

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5228297号
(P5228297)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月29日(2013.3.29)

(51) Int.Cl.		F I		
CO8L 25/04	(2006.01)	CO8L 25/04	Z A B	
CO8L 51/04	(2006.01)	CO8L 51/04	Z B P	
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04		
CO8F 279/02	(2006.01)	CO8F 279/02		
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J 5/00	C E T	

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2006-209348 (P2006-209348)
 (22) 出願日 平成18年8月1日(2006.8.1)
 (65) 公開番号 特開2007-63540 (P2007-63540A)
 (43) 公開日 平成19年3月15日(2007.3.15)
 審査請求日 平成21年7月7日(2009.7.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-226072 (P2005-226072)
 (32) 優先日 平成17年8月4日(2005.8.4)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 玉井 晃義
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 熊澤 貞紀
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 小林 定之
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) スチレン系樹脂、(B) グラフト重合体および(C) ポリ乳酸の合計量に対して、(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位0~99重量%、(b) 芳香族ビニル系単位1~100重量%、(c) シアン化ビニル系単位0~50重量%、および(d) これらと共重合可能な他のビニル系単位0~99重量%が共重合された(A) スチレン系樹脂25~75重量%、(r) ジエン系ゴム質重合体10~80重量%に、(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位20~90重量%、(b) 芳香族ビニル系単位0~70重量%、(c) シアン化ビニル系単位0~50重量%、および(d) これらと共重合可能な他のビニル系単位0~70重量%がグラフト重合された(B) グラフト重合体(ただし、(a)、(b)、(c) および(d) の合計を100重量%として(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位が70重量%以上である)5~50重量%および(C) ポリ乳酸10~65重量%を配合してなるスチレン系樹脂組成物であって、スチレン系樹脂組成物の断面の電子顕微鏡写真において、前記(B) グラフト重合体が(C) ポリ乳酸中に存在する面積割合が、10~90%の範囲であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】

前記(A) スチレン系樹脂25~50重量%、前記(B) グラフト重合体10~50重量%、および(C) ポリ乳酸20~55重量%であることを特徴とする請求項1に記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】

(A) スチレン系樹脂が、(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位 0 ~ 70 重量%、(b) 芳香族ビニル系単位 25 ~ 100 重量%、(c) シアン化ビニル系単位 0 ~ 30 重量%、および (d) これらと共重合可能な他のビニル系単位 0 ~ 40 重量% が共重合されたスチレン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 4】

(A) スチレン系樹脂が、(a) メチルメタクリレート 0 ~ 70 重量%、(b) スチレン 25 ~ 100 重量%、(c) アクリルニトリル 0 ~ 30 重量%、および (d) N-フェニルマレイミド 0 ~ 40 重量% が共重合されたスチレン系樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載のスチレン系樹脂組成物。

10

【請求項 5】

(B) グラフト重合体が、(r) ジエン系ゴム質重合体 10 ~ 80 重量% に、(a) メチルメタクリレート 20 ~ 90 重量%、(b) スチレン 0 ~ 70 重量%、および (c) アクリルニトリル 0 ~ 50 重量% が共重合されたグラフト重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のスチレン系樹脂組成物を成形してなる成形品。

【請求項 7】

A S T M D 6 4 8 に準じて測定した熱変形温度 (1 . 8 2 M P a) が 6 0 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の成形品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スチレン系樹脂の優れた耐衝撃性、耐熱性および成形加工性を低下させることなく、製造時の CO₂ 排出量を大幅に低減可能な環境低負荷のスチレン系樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

スチレン系樹脂は優れた機械的性質、成形加工性、外観によって、電気・電子部品、自動車、雑貨、各種用途など広範な分野で使用されている。しかしながらスチレン系樹脂は石油資源を原料としており、製造時の大気への CO₂ 排出や廃棄時の環境負荷が近年問題視されており、非石油資源を含有する材料が環境低負荷材料として求められている。

30

【0003】

そこで最近、地球環境保全の見地から、土中、水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解される生分解性ポリマーが注目され、様々な生分解性ポリマーが開発されている。中でも、ポリ乳酸は比較的成本が安く、融点もおよそ 170 と高く、熔融成形可能な生分解性ポリマーとして期待されている。また、最近ではモノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法により安価に製造されるようになり、より一層低コストでポリ乳酸を生産できるようになってきたため、生分解性ポリマーとしてだけでなく、汎用ポリマーとしての利用も検討されるようになってきた。しかし、その一方で、耐衝撃性や柔軟性が低いなどの物性的な欠点を有しており、その改良が望まれている。

40

【0004】

そこで環境低負荷材料として、ポリ乳酸とポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂とを混合する方法 (特許文献 1) が開示されている。本法で混合した場合、環境低負荷材料とはなるものの、いずれも汎用樹脂として用いるには、機械特性の改良が必要であった。本文献には、衝撃改良剤としてゴム成分があげられているものの、好ましい態様や実施例については例示されておらず、また本発明のスチレン系樹脂添加で耐熱性を向上させ、さらにグラフト重合体添加で耐衝撃性を向上させることについては、開示されていない。

【0005】

50

さらに、ポリ乳酸とポリ乳酸のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する非晶性樹脂とを含む生分解性樹脂組成物（特許文献2）が開示されているが、生分解性を付与するために、ポリ乳酸を樹脂組成物全重量に対して50重量%以上含有するポリ乳酸樹脂組成物であり、本発明のスチレン系樹脂にポリ乳酸樹脂を配合した汎用樹脂組成物とは、設計思想が異なる。

