

明 細 書

発明の名称：

高分岐型超高分子量体を含有するスチレン系樹脂組成物の製造方法およびその組成物

技術分野

[0001] 本発明は、スチレンを含むエチレン性不飽和モノマーと一分子内に複数の二重結合を有する溶剤可溶性多官能ビニル共重合体を添加混合し、重合を進行させることによって得られる高分岐型超高分子量成分と線状成分との混合物からなるスチレン系樹脂組成物の製造方法および該製造方法によって得られるスチレン系樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] スチレン系樹脂は、安価で、透明性、耐熱性、機械的強度等に優れ、更に、成形性が良好であることから電化製品や家庭用品等の多くの分野で幅広く使用されている。これらの成形品は、射出成形、或いはシートからの真空、圧空成形、さらには押出し機から樹脂をパリソンと呼ばれる筒状に押出し金型に挟み込んだ後に内部から圧縮エア等を吹き込むブロー成形等の手段で得られる。また軽量および断熱性能を有する成形体を得るために発泡成形等の技術も用いられる。スチレン系樹脂の発泡体は軽量性、熱遮断性、緩衝性などの多くの特徴を持ち、住宅用断熱材に代表されるポリスチレンフォームからトレイ、丼等に熱成形されて食品包装に用いられるシート状のポリスチレンペーパー、また懸濁重合により得られた粒子状態の樹脂に直接ペンタン等の脂肪族炭化水素を含浸させ、スチーム等の加熱で容器を形成させるビーズ発泡等の技術が広く活用されている。これらの成形方法において、特に溶融延伸過程を有するシート成形、ブロー成形、発泡成形等の成形方法には、溶融時の歪み硬化性の高い素材の要求が高い。

[0003] 上記の成形方法において歪み硬化性の低い樹脂材料を用いた場合の問題点としては、シート成形では食品容器等の深絞り成形品に二次加工する際に、

加熱溶融に伴うダレ現象で製品に厚みムラが生じやすく、また延伸性の不足による製品の割れ、破れ等が生じやすくなること、ブロー成形ではパリソン形成時に歪み硬化性が低いとドロダウンを生じ成形が困難となる上、厚みムラによる製品強度のバラツキが大きいこと、さらに発泡成形では断熱性能を高めるため、発泡体の気泡を微小化、独立化させることが困難となる等の現象があげられる。発泡成形において独立気泡の比率を向上するためには、延伸時に壁面で極端に薄い部分が存在しないように延伸可能な材料が適しており、歪み硬化性が小さい材料では、薄肉化した領域の延伸に対する抵抗力が小さくなるため、一度薄い部分が発生すると、さらに延伸され一層薄肉化するという悪循環に陥り、最終的には壁面の破断に至る。歪み硬化性の大きい材料では、延伸された領域の粘度が上昇し、薄肉化した部分の延伸に対する抵抗力が、厚肉部よりも高くなるために上述の悪循環に陥ることなく、均一な膜厚での延伸が可能となる。

[0004] 溶融状態での張力、歪み硬化性等の溶融特性を向上する手段としては、スチレン系樹脂組成物に超高分子量成分を含有させる方法が有効であることが古くから知られている。

[0005] 超高分子量成分を含有する樹脂組成物を得る方法としては、特許文献1に記載の分子量が200万以上の成分を一定範囲内で含有するスチレン系重合体組成物が知られている。しかしながら、この組成物を得る方法としては、塊状重合、溶液重合の手段を用い低温下で重合を進行させ超高分子量成分を生成させるか、またはアニオン重合、乳化重合等で別途調整した超高分子量成分を溶融状態で混合する方法が提案されているが、この方法では、生産性に劣ったり、別途重合した成分をブレンドする場合はコスト高となる等の問題点があった。

[0006] 上記の問題を回避するために、例えば特許文献2に記載された多官能ビニル化合物単位を含有する100万以上の分子量成分を一定範囲内で含有するスチレン系重合体などがあり、分岐型超高分子量成分を含有させるために芳香族ジビニル化合物に代表される芳香族多官能ビニル化合物を極少量、ビニ

ル系単量体に添加し重合することが提案されている。しかしながら、この手段を連続塊状重合に応用すると長期の反応を継続した場合、重合反応器の壁面に存在する境膜と呼ばれる流動が停止している領域においてゲル化が進行するという問題点があり、上記を避けようとする多官能芳香族ビニル化合物の添加量に制限を受け、望ましい超高分子量成分量を生成させることが困難であった。さらに懸濁重合では、未反応モノマーがほぼなくなるまで重合を完結させるという特徴のため、提案されている多官能ビニル化合物をそのまま適用すると、重合の終盤でポリマー鎖中に取り込まれた多官能ビニル化合物由来のペンダントビニル基が転化率90%以上の領域で急速に反応し、著しく高分子量化するため、分子量、分子量分布の制御が困難であった。

