

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4805464号
(P4805464)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 35/06 (2006.01) CO8L 35/06
CO8L 51/04 (2006.01) CO8L 51/04
CO8L 21/00 (2006.01) CO8L 21/00
CO8F 222/40 (2006.01) CO8F 222/40

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-43546 (P2001-43546)	(73) 特許権者	396021575 テクノポリマー株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成13年2月20日(2001.2.20)	(74) 代理人	100094190 弁理士 小島 清路
(65) 公開番号	特開2002-241571 (P2002-241571A)	(72) 発明者	長草 一人 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テク ノポリマー株式会社内
(43) 公開日	平成14年8月28日(2002.8.28)	(72) 発明者	鈴木 昌則 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テク ノポリマー株式会社内
審査請求日	平成19年11月28日(2007.11.28)	(72) 発明者	岩井 一樹 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テク ノポリマー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マレイミド系共重合体、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性樹脂組成物において、

上記マレイミド系共重合体は、N - 置換マレイミド単量体単位 (a 1) 2 5 ~ 5 5 重量%、メタクリル酸エステル単量体単位 (a 2) 4 0 ~ 7 0 重量%、及び芳香族ビニル単量体単位 (a 3) 1 ~ 2 3 重量%〔但し、(a 1) ~ (a 3) の合計は100重量%である。〕から構成され、

上記熱可塑性樹脂は、ゴム質重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られたゴム変性熱可塑性樹脂であり、

上記熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー及びジエン系熱可塑性エラストマーから選ばれた少なくとも1種であり、

上記マレイミド系共重合体及び上記熱可塑性樹脂の含有量は、該マレイミド系共重合体及び該熱可塑性樹脂の合計を100重量%とした場合に、それぞれ、5 ~ 9 5 重量%及び5 ~ 9 5 重量%であり、

上記熱可塑性エラストマーの含有量は、上記マレイミド系共重合体及び上記熱可塑性樹脂の合計を100重量部とした場合に、0 . 1 ~ 1 0 0 重量部であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

上記 N - 置換マレイミド単量体単位 (a 1) が、フェニルマレイミド単位 (a 1 1) であり、

上記メタクリル酸エステル単量体単位 (a 2) が、メタクリル酸メチル単位 (a 2 1) であり、

上記芳香族ビニル単量体単位 (a 3) が、スチレン単位 (a 3 1) であり、

上記ゴム変性熱可塑性樹脂が、水素添加ジエン系重合体の存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び (メタ) アクリル酸エステルからなる単量体を重合して得られた樹脂であり、

上記熱可塑性エラストマーが、水素添加ジエン系重合体である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

上記熱可塑性エラストマーの含有割合が、上記マレイミド系共重合体及び上記熱可塑性樹脂の合計を 1 0 0 重量部とした場合に、0 . 2 ~ 1 0 重量部である請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

上記マレイミド系共重合体、上記熱可塑性樹脂及び上記熱可塑性エラストマーの合計 1 0 0 重量部に対して、光安定剤及び / 又は紫外線吸収剤からなる添加剤 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量部を含有する請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

上記熱可塑性樹脂組成物からなる成形品の全光線透過率が 5 0 % 以上であり、且つ、熱変形温度が 8 7 以上である 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、着色された成形品の鮮映性、耐熱性、耐候性及び落錘衝撃強度を指標とする実用耐衝撃性 (以下、「実用耐衝撃性」という。) に優れる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、自動車等の車両の外装部品等を塗装せずに製造するための無塗装部品の成形材料として熱可塑性樹脂の利用が試みられている。従来の成形材料では、塗装により、良好な外観、耐候性及び機械的強度を得ていたが、透明性を生かしつつ着色された部品の鮮映性及び耐熱性をも備えることが不十分であった。無塗装の外装部品としては、染料等の着色剤により着色されたときの鮮映性、耐熱性、耐候性、及び機械的強度のすべての項目が高水準にあることが要求され、更に実用耐衝撃性を兼ね備えた成形材料が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、着色された成形品の鮮映性、耐熱性、耐候性及び実用耐衝撃性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物は、マレイミド系共重合体、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーを含有することを特徴とする。

