

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5316147号
(P5316147)

(45) 発行日 平成25年10月16日 (2013. 10. 16)

(24) 登録日 平成25年7月19日 (2013. 7. 19)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 77/00 (2006. 01)
C O 8 L 51/04 (2006. 01)
C O 8 L 25/12 (2006. 01)
C O 8 K 3/40 (2006. 01)
C O 8 K 7/02 (2006. 01)

請求項の数 7 (全 21 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-71961 (P2009-71961) | (73) 特許権者 | 000003159 |
| (22) 出願日 | 平成21年3月24日 (2009. 3. 24) | | 東レ株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2009-256647 (P2009-256647A) | | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 平成21年11月5日 (2009. 11. 5) | (72) 発明者 | 上田 隆志 |
| 審査請求日 | 平成24年3月8日 (2012. 3. 8) | | 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2008-78326 (P2008-78326) | | 社 千葉工場内 |
| (32) 優先日 | 平成20年3月25日 (2008. 3. 25) | (72) 発明者 | 柴田 博司 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| | | | 式会社 滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 | 山ノ上 寿 |
| | | | 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会 |
| | | | 社 千葉工場内 |
| | | (72) 発明者 | 大脇 隆正 |
| | | | 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会 |
| | | | 社 千葉工場内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物および成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン系ゴム質重合体 (ア) 40 ~ 80 重量 % の存在下に、芳香族ビニル系単量体 (イ) およびシアン化ビニル系単量体 (ウ) を含有するビニル系単量体混合物 20 ~ 60 重量 % をグラフト共重合してなるグラフト共重合体 (A) 10 ~ 40 重量部、芳香族ビニル系単量体 (イ) とシアン化ビニル系単量体 (ウ) を含むビニル系単量体混合物 20 ~ 100 重量 % およびこれらと共重合可能な他の単量体 (エ) 0 ~ 80 重量 % を共重合してなるビニル系共重合体 (B) 10 ~ 30 重量部、不飽和カルボン酸または、 - 不飽和カルボン酸無水物 (オ) 0.1 ~ 10 重量 % と、芳香族ビニル系単量体 (イ) とシアン化ビニル系単量体 (ウ) の合計 90 ~ 99.9 重量 % を共重合させてなる変性ビニル系共重合体 (C) 0.1 ~ 10 重量部、および 1 g / d l 当たりの 98 % 濃硫酸溶液中、25 の温度で測定した相対粘度が 1.8 ~ 3.0 にあるポリアミド (D) 20 ~ 80 重量部からなり、かつポリアミド (D) が連続相である熱可塑性樹脂組成物 (E) 100 重量部に対して、ガラス繊維 (F) 5 ~ 40 重量部および耐衝撃性改良材 (G) 0.5 ~ 15 重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

グラフト共重合体 (A) が、ジエン系ゴム質重合体 (ア) としてポリブタジエンゴム 40 ~ 80 重量 % の存在下に、芳香族ビニル系単量体 (イ) 5 ~ 45 重量 %、シアン化ビニル系単量体 (ウ) 5 ~ 30 重量 % およびこれらと共重合可能な他の単量体 (エ) 0 ~ 50 重量 % からなる単量体混合物をグラフト共重合してなるグラフト共重合体である請求項 1

10

20

に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

ビニル系共重合体 (B) が、芳香族ビニル系単量体 (イ) 10 ~ 85 重量%、シアン化ビニル系単量体 (ウ) 10 ~ 85 重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体 (エ) 0 ~ 80 重量%からなる単量体混合物を共重合してなる共重合体である請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

変性ビニル系共重合体 (C) が、芳香族ビニル系単量体 (イ) 15 ~ 85 重量%、シアン化ビニル系単量体 (ウ) 15 ~ 85 重量%および不飽和カルボン酸基または、 - 不飽和カルボン酸無水物 (オ) 0.1 ~ 10 重量%とからなる単量体混合物を共重合してなる共重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

【請求項 5】

ガラス繊維 (F) が、カップリング剤であるアクリル系化合物で予備処理された繊維長 2 ~ 15 mm、繊維径 2 ~ 20 μ m のガラス繊維である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

