

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190540 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 25/14 (2006.01) C08F 220/12 (2006.01)
B65D 65/00 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012563

(22) 国際出願日: 2023年3月28日(28.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-057403 2022年3月30日(30.03.2022) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 孫 雨舜 (SUN, Yushun); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 亘 (WATANABE, Wataru); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: S K 弁理士法人, 外 (SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION CONTAINING COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND MOLDED BODY OF SAME

(54) 発明の名称: 共重合体を含む樹脂組成物、その製造方法および成形体

(57) Abstract: The present invention provides a resin composition which contains a copolymer that has less odor and comprises a styrene monomer unit and a (meth)acrylate ester monomer unit, and which has excellent safety, productivity and injection moldability for cosmetic and food packaging applications, while forming a molded article that has excellent hue and light resistance. The present invention provides a resin composition which contains a copolymer that comprises a styrene monomer unit and a (meth)acrylate ester monomer unit, and which is characterized in that: the sum of the contents of unreacted monomers is 2,000 ppm by mass or less; the sulfur content is more than 0 ppm by mass but not more than 150 ppm by mass; and the degree of yellowing of an injection molded plate of 2 mm t is 0.6 or less.

(57) 要約: 化粧品及び食品包装用途での安全性と生産性、射出成形性、ならびに成形品の色相と耐光性に優れ、臭気の少ないスチレン系単量体単位および(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物を提供する。本発明によれば、スチレン系単量体単位および(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物であり、未反応単量体の含有量の合計が2000質量ppm以下であり、硫黄含有量が0質量ppm超150質量ppm以下であり、2mm tの射出成形プレートの黄色度が0.6以下であることを特徴とする、樹脂組成物が提供される。



WO 2023/190540 A1

明 細 書

発明の名称：

共重合体を含む樹脂組成物、その製造方法および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、化粧品及び食品包装用途での安全性と生産性、射出成形性、ならびに成形品の色相と耐光性に優れ、臭気の少ないスチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリスチレンに代表されるスチレン系樹脂は色相、剛性、成形性等に優れ、更に安価であることから家庭用品、玩具、OA機器のハウジング材、食品包装容器等に利用されている。特に、シート加工性、発泡特性、真空成形性等の加工特性に優れる無毒で安全な材料であることから、食品包装容器等の用途に多用されてきた。

特許文献1～特許文献3には、スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体中に残存する未反応単量体や副生して含まれるスチレン2量体及びスチレン3量体、並びに硫黄系連鎖移動剤に基づく硫黄含有量を所定量以下とすることで共重合体の成形加工時の生産性や外観及び臭気を改善することが開示されている。また、重合開始剤に多官能有機過酸化物又は2種以上の単官能有機過酸化物を必須成分として用いることで、高転化率領域で十分量の重合開始剤が存在し、スチレン2量体、3量体の生成を抑え、かつ単量体が大量に残存したり生産性が低下したりすることを抑えることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-26616号

特許文献2：特開2001-31046号

特許文献3：特開2002-212233号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、化粧品及び食品包装用途での安全性と生産性、射出成形性、ならびに成形品の色相と耐光性に優れ、臭気の少ないスチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らの検討の結果、スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体において、未反応単量体の含有量の合計、硫黄含有量、ならびに2mmtの射出成形プレートの黄色度（YI）を所定の範囲内とすることで、化粧品及び食品包装用途での安全性と生産性、射出成形性、ならびに成形品の色相と耐光性に優れ、臭気の少ないスチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、

(1) スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物であり、

未反応単量体の含有量の合計が2000質量ppm以下であり、

硫黄含有量が0質量ppm超150質量ppm以下であり、

2mmtの射出成形プレートの黄色度が0.6以下である、

ことを特徴とする、樹脂組成物。

(2) 前記未反応単量体の含有量の合計と前記硫黄含有量との積の逆数の100000倍（ $100000 / (\text{前記未反応単量体の含有量の合計} \times \text{前記硫黄含有量})$ ）が0.5～8.0である、(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 前記未反応単量体の含有量の合計の前記硫黄含有量に対する割合（ $\text{前記未反応単量体の含有量の合計} / \text{前記硫黄含有量}$ ）が8～50である、(1)または(2)に記載の樹脂組成物。

(4) 2 mm t の射出成形プレートの黄色度を A、照射強度が 60 W/m で 360 時間紫外線照射した後のプレートの黄色度を B としたとき、以下の関係を満たす、(1) ~ (3) のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

$$B - A < 0.8$$

(5) 試験温度 200 °C、公称荷重 5 kg の条件における MFR 値が 1 g / 10 min ~ 5 g / 10 min である、(1) ~ (4) のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

(6) 前記共重合体 100 質量%は、スチレン系単量体単位 20 質量% ~ 80 質量%、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 20 質量% ~ 80 質量% を含む、(1) ~ (5) のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

(7) スチレン系単量体単位がスチレンであり、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位がメチルメタクリレートである、(1) ~ (6) のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

(8) 硫黄含有量が 30 質量 ppm 以上である、(1) ~ (7) のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

(9) 前記共重合体 100 質量%中に含有される、前記スチレン系単量体単位および前記(メタ) アクリル酸エステル系単量体単位の合計含有量が 96 質量%超である、

(1) ~ (8) のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

(10) 前記共重合体が、他の共重合性単量体単位をさらに含み、

前記他の共重合性単量体単位の含有量が、前記スチレン系単量体単位、前記(メタ) アクリル酸エステル系単量体単位、および前記他の共重合性単量体単位の合計 100 質量%に対して 0 ~ 10 質量%であり、