上記マレイミド系共重合体は、N - 置換マレイミド単量体単位 (a 1) 2 5 ~ 5 5 重量 %、メタクリル酸エステル単量体単位 (a 2) 4 0 ~ 7 0 重量 %、及び芳香族ビニル単量体単位 (a 3) 1 ~ 2 3 重量 % (但し、(a 1) ~ (a 3) の合計は 1 0 0 重量 % である。) から構成され、上記熱可塑性樹脂は、ゴム質重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られたゴム変性熱可塑性樹脂であり、上記熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー及びジエン系熱可塑性エラストマーから選ばれた少なくとも 1 種であり、マレイミド系共重合体及び熱可塑性

10

20

30

40

50

樹脂の含有量は、マレイミド系共重合体及び熱可塑性樹脂の合計を100重量%とした場合に、それぞれ、5～95重量%及び5～95重量%であり、熱可塑性エラストマーの含有量は、マレイミド系共重合体及び熱可塑性樹脂の合計を100重量部とした場合に、0.1～100重量部である。

【0005】

本発明に係わるマレイミド系共重合体を構成する上記N-置換マレイミド単量体単位(a1)は特に限定されない。上記N-置換マレイミド単量体単位(a1)を構成することとなる単量体としては、N-置換マレイミド単量体が好ましい。このN-置換マレイミド単量体の例としては、アルキル基の炭素数が1～4のN-アルキルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられるが、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。更に、無水マレイン酸を共重合させ、アニリン等でイミド化したものを上記単量体単位(a1)としてもよい。また、上記N-置換マレイミド単量体単位(a1)は、上記例示した単量体が1種単独であるいは2種以上で構成されたものとすることができる。

10

【0006】

上記メタクリル酸エステル単量体単位(a2)は特に限定されない。上記メタクリル酸エステル単量体単位(a2)を構成することとなる単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリフロロエチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸メチルが好ましい。また、上記メタクリル酸エステル単量体単位(a2)は、上記例示した単量体が1種単独であるいは2種以上で構成されたものとすることができる。

20

【0007】

上記芳香族ビニル単量体単位(a3)は特に限定されず、上記芳香族ビニル単量体単位(a3)を構成することとなる単量体は、芳香族ビニル単量体である。

上記芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、o-クロロスチレン、p-メチルスチレン等が挙げられ、これらのうち、スチレン、p-メチルスチレンが好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上で構成されたものとする

30

【0009】

上記マレイミド系共重合体は、上記N-置換マレイミド単量体単位(a1)、メタクリル酸エステル単量体単位(a2)、及び芳香族ビニル単量体単位(a3)の合計量を100重量%とした場合に、N-置換マレイミド単量体単位(a1)を25～55重量%、メタクリル酸エステル単量体単位(a2)を40～70重量%、及び芳香族ビニル単量体単位(a3)を1～23重量%として構成される。上記N-置換マレイミド単量体単位(a1)の含有量が少なすぎるか、あるいは上記メタクリル酸エステル単量体単位(a2)の含有量が多すぎると、得られる成形品の耐熱性が劣る。一方、上記N-置換マレイミド単量体単位(a1)の含有量が多すぎるか、あるいは上記メタクリル酸エステル単量体単位(a2)の含有量が少なすぎると、得られる成形品の实用耐衝撃性及び鮮映性が劣る。

40

【0010】

上記マレイミド系共重合体は、上記例示した単量体を共重合して得られるが、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等により製造することができる。上記方法により得られた共重合体は、1種単独でもよく、あるいは各単量体単位の含有量が上記範囲内に入るように2種以上を組み合わせたものでもよい。また、上記マレイミド系共重合体の重量平均分子量は、好ましくは50000以上、より好ましくは50000～1000000、更に好ましくは80000～400000である。重量平均分子量が小さすぎると、成形品の耐熱性及び实用耐衝撃性が劣り、一方、大きすぎると成形加工性が劣る。

