

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体組成物、成形品、成形品の製造方法、及び成形品のヘイズ値を調整する方法

技術分野

[0001] 本発明はブロック共重合体組成物、成形品、成形品の製造方法、及び成形品のヘイズ値を調整する方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ビニル芳香族炭化水素系樹脂（例えば、スチレン系樹脂）は、成形加工性、剛性、透明性等に優れ、かつ安価で比重が低く、経済的にも優れているため、ビニル芳香族炭化水素系樹脂（例えば、スチレン系樹脂）で成形された成形品は、射出成形品や、Ｔダイから押し出されるシート状の成形品や、異形金型から押出される丸状や角状のチューブ型異形押出成形品等として、様々な分野で広く使用されている。

[0003] 従来、集積回路（ＩＣ）、大規模集積回路（ＬＳＩ）等の電子部品を電子機器に実装・梱包するためのキャリアテープや、コネクタ、各種半導体部品を実装・梱包するためのマガジン管（マガジンスティックともいう）等の電子部品包装材としては、ポリカーボネート樹脂やビニル芳香族炭化水素系樹脂（例えば、スチレン系樹脂、ＭＢＳ樹脂等）で構成されたシート状あるいはチューブ状の異形押出成形品が用いられている。

前記キャリアテープやマガジン管等の電子部品包装材は、その使用形態から透明性（視認性）、剛性、耐衝撃性、成形加工性等の力学物性をバランスよく良好なものとすることが要求されており、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るために種々の検討がなされている。

[0004] 透明性、剛性、及び耐衝撃性に優れているキャリアテープやマガジン管等の電子部品包装材を得るための材料としては、ＭＢＳ樹脂（メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合樹脂）が広く好適に使用されている。

また、射出成形品においても、上述した特性に加え、グラフト粒子ゴム構造に由来した、反りの少ない寸法精度の高い成形品が製造されている。

[0005] しかしながら、グラフト重合法により得られ、ブタジエンゴムが粒子状に分散した構造のMBS樹脂は、Tダイシートから得られるキャリアテープとした場合、マトリックスがMS樹脂となるため、耐折強さが必ずしも十分ではなく、また、スリット加工時に粉状やひげ状のバリが発生し易く、梱包する電子部品に付着した場合にコンタミネーションを起こす可能性があるため、後処理工程が煩雑になるという問題点を有している。

また、MBS樹脂は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体等の熱可塑性エラストマーを配合すると白濁してしまうことから、基本的にその物性バランスを変えることは困難であり、単味使用に限定されるという問題点を有している。

[0006] 上述した問題点を解決するために、特定の組成を有する芳香族ビニル化合物単量体（例えばスチレン）と（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体（例えばメタクリル酸メチル；MMA）からなる共重合体（本明細書中においては、「MS樹脂」と記載する場合がある。）と、特定の組成を有する芳香族ビニル化合物単量体（例えばスチレン）と共役ジエン化合物単量体（例えば1, 3-ブタジエン）からなるブロック共重合体（本明細書中においては、「SBC樹脂」と記載する場合がある。）とを組み合わせ、かつ屈折率が合致した樹脂同士の組み合わせを適切に選択し、さらにはその組成比率を調整した樹脂組成物を得たところ、高柔軟性から高剛性まで、幅広い物性を有する押出成形品を製造することができるようになり、高い耐折強度及び高い耐衝撃強度を有し、押出成形品を加工する際に粉状やひげ状のバリが発生し難い、各種の樹脂組成物が開発されている。

[0007] 前記MS樹脂とSBC樹脂とを含有する樹脂組成物は、屈折率が合致した樹脂同士の組み合わせを適切に選択することにより、特に、射出成形品においては、高度な透明性を発現でき、MS樹脂リッチな組成とすると、高剛性

を示すことができ、MS樹脂単独の場合よりも衝撃強度を向上させることができる。

一方、SBC樹脂リッチな組成とすると、高耐衝撃性を示すことができ、SBC樹脂単独の場合よりも剛性を大幅に向上させることができ、MS樹脂とSBC樹脂の良い特徴を合わせ持つ優れた物性バランスを発現する射出成形品を得ることができる。

[0008] 前記MS樹脂とSBC樹脂とを含有する樹脂組成物は、射出成形を行うことにより良好な透明性を有する成形品が得られる。これは、冷却過程において強い圧力が加わった状態で金型内部にて冷却固化するため、鏡面成形品の場合、そのヘイズ値に関しては、内部ヘイズ・外部ヘイズの差がほとんど無い高い透明性を有する成形品が得られるためである。

一方、MS樹脂とSBC樹脂とを含有する樹脂組成物を用いて、押出成形により成形品を得る場合には、冷却過程において強い圧力を加えながら冷却することは困難であり、さらに、本来非相容系の樹脂同士のブレンドであるため、梨地状の押出肌になり易いという問題点を有している。

[0009] 上述した問題点に鑑み、MS樹脂とSBC樹脂とを含有する樹脂組成物を用いて押出成形により成形品を得る場合に、押出肌が梨地状にならず、成形品の透明性の改善を図るべく、MS樹脂のメタクリル酸エステル組成比率と還元粘度を制御した樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平6-240098号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 上述したように、MS樹脂とSBC樹脂とを含有する樹脂組成物を射出成形して得た成形品は、両者の屈折率が合致し、良好な透明性を発現する。

しかしながら、本来、非相容系の樹脂同士のブレンドであるため、MS樹脂の溶融粘度がSBC樹脂の溶融粘度よりも高い場合であって、薄肉板状の射出成形品を製造する場合には、MBS樹脂を単独で用いた場合と比較して反りが大きくなるという問題点を有している。

[0012] また、MS樹脂とSBC樹脂とを含有する樹脂組成物を押出成形して得た成形品は、仮に屈折率が合致した樹脂同士を組み合わせた樹脂組成物は透明性が良好であっても、本来、非相容系の樹脂同士のブレンドであるため、押出成形品の押出肌が梨地状となってしまうと透過する可視光が散乱を起し、ヘイズ値が高くなるという問題点を有している。

梨地状の押出肌の成形品は、流動パラフィンを塗布することによって表面の微細な凹凸をキャンセルすれば、透過光が散乱せずに高い透明性を発現し、内部ヘイズは低くなるものの、梨地状の押出肌そのものはその表面の微細な凹凸により透過光を散乱させるため外部ヘイズ値は高くなり、成形品越しに遠方の対象物を見た場合、ぼやけて見える現象が生じる、という問題点を有している。

かかる問題点に鑑み、成形品越しに遠方の対象物を見た場合でもはっきりと見える、表面平滑性に優れ、良好な透明性を有する押出成形品の開発が求められている。

[0013] 前記特許文献1で開示されている技術は、MS樹脂の還元粘度を制御し、かつMS樹脂のメタクリル酸エステル組成比率を制御している点に特徴を有しているが、かかる特許文献1に開示されている技術においては、MS樹脂を低粘度化することが現実的である。

しかし、MS樹脂を低粘度化させるためにMS樹脂の平均分子量を低くすると、押出成形品の透明性は大幅に改善するものの、耐衝撃強度や耐折強度等の力学的物性も同時に低下してしまうという問題点を有している。また、特許文献1に開示されている技術においては、MS樹脂のメタクリル酸エステルの組成比率を18質量%未満と低い領域に限定せざるを得ず、同時に、MS樹脂と組み合わせるSBC樹脂に関して、MS樹脂と屈折率が合致する

線状ブロック共重合体（SBC樹脂）中の共役ジオレフィンの含有量を低くせざるを得ず、結果として柔軟性や耐衝撃性に乏しい樹脂組成物しか得ることができないという問題点を有している。

すなわち、MS樹脂の平均分子量を大幅に下げることなく、成形品の透明性と力学物性とを高度に両立させることができる樹脂組成物が求められている。

[0014] そこで、本発明においては、MS樹脂とSBC樹脂とを含有する樹脂組成物において、力学特性のバランスを良好なものとし、射出成形においては反りの少ない金型再現性の良好な成形加工性に優れた成形品が得られ、一方で、押出成形においては良好な透明性を有する成形品が得られる、電子部品包装材料や、食品包装材料、医療器具包装材料の材料として好適に使用できる樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上述した従来技術の問題点を解決するために、鋭意検討を行った結果、特定のブロック共重合体aと共重合体bとを含有するブロック共重合体組成物において、前記ブロック共重合体a、共重合体bの構成を特定することにより、力学物性のバランスに優れ、成形加工性、透明性に優れた成形品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0016] [1]

ブロック共重合体a及び共重合体bを含有するブロック共重合体組成物であって、

前記ブロック共重合体aと前記共重合体bとの質量比が、ブロック共重合体a／共重合体b＝20／80～75／25であり、

前記ブロック共重合体aが、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを含むブロック共重合体であり、

前記ブロック共重合体a中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前

記共役ジエン単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5であり、

前記共重合体bが、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体であり、

前記共重合体b中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／((メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位)＝50／50～90／10であり、

かつ、前記共重合体bが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量(Mw)が150,000以上250,000以下であり、かつ、分子量分布曲線における半値幅(対数横軸1,000から1,000,000までの長さに対するピーク高さ50%位置の幅の割合)が30%以上であり、

ISO14782に準拠して測定される外部ヘイズ値が、4.0%以下である、

ブロック共重合体組成物。

[2]

ブロック共重合体a及び共重合体bを含有するブロック共重合体組成物の成形品であって、

前記ブロック共重合体aと前記共重合体bとの質量比が、ブロック共重合体a／共重合体b＝20／80～75／25であり、

前記ブロック共重合体aが、少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを含むブロック共重合体であり、

前記ブロック共重合体a中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位

／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5であり、

前記共重合体bが、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体であり、

前記共重合体b中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／（（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位）＝50／50～90／10であり、

かつ、前記共重合体bが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量（Mw）が150,000以上250,000以下であり、かつ、分子量分布曲線における半値幅（対数横軸1,000から1,000,000までの長さに対するピーク高さ50％位置の幅の割合）が30％以上であり、

ISO14782に準拠して測定される外部ヘイズ値が、4.0％以下である、成形品。

〔3〕

前記共重合体bが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量（Mw）が150,000以上350,000以下である共重合体（b-1）と、重量平均分子量（Mw）が50,000以上150,000未満である共重合体（b-2）と、の少なくとも2種類の重量平均分子量を有する共重合体の混合物であり、かつ、前記共重合体（b-1）と前記共重合体（b-2）の組成割合が、共重合体（b-1）／共重合体（b-2）＝95／5～40／60であり、

ISO14782に準拠して測定される外部ヘイズ値が、4.0％以下である、前記〔2〕に記載の成形品。

〔4〕

前記共重合体bが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によ

り測定される重量平均分子量 (M_w) が 150,000 以上 350,000 以下である共重合体 (b-1) と、重量平均分子量 (M_w) が 50,000 以上 150,000 未満である共重合体 (b-2) と、の少なくとも 2 種類の重量平均分子量を有する共重合体の混合物であり、かつ、前記共重合体 (b-1) と前記共重合体 (b-2) の組成割合が、共重合体 (b-1) / 共重合体 (b-2) = 95 / 5 ~ 40 / 60 である、前記 [1] に記載のブロック共重合体組成物。

[5]

前記ブロック共重合体 a が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも 2 つ有する、前記 [1] 又は [4] に記載のブロック共重合体組成物。

[6]

前記ブロック共重合体 a が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも 2 つ有する、前記 [2] 又は [3] に記載の成形品。

[7]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される分子量分布曲線において、分子量が 30,000 以上 300,000 以下の範囲内に、前記ブロック共重合体 a 由来のピーク分子量が、少なくとも 1 つ存在し、

前記ブロック共重合体 a 中のビニル芳香族炭化水素単量体単位主体とする重合体ブロック S の数平均分子量 (M_n) が、10,000 以上 60,000 以下であり、

前記重合体ブロック S の分子量分布 (M_w / M_n) が、1.5 以上 4.0 以下である、前記 [1]、[4]、及び [5] のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

[8]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される分子量

分布曲線において、分子量が30,000以上300,000以下の範囲内に、前記ブロック共重合体a由来のピーク分子量が、少なくとも1つ存在し

、

前記ブロック共重合体a中のビニル芳香族炭化水素単量体単位主体とする重合体ブロックSの数平均分子量(M_n)が、10,000以上60,000以下であり、

前記重合体ブロックSの分子量分布(M_w/M_n)が、1.5以上4.0以下である、前記〔2〕、〔3〕、及び〔6〕のいずれかーに記載の成形品

。

〔9〕

前記共重合体bの構成単位である(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位が、メタクリル酸メチル単量体単位である、前記〔1〕、〔4〕、〔5〕、及び〔7〕のいずれかーに記載のブロック共重合体組成物。

〔10〕

前記共重合体bの構成単位である(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位が、メタクリル酸メチル単量体単位である、前記〔2〕、〔3〕、〔6〕、及び〔8〕のいずれかーに記載の成形品。

〔11〕

ISO306で規定され、荷重10N、昇温速度50℃/時間で測定したVICAT軟化温度が80℃以上である、前記〔1〕、〔4〕、〔5〕、〔7〕、及び〔9〕のいずれかーに記載のブロック共重合体組成物。

〔12〕

ISO306で規定され、荷重10N、昇温速度50℃/時間で測定したVICAT軟化温度が80℃以上である、前記〔2〕、〔3〕、〔6〕、〔8〕、及び〔10〕のいずれかーに記載の成形品。

〔13〕

押出成形品である、前記〔2〕、〔3〕、〔6〕、〔8〕、〔10〕、及び〔12〕のいずれかに記載の成形品。

〔14〕

射出成形品である、前記〔2〕、〔3〕、〔6〕、〔8〕、〔10〕、及び〔12〕のいずれかに記載の成形品。

〔15〕

ブロック共重合体 a 及び共重合体 b を混合し、混合物を得る工程と、
前記混合物を押出又は射出する工程と、
を、有する成形品の製造方法であって、

前記ブロック共重合体 a が、少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも 1 つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを含むブロック共重合体であり、

前記ブロック共重合体 a 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5であり、

前記共重合体 b が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体であり、

前記共重合体 b 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／（（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位）＝50／50～90／10であり、

前記共重合体 b が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量（Mw）が150,000以上250,000以下であり、かつ、分子量分布曲線における半値幅（対数横軸1,000から1,000,000までの長さに対するピーク高さ50％位置の幅の割合）が30％以上である、

成形品の製造方法。

[16]

