



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103580 B

(45)授权公告日 2019.08.27

(21)申请号 201580015679.4

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(22)申请日 2015.03.20

代理人 庞东成 张志楠

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106103580 A

(51)Int.Cl.

C08L 25/08(2006.01)

(43)申请公布日 2016.11.09

C08F 2/18(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 220/16(2006.01)

2014-074061 2014.03.31 JP

C08L 51/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 51/06(2006.01)

2016.09.22

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 103443154 A, 2013.12.11,

PCT/JP2015/058443 2015.03.20

JP 特开2001-253990 A, 2001.09.18,

(87)PCT国际申请的公布数据

JP 特开2001-253990 A, 2001.09.18,

W02015/151853 JA 2015.10.08

JP 特开2004-346237 A, 2004.12.09,

(73)专利权人 UMG ABS 株式会社

JP 特开2007-191632 A, 2007.08.02,

地址 日本东京

US 3520953 A, 1970.07.21,

(72)发明人 前田一彦 松山广宪

审查员 谢思远

权利要求书1页 说明书19页 附图1页

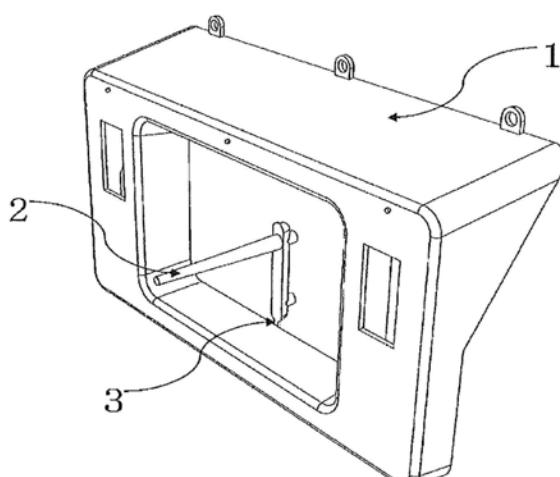
(54)发明名称

作为必须成分。

热塑性树脂组合物及其成型品

(57)摘要

本发明提供一种成型滞留时的耐热变色优异、可提供流动性、耐冲击性、耐热性、成型品表面外观、显色性和减震性优异的成型品的热塑性树脂组合物。本发明的树脂组合物含有接枝共聚物(A)20质量份～70质量份以及共聚物(B)30质量份～80质量份(接枝共聚物(A)和共聚物(B)的合计为100质量份)，所述接枝共聚物(A)是在体积平均粒径为80nm～600nm的橡胶质聚合物(a)的存在下将选自由不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体组成的组中的乙烯基系单体接枝而成的接枝共聚物；所述共聚物(B)是将乙烯基系单体混合物共聚而成的共聚物，该乙烯基系单体混合物含有选自由不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体组成的组中的乙烯基系单体，作为芳香族乙烯基系单体以苯乙烯和α-甲基苯乙烯



1. 一种热塑性树脂组合物,其特征在于,该树脂组合物含有接枝共聚物(A) 20质量份~70质量份以及共聚物(B) 30质量份~80质量份,其中,接枝共聚物(A)和共聚物(B)的合计为100质量份;

所述接枝共聚物(A)是在40质量%~80质量%的体积平均粒径为80nm~600nm的橡胶质聚合物(a)的存在下将60质量%~20质量%的选自由不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体组成的组中的乙烯基系单体接枝共聚而成的接枝共聚物;

所述共聚物(B)是将乙烯基系单体混合物共聚而成的共聚物,该乙烯基系单体混合物含有不饱和腈系单体5质量%~20质量%、芳香族乙烯基系单体10质量%~30质量%、(甲基)丙烯酸酯系单体50质量%~85质量%以及其他乙烯基系单体0质量%~10质量%,

作为芳香族乙烯基系单体以苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯作为必须成分,

该芳香族乙烯基系单体100质量%中,苯乙烯为5质量%~30质量%, $\alpha$ -甲基苯乙烯为70质量%~95质量%。

2. 如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述共聚物(B)是通过悬浮聚合而得到的。

3. 如权利要求2所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述共聚物(B)是通过以烯基琥珀酸钾为悬浮助剂的悬浮聚合而得到的。

4. 如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述橡胶质聚合物(a)为含有下述丙烯酸系橡胶的丙烯酸系复合橡胶,所述丙烯酸系橡胶为包含丙烯酸烷基酯单体单元和多官能性单体单元的丙烯酸系橡胶,或者为包含聚有机硅氧烷、丙烯酸烷基酯单体单元和多官能性单体单元的丙烯酸系橡胶。

5. 如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述接枝共聚物(A)的接枝率为20%~150%,丙酮可溶部分的比浓粘度为0.30dL/g~0.70dL/g,上述共聚物(B)的比浓粘度为0.30dL/g~0.70dL/g。

6. 如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,橡胶质聚合物(a)在热塑性树脂组合物整体中所占的含量为10质量%~30质量%的范围。

7. 一种热塑性树脂成形品,其特征在于,其是将权利要求1至6中任一项所述的热塑性树脂组合物成形而成的。

## 热塑性树脂组合物及其成型品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及成型滞留时的耐热变色优异、可提供流动性、耐冲击性、耐热性、成型品表面外观、显色性和减震性优异的成型品的热塑性树脂组合物以及将该热塑性树脂组合物成型而成的热塑性树脂成型品。

### 背景技术

[0002] 以ABS树脂为代表的苯乙烯系树脂以及含有苯乙烯系树脂和其他热塑性树脂的合金材料等热塑性树脂在机械特性、物理特性、电气特性等方面优异,因而被广泛用于电气·电子领域、OA·家电领域、车辆领域、卫浴领域等中。近年来,为了制品的轻量化、小型化等而进行了成型品的薄壁化。为了进行薄壁化,在利用注射成型等得到成型品时,需要提高成型温度或注射速度进行成型等,对于热塑性树脂而言为严苛的条件。在利用大型成型机进行成型时,容易在成型机机筒内产生树脂滞留,其结果,由于树脂的劣化或热分解而产生漩纹(ジェッティング)等这样的成型不良现象及热变色,同时具有成型品的性能和表面外观差等的问题。

[0003] 通过在热塑性树脂组合物中添加各种热稳定性改良剂,可得到一定程度的热稳定性的改良效果,但产生成本的增加。

[0004] 由于近年来生活环境的变化,人们对于噪音、振动的关心增加。在车辆领域、家电机器领域、OA领域中,要求降低噪音、振动。在汽车中,要求降低散热扇的振动;在家电领域中,要求降低由马达产生的噪音;在OA领域中,要求降低光盘的振动。

[0005] 作为防振、减振材料,使用在金属板与金属板之间插入树脂系或橡胶系材料而成的材料等。随着近年来设备的轻量化、小型化,这样的结构体中的制品设计变得困难,要求形成结构体的材料本身具有高减震性能。

[0006] 通常可形成结构体的高刚性材料的振动衰减性小,反之振动衰减性大的材料的刚性低,由于二者处于这样的两难(二律背反)关系,因而难以直接使用具有减震性能的树脂组合物作为结构体的构成材料。

[0007] 在日本特开平6-41443号公报中提出了含有丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体与其他共单体的玻璃化转变温度为0℃以上的共聚物与热塑性树脂的组合。在日本特开平11-349785号公报中提出了在苯乙烯系树脂中混合具有特定核壳结构的橡胶状聚合物。利用这些树脂组合物得不到可保持减震性、同时成型加工性和外观表面性优异的成型品。

[0008] 在日本特开2000-212373号公报中提出了一种热塑性树脂组合物,其中,在含有(甲基)丙烯酸酯系共聚物和其他共聚物的热塑性树脂组合物中,在特定温度范围具有与构成组合物的各聚合物的Tg峰不同的损耗角正切( $\tan\delta$ )峰。利用该树脂组合物观察到了成型加工性和外观表面性的改良,但关于树脂组合物的耐热变色并无效果。