【0011】

50

上記マレイミド系共重合体は、D線を用いたときの25における屈折率が好ましくは1.47~1.60、より好ましくは1.48~1.59、更に好ましくは1.49~1.54、特に好ましくは1.49~1.53とすることができる。熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーと上記マレイミド系共重合体を配合する場合、上記マレイミド系共重合体とそれ以外の成分の屈折率との屈折率差は、好ましくは0.08以下、より好ましくは0.06以下、更に好ましくは0.04以下、特に好ましくは0.02以下である。屈折率差が小さくなるほど、鮮映性に優れる。また、熱分析により求められるガラス転移温度を好ましくは120以上、より好ましくは120~170、更に好ましくは130~160とすることができる。ガラス転移温度が高くなると耐熱性が優れる。

更に、上記マレイミド系共重合体は、共重合体中に残存するマレイミド系単量体の含有量を100ppm以下とすることが好ましく、より好ましくは80ppm以下、更に好ましくは60ppm以下である。残留するマレイミド系単量体の含有量が少ないほど得られる成形品の耐光性に優れる。

【0012】

本発明に係わる熱可塑性樹脂(但し、上記マレイミド系共重合体を除く。)は、ゴム質重合体の存在下にビニル系単量体を重合して得られるゴム変性熱可塑性樹脂である。

【0013】

このゴム変性熱可塑性樹脂について説明する。上記ゴム変性熱可塑性樹脂は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系単量体の群から選ばれた少なくとも1種の単量体(イ)、好ましくは少なくとも2種の単量体(ロ)を重合して得られた重合体(P)、又はこの重合体(P)と単量体(イ)の(共)重合体との混合物、好ましくはこの重合体(P)と単量体(ロ)の共重合体との混合物からなる。尚、上記単量体の例示及び好ましい単量体は、上記マレイミド系共重合体の説明において記載した例示及び好ましい単量体の記載と同様である。

シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸イソボルニル等が挙げられる。

酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

ゴム質重合体の存在下で重合する単量体(イ)及び(ロ)の単量体の種類及び量は、得られるゴム変性熱可塑性樹脂の成形品の全光線透過率が好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上、更に好ましくは65%以上、特に好ましくは70%以上となるように適宜選ばれる。全光線透過率が大きくなるほど鮮映性に優れる。

また、必要に応じて配合する単量体(イ)及び(ロ)の種類及び量についても混合後得られるゴム変性熱可塑性樹脂の全光線透過率が好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上、更に好ましくは65%以上、特に好ましくは70%以上となるように適宜選ばれる。

ゴム質重合体の屈折率と、ゴム質重合体の存在下で重合に供される単量体(イ)及び(ロ)の(共)重合体の屈折率との差は、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.06以下、更に好ましくは0.04以下、特に好ましくは0.02以下である。屈折率差が小さくなるほど鮮映性に優れる。

【0014】

上記ゴム変性熱可塑性樹脂に用いられるゴム質重合体としては特に限定されないが、ジエン系ゴム質重合体及び非ジエン系ゴム質重合体のいずれでもよい。ジエン系ゴム質重合体としては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソプレン-イソプレン共重合体、芳香族ビニル単量体-共役ジエンブロック共重合体(具体例:スチレン-ブタジエンブ

10

20

30

40

50

ロック共重合体、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体等)等が挙げられる。

非ジエン系ゴム質重合体としては、水素添加共役ジエン系(共)重合体、エチレン - オレフィン - (非共役ジエン)共重合体(具体例:エチレン - プロピレン - (非共役ジエン)共重合体、エチレン - ブテン - 1 - (非共役ジエン)共重合体等)、アクリル系ゴム、ポリウレタンゴム及びシリコン系ゴム等が挙げられる。ゴム質重合体としては、好ましくは非ジエン系ゴム質重合体が用いられ、より好ましくは水素添加共役ジエン系(共)重合体が用いられる。

