

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635129号
(P7635129)

(45)発行日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(24)登録日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 L 25/04 (2006.01) C 0 8 L 25/04
 C 0 8 L 67/00 (2006.01) C 0 8 L 67/00
 C 0 8 L 33/04 (2006.01) C 0 8 L 33/04

請求項の数 4 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-542720(P2021-542720)	(73)特許権者	399051593 東洋スチレン株式会社 東京都港区西新橋2丁目7番4号
(86)(22)出願日	令和2年8月12日(2020.8.12)	(74)代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/030684	(74)代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(87)国際公開番号	WO2021/039400	(72)発明者	井上 修治 千葉県市原市五井南海岸6
(87)国際公開日	令和3年3月4日(2021.3.4)	(72)発明者	吉野 貴彦 千葉県市原市五井南海岸6
審査請求日	令和5年7月3日(2023.7.3)	(72)発明者	岡田 宝晃 千葉県市原市五井南海岸6
(31)優先権主張番号	PCT/JP2020/020966	(72)発明者	塚田 雅史 千葉県市原市五井南海岸6
(32)優先日	令和2年5月27日(2020.5.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2019-155021(P2019-155021)		
(32)優先日	令和1年8月27日(2019.8.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) スチレン系樹脂と(B) ポリエステル系樹脂とを含有する樹脂組成物であって、
前記(A) スチレン系樹脂と前記(B) ポリエステル系樹脂との合計量100質量部において、前記(A) スチレン系樹脂が50質量部を超え85質量部以下、前記(B) ポリエステル系樹脂が15質量部以上50質量部未満であり、

(C) アクリル系樹脂を含有し、
前記(B) ポリエステル系樹脂は、ラクチド含有量が0.01質量%以上0.25質量%以下のポリ乳酸であり、

前記(C) アクリル系樹脂は、重量平均分子量(Mw)が150万以上600万以下であり、構成単位としてメタクリル酸メチルを60質量%以上含有し、

200 で測定した熔融張力値(MT)が5gf以上50gf以下であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

前記(A) スチレン系樹脂がゴム変性ポリスチレンであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記(A) スチレン系樹脂と前記(B) ポリエステル系樹脂との合計量100質量部に対して、前記(C) アクリル系樹脂を0.1質量部以上10質量部以下含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記(A)スチレン系樹脂に含まれる総揮発成分量(TVM)が500ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、押出製造過程においてダイスにおけるメヤニの発生が抑制され、且つ、耐衝撃性に優れた樹脂組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

スチレン系樹脂はその特性を生かしパーソナルコンピュータ、プリンター、複写機等のOA機器、TV、オーディオ等の家電製品等を初めとする多岐の分野に使用されている。

【0003】

一方、ポリエステル系樹脂は機械的特性などに優れることから、フィルム、シート、食器、包装容器など各種産業用途に広く使用されている。

【0004】

近年、地球温暖化の問題から二酸化炭素の低減が求められており、見かけ上二酸化炭素を排出しない「カーボンニュートラル」なポリエステル系樹脂の一つとしてポリ乳酸が注目されている。しかしながら、ポリ乳酸は耐久消費財としての実用性に劣るため、スチレン系樹脂などとのポリマーアロイが近年検討されている。

【0005】

スチレン系樹脂とポリ乳酸とのポリマーアロイは通常押出成形にて製造されるが、その際、押出機のダイス出口部分に樹脂分解物や未分散添加剤等を原因とするメヤニが発生する場合がある。発生したメヤニは、ストランドに同伴され、ペレタイズ後のペレットに付着した状態で存在するが、これはペレットそのものの外観不良になるだけでなく、射出成形等の成形加工をした後に成形体表面に着色点として残り、外観不良になるため、問題である。また、ポリ乳酸は耐衝撃性が低いという問題があり、スチレン系樹脂とポリ乳酸とのポリマーアロイにおいても十分ではなかった。

【0006】

メヤニを抑制する方法として、ポリフェニレンエーテルを含有するスチレン系樹脂組成物に対して高級脂肪酸アミドや高級脂肪酸アルカリ金属塩を添加する方法が例示されている(特許文献1)。しかしながら、この方法では、ポリ乳酸等のポリエステル系樹脂を含有するスチレン系樹脂組成物におけるメヤニ抑制効果が十分ではなかった