【0006】

また脂肪族ポリエステルと多層構造重合体とを含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物（特許文献3）、およびポリ乳酸系重合体とゴム質重合体にビニル系単量体をグラフト重合して得られるグラフト共重合体からなる樹脂組成物（特許文献4）が開示されているが、これらの樹脂組成物には、スチレン系樹脂が含まれておらず、得られる樹脂組成物は、耐熱性の点で課題があり、汎用ポリマーとして用いる場合さらなる改良が必要であった。

【特許文献1】特表平6-504799号公報（第53頁）

【特許文献2】特開2005-60637号公報（第2頁）

【特許文献3】特開2003-286396号公報（第2頁）

【特許文献4】特開2004-285258号公報（第2頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果、達成されたものであり、その目的とするところは、スチレン系樹脂の優れた耐衝撃性、耐熱性および成形加工性を損なうことなく、製造時のCO₂排出量を大幅に低減可能な環境低負荷スチレン系樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、スチレン系樹脂、グラフト重合体、ポリ乳酸を特定の割合で含む樹脂組成物とすることで上記課題を解決できることがわかった。

【0009】

すなわち本発明は、

(1) (A) スチレン系樹脂、(B) グラフト重合体および(C) ポリ乳酸の合計量に対して、(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位0~99重量%、(b) 芳香族ビニル系単位1~100重量%、(c) シアン化ビニル系単位0~50重量%、および(d) これらと共重合可能な他のビニル系単位0~99重量%が共重合された(A) スチレン系樹脂25~75重量%、(r) ジエン系ゴム質重合体10~80重量%に、(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位20~90重量%、(b) 芳香族ビニル系単位0~70重量%、(c) シアン化ビニル系単位0~50重量%、および(d) これらと共重合可能な他のビニル系単位0~70重量%がグラフト重合された(B) グラフト重合体（ただし、(a)、(b)、(c) および(d) の合計を100重量%として(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位が70重量%以上である）5~50重量%および(C) ポリ乳酸10~65重量%を配合してなるスチレン系樹脂組成物であって、スチレン系樹脂組成物の断面の電子顕微鏡写真において、前記(B) グラフト重合体が(C) ポリ乳酸中に存在する面積割合が、10~90%の範囲であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物、

(2) 前記(A) スチレン系樹脂25~50重量%、前記(B) グラフト重合体10~50重量%、および(C) ポリ乳酸20~55重量%であることを特徴とする(1)に記載のスチレン系樹脂組成物、

(3) (A) スチレン系樹脂が、(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位0~70重量%、(b) 芳香族ビニル系単位25~100重量%、(c) シアン化ビニル系単位0~30重量%、および(d) これらと共重合可能な他のビニル系単位0~40重量%が共重合されたスチレン系樹脂であることを特徴とする(1)~(2)のいずれかに記載の

10

20

30

40

50

スチレン系樹脂組成物、

(4) (A) スチレン系樹脂が、(a) メチルメタクリレート 0 ~ 70 重量%、(b) スチレン 25 ~ 100 重量%、(c) アクリルニトリル 0 ~ 30 重量%、および (d) N - フェニルマレイミド 0 ~ 40 重量% が共重合されたスチレン系樹脂であることを特徴とする (3) に記載のスチレン系樹脂組成物、

(5) (B) グラフト重合体が、(r) ジエン系ゴム質重合体 10 ~ 80 重量% に、(a) メチルメタクリレート 20 ~ 90 重量%、(b) スチレン 0 ~ 70 重量%、および (c) アクリルニトリル 0 ~ 50 重量% が共重合されたグラフト重合体であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載のスチレン系樹脂組成物、

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載のスチレン系樹脂組成物を成形してなる成形品、
(7) ASTM D 648 に準じて測定した熱変形温度 (1.82 MPa) が 60 以上であることを特徴とする (6) に記載の成形品、

である。

【発明の効果】

【0010】

本発明のスチレン系樹脂組成物およびその成形品において、(A) スチレン系樹脂、(B) グラフト重合体、および (C) ポリ乳酸 を配合してなる樹脂組成物であって、(A) スチレン系樹脂、(B) グラフト重合体、および (C) ポリ乳酸 の合計量に対して、(A) スチレン系樹脂が 25 ~ 75 重量% とすることにより優れた耐衝撃性、耐熱性、および成形加工性を有する環境低負荷のスチレン系樹脂組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明の樹脂組成物について具体的に説明する。

【0012】

本発明で用いる (A) スチレン系樹脂とは、スチレンをはじめ、o - メチルスチレン、o - メチルスチレン、p - メチルスチレン、o - エチルスチレン、p - エチルスチレンおよび p - t - ブチルスチレンなどの (b) 芳香族ビニル系単量体およびこれと共重合可能な単量体を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、沈殿重合または乳化重合に供することにより得られる。

【0013】

本発明における (A) スチレン系樹脂としては、(r) ゴム質重合体に (b) 芳香族ビニル系単位などをグラフト重合したものは含まない。(r) ゴム質重合体に (b) 芳香族ビニル系単位などをグラフト重合したものは、後述する (B) グラフト重合体に含める。

【0014】

具体的には (b) 芳香族ビニル系単位 1 ~ 100 重量% に対して、(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位 0 ~ 99 重量%、(c) シアン化ビニル系単位 0 ~ 50 重量%、および (d) これらと共重合可能な他のビニル系単位 0 ~ 99 重量% を共重合して得られるビニル系共重合体である。

【0015】

本発明における (A) スチレン系樹脂に用いる (a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体には特に制限はないが、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび / またはメタクリル酸エステルが好適である。

【0016】

(a) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体の具体例としては、(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 n - プロピル、(メタ) アクリル酸 n - ブチル、(メタ) アクリル酸 t - ブチル、(メタ) アクリル酸 n - ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸クロロメチル、(メタ) アクリル酸 2 - クロロエチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタヒドロキシヘキシルおよび (メタ) アクリル酸 2, 3, 4, 5 - テトラヒドロキシペンチルなどが挙