【0015】

上記水素添加共役ジエン系(共)重合体としては、好ましくは芳香族ビニル単量体単位0 ~ 60重量%及び共役ジエン単量体単位40 ~ 100重量%のホモ、ランダム、ブロック等の(共)重合体を水素添加したものである。より好ましくは、芳香族ビニル単量体単位10 ~ 60重量%及び共役ジエン単量体単位40 ~ 90重量%のブロック(一部ランダム構造を含有していてもよい。)共重合体の水素添加したものである。上記の水素添加は、好ましくは共役ジエン部分の二重結合の70%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上である。水素添加が上記範囲にあると、この水素添加物を用いて得られたゴム変性熱可塑性樹脂からなる本発明の熱可塑性樹脂組成物の耐熱劣化性及び耐候性に優れる。

10

【0016】

上記水素添加ジエン系(共)重合体の数平均分子量は、好ましくは5000 ~ 1000000、より好ましくは30000 ~ 300000である。数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンの校正曲線を用いて求められる。数平均分子量が上記範囲にあると、この水素添加物を用いて得られたゴム変性熱可塑性樹脂からなる本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形加工性とその成形品の耐衝撃性の物性バランスが高水準となる。そして、鮮映性に優れる。

20

上記水素添加ジエン系(共)重合体に用いられる芳香族ビニル単量体の例示並びに好ましい単量体は、前記単量体単位(a3)の記載と同様である。また、共役ジエン単量体は、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられる。

【0017】

上記ゴム変性熱可塑性樹脂としては、好ましくは、水素添加共役ジエン系(共)重合体の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルと他の共重合可能な単量体を重合して得られ、且つ成形品の全光線透過率が好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上、更に好ましくは65%以上、特に好ましくは70%以上であるゴム変性熱可塑性樹脂である。また、このゴム変性熱可塑性樹脂には、必要に応じて、上記ビニル系単量体で例示した単量体の(共)重合体を含有したものでもよい。全光線透過率が大きくなるほど鮮映性に優れる。

30

【0018】

上記ゴム変性熱可塑性樹脂は、上記ゴム質重合体の存在下に、上記単量体を、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等により製造することができる。ゴム質重合体が乳化重合で製造されるものは、ラテックス状で得られるため、ゴム変性熱可塑性樹脂の製造は、通常、乳化重合法で行われる。一方、ゴム質重合体が溶液重合で製造されるものは、溶液状又は固形状であるため、ゴム変性熱可塑性樹脂の製造は、溶液重合、塊状重合等により行われる。

40

上記ゴム変性熱可塑性樹脂を重合する際には、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)が用いられる。また、乳化重合による場合は、更に乳化剤、水等が用いられる。

尚、上記ゴム変性熱可塑性樹脂を製造するために用いられる上記ゴム質重合体及び上記単量体は、ゴム質重合体全量の存在下に、単量体を一括添加して重合してもよく、分割又は連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で、重合してもよい。更に、ゴム質重合体の全量又は一部を、重合途中で添加して重合してもよい。固体状ゴム質重合体を用いる場合には、単量体及び/又は重合溶媒等の1部又は全量に溶解して重合に

50

供することができる。

【0019】

乳化重合の重合開始剤としては、例えば、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド等で代表される有機ヒドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方等で代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド(BPO)、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシモノカーボネート等の過酸化物が使用される。更に、上記重合開始剤は、重合系に一括又は連続的に添加することができる。上記重合開始剤の使用量は、単量体全量に対し、通常、0.1~1.5重量%、好ましくは0.2~0.7重量%である。上記重合開始剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0020】

連鎖移動剤は、公知のものが使用できる。例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類、ターピノーレン、 β -メチルスチレンのダイマー等が挙げられる。これら連鎖移動剤は、単独でも2種以上を組み合わせても使用してもよい。上記連鎖移動剤の使用量は、単量体全量に対して、通常、0.05~2.0重量%である。