【0007】

また、耐衝撃性を改善させる方法として、ポリ乳酸を含有するスチレン系樹脂組成物に対して、ブタジエンとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を添加する方法が例示されている(特許文献2)。しかしながら、この方法では耐衝撃性は改善されるが、押出成形時にダイス出口に発生するメヤニが増えるという課題があった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0008】**

【文献】特開2012-41502号公報

【文献】特開2016-199654号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明の目的は、押出製造過程においてダイスにおけるメヤニの発生が抑制され、耐衝撃性に優れた樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

10

20

30

40

50

本発明者は、これらの諸問題を解決すべく、鋭意研究した結果、スチレン系樹脂とポリエステル系樹脂とを含む樹脂組成物にアクリル系樹脂を配合し、熔融張力値（MT）を規定することによって、押出製造過程においてダイスに発生するメヤニを低減し、優れた耐衝撃性が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0011】

即ち、本発明は以下の通りである。

1. (A) スチレン系樹脂と (B) ポリエステル系樹脂とを含有する樹脂組成物であって、前記 (A) スチレン系樹脂と前記 (B) ポリエステル系樹脂との合計量 100 質量部において、前記 (A) スチレン系樹脂が 50 質量部を超え 85 質量部以下、前記 (B) ポリエステル系樹脂が 15 質量部以上 50 質量部未満であり、

(C) アクリル系樹脂を含有し、

前記 (B) ポリエステル系樹脂は、ラクチド含有量が 0.01 質量%以上 0.25 質量%以下のポリ乳酸であり、

前記 (C) アクリル系樹脂は、重量平均分子量（Mw）が 150 万以上 600 万以下であり、構成単位としてメタクリル酸メチルを 60 質量%以上含有し、

200 で測定した熔融張力値（MT）が 5 gf 以上 50 gf 以下であることを特徴とする樹脂組成物。

2. 前記 (A) スチレン系樹脂がゴム変性ポリスチレンであることを特徴とする上記 1 に記載の樹脂組成物。

3. 前記 (A) スチレン系樹脂と前記 (B) ポリエステル系樹脂との合計量 100 質量部に対して、前記 (C) アクリル系樹脂を 0.1 質量部以上 10 質量部以下含有することを特徴とする上記 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

4. 前記 (A) スチレン系樹脂に含まれる総揮発成分量（TVM）が 500 ppm 以下であることを特徴とする上記 1 乃至 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【発明の効果】

【0012】

本発明の樹脂組成物は、押出製造過程において成形外観不良をもたらすメヤニの発生が抑制され、且つ耐衝撃性に優れたものである。従って、本発明の樹脂組成物からなる成形体においては、外観及び耐衝撃性に優れ、OA 機器、家電製品、食器、包装容器等の用途で有効に利用できる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、本発明の樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、200 で測定される熔融張力値（MT）が 5 gf 以上 50 gf 以下である。係る熔融張力値は、樹脂組成物を押出製造する際の、メヤニの発生しやすさの指標であり、5 gf 以上でメヤニの発生抑制効果が発揮され、また、50 gf 以下とすることで良好な押出成形性が得られる。

【0014】

次に、本発明の樹脂組成物の構成成分について説明する。本発明の樹脂組成物は、(A) スチレン系樹脂と、(B) ポリエステル系樹脂と、(C) アクリル系樹脂とを含有する。

【0015】

まず、(A) スチレン系樹脂について説明する。本発明において使用する (A) スチレン系樹脂とは、芳香族ビニル化合物の単量体を重合して得られるものである。芳香族ビニル化合物の単量体は、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン等の公知のものが使用できるが、好ましくはスチレンである。これらの単量体を単独で用いてもよいし、併用しても構わない。また、これらの単量体と共重合可能なアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等の単量体や無水マレイン酸等の単量体も、(A) スチレン系樹脂の性能を損なわない程度のものであれば添加して重合したものであっても差し支えない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

(A) スチレン系樹脂に含まれる総揮発成分量 (T V M) は 5 0 0 p p m 以下であることが好ましい。 5 0 0 p p m 以下であることによりダイス出口に発生するメヤニの量が低減できるため好ましい。特に好ましくは 4 0 0 p p m 以下である。