10

20

30

40

50

げられるが、なかでもメタクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

【0017】

本発明における(A)スチレン系樹脂に用いる(c)シアン化ビニル系単量体には特に制限はなく、具体例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられるが、なかでもアクリロニトリルが好ましく用いられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0018】

本発明における(A)スチレン系樹脂に用いる(d)これらと共重合可能な他のビニル系単量体としては、(a)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、(b)芳香族ビニル系単量体、(c)シアン化ビニル系単量体と共重合可能であれば特に制限はなく、具体例としてN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、無水マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸などのカルボキシル基または無水カルボキシル基を有するビニル系単量体、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、4,4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどのヒドロキシル基を有するビニル系単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテルおよびp-グリシジルスチレンなどのエポキシ基を有するビニル系単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、プトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレンなどのアミノ基およびその誘導体を有するビニル系単量体、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチリル-オキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体などが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0019】

(A)スチレン系樹脂の特性には制限はないが、メチルエチルケトン溶媒を用いて、30で測定した極限粘度[]が、0.20~2.00dl/g、特に0.25~1.50dl/gの範囲のものが、すぐれた耐衝撃性および成形加工性を有する樹脂組成物が得られることから好ましい。

【0020】

本発明で用いる(B)グラフト重合体とは、(r)ジエン系ゴム質重合体の存在下に、ビニル系単量体およびこれと共重合可能な単量体を加えた単量体混合物を、公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、沈殿重合または乳化重合に供することにより得られる。

【0021】

そして(B)グラフト重合体とは、ビニル系単量体を含有する共重合体が(r)ジエン系ゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、ビニル系単量体を含有する共重合体が(r)ジエン系ゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものとを含むものである。

【0022】

10

20

30

40

50

具体的には、(r)ジエン系ゴム質重合体10~80重量%の存在下に、(a)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体20~90重量%、(b)芳香族ビニル系単位0~70重量%、(c)シアン化ビニル系単位0~50重量%、および(d)これらと共重合可能な他のビニル系単位0~70重量%を共重合して得られるビニル系グラフト共重合体が好適である。

【0023】

上記(r)ジエン系ゴム質重合体には特に制限はないが、ガラス転移温度が0以下のものが使用できる。これらジエン系ゴム質重合体の具体例としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、ブタジエン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体などが挙げられる。これらのジエン系ゴム質重合体のうちでは、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体およびアクリロニトリル-ブタジエン共重合体が、特に耐衝撃性の観点から好ましく用いられ、1種または2種以上の混合物で使用することが可能である。

10

【0024】

本発明における(B)グラフト重合体を構成する(r)ジエン系ゴム質重合体の重量平均粒子径には特に制限はないが、0.05~1.0 μ m、特に0.1~0.5 μ mの範囲であることが好ましい。ゴム質重合体の重量平均粒子径を0.05 μ m~1.0 μ mの範囲とすることによって、優れた耐衝撃性を発現することができる。

20

【0025】

なお、(r)ジエン系ゴム質重合体の重量平均粒子径は、「Rubber Age, Vol. 88, p. 484~490, (1960), by E. Schmidt, P. H. Biddisson」に記載のアルギン酸ナトリウム法、つまりアルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める方法により測定することができる。

【0026】

本発明における(B)グラフト重合体に用いる(a)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体には特に制限はないが、炭素数1~6のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが好適である。

30

【0027】

(a)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体の具体例としては、(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n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルおよび(メタ)アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられるが、なかでもメタクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

40

【0028】

本発明における(B)グラフト重合体に用いる(b)芳香族ビニル系単量体には特に制限はなく、具体例としてはスチレンをはじめ、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンおよび*p*-*t*-ブチルスチレンなどが挙げられるが、なかでもスチレンおよび*p*-メチルスチレンが好ましく用いられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0029】

本発明における(B)グラフト重合体に用いる(c)シアン化ビニル系単量体には特に制限はなく、具体例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニ

50

トリルなどが挙げられるが、なかでもアクリロニトリルが好ましく用いられる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0030】

本発明における(B)グラフト重合体に用いる(d)これらと共重合可能な他のビニル系単量体としては、(a)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、(b)芳香族ビニル系単量体、(c)シアン化ビニル系単量体と共重合可能であれば特に制限はないが、具体例としてはN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、無水マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸などのカルボキシル基または無水カルボキシル基を有するビニル系単量体、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、4,4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどのヒドロキシル基を有するビニル系単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテルおよびp-グリシジルスチレンなどのエポキシ基を有するビニル系単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレンなどのアミノ基およびその誘導体を有するビニル系単量体、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチリル-オキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体などが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0031】

本発明における(B)グラフト重合体は、(r)ジエン系ゴム質重合体10~80重量%、より好ましくは30~70重量%の存在下に、(a)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体が20~90重量%、より好ましくは30~70重量%、(b)芳香族ビニル系単量体が0~70重量%、より好ましくは0~50重量%、(c)シアン化ビニル系単量体が0~50重量%、より好ましくは0~30重量%、(d)これらと共重合可能な他のビニル系単量体が0~70重量%、より好ましくは0~50重量%を共重合することによって得られる。ゴム質重合体の割合が上記の範囲未満でも、また上記の範囲を超えても、衝撃強度や表面外観が低下する可能性があるため好ましくない。

【0032】

なお(B)グラフト重合体は、(r)ジエン系ゴム質重合体に単量体または単量体混合物がグラフトした構造をとったグラフト共重合体の他に、グラフトしていない共重合体を含むものである。グラフト重合体のグラフト率は特に制限がないが、耐衝撃性および光沢が均衡してすぐれる樹脂組成物を得るためには、10~100重量%、特に20~80重量%の範囲であることが好ましい。ここで、グラフト率は次式により算出される値である。

