(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3618281号

(P3618281)

(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 25/00	C08L 25/00	
B29C 55/02	B29C 55/02	
C08J 5/18	C08J 5/18	CET
C08K 7/16	C08K 7/16	
C08L 91/00	C08L 91/00	

請求項の数 4　(全 19 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-201267(P2000-201267)
(22)出願日　平成12年7月3日(2000.7.3)
(65)公開番号　特開2002-20564(P2002-20564A)
(43)公開日　平成14年1月23日(2002.1.23)
審査請求日　平成14年5月29日(2002.5.29)

(73)特許権者　303046266
旭化成ライフ&リビング株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(72)発明者　新井　宏幸
三重県鈴鹿市平田中町１番１号　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　奥　　隆
三重県鈴鹿市平田中町１番１号　旭化成工業株式会社内

審査官　佐々木　秀次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スチレン系樹脂組成物延伸シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも１方向に延伸配向させたスチレン系樹脂延伸シートにおいて、シートを構成する樹脂組成物が、下記（Ａ），（Ｂ），（Ｃ），（Ｄ）の４成分よりなり、且つ下記（１）～（４）の条件を満たすことを特徴とするスチレン系樹脂組成物延伸シート。

（Ａ）：ゴム成分を含まないスチレン系樹脂

（Ｂ）：スチレン系モノマー（ｂ－１）９７～７０重量％と不飽和カルボン酸エステル系モノマー（ｂ－２）３～３０重量％からなる共重合体

（Ｃ）：ミネラルオイル

（Ｄ）：二酸化珪素粒子、微粉末フィラー、合成ゼオライト、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子、ポリテトラフルオルエチレン粒子、メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体（ＭＢＳ）、熱硬化性樹脂球状粒子、ポリメタクリル酸エステル架橋体粒子から選ばれる少なくとも１種の無機または有機粒子

（１）：上記スチレン系樹脂（Ａ）と共重合体（Ｂ）との 重量混合比が、０．７５≦Ａ/（Ａ＋Ｂ）≦０．９８である。

（２）：ミネラルオイル（Ｃ）の添加量は、上記（Ａ）＋（Ｂ）組成物１００重量部に対し、０．０３～０．５重量部である。

（３）：無機または有機粒子（Ｄ）の添加量は、上記（Ａ）＋（Ｂ）組成物１００重量部に対し、０．０００５～１．５重量部である。

（４）：上記スチレン系樹脂（Ａ）は、スチレン系モノマー（ｂ－１）と不飽和カルボン酸エステル系モノマー（ｂ－２）との共重合体（Ｂ）を含まない。
【請求項２】
上記共重合体（Ｂ）が、スチレンモノマー（ｂ－１）：９７～７０重量％と、アクリル酸またはメタクリル酸とC_2～C_6のアルコールとのエステル類から選ばれる少なくとも１種の不飽和カルボン酸エステルモノマー（ｂ－２）：３～３０重量％よりなる、請求項１記載のスチレン系樹脂組成物延伸シート。
【請求項３】
無機または有機粒子（Ｄ）の平均粒子径が０．１～２０μｍである、請求項１または２記載のスチレン系樹脂組成物シート。
【請求項４】
無機または有機粒子（Ｄ）が、二酸化珪素粒子、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子、ポリテトラフルオルエチレン粒子より選ばれる少なくとも１種である、請求項１、２または３記載のスチレン系樹脂組成物シート。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、主に真空成形、圧空真空成形、熱板圧空成形などの手段で２次成形され、軽量食品包装容器やその他各種容器に使用されるスチレン系樹脂組成物延伸シートに関する。更に詳しくは、剛性（弾性率）、光学特性（透明性、光沢）、成形加工特性（例えば、熱板圧空成形時の型決まり性、高速成形性や、成形品の打抜き性など）に優れたスチレン系樹脂組成物よりなるスチレン系樹脂組成物延伸シートに関する。
【０００２】
【従来の技術】
スチレン系延伸樹脂シート、特に二軸延伸ポリスチレンシートは、透明性、光沢、剛性（弾性率）などに優れる特長を生かし、食品包装用途をはじめ各種成形容器として多く使用されている。二軸延伸ポリスチレンシートを成形容器に２次成形する方法としては、熱板加熱式圧空成形法、輻射加熱式真空成形法、圧空成形法等の各種熱成形方法が知られており、なかでも熱板加熱式圧空成形法により成形されるのが主流となっている。
【０００３】
これら方法で成形された二軸延伸ポリスチレンシートは、各種方法で打抜かれ、成形品として使用されるが、成形品を重ねて打抜きした場合、成形品が割れる、スチレンの粉が発生するなどの問題が生じる場合がある。
また、厚手の二軸延伸ポリスチレンシートで複雑な形状に成形された容器の場合には、一枚ずつ打抜かれるが、この時にシート切断部に微細な割れが生じポリスチレンの粉が発生する、あるいは成形のために金型と熱板でシートを挟んだときにシートの一部が割れるなどの問題が起こる場合がある。これは、二軸延伸ポリスチレンシートが脆く割れやすい性質のため起こる問題である。
【０００４】
このため、二軸延伸ポリスチレン延伸シートの打抜き性改良すなわち、ポリスチレンシートの強度を改良するために、スチレン－ブタジエンブロック共重合体（以下、ＳＢブロック共重合体と記す）をポリスチレンにブレンドする方法（特開昭４９－９８８５７号公報）、ＳＢブロック共重合体と耐衝撃性ポリスチレンとをポリスチレンにブレンドする方法（特開昭５８－１２９０３８号公報、特開昭６２－３１０１７号公報等）などが提案されている。
【０００５】
しかし、これら方法で使用されるポリスチレンとＳＢブロック共重合体組成物シートは、透明性の低下や、剛性の低下を引き起こす欠点がある。さらにＳＢブロック共重合体は、一般に熱安定性が悪いため、長時間押出機から溶融押出するとゲル状物質や炭化状物質が生成し、シートの品質低下を引きおこしやすい。特にシートの生産速度を上げるため、高

温で単位時間当たり大量に溶融押出した場合は、少量（２～５重量％程度）のＳＢブロック共重合体をブレンドしただけでもゲル状物質や炭化状物質が発生しやすいため、　ＳＢブロック共重合体は、シート品質の低下のみならず、生産性向上の妨げにもなる欠点も有する。

【０００６】

このようなゲル状物質・炭化状物質の生成を防ぐ方法として、ＳＢブロック共重合体のブタジエンブロックを水素添加した樹脂をポリスチレンにブレンドする方法が提案されている（特公平３－２３５７５公報）。この方法においては、ゲル状物質・炭化状物質の発生は押さえられるものの、シートの透明性が著しく低下する欠点がある。このようにＳＢブロック共重合体系樹脂を用いる従来の方法で、二軸延伸ポリスチレンシートの打抜き性を改良しようとした場合、シートの特長である透明性の悪化や剛性の低下が発生したり、ゲル状物質・炭化状物質によるシート外観の低下等が発生する問題がある。

【０００７】

また、二軸延伸ポリスチレンシートは、上述の成形品打抜き性の改良とともに、成形容器生産性向上のために、熱板圧空成形時の成形条件範囲の拡大と型決まり性や高速成形性の向上も求められている。このため、成形性向上を目的に内部潤滑剤をポリスチレンに添加した延伸シート（特開平１－１８５３３３号公報）や、スチレンブチルアクリレート共重合体単独または、該共重合体とポリスチレンとの混合組成物からなる延伸シート（特開平４－６３８３８号公報）が提案されている。

