

明 細 書

発明の名称： スチレン系発泡シート及びこれを用いる成形体

技術分野

[0001] 本発明は、スチレン系樹脂とポリ乳酸とを含有するスチレン系樹脂組成物を発泡してなる発泡シート、及びそれを成形してなる成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、生分解性を有する各種ポリマーを含有したプラスチック製品を使用することは、環境保護の観点から、及び植物由来原料の使用が石油資源節約の観点から好ましいことが一般消費者にも認識されるようになり、工業製品にも生分解性ポリマー、植物由来ポリマーを原料とする試みが広く行われてきている。

[0003] 特にポリ乳酸は、植物由来かつ生分解性を有するポリマーであり、また生分解性ポリマーの中でも、比較的高い融点と強靱性、透明性、耐薬品性を兼ね備えている点から、実用上優れたポリマーと認識されている。

[0004] 一方、スチレン系樹脂は、成形加工性に優れ、剛性などの実用物性に優れている。また、スチレン系樹脂は発泡化が容易であり、成形体の軽量化が可能で省資源化に大きく貢献することが可能な樹脂である。さらに、リサイクルシステムも確立化されており、リサイクル率も他素材と比較して高い。

[0005] このような観点から、例えば、スチレン系樹脂とポリ乳酸とを配合し、流動性の確保及び機械物性の改良を行う検討がなされている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、スチレン系樹脂とポリ乳酸の相溶性は非常に悪く、特にポリ乳酸の割合が高いと単純に配合・溶融混合しただけでは、市場が求める物性やそれぞれの樹脂特性を活かした製品設計をすることは困難である。

[0006] また、ポリ乳酸は発泡特性が悪く、通常の押出発泡では、発泡が困難である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-50426号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記実情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、スチレン系樹脂及びポリ乳酸の有するそれぞれの有用性を損なうことなく、これらを併用してなるスチレン系樹脂組成物を用いて、発泡してなるスチレン系発泡シート、及びこれを熱成形して得られる成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、スチレン系樹脂として耐衝撃性スチレン系樹脂を用い、ポリ乳酸と混合して使用することで、発泡成形性、耐熱性及び耐油性等に優れるスチレン系発泡シートを提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、耐衝撃性スチレン系樹脂（A）とポリ乳酸（B）とを含有するスチレン系樹脂組成物を発泡してなることを特徴とするスチレン系発泡シート、及びこれを熱成形してなる成形体を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明のスチレン系発泡シートは、成形性、耐油性等が良好である。また、植物由来の樹脂の配合及び発泡による軽量化により、環境負荷低減することができ、環境保護の観点から好ましいものであり、特に食品包装用途として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明で用いられる（A）成分の耐衝撃性スチレン系樹脂としては、ゴム等の成分が含まれるポリスチレン系樹脂であれば良く、例えば、スチレン単独の重合体からなる連続相にゴム状重合体がグラフト重合して粒子分散してなる樹脂として、一般的に入手できるものをそのまま用いることができる。耐衝撃性スチレン系樹脂に含まれるゴム成分としては、ポリブタジエン、ス

チレンーブタジエン共重合体、ポリイソプレン、ブタジエンーイソプレン共重合体などが挙げられる。特に、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体として含まれていることが好ましい。

[0013] 本発明で使用する耐衝撃性スチレン系樹脂（A）の流動性としては、発泡成形安定性（厚み安定、セル形成安定性）の観点から、 $1 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ min}$ の範囲にあることが好ましい。

[0014] また、耐衝撃性スチレン系樹脂（A）内のゴム成分の含有率としては衝撃強度と延伸成形時の加工特性との両立の観点から、 $2.0 \sim 15.0$ 質量%であることが好ましい。このような特性を有する耐衝撃性スチレン系樹脂（A）としては、前述のように市販品をそのまま用いてもよいが、ゴム成分の含有率が高い樹脂に、通常のポリスチレンを混合して、ゴム成分の含有率や流動性を好適な範囲に調整して用いてもよい。

[0015] 本発明で用いるポリ乳酸（B）は、例えば、とうもろこしやイモ類などから得たでんぷんを糖化して、更に乳酸菌により乳酸を得て、次に乳酸を環化反応させてラクチドとし、これを開環重合して得られる、一般的に入手可能なポリ乳酸（B）を用いることができる。また、石油からラクチドを合成し、これを開環重合して得たポリ乳酸でも、あるいは石油から乳酸を得て、これを直接脱水縮合して得たポリ乳酸を用いても良い。