【 0 0 1 7 】

また (A) スチレン系樹脂は必要に応じて共役ジエン系ゴム状重合体を加えてゴム変性を行ってもよい。ゴム変性に用いる共役ジエン系ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、スチレン - ブタジエンのランダム又はブロック共重合体、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、スチレン - イソプレンのランダム、ブロック又はグラフト共重合体、エチレン - プロピレンゴム、エチレン - プロピレン - ジエンゴムなどが挙げられるが、特にポリブタジエン、スチレン - ブタジエンのランダム、ブロック又はグラフト共重合体が好ましい。また、これらは一部水素添加されていても差し支えない。

10

【 0 0 1 8 】

このような (A) スチレン系樹脂としては例えば、ポリスチレン (G P P S)、ゴム変性ポリスチレン (H I P S)、A B S 樹脂 (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体)、A S 樹脂 (アクリロニトリル - スチレン共重合体)、M S 樹脂 (メチルメタクリレート - スチレン共重合体)、A A S 樹脂 (アクリロニトリル - アクリルゴム - スチレン共重合体)、A E S 樹脂 (アクリロニトリル - エチレンプロピレン - スチレン共重合体) 等が挙げられる。この中では、ゴム変性ポリスチレンが、樹脂組成物の耐衝撃性を高くすることができるため、特に好ましい。

20

【 0 0 1 9 】

H I P S のマトリックス部分の分子量については特に制限はないが、H I P S の還元粘度 ($s p / C$) は 0 . 5 以上 1 . 0 以下が好ましい。 0 . 5 以上であることにより樹脂の熔融ストランドが断線しにくく安定製造に有利なため好ましい。また 1 . 0 以下であることにより熔融した樹脂の流動性が確保でき、好ましい。

【 0 0 2 0 】

H I P S 中のゴム状重合体の含有量については特に制限はないが、 3 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下が好ましい。ゴム状重合体の含有量がこの範囲にあることで成形体の耐衝撃性と剛性のバランスが良いため好ましい。

【 0 0 2 1 】

次に (B) ポリエステル系樹脂について説明する。本発明で使用する (B) ポリエステル系樹脂はカルボン酸とアルコールを含む単量体を重合することで得られるエステル結合を有する重合体の総称である。

30

【 0 0 2 2 】

(B) ポリエステル系樹脂は、例えば、ジカルボン酸とジオールとから重合により得ることができ、このようなポリエステル系樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、更にはポリヘキサメチレンテレフタレート並びにポリヘキサメチレンナフタレート等が挙げられるが本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 2 3 】

上記ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、 1 , 4 - ナフタレンジカルボン酸、 1 , 5 - ナフタレンジカルボン酸、 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、 4 , 4 ' - ジフェニルジカルボン酸、 4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、 4 , 4 ' - ジフェニルスルホンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸を挙げることができる。また、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ダイマー酸、ドデカンジオン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸とそれらのエステル誘導体などが挙げられる。これらのカルボン酸成分は 1 種のみ用いてもよく、 2 種以上併用してもよく、更には、ヒドロキシ安息香酸等のオキシ酸などを一部共重合してもよい。

40

【 0 0 2 4 】

また、上記ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、 1 , 2 - プロパンジ

50

オール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、イソソルベート、スピログリコールなどを挙げることができる。

【0025】

一方、(B)ポリエステル系樹脂は単一の化合物でカルボン酸とアルコールの両方を有する単量体の重合によっても得ることができ、このようなポリエステル系樹脂としては、ポリ乳酸が挙げられる。

【0026】

上記に挙げた(B)ポリエステル系樹脂のうち、カーボンニュートラルの観点から好ましいのはポリ乳酸である。

【0027】

ポリ乳酸としては、ポリ(L-乳酸)が用いられる。二酸化炭素排出量削減という観点から、植物由来原料が好ましい。

【0028】

ポリ(L-乳酸)の場合、単量体成分として含まれるD-乳酸成分の比率によってその結晶化速度が異なる。本発明の樹脂組成物の耐熱性及び成形性を考慮すると、L-乳酸のみで構成されるポリ(L-乳酸)が好ましく、D-乳酸成分が含まれる場合には、その比率が5.0モル%以下であることが好ましい。特に好ましくは1.5モル%以下である。