前記他の共重合性単量体単位が、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドからなる群から選択される 1 種以上である、(1) ~ (8) のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

(11) スチレン系単量体と(メタ) アクリル酸エステル系単量体を重合

する工程を含み、

前記重合する工程において、直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤と α -メチルスチレンダイマー連鎖移動剤とを併用する、(1)～(10)のいずれか一つに記載の樹脂組成物の製造方法。

(12) 前記直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤の添加量の、前記 α -メチルスチレンダイマー連鎖移動剤の添加量に対する割合が、0.08～0.25である、(11)に記載の樹脂組成物の製造方法。

(13) (1)～(10)のいずれか一つに記載の樹脂組成物を用いた射出成形体。

(14) (13)に記載の射出成形体を用いた家電機器筐体または食品、文具、又は化粧品の容器。
に関する。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、化粧品及び食品包装用途での安全性と生産性、射出成形性、ならびに成形品の色相と耐光性に優れ、臭気の少ないスチレン系単量体単位および(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] <用語の説明>

本願明細書において、例えば、「A～B」なる記載は、A以上でありB以下であることを意味する。

[0008] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。以下に示す実施形態中で示した各種特徴事項は互いに組み合わせ可能である。また、各特徴事項について独立して発明が成立する。

[0009] <スチレン系単量体単位および(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体>

本実施形態にかかるスチレン系単量体単位および(メタ)アクリル酸エス

テル系単量体単位を含む共重合体は、スチレン系単量体および（メタ）アクリル酸エステル系単量体のそれぞれに由来する単量体単位を含有する。本明細書において、スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を単に「共重合体P」と称することもある。また、本実施形態にかかる共重合体Pは、本発明の効果を阻害しない範囲内で、スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位以外の他の共重合性単量体単位を含んでもよい。

以下、本実施形態にかかる共重合体Pを構成する単量体単位について説明する。

[0010] <スチレン系単量体単位>

スチレン系単量体単位は、共重合に用いられるスチレン系単量体に由来する共重合体Pの構成単位である。スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、またはベンゼン核の一部がアルキル基で置換されたスチレン等が挙げられる。一態様においては、これらの中でも剛性および成形加工性の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、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0011] 本実施形態にかかる共重合体Pは、共重合体P100質量%中にスチレン系単量体単位を20~80質量%含有することが好ましい。より好ましくは、スチレン系単量体単位を30~70質量%、さらに好ましくは35~55質量%含有する。具体的には例えば、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75または80質量%含有することが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。スチレン系単量体単位の量が30質量%に満たないと成形加工性が不十分となる場合があり、70質量%を超えると色相が不十分となる場合がある。共重合体Pのスチレン系単量体単位の含有量は、重合において使用した全モノマーの質量に対するスチレン系単量体の質量から算出する。また、得られた共重合体Pについて、例えば $^1\text{H-NMR}$ 測定を行うことによっても算出可能である。

なお、スチレン系単量体単位を併用する場合には、スチレン系単量体単位の含有量は、併用するスチレン系単量体単位の合計量を意味する。

[0012] < (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位 >

(メタ) アクリル酸エステル系単量体単位は、共重合に用いられる (メタ) アクリル酸エステル系単量体に由来する共重合体 P の構成単位である。(メタ) アクリル酸エステル系単量体単位としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート等のアクリル酸エステルが挙げられる。一態様においては、これらの中でもコストや色相、耐熱性の観点からメチルメタクリレートが好ましい。これらの (メタ) アクリル酸エステル系単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0013] 本実施形態にかかる共重合体 P は、共重合体 P 100 質量% 中に (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位を 20~80 質量% 含有することが好ましい。より好ましくは、(メタ) アクリル酸エステル系単量体単位を 30~70 質量%、さらに好ましくは 45~65 質量% 含有する。具体的には例えば、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75 または 80 質量% 含有することが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。(メタ) アクリル酸エステル系単量体単位の量が 40 質量% に満たないと色相、表面強度が不十分となる場合があり、70 質量% を超えると吸水率や変形率(吸水性)、成形性が不十分となる場合がある。共重合体 P の (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位の含有量は、重合において使用した全モノマーの質量に対する (メタ) アクリル酸エステル系単量体の質量から算出する。また、得られた共重合体 P について、例えば $^1\text{H-NMR}$ 測定を行うことによっても算出可能である。

なお、(メタ) アクリル酸エステル系単量体単位を併用する場合には、(

メタ) アクリル酸エステル系単量体単位の含有量は、併用する (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位の合計量を意味する。

[0014] <他の共重合性単量体単位>

本実施形態にかかる共重合体Pは、本発明の効果を阻害しない範囲内で、スチレン系単量体単位と (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位以外の、他の共重合性単量体単位を任意で含んでもよい。他の共重合性単量体単位としては、例えば、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドが挙げられる。これらの、他の共重合性単量体単位は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

前記他の共重合性単量体単位の含有量は、前記スチレン系単量体単位、前記 (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位、および前記他の共重合性単量体単位の合計100質量%に対して0~10質量%であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましい。

[0015] 本実施形態にかかる共重合体Pは、共重合体P100質量%中に含有される、スチレン系単量体単位および (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位の合計含有量が96質量%超であることが好ましく、98質量%以上であることがより好ましい。一実施形態においては、共重合体Pは実質的にスチレン系単量体単位および (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位のみからなる。なお、実質的にスチレン系単量体単位および (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位のみからなるとは、スチレン系単量体単位および (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位以外の他の成分により本発明の効果が阻害されない範囲内でのみ他の成分を含み得ることを意味し、通常は、共重合体P100質量%中に含まれるスチレン系単量体単位および (メタ) アクリル酸エステル系単量体単位の合計含有量が100.0~99.5質量%の範囲である。

