.4	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 12	11.5	0.60	30	52.0/16.2/31.8	6.3	78.2	1.540	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 13	11.5	0.59	35	50.5/9.0/40.5	3.7	85.0	1.540	1.544
ゴム変性スチレン系樹脂 - 14	11.5	0.48	45	50.5/9.0/40.5	3.9	85.1	1.540	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 15	11.5	0.29	30	50.5/9.0/40.5	4.0	84.9	1.540	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 16	11.5	0.83	20	50.5/9.0/40.5	3.4	85.0	1.540	1.533
ゴム変性スチレン系樹脂 - 17	8.2	0.61	30	51.1/12.0/36.9	3.2	90.2	1.539	1.541
ゴム変性スチレン系樹脂 - 18	14.3	0.63	30	51.1/12.0/36.9	3.0	90.1	1.539	1.541

表 2

実施例 No	シートの構成成分		シートの物性					カップの評価	
	樹脂の種類	テルペン(重量部)	加熱収縮率(%)	全光線透過率(%)	曇り(%)	デュボイ式衝撃強度(g・cm)	引張弾性率(kg/cm ²)	艶戻りレベール	実用性
1	2	10	16	92.4	1.7	9,700	17,600	A	○
2	3	10	17	92.3	1.8	10,100	17,400	A	○
3	4	10	17	92.2	1.8	10,400	17,300	A	○
4	5	10	16	91.9	2.0	11,600	17,200	B	○
5	9	10	16	92.1	1.7	9,800	17,300	A	○
6	2	3	17	92.2	1.8	9,800	18,600	B	○
7	2	5	16	92.3	1.7	9,700	18,200	A	○
8	2	15	17	92.4	1.6	10,200	16,900	A	○
9	2	10	16	92.4	1.7	9,800	17,500	A	○
10	2	10	10	92.6	1.2	10,100	17,400	A	○
11	2	10	12	92.5	1.4	9,900	17,300	A	○
12	9	10	14	91.4	1.3	9,800	17,300	A	○
13	9	10	19	92.6	1.5	9,900	17,100	A	○
14	2	10	18	92.2	1.9	9,400	18,000	A	○

表 3

比較例 No	シートの構成成分		シートの物性						カップの評価	
	樹脂の種類	テルペン (重量部)	加熱収縮率 (%)	全光線透過率 (%)	曇り (%)	デュボニ式衝撃強度 (g・cm)	引張弾性率 (kg/cm ²)	艶戻りレベル	実用性	
1	1	10	16	92.7	1.4	2,100	18,000	A	○	
2	6	10	17	91.4	3.9	11,600	17,500	C~D	×	
3	7	10	16	91.6	5.3	12,300	17,100	D	×	
4	8	10	17	92.9	1.3	3,800	17,800	A	○	
5	10	10	17	91.8	4.8	12,700	16,900	D	×	
6	2	0	18	91.7	3.2	8,600	19,100	D	×	
7	2	2	18	91.9	2.7	9,000	18,700	C	×	
8	2	10*	17	89.9	35.7	9,200	17,600	A	×	
9	2	10	27	91.9	4.3	8,600	17,900	D	×	
10	2	10	28	92.1	2.6	6,900	17,800	D	×	
11	2	10	25	92.1	2.7	9,600	17,700	D	×	
12	2	10	23	92.2	2.4	9,300	17,700	C~D	×	
13	2	10	22	92.0	2.3	9,500	17,600	C	×	
14	9	10	22	92.2	2.4	9,700	17,700	C	×	
15	7	15	16	91.8	5.1	12,600	16,600	D	×	
16	7	20	17	91.9	4.9	12,700	16,200	C~D	×	
17	2	20	22	92.3	2.2	10,200	16,000	B~C	×	
18	2	20	25	92.4	2.1	10,100	16,100	C~D	×	

* : 完全水添テルペン

表 4

	シートの構成成分		シートの物性					カップの評価	
	樹脂の種類	テルペン(重量部)	加熱収縮率(%)	全光線透過率(%)	曇り(%)	デュボニ式衝撃強度(g・cm)	引張弾性率(kg/cm ²)	艶戻りレベル	実用性
実施例15	17	3	17	92.6	1.5	6,300	21,300	A	○
実施例16	17	5	16	92.7	1.5	6,700	21,200	A	○
実施例17	18	5	16	90.9	2.1	14,600	15,300	B	○
実施例18	18	7.5	16	91.2	1.9	14,900	15,100	A	○
実施例19	18	10	15	92.0	1.6	15,700	14,900	B~A	○