【0029】

ポリ乳酸の分子量は、重量平均分子量(Mw)が5万以上40万以下であることが好ましく、特に好ましくは10万以上30万以下である。

【0030】

ポリ乳酸のラクチド含有量はポリ乳酸中に0.01質量%以上0.25質量部%以下であることが好ましい。この範囲にあることでダイス出口に発生するメヤニの量が低減できるため好ましい。

【0031】

(A)スチレン系樹脂と(B)ポリエステル系樹脂の比率は、(A)スチレン系樹脂と(B)ポリエステル系樹脂の合計を100質量部とした時に、(A)スチレン系樹脂が50質量部を超え85質量部以下であり、(B)ポリエステル系樹脂が15質量部以上50質量部未満である。(B)ポリエステル系樹脂の比率がこの比率にあることで、環境負荷低減効果と、ダイス出口に発生するメヤニの低減効果、及び優れた耐衝撃性とが得られる。

【0032】

次に、(C)アクリル系樹脂について説明する。本発明において(C)アクリル系樹脂とは、アクリル系単量体などの重合により得られる重合体のことを指す。(C)アクリル系樹脂は、(B)ポリエステル系樹脂との相溶性に優れるため、樹脂組成物の溶融張力値を大きくさせることで、メヤニ発生抑制効果を発揮し、且つ、耐衝撃性を向上させる。

【0033】

(C)アクリル系樹脂の重量平均分子量(Mw)は、150万以上600万以下であることが好ましい。アクリル系樹脂の重量平均分子量(Mw)がこの範囲にあることで押出成形時のゲル化を抑えながらメヤニ低減と耐衝撃性向上の効果が発揮されるため、好ましい。(C)アクリル系樹脂の添加量は、(A)スチレン系樹脂と(B)ポリエステル系樹脂との合計100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましい。(C)アクリル系樹脂がこの範囲にあることで押出成形時のゲル化を抑えながらメヤニ低減と耐衝撃性向上の効果が発揮される。

【0034】

(C)アクリル系樹脂を構成するアクリル系単量体の種類は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されず、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピ

10

20

30

40

50

ルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、クロロエチルアクリレート等のアクリレート単量体や、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート等のメタクリレート単量体の単独重合体、或いはこれらの単量体二種以上を共重合させた共重合体等を用いることができる。

【0035】

(C)アクリル系樹脂は構成単位としてメタクリル酸メチルを60質量%以上含有していることが好ましい。(C)アクリル系樹脂のメタクリル酸メチル単位の含有量がこの範囲にあることで、樹脂組成物の熔融張力値を大きくさせ、メヤニ抑制効果を発揮し、且つ耐衝撃性を向上させる。特に好ましくは75質量%以上である。

10

【0036】

(C)アクリル系樹脂はこれらのアクリル系単量体の他に本発明の効果を損なわない限りこれらと共重合可能なビニル系単量体を添加して重合したのもでも良く、例えば、
- オレフィン、ビニル芳香族類、不飽和ニトリル類、不飽和カルボン酸又はこれらのエステル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多価不飽和化合物等の単量体を添加していてもよい。

【0037】

(C)アクリル系樹脂の重合方法としては、例えば、乳化重合、ソープフリー乳化重合、微細懸濁重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等の公知の重合方法が挙げられる。これらの重合方法の中でも、高分子量体の生成が容易であることから、乳化重合が好ましい。

20

【0038】

(C)アクリル系樹脂を乳化重合によって製造する時の乳化剤としては、公知の乳化剤を用いることができる。例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、高分子乳化剤、分子内にラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する反応性乳化剤が挙げられる。

【0039】

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、展着剤、溶剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、安定剤、帯電防止剤、着色剤、染料、充填剤、着色防止剤、補強剤、相溶化剤、結晶化促進剤、難燃剤、難燃助剤、等を添加して重合することができる。