【０００８】

これらの方法では、成形速度の向上や、型決まり性の向上効果は得られるものの、上述の打抜き性改良効果は僅かしか得られない。さらに、前者の方法では、内部潤滑剤を多量に含むため、溶融押出時に内部潤滑剤の一部が揮発し、これが空気中で冷却されシート製造装置に付着、凝集し、これが最終的にはシートに転写し、延伸シートの外観を損ねる問題もある。

このように、二軸延伸ポリスチレンシートの特長である剛性（弾性率）や光学特性（透明性、光沢）、シート外観を保ち、熱板圧空成形時の型決まり性、高速成形性や、成形品の打抜き性などの成形加工特性を改良したシートを効率よく供給する事は非常に困難なのが現状である。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような状況の中、二軸延伸ポリスチレンシートの特長である剛性（弾性率）、光学特性（透明性、光沢）を保ちながら、シート生産性が良く（すなわちゲル状物質、炭化状物質の発生を防ぐ）且つ熱板圧空成形時の成形条件範囲が広く、型決まり性、高速成形性や、成形品の打抜き性などの成形加工特性を改良したシートを供給することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため、スチレン系樹脂組成物延伸シートの樹脂組成とシート強度及び成形性改良効果との関係の検討を行った結果、シートの剛性（弾性率）、光学特性（透明性、光沢）を保ちながら、シート生産時のゲル状物質、炭化状物質の発生を押さえ、スチレン樹脂系延伸シートの成形加工特性改良（熱板圧空成形時の成形条件範囲の拡大と、型決まり性、高速成形性や、成形品の打抜き性など）を行うためには、分子構造の異なる特定のスチレン系樹脂（Ａ）、（Ｂ）を組合せ更にミネラルオイル（Ｃ）と無機または有機粒子（Ｄ）とを混合した組成物を使用することが有効なことを突き止め、以下の発明に達した。

【００１１】

すなわち、本発明は、下記の通り。

１．少なくとも１方向に延伸配向させたスチレン系樹脂延伸シートにおいて、シートを構成する樹脂組成物が、下記（Ａ），（Ｂ），（Ｃ），（Ｄ）の４成分よりなり、且つ下記

（１）～（４）の条件を満たすことを特徴とするスチレン系樹脂組成物延伸シート。
（Ａ）：ゴム成分を含まないスチレン系樹脂
（Ｂ）：スチレン系モノマー（ｂ－１）９７～７０重量％と不飽和カルボン酸エステル系モノマー（ｂ－２）３～３０重量％からなる共重合体
（Ｃ）：ミネラルオイル
（Ｄ）：二酸化珪素粒子、微粉末フィラー、合成ゼオライト、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子、ポリテトラフルオルエチレン粒子、メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体（ＭＢＳ）、熱硬化性樹脂球状粒子、ポリメタクリル酸エステル架橋体粒子から選ばれる少なくとも１種の無機または有機粒子

【００１２】
（１）：上記スチレン系樹脂（Ａ）と共重合体（Ｂ）との　重量混合比が、０．７５≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．９８である。

【００１３】
（２）：ミネラルオイル（Ｃ）の添加量は、上記（Ａ）＋（Ｂ）組成物１００重量部に対し、０．０３～０．５重量部である。
（３）：無機または有機粒子（Ｄ）の添加量は、上記（Ａ）＋（Ｂ）組成物１００重量部に対し、０．０００５～１．５重量部である。
（４）：上記スチレン系樹脂（Ａ）は、スチレン系モノマー（ｂ－１）と不飽和カルボン酸エステル系モノマー（ｂ－２）との共重合体（Ｂ）を含まない。

【００１４】
２．上記共重合体（Ｂ）が、スチレンモノマー（ｂ－１）：９７～７０重量％と、アクリル酸またはメタクリル酸とC_2～C_6のアルコールとのエステル類から選ばれる少なくとも１種の不飽和カルボン酸エステルモノマー（ｂ－２）：３～３０重量％よりなる、１．記載のスチレン系樹脂組成物延伸シート。
３．無機または有機粒子（Ｄ）の平均粒子径が０．１～２０μｍである、１．または２．記載のスチレン系樹脂組成物シート。
４．無機または有機粒子（Ｄ）が、二酸化珪素粒子、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子、ポリテトラフルオルエチレン粒子より選ばれる少なくとも１種である、１．、２．または３．記載のスチレン系樹脂組成物シート。

【００１５】
以下本発明を詳細に説明する。
本発明は、スチレン系樹脂（Ａ）、特に好ましくは、汎用ポリスチレンに、特定比率のスチレンー不飽和カルボン酸共重合体（Ｂ）、ミネラルオイル（Ｃ）、及び無機または有機粒子（Ｄ）を混合した組成物を少なくとも１軸方向に、より好ましくは２軸方向に延伸配向させたシートであり、スチレン系樹脂（Ａ）中のスチレンー不飽和カルボン酸共重合体（Ｂ）とミネラルオイル（Ｃ）、及び無機または有機粒子（Ｄ）との相乗効果により、シートに加えられた衝撃を分散させることが可能になり、シート成形品の打抜き性（打抜き時の耐割れ性）が改良できること、更にスチレン系樹脂の特長である剛性（弾性率）や光学特性（透明性、光沢）を保ちながら、成形加工特性（例えば、熱板圧空成形時の型決まり性、高速成形性など）も改良できることを見出したものである。

【００１６】
まず、本発明のシートを構成する樹脂組成物について説明する。
本発明で使用するゴム成分を含まないスチレン系樹脂（Ａ）とは、スチレン及び、α－メチルスチレン、ｔ－ブチルスチレン、Ｐ－メチルスチレン等の核置換スチレンより成るホモポリマー、及びこれらを５０重量％以上含むコポリマー（但し、後述の（Ｂ）樹脂及び、ゴム成分を含むゴム変性ポリスチレンは除く）である。

【００１７】
これらのうち好ましくは、スチレンホモポリマーである汎用ポリスチレン（以下、ＧＰＰ

Ｓと記す）、スチレンと不飽和カルボン酸（メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等）との共重合体、スチレン、α－メチルスチレンと不飽和カルボン酸との３成分以上からなる共重合体等の単独または混合物である。更に好ましくは、ＧＰＰＳでる。特に好ましいＧＰＰＳは、ＧＰＣにより測定した重量平均分子量が、好ましくは１８～５０万、より好ましくは２０～４０万、更に好ましくは２２～３５万の樹脂である。

【００１８】

ＧＰＰＳの好ましい重量平均分子量の上限は、シートの押出し・延伸加工性より決定される値であり、平均分子量が５０万を超えたＧＰＰＳを用いた場合、一般に樹脂の流動性が低下し、溶融押出、シーティングが困難になる。

また、下限は本発明のシートの成形特性、特に熱板加熱式圧空成形法を用いた場合の成形品の不良現象であるレインドロップを防ぐ観点より決定される値で、平均分子量が１８万未満のＧＰＰＳからなるシートは、熱板加熱式圧空成形法で成形した場合、レインドロップが発生しやすく、外観の良好な成形品が得られる成形領域が狭くなる。

