(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3669780号
(P3669780)
(45)発行日　平成17年7月13日(2005.7.13)　(24)登録日　平成17年4月22日(2005.4.22)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08J 9/04　C08J 9/04 101
// C08F 4/36　C08J 9/04 CET
C08L 25:08　C08F 4/36
C08L 25:08

請求項の数 4　(全 9 頁)

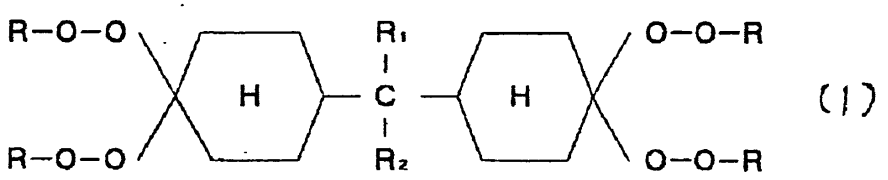
(21)出願番号　特願平8-205627
(22)出願日　平成8年8月5日(1996.8.5)
(65)公開番号　特開平10-45937
(43)公開日　平成10年2月17日(1998.2.17)
審査請求日　平成15年7月28日(2003.7.28)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(74)代理人　100068238
弁理士　清水　猛
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(72)発明者　鈴木　孝広
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体を用いた発泡体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）一般式（１）で示される有機過酸化物を重合開始剤として重合したスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体（但し、該共重合体の（メタ）アクリル酸単位が５．０～３０．０重量％であり、且つその重量平均分子量が１６万～３５万である。）９９．９～９１．０重量％、（Ｂ）ブタジエン比率が５０～９９重量％であるスチレン－ブタジエン系熱可塑性エラストマー０．１～９．０重量％よりなる樹脂組成物より成形されたことを特徴とする発泡体。
【化１】

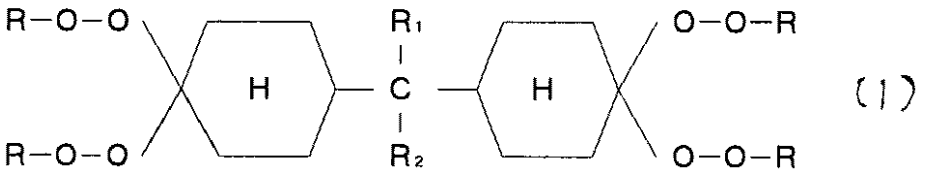


(1)

（式中、Ｒは３級アルキル基または３級アラルキル基、R_1，R_2 は炭素数１～２のアルキル基である。）
【請求項２】
（Ａ）スチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体９９．５～９３．０重量％（Ｂ）スチレ

ンーブタジエン系熱可塑性エラストマー０．５～７．０重量％よりなる樹脂組成物より成形されたことを特徴とする請求項１記載の発泡体。
【請求項３】
（Ａ）スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体９９．０～９５．０重量％（Ｂ）スチレンーブタジエン系熱可塑性エラストマー１．０～５．０重量％よりなる樹脂組成物より成形されたことを特徴とする請求項１記載の発泡体。
【請求項４】
（Ａ）スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体９９．０～９７．０重量％（Ｂ）スチレンーブタジエン系熱可塑性エラストマー１．０～３．０重量％よりなる樹脂組成物より成形されたことを特徴とする請求項１記載の発泡体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体組成物よりなる発泡体に関する。本発明の発泡体は、耐折強度耐熱性に優れるので、その発泡シートは、食品容器等に広く用いられる。
【０００２】
【従来の技術】
スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体は耐熱変形性、保温性に優れかつ軽量である性質を生かし、発泡シートに広く用いられており、特に食品容器等の耐熱向上を目的とし広く利用されている。
従来、耐熱性に優れる発泡シート用の樹脂材料としてフィラー補強したポリプロピレンが知られている。しかし、このフィラー入りのポリプロピレンは保温効果が低く、フィラー入りの為造粒操作を繰り返すとフィラーが壊れ耐熱物性が低下するなどリサイクルによる物性の保持が難しい等の欠点を有している。
【０００３】
一方、透明性、加工性に優れ、安価に入手しうる発泡シート用の樹脂としてポリスチレンが知られている。しかし、ポリスチレンは耐熱性に限界があり、電子レンジ等による加熱下では成形品の変形が大きくなり、従って成形品の肉圧を厚くする必要がある。
このため、ポリスチレンの特性を失わず、耐熱性を改良したものとして、スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体が開発された。その製造方法として、例えば連続プロセスによる方法（特開昭５６ー１６１４０９号公報）、懸濁重合による方法（特開昭４９ー８５１８４号公報）など種々の方法が提案されている。また、スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体よりなる発泡シートより成形される食品容器（特開昭６２ー９４５３９号公報）について開示されている。
【０００４】
しかし、スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体はそれ自体の剛性が高いため、発泡シートの押出に際して柔軟性を付与し取り扱いを容易にする目的でゴム質含有スチレン系樹脂を添加する方法（特開平２ー５８５４８号公報）や熱可塑性エラストマーを添加する方法（特開平３ー１０９４４１号公報）、更に生産性の良い方法としてブタジエン比率の高い特定の熱可塑性エラストマーを添加する方法（特開平８ー４１２３３号公報）が提案されている。
【０００５】
しかしながら、従来の方法では耐折強度に関して大きな効果を得る為に熱可塑性エラストマーの添加量がある程度以上必要となる。言い換えれば、熱可塑性エラストマーの添加量と耐折強度のバランスが十分高いとは言いにくい。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、熱可塑性エラストマーの添加量と耐折強度のバランスを大幅に改良したスチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体組成物を使用した発泡体とその製造法を提供す

ることにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明者らはかかる現状を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、特定の重合開始剤により重合されたスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体と特定のブタジエン比率のスチレン－ブタジエン系熱可塑性エラストマーを用いることにより、発泡体の耐折強度とエラストマーの添加量のバランスが大幅に改良されることを見出し、本発明を完成させるに至った。
【０００８】
即ち、本発明は、（Ａ）一般式（１）で示される有機過酸化物を重合開始剤として重合したスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体（但し、該共重合体の（メタ）アクリル酸単位が５．０～３０．０重量％であり、且つその重量平均分子量が１６万～３５万である。）９９．９～９１．０重量％、（Ｂ）ブタジエン比率が５０～９９重量％であるスチレン－ブタジエン系熱可塑性エラストマー０．１～９．０重量％よりなる樹脂組成物より成形されたことを特徴とする発泡体。
【０００９】
【化２】



(1)

【００１０】
（式中、Ｒは３級アルキル基また３級アラルキル基、R_1 、R_2 は炭素数１～２のアルキル基である。）
本発明におけるスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体は、一般式（１）で示される特定の４官能の有機過酸化物群を重合開始剤として重合したスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体である。
【００１１】
一般式（１）で示される有機過酸化物の具体例としては、２，２－ビス（４，４－ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４，４－ジターシャリーアミルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、　　２，２－ビス（４，４－ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル）ブタン、２，２－ビス（４，４－ジクミルパーオキシシクロヘキシル）プロパンなどを挙げることができる。
【００１２】
このスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体の重合に際し、一般式（１）で示される有機過酸化物の添加量は、重合添加量がモノマー１００重量部に対し０．００５～０．５重量部の範囲であることが好ましい。添加量が０．００５重量部未満の場合は目的の効果を得られない。又、０．５重量部を越えると重合時に大量の反応熱が発生し、重合の制御が困難となる場合がある。もしくは、重合体を得るのに低温でかつ長時間の重合時間が必要となるか、または、大量の溶媒が必要となるため生産性が低下する場合がある。
【００１３】
一般式（１）で示されるスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体中の有機過酸化物は、スチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体を熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて当該有機過酸化物に特有のピークを調べることで確認できる。
このスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体を重合する際に、一般式（１）で示される有機過酸化物はスチレン単量体と（メタ）アクリル酸単量体の共重合の工程にて重合系（重合原料溶液または重合途中の溶液）に添加される。これらの有機過酸化物は重合原料溶液に加えられても、重合途中の溶液に必要に応じて複数回に分割して添加しても良い。