[0009] 专利文献1:日本特开平6-41443号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平11-349785号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2000-212373号公报

## 发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种热塑性树脂组合物,该热塑性树脂组合物在成型滞留时的耐热变色优异、可提供流动性、耐冲击性、耐热性、成型品表面外观、显色性和减震性优异的成型品。

[0013] 本发明人发现,通过使用下述热塑性树脂组合物能够解决上述课题,该热塑性树脂组合物是将下述共聚物与接枝共聚物熔融混炼而得到的,所述共聚物是将乙烯基系单体以特定组成共聚而成的,该乙烯基系单体中,作为芳香族乙烯基系单体,以苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯作为必须成分。

[0014] 本发明的要点如下。

[0015] [1]一种热塑性树脂组合物,其特征在于,该树脂组合物含有接枝共聚物(A) 20质量份~70质量份以及共聚物(B) 30质量份~80质量份(其中,接枝共聚物(A) 和共聚物(B) 的合计为100质量份);所述接枝共聚物(A) 是在体积平均粒径为80nm~600nm的橡胶质聚合物(a) 的存在下将选自由不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体组成的组中的乙烯基系单体接枝共聚而成的接枝共聚物;所述共聚物(B) 是将乙烯基系单体混合物共聚而成的共聚物,该乙烯基系单体混合物含有选自由不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体组成的组中的乙烯基系单体,作为芳香族乙烯基系单体以苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯作为必须成分。

[0016] [2]如[1]中所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述乙烯基系单体混合物含有不饱和腈系单体5质量%~20质量%、芳香族乙烯基系单体10质量%~30质量%、(甲基)丙烯酸酯系单体50质量%~85质量%以及其他乙烯基系单体0质量%~10质量%。

[0017] [3]如[1]至[2]中所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述乙烯基系单体混合物中的芳香族乙烯基系单体含有苯乙烯5质量%~30质量%以及 $\alpha$ -甲基苯乙烯70质量%~95质量%。

[0018] [4]如[1]至[3]中任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述共聚物(B) 是通过悬浮聚合而得到的。

[0019] [5]如[4]中所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述共聚物(B) 是通过以烯基琥珀酸钾为悬浮助剂的悬浮聚合而得到的。

[0020] [6]如[1]至[5]中任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述橡胶质聚合物(a) 为含有下述丙烯酸系橡胶的丙烯酸系复合橡胶,所述丙烯酸系橡胶为包含丙烯酸烷基酯单体单元和多官能性单体单元的丙烯酸系橡胶,或者为包含聚有机硅氧烷、丙烯酸烷基酯单体单元和多官能性单体单元的丙烯酸系橡胶。

[0021] [7]如[1]至[6]中任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述接枝共聚物(A) 是在40质量%~80质量%的橡胶质聚合物(a) 的存在下将60质量%~20质量%的选自由不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体组成的组的乙烯基系单体接枝共聚而成的。

[0022] [8]如[1]至[7]中任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,上述接枝共聚物(A) 的接枝率为20%~150%,丙酮可溶部分的比浓粘度为0.30dL/g~0.70dL/g,上述共聚物(B) 的比浓粘度为0.30dL/g~0.70dL/g。

[0023] [9]如[1]至[8]中任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,橡胶质聚合物

(a) 在热塑性树脂组合物整体中所占的含量为10质量%~30质量%的范围。

[0024] [10]一种热塑性树脂成型品,其特征在于,其是将[1]至[9]中任一项所述的热塑性树脂组合物成型而成的。

[0025] 发明的效果

[0026] 本发明的热塑性树脂组合物在成型滞留时的耐热变色优异,能够提供流动性、耐冲击性、耐热性、成型品表面外观、显色性和减震性优异的成型品。本发明的热塑性树脂组合物能够用于近年来的需求扩大的汽车材料用途、建材用途、家电品用途中,其工业利用价值极高。

## 附图说明

[0027] 图1是在实施例和比较例的外观评价中仿照汽车仪表面板制作的成型品的立体图。

## 具体实施方式

[0028] 下面对本发明的实施方式进行详细说明。

[0029] 本说明书中的“单元”是指来源于聚合前的单体化合物(单体)的结构部分。例如,“乙烯基系单体单元”是指“来源于乙烯基系单体的结构部分”。

[0030] 本说明书中的“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”中的一者或两者。

[0031] [接枝共聚物(A)]

[0032] 接枝共聚物(A)是在橡胶质聚合物(a)的存在下将不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体中的任一种乙烯基系单体作为必须成分以及根据需要混合的含有与上述单体具有共聚性的其他乙烯基单体的单体成分接枝共聚而成的。

[0033] 作为橡胶质聚合物(a),例如可示例出二烯系橡胶、含有丙烯酸烷基酯单体单元和多官能性单体单元的丙烯酸系橡胶、乙烯-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丁烯橡胶(EBR)、乙烯-辛烯橡胶(EOR)、乙烯-丙烯-二烯系橡胶(EPDM)、聚有机硅氧烷等。

[0034] 也可以使用利用下述公知的方法得到的丙烯酸系复合橡胶:在上述橡胶质聚合物的存在下将丙烯酸烷基酯单体和多官能性单体聚合的方法;将含有上述橡胶质聚合物、丙烯酸烷基酯单体和多官能性单体的橡胶质聚合物共同大粒径化(共肥大化)的方法;等等。

[0035] 这些橡胶质聚合物可以单独使用一种,也可以将两种以上混合使用。

[0036] 这些橡胶质聚合物中,从所得到的热塑性树脂组合物的耐候性和显色性优异的方面考虑,优选含有丙烯酸烷基酯单体单元和多官能性单体单元的丙烯酸系橡胶、以及由聚有机硅氧烷与含有丙烯酸烷基酯单体单元和多官能性单体单元的丙烯酸系橡胶构成的丙烯酸系复合橡胶。

[0037] 橡胶质聚合物(a)优选通过将上述那样的单体的混合物乳液聚合来制造,该单体是构成橡胶质聚合物(a)中含有的单体单元的单体。

[0038] 作为乳液聚合中使用的乳化剂,从乳液聚合时的乳液的稳定性优异、能够提高聚合率的方面考虑,优选阴离子系乳化剂。

[0039] 作为阴离子系乳化剂,可以举出肌氨酸钠、脂肪酸钾、脂肪酸钠、烯基琥珀酸钾、烯基琥珀酸二钾、松香酸皂等羧酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸钠、烷基磺基琥珀酸钠、聚氧

乙烯壬基苯基醚硫酸酯钠等具有烷基和/或烯基的二元酸或其盐。

[0040] 在作为阴离子系乳化剂的具有烷基和/或烯基的二元酸或其盐中,烷基可以举出优选碳原子数为8~22、更优选碳原子数为12~20的直链状、支链状或环状烷基,例如各种辛基、各种癸基、各种十二烷基、各种十四烷基、各种十六烷基、各种十八烷基、各种二十烷基等。

[0041] 烯基可以举出优选碳原子数为8~22、更优选碳原子数为12~20的直链状、支链状或环状的烯基,例如各种辛烯基、各种癸烯基、各种十二碳烯基、各种十四碳烯基、各种十六碳烯基、各种十八碳烯基、各种二十碳烯基(イコセニル基)等。

[0042] 作为二元酸的酸基,从分散液的凝聚性等方面出发,至少一个酸基为羧基。作为另一个酸基,可以举出羧基、磺酸基等,从分散液的凝聚性等方面出发,优选羧基。作为二元酸,从乳化性能、乳化稳定性、凝聚性等方面出发,优选具有碳原子数为8~22的烷基和/或烯基、一个酸基为羧基、另一个酸基为羧基或磺酸基的二元酸,更优选具有碳原子数为8~22的烷基和/或烯基的二羧酸,进一步优选具有碳原子数为12~20的烷基和/或烯基的二羧酸。