[0016] また、ポリ乳酸（B）を構成する乳酸は、Lー乳酸とDー乳酸を混合して用いることもできるが、得られる組成物を成形体としたときの当該成形体の耐熱性に優れる点から、Lー乳酸もしくはDー乳酸の何れか一方の異性体からなるものであることが好ましく、具体的には、D体含有率（原料として用いる乳酸全体質量に対するDー乳酸の割合）が 3.0% 以下であるものが好ましい。

[0017] さらに、ポリ乳酸（B）には、主たる構成モノマーであるDー乳酸およびLー乳酸以外に他の成分が共重合されても良い。他の共重合成分としては、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、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができる。このような共重合成分は

、全単量体成分中、通常0～30モル%の含有量とすることが好ましく、さらに0～10モル%であることがより好ましい。

[0018] ポリ乳酸（B）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ないが、重量平均分子量としては、好ましくは1万～40万、より好ましくは4万～20万の範囲である。

[0019] また、ポリ乳酸（B）の熱的劣化を抑制するための添加剤を添加することも可能である。具体的には、カルボジイミド系やエポキシ系添加剤が挙げられる。

[0020] 前記耐衝撃性スチレン系樹脂（A）とポリ乳酸（B）との使用割合が（A）／（B）で表せる質量比として、99／1～85／15の範囲であることが好ましい。より好ましくは、耐衝撃性スチレン系樹脂（A）が97～90質量%、ポリ乳酸（B）が3～10質量%の範囲である。ポリ乳酸（B）が15質量%以下であれば、樹脂組成物の分散性が良好で、発泡性が向上し、発泡シートを容易に得ることができる。一方、耐衝撃性スチレン系樹脂（A）が85～99質量%の範囲であれば、得られる発泡シートの機械的な物性が耐衝撃性スチレン系樹脂（A）の機械的物性を維持できると共に、ポリ乳酸（B）の耐油性等の効果を発現させることが容易となる。

[0021] また、本発明では、耐衝撃性スチレン系樹脂（A）、ポリ乳酸（B）を上記の配合割合で用いるものであるが、必要に応じてそのほかの樹脂や各種添加剤を併用してスチレン系樹脂組成物としてもよい。

[0022] 各種添加剤としては、例えば、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、安置ブロッキング剤、熱安定化剤などが挙げられる。

[0023] 本発明のスチレン系発泡シートの厚みについては、特に限定されるものではないが、二次加工によって成形体を得る際の実取り扱い容易性と、成形体としての強度の観点から、0.5～6.0mmの範囲になるようにすることが好ましく、0.75～3mmの範囲であることがより好ましい。

[0024] 発泡シートを成形をする場合には、この樹脂に発泡剤を含浸させて押出機に供給し、加熱熔融させて混練した後、サーキュラーダイ、Tダイなどから

押し出すとともに発泡させることによる通常発泡成形法により、押出発泡シートを製造することが可能である。

[0025] 発泡剤としては、一般的な汎用発泡材料を使用することができる。例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの低級炭化水素や塩化メチル、ジクロロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンなどのハロゲン炭化水素、二酸化炭素などが挙げられる。通常押出機でのハンドリング操作や低発泡倍率の場合は、加熱で二酸化炭素を発生させる重曹系発泡剤を使用する化学発泡であることが好ましい。

[0026] さらに、発泡セル量や大きさをコントロールするために、造核剤として無機化合物を使用することができる。好ましい無機化合物としては、タルクが挙げられる。

[0027] また、樹脂の混合順序についても特に制限はなく、例えば、耐衝撃性スチレン系樹脂（Ａ）とポリ乳酸（Ｂ）とをドライブレンドした後、発泡剤を加えて溶融混練機に供する方法や、予め耐衝撃性スチレン系樹脂（Ａ）とポリ乳酸（Ｂ）とを溶融混練したマスターバッチを作製した後、このマスターバッチと耐衝撃性スチレン系樹脂（Ａ）と発泡剤を溶融混練した後、発泡成形する方法等が挙げられる。