ブロック共重合体 a 及び共重合体 b を混合し、混合物を得る工程と、
前記混合物を押出又は射出する工程と、

を、有する成形品の製造方法であって、

前記ブロック共重合体 a が、少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも 1 つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを含むブロック共重合体であり、

前記ブロック共重合体 a 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5 であり、

前記共重合体 b が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体であり、

前記共重合体 b 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／((メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位)＝50／50～90／10 であり、

前記共重合体 b が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量(Mw)が150,000以上350,000以下である共重合体(b-1)と、重量平均分子量(Mw)が50,000以上150,000未満以下である共重合体(b-2)と、の少なくとも2種類の共重合体の混合物であり、かつ、前記共重合体(b-1)と前記共重合体(b-2)の組成割合が、共重合体(b-1)／共重合体(b-2)＝95／5～40／60である、

成形品の製造方法。

[17]

包装部材である、前記〔2〕、〔3〕、〔6〕、〔8〕、〔10〕、〔12〕、〔13〕、及び〔14〕のいずれかーに記載の成形品。

〔18〕

少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを含むブロック共重合体aと、

ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体である共重合体bとを含む、ブロック共重合体組成物の押出成形品のヘイズ値を調整する方法であって、

前記ブロック共重合体a中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合を、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5とし、

前記共重合体b中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合を、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／((メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位)＝50／50～90／10とし、

前記共重合体bが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量(Mw)が150,000以上250,000以下であるようにし、かつ、分子量分布曲線における半値幅(対数横軸1,000から1,000,000までの長さに対するピーク高さ50%位置の全幅の割合)が30%以上となるように、前記共重合体(b)の重量平均分子量及び半値幅を調整し、前記ブロック共重合体組成物の押出成形品のヘイズ値を調整する方法。

〔19〕

少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体プロ

ックとを含むブロック共重合体 a と、

ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体である共重合体 b とを含む、ブロック共重合体組成物の成形品のヘイズ値を調整する方法であって、

前記ブロック共重合体 a 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合を、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5とし、

前記共重合体 b 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合を、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／((メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位)＝50／50～90／10とし、

前記共重合体 b が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量(Mw)が150,000以上350,000以下である共重合体(b-1)と、重量平均分子量(Mw)が50,000以上150,000未満である共重合体(b-2)を含有するようにし、

前記共重合体(b-1)と共重合体(b-2)の組成割合を、共重合体(b-1)／共重合体(b-2)＝95／5～40／60とすることにより、前記ブロック共重合体組成物の成形品のヘイズ値を調整する方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、力学特性、成形加工性、透明性に優れ、かつこれらの特性バランスが良好なブロック共重合体組成物及び成形品が得られる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明する。

なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではなく、本発明は、その要旨の範囲内で種々

変形して実施することができる。

[0019] [ブロック共重合体組成物]

本実施形態のブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体 a 及び共重合体 b を含有する。

前記ブロック共重合体 a と前記共重合体 b との質量比が、ブロック共重合体 a / 共重合体 b = 20 / 80 ~ 75 / 25 であり、

前記ブロック共重合体 a が、少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも 1 つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを含むブロック共重合体であり、

前記ブロック共重合体 a 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位 / 共役ジエン単量体単位 = 50 / 50 ~ 95 / 5 であり、

前記共重合体 b が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ) アクリル酸及び / 又は (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体であり、

前記共重合体 b 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記 (メタ) アクリル酸及び / 又は (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位 / ((メタ) アクリル酸及び / 又は (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位) = 50 / 50 ~ 90 / 10 であり、

かつ、前記共重合体 b が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量 (Mw) が 150,000 以上 250,000 以下であり、

かつ、得られる分子量分布曲線において、半値幅 (対数横軸 1,000 から 1,000,000 までの長さに対する、ピーク高さ 50% 位置の全幅の割合) が、30% 以上であり、

ISO 14782 に準拠して測定される外部ヘイズ値が、4.0% 以下であるブロック共重合体組成物である。

共重合体 b の半値幅は、31%以上が好ましく、32%以上がより好ましい。半値幅の上限については特に制限はないが、経済的工業生産性を鑑みると概ね50%以下である。

[0020] 本実施形態のブロック共重合体組成物は、上記のような構成を有することにより、一般的にはトレードオフの関係となる、優れた耐衝撃性と剛性を同時に満足することができ、さらには、良好な透明性と成形加工性を併せ持つことができる。

[0021] また、前記共重合体 b は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量 (Mw) が150,000以上350,000以下である共重合体 (b-1) と、重量平均分子量 (Mw) が50,000以上150,000未満である共重合体 (b-2) と、の少なくとも2種類の重量平均分子量を有する共重合体の混合物とすることが好ましい。

共重合体 (b-1) と共重合体 (b-2) の組成割合は、共重合体 (b-1) / 共重合体 (b-2) = 95/5 ~ 40/60 が好ましく、90/10 ~ 50/50 がより好ましく、80/20 ~ 55/45 がさらに好ましい。

異なる重量平均分子量の共重合体 (b-1) 及び (b-2) を併用することで、分子量分布曲線における半値幅の制御が容易となり、分子量の異なる複数の共重合体 b を適切に選択することにより、半値幅を30%以上とすることが容易に可能となる。

前記半値幅が30%以上であることにより、力学特性、低粘度化による透明性、及び反り低減の物性バランスが良好なものとなる。

分子量の大小を調整するのみでは、透明性と反りの低減といった特性の両立は困難でトレードオフの関係となり易いが、半値幅を上述の範囲に制御することにより、透明性と反りの低減のバランスを良好なものとすることができる。

重量平均分子量の異なる共重合体 (b-1) と共重合体 (b-2) を含有することにより、衝撃強さや剛性等の力学特性を損なうことなく、射出成形品の場合は、金型取出し後の後収縮を抑制することで反りを抑制した寸法精

度の高い成形品が得られ、一方で、Tダイや異形押出し等の押出成形品の場合は、射出同様、後収縮を抑制することで押出し肌が梨地状にならず透明性に優れた成形品を得ることができる。

[0022] 本明細書中、重合体を構成する各単量体単位の命名は、単量体単位が由来する単量体の命名に従う。

例えば、「ビニル芳香族炭化水素単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族炭化水素単量体を重合した結果生ずる重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が重合体主鎖となっている分子構造である。

また、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエンを重合した結果生ずる重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が重合体主鎖となっている分子構造である。

さらに、「(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位」とは、単量体である(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が重合した結果生ずる重合体の構成単位を示し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が重合体主鎖となっている分子構造である。

[0023] なお、本明細書中、「主体とする」とは、所定の単量体単位の含有量が90質量%以上であることをいう。

例えば、ブロック共重合体aにおいて、「ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロック」とは、ビニル芳香族炭化水素単量体単位が90質量%以上であるブロックをいう。

ビニル芳香族単量体単位が90質量%未満、かつ共役ジエン単量体単位が10質量%を超える重合体ブロックはランダム共重合体ブロックと定義する。

ランダム共重合体ブロックは、完全ランダム構造でも、テーパード構造(連鎖に沿って、共重合組成比率が段階的に変化するもの)でもよい。

[0024] (ブロック共重合体aと共重合体bの質量割合)

本実施形態のブロック共重合体組成物において、ブロック共重合体 a と共重合体 b の質量割合は、ブロック共重合体 a / 共重合体 b = 20 / 80 ~ 75 / 25 である。

ブロック共重合体 a の質量割合が、ブロック共重合体 a と共重合体 b との合計量を 100 質量%としたとき、20 質量%以上であることにより、本実施形態のブロック共重合体組成物の成形品が、射出成形品、押出成形品のいずれであっても、優れた耐衝撃強度が発現し、さらには本実施形態のブロック共重合体組成物の成形品が T ダイ押出シートの場合に優れた耐折強さが得られる。

一方、共重合体 b の質量割合が、ブロック共重合体 a と共重合体 b との合計量を 100 質量%としたとき 25 質量%以上であることにより、力学特性が大きく向上し、例えば押出成形においては厚み精度が一層良好な T ダイシートや異形押出品が得られ、良好な剛性と座屈強度を有するキャリアテープやマガジン管等の電子部品用包装材を得ることができる。

ブロック共重合体 a と共重合体 b の質量割合は、ブロック共重合体 a / 共重合体 b = 30 / 70 ~ 70 / 30 が好ましく、35 / 65 ~ 65 / 35 がより好ましく、35 / 65 ~ 60 / 40 がさらに好ましい。

特に、ブロック共重合体 a の質量割合が 35 質量%以上であると、JIS P 8115 に準拠して測定される耐折回数が、格段に向上する傾向にある。

[0025] (ブロック共重合体 a)

ブロック共重合体 a は、少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素単量体を主体とする重合体ブロックと、少なくとも 1 つの共役ジエン単量体を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体である。

ブロック共重合体 a 中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の総量に対して、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が 50 質量%以上 95 質量%以下であり、共役ジエン単量体単位の含有量が 5 質量%以上 50 質量%以下である。

ブロック共重合体 a は、ビニル芳香族単量体単位（ビニル芳香族単量体に由来する単位）及び共役ジエン単量体単位（共役ジエン単量体に由来する単位）以外の重合可能な他の単量体単位を、必要に応じて含んでもよい。

[0026] ビニル芳香族単量体は、分子内に芳香環とビニル基とを有するものであればよく、以下に限定されないが、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-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、*p*-tert-ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、及び1, 1-ジフェニルエチレンが挙げられる。

これらのビニル芳香族単量体は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、工業的及び経済性の観点から、スチレンが好ましい。

[0027] 共役ジエン単量体としては、一对の共役二重結合を有するジオレフィンであればよく、以下に限定されないが、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-ヘキサジエン等が挙げられる。

これらの共役ジエン単量体は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

これらの中でも、工業的及び経済性の観点から、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

[0028] ブロック共重合体 a におけるビニル芳香族単量体単位と、共役ジエン単量体単位との質量割合は、ビニル芳香族単量体単位／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5である。

質量割合が上記範囲内にあることにより、高い透明性を有する成形品（例えば、スチレン系樹脂シート）が得られる傾向にある。

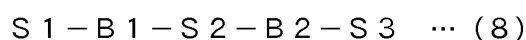
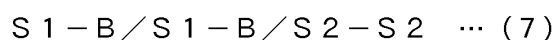
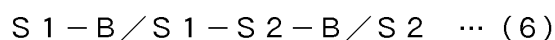
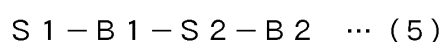
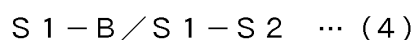
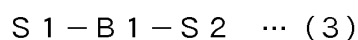
同様の観点から、前記質量割合は、好ましくは、55／45～90／10であり、より好ましくは60／40～85／15であり、さらに好ましくは

65/35～80/20であり、さらにより好ましくは67/33～78/22である。

[0029] ビニル芳香族単量体単位、及び共役ジエン単量体単位の含有量は、後述する実施例に記載する方法により定量することができる。

また、これらの単量体単位の含有量は、ブロック共重合体aの重合工程における、各々の単量体の添加量と比率を調整することにより制御することができる。

[0030] ブロック共重合体aとしては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(1)～(8)に示すブロック構造を有するブロック共重合体が挙げられる。



[0031] 上記一般式(1)～(8)中、S1、S2、及びS3は、それぞれビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(S)を示し、B、B1、及びB2は、それぞれ共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(B)を示し、B/S1及びB/S2は、ビニル芳香族単量体単位及び共役ジエン共重合体単位の含有量が各々90質量%未満であるランダム共重合体ブロック(B/S)を示す。

[0032] なお、上記一般式(1)～(8)中の、S、B、B/Sに付した番号は、それぞれ、重合体ブロック(S)と、重合体ブロック(B)と、ランダム共重合体ブロック(B/S)と、を同定するための番号であり、数字が異なるものは、それぞれのブロックの分子量(重合度)、あるいは共重合比率が同

一であっても異なってもよい。

[0033] また、重合体ブロック（S）及び重合体ブロック（B）は、それぞれ、成分や組成が異なるブロックが連続した連続構造により形成されていてもよい。例えば、重合体ブロック（B）が、 $B_1 - B_2 - B_3$ （ B_1 、 B_2 、及び B_3 は、それぞれ異なる組成又は成分を有するBブロック）であってもよい。また、ランダム共重合体ブロック（B/S）の連鎖構造は、ランダムブロックでも、テーパーブロック（連鎖に沿って、徐々に組成比率が変化したもの）であってもよい。

[0034] また、ブロック共重合体aは、線状重合体でも分岐状重合体のいずれでもよい。

分岐状重合体を得る方法としては、例えば、重合終末端をカップリング反応させる方法や、多官能開始剤を用いて重合初期から分岐させる方法等が挙げられる。

[0035] また、本実施形態のブロック共重合体組成物の成形品の耐折強さ等の力学特性の観点から、ブロック共重合体aは、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも2つ以上有するブロック共重合体であることが好ましい。

なお、本明細書において、「ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック」を、「重合体ブロックS」と記載する場合がある。

[0036] （ブロック共重合体aのピーク分子量及び分子量分布）

本実施形態のブロック共重合体組成物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法（GPC測定法）により測定される分子量分布曲線において、分子量が30,000以上300,000以下の範囲内に、ブロック共重合体a由来のピーク分子量が少なくとも1つ存在することが好ましい。

これにより、ブロック共重合体組成物の成形加工性が一層良好となるとともに、成形品の力学特性が一層良好となる傾向にある。

同様の観点から、ブロック共重合体a由来のピーク分子量は、40,000以上250,000以下の範囲内に存在することがより好ましく、50,

000以上210, 000以下の範囲内に存在することがさらに好ましい。
なお、ブロック共重合体aのピーク分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0037] (ブロック共重合体aの分子量分布 (M_w/M_n))

ブロック共重合体aの分子量分布 (M_w/M_n) は、特に限定されない。
後述するカップリング剤等により一部ポリマーの重合活性末端を会合させることにより、異なる分子量の組み合わせを有するブロック共重合体aが得られる。

[0038] さらに、重合途中にエタノール等のアルコールの添加量 (モル数) を、重合開始剤の添加剤 (モル数) よりも小さくすることにより、一部のポリマーの重合を停止させることが可能であり、結果として、異なる分子量の混合物であるブロック共重合体aを得ることができる。なお、ブロック共重合体aの分子量分布 (M_w/M_n) は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0039] (重合体ブロックSの数平均分子量 (M_n))