[0007] さらに、特許文献3には懸濁重合により多官能重合開始剤を用いてスチレン系重合体に分岐構造を有する超高分子量成分を含有させる方法が開示され、特許文献4にも多官能重合開始剤を用いてスチレン重合体に分岐構造を有する超高分子量成分を含有させる方法が開示されているが、この方法ではスチレン系重合体全体が高分子量化しやすく、それを避けるために連鎖移動剤等の分子量調節剤を併用すると効果が不十分になりがちであった。また、特許文献5には多官能芳香族ビニル化合物と連鎖移動剤を併用することでスチレン系樹脂の重合度を制御する方法が開示されているが、多官能開始剤を用いた場合と同様に効果を相殺する上に、連鎖移動剤としてメルカプタン類を用いると特有の臭気の問題点から使用範囲が制限されるという問題点があった。

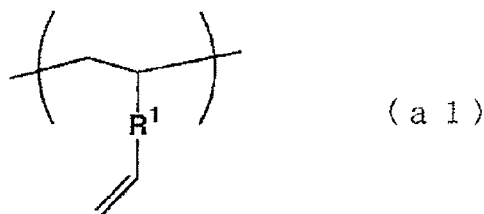
先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特公昭62-61231号公報
特許文献2：特開平2-170806号公報
特許文献3：特開平7-278218号公報
特許文献4：特開平8-59721号公報
特許文献5：特開2002-241413号公報

発明の概要

- [0009] 本発明の目的は、シート成形、発泡成形、ブロー成形等の成形加工時に溶融延伸過程を必要とする加工方法に最適な溶融特性を備えた、ゲル状物がなく、高分岐型超高分子量成分と線状成分とを含有するスチレン系樹脂組成物を効率よく製造する方法とその方法によって得られる溶融特性に優れた高分岐型超高分子量体含有スチレン系樹脂組成物を提供することである。
- [0010] すなわち本発明は、高分岐型超高分子量共重合体と線状重合体とを含有するスチレン系樹脂組成物を製造する方法であって、スチレンを必須とするモノビニル化合物に、平均して1分子中にビニル基を2以上有し、分岐構造を有する溶剤可溶性多官能ビニル共重合体を、重量基準で50ppm～5000ppm添加混合し重合を進行させることにより、該溶剤可溶性多官能ビニル共重合体と該モノビニル化合物が重合して生じる高分岐型超高分子量共重合体と該ビニル系モノマーが重合して生じる線状重合体とを含むスチレン系樹脂組成物の製造方法に関する。
- [0011] 上記製造方法において、溶剤可溶性多官能ビニル共重合体としては、ジビニル化合物と共重合可能なモノビニル化合物とを重合して得られ、更に下記式(a1)で表されるジビニル化合物由来のペンダントビニル基を構造単位中にモル分率として0.05～0.50の範囲で含有し、その重量平均分子量における慣性半径(nm)と上記モル分率の比が1～100の範囲内にあるものが好ましく挙げられる。



(式中、R¹はジビニル化合物に由来する炭化水素基を示す。)

- [0012] また、本発明は上記の製造方法によって得られる重量平均分子量が1,000,000以上の高分岐型超高分子量共重合体2.0～20.0wt%と、重量平均

分子量が100,000～500,000の線状スチレン系重合体80.0～98.0wt%とを含有する重量平均分子量が200,000～800,000であることを特徴とする高分岐型超高分子量共重合体を含有するスチレン系樹脂組成物に関する。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる重合方法としては、スチレンを含むモノビニル化合物と溶剤可溶性多官能ビニル共重合体と、必要に応じて溶剤、重合触媒、連鎖移動剤等とを添加混合し、直列および／または並列に配列された1個以上の反応器と未反応単量体等を除去する揮発分除去工程を備えた設備に連続的に単量体類を送入し、段階的に重合を進行させる所謂、連続塊状重合法が好適に用いられる。反応器の様式としては、完全混合型の槽型反応器、プラグフロー性を有する塔型反応器、重合を進行させながら一部の重合液を抜き出すループ型の反応器等が例示される。これら反応器の配列の順序に特に制限は無いが、連続生産においてゲル状物の生成を抑制するためには、溶剤可溶性多官能ビニル共重合体が未反応の状態で、反応器壁面の境膜中に高濃度に滞留する状態を発現させないことが重要であり、第一の反応器として完全混合型の槽型反応器を選択することが好ましい。

[0014] また本発明の重合方法としては、スチレンを含むモノビニル化合物と溶剤可溶性多官能ビニル共重合体と、必要に応じて重合触媒、連鎖移動剤等を添加混合した後に、水中に懸濁させて重合を進行させるいわゆる懸濁重合法も好適に用いられる。分散を安定化させるためにポリビニルアルコール、メチルセルロース等の有機系分散剤、又は第三リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機系分散剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤を溶解した水中に、モノマー類を投入し、攪拌下に分散させ、100～150℃の範囲で重合を進行させる。反応終了時の最終の重合転化率は、重合終了後に直接ペンタン等の脂肪族炭化水素発泡ガスを水分散状態のままに加圧下に含浸させる場合を考慮すると、99%以上であることが望ましい。99%未満では二次成形時の温度が残存モノマーの沸点以上である場合に著しく悪臭を伴う。