なお、他の成分は、上述の他の共重合性単量体単位で例示したものに限定されない。他の成分を併用する場合には、他の成分の含有量は、併用する他

の成分の合計量を意味する。

[0016] 本実施形態にかかる共重合体Pは、共重合体P 100質量%中に含有される、メタクリル酸単量体単位の含有量が4質量%未満であることが好ましく、2質量%未満であることがより好ましい。

[0017] <樹脂組成物中の未反応単量体>

本実施形態にかかる樹脂組成物は、共重合体Pの共重合に用いられる単量体の一部が未反応単量体として含有されることがある。

本実施形態にかかる樹脂組成物中に含有される、未反応単量体の含有量の合計は、2000質量ppm以下であり、好ましくは1800質量ppm以下であり、さらに好ましくは1600質量ppm以下である。具体的には例えば、2000、1800、1600、1400、1200、1000、800、600、又は500質量ppmであることが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。未反応単量体の含有量の合計が2000質量ppmを超えると、樹脂組成物を用いて成形する際に金型の汚染が著しくなって生産性が低下したり、成形品を容器等に使用した際に未反応単量体が容器内容物に溶出し、安全性が損なわれたりする。

[0018] 樹脂組成物の未反応単量体の含有量は、例えば、ガスクロマトグラフィーを用い、内部標準法により測定することが可能である。

なお、スチレン系単量体、および／または（メタ）アクリル酸エステル系単量体、および／または他の共重合性単量体単位を併用する場合には、未反応単量体の含有量は、併用するこれらの単量体の合計量を意味する。

樹脂組成物の未反応単量体の含有量は、例えば、共重合体Pの重合の際に使用する連鎖移動剤の種類や使用量を調節することで制御できる。また、共重合体Pを得た後の脱揮条件や共重合体Pを重合する際に使用する単量体の割合を調節することによっても制御できる。

[0019] <樹脂組成物の硫黄含有量>

本実施形態にかかる樹脂組成物は、共重合体Pの共重合の際に用いられる硫黄系連鎖移動剤に起因して、硫黄を含有することがある。

本実施形態にかかる樹脂組成物中に含有される、硫黄含有量は、0質量ppm超150質量ppm以下である。好ましくは30質量ppm以上であり、さらに好ましくは40質量ppm以上である。具体的には例えば、0、1、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、又は150質量ppmであることが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

硫黄含有量が150質量ppm以下であると、臭気が十分に低減される。また、本来であれば硫黄含有連鎖移動剤を使用しないことが望ましいが、 α -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を使用した際は連鎖移動効率が悪く、連鎖移動剤が残存してしまい、樹脂の物性等に悪影響を及ぼすことから実質的困難である。

[0020] 樹脂組成物の硫黄含有量は、例えば、樹脂組成物の平板を用い、X線分析の蛍光法での硫黄の定量により測定することが可能である。

樹脂組成物の硫黄含有量は、例えば、共重合体Pの重合の際に使用する連鎖移動剤の種類や使用量を調節することで制御できる。

[0021] <黄色度YI>

本実施形態にかかる樹脂組成物から得られる2mmtの射出成形プレートの黄色度(YI)は、0.6以下であり、好ましくは0.55以下であり、さらに好ましくは0.50以下である。具体的には例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、または0.6であることが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

黄色度(YI)が0.6以下であると、成形品の色相に優れることや着色性が良いというメリットがある。

[0022] 樹脂組成物から得られる2mmtの射出成形プレートの黄色度(YI)は、例えば、色差計(日本電色工業社製Σ-80)により測定することが可能である。

樹脂組成物から得られる2mmtの射出成形プレートの黄色度(YI)は、例えば、共重合体Pの重合の際に使用する連鎖移動剤の種類や使用量を調

節することで制御できる。また、共重合体Pの重合に使用される単量体の種類と使用割合、得られた共重合体Pの脱揮条件を調節することによっても制御できる。

[0023] <黄色度の変化量 $\Delta Y I$ >

本実施形態にかかる樹脂組成物から得られる2mmtの射出成形プレートの黄色度(YI)をA、照射強度60W/mで360時間紫外線照射した後のプレートの黄色度(YI)をBとしたとき、以下の関係を満たすことが好ましい。

$$B - A < 0.8$$

より好ましくは、B-Aの値は、0.75未満、さらに好ましくは0.70未満である。B-Aの値が0.8未満であると、紫外線への耐性が良く、特に屋外での使用・保管時に黄変が少なく、優れる光学特性が保つことが可能である。

B-Aの値は、例えば、共重合体Pの重合の際に使用する連鎖移動剤の種類や使用量を調節することで制御できる。また、共重合体Pの重合に使用される単量体の種類と使用割合、ならびに安定剤の採用によっても制御できる。

[0024] <未反応単量体の含有量の合計と硫黄含有量との関係>

本実施形態にかかる樹脂組成物は、未反応単量体の含有量の合計と硫黄含有量との積の逆数の100000倍(100000/(未反応単量体の含有量の合計×硫黄含有量))が0.5~8.0であることが好ましく、より好ましくは0.8~7.5であり、さらに好ましくは1.0~2.5である。具体的には例えば、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.3、1.4、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、または8.0であることが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