グラフト率(%) = [<ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量> / <グラフト共重合体のゴム含有量>] × 100

【0033】

10

20

30

40

50

グラフトしていない共重合体の特性は特に制限されないが、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度 [] (30 で測定) が、0.10 ~ 1.00 dl / g、特に 0.20 ~ 0.80 dl / g の範囲であることが、すぐれた耐衝撃性の樹脂組成物を得るために好ましい条件である。

【0034】

(B) グラフト重合体は、公知の重合法で得ることができる。例えば、ジエン系ゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体および連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

【0035】

本発明では、(C) ポリ乳酸を使用する。

【0036】

ポリ乳酸としては、L-乳酸および/またはD-乳酸を主たる構成成分とする重合体であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。

【0037】

かかる他の共重合成分単位としては、例えば、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどが挙げられ、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させた芳香族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの多価アルコール類、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、グリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -または γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 ϵ -バレロラクトンなどのラクトン類などを使用することができる。これらの共重合成分は、単独ないし2種以上を用いることができる。

【0038】

ポリ乳酸で高い耐熱性を得るためには、乳酸成分の光学純度が高い方が好ましく、総乳酸成分の内、L体あるいはD体が80モル%以上含まれることが好ましく、さらには90モル%以上含まれることが好ましく、95モル%以上含まれることが特に好ましい。

【0039】

(C) ポリ乳酸の製造方法としては、既知の重合方法を用いることができ、特にポリ乳酸については、乳酸からの直接重合法、ラクチドを介する開環重合法などを採用することができる。

【0040】

(C) ポリ乳酸の分子量や分子量分布は、実質的に成形加工が可能であれば、特に限定されるものではなく、重量平均分子量としては、好ましくは1万以上、より好ましくは4万以上、特に好ましくは8万以上であるのがよい。ここでいう重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリメタクリル酸メチル(PMMA)換算の重量平均分子量である。

【0041】

10

20

30

40

50

(C) ポリ乳酸の融点は、特に限定されるものではなく、90 以上であることが好ましく、さらに150 以上であることが好ましい。

【0042】

本発明のスチレン系樹脂組成物の(A)スチレン系樹脂、(B)グラフト重合体、(C) ポリ乳酸との混合比は、(A)スチレン系樹脂、(B)グラフト重合体、および(C) ポリ乳酸の合計量に対して、(A)スチレン系樹脂25~75重量%、好ましくは30~60重量%である。また(B)グラフト重合体の添加量は5~50重量%、好ましくは7~50重量%、さらに好ましくは10~50重量%である。さらに(C) ポリ乳酸の添加量は65~10重量%、好ましくは50~10重量%の範囲となるようにすることで、十分な耐衝撃性と耐熱性を得ることができる。

10

【0043】

本発明でのスチレン系樹脂組成物の特色は、(A)スチレン系樹脂、(C) ポリ乳酸からなるマトリックスと、このマトリックス中に分散する(B)グラフト重合体のドメインとからなっており、このときドメインである(B)グラフト重合体が、(C) ポリ乳酸中に存在する面積割合が10~90%の範囲で存在することが好ましい。

【0044】

例えば、射出成形により得られた成形品について、オスミウムブロック染色法により、(A)スチレン系樹脂、(B)グラフト重合体を染色した後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて6000倍に拡大して断面の観察を行うことにより、(B)グラフト重合体の分散形態を確認することができる。

20

【0045】

さらに(B)グラフト重合体の(r) ジエン系ゴム質重合体にグラフト共重合する単量体混合物の組成を変更することにより、(B)グラフト重合体の分散形態を変更することができる。例えば、単量体混合物中の(a)不飽和カルボン酸アルキルエステルを多くすると、(B)グラフト重合体は(C) ポリ乳酸相での分散が多くなり、(a)不飽和カルボン酸アルキルエステルが少なくなると、(B)グラフト重合体は(C) ポリ乳酸相での分散が少なくなり、(A)スチレン系樹脂相での分散となることが確認できる。

【0046】

ここで(B)グラフト重合体が、(C) ポリ乳酸中に存在する断面写真での面積割合は10~90%の範囲であり、好ましくは20~85%、さらに好ましくは30~80%の範囲である。面積割合が10~90%の範囲にない場合は、耐衝撃性が著しく低下するため好ましくない。

30

【0047】

(B)グラフト重合体が、(C) ポリ乳酸中に存在する面積割合を測定する方法としては、上記と同様の方法で透過型電子顕微鏡にて成形品断面を撮影した。さらに4倍に拡大し、(C)脂肪族ポリエステル中の分散グラフト重合体の面積(X)と(A)スチレン系樹脂中の分散グラフト重合体の面積(Y)を該写真から切り出し重量法を用いて求め、 $(X) / ((X) + (Y))$ の式に従って求めたものである。

【0048】

本発明において、耐衝撃性、引張破断伸度などの靱性や耐熱性が向上するという観点から、さらに(D)ジカルボン酸無水物を含有することが好ましい。(D)ジカルボン酸無水物とは、ジカルボン酸から、分子内で水分子が脱離した構造を有する化合物のことであり、例えば、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、コハク酸無水物、アジピン酸無水物、シクロヘキサジカルボン酸無水物、フタル酸無水物などが挙げられ、耐衝撃性、耐熱性、成形加工性の点で、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、フタル酸無水物のいずれか1種以上であることが好ましく、耐衝撃性、耐熱性の点で、マレイン酸無水物、コハク酸無水物がより好ましく、マレイン酸無水物がさらに好ましい。なお、本発明の樹脂組成物において、(D)ジカルボン酸無水物は、化合物として単体で存在していてもよ