[0043] 作为该二元酸的盐,优选钠盐、钾盐等碱金属盐。

[0044] 作为该二元酸盐,具体地说,可以举出单烷基琥珀酸酯磺酸二钠盐、烷基琥珀酸二钠盐、烷基琥珀酸二钾盐、烯基琥珀酸二钠盐、烯基琥珀酸二钾等。烷基和/或烯基均优选碳原子数为8~22、更优选碳原子数为10~20。

[0045] 作为阴离子系乳化剂,从抑制上述多官能性单体的水解的方面考虑,优选肌氨酸钠、烯基琥珀酸二钾、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸钠、烷基磺基琥珀酸钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸酯钠等。它们之中,特别是从乳化性、保存稳定性、凝聚性、聚合稳定性优异、凝固剂的选择范围广的方面考虑,优选碳原子数为12~20的烯基琥珀酸二钾。

[0046] 这些阴离子系乳化剂可以单独使用一种、也可以将2种以上混合使用。

[0047] 阴离子系乳化剂通常以相对于橡胶质聚合物(a)100质量份为0.1质量份~4.0质量份、特别是0.5质量份~3.0质量份的比例使用。

[0048] 对于橡胶质聚合物(a)来说,从所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性和成型品外观特性的方面考虑,利用后述的实施例中的方法求出的体积平均粒径为80nm~600nm、优选为90nm~500nm。

[0049] 橡胶质聚合物(a)也可以混合两种以上的体积平均粒径或橡胶种类不同的橡胶质聚合物。

[0050] 作为与橡胶质聚合物(a)接枝共聚的不饱和腈系单体,可以举出丙烯腈、甲基丙烯酰基腈等中的1种或2种以上,特别优选丙烯腈。

[0051] 作为芳香族乙烯基系单体,可以举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、溴代苯乙烯等中的1种或2种以上,特别优选苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

[0052] 作为(甲基)丙烯酸酯系单体,可以举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯等甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯等丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等中的1种或2种以上,特别优选甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯。

[0053] 作为与它们具有共聚性的其他乙烯基系单体,可以举出N-苯基马来酰亚胺、N-环

己基马来酰亚胺等马来酰亚胺化合物、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、富马酸等不饱和羧酸等中的1种或2种以上。

[0054] 它们分别可以单独使用1种、或者混合两种以上来使用。

[0055] 与橡胶质聚合物(a)接枝共聚的单体成分优选由80质量%～100质量%的不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体中的任一种乙烯基系单体和0质量%～20质量%的与这些单体具有共聚性的其他乙烯基系单体构成(单体混合物100质量%)。若任一乙烯基系单体少于该范围、其他乙烯基系单体多于该范围，则所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性和成型品外观特性中的任一特性差。

[0056] 在与橡胶质聚合物(a)接枝共聚的单体成分由不饱和腈系单体和芳香族乙烯基系单体构成的情况下，从所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性和成型品外观特性等方面出发，优选单体成分中的不饱和腈系单体的比例为5质量%～50质量%、芳香族乙烯基系单体的比例为50质量%～95质量%。在与橡胶质聚合物(a)接枝共聚的单体成分由不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体和(甲基)丙烯酸酯系单体构成的情况下，从所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性和成型品外观特性等方面出发，优选单体成分中的不饱和腈系单体的比例为1质量%～40质量%、芳香族乙烯基系单体的比例为10质量%～76质量%、(甲基)丙烯酸酯系单体的比例为20质量%～80质量%。

[0057] 作为与橡胶质聚合物(a)接枝共聚的单体成分的具体例，可以举出单独的丙烯腈、单独的苯乙烯、单独的甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和苯乙烯的混合物、丙烯腈和α-甲基苯乙烯的混合物、丙烯腈和苯乙烯和α-甲基苯乙烯的混合物、丙烯腈和苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的混合物、丙烯腈和苯乙烯和丙烯酸烷基酯的混合物、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯的混合物等。

[0058] 它们之中，出于所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性和成型品外观特性良好的原因，优选丙烯腈和苯乙烯的混合物、丙烯腈和苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的混合物、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯的混合物。

[0059] 接枝共聚物(A)优选为在40质量%～80质量%橡胶质聚合物(a)的存在下将60质量%～20质量%上述单体成分接枝共聚而成的(接枝共聚物(A)100质量%)。若橡胶质聚合物(a)多于该范围、单体成分少于该范围，则所得到的成型品外观的表面外观差。若橡胶质聚合物(a)少于该范围、单体成分多于该范围，则所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性差。

[0060] 对于接枝共聚物(A)的制造方法没有特别限制，使用本体聚合、溶液聚合、本体悬浮聚合、悬浮聚合、乳液聚合等公知的方法。

[0061] 为了确保所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性与所得到的成型品的外观特性的平衡，在接枝共聚物(A)中，利用后述的实施例中的方法求出的接枝率优选处于20%～150%的范围。接枝共聚物(A)的接枝率小于20%时，所得到的成型品的外观特性差；在接枝率小于20%的情况和大于150%的情况下，均可能使所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性受损。

[0062] 接枝共聚物(A)的丙酮可溶部分的比浓粘度优选为0.30dL/g～0.70dL/g、特别优选为0.30dL/g～0.50dL/g。接枝共聚物(A)的丙酮可溶部分的比浓粘度为上述下限以上时，冲击强度进一步提高，上述比浓粘度为上述上限以下时，能够确保良好的成型品外观和成

型性。接枝共聚物(A)的丙酮可溶部分的比浓粘度利用后述实施例一节中记载的方法求出。

[0063] [共聚物(B)]

[0064] 共聚物(B)是将乙烯基系单体混合物(下文中有时称为“乙烯基系单体混合物(b)”)共聚而成的共聚物,该乙烯基系单体混合物含有不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体和根据需要混合的与上述单体具有共聚性的其他乙烯基单体,作为芳香族乙烯基系单体以苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯作为必须成分。

[0065] 作为用于共聚物(B)中的不饱和腈系单体、芳香族乙烯基系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体和根据需要混合的与上述单体具有共聚性的其他乙烯基单体,可以使用与用于接枝共聚物(A)中的单体同样的单体,其适宜的单体种类也是同样的。作为不饱和腈系单体,特别优选丙烯腈。作为(甲基)丙烯酸酯系单体,特别优选甲基丙烯酸甲酯。

[0066] 乙烯基系单体混合物(b)中含有的不饱和腈系单体的比例优选为5质量%~20质量%、更优选为5质量%~15质量%。不饱和腈系单体的比例为上述下限以上时,所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性良好,为上述上限以下时,所得到的热塑性树脂组合物在成型滞留时的热变色受到抑制。

[0067] 乙烯基系单体混合物(b)中含有的芳香族乙烯基系单体的比例优选为10质量%~30质量%、更优选为15质量%~25质量%。芳香族乙烯基系单体的比例为上述下限以上时,所得到的热塑性树脂组合物的成型性和耐热性良好,为上述上限以下时,所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性良好。

[0068] 乙烯基系单体混合物(b)中含有的(甲基)丙烯酸酯系单体的比例优选为50质量%~85质量%、更优选为65质量%~75质量%。(甲基)丙烯酸酯系单体的比例为上述下限以上时,所得到的成型品外观特性和减震性良好,为上述上限以下时,所得到的热塑性树脂组合物的成型性、耐热性和热稳定性良好。

[0069] 乙烯基系单体混合物(b)中含有的其他单体的比例优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下。其他单体的比例为上述上限以下时,所得到的成型品的耐冲击性与外观的平衡良好。

[0070] 乙烯基系单体混合物(b)以芳香族乙烯基系单体作为必须成分,进而该芳香族乙烯基系单体以苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯作为必须成分。

[0071] 在乙烯基系单体混合物(b)中,100质量%芳香族乙烯基系单体中含有的苯乙烯的比例优选为5质量%~30质量%、更优选为10质量%~25质量%。100质量%芳香族乙烯基系单体中含有的 $\alpha$ -甲基苯乙烯的比例优选为70质量%~95质量%、更优选为75质量%~90质量%。