(100000/(未反応単量体の含有量の合計×硫黄含有量))の値がこの範囲内であれば、臭気の低減ならびに化粧品及び食品包装用途での安全

性のバランスに優れている。

($100000 / (\text{未反応単量体の含有量の合計} \times \text{硫黄含有量})$) の値は、例えば、共重合体 P の重合の際に使用する連鎖移動剤の種類や使用量を調節することで制御できる。また、共重合体 P の重合に使用される単量体の種類と使用割合、得られた共重合体 P の脱揮条件を調節することによっても制御できる。

[0025] <未反応単量体の含有量の合計の硫黄含有量に対する割合>

本実施形態にかかる樹脂組成物は、未反応単量体の含有量の合計の硫黄含有量に対する割合 (未反応単量体の含有量の合計 / 硫黄含有量) が 8 ~ 50 であることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 40 であり、さらに好ましくは 20 ~ 30 である。具体的には例えば、8、10、15、20、25、30、35、40、または 50 であることが好ましく、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。

未反応単量体の含有量の合計の硫黄含有量に対する割合の値がこの範囲内であれば、臭気の低減ならびに化粧品及び食品包装用途での安全性のバランスに優れている。

未反応単量体の含有量の合計の硫黄含有量に対する割合の値は、例えば、共重合体 P の重合の際に使用する連鎖移動剤の種類や使用量を調節することで制御できる。また、得られた共重合体 P の脱揮条件を調節することによっても制御できる。

[0026] <メルトマスフローレート (MFR) 値>

本実施形態にかかる樹脂組成物は、試験温度 200℃、公称荷重 5 kg の条件における MFR 値が 1 ~ 5 g / 10 min であることが好ましく、1.5 ~ 4 g / 10 min であり、さらに好ましくは 1.8 ~ 3 g / 10 min である。具体的には例えば、1、2、3、4、または 5 g / 10 min であることが好ましく、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。MFR 値がこの範囲内であれば、流動性が良好となり、成形加工性に優れる。

本実施形態にかかる樹脂組成物は、試験温度240℃、公称荷重10kgの条件におけるMFR値が70～110g/10minであることが好ましく、75～100g/10minであり、さらに好ましくは80～95g/10minである。具体的には例えば、70、75、80、85、90、95、100、または110g/10minであることが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。MFR値がこの範囲内であれば、流動性が良好となり、成形加工性に優れる。

[0027] MFR値は、JIS K-7210に準じて、200℃、5kgまたは240℃、10kgで測定した値である。MFR値は、例えば、共重合体Pの重合の際に使用する連鎖移動剤の種類や使用量を調節し、共重合体Pの分子量を調節することで制御できる。また、共重合体Pの重合に使用される単量体の種類と使用割合を調節することによっても制御できる。

[0028] <スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体の製造方法>

本実施形態にかかる共重合体Pは、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体を重合する工程により得られるものであり、好ましくはラジカル重合で製造される。具体的には、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等で、好ましくは懸濁重合である。懸濁重合は重合発熱の除熱が容易で、高転化率領域まで重合が可能のため、未反応単量体を効率的に抑制出来る。

[0029] <重合溶媒>

重合溶媒としては、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やアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサンやシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が使用できる。

[0030] <重合開始剤>

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、公知慣用の例えば、1, 1-ジ（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ジ（t-ブチルパーオキシ）ブタン、2, 2-ジ（4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、1, 1-ジ（t-アミルパーオキシ）シクロ

ヘキサン等のパーオキシケタール類、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-アミルパーオキシイソノナノエート等のアルキルパーオキサイド類、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート等のパーオキシエステル類、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ポリエーテルテトラキス (*t*-ブチルパーオキシカーボネート) 等のパーオキシカーボネート類、*N*, *N*'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、*N*, *N*'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、*N*, *N*'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、*N*, *N*'-アゾビス [2- (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] 等が挙げられ、これらの1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0031] <連鎖移動剤>

本実施形態にかかる共重合体Pの共重合の際、分子量を調整する目的で重合中に連鎖移動剤を添加してもよい。このような連鎖移動剤としては、例えば、硫黄系連鎖移動剤や α -メチルスチレンダイマー、テルピノーレンなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0032] <硫黄系連鎖移動剤>

硫黄系連鎖移動剤としては、例えば、直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤、分岐状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤、芳香族メルカプタン、エチレンチオグリコールが挙げられる。直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタンが挙げられる。分岐状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタンsec-ドデシルメルカプタン、イソ

ブチルメルカプタンが挙げられる。連鎖移動効果と共重合体 P 中に生じる硫黄成分の量の観点から n-ドデシルメルカプタンが好ましい。これらの硫黄系連鎖移動剤は、単独で使用しても 2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。硫黄系連鎖移動剤は、樹脂組成物中に硫黄系連鎖移動剤由来する硫黄成分が生じる原因となり得るものである。

[0033] < α -メチルスチレンダイマー>

α -メチルスチレンダイマーは、樹脂組成物中に硫黄系連鎖移動剤由来する硫黄成分が生じる原因とならない。

[0034] 本実施形態にかかる共重合体 P の製造方法は、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体を重合する工程において、直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤と α -メチルスチレンダイマー連鎖移動剤とを併用することが好ましい。連鎖移動剤を併用することによって、臭気の低減ならびに化粧品及び食品包装用途での安全性のバランスを達成することができる。

[0035] 本実施形態にかかる共重合体 P の製造方法は、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体を重合する工程において、直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤の添加量の、 α -メチルスチレンダイマー連鎖移動剤の添加量に対する割合が、0.08~0.25であることが好ましく、0.08~0.20であることがより好ましく、0.10~0.20であることがさらに好ましい。具体的には例えば、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16、0.18、0.20、0.22、または0.25であることが好ましく、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤の添加量の、 α -メチルスチレンダイマー連鎖移動剤の添加量に対する割合がこの範囲内であれば、臭気の低減ならびに化粧品及び食品包装用途での安全性のバランスがさらに優れるようになる。なお、直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤を併用する場合には、直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤の添加量は、併用するこれらの直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤の合計量を意味する