20

【0021】

乳化重合の場合に使用する乳化剤は、公知のものが使用でき、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型等のノニオン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。上記乳化剤の使用量は、通常、単量体全量に対して、通常、0.3~5.0重量%である。

【0022】

乳化重合により製造する場合、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによって精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩や、硫酸、塩酸等の酸等を使用することができる。

30

溶液重合、塊状重合により製造する場合、残留単量体、溶媒等を公知の方法で除去し、ゴム変性熱可塑性樹脂を回収することができる。

【0023】

上記ゴム変性熱可塑性樹脂中のゴム含有率は、好ましくは5~70重量%、より好ましくは5~65重量%である。また、上記ゴム変性熱可塑性樹脂のアセトン可溶分の極限粘度〔 η_{sp}/c 〕(30℃、メチルエチルケトン)は、好ましくは0.2dl/g以上、より好ましくは0.25~1.5dl/gである。更に、上記ゴム変性熱可塑性樹脂中のグラフト率は、好ましくは5%以上、より好ましくは10~150%とすることができる。グラフト率が小さすぎると、成形加工性及び成形品の耐衝撃性が劣り好ましくない。尚、グラフト率の測定方法は以下の通りである。

40

ゴム変性熱可塑性樹脂1gをアセトン20mlに投入し、振とう機を用いて常温で2時間振とうし、遠心分離機(回転数23000rpm)で60分間遠心分離し、不溶分と可溶分とを分離して得られる不溶分重量Tを測定し、ゴム変性熱可塑性樹脂1g中のゴム質重合体の重量Sとから、下記式によりグラフト率を求められる。

$$\text{グラフト率}(\%) = 100 \times (T - S) / S$$

【0024】

本発明に係わる熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、芳

50

香族ビニル系熱可塑性エラストマー及びジエン系熱可塑性エラストマーから選ばれた少なくとも1種である。

【0025】

上記ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）としては、ハードセグメントにポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンを、ソフトセグメントとしてエチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、エチレン-ブチレンゴム等を使用したブレンド体等が挙げられる。また、上記芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-（スチレン-ブタジエン）-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレンブロック共重合体、スチレン-（エチレン-プロピレン）-スチレンブロック共重合体、スチレンの一部又は全部をメチレンで置換した上記ブロック共重合体等の芳香族ビニル化合物と共役ジオレフィンのブロック共重合体、前記例示した水素添加共役ジエン系（共）重合体等が挙げられる。

10

【0026】

上記ジエン系熱可塑性エラストマーとしては、シンジオタクティック1,2-ポリブタジエン、トランス1,4-ポリイソブレン等が挙げられる。また、上記ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントとしてポリテトラメチレンエーテルグリコールを使用したマルチブロックポリマー等が挙げられる。更に、上記ポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、ハードセグメントとしてナイロンを、ソフトセグメントとしてポリエステル又はポリオールを使用したブロックポリマー等が挙げられる。

20

これらの熱可塑性エラストマーのうち、好ましくは上記水素添加共役ジエン系（共）重合体である。この水素添加共役ジエン系（共）重合体は、前記ゴム変性熱可塑性樹脂において説明したものである。この水素添加共役ジエン系（共）重合体を用いると、実用耐衝撃性の改良効果が一段と優れる。

【0027】

上記マレイミド系共重合体を（A）、熱可塑性樹脂を（B）、熱可塑性エラストマーを（C）としたときの含有割合は次のとおりである。即ち、（A）/（B）は、5～95/5～95、より好ましくは10～90/10～90、更に好ましくは50～90/10～50（単位；重量％）である。（C）の含有割合は、（A）及び（B）の合計100重量部に対して、0.1～100重量部、より好ましくは0.2～80重量部、更に好ましくは0.2～40重量部、特に好ましくは0.2～10重量部である。（C）を配合することで、得られる成形品の落錘衝撃強度が改善され、実用耐衝撃性に優れた成形品を得ることができる。（C）の配合量が少なすぎると、実用耐衝撃性が劣り、一方、多すぎると、成形品の耐熱性が劣る。