前記ブロック共重合体a中のビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックSの数平均分子量 (M_n) は、好ましくは10, 000～60, 000であり、より好ましくは15, 000～50, 000であり、さらに好ましくは20, 000～40, 000である。

重合体ブロックSの数平均分子量 (M_n) が上記範囲内であることにより、一層優れた力学特性及び良好な成形外観をバランスよく備えた成形品、例えば、スチレン系樹脂シートを得ることができる。

ブロック共重合体aにおける重合体ブロックSの数平均分子量 (M_n) は、重合開始剤に対するビニル芳香族単量体の供給量 (フィード量) を調整することにより制御可能である。

[0040] また、ブロック共重合体aが、重合体ブロックSを2つ以上有する場合、これらの2つ以上の重合体ブロックSの分子量は、各々独立して、制御することが可能である。

なお、上記重合体ブロックSの数平均分子量 (M_n) は、ブロック共重合体a中の全ての重合体ブロックSを合わせた数平均分子量とする。例えば、 S_1-B/S_1-S_2 構造のブロック共重合体aの場合、重合体ブロックSの平均分子量は、 S_1 と S_2 を合わせた数平均分子量となる。

[0041] ブロック共重合体aにおける重合体ブロックSの数平均分子量は、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキシ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) により得た重合体ブロックS成分 (但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族単体重合体成分は除かれている。) を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定することにより得ることができる。具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0042] (重合体ブロックSの分子量分布 (M_w/M_n))

ブロック共重合体a中のビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックSの分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは1.5~4.0であり、より好ましくは1.6~3.6であり、さらに好ましくは1.7~3.2である。

重合体ブロック (S) の分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内であることにより、成形加工性、及びブロック共重合体aと共重合体bとの分散性のバランスが一層良好なものとなり、フローマークのない良好な成形外観を有する成形品が得られる傾向にある。

ブロック共重合体aにおける重合体ブロックSの分子量分布 (M_w/M_n) は、重合開始剤に対するビニル芳香族単量体の供給量 (フィード量) を調整することにより制御可能である。

[0043] また、本実施形態において、ブロック共重合体aが、重合体ブロックSを2つ以上有する場合、これらの重合体ブロックSの分子量分布は、各々独立して、制御することが可能である。なお、上記重合体ブロックSの分子量分布 (M_w/M_n) は、ブロック共重合体a中の全ての重合体ブロックSを合

わせた全体の平均分子量分布とする。例えば、 S_1-B/S_1-S_2 構造のブロック共重合体 a の場合、重合体ブロック S の平均分子量は、 S_1 及び S_2 の平均分子量分布とする。

[0044] ブロック共重合体 a における重合体ブロック S の分子量分布 (M_w/M_n) を制御する他の方法としては、例えば、重合体ブロック S の重合工程において、重合開始剤よりも少ないモル数量のエタノール等のアルコールを添加し、一部のポリマーの重合を停止させる方法が挙げられる。これにより重合体ブロック S は、2 つのピーク分子量を有するようになる。このように 2 つ以上の異なる鎖長分布を有する重合体ブロック S を有するブロック共重合体 a を得ることによっても、重合体ブロック S の分子量分布を制御することが可能である。

[0045] ブロック共重合体 a における重合体ブロック S の分子量分布は、具体的には後述する実施例記載の方法で求めることができる。

[0046] (ブロック共重合体 a の製造方法)

本実施形態のブロック共重合体組成物を構成するブロック共重合体 a の製造方法は、公知の技術を利用できる。代表的な製造方法としては、炭化水素溶剤中で有機リチウム化合物等のアニオン開始剤を用い、共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体をブロック共重合する方法が挙げられる。例えば、特公昭 36-19286 号公報、特公昭 43-17979 号公報、特公昭 48-2423 号公報、特公昭 49-36957 号公報、特公昭 57-49567 号公報、特公昭 58-11446 号公報に記載された方法により製造することができる。

[0047] ブロック共重合体 a は、炭化水素溶媒中、ビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体とを共重合することにより得られる。

ブロック共重合体 a の製造に用いる炭化水素溶媒としては、従来公知の炭化水素溶媒が使用でき、以下に限定されるものではないが、例えば、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シク

ロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類；また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族単量体等が挙げられる。

これらの炭化水素溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで用いられる。これらの中でも、有機リチウム開始剤を用いる場合は、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンが一般的で好ましく使用される。

[0048] 重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体に対しアニオン重合活性を示す重合開始剤が挙げられ、具体的には、脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族単量体アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等のアルカリ金属化合物が挙げられる。

[0049] アルカリ金属化合物中のアルカリ金属としては、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

好適なアルカリ金属化合物としては、以下に限定されないが、例えば、炭素数1～20の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物であって、1分子中に1個のリチウムを含む化合物や、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が挙げられる。

このようなアルカリ金属化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム、ジイソプロペニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムの反応生成物、さらにはジビニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。

[0050] また、前記アルカリ金属化合物としては、例えば、米国特許第5708092号、英国特許第2241239号、米国特許第5527753号に示す外国特許に開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。

これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、*n*-ブチルリチウムが好ましい。

[0051] ブロック共重合体aの製造工程としては、特に限定されないが、例えば、重合途中から重合開始剤を追加添加する工程、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工程等を有していてもよい。このような工程を適宜選択することにより、互いに分子量の異なる複数の成分が存在するブロック共重合体aを作製することができる。

[0052] また、ブロック共重合体aの製造工程において、重合原料であるビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体の仕込み比率を調整することにより、最終的に得られるブロック共重合体aのビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量及び共役ジエン単量体単位の含有量を制御できる。

[0053] ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックを作製する方法としては、ビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体との混合物を連続的に重合系に供給して重合する方法、極性化合物あるいはランダム化剤を使用して、ビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体とを共重合する等の方法等が挙げられる。

[0054] 極性化合物及びランダム化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、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。

[0055] ブロック共重合体aの重合工程における重合温度は、重合開始剤を用いたアニオン重合の場合、一般的には−10℃～150℃、好ましくは40℃～120℃の範囲である。

重合に要する時間は、条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、好ましくは1時間から10時間の範囲である。

また、重合系の雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス等をもって置換することが好ましい。

重合圧力は、上記重合温度範囲で単量体及び重合溶媒を液層に維持するために十分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。

さらに、重合系内には重合開始剤及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が意図せず混入しないよう留意することが好ましい。

[0056] ブロック共重合体 a にランダム共重合体ブロックが含有される場合、ビニル芳香族炭化水素単量体と共役ジエン単量体との混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は、極性化合物或いはランダム化剤を使用してビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体を共重合する、等の方法が採用できる。

[0057] 本実施形態のブロック共重合体組成物の構成成分であるブロック共重合体 a の製造において、重合開始剤として有機アルカリ金属を用いる場合、重合反応を停止させる際に、2 分子以上が結合して停止させるカップリング反応を好適に利用することができる。カップリング反応は、下記に例示するカップリング剤を重合系内に添加することにより行うことができる。また、カップリング剤の添加量を調整することで、重合系内の一部のポリマーのみをカップリングさせ、未カップリングポリマーとカップリングポリマーを共存させることで、分子量分布において 2 つ以上のピークを有するブロック共重合体 a を製造することもできる。

[0058] 本実施形態のブロック共重合体組成物を構成するブロック重合体 a の製造に好適に使用できるカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、2 官能以上の任意のカップリング剤が挙げられる。

具体的には、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、γ-グリシドキシエチルトリ

メトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトクトキシシラン等のアミノ基を含有するシラン化合物が挙げられる。

また、他のカップリング剤としては、例えば、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)-プロピル]-3-エチルイミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、3-[3-(トリブトキシシリル)-プロピル]-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、3-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-1-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、1-(2-エトキシエチル)-3-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-イミダゾリジン、(2-{3-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-テトラヒドロピリミジン-1-イル}-エチル)ジメチルアミン等のシリル基を含有するシラン化合物が挙げられる。

また、他のカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノ

キシシラン γ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) ジメトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) ジエトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) ジプロポキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) ジブトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) ジフェノキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルメトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルエトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルプロポキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルブトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルフェノキシシラントリス (γ -グリシドキシプロピル) メトキシシラン等のグリシドキシ基を含有するシラン化合物が挙げられる。

また、他のカップリング剤としては、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス (γ -メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、トリス (γ -メタクリロキシプロピル) メトキシシラン等のメタクリロキシ基を含有するシラン化合物が挙げられる。

また、他のカップリング剤としては、例えば、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-エチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-エチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシ

クロヘキシル) エチル-メチルジプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-メチルジブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-メチルジフェノキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-ジメチルメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-ジエチルエトキシシラン β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-ジメチルエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-ジメチルプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-ジメチルブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-ジメチルフェノキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-ジエチルメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル) エチル-メチルジイソプロペノキシシラン等のエポキシクロヘキシル基を含有するシラン化合物が挙げられる。その他のカップリング剤としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドンが挙げられる。

[0059] なお、ブロック共重合体 a のリビング末端に上記カップリング剤を付加反応させる場合には、ブロック共重合体 a のリビング末端の構造はなんら限定されないが、本実施形態のブロック共重合体組成物の機械的強度等の観点から、ビニル芳香族炭化水素単量体を主体とするブロックのリビング末端であることが好ましい。

カップリング剤の使用量は、ブロック共重合体 a のリビング末端 1 当量に対して、0.1 当量以上 10 当量以下であることが好ましく、0.5 当量以上 4 当量以下であることがより好ましい。カップリング剤は、1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

[0060] (共重合体 b)

共重合体 b は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位 (ビニル芳香族炭化水素単量体に由来する単位) と、(メタ) アクリル酸及び/又は (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位 ((メタ) アクリル酸及び/又は (メタ)

アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する単位)とのランダム共重合体である。共重合体bは、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位以外の重合可能な他の単量体単位を、必要に応じて含んでもよい。

[0061] ビニル芳香族炭化水素単量体は、分子内に芳香環とビニル基とを有すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-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、*p*-*tert*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-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等が挙げられる。

これらのビニル芳香族炭化水素単量体は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

これらの中でも、工業的及び経済性の観点から、スチレンが好ましい。

[0062] (メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸エステル単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル、及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の単量体を意味する。

アルキルエステルは、炭素数1~8(C1~C8)のアルキルアルコールとアクリル酸及び／又はメタクリル酸とのエステル化合物の1種以上であればよい。

(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル(ブチルアクリレート)、アクリル酸*n*-ペンチル、アクリル酸*n*-ヘキシル等のアクリル酸C₁₋₆アルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸シクロアルキルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-ペンチル、メタクリル酸*n*-ヘキシル等のメタクリル酸C₁₋₆アルキルエステル、及びメタクリル

ル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸シクロヘキシルエステルが挙げられ、これらの中でも、共重合体bの軟化温度を一層高くでき、その結果、得られる成形品の成形性及び耐熱変形性を一層向上できる観点から、アクリル酸C₁₋₆アルキルエステル、メタクリル酸C₁₋₆アルキルエステルが好ましく、アクリル酸C₁₋₄アルキルエステル、メタクリル酸C₁₋₄アルキルエステルがより好ましく、さらに好ましくはアクリル酸メチル及び／又はメタクリル酸メチルであり、さらにより好ましくはメタクリル酸メチルである。

[0063] 本明細書中、「ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体」は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、これら以外の単量体単位であって、これらに重合可能な他の単量体単位を少量含む共重合体も含まれる。

他の単量体単位の量は、共重合体b中、2質量%以下であることが好ましい。

特に好ましい共重合体として例示した単量体単位を含む「ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、メタクリル酸メチルとのランダム共重合体」である場合も、他の単量体単位を2質量%以下含むものであってもよい。

[0064] 共重合体b中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／((メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位) = 50/50~90/10であり、好ましくは60/40~90/10であり、より好ましくは70/30~85/15である。

質量割合が上記範囲内にあることにより、吸湿性が低く、かつ力学特性に優れたブロック共重合体組成物が得られる。

一方、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が50質量%未満である場合、吸湿性が強くなり、成形前の事前乾燥が必要になるとともに、ブロッ

ク共重合体 a と共重合体 b との相容性が低下し、ブロック共重合体組成物の力学特性が低下する。

また、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が 90 質量%を超えると、力学特性（特に耐折強さ）が低下する。

[0065] 共重合体 b は、公知の方法により重合して製造することができる。

例えば、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の公知の重合方法を用いて製造できる。

ビニル芳香族炭化水素単量体と（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸エステルとの共存下に、ラジカル重合を行う製造方法が工業的には一般的である。

共重合体 b の製造方法においては、有機過氧化物等の重合開始剤を使用してもよく、重合開始剤を使用しない熱重合を行ってもよい。

また、重合反応の制御の観点から、必要に応じて重合溶媒や、脂肪族メルカプタン等の連鎖移動剤を使用することができる。

[0066] 重合溶媒は、連続重合過程における反応系内の粘度を低く保つために用いるものであり、その有機溶剤としては、以下に限定されるものではないが、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挙げられる。

[0067] 特に、単量体として多官能ビニル芳香族炭化水素単量体を使用する場合などは、ゲル化を抑制する観点から重合溶媒を使用することが好ましい。

重合溶媒を使用することにより、ゲルを生じ難くなり、重合工程における高度な制御が可能となり、所望の組成と物性を有する共重合体 b を得ることがより容易となる。

[0068] 重合溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、ゲル化を制御するという観点から、通常、重合反応器内の組成物全体に対し、1～50質量%であることが好ましく、5～25質量%であることがより好ましい。

重合溶媒の使用量が 50 質量%以下であることにより、ゲル化の抑制と重

合工程における制御のし易さと生産性に優れた共重合体bを得ることができる傾向にある。

[0069] 共重合体bの重合工程においては、有機過酸化物等のラジカル剤を好ましく使用することができる。

ラジカル剤としては、以下に限定されるものではないが、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；クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチル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；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]等が挙げられる。

これらのラジカル剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0070] さらに共重合体bの重合工程において、共重合体bの分子量分布や半値幅を調整する目的で連鎖移動剤を用いることができる。

連鎖移動剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、脂肪族メルカプタン、芳香族メルカプタン、ペンタフェニルエタン、 α -メチルスチレンダイマー及びテルピノーレン等が挙げられる。

[0071] 本実施形態のブロック共重合体組成物を構成する共重合体bは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量（ M_w ）が150,000以上250,000以下であり、かつ、分子量分布曲線において、半値幅（対数横軸1,000から1,000,000までの長さに対する、ピーク高さ50%位置の全幅の割合）が、30%以上である。