- [0015] 本発明において、最終の重合転化率を99%以上にするためには、1時間半減期温度が $130 \pm 10^{\circ}\text{C}$ の範囲にある過酸化物系触媒を原料仕込み量に対して200ppm以上添加した原料溶液に対して、反応温度 120°C 以下で重合を50%以上まで進行させた後、上記触媒の半減期温度を 5°C 以上超える反応温度にて3時間以上重合することが望ましい。この条件を用いることで重合時間を極端に長く取ることなく容易に、最終の重合転化率を99%以上とすることができる。後段の反応温度が1時間半減期温度以下の場合は、重合時間が極端に長くなり生産性を著しく低下させることになる。
- [0016] 最終転化率を99%以上にするために用いる有機過酸化物開始剤としては、*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、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、ジクミルパーオキシド等が例示される。
- [0017] 本発明においては、溶剤可溶性多官能ビニル共重合体は、モノビニル化合物類、重合溶剤等に溶解した状態で、必要に応じて連続塊状重合の場合は複数の反応器の途中に、懸濁重合では重合反応の途中に添加することもできる。
- [0018] 本発明に用いるスチレンを必須とするモノビニル化合物（以下スチレン系モノマーともいう）は、スチレンが100%であってもよく、スチレンと他のモノビニル化合物を含む混合物であってもよい。他のモノビニル化合物としては、スチレンと共重合可能なオレフィン性二重結合を有するものであればよく、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル系モノマー類、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸モノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニルモノマー、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル等のアクリル系モノマーや無水マレイン酸、フマル酸等の α , β -エチレン不飽和カルボン酸類、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のイミド系モノマー類が挙げられる。これらの他のモノビニル化合物は1種もしくは2種以上を併用して使用することもできる。そして、スチレンと他のモノビニル化合物の割合は、スチレン20~100モル%、他のモノビニル

化合物 0 ～ 80 モル%であることが、スチレン系樹脂組成物の特性を生かすために好ましい。

[0019] 本発明に用いる溶剤可溶性多官能ビニル共重合体（以下、多官能ビニル共重合体ともいう）は、スチレン系モノマーと共重合化されることで多岐に分岐された超高分子量のスチレン系樹脂を与えるものである。

[0020] 本発明に用いる多官能ビニル共重合体は、特開 2004-123873 号公報、特開 2005-213443 号公報、WO 2009/110453 等
に開示されている方法に準じて得ることができる。具体的には、ジビニル化合物と少なくとも 1 種以上のモノビニル化合物を使用し、共重合させて、式（a1）で示される反応性のペンダントビニル基を有する共重合体を得るものである。さらに、上記特許文献に記載されるように末端にビニル基以外の他の末端基が導入されたものを使用することもでき、特にフェノキシメタクリレート類のような不飽和結合を分子内に有する化合物にて末端変性されたものは（a1）以外にもこれが架橋点として作用することが可能となるため好ましい。この場合は、末端の不飽和結合含有構造単位（a2）もビニル基を有するので、式（a1）の構造単位との合計のモル分率（a3）は、全体のビニル基の存在量を示すことになる。

[0021] 多官能ビニル共重合体を得るために使用するジビニル化合物としては、ジビニルベンゼンに代表されるジビニル芳香族化合物類やエチレングリコールジ（メタ）アクリレートに代表される脂肪族、脂環式（メタ）アクリレート類等が例示される。

[0022] また、ここで使用するモノビニル化合物としては、前述したようなスチレン等のモノビニル芳香族化合物を含むモノビニル化合物が挙げられる。

[0023] 多官能ビニル共重合体の製造方法としては、例えば、ジビニル芳香族化合物、モノビニル芳香族化合物及び他のモノビニル化合物から選ばれる 2 種以上の化合物を、ルイス酸触媒、エステル化合物から選ばれる助触媒の存在下、カチオン共重合させることにより得ることができる。また（メタ）アクリレート系のジビニル、モノビニル化合物を使用する場合は、カチオン重合で

は反応が進行しないため過酸化物等のラジカル触媒の存在下でラジカル重合することにより得ることができる。

[0024] ジビニル化合物とモノビニル化合物の使用量は、本発明で使用される多官能ビニル共重合体の組成を与えるように決められるが、ジビニル化合物を、好ましくは全単量体の10～90モル%、より好ましくは30～90モル%、更に好ましくは50～90モル%使用する。モノビニル化合物を好ましくは全単量体の90～10モル%、より好ましくは70～10モル%、更に好ましくは50～10モル%使用する。ここで、2-フェノキシエチルメタクリレートのようなカチオン重合においては末端変性剤として作用するものは単量体としては計算しない。