[0028] また、必要に応じて、その他の添加剤を同時に溶融混練する方法や、予め耐衝撃性スチレン系樹脂（Ａ）とその他の添加剤を溶融混練したマスターバッチを作製した後、このマスターバッチと耐衝撃性スチレン系樹脂（Ａ）とポリ乳酸（Ｂ）と発泡剤を溶融混練し発泡成形する方法を用いても良い。

[0029] また、各成分を溶融混練する時の温度は１８０～２６０℃の範囲であることが好ましく、ポリ乳酸（Ｂ）の熱による劣化を防ぐ観点、ポリ乳酸（Ｂ）と耐衝撃性スチレン系樹脂（Ａ）の混練性の観点、重曹系発泡剤を使用する場合の二酸化炭素発生効率の観点から１８０～２３０℃であることが好ましい。

[0030] サーキュラーダイ、Ｔダイなどのダイ温度は安定な発泡成形を行う上で１２０～１５０℃の範囲であることが好ましい。

- [0031] 発泡シートを製造する際の倍率は、特に限定されないが、機械的強度の維持と、発泡による軽量化、成形性のバランスの観点より、1.2～3.0倍であることが好ましい。
- [0032] 上記で得られたスチレン系発泡シートは、熱成形により二次加工して成形体とすることができる。熱成形方法としては、熱板接触加熱成形法、真空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト成形法等が好ましく用いられる。
- [0033] 成形体の形状は、各種パック、ケース等、特に制限されないが、本発明のスチレン系発泡シート及びその成形体の特徴である成形性、耐油性の観点から、食品包装用であることが好ましく、特に容器トレーや容器としての使用が好ましい。
- [0034] 得られた発泡シートあるいはこれを二次成形した成形体の表裏に、機械強度や耐薬性の向上付与などのためにフィルムを張り合わせることも可能である。具体的は、ポリスチレン系インフレーションフィルムを熱ラミネーションしたり、オレフィン系フィルム（CPP）を、接着剤を用いて張り合わせたりすることも可能である。

実施例

- [0035] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。特に断りのない限り、部及び%はいずれも質量基準である。
- [0036] 尚、得られたシートの耐油性、成形性、耐熱性については、以下の方法で測定し、評価した。
- [0037] 〔耐油性〕
- 得られたスチレン系発泡シートを100×20mmの短冊に切り出し、直径90mmの紙管に巻きつけ、食用油（ホワイトF-2：不二精機株式会社製）を塗布し、25℃の恒温槽で静置して、経時変化により短冊にクラックが入る時間を確認した。
- [0038] 〔発泡体の二次成形〕
- 得られた発泡シートを、開口部直径80mm、深さ20mm（絞り比0.

2) のカップ型金型を用いてヒーター温度 300℃にて真空成形し、成形体を得た。

[0039] 〔二次成形時の評価方法〕

二次成形時のシート破れや亀裂が、発生しなかった場合は二次成形性を○、一部亀裂が発生した場合を△、破れが発生した場合を×とした。

[0040] 〔耐熱性の評価方法〕

得られたカップ型の成形体を 80℃のオーブンに投入し、10分間加熱後、変形の程度により耐熱性を評価した。ほとんど変形しない場合を○、中程度変形した場合を△、大きく変形した場合を×とした。

[0041] 〔流動性〕

流動性については、耐衝撃性スチレン系樹脂については、200℃、5kg荷重、ポリ乳酸については、210℃、2.16kg荷重にて測定した。

[0042] 耐衝撃性スチレン系樹脂 (A) としては以下のものを使用した。

(A-1) : 流動性が 2.0g/10min、樹脂中のゴム成分含有率が 7% のスチレン系樹脂

(A-2) : 流動性が 4.0g/10min、樹脂中のゴム成分含有量が 10% のスチレン系樹脂

(A-3) : 流動性が 10.0g/10min、樹脂中のゴム成分含有量が 3% のスチレン系樹脂

[0043] 上記樹脂の合成方法については下記の通りである。

(A-1) : スチレンモノマー 90部、トルエン 10部、ブタジエンゴムを 6部、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートを 300ppm (モノマー比) 加え、攪拌式の反応槽において、130℃で 1.5時間、140℃~180℃で 3.5時間反応させ、未反応のモノマー及びトルエンを 230℃、真空度 70~30Torr. で除去し、精製することで得た。