【００１９】

なお、本発明においてゴム成分を含まないスチレン系樹脂（Ａ）のゴム成分を含まないとは、ブタジエンゴムやスチレンブタジエンゴム等をグラフトしたゴム変性ポリスチレンや、スチレン－共役ジエンブロック共重合体等の、ブタジエン、イソプレンに代表される脂肪族共役ジエン重合鎖を含まないことを意味する（但し、後述の（Ｄ）成分として、ブタジエンゴムやスチレンブタジエンゴム等をグラフトしたゴム変性ポリスチレンを本発明のシートに混合することは可能である）。

【００２０】

これらは、シートの透明性、表面平滑性を高度に保持する観点または、シート製造時のゲル化防止の観点から本発明のシートの（Ａ）成分から除外するものである。

また、本発明において、スチレン系樹脂（Ａ）には、後述の共重合体（Ｂ）に含まれるスチレン系樹脂は含まないものとする。この理由は、本発明の目的の一つであるシート成形品の打抜き性改良効果は、完全相溶しない２種の樹脂（Ａ），（Ｂ）を混合することにより生じると考えられるミクロな海島構造が寄与していると推定されるためである。

【００２１】

従って、（Ａ），（Ｂ）成分が相溶性が非常に良い同一種類の樹脂の場合、本発明の十分な効果が得られないためである。さらには、シートの耐熱性を保持するためからでもある。

これらスチレン系樹脂（Ａ）のビカット軟化点（ＡＳＴＭ－Ｄ１５２５に準拠して測定）は、好ましくは９５～１５０℃、より好ましくは１００～１３０℃である。好ましいビカット軟化点の下限は、シートの耐熱性を保持する観点より決定される値で、（Ａ）成分のビカット軟化点が９５℃未満の場合は、混合する（Ｂ）成分の種類によってはシートの耐熱性が不足する場合がある領域である。

【００２２】

また、好ましいビカット軟化点の上限は、シートの押出、延伸加工性より決定された値で、ビカット軟化点が１５０℃を超えた場合、一般に樹脂溶融持の流動性や延伸加工性が低下し、通常の生産設備では均一な厚みのシートが得られ難くなる領域である。

本発明のシートを構成する（Ａ）成分の量は、後述する共重合体（Ｂ）成分との重量混合比率が重要であり、好ましい（Ａ）成分の重量混合比率は、０．７５≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．９８であり、より好ましくは、０．８０≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．９７であり、更に好ましくは、０．８５≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．９６である。

【００２３】

この領域は、本発明シートの成形特性、特に成形品の打抜き性改良効果、成形品の型決まり性や、高速成形性、成形条件の温度範囲等と、シートの耐熱性やシートの透明性及びシートコストとのバランスより決められる値であって、本発明のシートを構成する（Ａ）＋（Ｂ）樹脂組成分中の（Ａ）成分の重量比率量が０．９８を超えた場合、特にシート成形品の打抜き性改良効果、成形品の型決まり性や、高速成形性が低下し、成形温度範囲も狭

まる領域であり、（Ａ）成分の重量比率量が０．７５未満の場合は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との高温（樹脂溶融押出～シート冷却までの間）での相溶性が低下しはじめ、透明性が悪化する、シート表面の平面性が悪化する等の問題が発生しはじめる領域であり、更に本発明のシートの耐熱性が低下する場合もあるレベルである。

【００２４】

次に、本発明で使用するスチレン系モノマー（ｂ－１）と不飽和カルボン酸エステル系モノマー（ｂ－２）との共重合体（Ｂ）について説明する。共重合体（Ｂ）を構成するスチレン系モノマー（ｂ－１）とは、スチレンまたはα－メチルスチレン、ｔ－ブチルスチレン、Ｐ－メチルスチレン等の核置換スチレンより選ばれる少なくとも１種のモノマーであり、不飽和カルボン酸エステル系モノマー（ｂ－２）とは、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸とC_{1}～C_{12}のアルコールとのエステル類から選ばれる少なくとも１種のモノマーである。

【００２５】

これらの内、好ましくは、スチレン系モノマー（ｂ－１）として、スチレンまたはα－メチルスチレンより選ばれる少なくとも１種のモノマーと、不飽和カルボン酸エステルモノマー（ｂ－２）として、アクリル酸、メタクリル酸とC_{1}～C_{12}のアルコールとのエステル類から選ばれる少なくとも１種のモノマーとの共重合体であり、より好ましくは、スチレンモノマー（ｂ－１）と、アクリル酸、メタクリル酸とC_{2}～C_{6}のアルコールとのエステル類から選ばれる少なくとも１種の不飽和カルボン酸エステルモノマー（ｂ－２）との共重合体であり、更に好ましくは、スチレンモノマーと（ｂ－１）アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸オクチルから選ばれる少なくとも１種の不飽和カルボン酸エステルモノマー（ｂ－２）との共重合体である。

【００２６】

また、（Ｂ）成分として、上述の共重合体から選ばれる２種以上の共重合体を混合して用いても良い。

本発明の延伸シートにおいて、（Ｂ）成分を構成するモノマーの重量比率は、スチレン系モノマー（ｂ－１）が、９７～７０重量％、より好ましくは９５～７５重量％、更に好ましくは９３～８０重量％である。また不飽和カルボン酸エステルモノマー（ｂ－２）は、好ましくは３～３０重量％、より好ましくは５～２５重量％、更に好ましくは７～２０重量％である。スチレン系モノマー（ｂ－１）と不飽和カルボン酸モノマー（ｂ－２）との比率は、延伸シートの成形特性、特にシート成形品の打抜き性や、型決まり性、高速成形性を付与する観点と、シートの成膜性や熱成形性、透明性及び耐熱性を保持する観点より決められる値で、（ｂ－１）のモノマー比率が９７重量％を超えた領域では、延伸シートの型決まり性、高速成形性や成形品の打抜き性改良効果がほとんど得られず、また７０重量％未満は、（Ａ）成分との相溶性が著しく低下し始める領域であり、透明なシート・成形品を得るための押出加工条件や、延伸条件、熱成形条件などのコントロールが難しくなる領域である。

【００２７】

これら樹脂より選ばれる（Ｂ）成分のビカット軟化点は、１００～５５℃が好ましく、より好ましくは９５～６０℃、更に好ましくは９０～６５℃である。

（Ｂ）成分のビカット軟化点の上限は、本発明のシート成形時の型決まり性や高速成形性の付与、及び打抜き性の改良効果より決定される値であって、ビカット軟化点が、１００℃を超えた場合、シート成形品の高速成形性や成形品の打抜き性改良効果が低下する領域である。また、ビカット軟化点が５５℃未満では、（Ａ）成分の種類、混合比率によっては、シート及びシート成形品の耐熱性が低下する領域である。

【００２８】

また、ビカット軟化点５５℃未満の（Ｂ）成分は、その樹脂モノマー組成的に（Ａ）成分との相溶性が低下し、シートの透明性が悪化し易くなる傾向にある。

本発明のシートを構成する樹脂組成分中の、上述の（ｂ－１）、（ｂ－２）モノマーよりなる共重合体（Ｂ）成分の混合割合は、上述した（Ａ）成分との重量混合比率が重要であ

り、好ましい（Ｂ）成分の重量混合比率は、０．２５≧Ｂ／（Ａ＋Ｂ）≧０．０２が好ましく、より好ましくは、０．２０≧Ｂ／（Ａ＋Ｂ）≧０．０３であり、更に好ましくは、０．１５≧Ｂ／（Ａ＋Ｂ）≧０．０３である。