耐衝撃性改良材 (G) が、ポリオレフィン系ゴムまたはカルボキシシル基、無水カルボキシシル基、エポキシ基もしくはオキサゾリン基で変性されたポリオレフィン系ゴムである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形してなる成形品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフト共重合体、ビニル系共重合体、変性ビニル系共重合体、ポリアミド、および繊維強化材からなり、特定条件のグラフト共重合体、ビニル系共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、特に射出成形品の剛性、衝突延性、成形加工性、塗装外観および塗装密着性の特性を良好な状況で各部位による差異がなく設計するために効果的な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

ポリアミドは、耐薬品性と成形加工性に優れている樹脂であり、エンジニアリングプラスチックとして広く使用されている。しかしながら、衝撃強度と塗装密着性が不十分であるという問題と、吸水性が高いときには剛性が低下するという問題を抱えていた。

【0003】

これらの問題点を改良するために、衝撃強度と塗装密着性に優れた ABS 樹脂をポリアミドにブレンドすることが提案されている。具体的に、塗装密着性を改善するために、2 種類の流動性が異なる ABS 樹脂 (メルトインデックスが高い ABS 樹脂とメルトインデックスが低い ABS 樹脂) を、ポリアミドにブレンドした熱可塑性樹脂組成物が提案されている (特許文献 1 参照。)。しかしながら、流動性が高い ABS 樹脂を使用すると成形加工性が悪化する懸念がある。また、ABS 樹脂の流動性だけの調整では、射出成形時のせん断速度の差の影響を受け、製品部位によりポリアミドと ABS 樹脂の分散形態が安定せず、塗装外観や塗装密着性の安定した構造が得られない懸念もあり、不十分な内容である。

40

【0004】

また、自動車用途では、高剛性や耐熱性が要求されており、ポリアミドと ABS 樹脂に対して、特定の還元粘度を有するスチレン - アクリロニトリル - メタクリル酸共重合体と、さらに無機充填材を添加した樹脂組成物が提案されている (特許文献 2 参照。)。しかしながら、これらの提案は、衝撃強度と成形加工性に関する提案であり、塗装外観や塗装密着性についてはなお不十分な内容であった。

50

【 0 0 0 5 】

そこで、高剛性や耐熱性の要求と、塗装外観や塗装密着を改善した熱可塑性樹脂組成物を得ることを目的に、ポリアミド、ABS樹脂、
、 - 不飽和カルボン酸無水物および / またはその誘導体からなる変性ビニル系共重合体、および強化材を含有してなる熱可塑性樹脂組成物が提案されている（特許文献3参照。）。しかしながら、この提案も、射出成形時のせん断速度の差の影響までは記載がなく、製品部位によりポリアミドとABS樹脂の分散形態が安定せず、塗装外観や塗装密着性の安定した構造が得られない懸念もあり、不十分な内容である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 3 0 2 6 0 3 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 4 - 1 4 9 7 9 1 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 2 3 3 1 3 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、ABS樹脂、ポリアミドおよび繊維強化材を含む熱可塑性樹脂組成物に関し、射出成形品の剛性、衝突延性、成形加工性、塗装外観および塗装密着性の特性に優れ、特に塗装外観、塗装密着性が各部位によって差異がなく設計することが可能な熱可塑性樹脂組成物および成形品を提供することにあり、特に、各種自動車外装部品、二輪用外装材および電気・電子機器のハウジングなどに有用な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、グラフト共重合体、ビニル系共重合体、変性ビニル系共重合体およびポリアミドからなり、ポリアミドが連続相となる条件および射出成形のせん断速度範囲で熔融粘度比を規定した条件を設定することにより、射出成形品の剛性、衝突延性、成形加工性、耐塗装性、塗装密着性および外観の特性を良好な状況で、各部位による差異がなく設計するために効果的な熱可塑性樹脂組成物および成形品を得ることが可能であることを見出した。