40

50

く、また、(A)スチレン系樹脂、(B)グラフト重合体、および(C)ポリ乳酸のいずれか1種以上と反応し、ジカルボン酸無水物の構造を保持せずに存在してもよい。

【0049】

本発明では、(D)ジカルボン酸無水物を配合することにより、(A)スチレン系樹脂、(B)グラフト重合体、および(C)ポリ乳酸の相構造に影響を及ぼし、強度、耐衝撃性、引張破断伸度、耐熱性および成形加工性などの特性が、大きく向上すると考えられる。

【0050】

本発明において、(D)ジカルボン酸無水物の配合量は、(A)スチレン系樹脂、(B)グラフト重合体、および(C)ポリ乳酸の合計量100重量部に対して、0.01~5重量%であり、耐衝撃性、耐熱性の点で、好ましくは0.05~2重量部、より好ましくは0.1~1重量部である。

【0051】

本発明においては、耐熱性が向上するという観点から、さらに結晶核剤を含有することが好ましい。

【0052】

本発明で使用する結晶核剤としては、一般にポリマーの結晶核剤として用いられるものを特に制限なく用いることができ、無機系結晶核剤および有機系結晶核剤のいずれをも使用することができる。

【0053】

無機系結晶核剤の具体例としては、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、マイカ、合成マイカ、クレー、ゼオライト、シリカ、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、硫化カルシウム、窒化ホウ素、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウムおよびフェニルホスホネートの金属塩などが挙げられ、耐熱性を向上させる効果が大きいという観点から、タルク、カオリナイト、モンモリロナイトおよび合成マイカが好ましい。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。これらの無機系結晶核剤は、組成物中での分散性を高めるために、有機物で修飾されていることが好ましい。

【0054】

無機系結晶核剤の含有量は、(C)ポリ乳酸100重量部に対して、0.01~100重量部が好ましく、0.05~50重量部がより好ましく、0.1~30重量部がさらに好ましい。

【0055】

また、有機系結晶核剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウム - ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどの有機スルホン酸塩、ステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、トリメチン酸トリス(t-ブチルアミド)などのカルボン酸アミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリビニルシクロアルカン、ポリビニルトリアルキシルシラン、高融点ポリ乳酸などのポリマー、エチレン-アクリル酸また

10

20

30

40

50

はメタクリル酸コポリマーのナトリウム塩、スチレン - 無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩などのカルボキシル基を有する重合体のナトリウム塩またはカリウム塩（いわゆるアイオノマー）、ベンジリデンソルビトールおよびその誘導体、ナトリウム - 2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - プチルフェニル) フォスフェートなどのリン化合物金属塩および 2, 2 - メチルビス(4, 6 - ジ - t - プチルフェニル) ナトリウムなどが挙げられ、耐熱性を向上させる効果が大きいという観点からは、有機カルボン酸金属塩およびカルボン酸アミドが好ましい。これらは単独ないし 2 種以上用いることができる。

【0056】

有機系結晶核剤の含有量は、(C) ポリ乳酸 100 重量部に対して、0.01 ~ 30 重量部が好ましく、0.05 ~ 10 重量部がより好ましく、0.1 ~ 5 重量部がさらに好ましい。

10

【0057】

本発明においては、耐熱性が向上するという観点から、さらに無機系結晶核剤以外の充填剤を含有することが好ましい。

【0058】

本発明で使用する無機系結晶核剤以外の充填剤としては、通常熱可塑性樹脂の強化に用いられる繊維状、板状、粒状、粉末状のものを用いることができる。具体的には、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、マグネシウム系ウイスカー、珪素系ウイスカー、ワラストナイト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ゾノライト、エレスタダイ 20
ト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化珪素繊維及びホウ素繊維などの無機繊維状充填剤、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、亜麻、リネン、絹、マニラ麻、さとうきび、木材パルプ、紙屑、古紙及びウールなどの有機繊維状充填剤、ガラスフレーク、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、セリサイト、ベントナイト、ドロマイト、微粉珪酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスパルーン、珪酸アルミニウム、酸化珪素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土などなどの板状や粒状の充填剤が挙げられる。これらの充填剤の中では、無機繊維状充填剤が好ましく、特にガラス繊維、ワラストナイトが好ましい。また、有機繊維状充填剤の使用も好ましく、脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を生かすという観点から、天然繊維や再生繊維がさらに好ましい。また、配合に供する繊維状充填剤のアスペクト比（平均繊維長 / 平均繊維径）は 5 以上であることが好ましく、10 以上であることがさらに好ましく、20 以上であることがさらに好ましい。

20

30

【0059】

上記の充填剤は、エチレン / 酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆または集束処理されていてもよく、アミノシランやエポキシシランなどのカップリング剤などで処理されていてもよい。

【0060】

充填剤の含有量は、(C) ポリ乳酸 100 重量部に対して、0.1 ~ 200 重量部が好ましく、0.5 ~ 100 重量部がさらに好ましい。

40

【0061】

本発明においては、耐熱性が向上するという観点から、さらに可塑剤を含有することが好ましい。

【0062】

本発明で使用する可塑剤としては、一般にポリマーの可塑剤として用いられるものを特に制限なく用いることができ、例えばポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤及びエポキシ系可塑剤などを挙げることができる。

【0063】

ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イ

50

ソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などの酸成分と、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルやポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステルなどを挙げることができる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸もしくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

【0064】

グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレートおよびグリセリンモノアセトモノモンタネートなどを挙げることができる。

10

【0065】

多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシルアジピン酸エステルなどのセバシン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、およびセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのセバシン酸エステルなどを挙げることができる。