。

[0036] <スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物>

本実施形態にかかる樹脂組成物は、必要に応じて酸化防止剤、滑剤、離型剤、可塑剤、顔料、染料、発泡剤、発泡核剤、無機フィラー、帯電防止剤、摺動剤等公知の添加剤を添加してもよい。また、GP-PS（汎用ポリスチレン）やHI-PS（耐衝撃性ポリスチレン）、MBS（メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体）樹脂、AS（アクリロニトリル-スチレン共重合体）樹脂、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）樹脂、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、PPO（ポリフェニレンオキサイド）等公知の樹脂と組み合わせて使用することもできる。

[0037] 本実施形態にかかる樹脂組成物は、公知の手法により射出成形体とすることができる。また、得られた射出成形体は、家電機器筐体または食品、文具、化粧品等の容器に使用することができる。

実施例

[0038] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明の具体的な実施態様をより詳細に説明する。本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、「%」は質量基準である。最初に、本発明における評価法を以下に説明する。

[0039] (1) 単量体単位の測定：樹脂組成物を重クロロホルムに溶解させて試料を作製し、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて、それぞれの単量体単元に起因するスペクトルピークの面積比より共重合体P中の単量体単位組成を算出した。

(2) 未反応単量体の測定：残存単量体の量は、樹脂組成物0.2gを精秤し、内部標準物質としてp-ジエチルベンゼンを含むテトラヒドロフラン10mlに溶解し、キャピラリーガスクロマトグラフを用いて以下の条件で測定した。

キャピラリーガスクロマトグラフ：GC-4000（ジーエルサイエンス

株式会社製)

カラム：ジーエスサイエンス株式会社製 InertCap WAX、内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 50 μ m

インジェクション温度：180 $^{\circ}$ C

カラム温度：60 $^{\circ}$ C~170 $^{\circ}$ C

ディテクター温度：210 $^{\circ}$ C

スプリット比：5/1

(3) 硫黄含有量の測定：樹脂組成物からシリンダー温度230 $^{\circ}$ C、金型温度60 $^{\circ}$ Cの成形条件で得た2 mm tの射出成形プレートを用い、X線分析の蛍光法で硫黄の定量を行った。

(4) 2 mm tの射出成形プレートの黄色度 (Y I) の測定：シリンダー温度230 $^{\circ}$ C、金型温度60 $^{\circ}$ Cの成形条件で射出成形したプレートの2 mm厚み部を、JIS K7105に基づき、日本電色工業(株)社製色差計Σ-80を用いて、温度23 $^{\circ}$ C、湿度50%の恒温恒湿室にて、透過法にてY I (黄色度) を測定した (単位：-)

(5) 照射前後の黄変度 (Δ Y I) の算出：樹脂組成物からシリンダー温度230 $^{\circ}$ C、金型温度60 $^{\circ}$ Cの成形条件で得た2 mm tの射出成形プレートを用いて、促進耐候性試験機 (東洋精機製作所社製アトラスキセノンウェザーメーターCi4000、使用フィルター；IN、OUT共にタイプSボロシリケイト) にてJASO M351に準拠し、500時間の耐候試験を行った。上記Y Iの測定方法に準じて、照射前後の Δ Y Iを算出した。

(6) MFR値：得られた樹脂組成物について、JIS K-7210に準じて、200 $^{\circ}$ C、5 kgまたは240 $^{\circ}$ C、10 kgで測定した。

(7) 食品、化粧品包装用途での安全性及び生産性：シリンダー温度230 $^{\circ}$ C、金型温度60 $^{\circ}$ Cの成形条件の射出成形で得た2 mm tのプレートを8%エタノール溶液に浸漬して約50 $^{\circ}$ Cで24時間程加熱し、またはn-ヘプタンに浸漬して約50 $^{\circ}$ Cで30分程加熱し、上記プレートを取り出した後の溶液を蒸発乾固して残存物の重量を測定し、上記プレートの単位面積当たりの

溶出量 (mg/cm^2) から下記基準で食品、化粧品包装用途での安全性を評価した。なお、溶出量が多いと、成形時金型への汚染も多くなるため、生産性の指標ともなるものである。

○ (優れる) : $0.01 \text{ mg}/\text{cm}^2$ より少ない

△ (良好) : $0.01 \sim 0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内

× (劣る) : $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ より多い

(8) 紫外線による黄変耐性 : シリンダー温度 230°C 、金型温度 60°C の成形条件の射出成形で得た 2 mm t のプレートについて、照射前後の黄変度 ($\Delta Y I$) の値を一つの指標とし、以下の判断基準により紫外線による黄変耐性を評価した。

○ (優れる) : $\Delta Y I < 0.7$

△ (良好) : $0.7 \leq \Delta Y I \leq 1.2$

× (劣る) : $\Delta Y I > 1.2$

(9) 成形性 : 射出成形機 (東芝機械社製 IS-50EPN) を用いて、シリンダー温度 230°C 、金型温度 40°C の成形条件で各段が $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ で厚さが各々 1 mm 、 2 mm 及び 3 mm の三段プレートを射出成形し成形性を下記基準で評価した。