【００１４】
尚、本発明においては、上記の有機過酸化物に加えて他の周知の有機過酸化物を併用使用することも可能である。好ましくは、上記の有機過酸化物の添加量の２倍モルを超えない範囲で併用することである。
これらの併用可能な周知の有機過酸化物としては、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン等のジアルキルパーオキサイド類、ベンゾイルパーオキサイド、ｍ－トルオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、ジミリスチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシエステル類、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、ｐ－メンタハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類が挙げられる。
【００１５】
本発明における重合方法は、通常の塊状重合、溶液重合、懸濁重合等が用いられる。
また、本発明においては分子量調整のために、溶媒または連鎖移動剤を使用することも可能である。溶媒としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等が、連鎖移動剤としては、αメチルスチレンダイマーやメチルメルカプタン、ｎ－ヘキシルメルカプタン、２－メルカプトエタノール、β－メルカプトプロピオン酸等のチオール基を持つ有機化合物が使用できる。溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、０重量％～３０重量％の範囲の使用が好ましい。
【００１６】
反応温度は、８０～１６０℃、より好ましくは９０～１５０℃の範囲である。反応温度が８０℃より低いと生産性が低下し、工業的に不適当である。１６０℃を越えると低分子量重合体が多量に生成して好ましくない。目標分子量が重合温度のみで調整できない場合は、開始剤量、溶媒量等で制御すればよい。
反応時間は一般に０．５～２０時間、より好ましくは２～１０時間である。反応時間が０．５時間より短いと反応が充分に進行しない。２０時間より長い場合は生産性が低く、工業的に不適当である。
【００１７】
スチレン系単量体および（メタ）アクリル酸単量体の共重合転化率については、工業的な見地から、４０％以上であることが望ましい。
このようにして得られた重合溶液は、未反応単量体や溶媒を除去することにより、目的とするスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体を分離することができる。懸濁重合の場合はそのまま次の工程に供される。また、スチレン系単量体に慣用されている添加剤、例えば酸化防止剤、滑剤、可塑剤、着色剤等を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもかまわない。
【００１８】
本発明のスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体の平均分子量は、ポリスチレン慣算重量平均分子量（Ｍｗ）で１６万～３０万が好ましい。Ｍｗが３５万を越えると、溶融体の粘度が高くなり、成形、加工性等が低下し、生産性が悪化する場合がある。また１６万未満の場合は、成形体の耐折強度が低下する場合があり、多量のスチレン－ブタジエン系熱可塑性エラストマーの添加が必要となる場合がある。
【００１９】
また、本発明により得られる共重合体中の（メタ）アクリル酸単位は１～３０重量％、より好ましくは５～１５重量％である。共重合体中の（メタ）アクリル酸単位が３０重量％を越える場合は、溶融体の粘度が高くなり、成形、加工性等が低下し、生産性が悪化することに加えて、重合時にゲル状の組成物が大量に生成する場合がある。また１重量％未満の場合は共重合体の耐熱性向上効果が不十分である。
【００２０】
本発明に使用されるスチレン－（メタ）アクリル酸系共重合体に目的を損なわない範囲に

おいてスチレン、（メタ）アクリル酸と共重合可能な第三モノマーを共重合してもかまわない。スチレン、（メタ）アクリル酸と共重合可能なモノマーとしては例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル等の（メタ）アクリル酸エステル類、αーメチルスチレン、ｏ－、ｍ－、ｐ－メチルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン等のスチレン以外の芳香族ビニル類、マレイン酸、フマル酸等の不飽和脂肪酸類、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和脂肪酸無水物類等が挙げられる。

【００２１】

これらのモノマー類は１種類または２種類以上併用してもかまわない。

また、本発明に使用されるスチレンーブタジエン系熱可塑性エラストマーはブタジエン比率が５０～９９重量％のブロック共重合体である。

スチレンーブタジエン系熱可塑性エラストマーとしては、ポリスチレン（Ｓ）、ポリブタジエン（Ｂ）あるいはスチレンーブタジエンランダム共重合体（Ｓ／Ｂ）のブロックより構成されるブロック共重合体であり、ＳＢＳ系、ＢＳＢＳ系、Ｓ・Ｓ／Ｂ・Ｓ系ブロック共重合体が挙げられる。

【００２２】

ブタジエン比率が５０％未満のものでは、耐折強度を向上する為に必要な添加部数を増やす必要があり、目的の耐熱性が損なわれてしまい好ましくない。

本発明におけるスチレンーブタジエン系熱可塑性エラストマーのスチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体に添加される量は０．１～９．０重量％であることが好ましく、より好ましくは０．５～７．０重量％、更に好ましくは１．０～５．０重量％、更には１．０重量％～３．０重量％である。

【００２３】

耐折強度はスチレンーブタジエン系熱可塑性エラストマーの添加量が増えるとその効果が向上していくが、耐熱性は低下する。スチレンーブタジエン系熱可塑性エラストマーの添加量が９．０重量％を越えると耐熱性の低下が大きく好ましくない。

本発明のスチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体組成物の発泡体の製造に際して成分（Ａ）と成分（Ｂ）の他に成分（Ａ）とは異なるスチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体を、目的を損なわない範囲で添加してもかまわない。