[0072] 芳香族乙烯基系单体中的苯乙烯的比例低于上述下限、 $\alpha$ -甲基苯乙烯的比例高于上述上限时,具有所得到的热塑性树脂组合物的成型性和热稳定性等特性可能很差。芳香族乙烯基系单体中的苯乙烯的比例高于上述上限且 $\alpha$ -甲基苯乙烯的比例低于上述下限时,所得到的热塑性树脂组合物的耐热性可能受损。

[0073] 为了确保所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性与成型性的平衡,共聚物(B)的比浓粘度优选为0.30dL/g~0.70dL/g、特别优选为0.40dL/g~0.65dL/g。共聚物(B)的比浓粘度为上述下限以上时,冲击强度进一步提高,为上述上限以下时,能够确保良好的成型品外观和成型性。共聚物(B)的比浓粘度与接枝共聚物(A)的丙酮可溶部分的比浓粘度同样地

利用后述实施例一节中记载的方法求出。

[0074] 共聚物(B)的制造方法与接枝共聚物(A)同样地没有特别限制,使用本体聚合、溶液聚合、本体悬浮聚合、悬浮聚合、乳液聚合等公知的方法。从所得到的热塑性树脂组合物的显色性和滞留时的热变色的方面考虑,特别优选悬浮聚合。

[0075] 作为在通过悬浮聚合制造共聚物(B)时使用的悬浮助剂,可以举出与接枝共聚物(A)的制造中使用的阴离子系乳化剂同样的物质。从组合物中的溶解性、溶液稳定性、所得到的热塑性树脂组合物的显色性和滞留时的热变色的方面考虑,特别优选烯基琥珀酸钾。

[0076] 烯基琥珀酸钾的烯基与接枝共聚物(A)的制造中使用的阴离子系乳化剂的烯基琥珀酸钾同样地可以举出优选碳原子数为8~22、更优选碳原子数为12~20的直链状、支链状或环状的烯基,例如各种辛烯基、各种癸烯基、各种十二碳烯基、各种十四碳烯基等。烯基琥珀酸钾可以为单盐、二盐中的任一种,优选二盐。其中特别优选具有碳原子数为12~14的烯基的烯基琥珀酸二钾。

[0077] 悬浮助剂的烯基琥珀酸钾可以单独使用一种,也可以将2种以上混合使用。

[0078] 悬浮助剂的烯基琥珀酸钾通常相对于合计100质量份的乙烯基系单体混合物(b)以0.001质量份~0.5质量份、特别是0.001质量份~0.1质量份的比例使用。

[0079] [接枝共聚物(A)和共聚物(B)的混合比例]

[0080] 本发明的热塑性树脂组合物的接枝共聚物(A)的混合比例为20质量份~70质量份、优选为25质量份~60质量份、进一步优选为30质量份~50质量份、特别优选为40质量份~50质量份。本发明的热塑性树脂组合物的共聚物(B)的混合比例为30质量份~80质量份、优选为40质量份~75质量份、进一步优选为50质量份~70质量份、特别优选为60质量份~70质量份(接枝共聚物(A)与共聚物(B)的合计为100质量份)。

[0081] 在接枝共聚物(A)的混合比例为不足上述范围的少量、共聚物(B)的混合比例为超出上述范围的多量的情况下,所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性差。在共聚物(B)的混合比例为不足上述范围的少量、接枝共聚物(A)的混合比例为超出上述范围的多量的情况下,所得到的热塑性树脂组合物的流动性、耐热性、成型性和减震性等特性受损。

[0082] 从所得到的热塑性树脂组合物的物性平衡的方面出发,橡胶质聚合物(a)在热塑性树脂组合物整体中所占的含量优选为10质量%~30质量%的范围、更优选为12质量%~25质量%的范围。

[0083] [其他成分]

[0084] 本发明的热塑性树脂组合物也可以根据需要在接枝共聚物(A)和共聚物(B)以外含有聚乙烯、聚丙烯等 $\alpha$ -烯烃聚合物或其 $\alpha$ -烯烃共聚物、聚苯乙烯、高抗冲苯乙烯等苯乙烯系树脂、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮等其他热塑性树脂、以及抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、润滑剂、染料、颜料、增塑剂、阻燃剂、防粘剂、玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、碳纤维、金属薄片、滑石、云母、石墨等各种添加剂、增强材料、填充材料等。

[0085] [热塑性树脂组合物的制造方法]

[0086] 本发明的热塑性树脂组合物可以通过将接枝共聚物(A)、共聚物(B)和根据需要使用的其他成分均匀地熔融混合而得到。对于各成分的混合顺序没有任何限定。所有成分可

以一次性同时混合,也可以首先将任意2种以上的成分预混合,之后向其中加入剩余成分进行混合。在各成分的混合物的熔融混合时,可以使用挤出机、班伯里混炼机、辊碾机等。

[0087] [热塑性树脂成型品]

[0088] 本发明的热塑性树脂成型品可以通过利用注射成型、片材挤出、异形挤出成型等挤出成型、真空成型、气压成型、挤压成型、压延成型、发泡成型、吹塑成型、吹胀成型等对本发明的热塑性树脂组合物进行成型而得到。

[0089] 本发明的热塑性树脂组合物也可以作为用于在由其他树脂或金属等构成的基材上形成被覆层的材料使用。

[0090] 在由本发明的热塑性树脂组合物形成被覆层的基材的构成材料之中,作为其他树脂,例如可以举出ABS树脂、高抗冲聚苯乙烯树脂(HIPS)等橡胶改性热塑性树脂、酚树脂、三聚氰胺树脂等热固化性树脂等。

[0091] 通过将本发明的热塑性树脂组合物在由这些其他树脂或金属构成的基材上进行被覆成型,能够赋予优异的耐候性、具有良好外观的美观性。

[0092] 本发明的热塑性树脂成型品可在各种用途中使用。例如,作为工业用途,适合用于发动机周边部件、油箱内覆板、轮胎罩、地板插座(floor box)、手套箱、汽油进油口周边部件、车轮盖、门镜、支柱等的车辆内装・外装部件;壁材、窗框等建材部件;餐具、玩具、扫地机外壳、电视机外壳、空调外壳等家电部件;室内装饰部件、船舶部件和通信机器外壳、笔记本电脑外壳、便携终端外壳、液晶投影仪外壳等电机设备外壳等中。

[0093] 实施例

[0094] 下面使用实施例更具体地说明本发明。但对于本发明来说,其范围并不受这些实施例的任何限定。只要没有特别记载,以下示例中的“份”和[%]为质量基准。

[0095] [测定和评价]

[0096] 橡胶质聚合物(a)、接枝共聚物(A)和共聚物(B)的物性利用下述方法进行测定和评价。

[0097] <橡胶质聚合物乳液的固体成分>

[0098] 对于橡胶质聚合物乳液的固体成分,精确称量1g乳液,在200℃利用20分钟的时间使挥发成分蒸发,对蒸发后的残渣物进行计量,通过下述式求出上述固体成分。

[0099] [数1]

$$[0100] \text{固体成分}[\%] = \frac{\text{残渣物的质量}}{\text{乳液的质量}} \times 100$$

[0101] <聚合转化率>

[0102] 关于聚合转化率,测定上述固体成分,通过下述式求出该聚合转化率。

[0103] [数2]

聚合转化率[%]=

$$[0104] \frac{(S \div 100) \times (\text{总投入质量份} - \text{单体} \cdot \text{水以外的投入质量份})}{\text{单体总质量}} \times 100$$

[0105] S: 上述固体成分[%]

[0106] 总投入质量份: 单体、水等投入到反应器中的物质的总质量份数

[0107] <体积平均粒径>

[0108] 使用日机装株式会社制造的动态光散射式粒径测定装置(型号:NANOTRAC UPA-EX150),将橡胶质聚合物乳液按照负荷指数为0.1~100利用蒸馏水进行稀释后通过动态光散射法求出体积平均粒径。

