

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-105403

(P2020-105403A)

(43) 公開日 令和2年7月9日(2020.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 25/08 (2006.01)	C O 8 L 25/08	4 F O 7 1
C O 8 L 51/04 (2006.01)	C O 8 L 51/04	4 F O 7 4
C O 8 L 25/04 (2006.01)	C O 8 L 25/04	4 J O O 2
C O 8 K 5/05 (2006.01)	C O 8 K 5/05	
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-246183 (P2018-246183)	(71) 出願人	500199479
(22) 出願日	平成30年12月27日 (2018.12.27)		P S ジャパン株式会社
			東京都文京区小石川 1 丁目 4 番 1 号
		(74) 代理人	100147485
			弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	230118913
			弁護士 杉村 光嗣
		(74) 代理人	100181272
			弁理士 神 絃一郎
		(74) 代理人	100178685
			弁理士 田浦 弘達
		(72) 発明者	中川 優
			東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 P
			S ジャパン株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱スチレン系樹脂組成物、押出シート、成形品

(57) 【要約】

【課題】本発明は、耐熱性、機械的強度、押出成形性、真空成形時の深絞り性等の諸特性に優れるとともに、金型汚れを抑制し十分に良好な外観を有する成形品を得ることが可能な耐熱スチレン系樹脂組成物等を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明の耐熱スチレン系樹脂組成物は、スチレン - メタクリル酸共重合体である共重合樹脂 (a)、M B S 樹脂 (b)、重量平均分子量が 2 0 0 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 であるスチレン系樹脂 (c) を含有するものであり、(a) 成分の含有量が 8 3 ~ 9 9 質量%であり、(b) 成分の含有量が 0 . 9 ~ 1 2 質量%であり、(c) 成分の含有量が 0 . 1 ~ 5 . 0 質量%であり、(a) 成分は、スチレン単量体単位を 8 4 ~ 9 6 質量%、且つメタクリル酸単量体単位を 4 ~ 1 6 質量%含有し、ピカット軟化温度が 1 0 6 以上であり、分岐度が 0 . 6 0 ~ 0 . 9 5 であり、ゲル化度が 1 . 1 0 ~ 1 . 6 0 であることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン - メタクリル酸共重合体である共重合樹脂 (a)、ブタジエン単量体単位を含むゴム状粒子にメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位とを主成分とする共重合体がグラフトしてなる MBS 樹脂 (b)、重量平均分子量が 200,000 ~ 2,000,000 であるスチレン系樹脂 (c) を含有する耐熱スチレン系樹脂組成物であり、

前記共重合樹脂 (a)、前記 MBS 樹脂 (b)、及び前記スチレン系樹脂 (c) の合計質量 100 質量% に対して、前記共重合樹脂 (a) の含有量が 83 ~ 99 質量% であり、前記 MBS 樹脂 (b) の含有量が 0.9 ~ 12 質量% であり、前記スチレン系樹脂 (c) の含有量が 0.1 ~ 5.0 質量% であり、

前記共重合樹脂 (a) は、スチレン単量体単位及びメタクリル酸単量体単位の合計を 100 質量% としたときに、スチレン単量体単位を 84 ~ 96 質量% 含有し、且つメタクリル酸単量体単位を 4 ~ 16 質量% 含有し、

ピカット軟化温度が 106 以上であり、

分岐度が 0.60 ~ 0.95 であり、ゲル化度が 1.10 ~ 1.60 であることを特徴とする、耐熱スチレン系樹脂組成物。

【請求項 2】

前記耐熱スチレン系樹脂組成物に含まれるスチレン単量体単位の合計含有量が 80 質量% 以上である、請求項 1 に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

【請求項 3】

前記耐熱スチレン系樹脂組成物の全質量 100 質量% に対して、スチレン二量体及びスチレン三量体の含有量の合計が 0.6 質量% 以下であり、且つスチレン単量体の含有量が 700 質量 ppm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

【請求項 4】

前記共重合樹脂 (a) の重量平均分子量が 100,000 ~ 350,000 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 MBS 樹脂 (b) 中のブタジエン単量体単位含有量が 50 質量% 以上であり、前記 MBS 樹脂 (b) におけるメタクリル酸メチルとスチレンとの質量組成比が 30 / 70 ~ 70 / 30 であり、且つ前記 MBS 樹脂 (b) 中のスチレン単量体単位含有量が 3 ~ 35 質量% である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

【請求項 6】

ゴム変性スチレン系樹脂 (d) を、前記耐熱スチレン系樹脂組成物の全質量 100 質量% に対して 30 質量% 以下の量で更に含有し、前記ゴム変性スチレン系樹脂 (d) がゴム粒子径 0.5 ~ 5.0 μm を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

【請求項 7】

炭素数が 14 以上であり、且つ凝固点が -10 以下である脂肪族第 1 級アルコールを、前記耐熱スチレン系樹脂組成物の全質量 100 質量% に対して 0.02 ~ 1.0 質量部の量で更に含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物を用いて形成された非発泡押出シート。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物を用いて形成された発泡押出シート。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の非発泡押出シート又は請求項 9 に記載の発泡押出シートを用いて形成された成形品。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性、外観、押出成形性、真空成形時の深絞り性に優れた耐熱スチレン系樹脂組成物、該耐熱スチレン系樹脂組成物を用いて形成された非発泡及び発泡の押出シート、該押出シートを用いて形成された成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

スチレン-メタクリル酸系樹脂は、耐熱性に優れ、且つ比較的安価なことから、弁当、惣菜等の食品容器、包装材料、住宅の断熱材用の発泡ボード、拡散剤を入れた液晶テレビの拡散板等に広く用いられている。近年、コンビニエンスストア等の業務用に使用する電子レンジの普及、及び電子レンジの使用時間の短縮のため、より高出力（短時間で、より高温になり易い）の機器が使用されている。このために、より耐熱性が高く、成形性に優れた樹脂が望まれている。また、食品容器では意匠性に伴う形状の複雑化、及び内容物の増加による容器の大型化（面積と深さ）等の理由から、従来製品に比し、脆性等の機械的強度、及び真空成形時の深絞り性を改良した樹脂が望まれている。

10

【0003】

特許文献1には、スチレン-メタクリル酸の特定組成の共重合樹脂と、補強剤として特定の樹脂を混合した樹脂組成物を用いることで、高い耐熱性と機械的強度と外観を有し、真空成形時の深絞り性に優れた樹脂が得られると記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2018-90753号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、前記した従来技術の樹脂組成物では、当該樹脂組成物を用いて成形品を製造する際において、多数回の成型を行うと用いた金型に汚れが生じることがあったり、また、得られた成形品が十分に良好な外観を有しないことがあった。

30

【0006】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、耐熱性、機械的強度、押出成形性、真空成形時の深絞り性等の諸特性に優れるとともに、金型汚れを抑制し十分に良好な外観を有する成形品を得ることが可能な耐熱スチレン系樹脂組成物、該耐熱スチレン系樹脂組成物を用いて形成された非発泡及び発泡の押出シート、該押出シートを用いて形成された成形品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記問題点に鑑み、鋭意研究し、実験を重ねた結果、スチレン-メタクリル酸の特定組成の共重合樹脂(a)と、補強剤として特定の樹脂、すなわちブタジエン単量体単位を含むゴム状粒子にメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位とを主成分とする共重合体がグラフトしてなるMBS樹脂(b)と、特定の分子量を有するスチレン系樹脂(c)とを、特定の比率で混合し、高い耐熱性と特定の特性を有する樹脂組成物を用いることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

すなわち、本発明は以下の通りである。

【0008】

[1]

スチレン-メタクリル酸共重合体である共重合樹脂(a)、ブタジエン単量体単位を含むゴム状粒子にメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位とを主成分とする共重合体がグラフトしてなるMBS樹脂(b)、重量平均分子量が200,000~2,0

50

00,000であるスチレン系樹脂(c)を含有する耐熱スチレン系樹脂組成物であり、

前記共重合樹脂(a)、前記MBS樹脂(b)、及び前記スチレン系樹脂(c)の合計質量100質量%に対して、前記共重合樹脂(a)の含有量が83~99質量%であり、前記MBS樹脂(b)の含有量が0.9~12質量%であり、前記スチレン系樹脂(c)の含有量が0.1~5.0質量%であり、

前記共重合樹脂(a)は、スチレン単量体単位及びメタクリル酸単量体単位の合計を100質量%としたときに、スチレン単量体単位を84~96質量%含有し、且つメタクリル酸単量体単位を4~16質量%含有し、

ピカット軟化温度が106以上であり、

分岐度が0.60~0.95であり、ゲル化度が1.10~1.60であることを特徴とする、耐熱スチレン系樹脂組成物。

[2]

前記耐熱スチレン系樹脂組成物に含まれるスチレン単量体単位の合計含有量が80質量%以上である、[1]に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

[3]

前記耐熱スチレン系樹脂組成物の全質量100質量%に対して、スチレン二量体及びスチレン三量体の含有量の合計が0.6質量%以下であり、且つスチレン単量体の含有量が700質量ppm以下である、[1]又は[2]に記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

[4]

前記共重合樹脂(a)の重量平均分子量が100,000~350,000である、[1]~[3]のいずれかに記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

[5]

前記MBS樹脂(b)中のブタジエン単量体単位含有量が50質量%以上であり、前記MBS樹脂(b)におけるメタクリル酸メチルとスチレンとの質量組成比が30/70~70/30であり、且つ前記MBS樹脂(b)中のスチレン単量体単位含有量が3~35質量%である、[1]~[4]のいずれかに記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

[6]

ゴム変性スチレン系樹脂(d)を、前記耐熱スチレン系樹脂組成物の全質量100質量%に対して30質量%以下の量で更に含有し、前記ゴム変性スチレン系樹脂(d)がゴム粒子径0.5~5.0μmを有する、[1]~[5]のいずれかに記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

[7]

炭素数が14以上であり、且つ凝固点が-10以下である脂肪族第1級アルコールを、前記耐熱スチレン系樹脂組成物の全質量100質量%に対して0.02~1.0質量部の量で更に含有する、[1]~[6]のいずれかに記載の耐熱スチレン系樹脂組成物。

[8]

[1]~[7]のいずれかに記載の耐熱スチレン系樹脂組成物を用いて形成された押出シート。

[9]

[1]~[7]のいずれかに記載の耐熱スチレン系樹脂組成物を用いて形成された発泡押出シート。

[10]

[8]に記載の非発泡押出シート又は[9]に記載の発泡押出シートを用いて形成された成形品。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、耐熱性、機械的強度、押出成形性、真空成形時の深絞り性等の諸特性に優れるとともに、金型汚れを抑制し十分に良好な外観を有する成形品を得ることが可能な耐熱スチレン系樹脂組成物、該耐熱スチレン系樹脂組成物を用いて形成された非発泡及び発泡の押出シート、該押出シートを用いて形成された成形品を提供することができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0011】

（耐熱スチレン系樹脂組成物）

本実施形態の耐熱スチレン系樹脂組成物は、スチレン-メタクリル酸共重合体である共重合樹脂（a）、ブタジエン単量体単位を含むゴム状粒子にメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位とを主成分とする共重合体がグラフトしてなるMBS樹脂（b）、重量平均分子量が200,000～2,000,000であるスチレン系樹脂（c）を含有する。また、本実施形態の耐熱スチレン系樹脂組成物において、該共重合樹脂（a）、該MBS樹脂（b）、及び該スチレン系樹脂（c）の合計質量100質量%に対して、該共重合樹脂（a）の含有量は83～99質量%であり、該MBS樹脂（b）の含有量は0.9～12質量%であり、該スチレン系樹脂（c）の含有量は0.1～5.0質量%である。また、本実施形態において、共重合樹脂（a）は、スチレン単量体単位及びメタクリル酸単量体単位の合計を100質量%としたときに、スチレン単量体単位を84～96質量%含有し、且つメタクリル酸単量体単位を4～16質量%含有する。さらに、本実施形態の耐熱スチレン系樹脂組成物は、ピカット軟化温度が106℃以上であり、分岐度が0.60～0.95であり、ゲル化度が1.10～1.60である（以下、本実施形態の耐熱スチレン系樹脂組成物を単に「本実施形態の樹脂組成物」ということもある）。

【0012】

<共重合樹脂（a）>

本実施形態の樹脂組成物において、スチレン-メタクリル酸共重合体である共重合樹脂（a）の含有量は、共重合樹脂（a）、MBS樹脂（b）、及びスチレン系樹脂（c）の合計質量100質量%に対して、83～99質量%であり、好ましくは85～98質量%より好ましくは87～98質量%、さらに好ましくは89～97質量%である。

この含有量が83質量%未満では、MBS樹脂（b）及びスチレン系樹脂（c）の使用量が増加し、発泡成形時のガス抜け等で発泡が難しくなり、得られる発泡体の物性が低下する傾向がある。また得られる成形品の剛性が低下する傾向、及びシート等の外観が低下する傾向がある。更に耐熱スチレン系樹脂組成物に含有されるスチレン単量体単位の含有量が低下することにより、得られる成形品のラミネートフィルムとの接着性が低下する傾向がある。一方、99質量%を超えると、MBS樹脂（b）の使用量が減少し、機械的強度の向上効果が十分得られず、スチレン系樹脂（c）の使用量が減少し、得られる押出シートの真空成形時の深絞り性の向上効果が十分得られない。

【0013】

上記共重合樹脂（a）においては、スチレン単量体単位及びメタクリル酸単量体単位の合計を100質量%としたときに、スチレン単量体単位の含有量は84～96質量%であり、好ましくは86～94質量%、より好ましくは87～91質量%の範囲である。この含有量が84質量%未満では、樹脂の流動性が低下し、一方、96質量%を超えると、後述のメタクリル酸単量体単位を所望量存在させることができないため、メタクリル酸単量体単位による後述の効果を達成することができない。

【0014】

本実施形態の樹脂組成物においては、メタクリル酸単量体単位は耐熱性を向上させる役割を果たす。共重合樹脂（a）のスチレン単量体単位及びメタクリル酸単量体単位の合計を100質量%としたときに、メタクリル酸単量体単位の含有量は4～16質量%であり、好ましくは6～14質量%、より好ましくは9～13質量%の範囲である。この含有量が4質量%未満では耐熱性向上の効果が不十分であり、一方、16質量%を超える場合は、樹脂中のゲル化物が増加し、外観不良となり、また樹脂の流動性の低下と機械的物性の低下とを招来するため好ましくない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

一般に、スチレン - メタクリル酸系樹脂は、工業的規模ではほとんどの場合、ラジカル重合で生産されているが、前述の特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されているように、脱揮工程のゲル化反応を抑制するために、種々のアルコールを重合系中に添加して重合を行う場合がある。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る共重合樹脂 (a) 中の、スチレン単量体単位、及びメタクリル酸単量体単位の含有量は、それぞれ、プロトン核磁気共鳴 (^1H - NMR) 測定機で測定したスペクトルの積分比から求めることができる。