表 5

	シートの構成成分		シートの物性					カップの評価	
	樹脂の種類	テルペン(重量部)	加熱収縮率(%)	全光線透過率(%)	曇り(%)	デュボニ式衝撃強度(g・cm)	引張弾性率(kg/cm ²)	艶戻りレベル	実用性
実施例20	2	10	14	92.1	1.9	18,400	17,700	A	○
実施例21	2	10	13	92.0	2.1	49,200	17,400	A	○
比較例19	2	10	26	91.9	2.7	15,900	18,000	D	×
比較例20	2	10	30	91.7	3.1	35,200	17,600	D	×

表 6

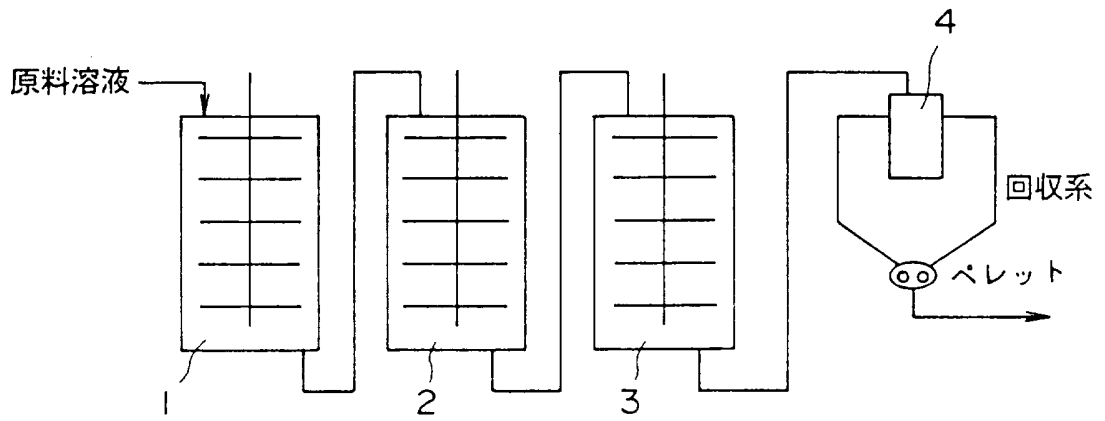
	シートの構成成分		シートの物性					カップの評価	
	樹脂の種類	テルペン(重量部)	加熱収縮率(%)	全光線透過率(%)	曇り(%)	価(%)	デュボニ式衝撃強度(g・cm)	引張弾性率(kg/cm ²)	艶戻りレベル
実施例22	13	10	15	92.9	1.6	9,200	17,900	A	○
比較例21	14	10	16	93.1	1.4	5,300	18,600	A	○
比較例22	15	10	16	92.9	1.3	1,900	18,800	A	○
比較例23	16	10	15	91.9	3.7	11,600	16,900	D	×

請求の範囲

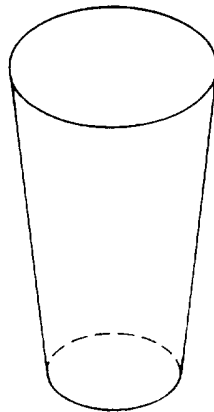
1. スチレン系単量体単位 45～60 重量%、アルキル基の炭素数が 2～4 のアクリル酸エステル系単量体単位および/またはメタクリル酸エステル系単量体単位 5～15 重量%、およびメチルメタクリレート単量体単位 25～50 重量%からなる共重合体からなる連続相 85～92 重量%と、スチレン含有量が 25～40 重量%の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる、平均粒子径が 0.4～0.9 μm であるゴム状弾性体の分散粒子 8～15 重量%とからなるゴム変性スチレン系樹脂 100 重量部に対して、テルペン系樹脂 3～15 重量部を含有するスチレン系樹脂組成物からなり、厚みが 0.10～2.5 mm、かつ、加熱収縮率が 20% 以下であるスチレン系樹脂シート
2. 該テルペン系樹脂の含有量が、該ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状弾性体の含有量の 0.25～1.0 倍である請求項 1 項のスチレン系樹脂シート
3. 該連続相と該ゴム状弾性体の分散粒子との屈折率の差が 0.01 以内である請求項 1 項のスチレン系樹脂シート
4. スチレン系単量体単位 45～60 重量%、アルキル基の炭素数が 2～4 のアクリル酸エステル系単量体単位および/またはメタクリル酸エステル系単量体単位 5～15 重量%、およびメチルメタクリレート単量体単位 25～50 重量%からなる共重合体からなる連続相 85～92 重量%と、スチレン含有量が 25～40 重量%の二型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる、平均粒子径が 0.4～0.9 μm であるゴム状弾性体の分散粒子 8～15 重量%とからなるゴム変性スチレン系樹脂 100 重量部に対して、テルペン系樹脂 3～15 重量部を含有するスチレン系樹脂組成物からな