[0025] 多官能ビニル共重合体の製造で用いられるルイス酸触媒としては、金属イオン（酸）と配位子（塩基）からなる化合物であって、電子対を受け取ることのできるものであれば特に制限なく使用できる。分子量及び分子量分布の制御及び重合活性の観点から、三フッ化ホウ素のエーテル（ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等）錯体が最も好ましく使用される。ルイス酸触媒は全単量体1モルに対して、0.001～10モルの範囲内で用いるが、より好ましくは0.001～0.01モルである。ルイス酸触媒の使用量が過大であると、重合速度が大きくなりすぎるため、分子量分布の制御が困難となるので好ましくない。

[0026] 助触媒としてはエステル化合物から選ばれる1種以上が挙げられる。その中で、重合速度及び共重合体の分子量分布制御の観点から炭素数4～30のエステル化合物が好適に使用される。入手の容易さの観点から、酢酸エチル、酢酸プロピル及び酢酸ブチルが好適に使用される。助触媒は単量体化合物1モルに対して0.001～10モルの範囲内で使用するが、より好ましくは0.01～1モルである。助触媒の使用量が過大であると、重合速度が減少し、共重合体の収率が低下する。一方、助触媒の使用量が過少であると、重合反応の選択性が低下し、分子量分布の増大、ゲルの生成等が生じる他、重合反応の制御が困難となる。

[0027] またラジカル重合で多官能ビニル共重合体を製造する際に用いられる触媒としては、アゾビスイソブチロニトリルに代表されるアゾ系化合物、ジベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の単官能性の過酸化物や1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンのような2官能性以上の多官能性の過酸化物が例示され、単独または2種以上を併用して使用することができる。

[0028] 本発明で使用する多官能ビニル共重合体は上記のような製造方法で得ることができるが、単量体として使用するジビニル化合物のビニル基の一部は重合させずに残すことが必要である。そして、少なくとも平均して1分子中に2以上、好ましくは3以上のビニル基が存在するようにする。このビニル基は主として上記式(a1)で表わされる構造単位として存在する。そして、ビニル基の一部は重合させずに残すことにより架橋反応を抑制し、溶剤可溶性を与えることができる。ここで、溶剤可溶性とは、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶であることをいい、具体的にはこれらの溶媒100gに、25℃において5g以上が溶解し、ゲルが発生しないことをいう。一方、ジビニル化合物の一部は2つビニル基が反応して架橋又は分岐することが必要であり、これにより分岐構造を有する共重合体とすることができる。このように、ジビニル化合物の一部については2つビニル基の一つは反応させ、一つは重合させずに残し、他の一部については2つビニル基を反応させることにより本発明で使用する多官能ビニル共重合体を得ることができる。このような多官能ビニル共重合体を得る重合方法は、上記のように公知であり、上記のようにして製造することができる。

[0029] 多官能ビニル共重合体の重量平均分子量(M_w)は、1,000~100,000であることが好ましく、5,000~70,000がより好ましい。1000より小さい場合は、芳香族ジビニル化合物や多官能(メタ)アクリレート類を用いた場合と同様に連続重合においてはゲル化の進行抑制効果が小さくなり、懸濁重合においても高転化率領域における分子量分布の制御が困難となり十分な効果を得られないため好ましくない。

[0030] 多官能ビニル共重合体に導入されるジビニル化合物由来のビニル基を含有するユニットは上記式 (a 1) で表わされる構造単位を有するが、この構造単位 (a 1) のモル分率は、0.05～0.50である。0.05モルより少ない場合は、高分岐型超高分子量共重合体を得られにくいため好ましくない。一方、0.50モルを超える場合は、高分岐型超高分子量共重合体の分子量が過度に増大し、ゲル化が起こりやすくなるため好ましくない。また、上記したように不飽和結合を分子内に有する化合物にて末端変性したものは、式 (a 1) で表わされる構造単位の他に、末端の不飽和結合含有構造単位 (a 2) もビニル基を有するので、両者の合計のモル分率 (a 3) が、0.05～0.50であることがよい。

[0031] また、多官能ビニル共重合体は、その重量平均分子量における慣性半径 (nm) と上記構造単位 (a 1) のモル分率又は上記合計のモル分率 (a 3) との比が1～100の範囲にあることが好ましい。歪み硬化性を付与するための分岐型超高分子量成分をゲル化を伴わずに調製するためには、10～80の範囲が更に好ましい。上記の比が100を超える場合は、ゲル化は進行しないが、高分岐型超高分子量共重合体を得られにくいため好ましくない。一方、1より小さい場合は、高分岐型超高分子量共重合体の分子量が過度に増大し、ゲル化が起こりやすくなるため好ましくない。ここで、慣性半径は、実施例に記載した方法により測定される値である。尚、多官能ビニル共重合体は分子量に分布を持つ重合体であり、当然、その慣性半径も分布を有しているため、重量平均分子量における慣性半径を全体の慣性半径の平均値として採用するものである。