【 0 0 1 7 】

共重合樹脂 (a) は、スチレン単量体単位、及びメタクリル酸単量体単位以外の単量体単位を、本発明の効果を損なわない範囲で、任意選択的に、例えば、共重合樹脂 (a) を構成する全ての単量体単位の合計含有量を 100 質量%としたときに、好適には 10 質量%以下、更に好適には 3 質量%以下の範囲で、更に含有してよいが、典型的には、スチレン単量体単位、及びメタクリル酸単量体単位からなる。

【 0 0 1 8 】

本実施形態において、共重合樹脂 (a) のピカット軟化温度は、106 ~ 135 であることが好ましく、より好ましくは 108 ~ 130 、更に好ましくは 110 ~ 125 である。ピカット軟化温度が 106 ~ 135 である場合、耐熱性と流動性とのバランスにおいて、より優れる樹脂が得られる。

【 0 0 1 9 】

本実施形態において、共重合樹脂 (a) の重量平均分子量は、100,000 ~ 350,000 であることが好ましく、より好ましくは 120,000 ~ 300,000 、更に好ましくは 140,000 ~ 250,000 である。重量平均分子量が 100,000 ~ 350,000 である場合、機械的強度と流動性とのバランスにより優れる樹脂が得られ、またゲル物の混入も少ない。

なお本開示で、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、標準ポリスチレン換算で得られる値である。

【 0 0 2 0 】

共重合樹脂 (a) の 200 でのメルトマスフローレイトは、好ましくは 0.3 ~ 3.0 g / 10 分、より好ましくは 0.4 ~ 2.5 g / 10 分、更に好ましくは 0.4 ~ 2.0 g / 10 分である。

上記メルトマスフローレイトが 0.3 g / 10 分以上である場合、流動性の観点で好ましく、3.0 g / 10 分以下である場合、樹脂の機械的強度の観点で好ましい。

なお本開示で、メルトマスフローレイトは、ISO 1133 に準拠して、200 、荷重 49 N にて測定される値である。

【 0 0 2 1 】

本発明に係る共重合樹脂 (a) の重合方法については、特に制限はないが、ラジカル重合法として、塊状重合法又は溶液重合法を好ましく採用できる。重合方法は、主に、重合原料 (単量体成分) を重合させる重合工程と、重合生成物から未反応モノマー、重合溶媒等の揮発分を除去する脱揮工程とからなる。

以下、本発明に係る共重合樹脂 (a) の重合方法について説明する。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る共重合樹脂 (a) を得るために重合原料を重合させる際には、重合原料組成物中に、典型的には重合開始剤及び連鎖移動剤を含有させる。

【 0 0 2 3 】

重合開始剤としては、有機過酸化物、例えば、2,2 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ブタン、1,1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、n - ブチル - 4,4 - ビス (t - ブチルペルオキシ) パレレート等のペルオキシケタール類、ジ - t - ブチルペルオキシド、t - ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド等のジアルキルペル

10

20

30

40

50

オキシド類、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類、*t*-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル類、アセチルアセトンペルオキシド等のケトンペルオキシド類、*t*-ブチルヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類等を挙げることができる。分解速度と重合速度との観点から、なかでも、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンが好ましい。

【0024】

連鎖移動剤としては、例えば、*n*-メチルスチレンリニアダイマー、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等を挙げることができる。

10

【0025】

重合方法としては、必要に応じて、重合溶媒を用いた溶液重合を採用できる。

用いられる重合溶媒としては、芳香族炭化水素類、例えば、エチルベンゼン、ジアルキルケトン類、例えば、メチルエチルケトン等が挙げられ、それぞれ、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合生成物の溶解性を低下させない範囲で、他の重合溶媒、例えば脂肪族炭化水素類等を、芳香族炭化水素類に更に混合することができる。

これらの重合溶媒は、全単量体100質量部に対して、25質量部を超えない範囲で使用するのが好ましい。全単量体100質量部に対して重合溶媒が25質量部を超えると、重合速度が著しく低下し、且つ得られる樹脂の機械的強度の低下が大きくなる傾向がある。重合前に、全単量体100質量部に対して5～20質量部の割合で添加しておく方が、品質が均一化し易く、重合温度制御の点でも好ましい。

20

【0026】

本発明に係る共重合樹脂(a)を得るための重合工程で用いる装置は、特に制限はなく、スチレン系樹脂の重合方法に従って適宜選択すればよい。

例えば、塊状重合による場合には、完全混合型反応器を1基、又は複数基連結した重合装置を用いることができる。また脱揮工程についても特に制限はなく、塊状重合で行う場合、最終的に未反応モノマーが、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下になるまで重合を進め、かかる未反応モノマー等の揮発分を除去するために、既知の方法にて脱揮処理する。例えば、フラッシュドラム、二軸脱揮器、薄膜蒸発器、押出機等の通常の脱揮装置を用いることができるが、滞留部の少ない脱揮装置が好ましい。

30

なお、脱揮処理の温度は、通常、190～280℃程度であり、190～260℃がより好ましい。また脱揮処理の圧力は、通常0.13～4.0kPa程度であり、好ましくは0.13～3.0kPaであり、より好ましくは0.13～2.0kPaである。脱揮方法としては、例えば加熱下で減圧して揮発分を除去する方法、及び揮発分除去の目的に設計された押出機等を通して除去する方法が望ましい。

【0027】

< MBS樹脂(b) >

本実施形態の樹脂組成物において、ブタジエン単量体単位を含むゴム状粒子にメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位とを主成分とする共重合体がグラフトしてなるMBS樹脂(b)の含有量は、共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、及びスチレン系樹脂(c)の合計質量100質量%に対して、0.9～12質量%であることが好ましく、より好ましくは2～11質量%、更により好ましくは3～10質量%である。

40

ここで、ブタジエン単量体単位を含むゴム状粒子にグラフトする共重合体がメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位とを主成分とするとは、グラフトする共重合体の全単量体単位に対するメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位との合計の割合が、92質量%以上であることを意味する。この割合は、好ましくは94質量%以上、より好ましくは96質量%以上である。メタクリル酸メチル単量体及びスチレン単量体以外の単量体単位を含む場合、かかる単量体単位としては、アクリル酸ブチル単量体等が挙げられる。アクリル酸ブチル単量体を含有する場合は、流動性を向上させ好ましいが、

50

含有量が多すぎると耐熱性が低下する傾向が大きい。

MBS樹脂(b)を使用することで機械的強度の向上に優れる樹脂組成物が得られるが、使用量が0.9質量%未満では、機械的強度の向上が低い傾向があり、一方、12質量%を超える場合は、樹脂組成物中のブタジエン単量体単位含有量が多くなり、発泡成形時のガス抜け等で発泡が難しくなり、得られる発泡体の物性が低下する傾向がある。また得られる成形品の剛性が低下する傾向、及びシート等の外観が低下する傾向がある。

【0028】

MBS樹脂(b)におけるブタジエン単量体単位の含有量は、好ましくは50~90質量%、より好ましくは60~85質量%、更により好ましくは65~80質量%である。ブタジエン単量体単位の含有量が高いほど、少ない添加量で機械的強度の向上が大きく、且つ耐熱性の低下が少なく好ましい。一方、ブタジエン単量体単位の含有量が高すぎると、メタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位とを主成分とするグラフト共重合体の含有量が少なくなり、共重合樹脂(a)との相溶性が低下して、シート外観が低下する傾向にある。

10

【0029】

MBS樹脂(b)において、メタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位との組成比は、好ましくは30/70~70/30の範囲、より好ましくは35/65~65/35の範囲である。上記組成比が30/70~70/30の範囲であると、共重合樹脂(a)との相溶性が良好となり機械的強度、シート外観の観点で有利である。

【0030】

20

MBS樹脂(b)において、スチレン単量体単位の含有量は、好ましくは3~35質量%であり、より好ましくは5~30質量%であり、更により好ましくは7~23質量%である。

【0031】

<スチレン系樹脂(c)>

本実施形態の樹脂組成物において、重量平均分子量が200,000~2,000,000であるスチレン系樹脂(c)の含有量は、共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、及びスチレン系樹脂(c)の合計質量100質量%に対して、0.1~5.0質量%であり、好ましくは0.3~3.0質量%であり、より好ましくは0.5~2.0質量%である。

スチレン系樹脂(c)を使用することにより、本実施形態の樹脂組成物の溶融張力が向上し、シートの押出成形時の成形安定性や押出シートの真空成形時の深絞り性が著しく向上する。また、仮に樹脂組成物が、メタクリル酸メチル単量体単位とアクリル酸ブチル単量体単位との共重合体である、重量平均分子量が1,000,000以上の共重合樹脂を上記の含有量で含有する場合には、金型汚れや外観が十分ではないが(当該共重合体の高分子量成分が、樹脂組成物を製造する際の溶融混練において、せん断応力による熱履歴によって分解することがあり、当該分解物が金型汚れや外観に影響する虞があると推測)、スチレン系樹脂(c)を使用することにより、樹脂組成物を製造する際の溶融混練において、高分子量成分が分解する虞を低減することができるので、金型汚れを抑制し、また、外観を向上させることができる。

30

また、前記含有量が0.1質量%未満の場合では、溶融張力が向上しないために成形安定性や深絞り性向上の効果が得られず、5.0質量%を超える場合は、溶融張力が高すぎ、流動性が低下するため、押出成形が困難になる。

40

【0032】

<分子量分布>

本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、重量平均分子量(Mw)が200,000~2,000,000であり、より好ましくは300,000~500,000であり、さらに好ましくは250,000~1,000,000であり、特に好ましくは300,000~600,000である。重量平均分子量(Mw)が200,000以上であることにより、シートの押出成形時の成形安定性や押出シートの真空成形時の深絞り性を向上させることができ、重量平均分子量(Mw)が2,000,000以下であることにより、高

50

分子量成分の含有をより抑えることができるので、樹脂組成物を製造する際にせん断応力が発生しても分解物を低減することができ、金型汚れを抑制し、また、外観を向上させることができる。

また、スチレン系樹脂(c)の数平均分子量(M_n)は、5.0万~20.0万であることが好ましく、5.5万~15.0万であることが更に好ましく、6.0万~12.0万であることが特に好ましい。

【0033】

本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3.0~7.0であることが好ましく、4.0~6.5であることが更に好ましく、4.7~6.0であることが特に好ましい。重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3.0より小さい場合、高分子量成分の含有量が少なく、深絞り成形性が不十分になることがある。 M_w/M_n が7.0より大きい場合、極端に低分子量成分が多くなり、成形品の強度が低下することがある。

スチレン系樹脂(c)の M_w/M_n を3.0~7.0とするためには、例えば、重合時の反応温度を反応溶液が通過する順に高くする方法、連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の種類を多官能(2、3、4官能)とする方法、モノビニル化合物と共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物とをラジカル共重合させて樹脂を製造する場合に、共役ジビニル化合物あるいは多分岐ビニル化合物あるいはその両方を、モノビニル化合物の総量1モルに対して好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ モル添加する方法がある。また、例えば、2つの反応器において、それぞれ低分子量成分を重合する条件と高分子量成分を重合する条件で重合を行い、2つの重合溶液を合流させる方法、あるいは合流後にさらに重合を行う方法がある。低分子量成分を重合する条件としては、例えば、反応器内の滞留時間を短くする方法、溶媒の量を増加させ、重合温度を高くする方法、連鎖移動剤を使用する方法等がある。高分子量成分を重合する条件としては、例えば、溶媒の量を少なくし、重合温度を低くする方法や、多官能の重合開始剤を使用する方法、共役ジビニル化合物あるいは多分岐ビニル化合物あるいはその両方を、モノビニル化合物の総量1モルに対して好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ モル添加する方法がある。またアニオン重合やカチオン重合などを用いて分子量を制御したスチレン系樹脂(c)を溶液中に添加、もしくは押出機で混練する方法などがある。

【0034】

また、本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、 z 平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)が1.8~6.0であることが好ましく、2.0~5.5であることが更に好ましく、2.5~5.0であることが特に好ましい。 z 平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)を1.8以上とすることにより成形加工性を向上することができ、(M_z/M_w)を6.0以下とすることにより高分子量成分の含有をより抑えることができるので、分解物を低減することができ、金型汚れを抑制し、また、外観を向上させることができる。

スチレン系樹脂(c)の M_z/M_w とするためには、例えば、重合時の反応温度を反応溶液が通過する順に高くする方法、連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の種類を多官能(2、3、4官能)とする方法、モノビニル化合物と共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物とをラジカル共重合させて樹脂を製造する場合に、共役ジビニル化合物あるいは多分岐ビニル化合物あるいはその両方を、モノビニル化合物の総量1モルに対して好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ モル添加する方法がある。また、例えば、2つの反応器において、それぞれ低分子量成分を重合する条件と高分子量成分を重合する条件で重合を行い、2つの重合溶液を合流させる方法、あるいは合流後にさらに重合を行う方法がある。低分子量成分を重合する条件としては、例えば、反応器内の滞留時間を短くする方法、溶媒の量を増加させ、重合温度を高くする方法、連鎖移動剤を使用する方法等がある。高分子量成分を重合する条件としては、例えば、溶媒の量を少なくし、重合温度を低くする方法や、多官能の重合開始剤を使用する方法、共役ジビニル化合物あるいは多分岐ビニル化合物あるいはその両方を、モノビニル化合物の総量1モルに対して好まし

くは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ モル添加する方法がある。またアニオン重合やカチオン重合などを用いて分子量を制御したスチレン系樹脂(c)を溶液中に添加、もしくは押出機で混練する方法などがある。

【0035】

分岐度

本実施形態のスチレン系樹脂(c)の分岐度は $0.60 \sim 0.95$ であることが好ましく、より好ましくは $0.62 \sim 0.92$ 、さらに好ましくは $0.65 \sim 0.90$ 、よりさらに好ましくは $0.65 \sim 0.85$ である。分岐度が 0.60 よりも小さい場合、分岐が多くなり過ぎ、分岐鎖一本あたりの分子量が小さくなるため、絡み点の数が少なくなり、高ひずみ時に絡み合いがほどけ、十分な成形加工性が得られないことがある。分岐度が 0.95 よりも大きい場合、分岐が少なく、十分なポリマー鎖同士の絡み合い効果が得られず、十分な深絞り成形性を得ることができない。

分岐度を $0.60 \sim 0.95$ とするためには、多官能の重合開始剤を使用する方法、共役ジビニル化合物を添加する方法、あるいは共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物とを同時に添加する方法がある。例えば、モノビニル化合物に、任意選択的に共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物を添加してラジカル共重合することによりスチレン系樹脂(c)を得る場合、共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物の添加量は、モノビニル化合物の総量1モルに対して、ビニル基1つにつき好ましくは $4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ モルである(すなわち、ビニル基を2つ有する共役ジビニル化合物の場合は、好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ である)。共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物の数平均分子量(Mn)は $850 \sim 100000$ であることが好ましい。

なお本開示で、分岐度は、後述の[実施例]の項で説明する手順で算出される値である。

【0036】

ゲル化度

本実施形態のスチレン系樹脂(c)のゲル化度は $1.10 \sim 1.60$ であることが好ましく、より好ましくは $1.12 \sim 1.55$ 、さらに好ましくは $1.15 \sim 1.50$ 、よりさらに好ましくは $1.18 \sim 1.45$ である。ゲル化度を $1.10 \sim 1.60$ の範囲にすることにより、分子量が増加するにつれて分岐が増加することを抑制できるため、樹脂組成物中のゲル状物質を低下させることが出来る。また、反応器等の生産設備に長期滞留した際に、生成するゲル状物質の量を低下することが出来るため、生産性が向上させることが可能である。