り、厚みが0.10～2.5 mm、かつ、加熱収縮率が20%以下であるシートを成形してなるスチレン系樹脂成形体。

第 1 図

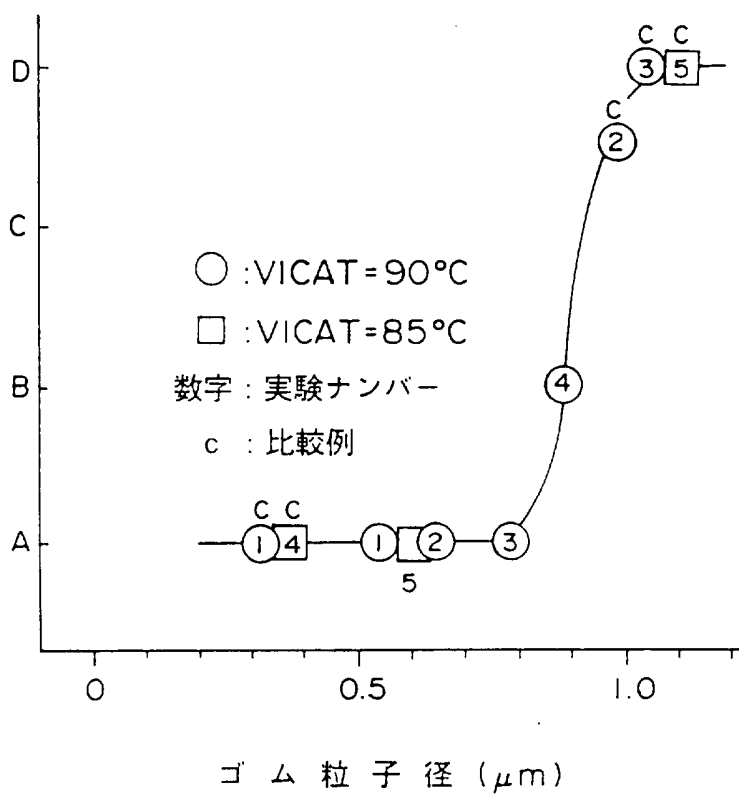