30

【0040】

特に補強剤としてのMBS、結晶化促進剤としてのタルク、展着剤としての流動パラフィンを好適に添加することができる。MBSは、メチルメタクリレートとブタジエン、及びスチレンの共重合体であって、(A)スチレン系樹脂、(B)ポリエステル系樹脂、(C)アクリル系樹脂のいずれとも分散性が良く、本発明の樹脂組成物の耐衝撃性を効率良く補強することができるため好ましい。タルクは本発明での(B)ポリエステル系樹脂の結晶化を促進することができ、樹脂組成物の機械強度を向上することができるため好ましい。流動パラフィンは石油の潤滑油留分に含まれる芳香族炭化水素や硫黄化合物等の不純物を無水硫酸や発煙硫酸で取り除き精製された飽和炭化水素であって、本発明の樹脂組成物を混合する際に、比重が異なる樹脂間での分級を抑制することができるため、押出製造の際の樹脂組成物の品質バラツキを抑制でき、好ましい。

40

【0041】

上記の添加剤の添加方法は、特に限定されず、公知の方法で添加すれば良い。例えば、(A)スチレン系樹脂又は(B)ポリエステル系樹脂の製造時の原料の仕込工程、重合工程、仕上工程で添加する方法や、押出機や成形機を用いて樹脂組成物を混合する工程で添加する方法を適用することができる。

【0042】

次に本発明の樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の混合技術を適用することが

50

できる。例えば、ミキサー型混合機、V型ブレンダー、及びタンブラー型混合機等の混合装置を用いて、各種原料を予め混合しておき、その混合物を熔融混練することによって、均一な樹脂組成物を製造することができる。熔融混練装置も、特に限定されないが、例えばバンバリー型ミキサー、ニーダー、ロール、単軸押出機、特殊単軸押出機、及び二軸押出機等が挙げられる。更に、押出機等の熔融混練装置の途中から他の添加剤を別途添加する方法もある。

【0043】

本発明の樹脂組成物から成形体を得る成形法には特に制限は無く、カレンダー成形、中空成形、押出発泡成形、異形押出成形、ラミネート成形、インフレーション成形、Tダイフィルム成形、シート成形、真空成形、圧空成形などの押出成形法や、射出成形、RIM成形、射出発泡成形などの射出成形法といった公知の成形法を好適に用いることができるが、好ましくは射出成形又はシート成形である。

10

【実施例】

【0044】

以下に本発明を実施例及び比較例によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】

実施例及び比較例で使用した材料、及び測定方法は以下の通りである。

〔材料〕

(スチレン系樹脂)

20

A - 1 : HIPS (東洋スチレン株式会社製)

還元粘度 : 0.89 dl/g

ゴム状重合体含有量 : 6.9 質量%

シャルピー衝撃強さ : 11 kJ/m²

熔融張力値 (MT) : 4 gf

総揮発成分量 (TVM) : 200 ppm

A - 2 : GPPS (東洋スチレン株式会社製)

還元粘度 : 0.94 dl/g

シャルピー衝撃強さ : 2.1 kJ/m²

熔融張力値 (MT) : 4 gf

総揮発成分量 (TVM) : 250 ppm

30

A - 3 : MS樹脂 (東洋スチレン株式会社製)

還元粘度 : 0.50 dl/g

シャルピー衝撃強さ : 1.0 kJ/m²

熔融張力値 (MT) : 20 gf

総揮発成分量 (TVM) : 450 ppm

メタクリル酸単量体単位の含有量 : 8 質量%

A - 4 : HIPS (東洋スチレン株式会社製)

還元粘度 : 0.80 dl/g

ゴム状重合体含有量 : 5.1 質量%

シャルピー衝撃強さ : 10 kJ/m²

熔融張力値 (MT) : 2 gf

総揮発成分量 (TVM) : 600 ppm

40

【0046】

(ポリエステル系樹脂)

B - 1 : ポリ乳酸 (浙江海正生物材料社 (Zhejiang Hisun Biomaterials Co., Ltd) 製「REVODE190」)

D - 乳酸成分の比率 : 0.5 モル%

重量平均分子量 (Mw) : 20万

ラクチド含有量 : 0.20 質量%

50

B - 2 : ポリ乳酸 (Nature Works 社製 「 Ingeo 4032D 」)