[0109] <接枝共聚物(A)的接枝率>

[0110] 在2.5g接枝共聚物中加入丙酮80mL,利用65℃的热水浴回流3小时,进行丙酮可溶成分的提取。将残留的丙酮不溶物通过离心分离进行分离,测定干燥后的质量,计算出接枝共聚物中的丙酮不溶物的质量比例。使用下式由所得到的接枝共聚物中的丙酮不溶物的质量比例计算出接枝率。

[0111] [数3]

接枝率[%]=

$$[0112] \frac{\text{丙酮不溶物的质量比例}-\text{橡胶状聚合物的质量比例}}{\text{橡胶状聚合物的质量比例}} \times 100$$

[0113] <接枝共聚物(A)的丙酮可溶成分和共聚物(B)的比浓粘度>

[0114] 对于按照接枝共聚物的丙酮可溶成分和共聚物的浓度为0.2dL/g进行制备的N,N-二甲基甲酰胺溶液,使用乌氏粘度计测定25℃的比浓粘度: $\eta_{sp}/C$ (单位:dL/g)。

[0115] [接枝共聚物(A)的制造]

[0116] <合成例1:含酸基共聚物乳液(K)的制造>

[0117] 在具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内投入去离子水200份、油酸钾2份、二辛基碘化琥珀酸钠4份、硫酸亚铁七水合物0.003份、乙二胺四乙酸二钠0.009份、甲醛次硫酸钠0.3份,对反应器内进行搅拌并同时进行氮气置换后,升温至60℃。从达到60℃时起利用120分钟的时间连续滴加由丙烯酸正丁酯82份、甲基丙烯酸18份、氢过氧化枯烯0.5份构成的混合物。滴加结束后,进一步保持在60℃进行2小时的熟化,得到固体成分为33%、聚合转化率为96%、含酸基共聚物的体积平均粒径为150nm的含酸基共聚物乳液(K)。

[0118] <合成例2:橡胶质聚合物(a-1)的制造>

[0119] 在具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内投入去离子水390份、烯基琥珀酸二钾(商品名:Latemul ASK(花王株式会社))1.2份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸烯丙酯1.2份、叔丁基过氧化氢0.25份,对反应器内进行搅拌并同时进行氮气置换后,将内容物升温。在内温55℃下添加由甲醛次硫酸钠0.45份、硫酸亚铁七水合物0.0002份、乙二胺四乙酸二钠0.0006份、去离子水10份构成的水溶液,引发聚合。确认到聚合放热后,将夹套温度设为75℃,继续进行聚合直至确认不到聚合放热为止,进一步保持1小时,得到体积平均粒径为100nm的橡胶质聚合物乳液(a-1)。

[0120] <合成例3:橡胶质聚合物(a-2)的制造>

[0121] 在具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内搅拌下投入去离子水390份、烯基琥珀酸二钾(商品名:Latemul ASK(花王株式会社))1.2份、丙烯酸正丁酯100份、甲基丙烯酸烯丙酯1.2份、叔丁基过氧化氢0.25份,对反应器内进行氮气置换后,将内容物升温。在内温55℃下添加由甲醛次硫酸钠0.45份、硫酸亚铁七水合物0.0002份、乙二胺四乙酸二钠0.0006份、去离子水10份构成的水溶液,引发聚合。确认到聚合放热后,将夹套温度设为75℃,继续进行聚合直至确认不到聚合放热为止,进一步保持1小时。所

得到的橡胶质聚合物的体积平均粒径为100nm。

[0122] 向其中添加以固体成分计为1.2份的5%焦磷酸钠水溶液,按照内温为70℃进行夹套温度的控制。

[0123] 在内温70℃下添加以固体成分计为2.4份的含酸基共聚物乳液(K),在保持内温70℃的情况下搅拌30分钟进行大粒径化(肥大化),得到体积平均粒径为285nm的橡胶质聚合物乳液(a-2)。

[0124] <合成例4:橡胶质聚合物乳液(a-3)的制造>

[0125] (第1段的聚合反应)

[0126] 在具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内,在搅拌下投入去离子水290份、烯基琥珀酸二钾(商品名:Latemul ASK(花王株式会社))0.96份、丙烯酸正丁酯80份、甲基丙烯酸烯丙酯1份、叔丁基过氧化氢0.2份,对反应器内进行氮气置换后,将内容物升温。在内温55℃下添加由甲醛次硫酸钠0.36份、硫酸亚铁七水合物0.0002份、乙二胺四乙酸二钠0.0006份、去离子水10份构成的水溶液,引发聚合。确认到聚合放热后,将夹套温度设为75℃,继续进行聚合直至确认不到聚合放热为止,进一步保持1小时。所得到的橡胶质聚合物的体积平均粒径为100nm。

[0127] 向其中添加以固体成分计为1.2份的5%焦磷酸钠水溶液,按照内温为70℃进行夹套温度的控制。

[0128] 在内温70℃下添加以固体成分计为3.2份的含酸基共聚物乳液(K),在保持内温70℃的情况下搅拌30分钟进行大粒径化。大粒径化后的体积平均粒径为415nm。

[0129] (第2段的聚合反应)

[0130] 在上述第1段的聚合反应终止后,在内温70℃下添加由甲醛次硫酸钠0.054份、硫酸亚铁七水合物0.002份、乙二胺四乙酸二钠0.006份、去离子水80份构成的水溶液,接下来利用40分钟的时间滴加由丙烯酸正丁酯20份、甲基丙烯酸烯丙酯0.24份、叔丁基过氧化氢0.03份构成的混合液。滴加结束后,在温度70℃的状态保持1小时,之后冷却,得到体积平均粒径为440nm的橡胶质聚合物乳液(a-3)。

[0131] <合成例5:橡胶质聚合物乳液(a-4)的制造>

[0132] 除了将聚合时添加的烯基琥珀酸二钾(商品名:Latemul ASK(花王株式会社))变更为2.00份、将硫酸亚铁七水合物变更为0.001份、将乙二胺四乙酸二钠变更为0.003份以外,利用与合成例2同样的方法得到体积平均粒径为70nm的橡胶质聚合物乳液(a-4)。

[0133] <合成例6:橡胶质聚合物乳液(a-5)的制造>

[0134] 除了将进行大粒径化时添加的5%焦磷酸钠水溶液变更为以固体成分计3份、将含酸基共聚物乳液(K)变更为以固体成分计3份以外,利用与合成例4同样的方法得到体积平均粒径为630nm的橡胶质聚合物乳液(a-5)。

[0135] <合成例7:橡胶质聚合物乳液(a-6)的制造>

[0136] 在具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内投入由苯乙烯单元5%、丁二烯单元95%构成的、固体成分含量为33%、平均粒径为80nm的苯乙烯-聚丁二烯共聚物乳液20份(以固体成分计),一边进行搅拌一边将内温升温至30℃。接着,向该苯乙烯-聚丁二烯共聚物乳液中添加含酸基共聚物乳液(K)0.5份(以固体成分计),继续搅拌30分钟,得到体积平均粒径为390nm的大粒径化苯乙烯-聚丁二烯共聚物乳液。

[0137] 向其中添加由丙烯酸正丁酯79.55份、甲基丙烯酸烯丙酯0.3份、二甲基丙烯酸乙二醇酯0.15份、叔丁基过氧化氢0.2份构成的混合液,充分搅拌后,进一步溶解烯基琥珀酸二钾(商品名:Latemul ASK(花王株式会社))0.3份,对体系内进行氮气置换,除去氧。

[0138] 接着,将内温升温至45℃,投入由甲醛次硫酸钠0.5份、硫酸亚铁七水合物0.0003份、乙二胺四乙酸钠二水合物0.0009份、去离子水10份构成的混合液。其后在内温75℃下在搅拌下保持90分钟,得到作为聚丁二烯橡胶与丙烯酸正丁酯的复合橡胶的体积平均粒径为320nm的橡胶质聚合物乳液(a-6)。该橡胶质聚合物的聚合转化率为99.5%。