○ (優れる) : 特に問題なく容易に射出成形可能。

△ (良好) : 成形品に多少フラッシュ等の外観不良が見られるが成形可能。

× (劣る) : 成形品にフラッシュ、焼け、フローマーク等の外観不良が目立つが成形可能、または金型に完全充填できず成形品が得られない。

(10) 臭気 : シリンダー温度 230°C 、金型温度 60°C の成形条件の射出成形で得た試験片 ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 、厚み 4 mm) 5枚をガラス容器に入れ、アルミホイルで封し、10時間放置した。その後、アルミホイルを剥がし、臭いを嗅ぎ下記基準の官能試験で評価した。

○ (優れる) : 殆ど無し

△ (良好) : 若干有り

× (劣る) : 異臭がする

[0040] <実施例 1 >

スチレン系樹脂は、ラジカル重合法にて、連続式の溶液重合で製造した。第 1 反応器として完全混合槽型攪拌槽を使用し、第 2 反応器として静的混合器付プラグフロー型反応器を使用し、直列に接続して重合工程を構成した。第 1 反応器の容量は 30 L、第 2 反応器の容量は 12 L とした。スチレン 35 質量部、メチルメタクリレート 53 質量部、エチルベンゼン 12 質量部の組成で原料溶液を作製し、重合工程に 8.0 kg/h r の流量で連続的に供給した。また、原料溶液に対して、重合開始剤として t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 0.015 質量部、連鎖移動剤として n-ドデシルメルカプタンを 0.038 質量部、 α -メチルスチレンダイマーを 0.42 質量部、原料溶液の供給ラインに連続的に添加した。第 1 反応器の温度は 135℃となるよう調整し、第 2 反応器では流れの方向に沿って温度勾配をつけ、中間部分で 130℃、出口部分で 145℃となるよう調整した。重合工程出口でのポリマー濃度は 65%で、スチレンとメチルメタクリレートの転化率は 72%であった。反応器から連続的に取り出されたポリマー溶液は、予熱器付き真空脱揮槽に供給され、未反応のスチレン及びメチルメタクリレート、エチルベンゼンなどを分離した。脱揮槽内のポリマー温度が 240℃となるように予熱器の温度を調整し、脱揮槽内の圧力は 1 kPa とした。ギヤーポンプにより真空脱揮槽からポリマーを拔出し、ストランド状に押出して冷却水にて冷却後、切断してペレット状の共重合体を得た。表 1 (表 1-1~表 1-2) に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0041] <実施例 2 >

実施例 1 の n-ドデシルメルカプタン 0.038 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.42 質量部を n-ドデシルメルカプタン 0.04 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.40 質量部とした以外は実施例 1 と同様に行った。表 1 (表 1-1~表 1-2) に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0042] <実施例 3 >

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.04質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.35質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0043] <実施例4>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.04質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.30質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0044] <実施例5>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.05質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.25質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0045] <実施例6>

実施例2のスチレン40質量部、メチルメタクリレート60質量部をスチレン54質量部、メチルメタクリレート46質量部とした以外は実施例2と同様に行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0046] <実施例7>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.07質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.40質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0047] <実施例 8>

実施例 1 の n-ドデシルメルカプタン 0.038 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.42 質量部を n-ドデシルメルカプタン 0.10 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.50 質量部とした以外は実施例 1 と同様に行った。表 1 (表 1-1~表 1-2) に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0048] <実施例 9>

実施例 1 の n-ドデシルメルカプタン 0.038 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.42 質量部を n-ドデシルメルカプタン 0.01 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.25 質量部とした以外は実施例 1 と同様に行った。表 1 (表 1-1~表 1-2) に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0049] <実施例 10>

実施例 1 の n-ドデシルメルカプタン 0.038 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.42 質量部を n-ドデシルメルカプタン 0.11 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.05 質量部とした以外は実施例 1 と同様に行った。表 1 (表 1-1~表 1-2) に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0050] <実施例 11>

実施例 1 の n-ドデシルメルカプタン 0.038 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.42 質量部を n-ドデシルメルカプタン 0.11 質量部、 α -メチルスチレンダイマーを使用しなかった以外は実施例 1 と同様に行った。表 1 (表 1-1~表 1-2) に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0051] <実施例 12>

実施例 1 の n-ドデシルメルカプタン 0.038 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.42 質量部を n-ドデシルメルカプタン 0.02 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0.30 質量部とした以外は実施例 1 と同様に行

行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0052] <実施例13>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.02質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.40質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0053] <実施例14>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.01質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.20質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表1（表1-1～表1-2）に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0054] <比較例1>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.20質量部とし、 α -メチルスチレンダイマーを使用しなかった以外は実施例1と同様に行った。表2に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0055] <比較例2>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をn-ドデシルメルカプタン0.30質量部とし、 α -メチルスチレンダイマーを使用しなかった以外は実施例1と同様に行った。表2に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0056] <比較例3>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部を α -メチルスチレンダイマー0.54質量部とし、n-ドデシルメルカプタンを使用しなかった以外は実施例1と同様に

行った。表2に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0057] <比較例4>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をt-ドデシルメルカプタン0.60質量部とし、 α -メチルスチレンダイマーを使用しなかった以外は実施例1と同様に行った。表2に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0058] <比較例5>

実施例1のn-ドデシルメルカプタン0.038質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.42質量部をt-ドデシルメルカプタン0.15質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.15質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表2に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0059] <比較例6>

実施例6のn-ドデシルメルカプタン0.04質量部、 α -メチルスチレンダイマー0.40質量部をt-ドデシルメルカプタン0.25質量部とし、 α -メチルスチレンダイマーを使用しなかった以外は実施例6と同様に行った。表2に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0060] <比較例7>