D - 乳酸成分の比率 : 1 . 5 モル %

重量平均分子量 (Mw) : 19 万

ラクチド含有量 : 0 . 30 質量 %

B - 3 : ポリ乳酸 (Nature Works 社製 「 Ingeo 2500HP 」)

D - 乳酸成分の比率 : 0 . 5 モル %

重量平均分子量 (Mw) : 19 万

ラクチド含有量 : 0 . 13 質量 %

B - 4 : PET (イーストマン社製 「 PET - G GN001 」)

【 0047 】

(アクリル系樹脂)

アクリル系樹脂 (C - 1) を以下の方法で製造した。

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコ (容量 5 リットル) に、分散媒としてイオン交換水 300 質量部 (3000 g)、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホンナトリウム 1 . 1 質量部、連鎖移動剤として n - オクチルメルカプタン 0 . 007 質量部、単量体としてメタクリル酸メチル 85 質量部、アクリル酸ブチル 15 質量部を投入した。このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることにより、フラスコ内雰囲気窒素置換を行なった。次いで、内温を 60 まで昇温させ、過硫酸カリウム 0 . 15 質量部、脱イオン水 5 質量部を加えた。その後、加熱攪拌を 2 時間継続して重合を終了し、アクリル系樹脂ラテックスを得た。

【 0048 】

得られたアクリル系樹脂ラテックスを 25 まで冷却後、酢酸カルシウム 5 質量部を含む 70 の温水 500 質量部中に滴下した後、90 まで昇温させて凝析させた。得られた凝析物を分離洗浄後、60 で 12 時間乾燥させて、アクリル系樹脂 (C - 1) を得た。

【 0049 】

各種原料仕込み量を調整し、上記と同様の製造条件でアクリル系樹脂 (C - 2) 乃至 (C - 6) を得た。得られたアクリル系樹脂の重量平均分子量 (Mw) とメタクリル酸メチル単位の含有量を表に示す。

【 0050 】

【 表 1 】

アクリル系樹脂	重量平均分子量 (Mw)	メタクリル酸メチル単位含有量
C-1	150 万	85 質量 %
C-2	300 万	80 質量 %
C-3	450 万	75 質量 %
C-4	90 万	55 質量 %
C-5	25 万	45 質量 %
C-6	45 万	55 質量 %

【 0051 】

(添加剤)

D - 1 : ポリカルボジイミド (日清紡製 「 LA - 1 」)

D - 2 : オキサゾリン基含有ポリマー (日本触媒製 「 RPS1005 」)

D - 3 : エポキシ化大豆油 (日油製 「 N - 510 」)

【 0052 】

〔還元粘度 (sp / C) の測定方法〕

スチレン系樹脂 1 g にメチルエチルケトン 17 . 5 ml とアセトン 17 . 5 ml の混合溶媒を加え、温度 25 で 2 時間振とう溶解した後、遠心分離で不溶分を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を取り出し、250 ml のメタノールを加えて樹脂分を析出させ、不溶分を濾過乾燥した。同操作で得られた樹脂分をトルエンに溶解してポリマー濃

10

20

30

40

50

度 0.4% (質量/体積) の試料溶液を作製した。この試料溶液、及び純トルエンを温度 30 の恒温でウペローデ型粘度計により溶液流下秒数を測定して、下式にて算出した。

$$s p / C = (t 1 / t 0 - 1) / C$$

t 0 : 純トルエン流下秒数

t 1 : 試料溶液流下秒数

C : ポリマー濃度

【 0 0 5 3 】

〔ゴム状重合体含有量の測定方法〕

HIPS をクロロホルムに溶解させ、一定量の一塩化ヨウ素/氷酢酸溶液を加え暗所に約 30 分放置後、15 質量% のヨウ化カリウム溶液と純水 50 ml を加え、過剰の一塩化ヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、付加した一塩化ヨウ素量から算出した。