[0139] <合成例8:橡胶质聚合物乳液(a-7)的制造>

[0140] 将EPDM(商品名:TP-3180(三井化学株式会社)、乙烯/丙烯/二烯(比例[摩尔%]=70/28/2)100份、低分子量改性聚乙烯(商品名:Hi-Wax 2203A(三井化学株式会社))15份、进而油酸钾2.4份混合。接下来,将它们的混合物利用株式会社池贝铁工社制造的双螺杆挤出机(型号:PCM-30、L/D=40)的进料斗以6kg/小时进行供给,在以110g/小时连续地供给氢氧化钾15%水溶液的同时以加热温度180℃进行熔融混炼,挤出熔融物。接着,将熔融物连续地供给至安装在该挤出机前端的冷却用单螺杆挤出机中,冷却至90℃。将取出的固体投入到85℃的温水中,连续地进行分散,得到平均粒径为460nm的橡胶质聚合物乳液。

[0141] 相对于该乳液的固体成分100份添加过氧化叔丁基枯基(商品名:Perbutyl C(日本油脂株式会社))1.0份、二乙烯基苯1.0份,在135℃反应5小时,得到作为EPDM交联物的体积平均粒径为460nm橡胶质聚合物乳液(a-7)。

[0142] <合成例9:接枝共聚物(A-1)的制造>

[0143] 在具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器中投入去离子水(包括橡胶质聚合物乳液中的水)230份、橡胶质聚合物乳液(a-1)50份(以固体成分计)、烯基琥珀酸二钾(商品名:Latemul ASK(花王株式会社))0.5份、甲醛次硫酸钠0.3份,对反应器内充分进行氮气置换后,一边进行搅拌一边将内温升温至70℃。

[0144] 接下来,利用100分钟的时间滴加由丙烯腈15份、苯乙烯35份、叔丁基过氧化氢0.5份构成的混合液,并同时升温至80℃。

[0145] 滴加结束后在温度80℃的状态保持30分钟,之后冷却得到接枝共聚物(A-1)乳液。

[0146] 接下来,将1.5%硫酸水溶液100份加热至80℃,在对该水溶液进行搅拌的同时向该水溶液中缓慢地添加接枝共聚物(A-1)乳液100份,使接枝共聚物固化,进一步升温至95℃保持10分钟。

[0147] 接下来,对固化物进行脱水、清洗、干燥,得到粉末状的接枝共聚物(A-1)。

[0148] <合成例10:接枝共聚物(A-2)~(A-6)的制造>

[0149] 除了将所使用的橡胶质聚合物乳液和乙烯基系单体的种类和投料量变更为表1所述的种类和投料量以外,与合成例10同样地得到粉末状的接枝共聚物(A-2)~(A-6)。

[0150] <合成例11:接枝共聚物(A-7)的制造>

[0151] 将橡胶质聚合物乳液(a-7)(以固体成分计70份)、右旋糖0.6份、硫酸亚铁七水合物0.01份、乙二胺四乙酸钠二水合物0.45份、去离子水150份投入到带搅拌机的反应器中。

[0152] 接下来一边进行搅拌一边升温至80℃,进一步利用150分钟的时间滴加投入丙烯腈9份、苯乙烯21份、异丙基苯过氧化氢1份,同时利用180分钟的时间滴加投入油酸钾1份、去离子水30份。

[0153] 滴加投入后,进一步在搅拌下保持1小时,得到接枝共聚物(A-7)乳液。该接枝共聚物的聚合转化率为98.5%。聚合后添加酚系抗氧化剂(商品名:Yoshinox 2246G(api corporation株式会社))和硫系抗氧化剂(商品名:DLTP“Yoshitomi”(api corporation株式会社制))。

[0154] 将2.5%硫酸水溶液100份加热到80℃,一边对该水溶液进行搅拌一边向该水溶液中缓慢地滴加接枝共聚物(A-7)乳液100份,使接枝共聚物固化,进一步升温至95℃保持10分钟。接下来,对固化物进行脱水、清洗、干燥,得到粉末状的接枝共聚物(A-7)。

[0155] 将接枝共聚物(A-1)~(A-7)的单体组成和结构一并列于表1中。

[0156] 需要说明的是,下述表1和后述表2中的各简写符号如下所述。

[0157] AN:丙烯腈

[0158] ST:苯乙烯

[0159]  $\alpha$ MS: $\alpha$ -甲基苯乙烯

[0160] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0161] [表1]

接枝共聚物(A)			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
橡胶质 聚合物	种类		a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7
	体积平均粒径 [nm]		100	285	440	70	630	320	460
	加料量 [份]		50	50	50	50	50	50	70
乙烯基系 单体	加料量 [份]	AN	15	15	15	15	15	15	9
		ST	35	35	35	35	35	35	21
结构	接枝率 [%]		83	67	59	53	60	55	31
	丙酮可溶部分的比浓粘度: $\eta_{sp}/C$ [dL/g]		0.57	0.6	0.76	0.7	0.77	0.6	0.36

[0163] [共聚物(B)的制造]

[0164] <合成例12:共聚物(B-1)的制造>

[0165] 在氮气置换后的耐压容器(応器)中投入去离子水120份、烯基琥珀酸钾(商品名:Latemul DSK(花王株式会社))0.003份、羟基磷灰石0.55份,加入由丙烯腈10份、苯乙烯4份、 $\alpha$ -甲基苯乙烯16份、甲基丙烯酸甲酯70份、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯(商品名:Perocta 0(日油株式会社))0.3份、叔丁基过氧化-2-乙基己基碳酸酯(商品名:Perbutyl E(日油株式会社))0.1份构成的单体混合物,在搅拌下使反应体系为65℃后,利用7小时的时间升温至120℃。进一步在120℃下保持2小时,完成聚合。此时的最终转化率为99%,所得到的共聚物(B-1)的比浓粘度为0.42dL/g。

[0166] <合成例13:共聚物(B-2~B-8)的制造>

[0167] 除了将单体的投料变更为表2记载的组成以外,与合成例12同样地得到共聚物(B-2)~(B-10)。共聚物(B-1)~(B-10)的比浓粘度如表2所示。

[0168] 关于共聚物(B-6),由于在制造中聚合稳定性恶化、发生固结,因而未得到共聚物。

[0169] <合成例14:共聚物(B-9)的制造>

[0170] 在耐压容器中投入去离子水200份、歧化松香酸钾1份和过硫酸钾0.4份,在搅拌下将反应体系升温至65℃。接着分别利用5小时的时间连续添加由丙烯腈25份、 $\alpha$ -甲基苯乙烯

75份构成的单体混合物和含有歧化松香酸钾1.5份的乳化剂水溶液30份,同时将反应体系升温至80℃。进一步在80℃下保持1小时,完成聚合。之后利用耐压容器将2.5%硫酸水溶液100份加热至85℃,然后缓慢地滴加共聚物(B-9)乳液100份,使共聚物固化,进一步升温至115℃保持10分钟。接下来,对固化物进行脱水、清洗、干燥,得到粉末状的共聚物(B-9)。所得到的共聚物(B-9)的比浓粘度为0.51dL/g。

[0171] <合成例15:共聚物(B-10)的制造>

[0172] 除了将单体的投料变更为丙烯腈10份、苯乙烯4份、 $\alpha$ -甲基苯乙烯16份、甲基丙烯酸甲酯70份以外,与合成例14同样地得到共聚物(B-10)。共聚物(B-10)的比浓粘度为0.40dL/g。

[0173] <合成例16:共聚物(B-11)的制造>

[0174] 除了将悬浮助剂由烯基琥珀酸钾变更为聚乙烯醇以外,与合成例12同样地得到共聚物(B-11)。共聚物(B-11)的比浓粘度为0.43dL/g。

[0175] 将共聚物(B-1)~(B-11)的单体组成、聚合方式、比浓粘度列于表2。

[表 2]