上述の重量平均分子量と半値幅を有することで、耐衝撃強さや耐折回数等、優れた力学特性の発現に加え、射出成形品では反りを低減し、押出成形品では透明性向上に寄与する。

[0072] 共重合体bの分子量分布曲線にて規定される半値幅は、上述の連鎖移動剤を用いたり、多官能基を有する有機過酸化物を用いたりすることでも上記数値範囲に制御できる製造条件もあり得るが、重量平均分子量の異なる2種以上の共重合体bを併用することでも上記数値範囲に制御でき、比較的容易に上記半値幅を30%以上に制御することができる。

具体的には、共重合体bが、重量平均分子量（ M_w ）が150,000以上350,000以下である共重合体（b-1）と、重量平均分子量（ M_w ）が50,000以上150,000未満である共重合体（b-2）と、の混合物とすることにより、分子量分布曲線における半値幅を30%以上とすることが可能となる。

[0073] 共重合体bの重量平均分子量が250,000を超え350,000以下の場合、あるいは、150,000以上250,000以下で、かつ、上述した規定の半値幅が30%未満の場合であると、ブロック共重合体aと共重合体bの各々の分散形態が共連続構造となり、射出成形品の場合は金型取出し後の後収縮のため反りが発生し、一方で、Tダイや異形押出し等の押出成形品の場合は、これも後収縮の影響で押出し肌が梨地状になり、結果として内部ヘイズは良好であるものの、外部ヘイズが高くなり、透明性を損なう結果となる。

また、共重合体bの重量平均分子量が150,000未満の場合、Tダイ

や異形押出し成形品の表面肌は平滑性に優れ外部ヘイズも低く優れた透明シートを得ることができるが、押出成形品としての耐折回数や衝撃強さが不十分なものとなり、電子部品包装材等の透明性包装材としても実用的な最低限の力学特性を満足することができず、不十分なものとなる。射出成形品としても反りは解消するものの、衝撃強度が不十分な成形品しか得ることができない。

よって、本実施形態のブロック共重合体組成物を構成する共重合体bは、重量平均分子量が150,000以上250,000以下で、かつ、規定の半値幅が30%以上であるものとし、これにより、力学特性と透明性を高度にバランスさせることができる。

[0074] 共重合体bにおける半値幅の制御方法は何ら限定されないが、好ましくは、上述したように、重量平均分子量の異なる共重合体同士であって、 M_w が150,000以上350,000以下である共重合体(b-1)と、 M_w が50,000以上150,000未満である共重合体(b-2)を好ましく併用することで、目的の半値幅を達成することができる。

共重合体(b-1)と共重合体(b-2)との好ましい併用比率は選択する重量平均分子量にも依存するが、例えば、共重合体(b-1)/共重合体(b-2) = 95/5 ~ 40/60の範囲は好ましく、より好ましくは、90/10 ~ 50/50の範囲であり、さらに好ましくは、85/15 ~ 50/50の範囲であり、さらにより好ましくは、85/15 ~ 60/40の範囲であり、よりさらに好ましくは、80/20 ~ 60/40の範囲であり、特に好ましくは、80/20 ~ 65/35の範囲である。

共重合体bを(b-1)成分及び(b-2)成分の混合物とし、これらを適切な重量平均分子量に選択し、かつ、上記の比率の範囲とすることにより、半値幅を大きくすることが可能となり、結果として透明性と耐折回数や衝撃強さ等の力学特性を高度に良バランス化させることができる。

[0075] 共重合体bの分子量は、モノマー濃度や有機過酸化物等のラジカル剤の量、連鎖移動剤の有無や量等を調整することにより制御することができる。

一般的にはラジカル剤の量を減らし、連鎖移動剤を用いなければ高分子量化し、ラジカル剤の量を増やし、連鎖移動剤を添加あるいは量を増やせば低分子量化する。

[0076] 共重合体bとしては、共重合体bの軟化温度を一層高くでき、その結果、得られる成形品の成形性及び耐熱変形性を一層向上できる観点から、スチレン単量体単位と、アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステル単量体単位及び／又はメタクリル酸 C_{1-4} アルキルエステル単量体単位との共重合体（例えば、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体（MS樹脂）、スチレンーアクリル酸メチルーメタクリル酸メチル共重合体）が好ましい。

また、スチレンーブチルアクリレート共重合体を、共重合体bを構成する高分子量成分（b-1）として用いる場合については、ブロック共重合体aと混合したブロック共重合体組成物において、低分子量成分（b-2）を併用せずとも、重量平均分子量が150,000～350,000の範囲の（b-1）成分の高分子量成分のみで、成形品において良好な透明性を発現する。例えばPSジャパン（株）から上市されているSC004が挙げられる。しかしながら、SC004とのブレンドは優れた透明性を発現するものの、耐熱性（Vicat軟化温度）を大幅に低下させることが分かっており、加熱を行わない常温以下で使用される食品包装には使用できるものの、耐熱変形性が要求される電子部品包装材には適さないため、用途に制限がある。

[0077] （ブロック共重合体組成物の特性）

＜ヘイズ値＞

本実施形態のブロック共重合体組成物は、ISO14782に準拠して測定される外部ヘイズ値が、4.0%以下である。これにより、優れた透明性を実現できる。

当該外部ヘイズ値は、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

ブロック共重合体組成物のヘイズ値は、共重合体bの重量平均分子量及び半値幅を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

[0078] ＜V I C A T 軟化温度＞

本実施形態のブロック共重合体組成物は、V I C A T 軟化温度が80℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。

前記V I C A T 軟化温度を有することにより耐熱変形性が高く、電子部品包装材の材料として好適に用いることができる。

前記V I C A T 軟化温度を上記数値範囲とするためには、共重合体bとして、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体（MS樹脂）を用いることが好ましい。

MS樹脂は、市販品を用いてもよく、例えば、東洋スチレン社製品「トーヨーMS」が挙げられる。

[0079] （ブロック共重合体組成物に配合可能なその他の添加剤）

本実施形態のブロック共重合体組成物は、本発明の作用効果を阻害しない範囲で、任意の添加剤を含んでもよい。

添加剤としては、樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものが挙げられ、以下に限定されるものではないが、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ等の無機充填剤、ステアリン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩、エチレンビスステアリルアミド等脂肪酸アמיד等の滑剤及び離型剤、パラフィンオイル、プロセスオイル、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤及び可塑剤、ヒンダードフェノール系、リン系の熱安定剤及び酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、有機顔料、無機顔料、有機染料等の着色剤等が挙げられる。

[0080] 〔成形品、及びその製造方法〕

本実施形態の成形品は、ブロック共重合体a及び共重合体bを含有する本実施形態のブロック共重合体組成物の成形品であり、上述した本実施形態のブロック共重合体組成物を構成するブロック共重合体a及び共重合体bを混

合し、混合物を得、当該混合物を成形することにより得られる。

前記ブロック共重合体 a と前記共重合体 b との質量比は、ブロック共重合体 a / 共重合体 b = 20 / 80 ~ 75 / 25 である。

[0081] ブロック共重合体 a 及び共重合体 b は、上述した〔ブロック共重合体組成物〕において説明したものと同様である。

すなわち、ブロック共重合体 a が、少なくとも 1 つのビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックと、少なくとも 1 つの共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックとを含むブロック共重合体であり、ブロック共重合体 a 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位 / 共役ジエン単量体単位 = 50 / 50 ~ 95 / 5 である。

また、共重合体 b が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とのランダム共重合体であり、前記共重合体 b 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位 / ((メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位) = 50 / 50 ~ 90 / 10 である。

[0082] また、共重合体 b は、重量平均分子量 Mw が 150, 000 以上 250, 000 以下であり、分子量分布曲線における半値幅(対数横軸 1, 000 から 1, 000, 000 までの長さに対するピーク高さ 50% 位置の幅の割合)が 30% 以上であるものとし、当該共重合体 b は、重量平均分子量(Mw)が 150, 000 以上 350, 000 以下である共重合体(b-1)と、重量平均分子量(Mw)が 50, 000 以上 150, 000 未満である共重合体(b-2)と、の少なくとも 2 種類の重量平均分子量を有する共重合体の混合物であり、かつ、前記共重合体(b-1)と前記共重合体(b-2)の組成割合が、共重合体(b-1) / 共重合体(b-2) = 95 / 5 ~ 40 / 60 であることが好ましい形態である。

本実施形態の成形品は、ISO 14782に準拠して測定される外部ヘイズ値が、4.0%以下である。

[0083] また、本実施形態の成形品の耐折強さ等の力学特性の観点から、ブロック共重合体aは、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックを少なくとも2つ以上有するブロック共重合体であることが好ましい。

[0084] (ブロック共重合体aのピーク分子量及び分子量分布)

本実施形態の成形品は、当該成形品を得るために用いる本実施形態のブロック共重合体組成物が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法(GPC測定法)により測定される分子量分布曲線において、分子量が30,000以上300,000以下の範囲内に、ブロック共重合体a由来のピーク分子量が少なくとも1つ存在することが好ましい。

これにより、成形加工性が一層良好となるとともに、成形品の力学特性が一層良好となる傾向にある。

同様の観点から、ブロック共重合体a由来のピーク分子量は、40,000以上250,000以下の範囲内に存在することがより好ましく、50,000以上210,000以下の範囲内に存在することがさらに好ましい。なお、ブロック共重合体aのピーク分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0085] (重合体ブロックSの数平均分子量(Mn))

前記ブロック共重合体a中のビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックSの数平均分子量(Mn)は、好ましくは10,000～60,000であり、より好ましくは15,000～50,000であり、さらに好ましくは20,000～40,000である。

重合体ブロックSの数平均分子量(Mn)が上記範囲内であることにより、一層優れた力学特性及び良好な成形外観をバランスよく備えた成形品、例えば、スチレン系樹脂シートを得ることができる。

ブロック共重合体aにおける重合体ブロックSの数平均分子量(Mn)は、重合開始剤に対するビニル芳香族単量体の供給量(フィード量)を調整す

ることにより制御可能である。

[0086] (重合体ブロック S の分子量分布 (M_w/M_n))

ブロック共重合体 a 中のビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロック S の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 1.5 ~ 4.0 であり、より好ましくは 1.6 ~ 3.6 であり、さらに好ましくは 1.7 ~ 3.2 である。

重合体ブロック (S) の分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内であることにより、成形加工性、及びブロック共重合体 a と共重合体 b との分散性のバランスが一層良好なものとなり、フローマークのない良好な成形外観を有する成形品が得られる傾向にある。

ブロック共重合体 a における重合体ブロック S の分子量分布 (M_w/M_n) は、重合開始剤に対するビニル芳香族単量体の供給量 (フィード量) を調整することにより制御可能である。

[0087] (メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸エステル単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル、及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる 1 種以上の単量体を意味する。

アルキルエステルは、炭素数 1 ~ 8 ($C_1 \sim C_8$) のアルキルアルコールとアクリル酸及び／又はメタクリル酸とのエステル化合物の 1 種以上であればよい。

(メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸エステル単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル (ブチルアクリレート)、アクリル酸 n-ペンチル、アクリル酸 n-ヘキシル等のアクリル酸 C_{1-6} アルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸シクロアルキルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 n-ペンチル、メタクリル酸 n-ヘキシル等のメタクリル酸 C_{1-6} アルキルエステル、及びメタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸シクロヘキシルエステルが挙げられ、

これらの中でも、共重合体bの軟化温度を一層高くでき、その結果、本実施形態の成形品の成形性及び耐熱変形性を一層向上できる観点から、アクリル酸C₁₋₆アルキルエステル、メタクリル酸C₁₋₆アルキルエステルが好ましく、アクリル酸C₁₋₄アルキルエステル、メタクリル酸C₁₋₄アルキルエステルがより好ましく、さらに好ましくはアクリル酸メチル及び／又はメタクリル酸メチルであり、さらにより好ましくはメタクリル酸メチルである。

[0088] (成形品の特性)

<ヘイズ値>

本実施形態の成形品は、ISO 14782に準拠して測定される外部ヘイズ値が、4.0%以下である。これにより、優れた透明性を実現できる。

当該外部ヘイズ値は、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

成形品のヘイズ値は、共重合体bの重量平均分子量及び半値幅を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

[0089] <VICAT軟化温度>

本実施形態の成形品は、VICAT軟化温度が80℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。

前記VICAT軟化温度を有することにより耐熱変形性が高く、電子部品包装材の材料として好適に用いることができる。

前記VICAT軟化温度を上記数値範囲とするためには、共重合体bとして、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体(MS樹脂)を用いることが好ましい。

MS樹脂は、市販品を用いてもよく、例えば、東洋スチレン社製品「トーヨーMS」が挙げられる。

[0090] (押出成形品、及び押出成形品の製造方法)

本実施形態の押出成形品は、上述した本実施形態のブロック共重合体組成物を押出成形したものである。

製造方法としては、上述したブロック共重合体a及び共重合体bを混合し

、必要に応じてその他の配合剤を加えて混合物を得た後、押出成形を行う。

具体的には、熔融混練を経て、あるいは、経ずして常温にてドライブレンドした後、加熱熔融混練りしてダイ（フラット状、T状、円筒状等他の異形状）から押出して得られる。

予め熔融混練を行う場合は、例えば、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、単軸若しくは二軸押出機等の混合機や混練機を使用して調製したブロック共重合体組成物を、ダイ（フラット状、T状、円筒状等他の異形状）から押出して成形する方法でもよい。

押出成形は、Tダイシートや円筒状やその他の異形状等、最終用途に応じて様々な形状を取り得る。

また、Tダイから得られるシート状の成形品の場合、1軸延伸又は2軸延伸でもよいが、押出方向に引き取りを作用した無延伸シートあるいは低延伸シートが一般的である。例えば抱き込み主ロールとタッチロールとを備えたTダイ押出機を用いて製造した無延伸シート又は押出し方向側の低延伸シート等が例示できる。

[0091]（射出成形品、及び射出成形品の製造方法）

本実施形態の射出成型品は、上述した本実施形態のブロック共重合体組成物を射出成形したものである。

製造方法としては、上述したブロック共重合体a及び共重合体bを混合し、必要に応じてその他の配合剤を加えて混合物を得た後、射出成形機を用いて射出成形により製造される。