30

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は以下の（１）～（７）で構成される。

【 0 0 1 0 】

（１）ジエン系ゴム質重合体（ア）４０～８０重量％の存在下に、芳香族ビニル系単量体（イ）およびシアン化ビニル系単量体（ウ）を含有するビニル系単量体混合物２０～６０重量％をグラフト共重合してなるグラフト共重合体（Ａ）１０～４０重量部、芳香族ビニル系単量体（イ）とシアン化ビニル系単量体（ウ）を含むビニル系単量体混合物２０～１００重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（エ）０～８０重量％を共重合してなるビニル系共重合体（Ｂ）１０～３０重量部、不飽和カルボン酸または、 - 不飽和カルボン酸無水物（オ）０．１～１０重量％と、芳香族ビニル系単量体（イ）とシアン化ビニル系単量体（ウ）の合計９０～９９．９重量％を共重合させてなる変性ビニル系共重合体（Ｃ）０．１～１０重量部、および１ｇ／ｄｌ当たりの９８％濃硫酸溶液中、２５の温度で測定した相対粘度が１．８～３．０にあるポリアミド（Ｄ）２０～８０重量部からなり、かつポリアミド（Ｄ）が連続相である熱可塑性樹脂組成物（Ｅ）１００重量部に対して、ガラス繊維（Ｆ）５～４０重量部および耐衝撃性改良材（Ｇ）０．５～１５重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

40

【 0 0 1 2 】

（２）グラフト共重合体（Ａ）が、ジエン系ゴム質重合体（ア）としてポリブタジエンゴム４０～８０重量％の存在下に、芳香族ビニル系単量体（イ）５～４５重量％、シアン

50

化ビニル系単量体（ウ）５～３０重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（エ）０～５０重量％からなる単量体混合物をグラフト共重合してなるグラフト共重合体である（１）に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【００１３】

（３）ビニル系共重合体（Ｂ）が、芳香族ビニル系単量体（イ）１０～８５重量％、シアン化ビニル系単量体（ウ）１０～８５重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（エ）０～８０重量％からなる単量体混合物を共重合してなる共重合体である（１）または（２）に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【００１４】

（４）変性ビニル系共重合体（Ｃ）が、芳香族ビニル系単量体（イ）１５～８５重量％、シアン化ビニル系単量体（ウ）１５～８５重量％および不飽和カルボン酸基または、
- 不飽和カルボン酸無水物（オ）０．１～１０重量％とからなる単量体混合物を共重合してなる共重合体である（１）～（３）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【００１５】

（５）ガラス繊維（Ｆ）が、カップリング剤であるアクリル系化合物で予備処理された繊維長２～１５ｍｍ、繊維径２～２０μｍのガラス繊維である（１）～（４）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【００１６】

（６）耐衝撃性改良材（Ｇ）が、ポリオレフィン系ゴムまたはカルボキシ基、無水カルボキシ基、エポキシ基もしくはオキサゾリン基で変性されたポリオレフィン系ゴムである（１）～（５）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【００１７】

（７）（１）～（６）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形してなる成形品。

【発明の効果】

【００１８】

本発明によれば、射出成形品の剛性、衝突延性、成形加工性、塗装外観および塗装密着性の特性を良好な状態で、各部位による差異がなく設計することが可能な熱可塑性樹脂組成物および成形品が得られ、これらは、各種自動車外装部品、二輪用外装材および電気・電子機器のハウジングなどに有用であり、特に、自動車外装部品や二輪外装材のような大型成形品には有用な発明である。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】図１は、ポリアミド（Ｄ）の連続相を例示説明するための図面代用写真である。

【図２】図２は、角板成形品の密着性評価方法と基準を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物と成形品について、具体的に説明する。

【００２１】

本発明におけるグラフト共重合体（Ａ）とは、ジエン系ゴム質重合体（ア）５０～８０重量％の存在下に、芳香族ビニル系単量体（イ）とシアン化ビニル系単量体（ウ）を含有するビニル系単量体混合物をグラフト共重合して得られたものである。

【００２２】

ここでいうグラフト共重合体とは、ジエン系ゴム質重合体（ア）にビニル系単量体混合物をグラフト共重合したものの他に、アセトンに溶解するグラフトしていないビニル系重合体から生成される共重合体を含むものであり、これらをグラフト共重合体（Ａ）という。また、グラフト率は、衝突延性形態と成形加工性のバランスから、５～６０％であることが好ましく、さらに好ましくは１０～５０％である。グラフト率（％）は、次式で示される。