[0044] (A-2) : (A-1) の条件において、ブタジエンゴムを 8部にした以外は同様の条件で合成することで、上記樹脂を得た。

[0045] (A-3) : (A-1) の条件において、ブタジエンゴムを 2.5部にし

た以外は同様の条件で合成することで、上記樹脂を得た。

[0046] ポリ乳酸（B）としては、流動性10g/10min.（190℃、21.2N）、D体：1.4モル%、重量平均分子量：18万）を使用した。

[0047] 発泡剤としては、永和化成工業株式会社製の吸熱分解型重曹系発泡剤“セルボンSC-K”を使用した。

[0048] 実施例1

耐衝撃性スチレン系樹脂（A-1）/ポリ乳酸（B）/重曹系発泡剤=90/10/2部をドライブレンドし、一軸押出機を用いて220℃で熔融混練した後、末端140℃設定のTダイで発泡させて1.5mmシート（発泡倍率1.6倍）を得た。

[0049] 実施例2

耐衝撃性スチレン系樹脂を（A-2）に変更した以外は実施例1と同条件で行い、発泡1.5mmシート（発泡倍率1.4倍）を得た。

[0050] 実施例3

耐衝撃性スチレン系樹脂を（A-3）に変更した以外は実施例1と同条件で行い、発泡1.5mmシート（発泡倍率2.0倍）を得た。

[0051] 実施例4

耐衝撃性スチレン系樹脂（A-1）/ポリ乳酸（B）/重曹系発泡剤=95/5/2部をドライブレンドし、一軸押出機を用いて220℃で熔融混練した後、末端140℃設定のTダイで発泡させて1.5mmシート（発泡倍率2.2倍）を得た。

[0052] 実施例5

耐衝撃性スチレン系樹脂（A-1）/ポリ乳酸（B）/重曹系発泡剤=97/3/2部をドライブレンドし、一軸押出機を用いて220℃で熔融混練した後、末端140℃設定のTダイで発泡させて1.5mmシート（発泡倍率2.4倍）を得た。

[0053] 比較例1

耐衝撃性スチレン系樹脂（A-1）/重曹系発泡剤=100/2部をドラ

イブレンドし、一軸押出機を用いて220℃で溶融混練した後、末端140℃設定のTダイで発泡させて1.5mmシート（発泡倍率2.8倍）を得た。

[0054] 比較例2

耐衝撃性スチレン系樹脂（A-1）／ポリ乳酸（B）＝95／5部をドライブレンドし、一軸押出機を用いて220℃で溶融混練して、Tダイより1.5mmのシートを得た。

[0055] 評価結果を表1～2に示す。

[0056] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
耐油性（分）	90	90	90	75
二次成形性	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○

[0057] [表2]

	実施例5	比較例1	比較例2
耐油性（分）	50	20	30
二次成形性	○	○	○
耐熱性	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] 耐衝撃性スチレン系樹脂（A）とポリ乳酸（B）とを含有するスチレン系樹脂組成物を発泡してなることを特徴とするスチレン系発泡シート。
- [請求項2] 前記耐衝撃性スチレン系樹脂（A）とポリ乳酸（B）との使用割合が（A）／（B）で表せる質量比として、 $99/1 \sim 85/15$ の範囲である請求項1記載のスチレン系発泡シート。
- [請求項3] 前記耐衝撃性スチレン系樹脂（A）が、スチレン単独の重合体からなる連続相にゴム状重合体がグラフト重合してなるものである請求項1又は2記載のスチレン系発泡シート。
- [請求項4] 前記耐衝撃性スチレン系樹脂（A）中のゴム成分の含有率が $2.0 \sim 15$ 質量％の範囲である請求項3記載のスチレン系発泡シート。
- [請求項5] 前記耐衝撃性スチレン系樹脂組成物を発泡成形する際の倍率が $1.2 \sim 3.0$ 倍である請求項1～4の何れか1項記載のスチレン系発泡シート。
- [請求項6] 前記発泡が、化学発泡である請求項5記載のスチレン系発泡シート。
- [請求項7] 請求項1～6の何れか1項記載のスチレン系発泡シートを熱成形法によって成形してなるものであることを特徴とする成形体。
- [請求項8] 食品包装用途である請求項7記載の成形体。