30

【0028】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、添加剤として、光安定剤及び紫外線吸収剤を含有させることができる。

上記光安定剤としては、例えば、有機ニッケル系、ヒンダードアミン系等の、従来より塗料、合成ゴム、合成樹脂、合成繊維等に用いられている光安定剤はいずれも用いることができ、例えば、ビス（2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1,2,2',6,6'-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2,2',6,6'-テトラメチルピペリジン、テトラキシ（2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジル）-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ{〔6（1,1',3,3'-テトラメチルブチル）イミノ〕〔1,3,5-トリアジン-2,4ジイル〕〔4（2,2',6,6'-テトラメチルピペリジル）イミノ〕}ヘキサメチレン〔4（2,2',6,6'-テトラメチルピペリジル）イミノ〕等のヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。上記光安定剤は、含有量が多すぎると、成形品が変色するおそれがある。

40

50

【0029】

上記紫外線吸収剤としては、例えば、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ3,5-ビス(4-メチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1',3,3'-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

上記光安定剤及びノ又は上記紫外線吸収剤からなる添加剤の含有量は、上記マレイミド系共重合体(A)及び熱可塑性樹脂(B)の合計100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.02~8.0重量部、更に好ましくは0.05~8.0重量部とすることができる。上記添加剤の含有量が少なすぎると目的の添加効果が得られない。一方、多すぎると耐候性が低下する。

10

【0030】

熱可塑性樹脂組成物には、更に、公知の各種添加剤、例えば、滑剤、難燃剤、難燃助剤、カップリング剤、抗菌剤、防カビ剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤(顔料、染料等)、帯電防止剤等を、要求される性能を損なわない範囲で配合することができる。

【0031】

上記滑剤としては、例えば、パラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、n-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、シリコンオイル等が挙げられる。

20

【0032】

熱可塑性樹脂組成物は、マレイミド系共重合体、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーの配合によって得られるが、この組成物を用いて形成された成形品の全光線透過率は、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上、更に好ましくは65%以上、特に好ましくは70%以上とすることができ、着色剤によって着色された場合でも鮮映性に優れた成形品を得ることができる。また、この成形品の熱変形温度は、好ましくは87以上、より好ましくは88以上、更に好ましくは90以上とすることができる。上記熱可塑性樹脂の屈折率、上記マレイミド系共重合体の屈折率、及び上記熱可塑性エラストマーの屈折率とのそれぞれの屈折率差は、好ましくは0.08以下、より好ましくは0.06以下、更に好ましくは0.04以下、特に好ましくは0.02以下である。屈折率差が小さくなるほど、鮮映性に優れる。

30

【0037】

熱可塑性樹脂組成物は、パンバリーミキサー、ブラベンダー、プラストミル、ニーダー、ベント付き押出機等の一般に熱可塑性樹脂の混合に用いられている各種の混合装置を用いて製造することができるが、これらのうち、ベント付き押出機を用いるのが好ましい。また、混合前の各成分の形態は特に限定されず、例えば、ペレット、ビーズ、粉末、フレーク等のいずれのものでもよい。また、混合する温度は、混合するマレイミド系共重合体の融点以上の温度であることが好ましく、このため、混合温度は200以上であることが好ましい。

40

【0038】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。尚、実施例及び比較例において、部及び%は特に断らない限り重量基準である。

1. 評価方法

本実施例において用いた評価方法は以下の通りである。

(1) 重量平均分子量

マレイミド系共重合体0.02gを溶媒(THF)10mlに溶解し、液ク口用前処理デ

50

ISKで濾過した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて重量平均分子量を測定した。尚、較正曲線はポリスチレンの標準物質を用いて作成した。カラムは東ソー社製 TSK Gel Multipore HXL-M を 2 本直結して用い、溶離液を THF として、RI 検出器により検出し、カラム温度 40 で測定した。