・グラフト率（％）＝〔ジエン系ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系重合体量〕／

10

20

30

40

50

〔グラフト共重合体のゴム含有量〕×100

なお、上記のジエン系ゴム質重合体（ア）としては、ガラス転移温度が0 以下のものが好適であり、その下限値は実用上 - 80 程度である。

【0023】

ジエン系ゴム質重合体（ア）としては、具体的にはポリブタジエン、スチレン - ブタジエン共重合体、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体、スチレン - ブタジエンのブロック共重合体およびアクリル酸ブチル - ブタジエン共重合体などが挙げられる。なかでも、ジエン系ゴム質重合体（ア）としては、ポリブタジエンが好ましく用いられる。

【0024】

また、上記の芳香族ビニル系単量体（イ）としては、例えば、スチレン、*o* - メチルスチレン、ビニルトルエン、*o* - エチルスチレン、*p* - メチルスチレン、クロロスチレンおよびプロモスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましく採用される。

【0025】

また、上記のシアン化ビニル系単量体（ウ）としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましく採用される。

【0026】

また、本発明におけるグラフト共重合体（A）には、本発明の効果を失わない程度に他の共重合可能な単量体（エ）を用いても良い。例えば、N - フェニルマレイミド、N - メチルマレイミドおよびメタクリル酸メチルなどが挙げられ、それぞれの目的に応じて選択することができる。これらは単独でも複数でも用いることが可能である。耐熱性や難燃性を向上させる意図があれば、N - フェニルマレイミドが好ましい。また、硬度向上や透明感を重視させるのであれば、メタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

【0027】

本発明で用いられるジエン系ゴム質重合体（ア）のゴム粒子径は、衝突延性の点から、ゴム粒子の重量平均粒子径が0.10 ~ 0.50 μmであることが好ましく、さらに好ましくは0.18 ~ 0.40 μmである。この重量平均粒子径は、「Rubbaer Age Vol. 88 p. 484 ~ 490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」に記載のアルギン酸ナトリウム法（アルギン酸ナトリウムの濃度量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める。）により測定することができる。

【0028】

ジエン系ゴム質重合体（ア）の使用割合は、40 ~ 80 重量%に調整することが必要である。好ましいジエン系ゴム質重合体（ア）の使用割合は、45 ~ 75 重量%であり、より好ましくは50 ~ 70 重量%である。使用割合が40 重量%未満では衝突延性が不十分であり、使用割合が80 重量%を超えると成形加工性が悪化し、表面外観の悪化を誘発させる現象が確認される。

【0029】

芳香族ビニル系単量体（イ）およびシアン化ビニル系単量体（ウ）を含有するビニル系単量体混合物の使用割合は、20 ~ 60 重量%に調整することが必要であり、好ましい使用割合は、25 ~ 55 重量%であり、より好ましくは、25 ~ 50 重量%であり、さらに好ましくは、25 ~ 45 重量%である。使用割合が20 重量%未満では、成形加工性が悪化し、表面外観の悪化を誘発させる現象が確認され、使用割合が60 重量%を超えると衝突延性が不十分になる。

【0030】

芳香族ビニル系単量体（イ）、シアン化ビニル系単量体（ウ）およびこれらと共重合可能な他の単量体（エ）の組成比は、例えば、芳香族ビニル系単量体（イ）5 ~ 45 重量%、シアン化ビニル系単量体（ウ）5 ~ 30 重量%、これらと共重合可能な他の単量体（エ）0 ~ 50 重量%の範囲となるように設計されることが好ましい。

【0031】

10

20

30

40

50

本発明におけるビニル系共重合体（Ｂ）とは、芳香族ビニル系単量体（イ）、シアン化ビニル系単量体（ウ）およびこれらと共重合可能な他の単量体（エ）を含有するビニル系単量体混合物を共重合して得られた共重合体のことをいう。

【００３２】

上記の芳香族ビニル系単量体（イ）としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 o -エチルスチレン、 p -メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましく採用される。