【００２９】

この領域は、本発明シートの成形特性、特に成形品の打抜き性改良効果、成形品の型決まり性や、高速成形性、成形条件の温度範囲等と、シートの耐熱性やシートの透明性及びシートコストとのバランスより決められる値であって、本発明のシートを構成する（Ａ）＋（Ｂ）樹脂組成分中の（Ｂ）成分の重量比率量が０．０２未満の場合、特にシート成形品の打抜き性改良効果、成形品の型決まり性や、高速成形性が低下し、成形温度範囲改良効果もほとんど得られない領域であり、（Ｂ）成分の重量比率量が０．２５を超える場合は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との高温（樹脂溶融押出～シート冷却までの間）での相溶性が低下しはじめ、透明性が悪化する、シート表面の平面性が悪化する等の問題が発生しはじめる領域であり、更に本発明のシートの耐熱性が低下する場合もあるレベルである。

【００３０】

本発明のシートは、これら（Ｂ）成分を（Ａ）成分と混合することにより、（Ａ）成分の海の中に（Ｂ）成分が適度な形状で島状に分散し、この海－島構造の界面が打抜き時等に生じる衝撃を分散し、更に粒子（Ｄ）による衝撃応力分散効果も加わり、シートの強度（シート成形品の打抜き性改良効果）を高めているものと推定している。

本発明では、これにミネラルオイル（Ｃ）成分を添加することにより（Ｂ）成分粒子の分散状態を最適化させ、結果として、更にシートの強度を高め、成形品の打抜き性を更に向上させていると考えられる。更に（Ｂ）成分は、（Ａ）成分中で高分子可塑剤としての働きもあり、可塑剤（Ｃ）との相乗効果により、シート外観を悪化させることなく成形性（型決まり性、高速成形性等）の改良効果もあると考えられる。

【００３１】

また、本発明で使用するミネラルオイル（Ｃ）とは、流動パラフィン、鉱物油等ともよばれている飽和炭化水素化合物の混合物であって、１．３３ｋＰａ（１０ｍｍＨｇ）減圧下での初留温度が２１０℃以上ものである。この初留温度の下限未満のミネラルオイルを用いた場合、樹脂の溶融押出時にミネラルオイルの揮発量が多く、蒸発したミネラルオイルがダイに付着し、これがシートに転写して、結果としてシートを汚す欠点がある。従ってシートの生産性を上げるため、より高温で溶融押出する場合は、ミネラルオイルの上記初留温度は、２１５℃以上が好ましく、より好ましくは２２０℃以上である。上限は特に定めないが、初留開始温度約２６５℃までのミネラルオイルは、本発明の延伸シートの特長を損なうことはなく好適に使用できることを確認している。

【００３２】

また、本発明の延伸シートに使用するミネラルオイル（Ｃ）とは、スチレン系樹脂（Ａ）との相溶性を良くし、シートの透明性を保持する観点より、ｎ－ｄ－Ｍ環分析法で求められるナフテン成分は、好ましくは２５％以上、より好ましくは３０％以上である。上限は特に定めないが、ナフテン成分４０％までのミネラルオイルは、本発明の延伸シートの特長を損なうことはなく好適に使用できることを確認している。

【００３３】

ナフテン成分が２５重量％未満のミネラルオイルを用いた場合は、シートの透明性が悪化する傾向でありまた、シート製造時にミネラルオイルがシートからブリードアウトしやすく、ダイ、延伸ロール等の製造装置を汚染し、結果としてシート外観が損なわれる恐れがある。

これらミネラルオイル（Ｃ）の混合割合は、上述の（Ａ）成分、（Ｂ）成分合計１００重量部に対して、０．０３～０．５重量部が好ましい。ミネラルオイル（Ｃ）の混合割合が上記下限未満は、シート成形品の打抜き強度改良効果が充分でなく、また上限を超えた場合は、溶融押出時にミネラルオイル及びスチレンオリゴマーの蒸発量が増え、これらが、ダイ、延伸ロール等に付着し、これらがシートに付着し結果としてシート外観が損なわれる恐れがある領域である。

【００３４】
また、シート成形時の成形温度範囲を広げ、高速成形性、型決まり性をも付与し、シートの生産性を向上させる（溶融押出時のミネラルオイルの蒸発を防ぎ、シートの良好な外観を保つ）観点から、より好ましくは（Ｃ）成分混合割合を０．０５～０．３重量部にするのが良く、更に好ましくは０．０５～０．２重量部である。
また、本発明の延伸シートに使用する無機または有機粒子（Ｄ）とは、二酸化珪素粒子、微粉末フィラー、合成ゼオライト、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子、ポリテトラフルオルエチレン粒子、メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体（ＭＢＳ）、熱硬化性樹脂球状粒子、ポリメタクリル酸エステル架橋体粒子等から選ばれる少なくとも１種の粒子で、好ましくは、平均粒子径０．１～２０μｍである。
【００３５】
粒子（Ｄ）の平均粒子径が、０．１μｍ未満の場合、シート成形時の打抜き性改良効果が少なく、また使用する粒体の種類によっては２次凝集しやすく　外観不良となる恐れがある領域である。
また、２０μｍを超えた場合、シート表面粗度が大きくなり、透明性の低下を生じたり、延伸時にシートの破断が生じる恐れのある領域である。また、特にシート成形時の打抜き性改良効果とシートの透明性をバランスさせ、適度にシート表面を粗し、滑り性や、各種表面処理液のコーティング適性を付与する観点からは、平均粒子径を０．５～１２μｍにするのがより好ましく、更に好ましくは０．５～７μｍである。
【００３６】
なお、本発明において、粒子（Ｄ）の平均粒子径は、コールターカウンター法により測定して得られる体積平均粒子径のことである。ただし、シート中のゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレンのゴム粒子等コールカウンター法では平均粒子径を測定できない場合、平均粒子径は、電子顕微鏡画像より測定するものとする。
【００３７】
その測定法は、例えばシート中のゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレンの場合、本発明の延伸シートをシートを構成する樹脂組成物のビカット軟化点＋４０℃のオーブンで２０分間処理した後、四酸化オスミウム水溶液で処理したものを超ミクロトームにより切り出した超薄切片をサンプルとし、このものの透過型電子顕微鏡画像（ｎ＝５００個）より得られる円換算粒子径を測定して、次式により算出した値である。
体積平均粒子径＝（ΣｎｉDi^4）／（ΣｎｉDi^3）
（ｎｉ：円換算粒子径Ｄｉ（μｍ）を有するゴム状重合　体の粒子の個数を示す）
【００３８】
本発明で使用する無機または有機粒子（Ｄ）は、二酸化珪素粒子、微粉末フィラー、合成ゼオライト、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子、ポリテトラフルオルエチレン粒子、メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体（ＭＢＳ）、熱硬化性樹脂球状粒子、ポリメタクリル酸エステル架橋体粒子から選ばれる少なくとも１種の粒子で、好ましくは二酸化珪素粒子、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子、ポリテトラフルオルエチレン粒子、ＭＢＳから選ばれる少なくとも１種の粒子であり、より好ましくは以下の特長を持つ二酸化珪素粒子、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレン、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子から選ばれる少なくとも１種である。
【００３９】
粒子（Ｄ）として好ましい二酸化珪素粒子は、合成シリカ、合成二酸化珪素などと呼ばれている珪酸ナトリウムと酸とを反応させることにより生成したものである。さらには、上記方法で合成した二酸化珪素の表面のＯＨ基をシリル化剤、アルキル化剤により置換して疎水化させたものも好ましく使用できる。
粒子（Ｄ）として好ましいゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレンは、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム等のゴムをグラフトさせた、耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）で