ゲル化度を $1.10 \sim 1.60$ とするためには、多官能の重合開始剤を使用する方法、共役ジビニル化合物を添加する方法、あるいは共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物とを同時に添加する方法がある。例えば、モノビニル化合物に、任意選択的に共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物を添加してラジカル共重合することによりスチレン系樹脂(c)を得る場合、共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物の添加量は、モノビニル化合物の総量1モルに対して、ビニル基1つにつき好ましくは $4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ モルである(すなわち、ビニル基を2つ有する共役ジビニル化合物の場合は、好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ である)。共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物の数平均分子量(Mn)は $850 \sim 100000$ であることが好ましい。

なお本開示で、ゲル化度は、後述の[実施例]の項で説明する手順で算出される値である。

【0037】

<メルトマスフローレート>

本実施形態のスチレン系樹脂(c)の200、49N荷重の条件にて測定したメルトマスフローレート(MFR)は、 $1.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 超 $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 超 $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以下であり、更に好ましくは

2.0 g / 10 分超 8.0 g / 10 分以下であり、更により好ましくは 2.5 g / 10 分超 6.0 g / 10 分以下であり、特に好ましくは 2.5 g / 10 分超 5.0 g / 10 分以下である。1.0 g / 10 分超にすることにより、金型汚れを抑制し、樹脂組成物より得られる成形品を十分に良好な外観とすることができる。また、1.0 g / 10 分を以下にすることにより、スチレン系樹脂(c)を含有する樹脂組成物の成形体の強度を保つことができる。

なお本開示で、メルトマスフローレートは、ISO 1133 に準拠して、200、荷重 49 N にて測定される値である。

【0038】

メルトマスフローレート(MFR)を上記の範囲にするためには、例えば、スチレン系樹脂(c)の分子量分布を広くする(M_w / M_n を 3.0 ~ 7.0 とする)方法や、流動パラフィン等の可塑剤をスチレン系樹脂(c)100 質量%に対して 0.01 ~ 10.0 質量%添加する方法、スチレン系樹脂(c)のガラス転移温度を低下させる方法が挙げられる。また重合工程の反応温度、滞留時間、重合開始剤の種類、添加量、及び、添加場所、連鎖移動剤の種類、添加量、及び、添加場所、重合時に使用する溶媒の種類及び量によって調整することができる。

【0039】

<ピークトップ分子量(M_{top})>

本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したピークトップ分子量(M_{top})が 8 万 ~ 30 万であることが好ましく、9 万 ~ 25 万であることが更に好ましく、10 万 ~ 20 万であることが特に好ましい。 M_{top} が 8 万未満では低分子成分の含有量が多くなりシートや成形品の強度が低下することがある。また、 M_{top} が 30 万を超える場合には流動性が低下するために成形伸びが悪化する傾向があり、深絞り成形性が低下する恐れがある。スチレン系樹脂(c)の M_{top} は、重合工程の反応温度、滞留時間、重合開始剤の種類及び添加量、連鎖移動剤の種類及び添加量、重合時に使用する溶媒の種類及び量によって調整することができる。

【0040】

<分子量 100 万以上の成分の含有量>

本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、分子量 100 万以上の成分の含有量が、スチレン系樹脂 100 質量%中に 7.0 質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは 7.5 ~ 12.0 質量%であり、特に好ましくは 8.0 ~ 10.0 質量%である。

分子量 100 万以上の成分の含有量を 7 質量%以上にすることにより成形性を向上することができる。また、当該含有量を 12.0 質量%以下とすることにより外観を向上することができる。

スチレン系樹脂(c)の分子量割合は、重合工程の反応温度、滞留時間、重合開始剤の種類及び添加量、重合時に使用する溶媒の種類及び量、連鎖移動剤の種類及び量によって調整することができる。

例えば、多官能の重合開始剤を使用する方法、共役ジビニル化合物を添加する方法、あるいは共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物とを同時に添加する方法がある。例えば、モノビニル化合物に、任意選択的に共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物を添加してラジカル共重合することによりスチレン系樹脂(c)を得る場合、共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物の添加量は、モノビニル化合物の総量 1 モルに対して、ビニル基 1 つにつき好ましくは $4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ モルである(すなわち、ビニル基を 2 つ有する共役ジビニル化合物の場合は、好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ である)。共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物の数平均分子量(M_n)は 850 ~ 100000 であることが好ましい。また、スチレン系樹脂(c)の製造において、溶媒の量を 0 ~ 20 % と少なくし、反応温度を 80 ~ 140 にする方法がある。またアニオン重合やカチオン重合などを用いて分子量を制御したスチレン系樹脂(c)を溶液中に添加、もしくは押出機で混練する方法などがある。

【0041】

<分子量 200 万以上の成分の含有量>

本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、分子量 200 万以上の成分の割合が、2 質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは 2.3 ~ 5.0 質量%であり、特に好ましくは 2.5 ~ 4.0 質量%である。

分子量 200 万以上の成分の含有量を 2 質量%以上にするにより成形性を向上することができる。また、当該含有量を 5.0 質量%以下とすることにより外観の良好な製品を成形することができる。

スチレン系樹脂(c)の分子量割合は、重合工程の反応温度、滞留時間、重合開始剤の種類及び添加量、重合時に使用する溶媒の種類及び量、連鎖移動剤の種類及び量によって調整することができる。

例えば、多官能の重合開始剤を使用する方法、共役ジビニル化合物を添加する方法、あるいは共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物とを同時に添加する方法がある。例えば、モノビニル化合物に、任意選択的に共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物を添加してラジカル共重合することによりスチレン系樹脂(c)を得る場合、共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物の添加量は、モノビニル化合物の総量 1 モルに対して、ビニル基 1 つにつき好ましくは $4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ モルである(すなわち、ビニル基を 2 つ有する共役ジビニル化合物の場合は、好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ である)。共役ジビニル化合物と多分岐ビニル化合物の数平均分子量(Mn)は 850 ~ 100000 であることが好ましい。また、スチレン系樹脂(c)の製造において、溶媒の量を 0 ~ 20 % と少なくし、反応温度を 80 ~ 140 にする方法がある。またアニオン重合やカチオン重合などを用いて分子量を制御したスチレン系樹脂(c)を溶液中に添加、もしくは押出機で混練する方法などがある。

【0042】

<最大立上り比>

本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、最大立上り比が 1.1 ~ 4.0 であることが好ましく、より好ましくは 1.2 ~ 3.0 であり、さらに好ましくは 1.1 ~ 2.5 である。

なお、本願明細書において、「最大立上り比」とは、(最大立上りひずみの非線形領域の伸長粘度/最大立上りひずみの線形領域の伸長粘度)を意味し、「最大立上りひずみ」とは、伸長粘度が最大となる時のヘンキーひずみを意味する。最大立上り比は、最大立上りひずみにおけるひずみ硬化の度合いを表す指標となる。最大立上り比が大きいほど、ひずみ硬化度合いが大きく、成形加工性に優れる。

したがって、最大立上り比が 1.1 以上であると、高ひずみ時、つまり樹脂が成形加工時に薄く伸ばされた際に伸長粘度が高くなるため、成形品の肉厚が均一になることや、成形時に破れにくくなる傾向がある。最大立上り比が 4.0 以下であると、成形時の伸長粘度が高くなり過ぎないため、生産性と成形性のバランスの観点から好ましい。

【0043】

<スチレン系樹脂(c)の原料および製造方法>

本実施形態のスチレン系樹脂(c)は、特に限定されないが例えば、モノビニル化合物と、共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物とをラジカル共重合することによって得られる(分子鎖を分岐状とすることができる)。

以下、一例として、モノビニル化合物と、共役ジビニル化合物及び/又は多分岐ビニル化合物とをラジカル共重合することによるスチレン系樹脂(c)の製造方法について、詳細に説明する。

【0044】

<<モノビニル化合物>>

本実施形態におけるモノビニル化合物は、スチレン系化合物(単量体)のみからなっても、スチレン系化合物とともにスチレン系化合物と共重合可能な他のモノビニル基を有する化合物からなってもよい。モノビニル化合物としては、スチレン系化合物の他、スチレン系化合物と共重合可能であれば特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アク

リレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリロニトリル等のビニル系化合物、並びにジメチルマレエート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、エチルフマレート、無水マレイン酸、マレイミド、及び核置換マレイミドなどが挙げられる。また、スチレン系化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられ、好ましくはスチレンである。

スチレン系化合物の含有量としては、モノビニル化合物の含有量のうち50モル%以上が好ましく、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。

【0045】

<<共役ジビニル化合物>>

本実施形態における共役ジビニル化合物は、数平均分子量（ M_n ）が850～100000であり、かつ、分子内に共役ビニル基を少なくとも2つ有する化合物であることが好ましい。

また、本実施形態における共役ジビニル化合物は、網目状ではなく、鎖状であることが好ましく、主鎖には側鎖を有していても有していなくてもよい。鎖状であることにより、分子鎖をよりリニアな形状にすることができ、それにより、絡み合い効果を向上させやすい傾向があるためである。なお側鎖は、例えば炭素数6以下が好ましく、炭素数4以下がより好ましい。

さらに、共役ジビニル化合物中の共役ビニル基は、分子内の任意に位置させることができるが、少なくとも2つの共役ビニル基のうちの2つの共役ビニル基は、分子中の異なる末端に位置していることが好ましい。また、共役ジビニル化合物が鎖状の場合には、当該2つの共役ビニル基は、主鎖の異なる末端に位置していることがより好ましい（すなわち、主鎖の両末端が共役ジビニル基になっていることがより好ましい）。共役ビニル基が末端に位置していることにより重合反応性を高めることができる。

さらに、共役ジビニル化合物が鎖状であり、かつ、3つ以上の共役ビニル基を有する場合には、3つ以上の共役ビニル基のうち2つの共役ビニル基が末端に位置することが好ましく、当該3つ以上の共役ビニル基全てが末端に位置することがより好ましい。

なお、共役ジビニル化合物における共役ビニル基の数が多い場合には、分岐点が増え、反応器や原料を回収する工程においてゲル化が起こりやすくなる可能性が生じ、スチレン系樹脂（c）の透明性の悪化や、反応器や成形機の洗浄が必要になり生産性が低下することがある。これらの観点から、共役ジビニル化合物が有する共役ビニル基の数は、5つ以下であることが好ましく、4つ以下であることがより好ましく、3つ以下であることがさらに好ましい。また、同様な観点から、共役ジビニル化合物の共役ビニル基は2つであることが特に好ましい。

ここで、本明細書において、分子について「末端」とは、分子の最末端となる位置（原子）のみならず、分子の最末端となる位置に近接した位置を含むものとし、当該近接した位置とは、具体的に、分子の伸び切り鎖長の約20%に相当する端部を意味する。そして、共役ジビニル化合物中の共役ビニル基は、モノビニル化合物との反応性の向上及びゲル化の抑制の観点から、共役ジビニル化合物分子の伸び切り鎖長の15%に相当する端部に位置することがより好ましく、10%に相当する端部に位置することがさらに好ましく、5%に相当する端部に位置することが一層好ましい。

【0046】

本実施形態において共役ビニル基とは、モノビニル化合物と共重合可能なオレフィン性二重結合と、当該オレフィン性二重結合と共役系を形成する構造（限定されないが例えばカルボニル基、アリール基等）とを有する基である。共役ビニル基としては、特に限定されないが、例えば、アクリロイル基、ビニル基で置換されたアリール基が挙げられ、また、共役ジビニル化合物中の共役ビニル基を有する構造としては、特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、芳香族ビニル、マレイン酸、フマル酸等が付加した構造も挙げられる。なお、少なくとも2つの共役ビニル基は、

10

20

30

40

50

相互に同じであっても異なってもよい。

【0047】

本実施形態の共役ジビニル化合物の数平均分子量 (M_n) は、850 ~ 100000 であることが好ましく、より好ましくは1000 ~ 80000、さらに好ましくは1200 ~ 80000、さらにより好ましくは1500 ~ 60000、特に好ましくは1500 ~ 30000 である。数平均分子量 (M_n) が850未満の場合は、共役ジビニル化合物の共役ビニル基間の距離が短いため、共役ジビニル化合物に結合したポリマー鎖間の距離が短くなり、十分な絡み合い効果が得られず、成形加工性に劣ることがある。分子量が100000を超える場合は、共役ジビニル化合物の共役ビニル基間の距離が長くなり、末端にある共役ビニル基の反応性が低下し（共役ジビニル化合物の分子量が大きいので末端の共役ビニル基が反応しにくくなる）、高分子量成分の生成量が低下することがある。

なお本開示で、共役ジビニル化合物の数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) を意味する。

【0048】

本実施形態の共役ジビニル化合物の主鎖構造としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン等のポリオレフィンやポリスチレン、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

【0049】

具体的な共役ジビニル化合物としては、（水添）ポリブタジエン末端（メタ）アクリレート（「（水添）」は、水素添加された又は水素添加されていない化合物を指す。以下同様である。）、ポリエチレングリコール末端（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール末端（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールA末端（メタ）アクリレート、及びエトキシ化ビスフェノールF末端（メタ）アクリレート等の末端ジ（メタ）アクリレート化合物、並びに（水添）ポリブタジエン末端ウレタンアクリレート、ポリエチレングリコール末端ウレタンアクリレート、ポリプロピレングリコール末端ウレタンアクリレート、エトキシ化ビスフェノールA末端ウレタンアクリレート、及びエトキシ化ビスフェノールF末端ウレタンアクリレート等の末端ウレタンアクリレート化合物等が挙げられる。例えば、ポリプロピレングリコール末端（メタ）アクリレートの場合は、数平均分子量 (M_n) が850 ~ 100000 となるように繰返し単位のプロピレングリコールの結合数が決められる。共役ジビニル化合物は、スチレン系樹脂 (c) との相溶性の観点から、（水添）ポリブタジエン末端（メタ）アクリレート、ポリスチレン末端（メタ）アクリレート、ポリフェニレンエーテル末端ジビニルであることが好ましい。なお、化合物名中の「末端」や「両末端」は、最末端の両方に共役ビニル基が位置することを意味する。

【0050】

<<共役ジビニル化合物の含有量>>

本実施形態のスチレン系樹脂 (c) における共役ジビニル化合物の含有量は、モノビニル化合物の総量1モルに対して好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ モル、より好ましくは $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-4}$ モル、さらに好ましくは $1.5 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ モル、さらにより好ましくは $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ モルである。含有量が 2.0×10^{-6} モル未満の場合は、高分子同士の十分な絡み合いが生じにくく、ひずみ硬化が発現しない、あるいはひずみ硬化の度合いが小さいために、成形品の肉厚が不均一であったり、成形時に成形品が破けることが有り、成形加工性が劣ることがある。一方、含有量が 4.0×10^{-4} モルを超える場合は、ゲル状物質の発生が多く、成形品の外観等が不良となることがある。