20

【0066】

ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンオキシド・プロピレンオキシド)ブロック及び/またはランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物および末端エーテル変性化合物などの末端封鎖化合物などを挙げることができる。

【0067】

エポキシ系可塑剤とは、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

30

【0068】

その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレートなどの脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコーンオイルおよびパラフィン類などを挙げることができる。

40

【0069】

本発明で使用する可塑剤としては、上記に例示したものの中でも、特にポリエステル系可塑剤及びポリアルキレングリコール系可塑剤から選択した少なくとも1種が好ましい。本発明に使用する可塑剤は、単独ないし2種以上用いることができる。

【0070】

また、可塑剤の含有量は、(C) ポリ乳酸 100重量部に対して、0.01~30重量部の範囲が好ましく、0.1~20重量部の範囲がより好ましく、0.5~10重量部の範囲がさらに好ましい。

【0071】

50

本発明においては、結晶核剤と可塑剤を各々単独で用いてもよいが、両者を併用して用いることが好ましい。

【0072】

本発明においては、加水分解抑制により耐熱性、耐久性が向上するという観点から、さらにカルボキシル基反応性末端封鎖剤を含有することが好ましい。

本発明で使用するカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、ポリマーのカルボキシル末端基を封鎖することのできる化合物であれば特に制限はなく、ポリマーのカルボキシル末端の封鎖剤として用いられているものを用いることができる。本発明においてかかるカルボキシル基反応性末端封鎖剤は、(C) ポリ乳酸の末端を封鎖するのみではなく、天然由来の有機充填剤の熱分解や加水分解などで生成する乳酸やギ酸などの酸性低分子化合物のカルボキシル基も封鎖することができる。また、上記末端封鎖剤は、熱分解により酸性低分子化合物が生成する水酸基末端も封鎖できる化合物であることがさらに好ましい。

10

【0073】

このようなカルボキシル基反応性末端封鎖剤としては、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、カルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが好ましく、なかでもエポキシ化合物および/またはカルボジイミド化合物が好ましい。

【0074】

カルボキシル基反応性末端封鎖剤の含有量は、(C) ポリ乳酸 100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲が好ましく、0.05~5重量部の範囲がより好ましい。

20

【0075】

カルボキシル基反応性末端封鎖剤の添加時期は、特に限定されないが、耐熱性を向上するだけでなく、機械特性や耐久性を向上できるという点で、(C) ポリ乳酸と予め熔融混練した後、天然由来の有機充填剤と混練することが好ましい。

【0076】

本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候剤など)、滑剤、離型剤、難燃剤、染料または顔料を含む着色剤、帯電防止剤、発泡剤などを添加することができる。

【0077】

本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂(例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、芳香族および脂肪族ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、芳香族および脂肪族ポリケトン樹脂、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリビニルアルコール樹脂など)または熱硬化性樹脂(例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など)または軟質熱可塑性樹脂(例えばエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマー、エチレン/ブテン-1共重合体など)などの少なくとも1種以上をさらに含有することができる。これらの樹脂を配合することで、優れた特性を有する成形品を得ることができる。

30

40

【0078】

これらの添加剤は、本発明のスチレン系樹脂組成物を製造する任意の段階で配合することが可能であり、例えば、少なくとも2成分の樹脂を配合する際に同時に添加する方法や、予め2成分の樹脂を熔融混練した後に添加する方法や、始めに片方の樹脂に添加し熔融混練後、残りの樹脂を配合する方法が挙げられる。

【0079】

本発明のスチレン系樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、

50

(A) スチレン系樹脂、(B) グラフト重合体、(C) ポリ乳酸、および必要に応じて(D) ジカルボン酸無水物、結晶核剤、充填剤、可塑剤、その他の添加剤を予めブレンドした後、融点以上において、一軸または二軸押出機で、均一に熔融混練する方法や溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などが好ましく用いられる。

【0080】

本発明において、得られたスチレン系樹脂組成物は、通常公知の射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形などの任意の方法で成形することができ、あらゆる形状の成形品として広く用いることができる。成形品とは、フィルム、シート、繊維・布、不織布、射出成形品、押し出し成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、または他の材料との複合体などであり、自動車用資材、電機・電子機器用資材、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品、便座、雑貨、またはその他の用途として有用である。また本成形品は、塗装、メッキ等を施して用いることもできる。

10

【実施例】

【0081】

本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の部数および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0082】

[参考例1] (A) スチレン系樹脂

以下にスチレン系樹脂の調製方法を示す。なお得られたポリマーを、70 で5時間減圧乾燥後、0.4g/100ml濃度のメチルエチルケトン溶液を調製し、30の温度条件下でウベローデ粘度計を用いて極限粘度を測定した。

20

【0083】

<A-1> P S ジャパン製“HF77”(ポリスチレン：標準グレード)を使用した。メチルエチルケトン可溶分の極限粘度は0.50dl/gであった。

【0084】

<A-2> 容量が20Lで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体(特公昭45-24151号公報記載)0.05重量部をイオン交換水165重量部に溶解した溶液を添加して400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、下記混合物質を反応系で攪拌しながら添加し、60に昇温し重合を開始した。

30

スチレン	70重量部
アクリロニトリル	30重量部
t-ドデシルメルカプタン	0.2重量部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.4重量部

【0085】

30分かけて反応温度を65まで昇温したのち、120分かけて100まで昇温した。以降、通常の方法に従い、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行なうことにより、ビーズ状のポリマーを得た。得られたスチレン系樹脂のメチルエチルケトン可溶分の極限粘度は0.53dl/gであった。

40

【0086】

<A-3> 上記<A-2>のスチレン70重量部、アクリロニトリル30重量部をメタクリル酸メチル70重量部、スチレン25重量部、アクリロニトリル5重量部に変更した以外はすべて同様に懸濁重合を行った。得られたスチレン系樹脂のメチルエチルケトン可溶分の極限粘度は0.35dl/gであった。