射出成形とは、成形材料を加熱して熔融し、閉鎖している金型内に熔融樹脂を射出し、冷却後に金型を開くことで成形品を取り出す成形方法である。例えば、上述したブロック共重合体a及び共重合体bを、予め単軸押出機あるいは二軸押出機を用いて熔融混練し、均一な組成物からなるペレットを製造した後に、射出成形機のホッパーに投入して成形する方法の他、押出機による熔融混練を経ずに常温でドライブレンドした後に、射出成形機のホッパ

ーに投入して成形する方法も採用できる。

射出成形機の機構には特段の制限はなく、トグル式や直圧式等が好ましく用いることができる。また、金型においてもコールドランナー式その他ホットランナー式も好適に使用できる。ゲートの形状もダイレクトゲート、ピンゲート、サブマリリングート、タブゲート、フィルムゲート等、その製品形状に合った最適なゲートを任意に選択することができる。

[0092] 一般的に、本実施形態のブロック共重合体組成物における、共重合体 b の重量平均分子量 (M_w) の要件、及びその分子量分布曲線における半値幅の要件を外れた場合でも、射出成形においては、ブロック共重合体 a と共重合体 b の屈折率が合致していれば、透明性に優れたブロック共重合体組成物及び射出成形品を得ることができる。これはブロック共重合体組成物が射出成形時に金型内で高圧で金型に押し当てられた状態で急冷されるため、金型表面が鏡面であれば容易に透明な射出成形品となるからである。

一方、押出成形においては、溶融樹脂はロールやサイジングダイ等に接触することで冷却と同時に賦形されるが、射出成形のような高い圧力が伴わないため、溶融樹脂の固化の過程における成形品の表面状態は、工程毎の成り行きになり易い。

例えば、押出成形における固化の過程で、ブロック共重合体組成物においてブロック共重合体 a が網目状に分散していると、ガラス転移温度が低いために固化温度が低いブロック共重合体 a が、共重合体 b よりも遅れて固化するため、押出シート等の成形品の表面に微小な皺が発生し、それが梨地状となって透明性低下を招来する傾向にある。

成形品の表面が梨地になるか否かは、ブロック共重合体 a の分散形態に依存すると考えられる。ブロック共重合体 a が共重合体 b の海に浮かぶ島相（分散相）になれば、押出シートでは梨地にはならず、透明性が発現し易い。

一方で、射出成形においても同様に、共重合体 b の重量平均分子量 (M_w) の条件、及びその分子量曲線における半値幅の要件を外れた場合、固化温度が低いブロック共重合体 a が網目状に分散していると、後収縮が大きくな

り、反りなどの寸法の不安定さを招来する傾向にある。ブロック共重合体 a が共重合体 b の海に浮かぶ島相（分散相）になれば、射出成形では反りの小さい良好な成形品となり易い。

本発明は、各成形方法における上述のような課題を把握した本発明者が、共重合体 b の分子量及びその半値幅を調整することで、いずれの成形方法においても透明な成形体を実現できることを発見し、完成した。

[0093] 本実施形態の成形品の肉厚は、特に限定されない。

本実施形態の成形品が押出成形品の場合、好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 4\ \text{mm}$ 、より好ましくは $50\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \text{mm}$ 、さらに好ましくは $0.1\ \text{mm} \sim 1.5\ \text{mm}$ 、さらにより好ましくは $0.2\ \text{mm} \sim 1.2\ \text{mm}$ である。

一方、射出成形品の場合、好ましくは $0.1\ \text{mm} \sim 10\ \text{mm}$ 、より好ましくは $0.2\ \text{mm} \sim 5\ \text{mm}$ 、さらに好ましくは $0.3\ \text{mm} \sim 4\ \text{mm}$ である。

[0094] 本実施形態の成形品は、その肉厚方向の構成は単層であっても多層であってもよい。

多層の場合は、各層の樹脂組成が同一であっても異なってもよい。

各層の樹脂組成が異なっている場合、複数の層を構成する各層の内の少なくとも一層に上述したブロック共重合体 a と共重合体 b を含有する本実施形態のブロック共重合体組成物からなる層が含まれていればよく、最表裏層でも内部の中間層でもよい。

また、工程内リサイクルを目的として、中間層の少なくとも一層にシートの端材を用いてブレンドしてもよい。その場合、新材とリサイクル材を任意の割合でブレンドしてもリサイクル材単独でもよい。リサイクル材は同一ラインから発生するものが好ましいが、本実施形態の作用効果を阻害しない範囲で、他の系列で発生した異なる樹脂組成物をブレンドしてもよい。

[0095] また、本実施形態の成形品の表面は、表面処理（例えば、コロナ放電やグロー放電等の放電処理、酸処理等）してもよい。

本実施形態の成形品の表面は、印刷性に優れるため、導電性被膜又は帯電防止層（例えば、導電性インキによる被膜など）を形成してもよい。

[0096] 〔成形品の特性〕

（押出成形品の耐折強さ）

本実施形態の成形品は、Ｔダイ押出機によるシート形状の押出成形品の場合、ＪＩＳ Ｐ８１１５に準拠して測定される耐折回数が、ＭＤ方向及びＴＤ方向のいずれにおいても５００回以上であることが好ましい。より詳細には、９．８Ｎのばね荷重を与えた状態におけるＭＩＴ耐折試験機において、試験片が破断に至るまでの耐折回数が、ＭＤ方向及びＴＤ方向のいずれかにあって１００回以上であれば、十分な剛性を有するといえるが、耐折回数は、５００回以上であるのが好ましい。

特に、本実施形態の成形品を電子部品用包装材とする場合、当該電子部品用包装材の代表的な一形態であるキャリアテープは長尺な電子部品用包装材であり、保管・運搬のみならず組立装置に実装して使用されるため、不意のトラブル等により折り曲がってしまった際にも容易に破断しないことが要求される。この特性はＪＩＳ Ｐ８１１５：２００１に規定されるＭＩＴ耐折試験機を用いて破断に至るまでの耐折回数で評価が可能である。更に好ましくは、耐折回数が、押出し方向（ＭＤ）が１０００回以上、押出し垂直方向（ＴＤ）が５００回以上であり、より好ましくは耐折回数が、押出し方向（ＭＤ）と押出し垂直方向（ＴＤ）の双方共１０００回以上であり、さらに好ましくは耐折回数が、押出し方向（ＭＤ）と押出し垂直方向（ＴＤ）の双方共２０００回以上である。

[0097] 従来の一般的なＴダイ押出シートの耐折強さは、シートの厚みに依存し、薄い方が屈曲時の応力が低くなるため耐折強さは向上する傾向にある。しかしながら、本実施形態の成形品は、Ｔダイシートの場合、ブロック共重合体と汎用ポリスチレン（ＧＰＰＳ）及び耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）との組成物からなる従来より多用されている公知の乳白半透明シートと比較して、耐折強さの厚み依存性が比較的少なく、耐折回数が１００回以上を発現する厚みの範囲が、前記従来公知のシートよりかなり広く、０．５ｍｍ以上の比較的厚物のシートでも耐折回数１００回以上を発現しやすい。

[0098] (外部ヘイズ値)

本実施形態の成形品は、ISO 14782に準拠して測定した外部ヘイズ値が4.0%以下(例えば、0%以上4.0%以下)であり、3.5%以下であることが好ましく、3.0%以下であることがより好ましく、2.5%以下であることがさらに好ましく、2.0%以下であることがさらに好ましい。

ヘイズ値とは全光線透過率に対する拡散透過率の割合(単位:%)であり、数値が小さいほど透明性が高いことを意味する。完全な透明体はヘイズ値がゼロとなる。

成形品の外部ヘイズ値を4.0%以下とするためには、ブロック共重合体aと共重合体bの屈折率差を限りなくゼロに近づけることに加え、押出し成形品の押出し肌が平滑で透過光の散乱を抑えることが有効である。

[0099] (外部ヘイズと内部ヘイズとの差異)

成形品のヘイズには、「外部ヘイズ」の他、「内部ヘイズ」の2通りがあり、一般的にこれらは区別される。

「外部ヘイズ」が成形品の表面肌の状態等により、微細な凹凸があると透過光が散乱する等の形状因子を含めた、あり姿のままのヘイズであるのに対し、「内部ヘイズ」は形状因子を除外した、素材のみに由来するヘイズを指す。

「外部ヘイズ」は、押出成形等で得られた成形品そのものを用いてそのまま測定するのに対し、「内部ヘイズ」は、例えば、押出で得られた成形品を適切なサイズにカットし、流動パラフィンを満たした光学石英セルに空気泡ができないように静かに浸した状態でヘイズ測定器を用いて測定した値である。

つまり、内部ヘイズとは、成形品の表面を、流動パラフィンを用いて満たすことで、成形品表面の微小な凹凸を消して、光の散乱を抑制した状態で測定される、成形品の素材そのものに由来するヘイズを意味している。

本実施形態の成形品は、特許文献1で開示された先行技術の課題であった

柔軟性や耐衝撃性といった力学特性を改善しつつ、押出表面肌の微小な凹凸に由来した光の散乱による透明性の低下に関する問題点を解決するものであり、押出肌の形状因子を含めた外部ヘイズを低減し透明性を大幅に改善した。

[0100] (成形品のヘイズ値を調整する方法)

本実施形態の成形品においては、ブロック共重合体 a の単量体組成、共重合体 b の単量体組成、及び共重合体 b の物性を調整することにより、ヘイズ値を制御することができる。

すなわち、前記ブロック共重合体 a 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合を、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／共役ジエン単量体単位 = 50 / 50 ~ 95 / 5 とし、前記共重合体 b 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記 (メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合を、ビニル芳香族炭化水素単量体単位／((メタ) アクリル酸及び／又は (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位) = 50 / 50 ~ 90 / 10 とし、前記共重合体 b が、重量平均分子量 (Mw) が 150,000 以上 350,000 以下である共重合体成分 (b-1) と、重量平均分子量 (Mw) が 50,000 以上 150,000 未満である共重合体 (b-2) を含有するようにし、前記成分 (b-1) と (b-2) の組成割合を、(b-1) / (b-2) = 95 / 5 ~ 40 / 60 に調整することにより、本実施形態の成形品のヘイズ値を制御することができる。

[0101] (押出成形品のヘイズ値を調整する方法)

本実施形態の成形品が押出成形品である場合については、当該押出成形品のヘイズ値は、ブロック共重合体 a の単量体組成、共重合体 b の単量体組成、及び共重合体 b の物性を調整することにより、ヘイズ値を制御することができる。

すなわち、ブロック共重合体 a 中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記共役ジエン単量体単位との質量割合を、ビニル芳香族炭化水素単量

体単位／共役ジエン単量体単位＝50／50～95／5とし、前記共重合体b中の前記ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、前記（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合を、
ビニル芳香族炭化水素単量体単位／（（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位）＝50／50～90／10とし、
前記共重合体bが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定される重量平均分子量（Mw）が150,000以上250,000以下であるようにし、かつ、分子量分布曲線における半値幅（対数横軸1,000から1,000,000までの長さに対するピーク高さ50％位置の全幅の割合）が30％以上となるように、前記共重合体（b）の重量平均分子量及び半値幅を調整することにより、押出成形品のヘイズ値を制御することができる。

[0102]（屈折率）

本実施形態の成形品に用いるブロック共重合体組成物が優れた透明性を発現するためには、そのブロック共重合体組成物を構成しているブロック共重合体aと共重合体bの屈折率が近似していることが必要である。

好ましい屈折率差の絶対値は0.004以下であり、より好ましい屈折率差の絶対値は0.003以下であり、さらに好ましい屈折率差の絶対値は0.002以下であり、さらにより好ましい屈折率差の絶対値は0.001以下である。

この屈折率差の絶対値を上記の値以下とすることで、本実施形態の押出成形品の外部ヘイズ値を4.0％以下とすることが可能となる。

各ブロック共重合体a及び共重合体bの屈折率は、それぞれの単量体単位の種類と、単量体単位の含有量により一義的に決定できる傾向にある。例えば、共重合体bの場合、ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が100質量％である重合体が最も屈折率が高くなり、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位との合計に対する後者の含有量を大きくすることにより、屈折

率は低下する。このようにして、ブロック共重合体 a のビニル芳香族炭化水素単量体単位と、共役ジエン単量体単位との質量割合を制御することにより、ブロック共重合体 a の屈折率を調整でき、ブロック共重合体 b のビニル芳香族炭化水素単量体単位と、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位との質量割合を制御することにより、共重合体 b の屈折率を調整でき、各ブロック共重合体 a 及び共重合体 b の屈折率を適宜調整することにより、屈折率差をゼロに近づけることができる。

また、ブロック共重合体 a 及び共重合体 b の屈折率はアッペ式屈折率計で容易に測定することができる。具体的には、圧縮成形機を用いて約 0.2 mm 厚みのブロック共重合体 a 成分及び共重合体 b 成分のフィルムを作製し、そのフィルムを気温 23℃、湿度 50% の環境下で 24 時間経過後、アタゴ社製アッペ屈折計を用いて、測定光波長 589 nm にて、JIS K7142:2008「プラスチック屈折率の求め方」に準拠し、屈折率を測定することができる。

[0103] 上述したように、本実施形態の成形品の外部ヘイズは、押出成形などで得られた成形品の表面の凹凸等の形状要因も含めた押出成形品のあり姿のままのヘイズ値である。

外部ヘイズ値が 4.0% 以下とすることにより、本実施形態の成形品は、優れた透明性を具備し、とりわけ内容物の視認性及び易検査性に優れた電子部品包装用途にも適した透明性に優れた包装部材を得ることができる。

[0104] （耐熱変形性）

本実施形態の成形品は、例えば、キャリアテープの場合は、再度加熱され、真空成形や圧縮成形等により最終製品である電子部品包装材に成形される。その際、一定の張力をかけた状態で成形するため、また、高温環境下で運搬されたり、保管されたりする場合も想定されるため、ある程度の耐熱変形性を有することが好ましい。

耐熱変形性は ISO 306 で規定された V I C A T 軟化温度で評価することができる。

測定条件は、荷重 10 N、昇温速度 50℃/時間である。

サンプル形状は押出成形品のままでは測定が困難な場合もあるため、再度加熱プレス成形し 4 mm 厚みの試験片を作製し、当該試験片を用いて測定することができる。

本実施形態の成形品を電子部品包装材として用いる場合は、VICAT 軟化温度は 80℃以上であることが好ましく、85℃以上であることがより好ましく、90℃以上であることがさらに好ましい。