なお本開示で、モノビニル化合物の総量1モルに対する共役ジビニル化合物の含有量は、 ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRを使用して測定される値である。

【0051】

<<多分岐ビニル化合物>>

本実施形態における多分岐ビニル化合物において、多分岐とは、１つ以上の枝分かれ構造を有することを意味し、より具体的には、星型分岐構造、ボン・ボン型分岐構造、グラフト分岐構造、H型分岐構造を有することを意味する。

多分岐ビニル化合物の数平均分子量 (M_n) は、 $850 \sim 100000$ であることが好ましく、より好ましくは $1000 \sim 80000$ 、さらに好ましくは $1200 \sim 80000$ 、さらにより好ましくは $1500 \sim 60000$ 、特に好ましくは $1500 \sim 30000$ である。数平均分子量 (M_n) が 850 未満の場合は、ビニル基間の距離が短いため、共役ジビニル化合物に結合したポリマー鎖間の距離が短くなり、十分な絡み合い効果が得られず、成形加工性に劣ることがある。分子量が 100000 を超える場合は、ビニル基間の距離が長くなり、ビニル基の反応性が低下し（多分岐ビニル化合物の分子量が大きいので末端のビニル基が反応しにくくなる）、高分子量成分の生成量が低下することがある。

なお本開示で、多分岐ビニル化合物の数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を使用して測定される値である。

【0052】

多分岐ビニル化合物は、例えば、特開 2016-113580 や、特開 2016-113598 に記載の方法で合成することができる。例えば、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン等のジビニル芳香族化合物類や、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートに代表される脂肪族、脂環式(メタ)アクリレート類等と、スチレン、エチルビニルベンゼン等のモノビニル化合物と、2-フェノキシエチルメタクリレート等の末端変性剤とをカチオン重合させて多分岐ビニル化合物を合成する方法がある。また、多分岐構造を有し、複数のヒドロキシル基を有する多価アルコールやポリエステルポリオールに、ビニル基、例えば、イソプロペニル基等の重合性二重結合をエステル化、あるいは付加する方法等が挙げられる。ここで、多分岐構造を有し、複数のヒドロキシル基を有する多価アルコールとしては、 $2 \sim 100$ 個のヒドロキシル基を有し、炭素数 $70 \sim 3000$ のアルコールであることが好ましい。

【0053】

<<多分岐ビニル化合物の含有量>>

本実施形態のスチレン系樹脂 (c) における多分岐ビニル化合物の含有量は、モノビニル化合物の総量 1 モルに対して好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ モル、より好ましくは $5.0 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-4}$ モル、さらに好ましくは $1.5 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ モル、さらにより好ましくは $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ モルである。含有量が 2.0×10^{-6} モル未満の場合は、高分子同士の十分な絡み合いが生じにくく、ひずみ硬化が発現しない、あるいはひずみ硬化の度合いが小さいために、成形品の肉厚が不均一であったり、成形時に成形品が破けることが有り、成形加工性が劣ることがある。一方、含有量が 4.0×10^{-4} モルを超える場合は、ゲル状物質の発生が多く、成形品の外観等が不良となることがある。

【0054】

<<重合工程>>

本実施形態のスチレン系樹脂 (c) の重合方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法等、公知のスチレン重合方法が挙げられる。これらの重合方法は、バッチ重合法であっても連続重合法であってもよく、生産性の点から連続重合法であることが好ましい。連続塊状重合法としては、例えば、モノビニル化合物、共役ビニル基を有する共役ジビニル化合物、必要に応じて溶剤、重合触媒、及び連鎖移動剤等を添加及び混合して、単量体類を含む原料溶液を調製する。直列及び/又は並列に配列された 1 個以上の反応器と、未反応単量体等の揮発性成分を除去する脱揮工程のための脱揮装置とを備えた設備に、上記原料溶液を連続的に送入し、段階的に重合を進行させる方法が挙げられる。

【0055】

反応器としては、例えば、完全混合型反応器、層流型反応器、重合を進行させながら一部の重合液を抜き出すループ型反応器等が挙げられる。これら反応器の配列の順序に、特に制限は無い。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

本実施形態のスチレン系樹脂（c）を重合する際には、重合反応の制御の観点から、必要に応じて重合溶媒を使用することができる。重合溶媒は、一般的に連続塊状重合や連続溶液重合において重合速度や分子量等を調整するために用いられる。重合溶媒としては、特に制限はないが、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、及びキシレン等のアルキルベンゼン類、アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類、並びにヘキサン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。重合溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、ゲル化の制御、生産性の向上、分子量の増大等の観点から、通常、重合反応器内の組成として1～50質量%であることが好ましく、3～40質量%であることがより好ましい。

10

【 0 0 5 7 】

また、本実施形態のスチレン系樹脂（c）を得るために重合原料を重合させる際には、重合原料組成物中に、有機過酸化物等の重合開始剤及び連鎖移動剤を含有させることができる。重合開始剤としては、特に制限はないが、有機過酸化物、例えば、2,2-ビス（t-ブチルペルオキシ）ブタン、1,1-ビス（t-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、及びn-ブチル-4,4-ビス（t-ブチルペルオキシ）パレート等のペルオキシケタール類、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、及びジクミルペルオキシド等のジアルキルペルオキシド類、アセチルペルオキシド、及びイソブチリルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類、t-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル類、アセチルアセトンペルオキシド等のケトンペルオキシド類、並びにt-ブチルヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類等を挙げることができる。重合開始剤は、モノビニル化合物に対して0.005～0.08質量%使用することが好ましい。連鎖移動剤としては、特に制限はないが、例えば、n-メチルスチレンダイマー、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、及びn-オクチルメルカプタン等を挙げることができる。連鎖移動剤は、モノビニル化合物に対して0.01～0.50質量%使用することが好ましい。

20

【 0 0 5 8 】

本実施形態のスチレン系樹脂（c）は、多官能の重合開始剤と単官能の重合開始剤を併用して使用し重合することが好ましい。また単官能の重合開始剤は、モノビニル化合物の重合率が40%を超えた反応器に添加する方法や連鎖移動剤と同時に添加する方法が好ましい。

30

【 0 0 5 9 】

<<脱揮工程>>

脱揮装置としては、例えば、フラッシュドラム、二軸脱揮器、薄膜蒸発器、押出機等の通常の脱揮装置を用いることができ、一般的には加熱器付きの真空脱揮槽や脱揮押出機等が用いられる。脱揮装置の配列としては、例えば、加熱器付きの真空脱揮槽を1段のみ使用したもの、加熱器付きの真空脱揮槽を直列に2段接続したもの、及び加熱器付きの真空脱揮槽と脱揮押出機とを直列に接続したもの等が挙げられる。揮発成分を極力低減するためには、加熱器付きの真空脱揮槽を直列に2段接続したもの、又は加熱器付きの真空脱揮槽と脱揮押出機とを直列に接続したものが好ましい。

40

【 0 0 6 0 】

脱揮工程の条件は特に制限されず、例えば、モノビニル化合物の重合を塊状重合で行なう場合は、最終的に未反応のモノビニル化合物が、スチレン系樹脂（c）中に好ましくは50質量%、より好ましくは40質量%以下になるまで重合を進めることができる。脱揮処理により、未反応物（モノビニル化合物）及び/又は溶剤等の揮発分を除去することができる。

【 0 0 6 1 】

脱揮処理の温度は、通常、190～280 程度である。脱揮処理の圧力は、好ましくは0.1～50 kPa、より好ましくは0.13～13 kPa、更に好ましくは0.13

50

～7 kPa、特に好ましくは0.13～1.3 kPaである。脱揮方法としては、例えば加熱下で減圧して脱揮する方法や、揮発成分を除去するよう設計された押出機等を通して脱揮することが望ましい。

【0062】

< ゴム変性スチレン系樹脂 (d) >

本実施形態におけるゴム変性スチレン系樹脂 (d) は、スチレン系樹脂のマトリックス中にゴム状重合体の粒子が分散されたものであり、ゴム状重合体の存在下でスチレン系単量体を重合させることにより製造することができる。

本実施形態の樹脂組成物において、ゴム変性スチレン系樹脂 (d) は、共重合樹脂 (a) とブレンドして用いることができる。

10

【0063】

スチレン系樹脂を構成するスチレン系単量体としては、スチレンの他に、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、及びt-ブチルスチレン又はプロモスチレン、クロロスチレン、及びインデン等のスチレン誘導体が挙げられる。特に工業的観点からスチレンが好ましい。これらのスチレン系単量体は、一種又は二種以上使用することができる。スチレン系樹脂は上記のスチレン系単量体単位以外の単量体単位を本発明の効果を損なわない範囲で更に含有することを排除しないが、典型的にはスチレン系単量体単位からなる。

【0064】

20

上記ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、天然ゴム、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等を使用できるが、工業的観点から、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。ポリブタジエンには、シス含有率の高いハイシスポリブタジエン及びシス含有率の低いローシスポリブタジエンの双方を用いることができる。また、スチレン-ブタジエン共重合体の構造としては、ランダム構造及びブロック構造の双方を用いることができる。これらのゴム状重合体は一種又は二種以上使用することができる。また、ブタジエン系ゴムを水素添加した飽和ゴムを使用することもできる。

【0065】

30

ゴム変性スチレン系樹脂 (d) の含有量は、樹脂組成物の全質量100質量%に対して30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは27質量%以下、更により好ましくは25質量%以下である。

樹脂組成物がゴム変性スチレン系樹脂 (d) を含有することで樹脂組成物の機械的強度を向上させることができるが、含有量が30質量%以下である場合、樹脂組成物のブタジエン単量体単位含有量が多くなり過ぎず、発泡成形時のガス抜け等で発泡が難しくなることを防止でき、ブタジエン含有に起因する剛性低下が抑制され、得られる発泡体の物性の低下を防止できる。

一方、ゴム変性スチレン系樹脂 (d) の含有量は、機械的強度向上の効果を良好に得る観点から、樹脂組成物の全質量100質量%に対して3質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上である。

40

【0066】

ゴム変性スチレン系樹脂 (d) 中のゴム含有量は、7～15質量%が好ましく、より好ましくは9～14質量%である。ゴム含有量が7質量%以上である場合、共重合樹脂 (a) とのブレンドにおいて機械的強度を向上させることができ、ゴム変性スチレン系樹脂 (d) のブレンド比率を上げることで機械的強度が向上する一方で耐熱性は大きく低下しないため好ましい。一方、ゴム含有量が15質量%以下である場合、ゴム変性スチレン系樹脂 (d) を製造する時に重合系の粘度が高くなり過ぎず、運転が難しくなることを防止できると共に、ゴム粒子径を容易に微細化できる。更には共重合樹脂 (a) とゴム変性スチレン系樹脂 (d) とをブレンドする際、ゴム成分の分散不良等による、機械的強度の低下又は製品の外観不良を防止できる。

50

なお本開示で、ゴム含有量は、実施例の項に記載する手順又はこれと同等であることが当業者に理解される方法で測定される。

【0067】

ゴム変性スチレン系樹脂(d)中のゴム成分は、樹脂組成物中にゴム粒子として存在できる。この場合のゴム粒子径は、好ましくは0.5~5.0 μ m、より好ましくは0.7~4.0 μ m、更に好ましくは1.0~3.0 μ mである。

ゴム粒子径が0.5 μ m以上である場合、樹脂組成物の機械的強度が良好である。また、ゴム粒子径が5.0 μ m以下である場合、樹脂組成物の外観が良好である。ゴム変性スチレン系樹脂(d)は、ゴム状重合体の存在下で攪拌機付きの反応器内でスチレン系単量体を重合させて得られるが、ゴム粒子径は、攪拌機の回転数、用いるゴム状重合体の分子量等で調整することができる。

10

なお本開示で、ゴム粒子径は、透過型電子顕微鏡による断面観察画像から計測される値である。

【0068】

ゴム変性スチレン系樹脂(d)の200でのメルトマスフローレイトは、好ましくは0.5~18.0g/10分、より好ましくは1.0~16.0g/10分、更に好ましくは1.0~14.0g/10分であることができる。

上記メルトマスフローレイトが0.5~18.0g/10分の範囲であれば、共重合樹脂(a)及びMBS(b)との混合性が良く、また機械的強度も良好である。

なお本開示で、メルトマスフローレイトは、ISO 1133に準拠して、温度200、荷重49Nにて測定される値である。

20

【0069】

ゴム変性スチレン系樹脂(d)の製造方法は、特に制限されるものではないが、ゴム状重合体の存在下、スチレン系単量体(及び溶媒)を重合する塊状重合(若しくは溶液重合)、又は反応途中で懸濁重合に移行する塊状-懸濁重合、又はゴム状重合体ラテックスの存在下、スチレン系単量体を重合する乳化グラフト重合にて製造することができる。塊状重合においては、ゴム状重合体、スチレン系単量体、並びに必要に応じて有機溶媒、有機過酸化物、及び/又は連鎖移動剤を添加した混合溶液を、完全混合型反応器又は槽型反応器と、複数の槽型反応器とを直列に連結し構成される重合装置に連続的に供給することにより製造することができる。

30

【0070】

本実施形態において、ゴム変性スチレン系樹脂(d)のトルエン不溶分の膨潤指数が、8.0~14.0であることが好ましい。この膨潤指数は、より好ましくは9.0~13.0、更に好ましくは9.5~12.5である。

ゴム変性スチレン系樹脂(d)のトルエン不溶分の膨潤指数が8.0~14.0である場合、機械的強度に優れる樹脂が得られる。

なお本開示で、トルエン不溶分の膨潤指数は、それぞれ実施例の項で説明する手順又はこれと同等であることが当業者に理解されるような手順で測定される値である。

【0071】

以下、本実施形態の樹脂組成物の特性について記載する。

40

【0072】

本実施形態の樹脂組成物中に含まれるスチレン単量体単位の含有量は、80質量%以上が好ましく、より好ましくは83質量%以上、更により好ましくは85質量%以上である。

スチレン単量体単位の含有量は80質量%以上であれば、シートや容器とラミネートフィルムの接着性が良好であり、シートや容器の使用時にラミネートフィルムの剥離を防止できる。スチレン単量体単位の含有量は、用いる共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)、ゴム変性スチレン樹脂(d)のスチレン単量体単位の含有量、並びにこれら樹脂の混合比を調整することにより達成できる。

【0073】

50

本実施形態の樹脂組成物は、ピカット軟化温度が106～130、好ましくは108～125、より好ましくは110～125である。

ピカット軟化温度が106以上であれば、沸騰水での浸漬や電子レンジの加熱でもシートや容器等の変形が小さく、良好である。一方、ピカット軟化温度が130を超えると押出成形時や真空成形時の成形性が低下する傾向にある。106以上のピカット軟化温度は、用いる共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)、ゴム変性スチレン樹脂(d)のピカット軟化温度、並びにこれらの樹脂の混合比を調整することにより達成できる。

なお本開示で、ピカット軟化温度は、ISO 306に準拠して、荷重49Nで測定される値である。

10

【0074】

本実施形態の樹脂組成物は、メルトマスフローレートが、0.6～3.0g/10min、好ましくは0.8～2.5g/10min、より好ましくは1.0～2.5g/10minである。