【0087】

<A-4> スチレン50重量部、アクリロニトリル10重量部、N-フェニルマレイミド40重量部、およびt-ドデシルメルカプタン0.2重量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4重量部をシクロヘキサノン溶媒中で溶液重合した。以降、通常の方法に従い、反応系の冷却、メタノール溶液による再沈殿、洗浄、乾燥、粉碎を行うことに

50

よりポリマーを得た。得られたスチレン系樹脂のメチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.33 dl/g であった。

【0088】

[参考例2] (B) グラフト重合体

以下にグラフト共重合体の調製方法を示す。なおグラフト率は次の方法で求めたものである。グラフト共重合体の所定量 (m) にアセトンを加え4時間還流した。この溶液を 8000 rpm (遠心力 $10,000 \text{ G}$ (約 $100 \times 10^3 \text{ m/s}^2$)) 30 分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を 70°C で5時間減圧乾燥し、重量 (n) を測定した。

$$\text{グラフト率} = [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \times 100$$
ここで L はグラフト共重合体のゴム含有率を意味する。

10

【0089】

上記アセトン溶液の濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し、析出物 (アセトン可溶分) を得た。この可溶分を、 70°C で5時間減圧乾燥後、 0.4 g/100 ml 濃度のメチルエチルケトン溶液を調製し、 30°C の温度条件下でウペローデ粘度計を用いて極限粘度を測定した。

【0090】

< B - 1 >

ポリブタジエン (重量平均粒子径 $0.35 \mu\text{m}$)	50 重量部	
(日本ゼオン社製 Nipol LX111K)	(固形分換算)	
オレイン酸カリウム	0.5 重量部	20
ブドウ糖	0.5 重量部	
ピロリン酸ナトリウム	0.5 重量部	
硫酸第一鉄	0.005 重量部	
脱イオン水	120 重量部	

以上の物質を重合容器に仕込み、攪拌しながら 65°C に昇温した。内温が 65°C に達した時点を重合開始として、メタクリル酸メチル 35 重量部、スチレン 12.5 重量部、アクリロニトリル 2.5 重量部、および *t*-ドデシルメルカプタン 0.3 重量部を5時間かけて連続滴下した。並行してクメンハイドロパーオキシド 0.25 重量部、オレイン酸カリウム 2.5 重量部および純水 25 重量部からなる水溶液を、7時間で連続滴下し反応を完結させた。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和した後、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状として得た。得られたグラフト共重合体のグラフト率は 40% 、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.30 dl/g であった。

30

【0091】

< B - 2 > 上記 < B - 1 > のメタクリル酸メチル 35 重量部、スチレン 12.5 重量部、アクリロニトリル 2.5 重量部をメタクリル酸メチル 42.5 重量部、スチレン 7.5 重量部に変更した以外はすべて同様に乳化重合を行った。得られたグラフト共重合体のグラフト率は 42% 、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.28 dl/g であった。

【0092】

< B - 3 > 上記 < B - 1 > のメタクリル酸メチル 35 重量部、スチレン 12.5 重量部、アクリロニトリル 2.5 重量部をメタクリル酸メチル 50 部に変更した以外はすべて同様に乳化重合を行った。得られたグラフト共重合体のグラフト率は 43% 、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.27 dl/g であった。

40

【0093】

< B - 4 > 上記 < B - 1 > のメタクリル酸メチル 35 重量部、スチレン 12.5 重量部、アクリロニトリル 2.5 重量部をスチレン 35 重量部、アクリロニトリル 15 重量部に変更した以外はすべて同様に乳化重合を行った。得られたグラフト共重合体のグラフト率は 38% 、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.33 dl/g であった。

【0094】

< B - 5 > ポリブタジエンラテックス (平均ゴム粒子径 $0.09 \mu\text{m}$) 75 部 (固形分換算) の存在下で、M A A - B A 共重合体を固形分として 2 部添加し、室温にて 30 分攪

50

拌することによって肥大化し、その後オレイン酸カリウム 1.5 部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.6 部をフラスコ内に仕込み、内温を 70 に保持して、メチルメタクリレート 1.3 部および n - ブチルアクリレート 2 部およびクメンヒドロキシパーオキシド 0.03 部の混合物を 1 時間かけて滴下した後 1 時間保持した。その後、前段階で得られた重合体の存在下で、第 2 段目としてスチレン 1.7 部およびクメンヒドロキシパーオキシド 0.034 部の混合物を 1 時間かけて滴下した後 3 時間保持した。しかる後、第 1 段目および第 2 段目で得られた重合体の存在下で、第 3 段目としてメチルメタクリレート 3 部およびクメンヒドロキシパーオキシド 0.003 部の混合物を 0.5 時間かけて滴下した後 1 時間保持してから重合を終了した。得られたグラフト共重合体ラテックスにブチル化ヒドロキシトルエン 0.5 部を添加した後、硫酸で凝固した後、洗浄、乾燥してパウダー状として得た。得られたグラフト共重合体のグラフト率は 26 %、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.26 dl / g であった。

10

【0095】

[参考例 3] (C) ポリ乳酸

< C - 1 > 重量平均分子量 20 万、D - 乳酸単位 1 %、融点 175 のポリ - L - 乳酸を使用した。

【0096】

[参考例 4] (D) ジカルボン酸無水物

< D - 1 > 東京化成工業製マレイン酸無水物を使用した。

【0097】

< D - 2 > 東京化成工業製コハク酸無水物を使用した。

20

【0098】

[参考例 5] 結晶核剤

< E - 1 > 富士タルク工業製 " LMS300 " (タルク; 無機系結晶核剤) を使用した。

【0099】

< E - 2 > 日本化成製 " スリパックス L " (エチレンビスラウリン酸アミド; 有機系結晶核剤) を使用した。

【0100】

[参考例 6] 充填剤

< F - 1 > 日東紡績製 " CS3J948 " (ガラス繊維) を使用した。

30

【0101】

[実施例 1 ~ 19、比較例 1 ~ 5]

