

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4070865号
(P4070865)

(45) 発行日 平成20年4月2日 (2008.4.2)

(24) 登録日 平成20年1月25日 (2008.1.25)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 297/04 (2006.01) CO8F 297/04

CO8L 25/04 (2006.01) CO8L 25/04

CO8L 53/02 (2006.01) CO8L 53/02

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-56582	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成10年3月9日 (1998.3.9)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開平11-255851		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成11年9月21日 (1999.9.21)	(72) 発明者	星 進
審査請求日	平成17年3月8日 (2005.3.8)		神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
			旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	柳原 博
			神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
			旭化成工業株式会社内
		審査官	守安 智
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 線状ブロック共重合体及び樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル芳香族炭化水素含有量が65重量%～90重量%、共役ジエン含有量が35重量%～10重量%からなり、少なくとも2つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体において、末端重合体ブロックの両方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロック又は末端重合体ブロックの片方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックで、もう片方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックに接続した共役ジエン重合体ブロックであって、末端重合体ブロックの間に共役ジエン重合体ブロックとビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体ブロックを有する線状ブロック共重合体であって、線状ブロック共重合体の分子量が5～12万の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、15～30万の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する、合計少なくとも2つのピーク分子量の異なる成分からなり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が1～6万の範囲に少なくとも1つと12～25万の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有することを特徴とする線状ブロック共重合体。

【請求項2】

該線状ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのブロック率が、60～95重量%であることを特徴とする請求項1記載の線状ブロック共重合体。

【請求項3】

該線状ブロック共重合体のメルトフローインデックス（JISK-6870により測定し、条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg）が、0.1～50g/10minである

ことを特徴とする請求項 1 あるいは 2 記載の線状ブロック共重合体。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか記載の線状ブロック共重合体 100 重量部とスチレン系樹脂 30～400 重量部からなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる線状ブロック共重合体及び該線状ブロック共重合体とスチレン系樹脂からなる樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。従来から透明で耐衝撃性等の機械特性を向上させるため、いくつかのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体及び製造方法、或いはその組成物が提案されている。例えば特開昭 52-58788 号公報には透明性と耐衝撃性を改良する目的で触媒を分割添加した分岐状ブロック共重合物が、特開平 4-277509 号公報には環境応力亀裂性を改良するため、触媒を分割添加した漸変性ブロック共重合体の製造方法が、特開昭 63-145314 号公報には透明性と機械的特性を得るため、S1-B1-B/S-S2 構造のブロック共重合体の製造方法が、特開平 7-97418 号公報には透明性と耐衝撃性及びビニル芳香族炭化水素重合体の補強性を改良するため、ブロック率、重合体ブロックの配置、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのランダム共重合した部分の共役ジエン量比率等の特徴を持たせたブロック共重合体が記載されている。しかしながら、これらのブロック共重合体はスチレン系樹脂との組成物としてシート成形を行い、その後飲料用カップ、冷菓カップ等の成形品とした時の透明性、耐衝撃性及び剛性等のバランスが十分ではなく、これらの文献にはそれらを改良する方法に関して何ら開示されておらず、依然として市場での問題点が指摘されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は透明性、耐衝撃性及び剛性に優れた例えば、飲料カップ等の深絞り成形品の提供を可能とすることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、末端重合体ブロックと末端重合体ブロックの間の重合体ブロック、ブロック共重合体の分子量、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量を制御した線状ブロック共重合体を用いたスチレン系樹脂組成物を用いることによって、透明性と耐衝撃性及び剛性に優れた成形品を得ることができることを見だし完成したものである。

【0005】

即ち、

1. ビニル芳香族炭化水素含有量が 65 重量%～90 重量%、共役ジエン含有量が 35 重量%～10 重量%からなり、少なくとも 2 つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体において、末端重合体ブロックの両方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロック又は末端重合体ブロックの片方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックで、もう片方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックに接続した共役ジエン重合体ブロックであって、末端重合体ブロックの間に共役ジエン重合体ブロックとビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体ブロックを有する線状ブロック共重合体であって、線状ブロック共重合体の分子量が 5～12 万の範囲に少なくとも 1 つのピーク分子量を有し、15～30 万の範囲に少なくとも 1 つのピーク分子量を有する、合計少なくとも 2 つのピーク