メルトマスフローレートが0.6g/10min以上であれば、押出成形時や真空成形時の成形性が良好である。一方、メルトマスフローレートが3.0g/10minを超えると真空成形時の深絞り性や成形品の機械的強度が低下する傾向にある。0.6g/10minのメルトマスフローレートは、用いる共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)、ゴム変性スチレン樹脂(d)のメルトマスフローレート、並びにこれらの樹脂の混合比を調整することにより達成できる。

20

なお本開示で、メルトマスフローレートは、ISO 1133に準拠して、温度200、荷重49Nにて測定される値である。

【0075】

本実施形態の樹脂組成物は、分岐度が0.60～0.95であることが好ましく、より好ましくは0.62～0.92、さらに好ましくは0.65～0.90、よりさらに好ましくは0.65～0.85である。分岐度が0.60よりも小さい場合、十分な成形加工性が得られないことがある。分岐度が0.95よりも大きい場合、十分な深絞り成形性を得ることができない。

分岐度は、樹脂組成物中のスチレン系樹脂(c)として、適度な分岐度の樹脂を用いることにより、上記範囲を満たすよう調整することができる。

30

なお本開示で、分岐度は、後述の[実施例]の項で説明する手順で算出される値である。

【0076】

ゲル化度

本実施形態の樹脂組成物は、ゲル化度が1.10～1.60であることが好ましく、より好ましくは1.12～1.55、さらに好ましくは1.15～1.50、よりさらに好ましくは1.18～1.45である。ゲル化度を1.10～1.60の範囲にすることにより、樹脂組成物中のゲル状物質を低下させることができる。また、生産設備に長期滞留した際に、生成するゲル状物質の量を低下することが出来るため、生産性が向上させることが可能である。

40

ゲル化度は、樹脂組成物中のスチレン系樹脂(c)として、適度なゲル化度の樹脂を用いることにより、上記範囲を満たすよう調整することができる。

なお本開示で、ゲル化度は、後述の[実施例]の項で説明する手順で算出される値である。

【0077】

共重合樹脂(a)とMBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)、並びに、任意のゴム変性スチレン系樹脂(d)の混合方法としては、特に限定しないが、押出機等で混合・ペレタイズした後、得られたペレットを用いて、シート押出若しくは発泡押出でシート若しくは発泡体を製造するか、又は直接シート押出機若しくは発泡押出機に共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)、並びに任意のゴム変性スチレン系樹脂(d)

50

を所定の比率で送り込み、シート又は発泡体を直接製造する方法等が挙げられる。

【0078】

本実施形態の樹脂組成物では、樹脂組成物の全質量を100質量%としたときに、スチレン二量体及びスチレン三量体の含有量の合計は、0.6質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。

スチレン二量体及びスチレン三量体の含有量の合計が0.6質量%以下であれば、例えば、射出成形においては、金型へのスチレンの二量体及びスチレン三量体の付着が大幅に低減され、これらスチレン二量体及びスチレン三量体の成形品への転写が大幅に低減され、外観不良が大幅に改善され、また、シート等の押出成形においては、ダイスに析出するスチレン二量体及びスチレン三量体の量が大幅に低減され、シートへの転写が大幅に低減され、外観不良が大幅に改善され、さらに金型及びダイス出口の清掃の必要性を低減できるため生産性も向上する。

なお本開示で、スチレン二量体及びスチレン三量体の含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定できる。

【0079】

本実施形態の樹脂組成物では、樹脂組成物の全質量を100質量%としたときに、スチレン単量体の含有量は700質量ppm以下が好ましく、より好ましくは600質量ppm以下、更に好ましくは500質量ppm以下である。スチレン単量体の含有量が700質量ppm以下であれば、シート押出時のダイス出口周りの臭気が改善され、樹脂の色調も改良される。

なお本開示で、スチレン単量体の含有量はガスクロマトグラフィーにより測定できる。

【0080】

<脂肪族第1級アルコール>

本実施形態の樹脂組成物は、脂肪族第1級アルコールを含んでいてもよく、炭素数が14以上であるものが好ましく、中でも、凝固点が-10以下であるものが好ましい。

脂肪族第1級アルコールの配合は、前述の特許文献1又は2に記載されるようにメタクリル酸の脱水反応によるゲル化反応を抑制するために有効であり、特に共重合樹脂(a)製造時に脂肪族第1級アルコールを系中に添加することが望ましい。

【0081】

特に、炭素数が14未満のアルコールは、共重合樹脂(a)製造時、シートの押出時等に、残留モノマー又は水分等の低揮発成分を除去する目的で高真空にした場合、揮発し易く、ゲル化反応の抑制効果が薄れる傾向があり、炭素数が大きい脂肪族第1級アルコールほど好ましい。

【0082】

また、炭素数14以上の脂肪族第1級アルコールの中でも、凝固点が-10以下の脂肪族第1級アルコールは、水分、残留モノマー等の低揮発成分除去の目的で高真空にした場合、該アルコールが凝縮器等に析出しにくく、真空度を低下させにくいため、好ましい。

炭素数が14以上であり、且つ凝固点が-10以下である脂肪族第1級アルコールとしては、炭素数が14以上であるイソ型の脂肪族第1級アルコールが挙げられる(後述)。

【0083】

なお本開示で、脂肪族第1級アルコールの含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定できる。

【0084】

以下、本実施形態で用いられる脂肪族第1級アルコールの具体例について記載する。

炭素数14以上の脂肪族第1級アルコールとしては、炭素数14のn-ミリスチン酸アルコール、炭素数16のn-パルミチン酸アルコール、炭素数18のn-ステアリルアルコール等が挙げられる。

更に、凝固点10以下となり得る炭素数が14以上であるイソ型の脂肪族第1級アル

10

20

30

40

50

コールとしては、炭素数 14 のイソテトラデカノール、炭素数 16 のイソヘキサデカノール、炭素数 18 のイソオクタデカノール、炭素数 20 のイソエイコサノールが挙げられ、例えば、具体的には、7 - メチル - 2 - (3 - メチルブチル) - 1 - オクタノール、5 - メチル - 2 - (1 - メチルブチル) - 1 - オクタノール、5 - メチル - 2 - (3 - メチルブチル) - 1 - オクタノール、2 - ヘキシル - 1 - デカノール、5 , 7 , 7 - トリメチル - 2 - (1 , 3 , 3 - トリメチルブチル) - 1 - オクタノール、8 - メチル - 2 - (4 - メチルヘキシル) - 1 - デカノール、2 - ヘプチル 1 - ウンデカノール、2 - ヘプチル - 4 - メチル - 1 - デカノール、2 - (1 , 5 - ジメチルヘキシル) - (5 , 9 - ジメチル) - 1 - デカノール等が挙げられ、この中でも、工業的観点から、特に炭素数 18 のイソオクタデカノールが好ましい。

10

【 0 0 8 5 】

上記凝固点が - 10 以下であり、且つ炭素数が 14 以上である脂肪族第 1 級アルコールを用いる場合、かかる脂肪族第 1 級アルコールの添加量は、前記耐熱スチレン系樹脂組成物の全質量 100 質量%に対して、好ましくは 0 . 02 ~ 1 . 0 質量部であり、より好ましくは 0 . 04 ~ 0 . 8 質量部、更に好ましくは 0 . 06 ~ 0 . 6 質量部である。

上記添加量が 0 . 02 質量部以上となるようなアルコール添加条件では、共重合樹脂 (a) 製造時の脱揮工程又はシートの押出時に、ゲル化反応の抑制効果が良好である。一方、上記添加量が 1 . 0 質量部以下となるような添加条件では、ゲル化反応の抑制効果を良好に得る一方で、樹脂組成物中の脂肪族第 1 級アルコールの残存量が多くなりすぎず、樹脂の耐熱性の大きな低下が少なく、また、成形時にモールドデポジットが発生しにくい

20

【 0 0 8 6 】

<<添加剤等>>

本実施形態の耐熱スチレン系樹脂組成物は、任意選択的に添加剤等を含んでいてもよく、例えば、未反応モノマーの回収工程における高分子の熱分解を抑制するために、例えば 2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - フェニルペンチル) エチル] - 4 , 6 - ジ - t - フェニルペンチルアクリレートのような加工安定剤が含まれていてもよい。また、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - フェニルペンチル) エチル] - 4 , 6 - ジ - t - フェニルペンチルアクリレート等の熱劣化防止剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の高級脂肪酸及びその塩や、エチレンビスステアリルアミド等の滑剤、流動パラフィン等の可塑剤、酸化防止剤等を本実施形態の目的を損なわない範囲で組み合わせて含有させてもよい。その他、スチレン系樹脂の分野で慣用されている添加剤、例えば難燃剤、着色剤、紫外線吸収剤、離型剤、各種充填剤等を、本実施形態の目的を損なわない範囲で組み合わせて、スチレン系樹脂組成物に含有させてもよい。添加剤としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサプロモシクロドデカン等の難燃剤、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤等が挙げられる。また耐熱スチレン系樹脂組成物をペレットとする場合には、当該ペレットの外部潤滑剤として、エチレンビスステアリルアミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等をペレットにまぶして使用してもよい。

30

【 0 0 8 7 】

酸化防止剤は、一般的に、熱成形時又は光暴露により生成したヒドロパーオキシラジカル等の過氧化物ラジカルを安定化するか、又は生成したヒドロパーオキシド等の過氧化物を分解することができる成分である。酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、過氧化物分解剤が挙げられる。ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、ラジカル連鎖禁止剤として、過氧化物分解剤は、系中に生成した過氧化物をさらに安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止することができる。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、以下に限定されないが、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、スタイレネイテドフェノール、n - オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2 , 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t -

40

50

ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ペンチルフェニル) エチル] - 4 , 6 - ジ - t - ペンチルフェニルアクリレート、4 , 4 ' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - チオビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、アルキレイトッドビスフェノール、テトラキス [メチレン - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、及び 3 , 9 - ビス [2 - { 3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - プロピオニロキシ } - 1 , 1 - ジメチルエチル] - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキシスピロ [5 · 5] ウンデカン等が挙げられる。過酸化物分解剤としては、以下に限定されないが、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、及びトリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト等の有機リン系過酸化物分解剤、並びにジラウリル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジミリスチル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、及び 2 - メルカプトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化物分解剤が挙げられる。酸化防止剤の添加量は、耐熱スチレン系樹脂組成物 100 質量 % に対して、0.01 質量 % 以上 1 質量 % 以下が好ましく、より好ましくは 0.1 質量 % 以上 0.5 質量 % 以下である。

10

【0088】

難燃剤としては、以下に限定されないが、難燃性やスチレン系樹脂との相溶性等の観点から、例えば、ヘキサプロモシクロドデカン、臭素化 S B S ブロックポリマー、及び 2 , 2 - ビス (4 ' (2 " , 3 " - ジプロモアルコキシ) - 3 ' , 5 ' - ジプロモフェニル) - プロパン等の臭素系難燃剤、並びに臭素化ビスフェノール系難燃剤が挙げられる。

20

【0089】

臭素化ビスフェノール系難燃剤としては、以下に限定されないが、例えば、テトラプロモビスフェノール A、テトラプロモビスフェノール A - ビス (2 , 3 - ジプロモプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノール A - ビス (2 , 3 - ジプロモ - 2 メチルプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノール S、テトラプロモビスフェノール S - ビス (2 , 3 - ジプロモプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノール S - ビス (2 , 3 - ジプロモ - 2 メチルプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノール F、テトラプロモビスフェノール F - ビス (2 , 3 - ジプロモプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノール F - ビス (2 , 3 - ジプロモ - 2 メチルプロピルエーテル) テトラプロモビスフェノール A - ビス (アリルエーテル)、テトラプロモビスフェノール A ポリカーボネートオリゴマー、及びテトラプロモビスフェノール A オリゴマーのエポキシ基付加物等が挙げられる。臭素化ビスフェノール系難燃剤の中でも、特に、テトラプロモビスフェノール A ビス (2 , 3 - ジプロモプロピルエーテル)、及びテトラプロモビスフェノール A - ビス (2 , 3 - ジプロモ - 2 メチルプロピルエーテル) は、耐熱スチレン系樹脂組成物の混練時において分解しにくく、難燃効果も高く発現し易い傾向にあるため好ましい。テトラプロモビスフェノール A - ビス (2 , 3 - ジプロモプロピルエーテル) とテトラプロモビスフェノール A - ビス (2 , 3 - ジプロモ - 2 メチルプロピルエーテル) とを併用すると、難燃性と熱安定性に優れる傾向にあるためより好ましい。

30

40

【0090】

臭素系難燃剤を用いる際には、臭素化イソシアヌレート系難燃剤を難燃助剤として併用することが好ましい。臭素化イソシアヌレート系難燃剤としては、以下に限定されないが、例えば、モノ (2 , 3 - ジプロモプロピル) イソシアヌレート、ジ (2 , 3 - ジプロモプロピル) イソシアヌレート、及びトリス (2 , 3 - ジプロモプロピル) イソシアヌレート、モノ (2 , 3 , 4 - トリプロモブチル) イソシアヌレート、ジ (2 , 3 , 4 - トリプロモブチル) イソシアヌレート、トリス (2 , 3 , 4 - トリプロモブチル) イソシアヌレート等が挙げられる。臭素化イソシアヌレートの中でも、特に、トリス (2 , 3 - ジプロモプロピル) イソシアヌレートは極めて高い難燃効果が発現するため、好ましい。

【0091】

50

臭素系難燃剤の含有量としては、スチレン系樹脂組成物中の（a）成分、（b）成分、（c）成分、および任意の（d）成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上9質量部以下、更に好ましくは2質量部以上8質量部以下である。0.1質量部以上である場合は難燃性を十分に確保できる傾向にあり、10質量部以下である場合は発泡シートを製造する際の成形性を十分に良好なものとできる傾向にある。

【0092】

上記流動パラフィンとは、例えば、食品衛生法、食品、添加物等の規格基準で定められた流動パラフィンから選択することができる。この種の流動パラフィンの具体例としては、以下に限定されないが、エクソンモービル社から市販されているクリストールN52、クリストールN62、クリストールN72、クリストールN82、クリストールN122、クリストールN172、クリストールN262、クリストールN352、プライモールN542等が挙げられる。また、（株）松村石油研究所から市販されているモレスコホワイトP-40、モレスコホワイトP-55、モレスコホワイトP-60、モレスコホワイトP-70、モレスコホワイトP-80、モレスコホワイトP-85、モレスコホワイトP-100、モレスコホワイトP-120、モレスコホワイトP-150、モレスコホワイトP-200、モレスコホワイトP-230、モレスコホワイトP-260、モレスコホワイトP-300、モレスコホワイトP-350、モレスコホワイトP-350P等が挙げられる。さらに、三光化学工業（株）から市販されている流動パラフィン40-S、60-S、70-S、80-S、90-S、100-S、120-S、150-S、260-S、350-S等が挙げられる。さらにまたCK Witco Corporationから市販されているホワイトミネラルオイルが挙げられる。