第 2 図



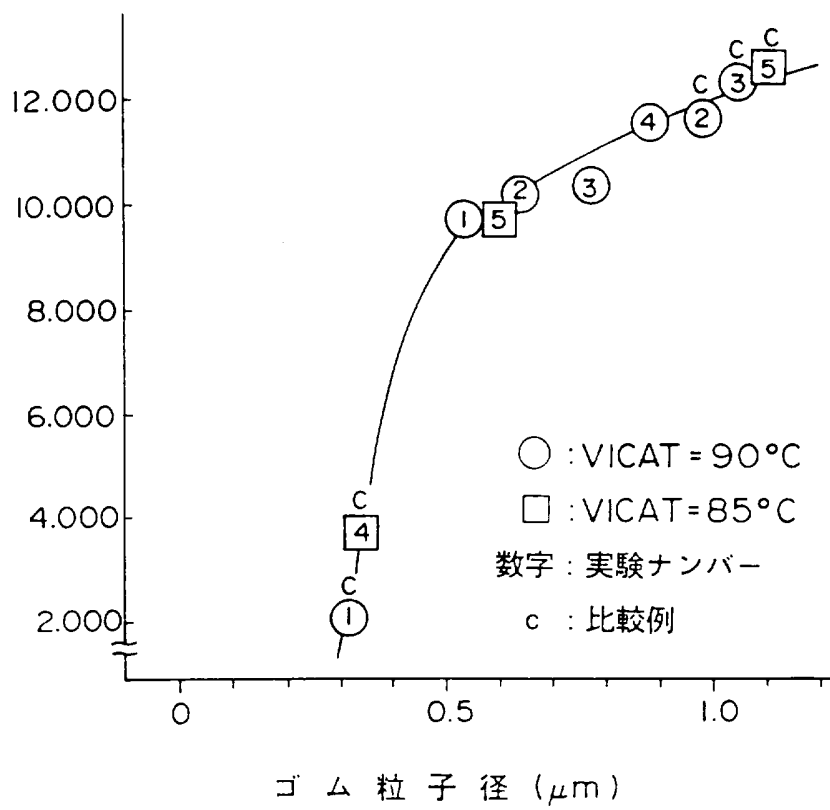
第 3 図

艶戻りレベル