【００３３】

また、上記のシアン化ビニル系単量体（ウ）としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましく採用される。

10

【００３４】

また、上記の共重合可能な他の単量体（エ）としては、例えば、 N -フェニルマレイミド、 N -メチルマレイミドおよびメタクリル酸メチルなどが挙げられ、それぞれの目的に応じて選択することができる。これらは単独でも複数でも用いることが可能である。耐熱性や難燃性を向上させる意図があれば、 N -フェニルマレイミドが好ましい。また、硬度向上や透明感を重視させるのであれば、メタクリル酸メチルが好ましい。

【００３５】

ビニル系共重合体（Ｂ）を構成する単量体組成比は、芳香族ビニル系単量体（イ）１０～８５重量％、シアン化ビニル系単量体（ウ）１０～８５重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体（エ）０～８０重量％からなる単量体混合物を共重合して得た共重合体であることが好ましい。

20

【００３６】

ビニル系共重合体（Ｂ）の極限粘度は、０．１～１．０ｄｌ／ｇであることが好ましく、更に好ましくは０．３～０．８ｄｌ／ｇである。

【００３７】

この極限粘度の測定は、ビニル系共重合体をメチルエチルケトン溶媒に溶解させ、３０の温度にて測定することができる。本発明では、ポリアミドとの熔融粘度比を調整することが必要になるため、ビニル系共重合体（Ｂ）の極限粘度は、後述するその条件を満たすように調整すれば良い。

30

【００３８】

本発明における変性ビニル系共重合体（Ｃ）とは、不飽和カルボン酸または、 α -不飽和カルボン酸無水物（オ）０．１～１０重量％と、芳香族ビニル系単量体（イ）とシアン化ビニル系単量体（ウ）の合計９０～９９．９重量％を共重合して得られる共重合体である。

【００３９】

ここでいう変性ビニル系共重合体（Ｃ）を構成する上記の不飽和カルボン酸基または、 α -不飽和カルボン酸無水物（オ）としては、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸およびグルタコン酸等の不飽和カルボン酸や、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、メチル無水マレイン酸およびメチル無水フマル酸等の、 α -不飽和カルボン酸無水物が挙げられる。これらの中では、メタクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸が好ましく、更に好ましくはメタクリル酸が使用される。これらは、１種または２種以上でも使用しても良い。

40

【００４０】

また、変性ビニル系共重合体（Ｃ）を構成する上記の芳香族ビニル系単量体（イ）としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 o -エチルスチレン、 p -メチルスチレン、クロロスチレンおよびプロモスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましく採用される。

【００４１】

また、変性ビニル系共重合体（Ｃ）を構成する上記のシアン化ビニル系単量体（ウ）と

50

しては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましく採用される。

【0042】

不飽和カルボン酸または、 - 不飽和カルボン酸無水物（オ）の使用割合は、0.1～10重量%にすることが必要である。使用割合が0.1重量%未満では、ポリアミド（D）との相溶性や反応性が乏しく、衝突延性や塗装密着性が低下することにより、塗膜剥離等の問題を誘発する。また、使用割合が10重量%を超えると、成形加工性の悪化、フローマーク等の成形外観悪化が確認される。

【0043】

また、芳香族ビニル系単量体（イ）とシアン化ビニル系単量体（ウ）を含有するビニル系単量体混合物の使用割合は、90～99.9重量%に調整することが必要である。使用割合が90重量%未満では、成形加工性の悪化、フローマーク等の成形外観悪化が確認される。また、使用割合が99.9重量%を超えると、ポリアミド（D）との相溶性や反応性が乏しく、衝突延性や塗装密着性が不十分で、塗膜剥離等の問題を誘発する。

【0044】

変性ビニル共重合体（C）を構成する芳香族ビニル系単量体（イ）とシアン化ビニル系単量体（ウ）の単量体組成比は、芳香族ビニル系単量体（イ）15～85重量%、シアン化ビニル系単量体（ウ）15～85重量%からなる単量体混合物を共重合して得た共重合体であることが好ましい。