【0093】

上記流動パラフィンの分子量は通常、動粘度で規定される。本実施形態における流動パラフィンとしては、例えば、試験方法JIS K2283で規定される40の動粘度が0.1～60mm²/秒の範囲のものをを用いることができ、1～40mm²/秒のものが好ましい。また、流動パラフィンの好ましい重量平均分子量は、150～500の範囲であり、より好ましくは180～450の範囲であり、さらに好ましくは200～350の範囲である。重量平均分子量は、例えばガスクロマトグラフィーを用い、流動パラフィンの各分子量成分の重量平均値をとることで求められる。この粘度範囲あるいはこの分子量範囲の流動パラフィンを用いる場合、より高粘度あるいはより高分子量の流動パラフィンに比較して、得られるスチレン系樹脂組成物を大きく可塑化し、スチレン系樹脂組成物の成形性、例えば成形品の表面光沢を大きく向上させる傾向にある。なお、粘度0.1mm²/秒以上あるいは重量平均分子量150以上の流動パラフィンを用いることは、得られるスチレン系樹脂組成物の成形加工時に、金型汚染や成形品表面へのブリードを効果的に抑制する傾向があるため、好ましい。

【0094】

上記スチレン系樹脂組成物における流動パラフィンの含有量は、耐熱スチレン系樹脂組成物100質量%に対して、好ましくは3.0質量%未満であり、より好ましくは1.0質量%未満であり、さらに好ましくは0.5質量%未満である。流動パラフィンの含有量が5.0質量%未満であることにより、二次成形性と成形品の強度及び耐熱性のバランスに優れた成形品を得ることができる。

【0095】

また、本実施形態においては、熱劣化防止剤を、スチレン系樹脂の重合工程あるいは脱揮工程において、また重合工程後、脱揮工程前において添加することが好ましい。特に、重合工程の終了後（好ましくは直後）であって脱揮工程の前に熱劣化防止剤を添加することが好ましい。熱劣化防止剤を添加することにより、熱分解によって発生したラジカルを安定化させ、熱分解量を低減することができる。

【0096】

熱劣化防止剤としては、例えば、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロ

10

20

30

40

50

キシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (商品名: スミライザー GM、住友化学社製)、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - フェニルペンチル)エチル] - 4, 6 - ジ - t - フェニルペンチルアクリレート (商品名: スミライザー GS、住友化学社製)、2, 4 - ビス(オクチルチオメチル) - 6 - メチルフェノール (商品名: イルガノックス 1520L) といったフェノール系熱劣化防止剤やオクタデシル - 3 - (3, 5 - ターシャリーブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 6 - ビス(オクチルチオメチル) - o - クレゾール等のヒンダートフェノール系酸化防止剤、トリス(2, 4 - ジ - ターシャリーブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工熱安定剤等を挙げることができる。これらの熱劣化防止剤は、それぞれ単独、あるいは2種以上を組み合わせで適宜用いてもよい。

10

【0097】

熱劣化防止剤の含有量は、耐熱スチレン系樹脂組成物100質量%に対して好ましくは0.01~0.5質量%、より好ましくは0.02~0.3質量%、さらに好ましくは0.03~0.2質量%である。

熱劣化防止剤の含有量が0.01質量%以上であると、樹脂組成物中の各成分の脱揮工程でのモノビニル化合物の単量体、及びその二量体や三量体の生成をより効果的に抑制することができる。一方、熱劣化防止剤の含有量を0.5質量部より多くしても、含有量に見合うだけの効果を得にくくなる。

【0098】

本実施形態の樹脂組成物は、追加の樹脂をさらに含んでもよい。

20

追加の樹脂としては、例えば、一般のポリスチレン、スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合樹脂、スチレン - ブタジエンのランダム共重合エラストマー、ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

【0099】

本実施形態の樹脂組成物では、共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)の合計含有量は、これら樹脂による前述の効果を良好に得る観点から、樹脂組成物の全質量100質量%に対して、好ましくは96質量%以上、より好ましくは97質量%以上、更に好ましくは98質量%以上である。一方、共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)の合計含有量は、例えば、前述で例示したような他の成分による所望の効果をj得る観点から、樹脂組成物の全質量100質量%に対して、好ましくは99.8質量%以下、より好ましくは99.5質量%以下、更に好ましくは99.0質量%以下である。

30

【0100】

《スチレン系樹脂組成物の製造方法》

本実施形態のスチレン系樹脂組成物は、特に限定されないが例えば、共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)および上述の添加剤等を、単軸押出機、二軸押出機、パンバリーミキサー等の公知の混練機を用いて溶融混練する方法等で得ることができる。なお、共重合樹脂(a)、MBS樹脂(b)、スチレン系樹脂(c)の製造工程において、上述の添加剤等を適宜添加してもよい。

【0101】

40

(押出シート)

本実施形態の押出シートは、上述した本実施形態の樹脂組成物を含むものであり、上述した本実施形態の樹脂組成物を用いて形成された押出シートであり、非発泡押出シート、発泡押出シートのいずれでもよい。

押出シートの製造方法としては、通常知られている方法を用いることができる。

【0102】

非発泡押出シートの製造方法としては、Tダイを取り付けた短軸又は二軸押出機で押し出しし、一軸延伸機又は二軸延伸機でシートを引き取る方法を挙げることができ、発泡押出シートの製造方法としては、Tダイ又はサーキュラーダイを備え付けた押出発泡成形機を用いる方法を挙げることができる。

50

【0103】

発泡押出シートを形成する場合、押出發泡時の発泡剤及び発泡核剤としては、通常用いられるものを使用してよい。発泡剤としては、ブタン、ペンタン、フロン、二酸化炭素、水等を使用することができ、ブタンが好ましい。また、発泡核剤としては、タルク等を使用することができる。

【0104】

発泡押出シートにおいては、厚みは0.5～5.0mmであることが好ましく、見かけ密度は50～300g/Lであることが好ましく、坪量は80～300g/m²であることが好ましい。

【0105】

発泡押出シートは、ポリスチレン樹脂等のスチレン系樹脂、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリブタジエン等のゴム成分からなるハイインパクトポリスチレン（耐衝撃性ポリスチレン）等と多層化して用いてもよい。

また、発泡押出シートは、更に該スチレン系樹脂以外の樹脂と多層化して用いてもよい。スチレン系樹脂以外の樹脂としては、ポリプロピレン（PP）樹脂、PP/ポリスチレン（PS）系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ナイロン樹脂等が挙げられる。

【0106】

一方、非発泡押出シートにおいては、厚みは、例えば、0.1～5.0mm程度であることが、剛性及び熱成形サイクルの観点から、好ましい。

また、非発泡押出シートは、通常の低倍率のロール延伸のみで形成したシートとしてもよいが、特に、ロールで1.3倍～7倍程度延伸した後、テンターで1.3～7倍程度延伸したシートが、強度の観点から、好ましい。

【0107】

非発泡押出シートは、ポリスチレン樹脂等のスチレン系樹脂、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体又はポリブタジエン等のゴム成分からなるハイインパクトポリスチレン等と多層化して用いてもよい。

非発泡押出シートは、更に該スチレン系樹脂以外の樹脂と多層化して用いてもよい。スチレン系樹脂以外の樹脂としては、PP樹脂、PP/PS系樹脂、PET樹脂、ナイロン樹脂等が挙げられる。

【0108】

（成形品）

本実施形態の成形品は、上述した本実施形態の非発泡押出シート又は発泡押出シートを用いて形成することができる。

本実施形態では、発泡押出シート又はこれを含む多層体を、例えば、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、マッチモールド成形等により成形して、トレー等の容器を作製することができる。また、本実施形態では、非発泡押出シート又はこれを含む多層体を、例えば、真空成形により成形して、弁当の蓋材又は惣菜等を入れる容器を作製することができる。

【実施例】

【0109】

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0110】

なお、実施例及び比較例における、樹脂組成物、押出シート、成形品等は、以下の分析方法及び測定方法で評価した。

【0111】

（1）共重合樹脂（a）のスチレン単量体単位、メタクリル酸単量体単位の含有量（質量％）の測定、樹脂組成物のスチレン単量体単位の含有量（質量％）の算出

共重合樹脂（a）の樹脂組成を、プロトン核磁気共鳴（¹H-NMR）測定機で測定し

10

20

30

40

50

たスペクトルの積分比に基づいて、定量した。また、樹脂組成物におけるスチレン単量体単位の含有量（質量％）を、かかる定量の結果から算出した。詳細な条件や手順は下記のとおりとした。

・試料調製：樹脂ペレット 30 mg を d_6 -DMSO 0.75 mL に 60 で 4～6 時間加熱溶解した。

・測定機器：日本電子（株）製 JNM ECA-500

・測定条件：測定温度 25、観測核 ^1H 、積算回数 64 回、繰り返し時間 1.1 秒。

・スペクトルの帰属

ジメチルスルホキシド重溶媒中で測定されたスペクトルの帰属について、0.5～1.5 ppm のピークは、メタクリル酸、及び六員環酸無水物の -メチル基の水素、1.6～2.1 ppm のピークは、ポリマー主鎖のメチレン基の水素、12.4 ppm のピークは、メタクリル酸のカルボン酸の水素である。また、6.5～7.5 ppm のピークは、スチレンの芳香族環の水素である。なお、本実施例及び比較例の樹脂では六員環酸無水物の含有量が少ないため、本測定方法では通常定量化は難しい。

【0112】

(2) ピカット軟化温度（ ）の測定

樹脂及び樹脂組成物のピカット軟化温度（ ）を、ISO 306 に準拠して、荷重 49 N で測定した。

【0113】

(3) 分子量の測定

樹脂、樹脂組成物の数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、Z 平均分子量（ M_z ）、 M_w/M_n 、 M_z/M_w 、ピークトップ分子量（ M_{top} ）、所定の分子量成分の含有量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件で測定した。

装置：東ソー製 HLC 8220

分別カラム：東ソー製 TSK gel Super HZM-H（内径 4.6 mm）を直列に 2 本接続

ガードカラム：東ソー製 TSK guard column Super HZ-H

測定溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

試料濃度：測定試料 5 mg を 10 mL の溶媒に溶解し、0.45 μm のフィルターでろ過を行った。

注入量：10 μL

測定温度：40

流速：0.35 mL / 分

検出器：紫外吸光検出器（東ソー製 UV-8020、波長 254 nm）

検量線の作成には東ソー製の TSK 標準ポリスチレン 11 種類（F-850、F-450、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000）を用いた。1 次直線の近似式を用いて検量線を作成した。

【0114】

(4) スチレン 1 モルに対する共役ジビニル化合物の含有モル数の測定

スチレン系樹脂（c）における、スチレン 1 モルに対する共役ジビニル化合物の含有モル数は、 ^1H -NMR 及び ^{13}C -NMR を使用して測定した。測定装置としては、日本電子（株）社製の JEOL-ECA500 を使用した。溶媒としてクロロホルム- d_1 を使用し、テトラメチルシランの共鳴線を内部標準として使用した。

【0115】

(5) 分岐度、ゲル化度の測定

スチレン系樹脂（c）および樹脂組成物の分岐度、ゲル化度は、下記のように、多角度光散乱検出器（MALS）を用いて絶対分子量の測定を行い（以下、「MALS 法」と称する場合がある。）、算出した。

10

20

30

40

50

装置：Malvern社製GPCmax

分別カラム：Shodex製KF806 Lを直列に2本接続

ガードカラム：Shodex製GPC KFG-4A

測定溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

試料濃度：測定試料10mgを10mLの溶媒に溶解し、0.45μmのフィルターでろ過を行った。

注入量：100μL

測定温度：40

流速：1.00mL/分

検出器：示差屈折計（Malvern社製 TDA305）

MALS検出器：Malvern社製Viscotek SEC-MALS 20

MALS検出角度：12°、20°、28°、36°、44°、52°、60°、68°、76°、84°、90°、100°、108°、116°、124°、132°、140°、148°、156°、164°

MALS検出器温度：40

標準試料としてPS105Kを使用し、解析ソフトOmniSEC5.1を用いてBerryプロットの一次式を使用し解析を行った。

上述のMALS法で測定を行った後、横軸をlog Molecular weight、縦軸をlog radius of gyrationとしたグラフを作成した。このグラフに、直鎖ポリスチレン（PS245K）について、log Molecular weightの値が5.0～6.0の範囲で線形の近似直線を作成し、これを、分岐構造を持たない直鎖ポリスチレンの基準値とした。

ここで、log Molecular weightの値が6.0、6.5の時のlog radius of gyrationの値をそれぞれ<Rg6.0>、<Rg6.5>と定義し、PS245Kの<Rg6.0>、<Rg6.5>をそれぞれ<Rg6.0>₂₄₅、<Rg6.5>₂₄₅と定義する。なお、<Rg6.5>₂₄₅は、近似直線の外挿値から計算することができる。

分岐度は、分岐度 = <Rg6.5> / <Rg6.5>₂₄₅と定義する。この分岐度は、絶対分子量10^{6.5} = 316万において、直鎖ポリスチレンであるPS245Kに対して回転半径がどの程度小さくなっているかを意味しており、分岐度が小さいほど、対象のポリマーが分岐していることを表している。

また、ゲル化度は、ゲル化度 = (<Rg6.0> / <Rg6.0>₂₄₅) / (<Rg6.5> / <Rg6.5>₂₄₅)と定義する。このゲル化度は、絶対分子量10^{6.0}から10^{6.5}にかけての、ポリマーの回転半径の変化の割合を表す。すなわち、分子量が大きくなるにつれて分岐がどの程度多くなっているかを意味しており、ゲル化度が大きいほど、分子量が大きくなるにつれて分岐が多くなっていることを表している。

【0116】

(6) 最大立ち上がり比の測定

スチレン系樹脂(c)の最大立ち上がり比の測定は、以下の粘弾性測定に基づいて行った。

装置名：粘弾性測定装置 ARES-G2 (TA Instruments社製)

測定システム：ARES-EVFオプション

試験片寸法：長さ20mm、厚さ0.7mm、幅10mm

伸長ひずみ速度：0.01/秒

温度：150

測定雰囲気：窒素気流中

予熱時間：2分

予備伸長ひずみ速度：0.03/秒、

予備伸長長さ：0.295mm

予備伸長後緩和時間：2分

粘弾性測定は、試験片をローラーに取り付け、温度が測定温度で安定した後、上記の予熱時間、静置し、予熱を行った。予熱終了後、上記の条件で予備伸長を行った。予備伸長後、2分間静置し、予備伸長で生じた応力を緩和させ、測定した。

【0117】

上記の粘弾性測定で得られた結果から、横軸にヘンキーひずみを、縦軸に伸長粘度をプロットした両対数グラフを作成し、ヘンキーひずみが0.2～0.5の範囲を線形領域として累乗近似の線形領域直線を作成した。ひずみ硬化が起こると、この線形領域を外挿した近似曲線の伸長粘度よりも、実際の伸長粘度が大きくなる。

最大立ち上がり比は、上記の粘弾性測定において伸長粘度が最大となる時のヘンキーひずみを最大立ち上がりひずみとして、（最大立ち上がりひずみにおける非線形領域の伸長粘度／最大立ち上がりひずみにおける線形領域を外挿した近似直線の伸長粘度）で算出した。