ある。
【００４０】
また、ＨＩＰＳのゴム粒子の分散形態は、ポリスチレン連続相にゴム粒子がサラミ構造の形態で分散しているもの、及び／または、ゴム粒子がコア／シェル型構造の形態で分散しているものが好ましい。これらの内、少量のＨＩＰＳで、シートの強度改良（成形品の打抜き性改良）を行うには、サラミ構造のＨＩＰＳを用いるのがより好ましいが、透明性を重視する場合は、コア／シェル型のＨＩＰＳを選択することも可能である。
【００４１】
また、サラミ構造のＨＩＰＳとコア／シェル構造のＨＩＰＳを混合して用いても良い。これらゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレンのゴム含有率は、１～２０重量％が好ましく、より好ましくは、２～１８重量％、更に好ましくは３～１６重量％である。
これらゴム粒子の含有量は、ゴムの分散形状とゴム粒子径との兼ね合いにより、成形品の打抜き改良効果とシートの表面粗さ、透明性の観点より決められるものであり、１重量％未満では、十分な成形品の打抜き性改良効果が得られ難い領域であり、２０重量％を超えた場合、シートの表面が粗れすぎ透明性が低下する領域である。
【００４２】
粒子（Ｄ）として好ましいシリコーンパウダーは、オイル状のシリコーンを硬化したシリコーンゴム粉末、三次元架橋した編み目構造をもつシリコーンレジンパウダー、無機担持材に各種シリコーンレジンを高配合させながらパウダー化した配合パウダー、リコーンゴム微粒子の表面をシリコーンレジンで被覆した複合構造のシリコーン複合パウダーなどである。
粒子（Ｄ）として好ましいスチレン系架橋粒子は、その構成成分が、スチレンとジビニルベンゼンからなり、ジビニルベンゼン比率がスチレンに対して５重量％以下ものである。ジビニルベンゼンが５重量％を超えた場合、粒径分布が広くなり、粗大粒子が含まれるために透明性が悪化する傾向にある。
【００４３】
これら好ましい無機または有機粒子（Ｄ）のうち、シート成形品の耐打抜き性改良を高度に改良する観点から、特に好ましくは、ゴム粒子を含むゴム変性ポリスチレンすなわちＨＩＰＳ、シリコーンパウダー、スチレン系架橋粒子等の有機粒子である。
これら無機または有機粒子（Ｄ）の混合割合は、上述の（Ａ）成分、（Ｂ）成分合計１００重量部に対して、０．０００５～１．５重量部である。無機または有機粒子の混合量が、０．０００５重量部未満の場合、シート成形品の打抜き強度改良効果が得られず、１．５重量部を超えた場合は、シートの表面平滑性を損ねかつ、粒子の再凝集を起こす機会が多くなり、シートの透明性が低下する領域である。
【００４４】
シートの打抜き強度改良効果とシートの透明性を高度にバランスさせる観点から粒子（Ｄ）の混合割合は、０．００１～０．５重量部がより好ましく、更に好ましくは０．００５～０．１重量部である。なお、粒子（Ｄ）としてＨＩＰＳを用いる場合、本発明では、上記粒子割合は、ＨＩＰＳ中のゴム濃度と、シート中の（Ａ）成分、（Ｂ）成分合計１００重量部に対するＨＩＰＳ樹脂の混合重量部との積から求めるものとする。
【００４５】
本発明のシートを構成する、上述の（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）、（Ｄ）成分からなる樹脂組成物には、高級脂肪酸や高級脂肪酸金属塩等の滑剤や、公知の熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、染料等を本願発明の特性を損なわない範囲で添加しても良い。
本発明の延伸シートは、上述の（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）、（Ｄ）及び、必要によって、その他各種公知の添加剤からなる組成物の延伸シートであるが、該樹脂組成物全体のビカット軟化点は、８５～１４５℃であることが好ましく、より好ましくは９０～１３０℃である。
【００４６】

樹脂組成物全体の軟化点は、延伸シートの耐熱性及び延伸加工性、シートの２次加工性（成形性）に影響を与える特性であり、その下限は、シート成形容器の必要とする耐熱温度より決定され、８５℃以下の場合は、成形品使用時、特に食品包装容器として使用する場合、内容物によっては熱変形が発生する恐れのある領域である。
また、上限は、シート製造時の延伸し易さとシートの成形性特に型決まり性より決定され、１４５℃を超えた場合は、均一な延伸が困難になり、シートに厚みむらが発生しやすくまた熱成形時の型決まり性も低下する領域である。

【００４７】

なお、本発明の延伸シートを成形用途、特に食品包装容器用途として使用する場合の、好ましいシートの耐熱温度は、乾燥オーブン中にシートを１０分間放置時の収縮率が２％に達する温度より測定され、本発明のシートに置いては、該耐熱温度は８０℃以上が好ましく、より好ましくは８５℃以上、更に好ましくは９０℃以上である。
次に本発明のシートについて説明する。

【００４８】

本発明のシートは、上述の（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）、（Ｄ）成分を混合、溶融押出した後、少なくとも１方向に延伸することで得られる。
（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）、（Ｄ）樹脂の混合方法には特に制限がなく、例えば、下記の方法等がとられる。

【００４９】

所定量の（Ａ）成分を押出機に供給し溶融押出時に所定量の（Ｃ）を注入し、（Ａ）＋（Ｃ）混合物を作成後、該混合物と（Ｂ）及び（Ｄ）成分とをドライブレンドした後、溶融混連する方法。
所定量の（Ｂ）成分を押出機に供給し溶融押出時に所定量の（Ｃ）を注入し、（Ｂ）＋（Ｃ）混合物を作成後、該混合物と（Ａ）及び（Ｄ）成分とをドライブレンドした後、溶融混連する方法。

【００５０】

（Ａ）と（Ｃ）及び／または（Ｄ）とのマスターバッチを作成した後、該マスターバッチと（Ａ）及び（Ｂ）成分とをドライブレンドした後、溶融混連する方法。
（Ｂ）と（Ｃ）及び／または（Ｄ）とのマスターバッチを作成した後、該マスターバッチと（Ａ）及び（Ｂ）成分とをドライブレンドした後、溶融混連する方法。
（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）成分をドライブレンドした後、押出機に供給し溶融押出時に（Ｃ）を注入する方法。
その他、任意の順番、方法、樹脂混合機械で各成分を混合することができ、上記に限定されるものではない。