【0039】

(2) ガラス転移温度

示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した。

(3) 屈折率

JIS K7105 に準じて、D線、25 で測定した。

【0040】

(4) ゴム変性熱可塑性樹脂のグラフト率

本文中に示した。

【0041】

(5) メルトフローレート（MFR）

JIS K7210 に準じて測定した。測定温度は 220、荷重 98 N、単位は g / 10 g である。

(6) アイゾット衝撃強度

ASTM D256 に準じて測定した（1 / 4、ノッチ付き）。単位は J / m である。

(7) 熱変形温度

ASTM D648 に準じて測定した（1 / 2、18.6 kg / cm²）。

【0042】

(8) 曲げ強さ

ASTM D790 に準じて測定した。単位は MPa である。

(9) 曲げモジュラス

ASTM D790 に準じて測定した。単位は MPa である。

【0043】

(10) 全光線透過率

長さ 80 mm、幅 55 mm、厚さ 2.5 mm の試験片を使用し、JIS K7105 に準じて測定した。単位は % である。

【0044】

(11) 耐候性

組成物 100 部に対し、カーボンブラック 0.5 部、ステアリン酸カルシウム 0.3 部を添加し、押出機を用いて着色混練し、ペレットを得た。このペレットを後述の成形条件で射出成形して長さ 80 mm、幅 55 mm、厚さ 2.5 mm の試験片を作製し、サンシャインウェザーオメーター（スガ試験機社製）を用いて降雨サイクル 18 分 / 120 分、ブラックパネル温度 63 として 1000 時間暴露し、暴露前後の色調変化値 E を算出した。

E は、多光源分光測定計（スガ試験機社製）を用いて変色度 Lab（L；明度、a；赤色度、b；黄色度）を測定し、次式により算出した。

$$E = \left[(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \right]$$

（式中、L₁、a₁、b₁ は、暴露前の色調、L₂、a₂、b₂ は暴露後の色調を示す。）

E の値は、小さい方が色の変化が小さく、色調が優れていることを示す。

【0045】

(12) 鮮映性

耐候性試験の試験片と同様の試験片を用いて、目視で評価した。

印；鮮映性に優れる。

印；印に比べて鮮映性がやや劣る。

×印；鮮映性に劣る。

(13) 落錘衝撃強度

高速衝撃試験機サーボパルス EHF-2H-20L（島津製作所社製）を用いて、長さ 8

10

20

30

40

50

0 mm、幅 55 mm、厚さ 2.5 mm の試験片の破壊エネルギーを測定した。測定条件は、試験片受け台径 43 mm、打撃棒先端 12.7 mm R、打撃速度 6.7 m/s である。単位は kgf・cm である。

【0046】

2. マレイミド系共重合体 (A) の調製

マレイミド系共重合体 (A) として、下記 (A-1 ~ 3) のものを用いた。重量平均分子量、ガラス転移温度及び屈折率は表 1 に示した。

(A-1) N-フェニルマレイミド単量体単位 25%、メタクリル酸メチル単量体単位 70%、スチレン単量体単位 5% で構成されるマレイミド系共重合体。

(A-2) N-フェニルマレイミド単量体単位 27%、メタクリル酸メチル単量体単位 50%、スチレン単量体単位 23% で構成されるマレイミド系共重合体。

(A-3) N-フェニルマレイミド単量体単位 15%、メタクリル酸メチル単量体単位 35%、スチレン単量体単位 50% で構成されるマレイミド系共重合体。

【0047】

【表 1】

表 1

	A-1	A-2	A-3
N-フェニルマレイミド (重量%)	25	27	15
メタクリル酸メチル (重量%)	70	50	35
スチレン (重量%)	5	23	50
重量平均分子量	240000	240000	200000
ガラス転移温度 (°C)	141	142	133
屈折率	1.519	1.53	1.56