80℃以上のVICAT軟化を有する押出成形品を用いることにより、良好な成形性を有し、また、電子部品包装材としても品質的にも優れたものとなる。

[0105] 〔包装部材〕

本実施形態の成形品は、包装部材とすることができる。

「包装部材」には、包装容器を含む。

包装部材は、本実施形態の成形品をそのまま、あるいは真空成形や圧縮成形などの再加熱による二次加工や、あるいは切削・切断加工を経ることで得られる。

押出成形品から電子部品用包装材を得るための加工方法は何ら限定されず、公知の成形方法を採用することが可能である。

押出成形品である例えばTダイシートから電子部品用包装材を得るための成形方法としては、例えば、真空成形、圧空成形、ブロー成形、折り曲げ加工、マッチモールド成形等に加え、プラグアシスト成形、エアスリップ成形、熱板圧空成形、真空圧空成形等の公知の熱成形方法が挙げられ、好適に用いることができる。

また、マガジン管の場合は通常異形押出成形により成形されるため、所望の長さでカットする切断加工による二次加工が一般的である。

[0106] 電子部品用包装材は、種々の電子部品を包装する樹脂製品で、半導体や集積回路（IC）、コンデンサー等を包装するための樹脂製包装材である。その目的として、保管・搬送に加え、包装材ごとそのまま組立装置に実装でき

るものが主流である。電子部品用包装材はチューブ状、トレー状の他、テープ状のものが多用され、とりわけ「マガジン管」や「キャリアテープ」に好適に使用することができる。

マガジン管等の異形押出成形は、Tダイシート成形のように熔融樹脂へのロールタッチが無く、サイジングダイスへのエアによる圧着による賦形が主となるため、特に押し肌の平滑性が重要となり、Tダイシートと比較すると透明性を発現することはより難しいとされる。また、耐ドローダウン性等の一定レベル以上の熔融粘度も必要となる。

- [0107] 一方、樹脂製リールに巻かれたキャリアテープはそのまま組立装置に実装可能な包装材として、幅広く使用されている。キャリアテープに要求される特性として、内容物にもよるが、内容物を視認できる、あるいは内容物の検査が可能な透明性が要求される場合がある。また、キャリアテープはとても長尺な電子部品用包装材であり、実装中に不意のトラブル等で破断することは機械化による自動生産・大量生産を行う上で大きな不具合の要因となるため、容易に破断しない高度な耐折強さが強く要求される。

実施例

- [0108] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態は、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

- [0109] ブロック共重合体 a、及び共重合体 b を製造し、これらの原料を各々ペレット形状に成形し、ブレンドした。

各成分のブレンド方法は、押出機による事前熔融ブレンドは行わず、ブロック共重合体 a からなるペレットと共重合体 b からなるペレットを、各々、下記表 3～表 5 に示す比率でドライブレンドし、直接、射出成形機又は押出成形機に投入し、熔融ブレンドと成形品の製造を同時に実施した。

射出成形では厚み 1 mm の平板状の成形品を製造し、また、押出成形では、各々厚みの異なる種々の成形品を製造し、各々の成形品から試験片を得て各種の物性評価を行った。

- [0110] [製造例 1～7]

以下に示すように、ブロック共重合体 a として、各ブロック共重合体 a 1 ～ a 7 を製造した。

[0111] 〔製造例 1（ブロック共重合体 a 1）〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン 20 質量部を 25 質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液に、n-ブチルリチウムを 0.08 質量部と、テトラメチルメチレンジアミン 0.015 質量部とを添加し、80℃で20分間重合した。その後、得られた重合液に、1,3-ブタジエン 8 質量部を 25 質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加し、80℃で15分間重合した。次に、重合液に、1,3-ブタジエン 9 質量部とスチレン 15 質量部を 25 質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を30分かけて連続的に添加しながら80℃で重合した。次に、重合液に、1,3-ブタジエン 8 質量部を 25 質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して、80℃で15分間重合した。次に、重合液に、スチレン 3 質量部を 25 質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を添加して80℃で5分間重合した。次に、重合液に、エタノールをn-ブチルリチウムに対して0.4倍モル添加して、5分間保持し、部分的に重合を失活させ一部重合反応を停止させた。次に、重合液に、スチレン 37 質量部を 25 質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を添加し、80℃で25分間重合した。

[0112] その後、重合を完全に停止するため、反応器中にエタノールをn-ブチルリチウムの添加量に対して0.6モル倍添加し、ブロック共重合体 100 質量部に対して、熱安定剤として2-t-ブチル-6（3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート を 0.3 質量部添加し、その後、溶媒を除去することによってブロック共重合体 a 1 を回収した。

[0113] 〔製造例 2（ブロック共重合体 a 2）〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン 20 質量部を 25 質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液に、n-ブチルリチウムを 0.08 質量部とテトラメチルメチレンジアミン 0.015 質量部を添加し、80℃で20分間重合し

た（工程１）。次に、重合液に、１，３－ブタジエン１４質量部とスチレン１０質量部を２５質量％の濃度で含むシクロヘキサン溶液を３０分かけて連続的に添加しながら８０℃で重合した（工程２）。次に、重合液に、１，３－ブタジエン１６質量部とスチレン１０質量部を２５質量％の濃度で含むシクロヘキサン溶液を３０分かけて連続的に添加しながら８０℃で重合した（工程３）。次に、重合液に、スチレン３０質量部を２５質量％の濃度で含むシクロヘキサン溶液を添加して８０℃で３０分間重合した（工程４）。

[0114] その後、重合を完全に停止するため、反応器中にエタノールをｎ－ブチルリチウムに対して等倍モル添加し、ブロック共重合体１００質量部に対して、熱安定剤として２－ｔ－ブチル－６（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート０．３質量部添加し、その後、溶媒を除去することによってブロック共重合体ａ２を回収した。

[0115] 〔製造例３（ブロック共重合体ａ３）〕

前記（工程１）において、スチレン２０質量部に代えて、スチレン３１質量部としたこと、前記（工程２）において、１，３－ブタジエン１４質量部及びスチレン１０質量部に代えて、１，３－ブタジエン２１質量部及びスチレン２０質量部としたこと、前記（工程３）において、１，３－ブタジエン１６質量部及びスチレン１０質量部に代えて、１，３－ブタジエン２質量部及びスチレン６質量部としたこと、前記（工程４）において、スチレン３０質量部に代えて、スチレン２０質量部とした。その他の条件は、前記〔製造例２〕と同様にしてブロック共重合体ａ３を回収した。

[0116] 〔製造例４（ブロック共重合体ａ４）〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン１５質量部を２５質量％の濃度で含むシクロヘキサン溶液に、ｎ－ブチルリチウムを０．０８質量部とテトラメチルメチレンジアミン０．０１５質量部を添加し、８０℃で２０分間重合した（工程１）。次に、重合液に、１，３－ブタジエン３８質量部とスチレン１０質量部を２５質量％の濃度で含むシクロヘキサン溶液を３０分かけて連

続的に添加しながら80℃で重合した(工程2)。次に、重合液に、スチレン37質量部を25質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を添加して80℃で30分間重合した(工程3)。

[0117] その後、重合を完全に停止するため、反応器中にエタノールをn-ブチルリチウムに対して等倍モル添加し、ブロック共重合体100質量部に対して、熱安定剤として2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(0.3質量部)を添加し、その後、溶媒を除去することによってブロック共重合体a4を回収した。

[0118] [製造例5(ブロック共重合体a5)]

前記製造例2中の(工程1)において、スチレン20質量部に代えて、スチレン26質量部としたこと、前記製造例2中の(工程4)において、スチレン30質量部に代えて、スチレン24質量部とした。その他の条件は、前記[製造例2]と同様にしてブロック共重合体a5を回収した。

[0119] [製造例6(ブロック共重合体a6)]

窒素ガス雰囲気下において、スチレン60質量部を25質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液に、n-ブチルリチウムを0.08質量部とテトラメチルメチレンジアミン0.015質量部を添加し、80℃で20分間重合した。次に、重合液に、1,3-ブタジエン30質量部とスチレン10質量部を25質量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を30分かけて連続的に添加しながら80℃で重合した。

[0120] その後、重合を完全に停止するため、反応器中にエタノールをn-ブチルリチウムに対して等倍モル添加し、ブロック共重合体100質量部に対して、熱安定剤として2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(0.3質量部)を添加し、その後、溶媒を除去することによってブロック共重合体a6を回収した。

[0121] [製造例7(ブロック共重合体a7)]

前記製造例 4 中の（工程 1）において、スチレン 15 質量部に代えて、スチレン 17 質量部としたこと、前記製造例 4 中の（工程 2）において、1, 3-ブタジエン 38 質量部及びスチレン 10 質量部に代えて、1, 3-ブタジエン 60 質量部及びスチレン 7 質量部としたこと、前記製造例 4 中の（工程 3）において、スチレン 37 質量部に代えて、スチレン 16 質量部とした。その他の条件は、前記〔製造例 4〕と同様にしてブロック共重合体 a 7 を回収した。

[0122] 前記〔製造例 1～7〕により得られたブロック共重合体 a 1～a 7 の構造、及び各種物性を下記表 1 に示す。

[0123]

[表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
ブロック共重合体aの構造	S1-B1-B/S-B2-S2	S1-B/S1-B/S2-S2	S1-B/S1-B/S2-S2	S1-B/S1-S2	S1-B/S1-B/S2-S2	S1-B/S1	S1-B/S1-S2
ビニル芳香族単量体と 共役ジエン単量体の添加量 (質量比)	20-8-9/15-8-3	20-14/10-16/10-30	31-21/20-2/6-20	15-38/10-37	26-14/10-16/10-24	60-30/10	17-60/7-16
ビニル芳香族単量体単位の含有量 (質量%)	75	70	77	62	70	70	40
共役ジエン単量体単位の含有量 (質量%)	25	30	23	38	30	30	60
重量平均分子量M _w (万)	15.1	12.0	11.6	13.5	12.1	10.6	8.4
数平均分子量M _n (万)	9.4	9.0	8.5	9.9	9.1	8.8	8.1
分子量分布M _w /M _n	1.61	1.33	1.36	13.6	1.33	1.20	1.04
ピーク分子量 (万)	20.2 / 7.3	12.4	11.9	13.9	12.4	10.9	8.6
分子量ピークの数	2	1	1	1	1	1	1
エタノール途中添加回数	1回	なし	なし	なし	なし	なし	なし
重合体ブロックSの数平均分子量M _n (万)	4.3	2.7	2.0	3.4	2.5	7.7	1.3
重合体ブロックSの分子量分布M _w /M _n	2.8	1.7	1.6	2.1	1.3	1.1	1.1
メルトフローレート	5.9	6.5	7.0	7.1	6.3	9.0	20

[0124] 表1に示す各ブロック共重合体a1～a7の構造及び物性は、下記の方法に従い測定した。

[0125] (各ブロック共重合体a1～a7のビニル芳香族単量体単位(スチレン単位)の含有量)

前記ブロック共重合体a1～a7のビニル芳香族単量体単位の含有量は、UV計(紫外線吸光光度計)により測定した。

具体的には、各ブロック共重合体a1～a7約30mg(0.1mg単位まで正確に秤量)をクロロホルム100mLに溶解させ、そのポリマー溶液を石英セルに満たして分析装置にセットし、これに紫外線波長260～290nmを走査させ、得られた吸光ピーク高さの値により検量線法を用いて求めた。

なお、ビニル芳香族単量体がスチレンの場合、ピーク波長は、269.2nmに現れる。

[0126] (各ブロック共重合体a1～a7の共役ジエン単量体単位(ブタジエン単位)の含有量)

前記ブロック共重合体a1～a7の共役ジエン単量体単位(ブタジエン単位)の含有量は、上記で得られたビニル芳香族単量体単位の質量%を元に、100質量%から差し引いて算出した。

[0127] (各ブロック共重合体a1～a7の重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布Mw/Mn、ピーク分子量、及び分子量ピーク数)

前記ブロック共重合体a1～a7の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、ピーク分子量、及び分子量ピーク数は、それぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置により、下記測定条件により測定した。

[0128] <測定条件>

GPC装置: 東ソー社製 HLC-8220

カラム: 東ソー社製 SuperMultiPoreHZ-Mを2本

直列に接続

カラム温度：40℃

送液量：0.2 mL/分

検出器：屈折計（RI）

[0129] なお、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、分子量測定を行う目的の重合体約10mgをテトラヒドロフラン20mLに溶解させ、ろ過して不溶分を除去してGPC測定用サンプルを得た。

[0130] 具体的な測定法を以下に述べる。まず、分子量が各々異なる分子量既知の標準ポリスチレンサンプルを9点用いて検量線を作成した。最も高分子量の標準ポリスチレンの重量平均分子量（Mw）は1090000、最も低分子量の標準ポリスチレンは重量平均分子量（Mw）が1050のものを使用した。続いて、分子量を測定するブロック重合体（a）を用いて上記の要領で測定用サンプルを調製した。

[0131] カラムが収納されている槽内温度が一定になったことを確認した後、溶液サンプルを注入し、測定を開始した。測定終了後、得られた分子量分布曲線の統計処理を行い、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）を算出した。分子量分布（Mw/Mn）は、得られた重量平均分子量（Mw）を数平均分子量（Mn）で除した値とした。また、ピーク分子量及び分子量ピーク数は、上記分子量分布曲線より判断した。

[0132] （各ブロック共重合体a1～a7中のビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック（S）の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、及び分子量分布（Mw/Mn））

次に、各ブロック共重合体a1～a7を構成しているビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック（S）の分子量測定を行った。

具体的には、ブロック共重合体約20mgを約10mLのクロロホルムに溶解した後、オスミウム酸溶液20mLを加えて30分間湯煎し、共役ジエン部分を分解した。

分解後のポリマー溶液に約200mLのメタノールを静かに注ぎ、溶剤に

溶解しない成分を沈殿させた。

この沈殿した成分が重合体ブロック（S）であり、ブロックを形成していないスチレン単量体や、重合度の低いスチレンは、メタノール／ターシャリーブチルアルコール／クロロホルム混合溶液に溶解したままである。この沈殿物をろ過後、純メタノールで洗浄し、真空乾燥を行って重合体ブロック（S）を得た。

[0133] ここで、上述のオスミウム酸溶液とは、酸化オスミウム（VIII）1 gと、日油株式会社より上市され入手可能な商品名「パーブチルH（化学名ターシャリーブチルハイドロパーオキシド，純度69%）」2 kgとを、ターシャリーブチルアルコール3 Lで溶解・混合した溶液である。