【００５１】

本発明のシートは、少なくとも１軸方向、より好ましくは２軸方向に延伸する事により得られる性質を保有している。以下では、１つの実施態様として二軸延伸シートの場合について記述する。
本発明のシートの製造方法は、特に制限はなく、従来の延伸シートの製造において慣用されている方法で行えばよい。その１例は、前述の（Ａ），（Ｂ），（Ｃ），（Ｄ）とその他必要に応じて他の添加剤を混合し、例えば上記の方法でマスターバッチ作成後、プレミキシングまたは、ドライブレンドした樹脂を押出機に供給し溶融混練した後、Ｔ－ダイまたはサーキュラーダイ等で連続押出し、原反をテンター法、バブル法などで、連続的に逐次または同時に２軸延伸する方法である。また、コンプレッションシートを作成しバッチ延伸を行っても良い。

【００５２】

これらシートの延伸倍率は、少なくとも１方向に置いて１．５～８倍、好ましくは２～６倍である。また延伸温度はシートを構成する樹脂のビカット軟化点＋５℃～＋５０℃、好ましくは＋１０～＋３５℃である。
延伸倍率が１．５倍未満及び／または延伸温度がビカット軟化点の＋５０℃より高いの場

合、延伸配向が十分かからず、延伸シートとしての特性（強度改良効果、剛性向上など）が得られない領域である。

【００５３】

また、延伸倍率が８倍を超えた場合及び／または延伸温度がビカット軟化点の＋５℃未満の場合、過剰の延伸応力がかかり延伸時のシート切れや、シート成形性の低下などが発生する領域である。

本発明の延伸シートの厚みは、特に制限はなくフィルムともいわれてる厚みも含むもので、０．００５～１mm程度が好ましい。特に、成形用シートとして使用する場合は、０．１～１mmが好ましく、より好ましくは０．１３～０．７５mmである。また、包装用フィルムとして使用する場合や、他のシート（例えばハイインパクトポリスチレン（ＨＩＰＳ）シートやポリスチレンペーパー（ＰＳＰ）シート、従来公知の二軸延伸ポリスチレンシートなど）と公知の方法でラミネートして使用する場合は、０．０１～０．１２mmが好ましく、より好ましくは０．０２～０．０８mmである。

【００５４】

また、本発明の高成形性延伸シートの配向レベルは、ＡＳＴＭ　Ｄ－１５０４に準じて測定した配向緩和応力（ＯＲＳ：シートを構成する樹脂組成物のビカット軟化点＋３０℃の温度のシリコーンオイル中でのピーク応力値）が、通常０．３～１．８MPa（約３．１～１８．４kg／cm^2）、好ましくは０．４～１．５MPa（約４．１～１５．３kg／cm^2）、より好ましくは０．４～１．０MPa（約４．１～１０．２kg／cm^2）の範囲にあるのが適当である。

【００５５】

この上限値は、通常の成形機で２次成形した際の成形品の型再現性や高速成形性より決定される値であり、ＯＲＳが１．８MPaを超えた場合、これら成形特性が悪化する領域である。また、この下限値は、シートの延伸配向により付与される強度、タフネスより決定される値であり、ＯＲＳが０．３MPa未満では、成形品の打抜き性が低下し、割れや粉が発生する領域である。

また、タテ／ヨコのＯＲＳ差は、シート成形時の型決まり性のアンバランスを防ぐ観点から０．２MPa（約２kg／cm^2）以下が好ましく、より好ましくは０．１５MPa（約１．５kg／cm^2）以下である。

【００５６】

これら本発明の延伸シートを構成する樹脂組成物は、ポリスチレン（ＧＰＰＳ、ＨＩＰＳ等）と混合しても透明性を悪化させず完全相分離しないレベルでの相溶性があり、またリサイクル時の再加熱による樹脂のゲル化、カーボン化も少ないため、リサイクル性にも優れる。

このため、例えば、本発明のシートを成形後、打ち抜かれたスケルトンや、シート延伸時のトリムは、粉砕し、本発明のシートとして再利用するほかに、任意の割合でＧＰＰＳやＨＩＰＳと混合し、溶融押出し、一般公知の各種ポリスチレンシートへ再利用することが可能である。

【００５７】

また、本発明のシートは、公知の防曇剤（例えばショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤）、離型剤・剥離剤（例えばシリコーンオイル（ジメチルポリシロキサン）、ポリエーテル変性シリコーンオイル、二酸化珪素等）、帯電防止剤（例えば各種ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等）の内の１種または２種以上を混合してシート片面または両面に塗布することも可能である。

【００５８】

また、本発明のシートには、本発明のシートを公知の方法で２次成形した容器や多層シートの任意の１層としてや、他素材シート（例えばＨＩＰＳシート、ＰＳＰシートなど）に公知の方法でラミネートしたシート、及びこれらの２次成形容器も含むものとする。

【００５９】

【発明の実施の形態】
以下、実施例により本発明を詳しく説明する。評価方法は以下の通りである。
配向緩和応力（ＯＲＳ）：ＡＳＴＭ　Ｄ－１５０４に準じて測定。（樹脂組成物のビカット軟化点＋３０℃の温度のシリコン油中でのピーク応力値；タテ、ヨコの平均値）
透明性：厚さ０．３ｍｍのシートを使用し、ＡＳＴＭ　Ｄ－１００３に準じて測定したＨＡＺＥより評価
ビカット軟化点：ＡＳＴＭ　Ｄ　－１５２５に準じて測定（加重１ｋｇ，昇温速度２℃／分）
剛性：　厚さ０．３ｍｍのシートを使用し、ＡＳＴＭ　Ｄ－８８２に準じて測定した引張弾性率より評価。（タテ、ヨコの平均値）
【００６０】
打抜き性評価（１）：断面積が１ｍｍ×２５ｍｍ、重さ２００ｇのステンレス製ミサイルをダートインパクトテスターを用い、１０００ｍｍの高さからシート（厚み０．３ｍｍ）に落下させ、その割れ具合を基に以下の点数を付けた。
５点：シートがミサイルの形状通りに打ち抜かれた（亀裂の発生なし）
３点：シートがミサイルの形状通りに打ち抜かれたが僅かに亀裂も生じた。
２点：シートがミサイルの形状通りに打ち抜かれたが大きく亀裂が生じた。
０点：シートがミサイル通りに打ち抜かれず亀裂が生じた。
上記テストをｎ＝２０で行い合計点で評価した（１００点満点）。
【００６１】
打抜き性評価（２）：連続熱板加熱式圧空成形機を用い、テストシート（厚み０．１５ｍｍ）からフードパック（１ショット３×３枚成形）を成形し、フードパックを５０枚重ねプレス式の打抜き機で打ち抜いた。打ち抜かれた４５０枚の成形品を検品しヒンジ部及びフランジ部に割れが発生している枚数より以下の基準で評価した。
◎：４５０枚全て割れが発生していない
○：割れの発生が１３枚以下
△：割れの発生が１４枚以上４５枚以下
×：割れの発生が４６枚以上
【００６２】
成形温度範囲：テストシート（０．３ｍｍ）を連続熱板加熱式圧空成形機を用い、熱板温度１２０～１６２℃（３℃間隔で成形）、加熱時間３．５秒、成形時間２．２秒の条件で、開口径９０ｍｍ角、深さ３６ｍｍの透明容器を成形した。２０ショット分の成形品を検品し、レインドロップが５％以上の成形品に発生し始めた温度をＡ℃，型決まり不良（コーナー部のＲ＞４ｍｍ）が　５％以上発生し始めた温度をＢ℃とし、［Ａ－Ｂ］℃より成形温度範囲を求め、以下の基準で成形温度範囲を評価した。
◎：成形温度範囲が１８℃以上
○：成形温度範囲が１２℃以上、１５℃以下
△：成形温度範囲が６℃以上、９℃以下
×：成形温度範囲が３℃未満
【００６３】
高速成形性：テストシート（０．１５ｍｍ）を連続熱板加熱式圧空成形機を用い、レインドロップが発生し始める温度－３℃の加熱温度で、加熱時間を１．５～３秒とし、開口径９０ｍｍ角、深さ１２ｍｍの透明容器を成形した。型決まり不良（コーナー部のＲ＞４ｍｍ）が５％以下である最短加熱時間より、成形サイクル短縮の尺度とし、以下の基準で高速成形性を評価した。
◎：最短加熱時間が２秒未満
○：最短加熱時間が２秒以上、２．５秒未満
×：最短加熱時間が２．５秒以上
【００６４】
型決まり性：テストシート（０．３ｍｍ）を単発熱板加熱式圧空成形機を用い、シートの