[0032] ここで定義した慣性半径と二重結合の含有量を表わす指標である構造単位 (a 1) のモル分率又は上記合計のモル分率 (a 3) の比は、分岐型超高分子量成分を構成する際に、核となる多官能ビニル共重合体が重合反応溶液中でどのような広がりの中に、どれだけの反応点を有しているかを表す指標といえる。この比が小さ過ぎると、反応点が近傍にあり、ゲル化を引き起こしやすくなり、またこの比が大き過ぎると分岐型成分の高分子量化が困難とな

る。

[0033] スチレン系単量体に対する多官能ビニル共重合体の配合率としては、重量基準で50ppm～5000ppmが好ましく、100ppm～3000ppmがより好ましい。多官能ビニル共重合体の配合率が50ppmより少ない場合は、本発明の十分な効果が得られにくいため好ましくない。一方、5000ppmを超える場合は、ゲルを生じる可能性がある。

[0034] 前記多官能ビニル化合物共重合体とスチレン系単量体とを重合させることにより、多官能ビニル共重合体とスチレン系単量体との共重合体である高分岐型超高分子量共重合体（高分岐型共重合体ともいう）と、スチレン系単量体だけから生成する線状重合体との混合物である本発明のスチレン系樹脂組成物が得られる。スチレン系単量体として2種類以上の単量体を用いた場合は、線状重合体は共重合体となる。

[0035] 本発明により得られたスチレン系樹脂組成物の重量平均分子量（Mw）は、20万～80万であることが好ましい。Mwが20万未満では加工後の衝撃強度が不十分であり、Mwが80万よりも大きいと粘度が上昇し加工性が不十分になる。

[0036] 上記のようなスチレン系樹脂組成物中には、高分岐型共重合体と線状重合体を含むが、上記のようなMwを示すスチレン系樹脂組成物とすることにより、高分岐型共重合体はMwが100万以上の超高分子量となり、線状重合体は10万～50万となる。そして、Mwが100万以上の高分岐超高分子量共重合体とMwが10万～50万の線状スチレン系重合体の割合は2：98～20：80であることが好ましい。これらの割合は、スチレン系モノマーに対する多官能ビニル共重合体の配合割合や重合条件を調整することにより制御可能である。

[0037] スチレン系樹脂組成物の製造に関しては、重合反応の制御の観点から、必要に応じて重合溶剤、有機過酸化物等の重合開始剤や脂肪族メルカプタン等の連鎖移動剤を使用できる。

[0038] 重合溶剤は連続塊状重合において反応物の粘性を低下させるために用いる

ものであり、その有機溶剤としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、アセトニトリル、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、シアノベンゼン、ジメチルフォルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0039] 特に連続塊状重合において、多官能ビニル共重合体の添加量を多くしたい場合には、ゲル化を抑制する観点からも有機溶剤を使用することが好ましい。これにより、先に示した多官能ビニル共重合体の添加量を飛躍的に増量させることができ、ゲルが生じにくい。

[0040] 有機溶剤の使用量は、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、単量体成分の合計量100重量部に対して、1～50重量部であることが好ましく、5～30重量部の範囲内であることがより好ましい。50重量部を超える場合は、生産性が著しく低下したり、鎖状スチレン系樹脂の分子量が過度に低下するため好ましくない。

[0041] 重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、公知慣用の例えば、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2，2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタン、2，2-ビス（4，4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパ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、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、ベンゾイルパーオキサイド、ジシナモイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシイシプロピルモノカーボネート等のパーオキシエステル類、N，N'-アゾビスイソブチルニトリル、N，N'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）、N，N'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、N，N'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、N，N'-アゾビス〔2-（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル〕等が挙げられ、これらの1種あるいは2種以上を組み合わせる使用

ことができる。

[0042] 連鎖移動剤はスチレン系樹脂組成物の分子量が過度に大きくなりすぎないように添加するもので、連鎖移動基を1つ有する単官能連鎖移動剤でも連鎖移動剤を複数有する多官能連鎖移動剤を使用できる。単官能連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類等が挙げられる。

[0043] 多官能連鎖移動剤としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化したものが挙げられる。

実施例

[0044] 以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。用いた測定方法は以下の通りである。

[0045] (GPC測定法) 高速液体クロマトグラフィー (東ソー株式会社製HLC-8220GPC)、RI検出器、TSK gel GMHx1×2、溶媒THF、流速1.0ml/分温度40℃にて標準ポリスチレン換算の平均分子量を測定した。

[0046] (二重結合定量法) 構造単位(a1)、末端変性剤由来の二重結合(a2)および両者の合計のモル分率(a3)は日本電子製JNM-LA600型核磁共鳴分光装置を用い、 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMR分析により構造を決定した。溶媒としてクロロホルム- d_1 を使用し、テトラメチルシランの共鳴線を内部標準として使用した。

[0047] (慣性半径) 試料を0.5%のTHF溶液に調整した後、メンブランフィルターにてろ過し、ろ液についてGPC多角度光散乱法を用いて測定を行った。さらに、試料を0.2%THF溶液に調整後1日放置した。その後、THFを用いて4種類の濃度(0.02、0.05、0.10、0.12wt%)の溶液に希釈し、これらの溶液を用いて d_n/d_c 測定を行い、得られた