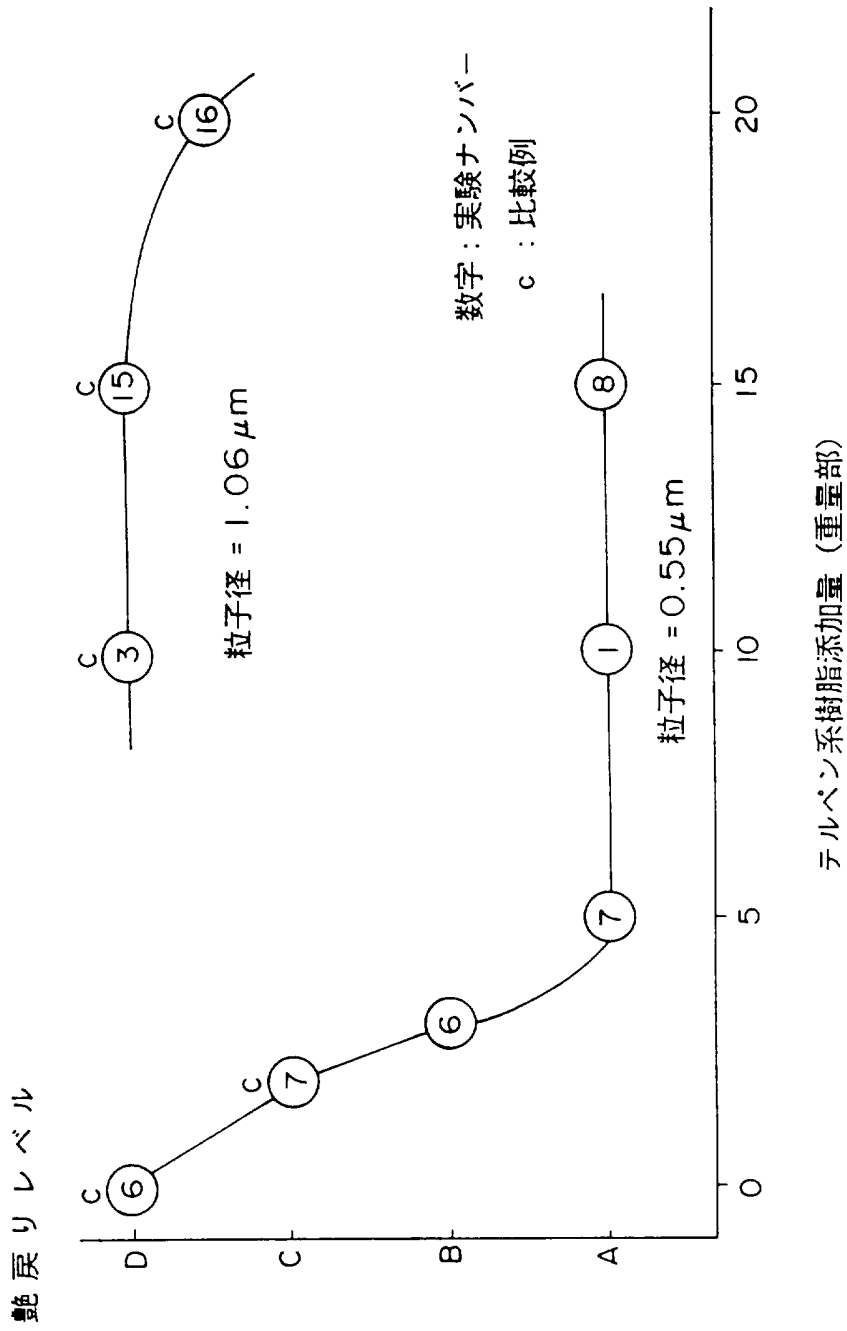


第 4 図

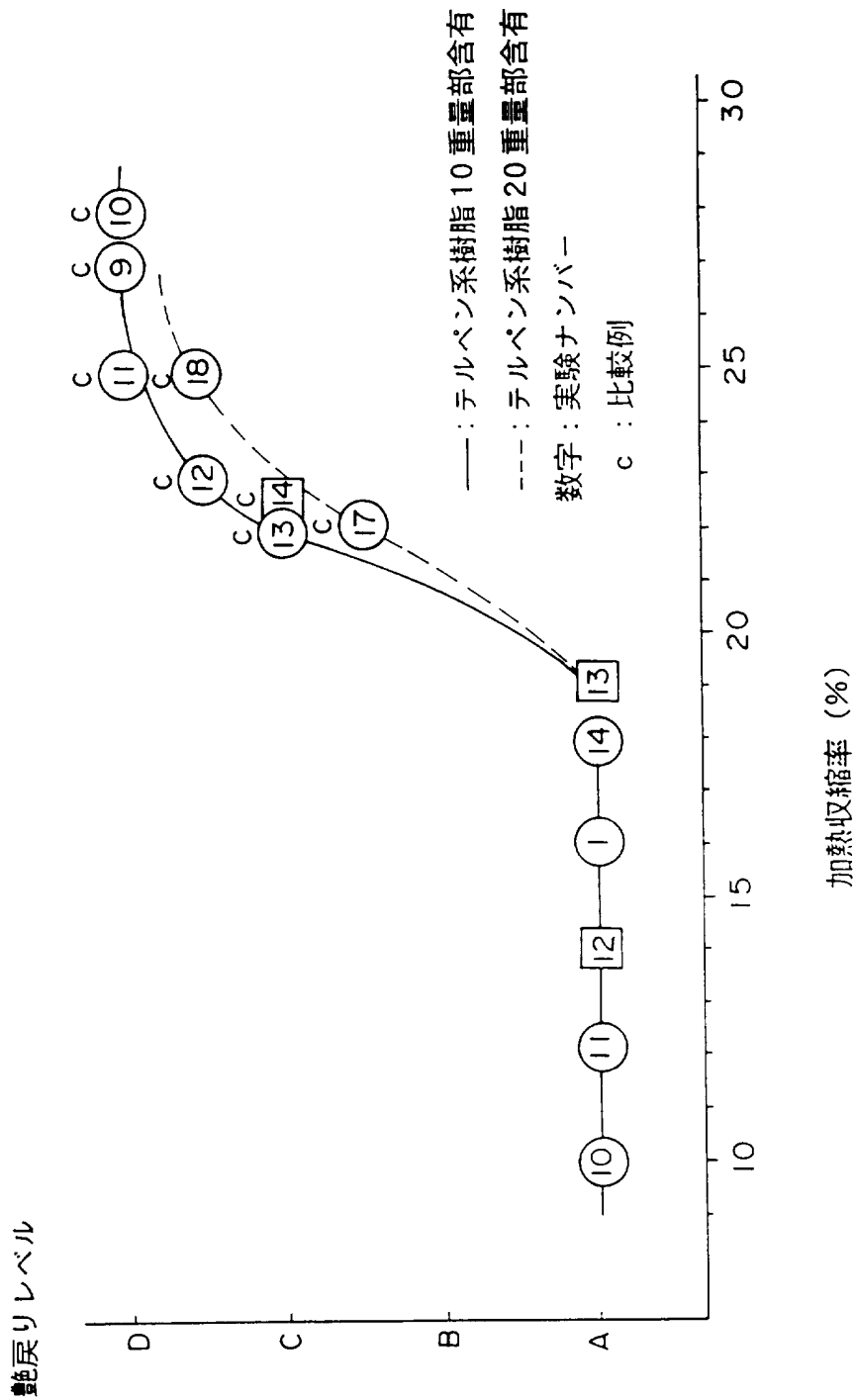
デュボン式衝撃強度 (g・cm)