ビカット軟化点＋３５℃で開口径９０ｍｍ、深さ３６ｍｍの透明円柱容器を成形し、成形容器コーナー部のＲをｎ＝１０測定しその平均値より、以下の基準で型決まり性を評価した。
◎：コーナー部のＲが３．５ｍｍ未満
○：コーナー部のＲが３．５ｍｍ以上４ｍｍ未満
△：コーナー部のＲが４ｍｍ以上４．５ｍｍ未満
×：コーナー部のＲが４．５ｍｍ以上
【００６５】
樹脂熱安定性：テストシート１０ｇを粉砕し、２５０℃の熱ブレスで１２０分加熱後、樹脂を回収し、トルエンに溶解、濾過し、不溶分を回収後、（Ｄ）成分粒子を除くトルエン不溶分の重量比率を測定し、以下の基準で樹脂の熱安定性を評価した。
◎：トルエン不溶分が０．１重量％未満
○：トルエン不溶分が０．１重量％以上１重量％未満
×：トルエン不溶分が１重量％以上
【００６６】
耐熱性：８０℃及び９０℃の乾燥オーブン中にシートを１０分間放置時の収縮率を測定し（ｎ＝５の平均値を求める）、以下の基準に従って耐熱性を評定した。（各サンプル縦、横の最大値の平均）
◎：９０℃オーブンで収縮率が２％未満
○：収縮率が９０℃オーブンでは２％以上だが、８５℃オーブンでは２％　未満×：８５℃オーブンで収縮率が２％以上
【００６７】
スチレン系樹脂（Ａ）、スチレン系モノマー（ｂ－１）と不飽和カルボン酸エステル系モノマー（ｂ－２）との共重合体（Ｂ）、ミネラルオイル（Ｃ）、無機または有機粒子（Ｄ）は、以下のものを用いた。
（Ａ－１）：汎用ポリスチレン（ＧＰＰＳ）。Ｍｗ＝２５万。ビカット軟化点＝１０５℃
（Ａ－２）：汎用ポリスチレン（ＧＰＰＳ）。Ｍｗ＝３１万。ビカット軟化点＝１０５℃
（Ａ－３）：スチレン－メタクリル酸共重合体。スチレン９６重量％、メタクリル酸４重量％、ビカット軟化点＝１１４℃
【００６８】
（Ｂ－１）：スチレン－ブチルアクリレート共重合体。スチレン９４重量％、ブチルアクリレート６重量％。ビカット軟化点＝９４℃
（Ｂ－２）：スチレン－ブチルアクリレート共重合体。スチレン８８重量％、ブチルアクリレート１６重量％。ビカット軟化点＝７８℃
（Ｂ－３）：スチレン－ブチルアクリレート共重合体。スチレン８１重量％、ブチルアクリレート１９重量％。ビカット軟化点＝７３℃
（Ｂ－４）：ＳＢブロック共重合体。スチレン７０重量％、ブタジエン３０重量％。ビカット軟化点＝８２℃（Ｂ－４は、本願発明で使用する（Ｂ）成分とは異なるものである）
【００６９】
（Ｃ－１）：ミネラルオイル。初留温度２２１℃。ナフテン分３１％
（Ｃ－２）：ミネラルオイル。初留温度２３８℃。ナフテン分４０％
（Ｃ－３）：ミネラルオイル。初留温度２６３℃。ナフテン分３６％
【００７０】
（Ｄ－１）：耐衝撃性ポリスチレン。平均ゴム粒子径２．９μｍ。グラフトゴム成分５．８％。サラミ構造を持つＨＩＰＳ
（Ｄ－２）：耐衝撃性ポリスチレン。平均ゴム粒子径０．８μｍ。グラフトゴム成分１６．４％。サラミ構造（６４％）とコアシェル構造（３６％）の混合ＨＩＰＳ
（Ｄ－３）：シリコーンパウダー。平均粒子径６μｍ、シリコーンゴム弾性体の球状粉末。
【００７１】

（Ｄ－４）：シリコーンパウダー。平均粒子径２．５μｍ、シリコーンレジンを三次元架橋した微粉末。
（Ｄ－５）：二酸化珪素。平均粒子径３．５μｍ、珪酸ナトリウムと硫酸の反応により得られた合成二酸化珪素の微粒子。
（Ｄ－６）：ポリスチレン系架橋粒子。平均粒子径２．２μｍ、スチレン９８重量％、ジビニルベンゼン２重量％の架橋粒子

【００７２】

【実施例１】

スチレン系樹脂（Ａ－１）１００重量部を２軸の押出機で溶融中に、ミネラルオイル（Ｃ－２）を０．２重量部の割合で均一に注入し、（Ａ－１）と（Ｃ－２）を混練りしペレットを得た。
該ペレット９０．１８重量部とスチレン－ブチルアクリレート共重合体（Ｂ－２）１０重量部及びＨＩＰＳ（Ｄ－１）０．８重量部をドライブレンドした後、６５φｍｍ径のスクリューを有する押出機に供給、溶融混練し、Ｔ－ダイより押出、　約１００℃に冷却後、１２０℃加熱されたロール群の速度差により、シート流れ方向（タテ方向とする）に２．８延伸したのち、１２８℃の炉内温度のテンターでシート流れ方向に対し垂直方向（ヨコ方向とする）に３．１倍延伸を行ない厚みが０．１５ｍｍ（ＯＲＳ０．７８ＭＰａ）及び０．３ｍｍ（ＯＲＳ０．６２ＭＰａ）のシートを得た。
なお、シート厚みは、押出量を一定にし、成膜速度を変えることで調整した。これらのシートの　特性を表１に示す。

【００７３】

【実施例２～１１】

スチレン系樹脂（Ａ）、共重合体（Ｂ）、ミネラルオイル（Ｃ）、粒子（Ｄ）の種類と混合量を表１に示した通りにした他は実施例１と同様にシート製造した。この際０．１５ｍｍシートは、ＯＲＳが０．８±０．０５ＭＰａに、０．３ｍｍシートは、ＯＲＳが０．６±０．０５ＭＰａになるようにロール及びテンターの温度を調整した。これらシートの物性を表１に示す。