実施例12のスチレン40質量部、メチルメタクリレート60質量部をスチレン79質量部、メチルメタクリレート21質量部とした以外は実施例1と同様に行った。表2に樹脂組成物の配合及び分析、評価結果を示した。

[0061]

[表1-1]

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7				
樹脂 組成物 配合	スチレン	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	メチルメタクリレート	質量部	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	n-ドデシルメルカプタン	質量部	0.038	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.07
	α-メチルスチレンダイマー	質量部	0.42	0.40	0.35	0.30	0.25	0.40	0.25	0.40	0.40	0.40
	t-ドデシルメルカプタン	質量部										
	n-ドデシルメルカプタン/α-メチルスチレンダイマー	—	0.09	0.10	0.11	0.13	0.20	0.10	0.10	0.10	0.18	
	スチレン系単量体単位	質量%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位	質量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	未反応スチレン単量体	質量ppm	590	510	590	550	500	500	500	630	730	730
	未反応メチルメタクリレート単量体	質量ppm	1170	1040	980	970	890	950	950	950	960	960
分析と評価	未反応単量体合計	質量ppm	1760	1550	1570	1520	1390	1580	1580	1690	1690	1690
	照射前のYI(A)	—	0.47	0.46	0.46	0.48	0.47	0.35	0.47	0.35	0.46	0.46
	照射後のYI(B)	—	1.18	1.16	1.14	1.15	1.19	1.50	1.15	1.50	1.21	1.21
	照射前後のΔYI(B-A)	—	0.71	0.70	0.68	0.67	0.72	1.15	0.72	1.15	0.75	0.75
	硫黄分	質量ppm	55	60	55	55	75	60	75	60	95	95
	100000/(未反応単量体合計×硫黄分)	—	1.0	1.1	1.2	1.2	1.0	1.1	1.0	1.1	0.6	0.6
	未反応単量体合計/硫黄分	—	32.0	25.8	28.5	27.6	18.5	26.3	18.5	26.3	17.8	17.8
	MFR(@200°C×5kg)	g/10min	2.1	2.0	2.0	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	2.3	2.3
	MFR(@240°C×10kg) (高温での射出成形性)	g/10min	88.1	88.3	86.8	85.1	84.3	82.2	84.3	82.2	90.1	90.1
	食品、化粧品包装用途での安全性、生産性		△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
紫外線による黄変耐性		△	○	○	○	○	△	△	△	△	△	
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
臭気		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0062]

[表1-2]

表1-2		実施例							
		8	9	10	11	12	13	14	
樹脂 組成物 配合	スチレン	質量部	40	40	40	40	40	40	40
	メチルメタクリレート	質量部	60	60	60	60	60	60	60
	n-ドデシルメルカプタン	質量部	0.10	0.01	0.11	0.11	0.02	0.02	0.01
	α-メチルスチレンダイマー	質量部	0.50	0.25	0.05		0.30	0.40	0.20
	t-ドデシルメルカプタン	質量部							
	n-ドデシルメルカプタン/α-メチルスチレンダイマー	—	0.20	0.04	2.20	—	0.07	0.05	0.05
	スチレン系単量体単位	質量%	40	40	40	40	40	40	40
	(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位	質量%	60	60	60	60	60	60	60
	未反応スチレン単量体	質量ppm	810	490	470	440	530	600	490
	未反応メチルメタクリレート単量体	質量ppm	1170	870	820	710	960	1140	880
未反応単量体合計	質量ppm	1980	1360	1290	1150	1490	1740	1370	
照射前のYI(A)	—	0.46	0.47	0.48	0.46	0.47	0.46	0.46	
照射後のYI(B)	—	1.31	1.12	1.17	1.14	1.14	1.15	1.10	
照射前後のΔYI(B-A)	—	0.85	0.65	0.69	0.68	0.67	0.69	0.64	
硫黄分	質量ppm	135	10	145	145	30	30	10	
10000/(未反応単量体合計×硫黄分)	—	0.4	7.4	0.5	0.6	2.2	1.9	7.3	
未反応単量体合計/硫黄分	—	14.7	136.0	8.9	7.9	49.7	58.0	137.0	
MFR(@200°C×5kg)	g/10min	2.7	1.2	1.6	1.4	1.6	1.9	0.9	
MFR(@240°C×10kg) (高温での射出成形性)	g/10min	96.0	70.3	79.5	76.6	80.0	85.7	68.4	
食品、化粧品包装用途での安全性、生産性		△	○	○	○	○	△	○	
紫外線による黄変耐性		△	○	○	○	○	○	○	
成形性		○	△	△	△	△	△	△	
臭気		△	○	△	△	○	○	○	

[0063]