10

【 0 0 5 4 】

〔シャルピー衝撃強さの測定方法〕

JIS K 7111 に準拠し、ISO 179 / 1 e A 方法で、スチレン系樹脂及び樹脂組成物のシャルピー衝撃強さを測定した。

【 0 0 5 5 】

〔熔融張力値 (MT) の測定方法〕

東洋精機社製「キャピログラフ 1 B」を使用し、バレル温度 200、バレル径 9.5 mm、キャピラリー長さ: L = 10 mm、キャピラリー径: D = 1 mm (L/D = 10)、バレル内の押し出し速度 10 mm/分にてスチレン系樹脂又は樹脂組成物を押し出し、荷重測定部をダイから 60 cm 下方にセットし、キャピラリーより流出してきたストランド状の樹脂を巻き取り器にセットし、巻き取り線速度を 4 m/分から 200 m/分まで、1 分間に 20 m/分の割合で巻き取り線速度を上昇していき、ストランドが破断するまでの荷重を測定した。巻き取り線速度を上げていくと荷重は上昇し、一定の変動幅に安定するが、荷重に変動幅があるため、荷重が安定してから破断するまでの範囲を平均化し、熔融張力値 (MT) とした。

20

【 0 0 5 6 】

〔総揮発成分量 (TVM) の測定方法〕

スチレン系樹脂 500 mg を、内部標準物質としてシクロペンタノールを含むジメチルホルムアミド (DMF) 10 ml に溶解し、揮発成分 (スチレンモノマー、トルエン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、キシレン) の含有量を、ガスクロマトグラフを用いて測定した。

30

ガスクロマトグラフ: ヒューレットパッカード社製「HP - 5890」

カラム: 「HP - WAX」、0.25 mm x 30 m、膜厚 0.5 μm

インジェクション温度: 220

カラム温度: 60 ~ 150、10 / min

ディテクター温度: 220

スプリット比: 30 / 1

【 0 0 5 7 】

〔重量平均分子量 (Mw) の測定方法〕

ポリエステル系樹脂及びアクリル系樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて、次の条件で測定した。

GPC 機種: 昭和電工株式会社製「Shodex GPC - 101」

カラム: ポリマーラボラトリーズ社製「PLgel 10 μm MIXED - C」

移動相: クロロホルム

試料濃度: 0.2 質量%

温度: オープン 40

検出器: 示差屈折計

本発明における各成分の分子量測定は、単分散ポリスチレンの溶出曲線より各溶出時間

40

50

における分子量を算出し、ポリスチレン換算の分子量として算出したものである。

【 0 0 5 8 】

〔 D - 乳酸成分の比率の測定方法 〕

ポリ乳酸を 0 . 3 g 秤量し、1 N - 水酸化カリウム / メタノール溶液 6 m L に加え、6 5 にて充分攪拌した。次いで、硫酸 4 5 0 μ L を加えて、6 5 にて攪拌し、ポリ乳酸を分解させ、サンプルとして 5 m L を計り取った。このサンプルに純水 3 m L 、及び、塩化メチレン 1 3 m L を混合して振り混ぜた。静置分離後、下部の有機層を約 1 . 5 m L 採取し、孔径 0 . 4 5 μ m の H P L C 用ディスクフィルターでろ過後、ヒューレットパッカード社製「 H P - 6 8 9 0 シリーズ G C システム」を用いてガスクロマトグラフィーにより測定した。乳酸メチルエステルの全ピーク面積に占める D - 乳酸メチルエステルのピーク面積の割合 (%) を算出し、これをポリ乳酸中の D - 乳酸成分の比率 (含有量、モル %) とした。

10

【 0 0 5 9 】

〔 ラクチド含有量の測定方法 〕

ポリ乳酸 2 5 0 m g を、ジフェニルエーテル (D P E) 2 5 m l に溶解し、ジクロロメタン 3 m l を加えサンプルを完全に溶解させた。その後、N - ヘキサンを加えて定容し、その上澄み液約 1 . 5 m L 採取した。孔径 0 . 4 5 μ m の H P L C 用ディスクフィルターでろ過後、ガスクロマトグラフを用いてポリ乳酸のラクチドの含有量を測定した。

ガスクロマトグラフ：株式会社島津製作所製「 G C - 2 0 1 4 」

カラム：「 S U P E L C O S P B - 5 」

20

【 0 0 6 0 】

〔 メタクリル酸メチル単位含有量の測定方法 〕

特開 2 0 0 1 - 1 4 1 7 2 5 号公報の実施例 7 の分析方法に基づいて、以下に示すように、アクリル系樹脂中のメタクリル酸メチル単位含有量を測定した。