【００２４】

本発明のスチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体組成物による発泡体の製造方法は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）を直接混合して押出発泡する方法、成分（Ｂ）を成分（Ａ）に混練してなるマスターバッチペレットを製造し、このマスターバッチペレットを成分（Ａ）と混合して押出発泡する方法、成分（Ｂ）を練りこんだスチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体のマスターバッチペレットを成分（Ａ）に混合して押出発泡する方法などがある。

【００２５】

また、ポリスチレン発泡体と同様、フィルムをラミネートしても良い。

使用するフィルムの種類として、一般のポリスチレンに使用されるもので差し支えない。

【００２６】

【発明の実施の形態】

スチレンー（メタ）アクリル酸系共重合体の重量平均分子量Ｍｗ、数平均分子量Ｍｎはゲルパーミエイションクロマトグラフィーにより測定した。

測定条件を下記に示す。

測定機本体：東ソー製　ＨＣＬ８０２０、分別カラム：東ソー製　ＴＳＫ－ｇｅｌ－ＧＭＨ－ＸＬ、測定溶媒：テトラハイドロフラン、試料濃度：試料２０ｍｇを２０ｍｌの該溶媒に溶解、測定温度：３８℃、流速：１ｍｌ／ｍｉｎ、液体クロマトグラフ用サンプル前処理フィルター：ＧＬサイエンス社製　非水性　未滅菌　１３Ｎ　０．４５μｍ、ポリスチレン換算Ｍｗで算出した。

【００２７】

共重合体中の（メタ）アクリル酸（ＭＡＡ、ＡＡ）単位の含有量は、共重合体試料０．５

ｇを評量し、２５ｍｌのジメチルホルムアミドに溶解し、溶液を０．１規定の水酸化ナトリウム水溶液でフェノールフタレインを指示薬として一定の速度で連続的に滴下し、溶液の色が淡赤色に変化した時点を終点とする。水酸化ナトリウム水溶液の使用量より（メタ）アクリル酸のカルボキシル基のモル数量が計算され、得られた数値に（メタ）アクリル酸単量体の分子量を乗することより（メタ）アクリル酸単位の重量が算出される。

【００２８】

メルトフローレート（ＭＦＲ）は、ＩＳＯ－１１３３に準じて測定した。

ビカット軟化点は、ＡＳＴＭ－Ｄ１５２５に準じて測定した。

比重は、３００mm角に切り出した発泡体の重量、その発泡体の４隅の厚みより、その平均を発泡体の厚みとして体積を算出し、下式により算出した。

発泡体の比重＝３００mm角発泡体の重量／３００mm角発泡体の体積

耐折強度は、発泡体を手で表側方向と裏側方向に繰り返し折り曲げて何回で発泡体が割れるかを測定した。

【００２９】

耐熱性は、発泡体を一度溶融プレスして得られたフィルムを裁断して得たペレットのビカット軟化点の値で示す。実施例、比較例に用いたスチレンーメタアクリル酸共重合体の製法を示す。

（Ｓ－１）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

スチレン７９．２重量%、メタアクリル酸５．９重量%、エチルベンゼン１３．１重量%、２ーエチルヘキサノール１．８重量%の混合液１００重量部に対し、２，２ービス（４，４ージターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン０．０１４重量部を添加した重合液を、９０リットルの完全混合型反応器を有する重合装置に１５リットル／ｈｒで連続的に仕込む。完全混合型反応器の温度を１３４℃に調整する。重合反応器より連続して排出される重合体溶液を１２ｔｏｒｒに減圧され２２０℃に加熱された脱揮層に導入し揮発後ペレタイズする。

【００３０】

（Ｓ－２）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

完全混合型反応器の温度を１２０℃にした以外はＳ－１と同様にした。

（Ｓ－３）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

完全混合型反応器の温度を１４５℃にした以外はＳ－１と同様にした。

（Ｓ－４）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

スチレン７０．０重量%、メタアクリル酸１５．０重量%、エチルベンゼン１３．２重量%、２ーエチルヘキサノール１．８重量%の混合液１００重量部に対し、２，２ービス（４，４ージターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン０．０１４重量部を添加した以外はＳ－１と同様にした。