【0045】

本発明において、グラフト共重合体（A）の製造方法に関しては特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、塊状懸濁重合、溶液重合、乳化重合、沈殿重合およびこれらの組み合わせ等が用いられる。単量体の仕込み方法に関しても特に制限はなく、初期に一括添加してもよく、共重合体の組成分布を付けるため、あるいは防止するために添加方法は数回に分けて重合してもよい。

【0046】

本発明において、ビニル系共重合体（B）の製造方法に関しても特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合、沈殿重合およびこれらの組み合わせ等が用いられる。単量体の仕込み方法に関しても特に制限はなく、初期に一括添加してもよく、共重合体の組成分布を付けるため、あるいは防止するために添加方法は数回に分けて重合してもよい。

【0047】

本発明で用いられる変性ビニル系共重合体（C）を得る製造方法としても、特に制限はないが、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、沈殿重合およびこれらの組み合わせ等が用いられる。単量体の仕込み方法に関しても特に制限はなく、初期に一括添加してもよく、共重合体の組成分布を付けるため、あるいは防止するために添加方法は数回に分けて重合してもよい。

【0048】

本発明において、グラフト共重合体（A）、ビニル系共重合体（B）および変性ビニル共重合体（C）の重合に使用される開始剤としては、過酸化物またはアゾ系化合物などが好適に用いられる。

【0049】

過酸化物の具体例としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、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カルボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオクテート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。なかでもクメンハイドロパーオキシドおよび1,1

10

20

30

40

50

-ビス(t-ブチルパーオキシ)3、3、5-トリメチルシクロヘキサンが、特に好ましく用いられる。

【0050】

また、アゾ系化合物の具体例としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1,1-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2-アゾビスイソブチレート、1-t-ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、2-t-ブチルアゾ-2-シアノブタン、および2-t-ブチルアゾ-2-シアノ-4-メトキシ-4-メチルペンタンなどが挙げられる。なかでもアゾビスイソブチロニトリルが特に好ましく用いられる。

10

【0051】

これらの開始剤を使用する場合、1種または2種以上を併用して使用される。

【0052】

重合を行うに際しては、グラフト共重合体(A)、ビニル系共重合体(B)、変性ビニル系共重合体(C)の重合度調節を目的として、メルカプタンやテルペンなどの連鎖移動剤を使用することも可能である。連鎖移動剤の具体例としては、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタンおよびテルピノレンなどが挙げられる。なかでも、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンおよびn-ドデシルメルカプタンが好ましく用いられる。これらの連鎖移動剤を使用する場合は、1種または2種以上を併用して使用される。

20

【0053】

次に、本発明で用いられるポリアミド(D)について説明する。ポリアミドは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とする。ポリアミド(D)は、通常公知の重縮合によって得られ、次に記載の原料から誘導されるポリアミドモノマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0054】

本発明において用いられるポリアミド(D)は、例えば、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミドデカン酸などのアミノカルボン酸の重縮合物、-カプロラクタム、-ラウロラクタムなどのラクタムの重縮合物、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、アミノメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミンとアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの脂肪族、脂環族、および芳香族のジカルボン酸との重縮合物が挙げられる。本原料から合成されるポリアミド(D)のうち、好ましくはナイロン6またはナイロン66、より好ましくはナイロン6が用いられる。

30

40

【0055】

また、本発明においてポリアミド(D)の粘度は、樹脂1g/dlの98%濃硫酸溶液中、25の温度で測定した相対粘度が1.8~3.0である必要があり、1.8~2.6であることが好ましく、より好ましくは2.0~2.4である。本発明では、相対粘度の異なるポリアミド(D)の2種類以上をブレンドして添加することにより、相対粘度を調整することもできる。ポリアミド(D)樹脂1g/dlの98%濃硫酸溶液中、25の温度で測定した相対粘度が1.8未満であると、衝撃性が不十分となることがあり、ま

50

た相対粘度が3.0より大きいと、成形加工性と外観で満足な結果が得られなくなることがあり、他に耐薬品性が不足するという懸念がある。

【0056】

本発明で用いられるグラフト共重合体(A)の使用割合は、10~40重量部であり、好ましくは15~35重量部である。グラフト共重合体(A)の使用割合が10重量部より少ないと、衝突延性が不十分であり、使用割合が40重量部より多いと、最終生成物の成形加工性の悪化や、フローマーク等の成形外観悪化が確認される。