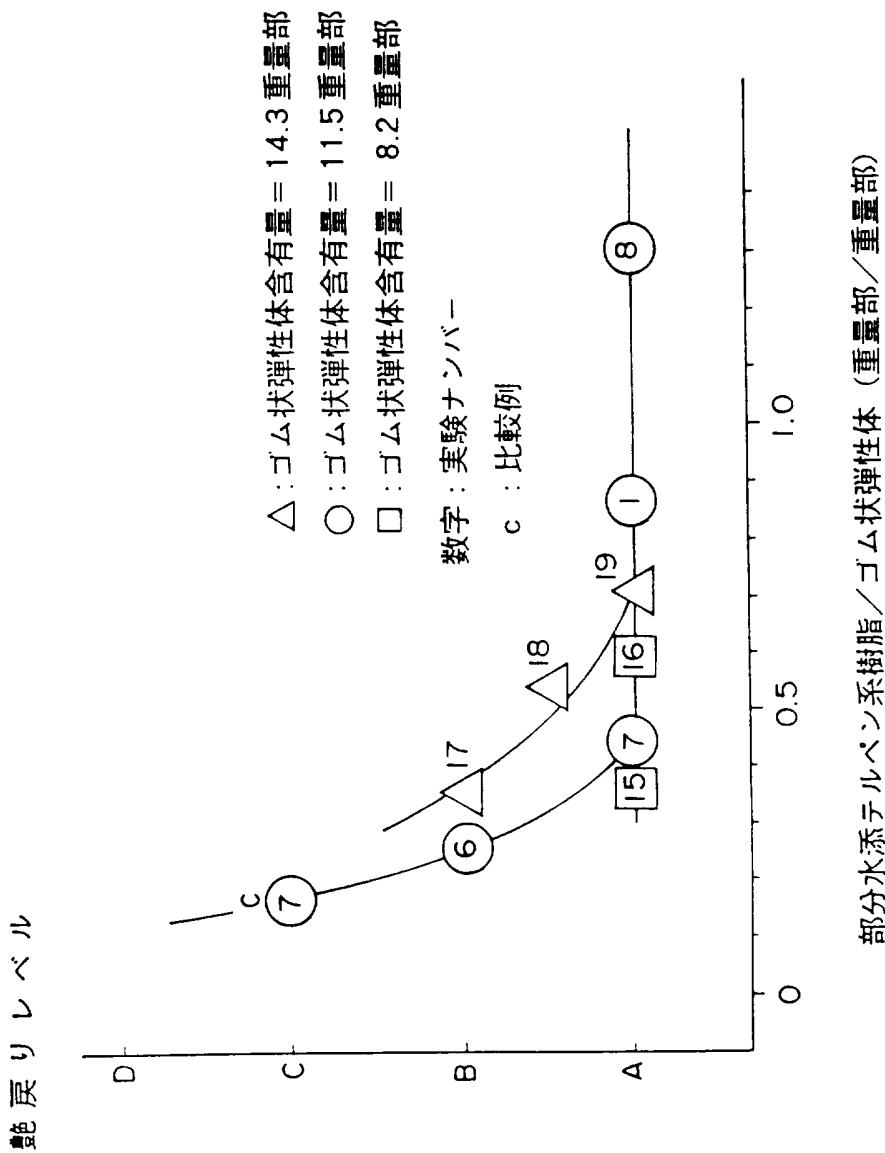
第 5 図



第 6 図



第7図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08J5/18, C08L53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08J5/18, C08L53/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1955 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-9825, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), January 18, 1994 (18. 01. 94), Lines 2 to 33, column 1 & EP, 562804, A1	1 - 4
A	JP, 6-145443, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 24, 1994 (24. 05. 94), Lines 2 to 38, column 1 (Family: none)	1 - 4
A	JP, 6-57067, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), March 1, 1994 (01. 03. 94), Lines 2 to 10, column 1 (Family: none)	1 - 4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 9, 1995 (09. 06. 95)

Date of mailing of the international search report

June 27, 1995 (27. 06. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08J5/18, C08L53/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08J5/18, C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1955-1995年
日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-9825, A (三井東圧化学株式会社), 18. 1月. 1994 (18. 01. 94), 第1欄第2-33行 & EP, 562804, A1	1-4
A	JP, 6-145443, A (旭化成工業株式会社), 24. 5月. 1994 (24. 05. 94), 第1欄第2-38行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 6-57067, A (旭化成工業株式会社),	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 06. 95

国際調査報告の発送日

27.06.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

綿谷晶廣

4 F 9 2 6 7

電話番号 03-3581-1101

内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	<p>1. 3月. 1994 (01. 03. 94), 第1欄第2-10行 (ファミリーなし)</p>	