【００３１】

（Ｓ－５）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

重合開始剤を、１，１ービス（ｔーブチルパーオキシ）３，３，５ートリメチルシクロヘキサンに変更する以外はＳ－１と同様にした。

（Ｓ－６）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

スチレン８０．０重量%、メタアクリル酸５．１重量%、エチルベンゼン１３．１重量%、２ーエチルヘキサノール１．８重量%の混合液１００重量部に対し、２，２ービス（４，４ージターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン０．０１４重量部を添加した以外はＳ－１と同様にした。

【００３２】

（Ｓ－７）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

重合開始剤を、１，１ービス（ｔーブチルパーオキシ）３，３，５ートリメチルシクロヘキサンに変更する以外はＳ－４と同様にした。

（Ｓ－８）「スチレンーメタアクリル酸共重合体の製造」

スチレン６０．０重量%、メタアクリル酸２５重量%、エチルベンゼン１３．２重量%

、２－エチルヘキサノール１．８重量％の混合液１００重量部に対し、２，２－ビス（４，４－ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン０．０１４重量部を添加した重合液を使用し、メタアクリル酸の含有率が３３重量％前後の共重合体の製造を試みたが、多量のゲルが発生した為、製造を中断した。

【００３３】

【実施例１～１０、比較例１～７】

直径３００ｍｍのサーキュラーダイを備えた押出発泡機を用いて、上記のスチレン－（メタ）アクリル酸共重合体及びスチレン－ブタジエン共重合体を混合し、「表１」に記載した割合で混合し、発泡核剤として、ミストロンベーパー（日本ミストロン社製）を樹脂に対して１重量部、発泡剤として、液化ブタンを樹脂に対して４重量部添加して発泡体を製造した。樹脂溶融ゾーンの温度は２００～２３０℃、ロータリークーラー温度は１３０～１７０℃、Ｔダイ温度を１６０℃に調整する。押出発泡された発泡体を冷却マンドリルで冷却し、円周上の２点でカッターにより切断後、幅１０００ｍｍ、厚み１．８ｍｍ、発泡倍率８．０～８．５倍の発泡体を得た。評価結果を表３に示す。

【００３４】

【表１】

	S－1	S－2	S－3	S－4	S－5	S－6	S－7
MAA%	8.0	7.8	18.8	8.2	8.0	6.8	6.8
Mw（万）	21.0	32.2	20.6	15.6	20.5	21.1	20.7
MFR	1.2	0.4	0.2	3.4	1.4	1.2	1.4
ビカット軟化点(℃	125	126	141	125	125	125	125

【００３５】

【表２】

エラストマー	B－1	注）B－2	B－3	B－4	B－5
S／B重量比	４２／５８	４０／６０	３０／７０	１９／８１	７７／２３
ブロック	SBS	注）	SBS	SBS	SBS

注）Ｂ－２はタフプレン１２５（Ｓ・Ｓ／Ｂ・Ｓ）（旭化成工業株会社製、商標）

【００３６】

【表３】

表3

	SMAA共重合体	成分量(%)	SB共重合体	成分量(%)	ビカット軟化点		発泡倍率
実施例1	S－1	98	B－1	2	125	98	8.6
実施例2	S－1	96	B－1	4	124	NB	8.6
実施例3	S－1	94	B－1	6	123	NB	8.7
実施例4	S－1	92	B－1	8	121	NB	8.8
実施例5	S－2	98	B－1	2	124	92	8.3
実施例6	S－2	96	B－1	4	124	NB	8・3
実施例7	S－3	96	B－1	4	139	NB	8.3
比較例1	S－4	96	B－1	4	124	40	8.8
比較例2	S－5	96	B－1	4	124	8	8.6
比較例3	S－5	94	B－1	6	122	37	8.6
比較例4	S－5	92	B－1	8	121	68	8.8
実施例8	S－1	98	B－2	2	124	NB	8.6
実施例9	S－1	98	B－3	2	124	NB	8.6
実施例10	S－1	98	B－4	2	124	NB	8.6
比較例5	S－1	98	B－5	2	124	3	8.7
比較例6	S－1	90	B－5	10	118	33	8.9
比較例7	S－5	98	B－1	2	124	30	8.6

注）耐折強度で、NBは、100回の繰り返し折り曲げで、割れないこと。

【0037】

【発明の効果】

本発明のスチレンーメタクリル酸系共重合体組成物を用いた発泡体は耐折強度が従来の組成物に比べて大幅に改良されており、少ないスチレンーブタジエン共重合体の添加量でも十分な耐折強度を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　七澤　淳
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　内田　靖恵

(56)参考文献　特開平０８－０４１２３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７９６１２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08J 9/04
C08L 25/00,53/02