線が暴露しうる環境下での用途に適している。他方、比較例にかかる樹脂組成物は、化粧品及び食品包装用途での安全性と生産性、射出成形性、成形品の色相と耐光性、及び臭気の一つ以上の観点において劣ることが分かる。また、紫外線照射前の黄色度または紫外線照射前後の黄色度の変化量が大きい場合には、紫外線が暴露し得る環境下での用途に適さない。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明にかかるスチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体Pを含む樹脂組成物は、化粧品及び食品包装用途での安全性と生産性、射出成形性、ならびに成形品の色相と耐光性に優れ、臭気が少ない。本発明にかかる樹脂組成物は、例えば他の樹脂と混合して樹脂組成物とし、射出成形品として家電機器筐体または食品、文具、化粧品等の容器に好適に用いることができ、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] スチレン系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位を含む共重合体を含む樹脂組成物であり、
未反応単量体の含有量の合計が2000質量ppm以下であり、
硫黄含有量が0質量ppm超150質量ppm以下であり、
2mmtの射出成形プレートの黄色度が0.6以下である、
ことを特徴とする、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記未反応単量体の含有量の合計と前記硫黄含有量との積の逆数の100000倍（ $100000 / (\text{前記未反応単量体の含有量の合計} \times \text{前記硫黄含有量})$ ）が0.5～8.0である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記未反応単量体の含有量の合計の前記硫黄含有量に対する割合（ $\text{前記未反応単量体の含有量の合計} / \text{前記硫黄含有量}$ ）が8～50である、請求項1または請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 2mmtの射出成形プレートの黄色度をA、照射強度が60W/mで360時間紫外線照射した後のプレートの黄色度をBとしたとき、以下の関係を満たす、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
$$B - A < 0.8$$
- [請求項5] 試験温度200℃、公称荷重5kgの条件におけるMFR値が1g/10min～5g/10minである、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記共重合体100質量%は、スチレン系単量体単位20質量%～80質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位20質量%～80質量%を含む、請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] スチレン系単量体単位がスチレンであり、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位がメチルメタクリレートである、請求項1～請求項6

のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 硫黄含有量が30質量ppm以上である、請求項1～請求項7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記共重合体100質量%中に含有される、前記スチレン系単量体単位および前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位の合計含有量が96質量%超である、
請求項1～請求項8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記共重合体が、他の共重合性単量体単位をさらに含み、
前記他の共重合性単量体単位の含有量が、前記スチレン系単量体単位、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位、および前記他の共重合性単量体単位の合計100質量%に対して0～10質量%であり、

前記他の共重合性単量体単位が、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドからなる群から選択される1種以上である、請求項1～請求項8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項11] スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体を重合する工程を含み、

前記重合する工程において、直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤と α -メチルスチレンダイマー連鎖移動剤とを併用する、請求項1～請求項10のいずれか一項に記載の樹脂組成物の製造方法。

[請求項12] 前記直鎖状アルキルメルカプタン系連鎖移動剤の添加量の、前記 α -メチルスチレンダイマー連鎖移動剤の添加量に対する割合が、0.08～0.25である、請求項11に記載の樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] 請求項1～請求項10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を用いた射出成形体。

[請求項14] 請求項13に記載の射出成形体を用いた家電機器筐体または食品、

文具、又は化粧品の容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 25/14</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 212/08</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/12</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/04</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/10</i> (2006.01)i FI: C08L25/14; C08F212/08; B65D65/00 A; C08L33/04; C08L33/10; C08F220/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L25/00-25/18; C08L33/00-33/26; C08F212/08; C08F220/12; B65D65/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-31046 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 06 February 2001 (2001-02-06) claims 1-11, paragraphs [0017], [0021], [0028]-[0029], examples 1-7	1-14
A	WO 2016/129675 A1 (DENKA COMPANY LTD) 18 August 2016 (2016-08-18) paragraphs [0002], [0012]	1-14
A	WO 2014/010137 A1 (TOYO STYRENE CO., LTD.) 16 January 2014 (2014-01-16) paragraph [0002]	1-14
A	JP 2017-119776 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 06 July 2017 (2017-07-06) paragraph [0049]	1-14
A	JP 2001-26619 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 30 January 2001 (2001-01-30) entire text	1-14
A	JP 2002-212233 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 31 July 2002 (2002-07-31) entire text	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 June 2023		Date of mailing of the international search report 20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/012563

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-31046 A	06 February 2001	(Family: none)	
WO 2016/129675 A1	18 August 2016	CN 107250255 A KR 10-2017-0117105 A	
WO 2014/010137 A1	16 January 2014	CN 104245823 A KR 10-2015-0035482 A	
JP 2017-119776 A	06 July 2017	(Family: none)	
JP 2001-26619 A	30 January 2001	(Family: none)	
JP 2002-212233 A	31 July 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 25/14(2006.01)i; B65D 65/00(2006.01)i; C08F 212/08(2006.01)i; C08F 220/12(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 33/10(2006.01)i FI: C08L25/14; C08F212/08; B65D65/00 A; C08L33/04; C08L33/10; C08F220/12		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L25/00-25/18; C08L33/00-33/26; C08F212/08; C08F220/12; B65D65/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-31046 A（電気化学工業株式会社）06.02.2001（2001-02-06） 請求項1-11, [0017], [0021], [0028]-[0029], 実施例1-7	1-14
A	WO 2016/129675 A1（デンカ株式会社）18.08.2016（2016-08-18） [0002], [0012]	1-14
A	WO 2014/010137 A1（東洋スチレン株式会社）16.01.2014（2014-01-16） [0002]	1-14
A	JP 2017-119776 A（三菱ケミカル株式会社）06.07.2017（2017-07-06） [0049]	1-14
A	JP 2001-26619 A（電気化学工業株式会社）30.01.2001（2001-01-30） 全文	1-14
A	JP 2002-212233 A（電気化学工業株式会社）31.07.2002（2002-07-31） 全文	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06.06.2023	国際調査報告の発送日 20.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 長岡 真 4J 5277 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/012563

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-31046 A	06.02.2001	(ファミリーなし)	
WO 2016/129675 A1	18.08.2016	CN 107250255 A KR 10-2017-0117105 A	
WO 2014/010137 A1	16.01.2014	CN 104245823 A KR 10-2015-0035482 A	
JP 2017-119776 A	06.07.2017	(ファミリーなし)	
JP 2001-26619 A	30.01.2001	(ファミリーなし)	
JP 2002-212233 A	31.07.2002	(ファミリーなし)	