[0134] このように得られた重合体ブロック（S）約10 mgをテトラヒドロフラン20 mLに再び溶解させてGPC装置により測定した。測定条件及び方法は、上記ブロック共重合体aの分子量の測定条件及び方法に準じて行った。

[0135] （ブロック共重合体aのメルトフローレート）

規格ISO 1133に準拠し、温度200℃、及び荷重5 kgfの条件にて測定を行った。

[0136] 〔製造例8～17〕

次に、以下に示すようにして、共重合体bを作製した。

共重合体bの作製にあたっては、まず、Mwが150,000以上350,000以下である共重合体（b-1）1～（b-1）5、及び、Mwが50,000以上150,000未満である（b-2）2～（b-2）5を作製し、これらを単独で用いるか、あるいは組み合わせて混合物とした。

また、Mwが150,000以上250,000以下の共重合体b6を作製した。

[0137] 〔製造例8〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン69.7質量部、ブチルアクリレート15.3質量部、エチルベンゼン15質量部と、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン（日油株式会社製 商品名パーヘキサC）0

． 0.2 質量部を調合して原料組成液とし、反応器内に仕込み、反応温度 120℃にて連続塊状重合を行った。その後、酸化防止剤として 3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸（BASF ジャパン製 商品名イルガノックス 1076）を 0.2 質量部添加し、その後、溶媒と未反応モノマーを除去することによって共重合体（b-1）1 を回収した。

[0138] 〔製造例 9〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン 68.0 質量部、メチルメタアクリレート 17.0 質量部、エチルベンゼン 15 質量部と、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン（日油株式会社製 商品名パーテトラ A）0.02 質量部を調合して原料組成液とし、反応器内に仕込み、反応温度 120℃にて連続塊状重合を行った。その後、酸化防止剤として 3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸を 0.2 質量部添加し、その後、溶媒と未反応モノマーを除去することによって共重合体（b-1）2 を回収した。

[0139] 〔製造例 10〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン 59.5 質量部、メチルメタアクリレート 25.5 質量部、エチルベンゼン 15 質量部と、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン 0.02 質量部を調合して原料組成液とし、反応器内に仕込み、反応温度 120℃にて連続塊状重合を行った。その後、酸化防止剤として 3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸を 0.2 質量部添加し、その後、溶媒と未反応モノマーを除去することによって共重合体（b-1）3 を回収した。

[0140] 〔製造例 11〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン 34.0 質量部、メチルメタアクリレート 51.0 質量部、エチルベンゼン 15 質量部と、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン 0.02 質量部

を調合して原料組成液とし、反応器内に仕込み、反応温度 120℃にて連続塊状重合を行った。その後、酸化防止剤として 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸を 0.2 質量部添加し、その後、溶媒と未反応モノマーを除去することによって共重合体 (b-1) 4 を回収した。

[0141] 〔製造例 12〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン 78.2 質量部、メタクリル酸 6.8 質量部、エチルベンゼン 15 質量部と、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン(日油株式会社製 商品名パーヘキサC) 0.02 質量部を調合して原料組成液とし、反応器内に仕込み、反応温度 120℃にて連続塊状重合を行った。その後、酸化防止剤として 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸を 0.2 質量部添加し、その後、溶媒と未反応モノマーを除去することによって共重合体 (b-1) 5 を回収した。

[0142] 〔製造例 13～16〕

製造例 13 は製造例 9 と、製造例 14 は製造例 10 と、製造例 15 は製造例 11 と、製造例 16 は製造例 12 と、各々が基本的に同じ共重合比率となるようにモノマー比率を設定し、有機過酸化物の量の調整に加え、連鎖移動剤として α -メチルスチレンダイマーを適宜重合系に添加し、分子量のみを下げて各々重合を行い、所望の共重合体 (b-2) 2～5 を製造した。

なお、前記〔製造例 8〕については、ブチルアクリレートをモノマー原料として使用しているため、組成物の耐熱性が低下し V I C A T 軟化温度が低くなり、(b-2) の低分子量タイプを併用せずとも (b-1) の高分子量タイプのみで外部ヘイズ値が十分低く透明性が良好となるため、〔製造例 8〕に対応する低分子量ポリマーについては製造を割愛した。

[0143] 〔製造例 17〕

前記〔製造例 9〕と各々が基本的に同じ共重合比率となるようにモノマー比率を設定し、有機過酸化物の量を調整し、かつ連鎖移動剤として、 α -メ

チルスチレンジマーを適宜重合系に添加し、分子量は〔製造例 9〕と同等とし、分子量分布は〔製造例 9〕よりも大きくなるように制御して重合を行い、所望の共重合体 (b-2) 6 を製造した。

[0144] 比較例に用いるスチレン単独重合体樹脂 (GPPS) として、PS ジャパン (株) 製 PS J ポリスチレン 685 を用いた。

スチレン単独重合体樹脂 (GPPS) は、(メタ) アクリル酸 (アルキルエステル) 単量体を含まないスチレン単独重合体であり、本明細書中では「重合体 c」と表記する。

また、後述する参照例に使用するオクルードゴム粒子を含有する耐衝撃性ポリスチレンとして、PS ジャパン (株) 製 PS J ポリスチレン HT 478 を用いた。

[0145] 各製造例 8 ~ 16 により得られたブロック共重合体 (b-1) 1 ~ (b-1) 5、(b-2) 2 ~ (b-2) 5、製造例 17 により得られたブロック共重合体 b 6、及びスチレン単独重合体である重合体 c の構造及び物性を下記表 2 に示す。

[0146]

[表2]

		製造例8	製造例9	製造例13	製造例17	製造例10	製造例14	製造例11	製造例15	製造例12	製造例16
		(b-1) 1	(b-1) 2	(b-2) 2	b 6	(b-1) 3	(b-2) 3	(b-1) 4	(b-2) 4	(b-1) 5	(b-2) 5
モノマー種 含有量 (質量%)		スチレン		スチレン		スチレン		スチレン		スチレン	
ビニル芳香族単量体 単位：		82	80			70		40		92	100
(メ)アクリル酸及び/又は (メ)アクリル酸メチル 単量体単位：		ブチル アクリレート	メタクリル酸メチル			メタクリル酸 メチル		メタクリル酸 メチル		メタクリル酸	-
		18	20			30		60		8	0
ピーク分子重 (万)		31.2	21.7	10.4	20.8	18.2	10.2	22.0	7.5	24.5	13.8
重量平均分子重M _w (万)		30.3	20.0	11.2	19.1	17.5	10.8	22.6	8.1	23.0	13.7
数平均分子重M _n (万)		9.3	7.0	4.8	6.2	6.2	4.6	8.3	3.6	9.5	5.8
分子量分布M _w /M _n		3.25	2.86	2.33	3.08	2.82	2.35	2.72	2.25	2.42	2.34
半値幅 (%)		27	29	31	34	29	31	28	32	27	27
VITCAT軟化温度 (℃)		73	99	97	98	100	98	100	98	118	103
メルトフローレート (200℃/5kg)		6.5	1.9	15	3.0	4.0	18	1.0	20	1.5	2.1

[0147] 表2に示す各共重合体(b-1)1~(b-1)5、(b-2)2~(b-2)5、b6、及び重合体c(以下、「共重合体b又はc」ともいう。)に関する構造及び物性は、下記の方法に従い測定した。

[0148] (共重合体b又はcのビニル芳香族単量体(スチレン)の含有量)

共重合体b又はcのビニル芳香族単量体単位の含有量は、UV計(紫外線吸光光度計)により測定した。

具体的には、共重合体b又はcを約30mg(0.1mg単位まで正確に秤量)をクロロホルム100mLに溶解させ、そのポリマー溶液を石英セルに満たして分析装置にセットし、これに紫外線波長260~290nmを走査させ、得られた吸光ピーク高さの値により検量線法を用いて求めた。

なお、ビニル芳香族単量体がスチレンの場合、ピーク波長は269.2nmに現れる。

[0149] (共重合体b又はcの(メタ)アクリル酸(アルキルエステル)含有量)

共重合体b又はcの(メタ)アクリル酸(アルキルエステル)含有量は、上記で得られたビニル芳香族単量体単位の質量%を元に、100質量%から差し引いて算出した。

[0150] (共重合体b又はcのピーク分子量、重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布Mw/Mn、及び半値幅)

(共重合体b又はcのピーク分子量、重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、及び半値幅は、それぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置により、下記測定条件で測定した。

[0151] <測定条件>

GPC装置: 東ソー社製 HLC-8220

カラム : 東ソー社製 SuperMultiPoreHZ-Mを2本直列に接続

カラム温度: 40℃

送液量 : 0.2 mL / 分

検出器 : 屈折計 (RI)

[0152] なお、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、分子量測定を行う目的の重合体 50 mg に対し、テトラヒドロフラン 10 mL を加え、完全に溶解させ、ろ過して不溶分を除去して GPC 測定用サンプルを得た。

[0153] 具体的な測定法を以下に述べる。

まず、分子量が各々異なる分子量既知の標準ポリスチレンサンプルを 9 点用いて検量線を作成した。

最も高分子量の標準ポリスチレンの重量平均分子量 (M_w) は 1,090,000、最も低分子量の標準ポリスチレンの重量平均分子量 (M_w) は 1,050 であるものを使用した。

続いて、分子量を測定する共重合体 b 又は c を用いて上記の要領で測定用サンプルを調製した。

[0154] カラムが収納されている槽内温度が一定になったことを確認した後、溶液サンプルを注入し、測定を開始した。測定終了後、得られた分子量分布曲線の統計処理を行い、ピーク分子量、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) を算出した。分子量分布 (M_w/M_n) は、得られた重量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で除した値とした。また、ピーク分子量は、上記分子量分布曲線より判断した。

[0155] (共重合体 b 又は c の V I C A T 軟化温度)

規格 ISO 306 に準拠し、荷重 10 N、昇温速度 50 °C / 時間にて測定を行った。

[0156] (共重合体 b 又は c のメルトフローレート)

規格 ISO 1133 に準拠し、温度 200 °C 及び荷重 5 kgf にて測定を行った。

[0157] [ブロック共重合体組成物の射出成形]

後述する実施例及び比較例においては、前記ブロック共重合体 a、共重合体 b、重合体 c を用いて樹脂組成物を製造した。

この樹脂組成物を用いて、射出成形片による反りの評価を行った。

射出成形は、日精樹脂工業株式会社製射出成形機 F E - 1 2 0（型締圧 1 2 0 トン）を用い、金型は厚み 1 mm、短辺 1 0 0 mm、長辺 1 5 0 mm で、短辺側にフィルムゲートを有する鏡面仕上げの平板金型を用い、シリンダー温度 2 1 0 °C、金型温度 5 0 °C でショートショットポイントに射出圧力を 5 % 上乗せして 1 mm 厚み平板成形品を得た。

成形サイクルは射出 7 秒、冷却 2 0 秒で実施した。

[0158]（射出成形品の反りの平面度評価）

上記で得られた射出成形による平板成形品を 2 3 °C の恒温室に 2 4 時間放置して養生した後、1 mm 厚みの平板成形品の反りの平面度評価を実施した。

具体的には J I S B 0 6 2 1 : 1 9 8 4 「幾何偏差の定義及び表示」に規定された平面度で評価した。

平面度 0. 2 mm 未満 : ○

平面度 0. 2 mm 以上 0. 5 mm 未満 : △

平面度 0. 5 mm 以上 : ×

[0159]〔ブロック共重合体組成物の押出成形〕

後述する実施例及び比較例においては、前記ブロック共重合体 a、共重合体 b、重合体 c を用いてブロック共重合体組成物を製造した。

このブロック共重合体組成物を用いて、小型のラボシートの押出成形を実施した。

シート成形は、株式会社池貝製シート押出成形機 F S 4 0 - 3 6 V + T S 4 0 0（単軸スクリー、ダルメージ混練付き、スクリー径 4 0 mm、L / D = 3 6、T ダイ幅 4 0 0 mm、鏡面ロール）を用いて、シリンダー温度 2 1 0 °C、ロール温度 7 0 °C にて、スクリー回転数とロール引き取り速度を調整することにより、厚み 0. 2 5 mm と 0. 6 0 mm の単層シートを各々作製した。

両端は各々約 3 0 mm 程度トリミングし、幅 2 2 0 mm の原反シートを得

た。

[0160] (外部ヘイズ値)

上述した射出成形、押出成形で得られた成形品から適切な大きさに切り出し、測定用試験片とし、スガ試験機製ヘイズメーターH Z - 1型を用いて測定した(単位: %)。

なお、ヘイズ値が40%を超える場合は、ISO 14782にも記載があるように正確な測定が不可能なため、実施例の結果には「40超(不透明)」と記載した。

表3に射出成形品の外部ヘイズ値、表4に押出成形品の外部ヘイズ値を示す。

[0161] (MIT耐折強さ)

上述で得られた押出成形品から、幅15mm、長さ110mmのサイズに切り出し、試験片を作製した。

MIT耐折試験機として、テスター産業製BE-201型(スプリング式)を用いて、23℃常温下にて、ばね荷重9.8N、175サイクル/毎分、屈曲角度135°にてサンプルが破断するまでの屈曲回数を測定した。

1往復で屈曲回数1回と数えた。

また、MIT耐折試験機に付属しているカウンターは屈曲部が真下を通過する際のサンプルが真っ直ぐな状態になった時に1回と数えるため、最初の1回は実質的に0.5回となるが、これは耐折回数1回としてカウントした。

MIT耐折試験を行う際は、試験片の屈曲部にシートサンプルの瑕疵(ブツやゲル等、あるいは、切り出した端面のバリ等)が無いことを事前に目視にて確認した。

なお、瑕疵があった場合は、そのシートの実力よりはるかに低い値で破断することがある。サンプル数は10本とし、最高と最低の2点をデータから除き、残り8点の破断に至るまでの屈曲回数の加算平均値をそのシートの耐折強さとして、以下の評価基準に基づき評価した。

[0162] M I T耐折試験機による耐折回数平均結果

- ◎+ : 2000回以上
- ◎ : 1000回以上2000回未満
- : 500回以上1000回未満
- △ : 100回以上500回未満
- × : 100回未満