【0048】

3. 熱可塑性樹脂 (B) の調製

熱可塑性樹脂 (B) として、下記のゴム変性熱可塑性樹脂を用いた。水素添加ジエン系 (共) 重合体 (商品名「ダイナロン 4600P」、JSR 社製) の存在下で、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルを重合して得られ、ゴム質重合体含有率が 28%、スチレン単量体単位 17%、メタクリル酸メチル単量体単位 54.5%、アクリロニトリル単量体単位 10.5% で構成され、グラフト率が 45% であるゴム変性熱可塑性樹脂 (B-1) を得た。

【0049】

4. 熱可塑性エラストマー (C)

熱可塑性エラストマー (C-1) として、水素添加ジエン系共重合体 (商品名「ダイナロン 8900P」、JSR 社製) を、(C-2) として、水素添加ジエン系共重合体 (商品名「ダイナロン 8400P」、JSR 社製) を用いた。

5. 添加剤 (D)

光安定剤 (D-1) として、ビス (2, 2', 6, 6' - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケートを、紫外線吸収剤 (D-2) として、2 - (2 - ヒドロキシル - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾールを用いた。

【0050】

6. 実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 2

表 2 に示す配合処方、成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) をタンブラーで混合し、更に単軸押出機を用いてペレットを作製した。得られたペレットを十分に乾燥し、日本製鋼所社製の射出成形機 J100E-C5 型を用いて、シリンダー温度 200、金型温度 50 で射出成形し、各種評価用試験片を得た。この試験片を用い、上記評価方法で測定した。評価結果を表 2 に示す。

【0051】

【表 2】

10

20

30

40

50

表2

組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
成分(A) :	(部)						
	A-1	30	30	30		30	
	A-2				30		
	A-3						30
成分(B) :	B-1	70	70	70	70	70	70
成分(C) :	C-1	2	4	6			4
	C-2				4		
成分(D) :	D-1	2	2	2	2	2	2
	D-2	2	2	2	2	2	2
MFR	(g/10分)	25	23	21	23	27	24
アイゾット衝撃強度	(J/m ²)	13	16	18	15	11	14
熱変形温度	(°C)	89	88	87	88	90	88
曲げ強さ	(MPa)	73	73	72	73	74	73
曲げモジュラス	(MPa)	2200	2050	1900	2000	2300	2000
全光線透過率	(%)	71	73	69	62	72	50
耐候性	ΔE	1.7	1.7	1.6	1.7	1.8	1.7
着色した成形品の鮮映性		○	○	○	△	○	×
落錘衝撃強度	(kgf·cm)	230	260	300	250	200	240

10

【0052】

7. 実施例の効果

20

表2より、比較例1は、熱可塑性エラストマーを含有しないため、流動性及び着色した成形品の鮮映性に優れるが、アイゾット衝撃強度及び落錘衝撃強度に劣っていた。比較例2は、メタクリル酸メチル単量体単位が本発明の範囲未満のマレイミド系共重合体を用いたものであり、全光線透過率及び成形品の鮮映性に劣っていた。一方、実施例1乃至3は、成形加工性に優れ、且つ成形品の耐熱性及び鮮映性並びに実用衝撃強度が高水準で優れていた。実施例4は、成形品の鮮映性に実用上は問題ない程度に良好であり、実用耐衝撃性に優れている。

【0053】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性及び成形加工性に優れ、組成物を着色した場合に得られる成形品の鮮映性、耐熱性、耐候性及び実用耐衝撃性にも優れていることから、塗装工程を省略した各種部品等の、厳しい品質が要求される用途の成形材料として極めて有用である。

30

フロントページの続き

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 6 0 8 8 2 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 0 7 6 6 3 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 7 8 4 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 0 0 1 3 4 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 4 5 8 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 0 7 1 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/00-101/14

C08F 12/00- 34/04

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)