【００７４】

なお、実施例２のシート製造時、溶融押出開始約１０時間経過後にＴ－ダイ及びその周辺に黒色のベーパー付着が確認された（シート製造には影響がないレベル）。一方、実施例３～１１のシートでは、上記現象は観察されなかった。以上より、これら実施例３～１１のシートの製造時の安定性は、実施例２のシートより良好なことが判る。
また、上記黒色のベーパーは、ミネラルオイル由来の成分を含むものであったことから、ミネラルオイルを０．５重量部より多く混合させた場合、ベーパーの発生量が更に増加し、シートの生産性を低下させることが推定される。

【００７５】

【比較例１～８】

スチレン系樹脂（Ａ）、共重合体（Ｂ）、ミネラルオイル（Ｃ）、粒子（Ｄ）の種類と混合量を表１に示した通りにした他は実施例１と同様にシートを製造した。この際０．１５ｍｍシートは、ＯＲＳが０．８±０．０５ＭＰａに、０．３ｍｍシートは、ＯＲＳが０．６±０．０５ＭＰａになるようにロール及びテンターの温度を調整した。これらシートの物性を表２に示す。

【００７６】

比較例１及び比較例４は、現在市販されている二軸延伸ポリスチレンシートの例である。これらシートは、シート成形品の打抜き性に劣り、また熱板圧空成形による成形性も充分でないことが判る。
また、比較例８は、従来技術であるＳＢブロック共重合体のブレンドでシート成形品の打抜き性を改良した例である。このシートは、打抜き性は改良されているものの、シートを構成する樹脂の熱安定性が劣り、製造時にゲル状物質、炭化状物質の発生が懸念される。更に透明性や剛性も劣るものである。

【００７７】
また、比較例２～４は、本発明のシートを構成する（Ａ）成分とその他（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）成分との２元組成の例、比較例５～７は、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）成分のいずれか１成分が欠けた例である。
これらと本発明の実施例である表１の結果の比較より、本発明のシートの優れた打抜き性は、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）４成分の相乗効果により発現するものであることが判る。また、本発明のシートは、成形加工特性、すなわち、熱板圧空成形法での成形温度範囲が広く、高速成形が可能で、成形品の型決まり性が良く、更にシートを構成する樹脂の熱安定性や、シートの透明性、剛性は、従来の二軸延伸ポリエチレンシート（比較例１及び４）と同等な、従来技術では到達し得なかった優れた特性のものであることが判る。
【００７８】
【比較例９】
実施例１で用いたスチレン系樹脂Ａ－１の代わりに、共重合樹脂Ｂ－２を用い、延伸温度を縦横とも２５℃下げた他は、実施例１と同様にシートを得た。このシートの打抜き性、成形性は、表２に示したように良好なものであったが、耐熱性が、７２℃と低く、例えば、シートから成形したフードパックに出来立ての焼きそばを詰めた場合、変形してしまい、包装容器成形用シートとしては不適当なものであった。
【００７９】
【比較例１０】
ミネラルオイルＣ－２の添加量を０．７重量部とした他は実施例１と同様に行いシートを作成した。この場合、シート押出開始約１０分から多量のペーパーがＴ－ダイに付着し、この付着したペーパーがシートに滴下しシートの外観を低下させ、更に延伸ロールに付着したペーパーによりシート表面が荒れ、シート生産性を著しく低下させるものであった。
【００８０】
【比較例１１】
粒子（Ｄ）としてシリコーンパウダーＤ－４を２．１重量部とした他は実施例１と同様に行いシートを作成した。このシートのＨＡＺＥは、１８％と透明シートとしての実用範囲外のものであった。
【００８１】
【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(A)成分 (重量部)	A−1 (90)	A−1 (97)	A−1 (85)	A−1 (92)	A−1 (92)	A−1 (90)	A−1 (95)	A−1 (86)	A−2 (87.5)	A−2 (90.5)	A−3 (92)
(B)成分 (重量部)	B−2 (10)	B−3 (3)	B−1 (15)	B−2 (8)	B−1 (8)	B−2 (10)	B−2 (5)	B−2 (14)	B−1 (12.5)	B−3 (9.5)	B−2 (8)
(C)成分 (重量部)	C−2 (0.3)	C−1 (0.46)	C−3 (0.1)	C−3 (0.08)	C−3 (0.1)	C−2 (0.18)	C−2 (0.18)	C−2 (0.18)	C−3 (0.06)	C−1 (0.12)	C−3 (0.11)
(D)成分 (重量部)	D−1 (0.0464)	D−2 (0.328)	D−3 (0.0061)	D−4 (0.020)	D−5 (0.014)	D−6 (0.065)	D−1 (0.0406)	D−1 (0.0406)	D−1 (0.0580)	D−1 (0.0077)	D−3 (0.091)
透明性(%)	1.8	2.5	1.7	1.5	1.4	1.9	1.7	1.7	1.9	1.3	2.4
剛性(GPa)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7
打抜き性評価(1)	95	74	90	85	75	91	88	93	91	91	72
打抜き性評価(2)	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○
成形温度範囲	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
高速成形性	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
型決まり性	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
樹脂熱安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【００８２】
【表２】

	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
(A)成分 (重量部)	A−1 (100)	A−1 (90)	A−1 (100)	A−1 (100)	A−1 (100)	A−1 (90)	A−1 (90)	A−1 (96)	−
(B)成分 (重量部)	−	B−2 (10)	−	−	−	B−2 (10)	B−2 (10)	B−4(4)	B−2 (100)
(C)成分 (重量部)	−	−	C−3 (0.3)	−	C−3 (0.3)	−	C−3 (0.3)	C−2 (0.1)	C−1 (0.3)
(D)成分 (重量部)	−	−	−	D−1 (0.0464)	D−1 (0.0464)	D−1 (0.0464)	−	D−1 (0.0464)	D−1 (0.0464)
透明性(%)	1.1	1.1	1.1	1.8	1.8	1.8	1.1	3.3	1.8
剛性(GPa)	2.7	2.6	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	2.3	2.5
打抜き性評価(1)	11	31	26	36	43	60	46	90	55
打抜き性評価(2)	×	×	×	×	△	△	×	◎	△
成形温度範囲	△	○	○	△	○	○	◎	○	◎
高速成形性	△	○	○	△	○	○	◎	○	◎
型決まり性	△	◎	○	△	○	◎	◎	◎	◎
樹脂熱安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎
耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×

【００８３】

【発明の効果】

本発明のスチレン系樹脂組成物延伸シートは、スチレン系樹脂シートの特長である透明性、剛性を保ちながら、熱板圧空成形時の型決まり性、高速成形性や、成形品の打抜き性などに優れ、熱板圧空真空成形方法において広い条件範囲で成形可能な特長を有し、更にシートを構成する樹脂組成物は、ポリスチレンと混合しても透明性を悪化させないため、リサイクル性も良好な特長もある。

このため、食品包装容器成形用シートをはじめ、各種容器成形用シートとして好適に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI	
//(C08L	25/00	C08L	25/00
C08L	25:14)	C08L	25:14
B29K	25:00	B29K	25:00
B29L	7:00	B29L	7:00
C08L	25:00	C08L	25:00

(56)参考文献 特開平１１－０９２５２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０６３８３８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－００７７９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３００５３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L1/00～101/14