表 1、2 記載の組成からなる原料をドライブレンドした後、押出温度 220 に設定した 2 軸スクルー押出機 (池貝工業社製 PCM - 30) を使用して熔融混合ペレタイズを行った。

【0102】

実施例 1 ~ 15、および比較例 1 ~ 5 で得られたペレットを東芝機械製 IS55EPN 射出成形機を用いて、成形温度 230、金型温度 40 の条件で射出成形することにより得られた試験片について、各特性を以下の測定方法にて評価した。実施例 16 ~ 19 で得られたペレットは、成形温度 230、金型温度 80 の条件に変更した以外はすべて同様に成形、評価をした。

40

【0103】

[耐衝撃性]: ASTM D256 - 56A に従い耐衝撃性を評価した。

【0104】

[耐熱性]: ASTM D648 (荷重: 1.82 MPa) に従い熱変形温度を測定した。

【0105】

[引張特性]: ASTM D638 に従い引張特性を測定した。

【0106】

50

【面積割合】：射出成形により得られた成形品について、オスミウムブロック染色法により、スチレン系樹脂、グラフト重合体を染色した後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡（HITACHI、ELECTRON MICROSCOPE H-700）にて6000倍に拡大して断面の観察、撮影をした。さらに4倍に拡大し、（C）脂肪族ポリエステル中の分散グラフト重合体の面積（X）と（A）スチレン系樹脂中の分散グラフト重合体の面積（Y）を該写真から切り出し重量法を用いて求め、 $(X) / ((X) + (Y))$ の式に従って面積割合を求めた。

【0107】

各サンプルの耐衝撃性、耐熱性、引張特性、および脂肪族ポリエステル中に存在するグラフト重合体の面積割合についての測定結果をそれぞれ表1、表2に示す。

【0108】

【表 1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例 1	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
スチレン系樹脂	重量部	40	40	40	40	40		20	50	30	25	15
	重量部						40					
	重量部							20				
	重量部							20				
グラフト重合体	重量部	30	30									
	重量部		30									
	重量部			30	30	30	30	30	30	30	30	30
	重量部				30							
ポリ乳酸	重量部	30	30	30	30	30	30	20	40	45	55	
グラフト重合体の脂肪族ポリエステル中での面積割合	%	23	38	60	2	65	48	57	48	71	78	85
耐衝撃性	3.2mmIzod	80	130	200	35	170	220	160	190	220	220	250
耐熱性	高荷重(1.82MPa)	75	72	70	78	71	67	85	75	67	63	58
引張特性	引張強度	45	46	47	45	45	47	50	47	45	44	42
	引張破断伸度	4	5	7	2	5	8	6	6	7	8	9

実施例 1 ~ 10 より、本発明のスチレン系樹脂組成物は、ポリ乳酸単体（比較例 3）に対して、（A）スチレン系樹脂と（B）グラフト重合体を添加することにより、大幅に耐衝撃性を改良することができ、さらに実用的な耐熱温度を有することができる。

【0110】

特に実施例 1 ~ 3 より、（B）グラフト重合体が（C）脂肪族ポリエステル中に存在する割合が増すほど耐衝撃性を向上できることがわかる。

【0111】

【表 2】

表2

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
スチレン系樹脂	<A-1>	40	40	40	40	40	40	40	40	40	70			7
	<A-2>													
	<A-3>													
	<A-4>													
グラフト重合体	<B-1>	30												
	<B-2>													
	<B-3>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30			30
	<B-4>													
	<B-5>												10	
ポリ乳酸	30	30	30	30	30	30	30	30	30		100	100	63	
不飽和ジカルボン酸 無水物	<D-1>	0.2	0.2	0.5	1.0				0.2					
	<D-2>					0.2								
核剤	<E-1>						2		2					
	<E-2>							2						
充填剤	<F-1>									20				
グラフト重合体の脂肪酸ポリエステル中での面積割合														
衝撃性	3.2mmIzod	53	64	65	68	58	58	55	63	51	-	-	100	95
耐熱性	高荷重(1.82MPa)	260	320	370	400	300	180	190	260	90	230	20	180	350
	引張強度	79	74	75	76	75	81	76	82	101	90	53	54	54
引張特性	引張強度	47	48	48	48	48	55	54	55	75	50	62	51	40
	引張破断伸び度	63	82	122	168	77	6	5	56	3	13	4	18	12

さらに実施例 1 1 ~ 1 5 より、本発明のスチレン系樹脂組成物中に、(D)ジカルボン酸無水物を添加することにより、耐衝撃性、引張破断伸度などの韌性や耐熱性を大幅に向上できることがわかる。

【0113】

また実施例 1 6 ~ 1 9 より、本発明のスチレン系樹脂組成物に、さらに核剤や充填剤を添加した場合でも、良好な耐衝撃性を有しながら、耐熱性を改善することができる。

【0114】

一方比較例 4 および 5 よりスチレン系樹脂が、本発明の範囲から外れた場合は、耐衝撃性は大幅に向上できるが、耐熱性が低いため、実用的でないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0115】

自動車用資材、電機・電子機器用資材、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品、便座、雑貨、またはその他の用途として用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-060637(JP,A)
特開2003-286396(JP,A)
特開平10-330581(JP,A)
特開2005-344075(JP,A)
特開2006-161024(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/16