【0118】

（7）スチレン二量体及びスチレン三量体の含有量（質量％）の測定

樹脂（100質量％）中、または、樹脂組成物（100質量％）中におけるスチレン二量体及びスチレン三量体の含有量（質量％）を、下記の条件や手順で、測定した。

・試料調製：樹脂または樹脂組成物1.0gをメチルエチルケトン10mLに溶解後、更に標準物質（トリフェニルメタン）入りのメタノール3mLを加えポリマー成分を再沈殿させ、上澄み液を採取し、測定液とした。

・測定条件

機器：Agilent社製 6850 シリーズ GCシステム

検出器：FID

カラム：HP-1（100％ジメチルポリシロキサン）30m、膜厚0.25μm、0.32mm

注入量：1μL（スプリットレス）

カラム温度：40 で1分保持 20 /分で320 まで昇温 320 で10分保持

注入口温度：250

検出器温度：280

キャリアガス：ヘリウム

【0119】

（8）ゴム粒子径（μm）の測定

ゴム変性スチレン系樹脂（d）のゴム粒子径（μm）の測定は、超薄切片法により透過型電子顕微鏡で写真を撮影し、写真中の粒子1000個の粒子径を測定し、次の式から求めた。

$$\text{ゴム粒子径} = \sqrt[3]{n_i \times D_i^4 / \sum n_i \times D_i^3}$$

（式中、 n_i は、粒子径 D_i を有するゴム粒子の個数であり、ここで、 D_i は、粒子の長径と短径との平均値である。）

【0120】

（9）トルエン不溶分の膨潤指数の測定

沈殿管にゴム変性スチレン系樹脂（d）1gを精秤し（この質量を W_1 とする）、トルエン20mLを加え23 で2時間振とう後、遠心分離機（（株）日立製作所製himac、CR-20（ローター：R20A2））にて、10 以下、45100G（2000rpm）で、60分間遠心分離した。沈殿管を約45度にゆっくり傾け、上澄み液をデカンテーションして取り除いた。不溶分（これはトルエンを伴った状態である）を、相対湿度20～60％のシリカゲルを封入したデシケータ内で5分間状態調整をした後の質量を精秤し（この質量を W_2 とする）、引き続き、160 、3kPa以下の条件で1時間真空乾燥し、デシケータ内で室温まで冷却後、トルエン不溶分の質量を精秤した（この質量を W_3 とする）。そして、下記式により、トルエン不溶分の膨潤指数を求めた。

$$\text{トルエン不溶分の膨潤指数} = (W_2 / W_3)$$

【0121】

(1 0) ゴム含有量の測定

ゴム変性スチレン系樹脂 (d) 0 . 2 5 g をクロロホルム 5 0 m L に溶解し、一塩化ヨウ素を加えてゴム成分中の二重結合を反応させた後、ヨウ化カリウムを加え、残存する一塩化ヨウ素をヨウ素に変え、チオ硫酸ナトリウムで逆滴定した (一塩化ヨウ素法) 。この方法により、ゴム変性スチレン系樹脂 (d) 中に含まれるゴムの質量 (この質量を W_4 とする) を測定し、この値とゴム変性スチレン系樹脂 (d) の質量 (この質量を W_1 とする) とから、ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム含有量 (質量 %) を、次式により求めた。

$$\text{ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム含有量} = W_1 \times W_4 / 100$$

【 0 1 2 2 】

(1 1) スチレン単量体の含有量 (質量 p p m) の測定

10

樹脂組成物 (1 0 0 質量 %) 中におけるスチレン単量体の含有量 (質量 p p m) を、下記の条件や手順で、測定した。

・試料調製：樹脂組成物 1 . 0 g を標準物質 (シクロペンタノール) 入りジメチルホルアミド 2 5 m L に溶解させた。

・測定条件

機器：島津製作所製ガスクロマトグラフィー GC - 1 4 B p f

カラム：S U S 3 m m × 3 m (パックドカラム)

充填剤：液相 P E G - 2 0 M 2 5 % 、担体 C h r o m o s o r b W (A W)

6 0 ~ 8 0 メッシュ

カラム温度：1 1 0

20

注入口温度：2 2 0

検出器温度：2 2 0

キャリアガス：窒素

【 0 1 2 3 】

(1 2) 脂肪族第 1 級アルコール含有量 (質量部) の測定

樹脂組成物に含まれる脂肪族第 1 級アルコール含有量 (質量部) を、下記の条件や手順で、測定した。

・試料調製：樹脂組成物 0 . 5 g をメチルエチルケトン 2 0 m L に溶解させた。

・測定条件

機器：島津製作所製ガスクロマトグラフィー GC 2 0 1 0

30

カラム：D B - W A X 3 0 m 、 0 . 2 5 m m 、 d f = 0 . 5 μ m

温度：1 0 0 5 / 分で 1 3 0 まで昇温 1 0 / 分で 1 8 0 まで昇温 1 8 0 で 1 2 分保持 2 0 / 分で 2 2 0 まで昇温 2 2 0 で 2 0 分保持

【 0 1 2 4 】

(1 3) メルトマスフローレイト (M F R) (g / 1 0 m i n) の測定

樹脂及び樹脂組成物を、射出成形機 (E C 6 0 N 、東芝機械 (株) 社製) により、シリンダー温度 2 3 0 、金型温度 4 5 、射出圧力 8 0 M P a 、射出速度 2 6 m m / s で成形して、I S O 金型タイプ A の試験片を得た。

得られた試験片のランナー部を切断したものについて、メルトマスフローレイト (g / 1 0 分) を、I S O 1 1 3 3 に準拠して、2 0 0 、荷重 4 9 N にて測定した。

40

【 0 1 2 5 】

(1 4) シャルピー衝撃強さ (k J / m²) の測定

上記 (1 3) において得られた試験片について、シャルピー衝撃強さ (k J / m²) を、I S O 1 7 9 に準拠して、ノッチ無しで測定した。

【 0 1 2 6 】

(1 5) 曲げ強さ (M P a) の測定

上記 (1 3) において得られた試験片について、曲げ強さ (M P a) を、I S O 1 7 8 に準拠して、測定した。

【 0 1 2 7 】

(1 6) 曲げたわみ (m m) の測定

50

上記(13)において得られた試験片について、曲げたわみ(mm)を、上記(15)の曲げ強さの測定時の最大のたわみ量を測定することによって、測定した。

【0128】

(17) 金型汚れの判定

樹脂組成物を、150×150×2.5mmの短冊型の金型を使用して、充填5.0秒で、射出成形のショートショットを行った。70ショット終了後、15分間射出成形を停止し、金型を冷却した。冷却後の金型の成形体先端部に相当する金型面を目視で観察し、金型の汚れの程度を確認した。そして、上記のとおり金型の汚れの程度を確認しながら、700ショットまで射出成形を繰り返した。成形は、金型温度20、樹脂温度260で行った。そして、金型汚れが最初に発生した回数を金型汚れの指標とした。

10

なお、金型汚れの付着物の成分を前述の手順にてガスクロマトグラフィーで測定したところ、スチレン二量体及びスチレン三量体が大部分であり、樹脂に練り込んだアルコールは僅かであった。

【0129】

(18) 非発泡押出シートのインパクト強度(kgf・cm)の測定

樹脂組成物を用いて以下のように所定厚の非発泡の延伸シートを調製した。創研社製の30mm単軸シート押出機を用い、押出機の樹脂溶融ゾーンの設定温度：220～230、Tダイ温度設定：240、吐出量：7kg/時にて、樹脂組成物の押出しを行い、厚み0.5mm、0.7mmのシートを作製した。更に、0.7mm厚のシートについては、東洋精機社製の二軸延伸装置EX6-S1を用い、150で10分間加熱した後、シートの押出方向に5倍、シートの押出方向に直交する方向に1.5倍延伸して、約0.1mmのシートを作製した。

20

上記のとおり作製した0.1mm厚の非発泡の延伸シートにつき、東洋精機社製のフィルムインパクトテスターA121807502で、インパクト強度(kgf・cm)を測定した。

【0130】

(19) 非発泡押出シートの耐熱性の評価

上記(18)に記載の方法で得られた0.1mm厚の非発泡の延伸シートを、105のシリコン油のバスに30分間浸漬させたときのシート押出方向の5倍延伸の収縮率(%)を測定し、収縮率を以下の評価基準で判定した。収縮率が大きくなると、成形品の変形が大きくなるため、収縮率3%未満が実用上好ましい。

30

：収縮率3%未満

：収縮率3%以上6%未満

×：収縮率6%以上

【0131】

(20) 非発泡押出シートの外観の評価

上記(18)に記載の方法で得られた0.1mm厚の非発泡の延伸シートから、8cm×20cmの大きさのシートを3枚切り出した。そして、シート3枚の表面において、[長径+短径]/2で表される平均径が1mm以上の異物であるゲル物の個数および、液タレした模様の個数の合計数を外観の評価指標とした。

40

【0132】

(21) 非発泡押出シートの真空成形時の深絞り性評価：

開口部の直径8cm、底面部の直径4cm、深さ10cmのコップ形状の金型を用い、上記(18)に記載の方法で得られた0.5mm厚の非発泡のシートを、加熱ゾーンのヒーター温度250、加熱時間27秒で予熱した後に、真空成形を20回繰り返して、金型の形状通りに成形可能であった個数を深絞り性の指標とした。なお成形不可能なものとしては、形状通りに成形可能であるが、一部白化したものや、破れが生じたものがある。

【0133】

(22) 発泡押出シートのインパクト強度(kgf・cm)の測定

樹脂組成物を用いて以下のように所定厚の非発泡の延伸シートを調製した。創研社製の

50

圧縮成形機を用い、厚み 0.18 mm のシートを作製した。シートにオートクレーブ中で液化炭酸ガスを 10 MPa で 30 分間含浸させ、その後、117 で適宜調整した時間加熱を行って、約 10 倍の発泡押出シートを作製した。

上記のとおり作製した厚さ 0.4 mm の発泡押出シートにつき、東洋精機社製のフィルムインパクトテスター A121807502 で、インパクト強度 (kgf・cm) を測定した。

【0134】

次に、実施例、比較例の樹脂組成物を製造するために用いた樹脂成分について説明する。

[共重合樹脂(a)]

[樹脂 a-4]

スチレン 71.0 質量部、メタクリル酸 7.5 質量部、メタクリル酸メチル 6.5 質量部、エチルベンゼン 15.0 質量部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン 0.025 質量部からなる重合原料組成液を、1.1 リットル/時の速度で、容量が 4 リットルの完全混合型反応器に、次いで、2 リットルの層流型反応器からなる重合装置に、次いで、未反応モノマー、重合溶媒等の揮発分を除去する単軸押出機を連結した脱揮装置に、連続的に順次供給し、樹脂を調製した。

重合工程における重合反応条件は、完全混合反応器は重合温度 125、層流型反応器は重合温度 120 ~ 142 とした。脱揮された未反応ガスは、-5 の冷媒を通した凝縮器で凝縮し、未反応液として回収した。

最終重合液中のポリマー分は、重合液を 215、2.5 kPa の減圧下で 30 分間乾燥後、式 $[(乾燥後の試料質量 / 乾燥前の試料質量) \times 100\%]$ により測定したところ、65.3 質量%であった。重量平均分子量は、210,000 (21.0 万)であった。

得られた樹脂の組成比、特性等を表 1 に示す。

【0135】

[樹脂 a-1 ~ a-3]

表 1 に示す樹脂の性状になるように、組成や重合温度条件等を調整し、樹脂 a-4 と同様の方法で共重合樹脂(a)を得た。

得られた樹脂の組成比、特性等を表 1 に示す。

【0136】

【表 1】

(a)成分			樹脂a-1	樹脂a-2	樹脂a-3	樹脂a-4
樹脂の組成比	ST単量体	質量%	95.9	93.0	89.0	81.7
	MAA単量体	質量%	4.1	7.0	11.0	10.2
	MMA単量体	質量%	0.0	0.0	0.0	8.1
ビカット軟化温度		℃	108	114	122	121
重量平均分子量(万)		—	22.1	26.4	20.4	21.0
メルトマスフローレイト		g/10分	1.6	0.7	0.8	0.9

【0137】

[MBS樹脂(b)]

ブタジエン単量体単位からなるゴム状粒子にメタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位と少量のアクリル酸ブチルの共重合体とがグラフトしてなる MBS 樹脂(b)として、三菱レイヨン社製のメタブレン C-223A (ブタジエン単量体単位含有量: 70 質量%、メタクリル酸メチル単量体単位とスチレン単量体単位の合計含有量: 29 質量%、メタクリル酸メチル単量体/スチレン単量体の組成比 = 1/1、アクリル酸ブチル単量体単位: 1%)を用いた。

【 0 1 3 8 】

[スチレン系樹脂 (c)]

[樹脂 c - 1]

スチレン単量体 8 4 質量部、エチルベンゼン 1 6 質量部、共役ジビニル化合物 (ポリブ
タジエン末端アクリレート (大阪有機化学工業社製、B A C - 4 5、M n : 4 8 0 0))
を 0 . 1 4 質量部 (スチレン 1 モルに対して $3 . 6 \times 1 0^{-5}$ モル)、重合開始剤 1 (2 ,
2 - ビス (4 , 4 - ジ - ターシャリー - ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン (日
油株式会社製、パーテトラ A)) を 0 . 0 3 8 質量部添加して、第 1 反応器に供給する原
料溶液を調整した。調製した原料溶液を、1 0 0 の温度に保持した内容積 5 . 4 L の完
全混合型第 1 反応器に、0 . 7 3 L / 時で連続的に供給した。

10

次に、スチレン単量体 6 8 質量部、エチルベンゼン 3 2 質量部、連鎖移動剤 1 (- メ
チルスチレンダイマー (日本油脂社製、ノフマー M S D)) を 0 . 5 質量部、重合開始剤
2 (1 , 1 - ジ - (ターシャリー - ブチルペルオキシ) シクロヘキサノール (日油株式会社製
、パーヘキサ C)) を 0 . 0 7 質量部添加して、第 2 反応器に供給する原料溶液を調整し
た。調製した原料溶液を、原料溶液が通過する順番に、3 ゾーンの温度を 1 1 5 、1 2
0 、1 1 0 の温度に保持した内容積 1 . 5 L のプラグフロー型第 2 反応器に、0 . 2
3 L / 時で連続的に供給した。

ついで、第 1 反応器と第 2 反応器からの重合溶液を合流させ、原料溶液が通過する順番
に、4 ゾーンの温度を 1 2 0 、1 2 7 、1 3 3 、1 3 3 の温度に保持した、内容
積 3 L のプラグフロー型第 3 反応器に、合流した重合溶液を供給した。第 3 反応器のゾー
ン 1 において、重合開始剤 3 (t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート (日油株
式会社製、パーブチル I)) を 0 . 0 3 6 5 質量部、添加した。また第 3 反応器のゾー
ン 3 において、熱劣化防止剤 1 (2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - フェニル
ペンチル) エチル] - 4 , 6 - ジ - t - フェニルペンチルアクリレート (住友化学株式会
社製、スミライザー G S)) を 0 . 1 質量部、熱劣化防止剤 2 (オクタデシル - 3 - (3
 , 5 - ジ - ターシャリー - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート (B A S
F ジャパン株式会社製、I r g a n o x 1 0 7 6)) を 0 . 0 7 質量部、熱劣化防止剤
3 (トリス (2 , 4 - ジ - ターシャリー - ブチルフェニル) フォスファイト (B A S F
ジャパン株式会社製、I r g a f o s 1 6 8)) を 0 . 0 7 質量部添加した。(本製造例
においては、第 3 反応器のゾーン 1 から重合開始剤、および連鎖移動剤を添加し、第 3 反
応器のゾーン 3 から熱劣化防止剤を添加した。)