【0057】

本発明で用いられるビニル系共重合体(B)の使用割合は、10~30重量部であり、好ましくは10~25重量部である。ビニル系共重合体(B)の使用割合が10重量部より少ないと、成形加工性、外観および塗装密着性のバランスが不十分であり、使用割合が30重量%より多いと衝突延性が不十分となる。

【0058】

本発明で用いられる変性ビニル系共重合体(C)の使用割合は、0.1~10重量部である。変性ビニル系共重合体(C)の使用割合が0.1重量部より少ないと、ポリアミド(D)との相溶性および反応性に乏しくなり、衝突延性と塗装密着性が低下し、塗膜剥離などの不具合を誘発する。また、使用割合が10重量%より多いと、溶融混合時に官能基-官能基間で反応してゲル化が発生し、操業面での問題や成形外観悪化の問題を誘発する。

【0059】

本発明で用いられるポリアミド(D)の使用割合は、20~80重量部であり、好ましくは30~70重量部である。ポリアミド(D)の使用割合が20重量部より少ないと、衝突延性、成形加工性および塗装外観が不十分であり、成形加工性も十分とはいえない。一方、使用割合が80重量部より多いと、衝突延性と塗装密着性が不十分であり、また吸水時の寸法変化が大きくなり部品組み立て時の障害になる。

【0060】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂組成物(E)は、ポリアミド(D)が連続相になることが必要な条件である。連続相とは、複数の樹脂材料が混合された際、外周を構成する相を意味している。図1は、ポリアミド(D)の連続相を例示説明するための図面代用写真である。図1においては、ポリアミド1がABS樹脂2を取り囲みABS樹脂2の外周を構成し連続している。

【0061】

本発明において、ポリアミド(D)が連続相となるには、次式を満たすことが条件となる。

$$W_{ABS} \left(\frac{A_{BS}}{P_A} \right) \times (1.04/1.13) \times W_{PA}$$
(式中、ABS:グラフト共重合体(A)+ビニル系共重合体(B)+変性ビニル系共重合体(C)、PA:ポリアミド(D)、 W_{ABS} :ABS部数、 W_{PA} :PA部数、 $\frac{A_{BS}}{P_A}$:せん断速度 $200\text{ s}^{-1} \sim 1000\text{ s}^{-1}$ の範囲におけるABSとPAの溶融粘度比。)

【0062】

$\frac{A_{BS}}{P_A}$ は、本明細書に開示される方法により得られる熱可塑性樹脂組成物の成形温度条件下において、成形時のせん断速度となる $200\text{ s}^{-1} \sim 1000\text{ s}^{-1}$ の範囲における溶融粘度比として測定される。例えば、該熱可塑性樹脂組成物を250℃で成形する場合、溶融温度が250℃でせん断速度が 200 s^{-1} または 1000 s^{-1} におけるABSとPAの溶融粘度比を測定し、いずれの測定条件においても上記式を満足するように熱可塑性樹脂組成物(E)が構成されていれば、上記式を満たすと判断される。溶融粘度の測定にはキャピラリーグラフ測定装置が用いられる。なお、熱可塑性樹脂組成物(E)が上記式を満たさないためにポリアミド(D)が連続相でない場合、衝突延性、耐薬品性および外観が不十分となる。

【0067】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる繊維強化材（F）としては、炭素繊維、ガラス繊維、ステンレス繊維、ウイスキーおよびワラステナイトなどが挙げられる。光沢感のある良外観を維持するためには、炭素繊維がガラス繊維が好ましいが、特にガラス繊維が好ましく用いられる。

【0068】

繊維強化材（F）の繊維長（重量平均繊維長）と繊維径について、繊維長は、2～15 mmであることが好ましく、繊維径は、2～20 μmであることが好ましい。繊維長が2 mmより短い場合は、十分な剛性が得られない場合があり、15 mmより長い場合は、十分な外観が得られない場合がある。また、繊維径が2 μmより細いと十分な剛性が得られない場合があり、20 μmより太い場合は、十分な外観が得られない場合がある。