【 0 0 6 1 】

アクリル系樹脂 0 . 1 0 2 3 g とエタノール 3 . 4 6 1 3 g をオートクレーブ (S U S 3 1 6 製、内容積 9 m l 、圧力計付) に仕込み、サンドバスにて 3 0 0 まで昇温して反応を開始した。6 0 分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、エタノールにより 1 0 m l に定容し、生成物として得られるアルコールを、ヒューレットパッカード社製ガスクロマトグラフ「 H P 5 8 9 0 」に J & W サイエントフィク製「 D B - W A X 」型カラムを装着し、F I D 検出器を用いて検出した。検出されたアルコールを検量線法を用いて定量し、メタクリル酸メチル単量体の含有量を算出した。

30

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 ~ 1 1 、比較例 1 ~ 1 0)

上記した、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、添加剤を表 2 、表 3 に示す配合量 (質量部) で、ヘンシェルミキサー (三井三池化工社製「 F M 2 0 B 」) にて予備混合し、二軸押出機 (東芝機械社製「 T E M 2 6 S S 」) に供給してストランドとし、水冷してからペレタイザーへ導きペレット化した。

【 0 0 6 3 】

上記二軸押出機にてストランドを 5 0 k g 押出した後、ダイス出口部の目視観察により下記の判断基準により、メヤニ量を目視にて判定した。

- 1 : 押出後 1 0 k g 以内にメヤニが観察された。
- 2 : 押出後 2 0 k g 以内にメヤニが観察された。
- 3 : 押出後 3 0 k g 以内にメヤニが観察された。
- 4 : 押出後 4 0 k g 以内にメヤニが観察された。
- 5 : メヤニが全く観察されなかった。

【 0 0 6 4 】

40

50

【 表 2 】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	参考 実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	参考 実施例11
スチレン系樹脂	A-1	70	80	60	70	70	-	70	70	-	-	70
	A-2	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-
ポリエチレン系樹脂	B-1	30	20	40	30	30	30	-	-	30	30	-
	B-2	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
	B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
アクリル系樹脂	C-1	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
	C-2	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	3	3	3	-	-	3	3	3	3	3	3
	C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤	C-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶融張力値[dyf]	D-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		7.5	8.0	7.0	6.5	5.7	10.0	7.0	8.0	10.0	6.0	5.0
評価	質量	5	5	5	5	4	5	3	5	5	3	4
	衝撃強度[kJ/m ²]	10.0	12.0	9.0	8.0	8.0	5.0	9.0	10.0	3.5	8.0	8.0

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
スチレン系樹脂	A-1	70	70	70	70	70	70	70	50	—
	A-2	—	70	—	—	—	—	—	—	—
	A-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリエステル系樹脂	B-1	30	30	30	30	30	30	30	50	100
	B-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アクリル系樹脂	C-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-3	—	—	—	—	—	—	—	3	3
	C-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤	D-1	—	—	1	—	—	—	—	—	—
	D-2	—	—	—	1	—	—	—	—	—
	D-3	—	—	—	—	3	—	—	—	—
溶解張力値 [gF]		2.5	3.5	2.8	2.7	2.1	2.7	4.3	2.9	9.5
評価	メヤニ量		1	1	1	1	4	2	4	3
	シャルピ-衝撃強さ [kJ/m ²]		5.0	1.5	4.0	4.0	4.0	1.5	5.0	2.0

【0066】

表2の実施例より本発明の樹脂組成物は、メヤニ量が少なく耐衝撃性に優れることが分かる。一方、表3の比較例3～5よりポリ乳酸の溶解張力値(MT)を向上させる公知技術の添加剤は本発明の樹脂組成物に対しては効果が十分でないことがわかる。また、比較例より本発明の規定を満足しない樹脂組成物はメヤニ量が多かったり、耐衝撃性に劣ったりすることが分かる。

フロントページの続き

審査官 佐藤 貴浩

- (56)参考文献 特開平11-323031(JP,A)
特開2007-211206(JP,A)
国際公開第2006/123608(WO,A1)
特開2003-147213(JP,A)
特開2006-045487(JP,A)
特開2015-155555(JP,A)
特開平10-087759(JP,A)
特開2009-068022(JP,A)
特開平08-318529(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/14