10

20

30

40

50

分子量の異なる成分からなり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が1～6万の範囲に少なくとも1つと12～25万の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有することを特徴とする線状ブロック共重合体、及び前記の線状ブロック共重合体100重量部とスチレン系樹脂30～400重量部からなる樹脂組成物である。

2. 該線状ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのブロック率が、60～95重量%であることを特徴とする上記1に記載の線状ブロック共重合体である。

3. 該線状ブロック共重合体のメルトフローインデックス（JISK-6870により測定し、条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg）が、0.1～50g/10minであることを特徴とする上記1あるいは2に記載の線状ブロック共重合体である。

4. 上記1から3のいずれかに記載の線状ブロック共重合体100重量部とスチレン系樹脂30～400重量部からなる樹脂組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

本発明の線状ブロック共重合体は炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得るものである。

本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0007】

本発明のビニル芳香族炭化水素含有量は65重量%～90重量%、好ましくは70～85重量%、共役ジエン含有量は35重量%～10重量%、好ましくは30～15重量%である。ビニル芳香族炭化水素含有量が65重量%未満、共役ジエン含有量が35重量%を超えると剛性が低下し、逆にビニル芳香族炭化水素含有量が90重量%を超え、共役ジエン含有量が10重量%未満では、耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0008】

本発明の線状ブロック共重合体は少なくとも2つのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体であって、末端重合体ブロックの両方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロック又は末端重合体ブロックの片方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックで、もう片方がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックに接続した共役ジエン重合体ブロックで、末端重合体ブロックの間に共役ジエン重合体ブロックとビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体ブロックを有する線状ブロック共重合体である。例えば下記の一般式のもの挙げられる。

【0009】

- 1) S1-B1-B/S-S2 2) S1-B1-B/S-B2-S2
- 3) S1-B/S-B1-S2 4) S1-B/S-B1-B/S-S2
- 5) B1-S1-B2-B/S-S2
- 6) B1-S1-B2-B/S-B3-S2
- 7) B1-S1-B/S-B2-S2
- 8) B1-S1-B/S-B2-B/S-B3-S2

（Sはビニル芳香族炭化水素重合体ブロック、Bは共役ジエン重合体ブロック、B/Sはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体ブロックを表す。）

本発明のブロック共重合体の分子量は、5～12万、好ましくは5～10万の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、その好ましい成分量は30～70重量%、より好まし

10

20

30

40

50

くは35～65重量%のものと、15～30万、好ましくは16～28万にピーク分子量を有し、その好ましい成分量は70～30重量%、より好ましくは65～35重量%の少なくとも2つのピーク分子量成分から構成される。低分子量側のピーク分子量が5万未満、12万を超え、高分子量側のピーク分子量が15万未満、30万を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0010】

本発明の線状ブロック共重合体の分子量は、重合途中に重合活性点未満のアルコール、水等を添加した後、再度モノマーを供給して重合を継続する方法により分子量の異なる成分を設けることができる。ブロック共重合体のピーク分子量は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるGPC曲線から求めることができ、成分量はGPC曲線の面積比から求めることができる。

10

【0011】

本発明の線状ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの好ましいブロック率は60～95重量%、より好ましくは65～90重量%である。ビニル芳香族炭化水素ブロックのブロック率は、ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体ブロックの重量比を変えることによりコントロールすることができる。この共重合体ブロックを得る方法としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する。又は極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。尚、本発明のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのブロック率とは、四酸化オスミウムを触媒としてジ・ターシャリーブチルハイドロパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を、ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量で除した値であり、その値を重量%で表したものである。