共聚物(B)		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11
聚合方式		悬浮聚合	悬浮聚合	悬浮聚合	悬浮聚合	悬浮聚合	悬浮聚合	悬浮聚合	悬浮聚合	乳液聚合	乳液聚合	悬浮聚合
乙烯基系单体 加料量[份]	AN	10	10	5	15	10		23	25	25	10	10
	ST	4	2	6	8		6	31	75		4	4
	$\alpha$ MS	16	18	18	12	30	24			75	16	16
	MMA	70	70	71	65	60	70	46			70	70
芳香族乙烯基系 单体比例[%]	ST	20	10	25	40	0	20	100	100	0	20	20
	$\alpha$ MS	80	90	75	60	100	80	0	0	100	80	80
比浓粘度： 结构	$\eta_{sp}/C$ [dl/g]	0.42	0.45	0.43	0.41	0.45	X (聚合时 固结)	0.59	0.61	0.51	0.40	0.43

[0177] [热塑性树脂组合物的制造和评价]

[0178] &lt;实施例1&gt;

[0179] 将接枝共聚物(A-1)40份、共聚物(B-1)60份、乙撑双硬脂基酰胺1.0份使用Kawata

株式会社制造的Super Mixer(型号:SMV-10B)进行混合,将该混合物利用机筒温度加热至230℃的株式会社池贝铁工社制造的脱挥式双螺杆挤出机(型号:PCM-30)进行赋形,制作颗粒(下文中将该颗粒称为“基本颗粒”)。

[0180] 制作在上述配方中添加作为着色剂的炭黑#960(三菱化学株式会社制造)1份而成的颗粒,作为显色性评价用颗粒。

[0181] 使用各颗粒,按上述方法进行各种物性的评价,将结果列于表3。

[0182] <熔体体积流动速率(MVR)>

[0183] 关于热塑性树脂组合物的熔体体积流动速率,使用基本颗粒利用依据ISO 1133的方法在机筒温度220℃、加重98N的条件下进行测定。熔体体积流动速率为热塑性树脂组合物的流动性的基准。

[0184] <却贝冲击强度>

[0185] 将基本颗粒利用东芝机械株式会社制造的55吨注射成型机(型号:IS55FP)在成型温度235℃、模具温度60℃的成型条件下制成10×80×4mm的条状试验片(有V形缺口的试验片)。

[0186] 关于却贝冲击强度,利用依据ISO 179的方法,将该试验片在23℃、湿度50%的气氛下放置12小时以上后进行测定。

[0187] <载荷挠曲温度>

[0188] 将基本颗粒利用东芝机械株式会社制造的55吨注射成型机(型号:IS55FP)在成型温度235℃、模具温度60℃的成型条件下制成10×80×4mm的条状试验片。

[0189] 关于成型品的载荷挠曲温度,依据ISO试验法75,在1.83MPa、4mm利用平放法(flatwise method)进行测定。

[0190] <外观>

[0191] 采用基本颗粒,使用仿照汽车仪表面板的金属模具(1点侧浇口(1点サイドゲート)),利用住友重机械工业株式会社制造的150吨注射成型机(型号:SG-150)在成型温度250℃、模具温度60℃、注射速度:50mm/sec.和100mm/sec.的成型条件下制作图1所示的仿照汽车仪表面板的成型品(外形尺寸:长145mm、宽300mm、纵深70mm(最大)、厚度3.0mm)。利用下述评价基准对所得到的成型品的表面外观进行评价。图1中,1表示成型品主体,2为注道和流道,3为浇口(ゲート)。

[0192] ○:漩纹、银纹几乎不明显

[0193] △:隐约确认有漩纹、银纹

[0194] ×:明显确认有漩纹、银纹

[0195] <显色性>

[0196] 采用显色性评价用颗粒,使用100×100×2mm的平板金属模具(1点针状浇口(1点ピンゲート)),利用株式会社日本制钢所制造的75吨注射成型机(型号:J75EIIP)在料筒温度250℃、模具温度60℃、注射速度100g/sec.的条件下得到100mm×100mm×2mm的平板成型板。使用美能达株式会社制造的测色计CM-508D对于该成型板的中央部分进行L\*测定。L\*的数值越小,表示显色性越好。

[0197] <热变色>

[0198] 采用基本颗粒,使用100×100×2mm的平板金属模具(1点针点浇口),利用株式会

社日本制钢所制造的75吨注射成型机(型号:J75EIID)在料筒温度250℃、模具温度60℃、注射速度100g/sec.的条件下得到100mm×100mm×2mm的平板成型板。接着,称量树脂组合物后,中断成型作业,使树脂组合物在注射成型机内滞留10分钟。其后再开始成型作业,对于第5次注射得到的平板成型板和未进行滞留得到的平板成型板的各中央部分,使用美能达株式会社制造的测色计CM-508D测定黄色度(YI)。

[0199] 由下式计算出黄变度( $\Delta$ YI)。该数值越小,表示成型滞留时的耐热变色越优异。

[0200] [数4]

$$\text{黄变度}(\Delta\text{YI})[\%] =$$

[0201]

$$\frac{\text{滞留后第5次注射得到的平板成型板的YI值}}{\text{未进行滞留得到的平板成型板的YI值}} \times 100$$

[0202] <减震性>

[0203] 采用基本颗粒,使用100×100×2mm的平板金属模具(1点针点浇口),利用株式会社日本制钢所制造的75吨注射成型机(型号:J75EIID)在料筒温度250℃、模具温度60℃、注射速度100g/sec.的条件下得到100mm×100mm×2mm的平板成型板。将该平板成型板切出10mm×45mm×2mm的长条状。

[0204] 对于所得到的评价用试验片,使用SEIKO Instrument株式会社制造的动态粘弹性测定装置(型号:DMS6100),在双端固支梁弯曲模式、30℃下分别测定频率1Hz、20Hz和50Hz时的储能模量和损耗模量。将作为储能模量与损耗模量之比的损耗角正切(以下记为tan $\delta$ )作为减震性的指标。Tan $\delta$ 越大,振动吸收性越大,表示减震性越优异。

[0205] <实施例2~15、比较例1~9>

[0206] 除了使接枝共聚物(A)和共聚物(B)的配方为表3、表4中列出的配方以外,利用与实施例1相同的方法得到热塑性树脂组合物的基本颗粒和显色性评价用颗粒,进行同样的评价,将结果列于表3、表4。

[0207] 作为接枝共聚物(A-8)、(A-9)以及共聚物(B-12),使用下述物质。

[0208] 接枝共聚物(A-8):在由聚有机硅氧烷和丙烯酸正丁酯形成的复合橡胶上接枝聚合丙烯腈和苯乙烯而成的接枝共聚物(商品名:METABLEN SX-006(三菱丽阳株式会社))

[0209] 接枝共聚物(A-9):在由聚有机硅氧烷和丙烯酸正丁酯形成的复合橡胶上接枝聚合甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯而成的接枝共聚物(商品名:METABLEN S-2100(三菱丽阳株式会社))

[0210] 共聚物(B-12):丙烯酸类树脂(商品名:ACRYPTET VH-5(三菱丽阳株式会社))