$d n / d c$ 値から試料の慣性半径を算出した。

[0048] (ゲル状物の確認) 射出成形機を用いて $180\text{ mm} \times 180\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の平板を成形し、ゲル状物を含有する際に発生するゲート部分からの線状痕の有無を目視にて確認した。

[0049] 合成例 1

(多官能ビニル共重合体 α)

ジビニルベンゼン 3.1 モル (399.4 g)、エチルビニルベンゼン 0.7 モル (95.1 g)、スチレン 0.3 モル (31.6 g)、2-フェノキシエチルメタクリレート 2.3 モル (463.5 g)、トルエン 974.3 g を 3.0 L の反応器内に投入し、 50°C で 42.6 g の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を添加し、6.5 時間反応させた。重合反応を炭酸水素ナトリウム溶液で停止させた後、純水で 3 回油層を洗浄し、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、多官能ビニル共重合体 α 372.5 g を得た。この多官能ビニル共重合体 α の重量平均分子量 M_w は 8000 で、ジビニル化合物由来のビニル基を含有する構造単位 (a1) のモル分率は 0.44、末端の 2-フェノキシエチルメタクリレート由来の二重結合 (a2) は 0.03、両者を合わせた合計のモル分率 (a3) は 0.47 であった。また重量平均分子量 8000 における共重合体の慣性半径 (r) は 6.4 nm であった。直鎖型の分子量 8000 における慣性半径が 15 nm であることと比較すると本合成例における多官能ビニル共重合体は分岐構造をとっていることがわかる。また、慣性半径 (r) とモル分率 (a3) の比 ($r/a3$) は、13.6 と計算される。

[0050] 合成例 2

(多官能ビニル共重合体 β)

ジビニルベンゼン 2.6 モル (332.0 g)、エチルビニルベンゼン 1.5 モル (198.0 g)、スチレン 1.1 モル (109.6 g)、2-フェノキシエチルメタクリレート 3.1 モル (630.4 g)、トルエン 88

6. 0 g を 3. 0 L の反応器内に投入し、5 0℃で35. 5 g の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を添加し、5. 0 時間反応させた。重合反応を炭酸水素ナトリウム溶液で停止させた後、純水で3 回油層を洗浄し、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、多官能ビニル共重合体 β 5 6 4. 0 g を得た。この多官能ビニル共重合体 β の M_w は 5 0 0 0 で、ジビニル化合物由来のビニル基を含有する構造単位 (a 1) のモル分率は 0. 2 5、末端の 2-フェノキシエチルメタクリレート由来の二重結合 (a 2) は 0. 0 2、両者を合わせた合計のモル分率 (a 3) は 0. 2 7 であった。また重量平均分子量における共重合体の慣性半径は 8. 1 n m であった。直鎖型の分子量 5 0 0 0 における慣性半径が 1 2 n m であることと比較すると本合成例における多官能ビニル共重合体は分岐構造をとっていることがわかる。

[0051] 合成例 3

(多官能ビニル共重合体 γ)

ジビニルベンゼン 1. 2 モル (1 5 9. 8 g)、エチルビニルベンゼン 0. 7 モル (9 5. 3 g)、スチレン 2. 1 モル (2 2 3. 2 g)、2-フェノキシエチルメタクリレート 3. 1 モル (6 3 2. 0 g)、トルエン 1 0 8 2. 5 g を 3. 0 L の反応器内に投入し、5 0℃で56. 8 g の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を添加し、6. 0 時間反応させた。重合反応を炭酸水素ナトリウム溶液で停止させた後、純水で3 回油層を洗浄し、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、多官能ビニル共重合体 γ 3 4 0. 8 g を得た。この多官能ビニル共重合体 γ の M_w は 5 0 0 0 で、ジビニル芳香族化合物由来のビニル基を含有する構造単位 (a 1) のモル分率は 0. 1 3、末端の 2-フェノキシエチルメタクリレート由来の二重結合 (a 2) は 0. 0 1、両者を合わせた合計のモル分率 (a 3) は 0. 1 4 であった。また重量平均分子量における共重合体の慣性半径は 1 0. 6 n m であった。

た。直鎖型の分子量 5000 における慣性半径が 12 nm であることと比較すると本合成例における多官能ビニル共重合体は分岐構造をとっていることがわかる。

上記合成例 1 ～ 3 における多官能ビニル共重合体はいずれもトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン及びクロロホルムに可溶であった。