20

30

【0012】

本発明の線状ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量は、1～6万と12万～25万の範囲、好ましくは1～5万と15万を超え、25万以下の分子量の範囲に少なくとも2つのピーク分子量を有するものである。ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのピーク分子量が1万未満及び6万を超える範囲及び12万未満、25万を超える範囲に有する場合には耐衝撃性が低下するため好ましくない。本発明の線状ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのピーク分子量は、ブロック率の定量に用いたものと同一成分のものをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で、分子量を特定するものである。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）用の単分散ポリスチレンをGPCにより、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を作成し、常法（例えば「ゲルクロマトグラフィー<基礎編>」講談社発行）に従って算出した。

40

【0013】

本発明の線状ブロック共重合体の好ましいメルトフローインデックス（JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg）は成形加工の点から0.1～50g/10min、好ましくは1～20g/10minである。

本発明で用いるスチレン系樹脂は、透明性からは非ゴム変性スチレン系重合体を用いられるが、この場合、透明性を損なわない範囲でゴム変性ポリスチレン系重合体を用いても良い。非ゴム変性スチレン系重合体は、ポリスチレン、スチレン- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体

50

、スチレンー無水マレイン酸共重合体等が挙げられるが特に好ましいものはポリスチレン及びスチレンーアクリル酸 *n*ーブチル共重合体である。これらは単独で、又は2種以上の混合物として使用できる。

【0014】

本発明の樹脂組成物は、ブロック共重合体100重量部に対してスチレン系樹脂30～400重量部、好ましくは50～300重量部の割合で配合できる。スチレン系樹脂が30重量部未満では、剛性が十分ではなく、400重量部を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、従来公知のあらゆる配合方法によって製造することができる。例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶剤に溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

10

【0015】

本発明の樹脂組成物は必要に応じて任意の添加剤を含むことができる。添加剤の種類はプラスチックの配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ、炭カル、タルク等の無機補強剤、有機繊維、クマロンインデン樹脂等の有機補強剤、有機パーオキシド、無機パーオキシド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の増量剤或はこれらの混合物があげられる。

20

【0016】

本発明の樹脂組成物はそのまま或は着色して通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって成形し、あらゆる用途に使用できる。例えば、射出成形、吹込成形方法等によるOA機器部品、日用品、食品、雑貨、弱電部品等の容器に使用することができる。取り分けシート、フィルム等の押出成形品を真空成形、圧空成形等の方法によって深絞り成形した食品容器類、青果物、菓子類容器等の広範囲な用途に使用することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

【0018】

【実施例1】

30

窒素ガス雰囲気下において、スチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液に *n*ーブチルリチウムを0.09重量部添加し、80℃で20分間重合した後、1,3ーブタジエン13重量部添加し、80℃で25分間重合し、次に1,3ーブタジエン12重量部とスチレン16重量部を含むシクロヘキサンを連続的に30分間添加して80℃で重合した。次にスチレン5重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、80℃で5分間重合した。次にメタノールを *n*ーブチルリチウムに対して0.3倍モル添加して、5分間保持した。次にスチレン39重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、80℃で25分間重合した。その後、重合を完全に停止するため、反応器中にメタノールを *n*ーブチルリチウムに対して0.7倍モル添加し、安定剤としてブロック共重合体100重量部に対して2ー〔1ー(2ーヒドロキシー3,5ージー *t*ーペンチルフェニル)エチル〕ー4,6ージー *t*ーペンチルフェニルアクリレート)を0.3重量部添加した後、溶媒を除去することによってブロック共重合体を回収した。得られたブロック共重合体は、スチレン含有量75重量%のS1ーB1ーB/SーS2構造のバイモダル型の線状ブロック共重合体であった。次にブロック共重合体100重量部に対して汎用ポリスチレン100重量部配合して、厚さ1.2mmのシートを40mmシート押出機で押し出した。このシートを圧空成形機で開口部直径が8cm、底部直径が5cm、高さ11cmのコップを成形し、物性を測定した。剛性はシートの引張弾性率(JIS K-6872に準拠して、シートの押出方向及び押出方向に垂直な方向について測定し、その平均値を示した)を測定することで、透明性はシートの曇価(シート表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。)を測定することで、耐衝撃性は成形コップの開口部を持って、瞬時に握りつぶし、