20

30

ついで、第 3 反応器からの重合溶液を 2 4 0 の温度に加熱された真空脱気槽に供給し
、未反応単量体や溶媒等の揮発性成分を取り除き、7 2 時間の連続運転後に、評価用のス
チレン系樹脂を得た。

得られた樹脂の組成比、特性等を表 2 に示す。

【 0 1 3 9 】

[樹脂 c - 2]

樹脂 c - 2 は、表 2 に示すような組成に変更した以外、樹脂 c - 1 と同様に重合した。
なお、樹脂 c - 2 の重合の際に用いた多分岐ビニル化合物は、後述の方法で合成し、反応
器に供給する原料溶液の調整時に添加した。

40

得られた樹脂の組成比、特性等を表 2 に示す。

【 0 1 4 0 】

多分岐ビニル化合物

攪拌機、温度計、滴下ロート及びコンデンサーを備えた 2 リットルフラスコに、室温下
、特開 2 0 1 6 - 1 1 3 5 9 8 号公報に開示されているエトキシ化ペンタエリスリトール
(エチレンオキシド付加ペンタエリスリトール) 5 0 . 5 g、B F ₃ ジエチルエーテル溶
液 (5 0 %) 1 g を加え、1 1 0 に加熱した。これに 3 - エチル - 3 - (ヒドロキシメ
チル) オキセタン 4 5 0 g を、反応による発熱を制御しつつ、2 5 分間でゆっくり加えた
。発熱が収まったところで、反応混合物をさらに 1 2 0 で 3 時間攪拌し、その後、室温
に冷却した。得られた多分岐ポリエーテルポリオールは 3 , 0 0 0、水

50

酸基価は 530 であった。

攪拌機、温度計、コンデンサーを備えたディーンスタークデカンター及び気体導入管を備えた反応器に、上記で得られた多分岐ポリエーテルポリオール 50 g、メタクリル酸 13.8 g、トルエン 150 g、ヒドロキノン 0.06 g、パラトルエンスルホン酸 1 g を加え、混合溶液中に 3 mL / 分の速度で 7 % 酸素含有窒素 (v / v) を吹き込みながら、常圧下で攪拌し、加熱した。デカンターへの留出液量が 1 時間あたり 30 g になるように加熱量を調節し、脱水量が 2.9 g に到達するまで加熱を続けた。反応終了後、一度冷却し、無水酢酸 36 g、スルファミン酸 5.7 g を加え、60 で 10 時間攪拌した。その後、残っている酢酸及びヒドロキノンを除去する為に 5 % 水酸化ナトリウム水溶液 50 g で 4 回洗浄し、さらに 1 % 硫酸水溶液 50 g で 1 回、水 50 g で 2 回洗浄した。得られた有機層にメトキノン 0.02 g を加え、減圧下、7 % 酸素含有窒素 (v / v) を導入しながら溶媒を留去し、イソプロペニル基及びアセチル基を有する多分岐ビニル化合物を 60 g 得た。得られた多分岐ビニル化合物の重量平均分子量は 3,900 であり、多分岐ポリエーテルポリオールへのイソプロペニル基及びアセチル基導入率は、ヒドロキシル基全体に対してそれぞれ 30 モル % 及び 62 モル % であった。

【0141】

【表 2】

(c)成分			樹脂c-1	樹脂c-2
第1 反応器	原料供給流量	L/hr	0.73	0.73
	スチレン	質量部	84	84
	エチルベンゼン	質量部	16	16
	共役ジビニル化合物	質量部	0.14	0.06
	多分岐ビニル化合物	質量部	0	0.03
	重合開始剤1	質量部	0.038	0.038
	温度	°C	100	100
第2 反応器	原料供給流量	L/hr	0.23	0.23
	スチレン	質量部	68	68
	エチルベンゼン	質量部	32	32
	重合開始剤2	質量部	0.07	0.07
	連鎖移動剤1	質量部	0.5	0.5
	ゾーン1温度	°C	115	115
	ゾーン2温度	°C	120	120
	ゾーン3温度	°C	110	110
第3 反応器	ゾーン1温度	°C	120	120
	ゾーン2温度	°C	127	127
	ゾーン3温度	°C	133	133
	ゾーン4温度	°C	133	133
	重合開始剤3	質量部	0.0365	0.055
	熱劣化防止剤1	質量部	0.1	0.1
	熱劣化防止剤2	質量部	0.07	0.07
	熱劣化防止剤3	質量部	0.07	0.07
	最終固形分濃度	質量%	68.8	69.6
真空 脱気槽	温度	°C	240	240
	圧力	kPa	1.5~2.0	1.5~2.0
スチレン系 樹脂(c)	スチレン1モルに対する 共役ジビニル化合物の含有モル	mol	4.4×10^{-5}	1.9×10^{-5}
	Mn	万	6.6	6.4
	Mw	万	34.8	35.5
	Mz	万	131.2	139.9
	Mz/Mw	—	3.8	3.9
	Mw/Mn	—	5.3	5.6
	100万以上成分の割合	%	8.6	10.3
	200万以上成分の割合	%	2.6	3.5
	Mtop	万	10.7	11.2
	分岐度	—	0.81	0.77
	ゲル化度	—	1.21	1.49
	MFR	g/10min	2.7	2.8
	ビカット軟化温度	°C	102	102
	最大立上り比	—	2.22	1.92
	溶融張力	g	55.5	56.5
	二量体および三量体の合計量	ppm	1824	1909

【0142】

[樹脂c-3]

樹脂c-1、c-2との対比するため、アクリル系樹脂（三菱レイヨン社製、メタブレ

10

20

30

40

50

ン P - 5 3 1 A、重量平均分子量：4, 500, 000)を用いた。

【0143】

[樹脂 c - 4]

樹脂 c - 1、c - 2との対比するため、ポリスチレン(東ソー社製、F - 288、重量平均分子量：2, 110, 000)を用いた。

【0144】

[ゴム変性スチレン系樹脂(d)]

[樹脂 d - 1]

攪拌機を備えた層流型反応器3基(1.5リットル)を直列に連結し、その後に二段ベント付き押出機を配置した重合装置を用いて、ゴム変性スチレン系樹脂を製造した。攪拌機付き原料タンクにスチレン82質量部、エチルベンゼン12質量部、ゴム成分として旭化成株式会社製ジエン(登録商標)55を6.7質量部、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.02質量部を投入し、攪拌機でゴム成分を溶解させた。その後、この原料溶液を反応器に0.75リットル/hの容量で供給し、第1段の反応機の温度を110～120、第2段の反応機の温度を120～130、第3段の反応機の温度140～150で、重合を行った。また、押出機温度は210～240、真空度は3kPa、最終反応器から出た重合液中の全固形分は77.9質量%であった。ゴム粒子径は、第1段層流型反応機の攪拌機の回転数を115rpmに調整することで制御した。

得られた樹脂の組成、特性を表3に示す。

【0145】

[樹脂 d - 2、d - 3]

表3に示す樹脂の性状になるように、諸条件を調整し、樹脂 d - 1と同様の方法でゴム変性スチレン系樹脂(d)を得た。

なお、表3に示すゴム粒子径を得るために、樹脂 d - 2及び樹脂 d - 3では第1段層流型反応機の攪拌機の回転数をそれぞれ200rpm及び250rpmに調整した。

【0146】

【表3】

(d)成分		樹脂d-1	樹脂d-2	樹脂d-3
ゴム粒子径	μm	2.3	1.8	1.0
トルエン不溶分の膨潤指数	—	12.5	11.4	9.7
トルエン不溶分 ／トルエン不溶分中のゴム	—	3.5	2.8	3.9
樹脂中のゴム含有量	質量%	8.6	12.1	5.0
メルトマスフローレート	g/10分	4.0	1.9	15.5

【0147】

[脂肪族第1級アルコール]

イソ脂肪族第1級アルコールであるファインオキシコール180(凝固点：-30以下)(日産化学社製)を用いた。

【0148】

次いで、実施例、比較例の樹脂組成物の製造方法について説明する。

[実施例1]

表4に示すように、共重合樹脂(a)としての樹脂 a - 1の96.5質量%に対し、MBS(b)を3質量%、スチレン系樹脂(c)としての樹脂 c - 1を0.5質量%の割合で混ぜ、更に、イソ脂肪族第1級アルコールとしてのファインオキシコール180を、前記共重合樹脂(a)、前記MBS樹脂(b)、及び前記共重合樹脂(c)の合計質量100質量部に対して2質量部だけ添加した後、二軸押出機で押出して樹脂ペレットを作製した。

なお、以下の表 4 に示す樹脂組成物中のアルコール含有量（質量％）は、押出後の樹脂組成物について、ガスクロマトグラフィーで定量した値である。

【 0 1 4 9 】

[実施例 2 ～ 6]

表 4 に示す組成比とした点以外は実施例 1 と同様に、共重合樹脂（ a ） 、 M B S （ b ） 、スチレン系樹脂（ c ） 、必要に応じてゴム変性スチレン系樹脂（ d ）を混ぜ、更に、イソ脂肪族第 1 級アルコールを添加した後、二軸押出機で押出して樹脂ペレットを作製した。評価結果を以下の表 4 に示す。

なお、シートの延伸温度、及び液化炭酸ガス含有シートの発泡温度は、実施例 1 とのピカット軟化温度の差の分だけ、増減した。

10

【 0 1 5 0 】

[比較例 1 ～ 4]

表 4 に示す組成比とした点以外は実施例 1 と同様に、共重合樹脂（ a ） 、 M B S （ b ） 、スチレン系樹脂（ c ） 、ゴム変性スチレン系樹脂（ d ）を混ぜ、更に、イソ脂肪族第 1 級アルコールを添加した後、二軸押出機で押出して樹脂ペレットを作製した。評価結果を以下の表 4 に示す。

なお、シートの延伸温度、及び液化炭酸ガス含有シートの発泡温度は、実施例 1 とのピカット軟化温度の差の分だけ、増減した。

比較例 1 では、スチレン系樹脂（ c ）を無添加としたことにより、実施例 1 に比較して、非発泡シートの真空成形時にシートが裂け、真空成形品が得られない結果となった。また、比較例 2 、 3 では、スチレン系樹脂（ c ）に替えて、高分子量成分を含有する樹脂 c - 3 を用いたことにより、金型汚れが発生しやすくなり、また外観が低下した。比較例 4 では、スチレン系樹脂（ c ）に替えて、高分子量成分を含有する樹脂 c - 4 を用いたことにより、金型汚れが発生しやすくなり、また外観が低下した。

20

【 0 1 5 1 】

【表 4】

樹脂組成物	各樹脂の比率	種類	実施例1 樹脂a-1	実施例2 樹脂a-2	実施例3 樹脂a-3	実施例4 樹脂a-3	実施例5 樹脂a-3	実施例6 樹脂a-3	比較例1 樹脂a-3	比較例2 樹脂a-3	比較例3 樹脂a-3	比較例4
			質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	樹脂a-3
樹脂組成物	共重合樹脂(a)	含有量	96.5	94.5	84.9	84.5	83.0	69.0	85.0	84.5	83.0	樹脂a-3
	MBS樹脂(b)	含有量	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	9.0	5.0	5.0	5.0	樹脂a-3
	スチレン系樹脂(c)	含有量	0.5	0.5	0.1	0.5	2.0	2.0	0.0	0.5	2.0	樹脂c-4
	ゴム変性スチレン系樹脂(d)	含有量	—	—	樹脂d-1	樹脂d-2	樹脂d-2	樹脂d-3	樹脂d-2	樹脂d-2	樹脂d-2	樹脂d-2
	スチレン単量体単位の含有量	質量%	0	0	10	10	10	20	10	10	10	樹脂d-2
	ピカット軟化温度	°C	93.5	89.1	85.6	85.6	85.8	83.0	85.2	84.7	83.4	84.7
	二量体及び三量体の合計含有量	質量%	106	111	116	116	114	109	115	116	114	115
	スチレン単量体の残存量	質量ppm	0.35	0.38	0.41	0.41	0.41	0.42	0.47	0.46	0.46	0.47
	脂肪族第1級アルコール含有量	質量部	279	261	243	243	252	288	310	270	280	310
	分岐度	—	0.25	0.27	0.30	0.30	0.30	0.31	0.23	0.30	0.30	0.23
射出成形品	ゲル化度	—	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.77	0.98	0.98	0.98	0.98
	メルトマスフローレイト	g/10分	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.49	1.1	1.1	1.1	1.1
	シャルピー衝撃強さ (ノッチ無)	kJ/m ²	2.1	1.1	1.7	1.2	0.9	2.3	0.8	0.8	0.6	0.9
	曲げ強さ	MPa	58	61	66	69	72	68	60	69	72	62
	曲げたわみ	mm	111	107	105	105	98	87	105	105	98	104
	金型汚れ	回	11	13	15	16	17	17	14	16	17	14
	インパクト強度	kgf・cm	685	605	600	608	600	620	600	550	500	500
	耐熱性	—	9.1	11.1	12.4	12.9	12.6	13.3	11.4	12.9	12.6	12
	耐熱性外観	個	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	真空成形時の深絞り性	個	2	5	6	5	5	4	5	10	12	11
発泡押出シート	インパクト強度	kgf・cm	18	18	16	19	17	18	2	12	14	10
	インパクト強度	kgf・cm	9.1	10.7	12.2	13.2	13.4	12.9	9.5	12.0	12.2	10.2

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

本発明の耐熱スチレン系樹脂組成物を用いた、非発泡及び発泡の押出板、押出シート、更にはこれらの二次加工による食品容器、包装材等の成形品は、耐熱性、機械的強度、外観、押出成形性、及び、真空成形時の深絞り性に優れている。更に、本発明の耐熱スチレン系樹脂組成物は、射出成形等による成形品の原材料として、電気製品部品、玩具、雑貨、日用品及び各種工業部品等の用途にも幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。また、本発明の耐熱スチレン系樹脂組成物は、射出成形等により成形品を製造する際において、金型汚れを抑制することができ、したがって効率よく成形品を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 J 9/04 (2006.01) C 0 8 J 9/04 C E T

F ターム(参考) 4F071 AA12X AA22 AA22X AA33X AA77 AA78 AA81 AA85 AA88 AF23Y
AF45 AF53Y AH03 AH04 AH05 AH12 BA01 BB06 BB08 BC01
BC12
4F074 AA08D AA32 AA33 AA98 AB01 AB05 AD04 AG20 BA32 CA29
CC02X DA02 DA08 DA23 DA34 DA54
4J002 BC041 BC053 BN144 BN162 EC066 FD020 FD030 FD060 FD070 FD090
FD130 FD170 GG02 GL00