[0052] 実施例 1

直列に接続された内容積 30 L の完全混合性を有する槽型反応器を 2 個とプラグフロー性を有する静的混合機を内蔵した内容積 15 L の塔型反応器と予熱器と真空槽を有するフラッシュチャンバー型の揮発分除去設備を有した連続塊状重合設備にスチレン 85 重量部、エチルベンゼン 15 重量部、多官能ビニル共重合体 (α) 0.06 重量部を均一混合した後に 15 L/h r で連続的に送入了。第一の反応器は 130℃、第二の反応器は 140℃、第三の反応器は入口部を 140℃、出口部が 160℃となるように段階的に温度を上昇させた後、220℃に加熱した予熱器に移送し、圧力を 8 Torr に調整した予熱器の直下の真空槽に投入することで未反応単量体、溶剤を除去した後、真空槽からギアポンプにてストランド状に樹脂を抜き出しながらかットすることでスチレン系樹脂組成物を得た。この定常状態を保ったままで定常状態到達後、24時間、72時間、144時間後の樹脂組成物について分子量、ゲル状物の評価を実施した結果を表 1 に示す。

[0053] 実施例 2

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりに多官能ビニル共重合体 (β) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。各時間における分子量、ゲル状物の評価結果を表 1 に示す。

[0054] 実施例 3

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりに多官能ビニル共重合体 (γ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。各時間における分子量、ゲル状物の評価結果を表 1 に示す。

[0055] 実施例 4

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 0.01 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。各時間における分子量、ゲル状物の評価結果を表 1 に示す。

[0056] 実施例 5

スチレン 70 重量部、エチルベンゼン 30 重量部とし、実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 0.3 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。各時間における分子量、ゲル状物の評価結果を表 1 に示す。

[0057] 実施例 6

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 0.1 重量部とし、スチレンと共に *t*-ドデシルメルカプタン (*t*DM) 0.05 重量部を加えた以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0058] 比較例 1

多官能ビニル共重合体 (α) を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして線状ポリスチレンを得た。

[0059] 比較例 2

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 0.001 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0060] 比較例 3

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 1 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0061] 比較例 4

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりにジビニルベンゼン 0.05 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。各時間における分子量、ゲル状物の評価結果を表 1 に示す。 2

4 時間ではゲル状物は観測されなかったが、7 2 時間ではゲル状物が発生し、1 4 4 時間ではゲル状物を多量に含有する状態となった。

[0062] 比較例 5

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりにジビニルベンゼン 0. 0 2 5 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。7 2 時間ではゲル状物が観測されなかったが、1 4 4 時間ではゲル状物の発生が確認された。

[0063] 比較例 6

実施例 1 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりにジビニルベンゼン 0. 0 5 重量部を使用し、スチレンと溶剤のエチルベンゼンの比率をスチレン 7 0 重量部、エチルベンゼン 3 0 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0064] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 6 における反応原料の使用量及びポリスチレン樹脂組成物の物性をまとめて表 1 に示す。

[0065] 実施例 7

内容積 1 0 リットルのジャケット、攪拌機付反応器に多官能ビニル共重合体 (α) 0. 0 6 重量部を均一混合したスチレンモノマー 3 k g、及び懸濁安定剤として第三燐酸カルシウム 0. 0 5 重量部、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0. 0 0 5 重量部を含む水 4 k g を仕込み、攪拌下に溶液を懸濁させた。この懸濁液にスチレンモノマー 1 0 0 重量部に対して重合開始剤としてターシャリーブチルパーオキシベンゾエート 0. 2 重量部、更に、連鎖移動剤として α -メチルスチレンダイマーを 0. 0 4 重量部添加した。この懸濁液を攪拌しつつ 1 1 5 °C にて 5 時間、1 4 0 °C にて 3 時間加熱して重合した。重合終了後、塩酸を懸濁液に添加し、懸濁安定剤である第三燐酸カルシウムを中和した。得られたビーズ状の樹脂を洗浄、ろ別した後、熱風乾燥しスチレン系樹脂組成物を得た。

[0066] 実施例 8

実施例 7 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりに多官能ビニル共

重合体 (β) を用いた以外は、実施例 7 と同様にしてスチレン系樹脂組成物を得た。

[0067] 実施例 9

実施例 7 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりに多官能ビニル共重合体 (γ) を用いた以外は、実施例 7 と同様にしてスチレン系樹脂組成物を得た。

[0068] 実施例 10

実施例 7 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 0.01 重量部とした以外は、実施例 7 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0069] 実施例 11

実施例 7 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 0.1 重量部とした以外は、実施例 7 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0070] 比較例 7

多官能ビニル共重合体 (α) を添加しなかった以外は、実施例 7 と同様にして線状ポリスチレンを得た。

[0071] 比較例 8

実施例 7 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 0.001 重量部とした以外は、実施例 7 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0072] 比較例 9

実施例 7 における多官能ビニル共重合体 (α) の添加量 0.06 重量部を 1 重量部とした以外は、実施例 7 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

[0073] 比較例 10

実施例 7 における多官能ビニル共重合体 (α) の代わりにジビニルベンゼン 0.05 重量部とした以外は、実施例 7 と同様にしてポリスチレン樹脂組成物を得た。