40

50

その破壊個数で判定した。(6個のコップを用い、MD、TD方向各々3個の破壊試験を行った。○:MD方向、TD方向の何れも破壊しない。×:MD方向、TD方向の何れかに破壊が認められる。)

結果を表1に示した。本発明のブロック共重合体は剛性、透明性及び耐衝撃性に優れることが分かる。

【0019】

【実施例2】

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン4重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.095重量部添加し、80℃で10分間重合した後、スチレン20重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、80℃で25分間重合した。次に1,3-ブタジエン14重量部添加し、80℃で25分間重合し、次に1,3-ブタジエン4重量部とスチレン6重量部を含むシクロヘキサンを連続的に20分間添加して80℃で重合し、スチレン12重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、80℃で15分間重合した。次にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.35倍モル添加して、5分間保持し、スチレン40重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、80℃で25分間重合した。その後、重合を完全に停止するため、反応器中にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.65倍モル添加し、安定剤としてブロック共重合体100重量部に対して2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート(0.3重量部添加した後、溶媒を除去することによってブロック共重合体を回収した。得られたブロック共重合体は、スチレン含有量78重量%のB1-S1-B2-B/S-S2構造のバイモダル型の線状ブロック共重合体であった。次にブロック共重合体100重量部に対して汎用ポリスチレン80重量部配合した以外は、実施例1と同様な方法で成形、物性測定を行い、結果を表1に示した。

【0020】

【実施例3～5、比較例1～3】

表1に示した構造のブロック共重合体のスチレン含有量をブタジエンとスチレンの重量比で、ブロック共重合体の分子量を開始剤の量とメタノールの添加位置と添加量で、ブロック率をB/S部の量比で、スチレンブロック分子量をSの量比とメタノールの添加位置と添加量で調整したブロック共重合体を重合し、表1の配合組成に従い、実施例1と同様な方法で成形、物性測定を行い、結果を表1に示した。

【0021】

【表1】

構造の特徴	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	S1-B1-B/S-S2	B1-S1-B2-B/S-S2	S1-B1-B/S-B2-S2	S1-B1-B/S-S2	S1-B/S-B1-B/S-S2	S1-B1-B/S-S2	S1-B1-B/S-S2	S1-B1-B/S-S2
ブロック共重合体の構造								
スチレン含有量 (重量%)	75	78	68	83	76	60	92	75
ブロック共重合体分子重量 a 成分: ビーク分子重量 (万) 成分量 (重量%)	8.0 50	9.0 55	6.0 34	10.0 60	7.4 45	7.7 50	9.2 55	14.0 100
b 成分: ビーク分子重量 (万) 成分量 (重量%)	20.0 50	24.0 45	28.8 66	18.1 40	21.2 55	18.7 50	25.3 45	— —
ブロック率 (重量%)	87	92	80	72	85	90	80	90
スチレンブロック分子重量 ①ビーク分子重量 (万) ②ビーク分子重量 (万)	4.0 15.0	2.3 17.6	2.0 18.2	4.4 13.6	3.7 16.3	3.1 14.6	4.5 17.8	4.0 8.3
ブロック共重合体 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
汎用ポリスチレン (重量部)	100	80	200	50	100	120	50	100
引張弾性率 (Kg/cm ²)	13000	12800	13800	13100	12800	9700	17600	13300
曇価 (%)	1.6	1.3	3.1	1.2	1.7	6.4	1.1	1.8
破壊個数	○	○	○	○	○	○	×	×
配合								
物性								

【0022】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明の線状ブロック共重合体は、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸 n-ブチル共重合体等のスチレン系樹脂の補強材として、耐衝撃性及び剛性のバランスに優れ、また実用上十分な透明性も得ることができる。そのため、これから得られる樹脂組成物は、冷菓カップ、飲料用カップ等の深絞り成形品、内容物が鮮やかに見える食品用のケース、包装材料、ブリスター等の用途に好適である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-145314 (JP, A)
特開平07-097418 (JP, A)
特開平09-286834 (JP, A)
特開平09-324084 (JP, A)
特開平07-216187 (JP, A)
特開平05-025360 (JP, A)
特開平07-216186 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 293/00-297/08
C08L 1/00-101/16