[0163] 押出成形品から試験片のタンザクを切り出す際、押出し流れ方向に沿ってタンザク長手方向に切り出したものをMD、押出し流れ方向に対して垂直方向を短冊長手方向として切り出したものをTDとした。なお、キャリアテープ等の実際の電子部品包装材においては、MD方向での耐折強さが実用上の耐折強さに相当する。なお、MD方向及びTD方向のいずれかにおいて耐折回数が100回以上である場合、十分な剛性を有すると判断した。

[0164] (V I C A T軟化温度)

上述で得られた押出成形品を切り出し、シート片を重ねて熱プレス成形機にて加熱し、その後冷却して、幅10mm、厚み4mm、長さ50mmの短冊状の試験片を作製した。

その試験片を用いて、ISO306で規定されるV I C A T軟化温度を、荷重10N、昇温速度50℃/時間にて測定し、下記の基準により評価した。

- ◎ : 90℃以上
- : 85℃以上、90℃未満
- △ : 80℃以上、85℃未満
- × : 80℃未満

[0165] [実施例1～11、13～14、比較例1～24、参照例1～3]

上記のようにして製造したブロック共重合体aと、共重合体b、重合体cとを用いて、各々所定の配合比率でペレット同士によるドライブレンドを行い、下記表3及び表4に示す配合比率に従って、射出成形及びTダイ押出シート成形を行った。

射出成形では金型寸法で厚み 1 mm、短辺 100 mm、長辺 150 mm の平板を成形し、一方、T ダイ押出成形では、厚み 0.25 mm 及び 0.60 mm の厚みの異なる 2 種類のシートを作製した。

得られた成形品を用いて前述の各種特性評価を行った。

また、参照例 1、2 として、ブロック共重合体（旭化成（株）製 アサフレックス 825）と汎用ポリスチレン（GPPS、PS ジャパン（株）製 PSJ ポリスチレン 685）及び耐衝撃性ポリスチレン（HIPS、PS ジャパン（株）製 PSJ ポリスチレン HT478）との組成物からなる乳白半透明シート（厚み 0.60 mm と 0.25 mm）、参照例 3 として、透明シートである PET-G（SK ケミカル スカイグリーン S2008）シート（厚み 0.45 mm）についても同様な試験を行った。

配合組成と評価結果を下記表 3 及び表 4 に示す。

なお、表 3 に射出成形品の組成、評価結果を示し、表 4 に押出成形品の組成、評価結果を示す。

[0166]

[表3]

		ブロック 共重合体 a	共重合体 (b-1)	共重合体 (b-2)	重合体 (c)	共重合体 b		ブロック共重合体組成物			
						Mw	半値幅	射出成形品の外 部ヘイズ (%)	平面度 評価		
比較例 1	ポリマー種	a 1	1	不使用		30.3	27	0.6	△		
	配合比率 (質量%)	40	60								
比較例 2	ポリマー種	a 2	1	不使用		30.3	27	0.5	△		
	配合比率 (質量%)	40	60								
比較例 3	ポリマー種	a 3	1	不使用		30.3	27	0.5	△		
	配合比率 (質量%)	40	60								
比較例 4	ポリマー種	a 3	1	不使用		30.3	27	0.4	×		
	配合比率 (質量%)	60	40								
実施例 1	ポリマー種	a 1	2	20		17.2	32	0.6	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 5	ポリマー種	a 2	2	不使用		20.0	29	0.6	×		
	配合比率 (質量%)	40	60								
実施例 2	ポリマー種	a 2	2	10		18.7	31	0.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	50								
実施例 3	ポリマー種	a 2	2	20		17.2	32	0.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
実施例 4	ポリマー種	a 2	2	30		15.7	33	0.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	30								
実施例 1 3	ポリマー種	a 2	6	60		19.1	34	0.7	○		
	配合比率 (質量%)	40	60								
比較例 6	ポリマー種	a 2	2	40		14.1	32	0.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	20								
比較例 7	ポリマー種	a 2	2	50		12.8	31	0.4	○		
	配合比率 (質量%)	40	10								
比較例 8	ポリマー種	a 2	2	60		11.2	31	0.4	○		
	配合比率 (質量%)	40	2								
比較例 9	ポリマー種	a 2	2	不使用		20.0	29	0.6	×		
	配合比率 (質量%)	40	60								
実施例 5	ポリマー種	a 2	2	10		18.7	31	0.6	○		
	配合比率 (質量%)	40	50								
実施例 6	ポリマー種	a 2	2	20		17.2	32	0.6	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
実施例 7	ポリマー種	a 2	2	30		15.7	33	0.6	○		
	配合比率 (質量%)	40	30								
比較例 1 0	ポリマー種	a 2	2	40		14.1	32	0.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	20								
比較例 1 1	ポリマー種	a 2	2	50		12.8	31	0.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	10								
比較例 1 2	ポリマー種	a 2	2	60		11.2	31	0.4	○		
	配合比率 (質量%)	40	2								
実施例 8	ポリマー種	a 2	2	10		17.9	32	0.5	○		
	配合比率 (質量%)	60	30								
実施例 1 4	ポリマー種	a 2	6	40		19.1	34	0.6	○		
	配合比率 (質量%)	60	60								
比較例 1 3	ポリマー種	a 3	2	20		17.2	32	4.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 1 4	ポリマー種	a 3	2	20		15.7	33	5.5	○		
	配合比率 (質量%)	60	20								
比較例 1 5	ポリマー種	a 3	3	3		15.3	32	7.5	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 1 6	ポリマー種	a 4	3	3		15.4	32	4.2	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
実施例 9	ポリマー種	a 4	3	3		16.5	31	3.2	○		
	配合比率 (質量%)	40	50								
実施例 1 0	ポリマー種	a 5	2	20		17.2	32	0.6	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
実施例 1 1	ポリマー種	a 6	2	20		17.2	32	0.7	×		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 1 7	ポリマー種	a 7	2	20		17.2	32	40超 (不透明)	△		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 1 8	ポリマー種	a 7	3	3		15.4	32	8.0	△		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 1 9	ポリマー種	a 2	4	20		17.9	32	40超 (不透明)	○		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 2 0	ポリマー種	a 2	4	10		19.0	31	40超 (不透明)	○		
	配合比率 (質量%)	60	30								
比較例 2 1	ポリマー種	a 2	5	5		20.0	31	40超 (不透明)	△		
	配合比率 (質量%)	40	40								
比較例 2 2	ポリマー種	a 2	5	5		20.8	31	40超 (不透明)	△		
	配合比率 (質量%)	60	30								
比較例 2 3	ポリマー種	a 1			60	26.1	27	2.0	○		
	配合比率 (質量%)	40									
比較例 2 4	ポリマー種	a 2			60	26.1	27	2.5	○		
	配合比率 (質量%)	40									
参照例 1	ポリマー種	従来型: ブロック共重合体+スチレン系増粘剤+耐衝撃性ポリスチレン						18	×		
参照例 2	ポリマー種	従来型: ブロック共重合体+スチレン系増粘剤+耐衝撃性ポリスチレン						10	×		
参照例 3	ポリマー種	PET-G						0.5	×		
	配合比率 (質量%)	100									

[0167] [表4]

		ブロック 共重合体 a	共重合体 (b-1)	共重合体 (b-2)	重合体 (c)	シート厚み (mm)	WIT耐折強さ		押出成形品の外 部へイズ (%)	耐熱性 (VICAT軟化温度)	
							MD	TD		軟化温度 (°C)	評価
比較例 1	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 1 40	1 60	不使用		0.60	◎	◎	1.8	74	×
比較例 2	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	1 60	不使用		0.60	◎	◎	1.5	74	×
比較例 3	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 3 40	1 60	不使用		0.60	◎	◎	1.5	75	×
比較例 4	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 3 60	1 40	不使用		0.25	◎+	◎+	1.0	74	×
実施例 1	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 1 40	2 40	20		0.60	◎	◎	3.2	97	◎
比較例 5	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 60	不使用		0.60	◎+	◎+	24	97	◎
実施例 2	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 50	10		0.60	◎	◎	2.5	97	◎
実施例 3	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 40	20		0.60	◎	◎	1.6	97	◎
実施例 4	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 30	30		0.60	◎	◎	1.5	97	◎
実施例 13	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	5 60			0.60	◎	◎	1.8	96	◎
比較例 6	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 20	40		0.60	×	◎	1.4	96	◎
比較例 7	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 10	50		0.60	×	◎	1.2	96	◎
比較例 8	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	不使用	2 60		0.60	×	×	1.2	96	◎
比較例 9	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 60	不使用		0.25	◎+	◎+	9.5	96	◎
実施例 5	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 50	10		0.25	◎	◎+	3.5	96	◎
実施例 6	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 40	20		0.25	○	◎+	2.8	96	◎
実施例 7	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 30	30		0.25	○	◎+	2.5	96	◎
比較例 10	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 20	40		0.25	×	◎+	2.1	96	◎
比較例 11	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	2 10	50		0.25	×	◎+	1.8	96	◎
比較例 12	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	不使用	2 60		0.25	×	×	1.4	96	◎
実施例 8	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 60	2 30	2 10		0.60	◎+	◎+	2.1	93	◎
実施例 14	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 60	6 40			0.60	◎+	◎+	2.5	92	◎
比較例 13	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 3 40	2 40	2 20		0.60	○	○	5.5	97	◎
比較例 14	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 3 60	2 20	2 30		0.60	◎	◎	6.5	94	◎
比較例 15	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 3 40	3 40	2 20		0.60	×	○	9.5	97	◎
比較例 16	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 4 40	3 40	3 20		0.60	×	○	5.0	96	◎
実施例 9	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 4 40	3 10	3 50		0.60	○	◎	4.0	96	◎
実施例 10	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 5 40	2 40	2 20		0.60	○	○	1.8	97	◎
実施例 11	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 6 40	2 40	2 20		0.60	○	○	3.8	79	×
比較例 17	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 7 40	2 40	2 20		0.60	○	◎	40超 (不透明)	82	△
比較例 18	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 7 40	3 40	3 20		0.60	×	△	14.0	82	△
比較例 19	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	4 40	4 20		0.60	×	×	40超 (不透明)	98	◎
比較例 20	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 60	4 30	4 10		0.60	×	△	40超 (不透明)	95	◎
比較例 21	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40	5 40	5 20		0.60	×	×	40超 (不透明)	110	◎
比較例 22	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 60	5 30	5 10		0.60	×	×	40超 (不透明)	102	◎
比較例 23	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 1 40			重合体(c) 60	0.60	×	○	3.0	97	◎
比較例 24	ポリマー種 配合比率 (質量%)	a 2 40			重合体(c) 60	0.60	×	△	5.0	97	◎
参照例 1	ポリマー種 配合比率 (質量%)	従来型) ブロック共重合体+スチレン系樹脂 +耐衝撃性ポリスチレン				0.60	×	×	20	96	◎
参照例 2	ポリマー種 配合比率 (質量%)	従来型) ブロック共重合体+スチレン系樹脂 +耐衝撃性ポリスチレン				0.25	×	◎	12	96	◎
参照例 3	ポリマー種 配合比率 (質量%)	PET-G 100				0.45	×	×	1.9	73	×

[0168] 実施例 1 ～ 1 1、1 3 ～ 1 4 から、本発明の成形品は、射出成形品の場合、反りの少ない良好な平面度を有することが明らかとなった。

また、射出成形の場合は金型表面の鏡面が強く転写されるため、ブロック共重合体 a と共重合体 b の屈折率差が小さい組み合わせの場合はいずれも外部ヘイズ値は小さな値となり良好な透明性を発現した。

また、本発明の成形品は、押出成形の場合、優れた透明性を有していることが明らかとなった。

また、特に、参照例 1 と 2 に示した従来型の乳白色の組成物シートは、耐折強さにシートの厚み依存性が大きいことが知られており、0.3 mm 以下の薄いシートでは良好な耐折強さを発揮しても、0.6 mm の厚いシートにすると、耐折強さが極端に低下するという問題点を有している。しかしながら、本発明の押出成形品は耐折強さの厚み依存性が比較的少なく、厚いシートとしても良好な耐折強さを発揮することが分かった。

さらに、参照例 3 に示した PET-G シートは、耐折強さが低く、本発明の押出成形品と比較して大幅に劣ることが分かった。

また、本発明の押出成形品は、適度な剛性と耐熱変形性も有しており、キャリアテープ等の電子部品包装材として好適に使用することができることが分かった。

[0169] [実施例 1 2]

ブロック共重合体 a 2 を 6 0 部、共重合体 (b - 1) 2 を 3 0 部、共重合体 (b - 2) 2 を 1 0 部、各々混合して押出機に投入し、表裏層厚み 0.03 mm、中間層厚み 0.19 mm、全体厚み 0.25 mm の 3 層シートを製造した。

押出シートを構成する 3 層は全て同じ配合組成とし、表裏層は新材のみを使用し、中間層には新材を 7 0 質量%とトリミングした端部を粉碎したものを 3 0 質量%混合した。

押出シート成形は、株式会社プラスチック工学研究所製 3 層フィルム成形

機（各々単軸スクリー、マドック付き、スクリー径32mm、L/D＝28、Tダイ幅400mm、鏡面ロール）を用いて、シリンダー温度210℃、ロール温度70℃にて、スクリー回転数とロール引き取り速度を調整することにより3層シートを作製した。

配合組成と評価結果を下記表5に示す。

[0170] [表5]

		ブロック 共重合体 a	共重合体 (b-1)	共重合体 (b-2)	シート厚み (mm)	MIT耐折強さ		外部ヘイズ (%)	耐熱性 (VICAT軟化温度)	
		a-2	2	2	0.25	MD	TD	1.6	軟化温度(℃)	評価
実施例 1 2	ポリマー種 配合比率 (質量%)	60	30	10		◎+	◎+		93	◎

[0171] [実施例 1 5、1 6]

上記実施例 6 及び実施例 1 2 で得られた 0.25mm 厚みの成形品を用いて 110℃で加熱し、プレス成形により電子部品を収納できるポケット部を有するキャリアテープを成形した（実施例 1 5 及び実施例 1 6）。

得られたキャリアテープは、透明性と適度な剛性と耐熱性を具備し、故意に折り曲げても容易に破断せず卓越した耐折強さを有しており、好適に実用に供することができることを確認した。

[0172] 本出願は、2019年1月24日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2019-009876）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0173] 本発明の成形品は、射出成形品としては反りの抑制に優れ、押出成形品としては外部ヘイズを大幅に低減し透明性を改善した成形品を提供することが可能となり、食品包装、医療器具包装、電子部品包装などの包装部材として、産業上の利用可能性を有する。