物を得た。

[0074] 実施例 7 ～ 11 及び比較例 7 ～ 10 における反応原料の使用量及びポリスチレン樹脂組成物の物性をまとめて表 2 に示す。

[0075] 表 1 ～ 2 中、架橋剤は多官能ビニル共重合体又はジビニルベンゼン（DVB）を意味し、連鎖移動剤は、tDMを意味する。全体Mwはポリスチレン樹脂組成物の重量平均分子量を意味し、Mw1,000,000以上の割合はポリスチレン樹脂組成物における割合（wt%）を意味し、ゲル状物の評価におけるYはゲル状物が有りを意味し、Nは無しを意味する。

[0076]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
架橋剤	α	β	γ	α	α	α	無添加	α	α	DVB	DVB	DVB
二重結合モル分率 (a3)	0.47	0.27	0.14	0.47	0.47	0.47	-	0.47	0.47	2.00	2.00	2.00
重量平均分子量における慣性半径 (nm)	6.4	8.1	10.6	6.4	6.4	6.4	-	6.4	6.4	0.4	0.4	0.4
慣性半径とモル分率の比	13.6	30.0	75.7	13.6	13.6	13.6	-	13.6	13.6	0.2	0.2	0.2
架橋剤添加量 (重量部)	0.06	0.06	0.06	0.01	0.3	0.06	0	0.001	1	0.05	0.025	0.05
スチレン使用量 (重量部)	85	85	85	85	70	85	85	85	85	85	85	70
溶剤使用量 (重量部)	15	15	15	15	30	15	15	15	15	15	15	30
連鎖移動剤 (重量部)	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0	0
Mw100万以上の割合 (%)	8.8	8.5	9.0	3.9	8.7	7.3	1.4	1.6	-	-	14.5	1.3
全体Mw ($\times 10^{-4}$)	24h	43.9	39.7	45.3	37.8	33.9	28.7	30.0	-	-	57.2	18.3
	72h	42.9	43.0	43.8	38.0	36.0	28.2	33.9	-	-	58.6	21.8
	144h	44.8	40.0	44.6	32.9	35.8	29.8	32.0	-	-	-	21.0
ゲル状物の評価 (Y/N)	24h	N	N	N	N	N	N	N	Y	Y	N	N
	72h	N	N	N	N	N	N	N	Y	Y	N	N
	144h	N	N	N	N	N	N	N	Y	Y	Y	N

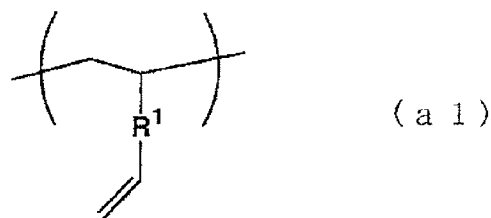
産業上の利用の可能性

[0078] 本発明によれば、発泡成形に代表される薄肉延伸を伴う加工において、薄肉部の破断を誘発するミクロゲルを含まず、さらに歪み硬化性に代表される溶融特性に優れた、延伸時に均一な肉厚化を可能とする高分岐型超高分子量共重合体と線状重合体とを含有するスチレン系樹脂組成物を生産することができる。さらに、本発明により得られるスチレン系樹脂組成物を用いることで、シート成形においては二次加工時のダレ、厚みむら、ゲル状物による破れ、外観の悪化を抑制する。またブロー成形時のドローダウン、発泡成形時の破泡、気泡肥大化、連続気泡生成等の各種問題点を解消することができる。

請求の範囲

[請求項1] 高分岐型超高分子量共重合体と線状重合体とを含有するスチレン系樹脂組成物を製造する方法であって、スチレンを必須とするモノビニル化合物に、平均して1分子中にビニル基を2以上有し、分岐構造を有する溶剤可溶性多官能ビニル共重合体を、重量基準で50ppm～5000ppm添加して重合反応を進行させ、該溶剤可溶性多官能ビニル共重合体と該モノビニル化合物が共重合して生じる高分岐型超高分子量共重合体と、該モノビニル化合物が重合して生じる線状重合体とを含むスチレン系樹脂組成物を得ることを特徴とするスチレン系樹脂組成物の製造方法。

[請求項2] 溶剤可溶性多官能ビニル共重合体が、ジビニル化合物と共重合可能なモノビニル化合物とを重合して得られ、更に下記式(a1)で表されるジビニル化合物由来のペンダントビニル基含有単位を構造単位中にモル分率として0.05～0.50の範囲で含有し、その重量平均分子量における慣性半径(nm)と上記モル分率の比が1～100の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載のスチレン系樹脂組成物の製造方法。



(式中、R¹はジビニル化合物に由来する炭化水素基を示す。)

[請求項3] 請求項1又は2記載の方法によって得られるスチレン系樹脂組成物であって、重量平均分子量が1,000,000以上の高分岐型超高分子量共重合体2.0～20.0wt%と、重量平均分子量が100,000～500,000の線状スチレン系重合体80.0～98.0wt%とを含有し、重

量平均分子量が200,000～800,000であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。