[表 3]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
混合接枝共聚物(A)	种类份	A-1 40	A-2 40	A-3 40	A-6 40	A-7 30	A-8 40	A-9 30	A-1 20	A-3 40	A-2 40	A-2 40	A-2 30	A-2 60	A-2 60	A-2 40
接枝共聚物(B)	种类份	B-1 60	B-1 60	B-1 60	B-1 70	B-1 70	B-1 70	B-1 60	B-2 60	B-3 60	B-4 60	B-1 60	B-1 70	B-1 40	B-1 60	B-1 60
	WVR [cm <sup>3</sup> /10min.]	7	10	11	13	11	9	13	12	9	9	13	15	7	10	10
	却贝冲击强度 [kJ/m <sup>2</sup> ]	9	14	10	20	19	17	15	16	11	8	13	8	19	10	11
	载荷挠曲温度[℃]	72	72	73	72	72	71	69	73	73	73	69	75	69	76	72
评价结果	显色性 L*	6.9	7.6	9.4	10.5	11.3	6.2	6.0	7.9	9.3	9.5	8.7	7.0	11.4	15.3	13.9
外观	50mm/sec. 100mm/sec.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
热变色	滞留前 Y1	27.3	28.9	30.6	30.3	32.3	26.2	25.9	28.0	29.2	27.0	38.2	25.6	30.8	33.4	30.6
	滞留后 Y1	34.9	34.1	35.4	38.0	35.9	32.1	29.4	32.6	34.4	30.6	52.4	30.9	37.5	42.5	41.2
	ΔY1	7.6	5.2	4.8	7.7	3.6	5.9	3.5	4.6	5.2	3.6	14.2	5.3	6.7	9.1	10.6
减振性	1Hz	0.048	0.049	0.044	0.047	0.053	0.054	0.060	0.050	0.044	0.043	0.044	0.056	0.041	0.045	0.048
(tan δ)	20Hz	0.048	0.051	0.049	0.047	0.055	0.055	0.061	0.051	0.046	0.046	0.040	0.059	0.044	0.049	0.049
	50Hz	0.470	0.050	0.046	0.048	0.052	0.055	0.064	0.050	0.046	0.045	0.041	0.062	0.045	0.053	0.049

[表 4]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
混合比例	接枝共聚物(A)	种类 份	A-2 15	A-2 75	A-4 40	A-5 40	A-2 40	A-2 40	A-2 40	A-2 40
	共聚物(B)	种类 份	B-1 85	B-1 25	B-1 60	B-1 60	B-5 60	B-7 60	B-8 60	B-9 60
		MVR [cm <sup>3</sup> /10min.]	21	2	5	11	5	12	15	7
		却贝冲击强度 [kJ/m <sup>2</sup> ]	4	24	4	10	6	12	13	7
		载荷挠曲温度 [°C]	77	65	72	72	76	68	75	79
评价结果	显色性 L*	6.0	13.2	6.2	14.8	16.9	9.6	13.4	17.6	5.7
	50mm/sec.	○	×	○	○	○	○	○	△	○
	100mm/sec.	○	×	○	×	×	×	○	×	×
	滞留前 Y1	25.1	36.5	27.2	28.3	32.0	53.4	28.6	36.8	26.2
	热变色	滞留后 Y1	29.5	47.3	37.5	33.4	44.2	69.0	35.1	47.3
		ΔY1	4.4	10.8	10.3	5.1	12.2	15.6	6.5	10.5
	减振性	1Hz	0.057	0.031	0.044	0.042	0.039	0.036	0.029	0.028
	(tan δ)	20Hz	0.058	0.032	0.048	0.046	0.038	0.033	0.028	0.029
		50Hz	0.060	0.032	0.043	0.050	0.040	0.035	0.028	0.026

[0212]

[0213] [考察]

[0214] 由表3、表4可知下述内容。

[0215] 对于接枝共聚物(A)的混合份数小于本发明权利要求范围的下限、且共聚物(B)的混合份数大于本发明权利要求范围的上限的比较例1来说,与实施例1~15相比,耐冲击性差。与实施例1~15相比,接枝共聚物(A)的混合份数大于本发明权利要求范围的上限、且共

聚物(B)的混合份数小于本发明权利要求范围的比较例2的流动性、耐热性、成型品表面外观和滞留时的热变色差。

[0216] 与接枝共聚物(A)中的橡胶质聚合物(a)由相同橡胶源构成的实施例1～3相比,接枝共聚物(A)中的橡胶质聚合物(a)的体积平均粒径小于本发明权利要求范围的下限的比较例3的流动性、耐冲击性和滞留时的热变色差。与接枝共聚物(A)中的橡胶质聚合物(a)由相同橡胶源构成的实施例1～3相比,接枝共聚物(A)中的橡胶质聚合物(a)的体积平均粒径大于本发明权利要求范围的上限的比较例4的显色性和成型品表面外观差。

[0217] 与构成共聚物(B)的单体的配方处于本说明书记载的优选范围内的实施例2、8～11相比,构成共聚物(B)的单体的配方、成分和聚合方法超出本说明书记载的优选范围的比较例5～9来的流动性、耐冲击性、耐热性、显色性、成型品表面外观、耐热变色和减震性中的任一特性均更差。

[0218] 若为在本发明的范围内含有本发明的接枝共聚物(A)和共聚物(B)的实施例1～15的本发明的热塑性树脂组合物,则能够得到良好的特性。

[0219] 工业实用性

[0220] 本发明的热塑性树脂组合物在成型滞留时的耐热变色优异、流动性、耐冲击性、耐热性、成型品表面外观、显色性和减震性优异,因而近年来可用于其需求扩大的汽车材用途、建材用途、家电品用途中,其工业利用价值极高。

[0221] 尽管使用特定的方式详细地说明了本发明,但对本领域技术人员来说显然可在不脱离本发明的意图和范围的前提下进行各种变形。

[0222] 本申请基于2014年3月31日提交的日本专利申请2014-074061,以引用的方式援用其全部内容。

[0223] 符号的说明

[0224] 1 成型品主体

[0225] 2 注道和流道

[0226] 3 浇口

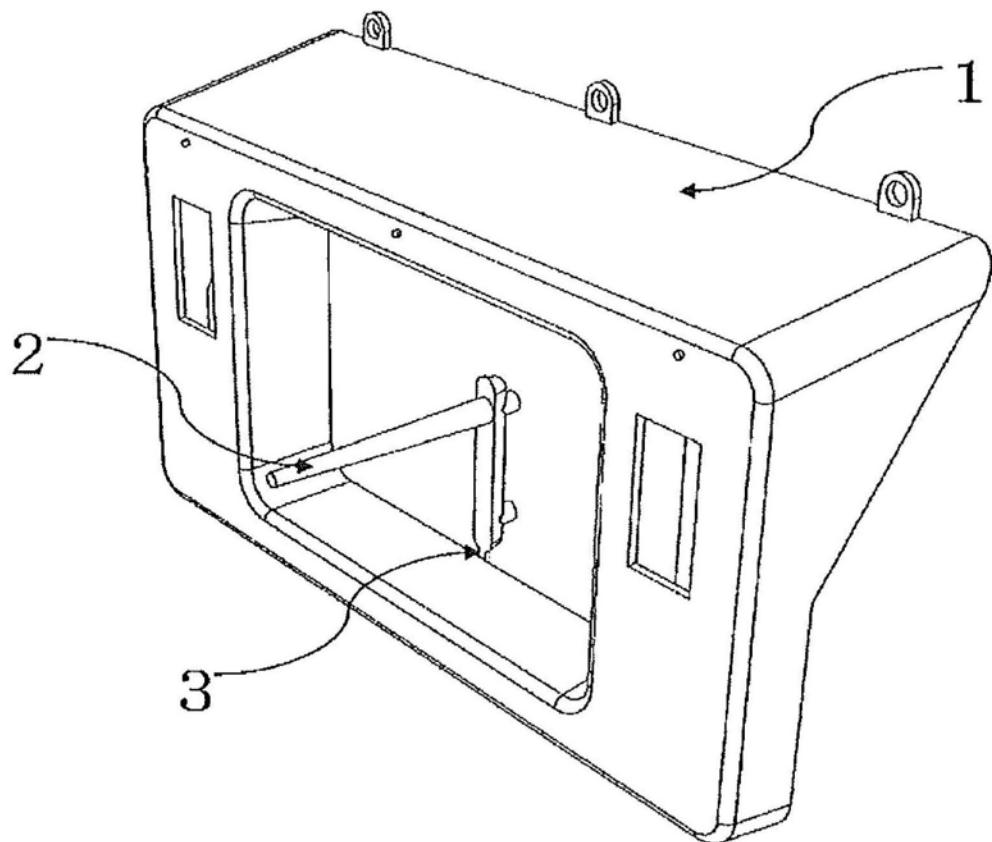


图1