【0069】

また、本発明で用いられる繊維強化材（F）は、カップリング剤や収束剤で処理されていることが好ましい。処理方法としては、例えば、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、アクリル系化合物およびエポキシ系化合物などの官能基導入による処理法が挙げられる。特に、アクリル系化合物で繊維強化材（F）が処理されていると、変性ビニル系化合物（C）およびポリアミド（D）と接着性が向上し、剛性、衝突延性および塗装外観の面からも非常に好ましい。

【0070】

本発明の熱可塑性樹脂組成物で用いられる繊維強化材（F）の使用割合は、熱可塑性樹脂組成物（E）100重量部に対して5～40重量部である。繊維強化材（F）の使用割合が5重量部未満では、剛性が不足し、耐熱性も不足する懸念があり製品性能として不十分である。また、繊維強化材（F）の割合が40重量部を超えると、衝突延性と塗装外観が悪化することがあり好ましくない。

【0071】

本発明の熱可塑性樹脂組成物（E）は、繊維強化材（F）を含有してなるが、耐衝撃性をさらに向上させるため、耐衝撃性改良材（G）を添加する。耐衝撃性改良材（G）の添加量は、熱可塑性樹脂組成物（E）100重量部に対して、0.5～15重量部、好ましくは、2～12重量部、更に好ましくは、3～10重量部の範囲にある。耐衝撃性改良材（G）の添加量が0.5重量部未満である場合には、添加した効果が得られない。一方15重量部を超える量添加した場合には、耐衝撃性は非常に高くなるが、成形加工性、特に射出成形時の流動性が低下し、成形品によっては完全に充填させられないことがあり、また、塗装表面外観が不十分であるので好ましくない。

【0072】

本発明に使用することができる耐衝撃性改良材（G）の種類は、エチレン/メチルアクリレート共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/ブチルアクリレート共重合体、エチレン/エチルアクリレート/一酸化炭素共重合体、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン/ブチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン/オクテン-1共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体などのポリオレフィン系ゴム、またはカルボキシル基、無水カルボキシル基、エポキシ基、オキサゾリン基等で変性されたポリオレフィン系ゴムから選ばれる。これらは、必ずしも1種類で使用する必要はなく、2種類以上混合して使用することもできる。

【0073】

本発明の熱可塑性樹脂組成物（E）には、必要に応じて、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、含硫黄化合物系酸化防止剤、含リン有機化合物系酸化防止剤、フェノール系、アクリレート系などの熱酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サクシレート系などの紫外線吸収剤、デカブロモビフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、塩素化ポリエチレン、臭素化エポキシオリゴマー、臭素化ポリカーボネート、三酸化アンチモン、縮合リン酸エステルなどの難燃剤・難燃助剤、銀系抗菌剤に代表される抗菌剤、抗カビ剤、カーボンブラック、酸化チタン、離型剤、潤滑剤、顔料および染料などを添加することもできる。ただし、高級脂肪酸アミドや高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸

10

20

30

40

50

金属塩などの脂肪酸系材料を滑剤として添加すると、塗装性を悪化させることがある。

【0074】

また、本発明では、熱可塑性樹脂組成物（E）に、必要に応じて結晶核剤を混合することができ、結晶核剤としてポリアミドの結晶化を促進する結晶核剤を用いることができる。その結晶核剤の具体例としては、例えば、タルク、シリカ、グラファイトなどの無機微粒子、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、ポリヘキサメチレンテレフタート（ナイロン6T）、およびポリヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンテレフタートコポリマー（ナイロン66/6T）などの高融点ポリアミドなどが挙げられる。これらの中でも無機微粒子が好ましく、特にタルクが好ましく用いられる。

【0075】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂組成物を構成する各共重合体成分を溶融し各成分を混合して得ることができる。

【0076】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分の溶融混合方法に関しては、加熱装置、ペントを有するシリンダーで単軸または二軸のスクリーを使用して溶融混合する方法などが採用可能である。溶融混合の際の加熱温度は、通常210～320（ ）の範囲から選択されるが、本発明の目的を損なわない範囲で、溶融混合時の温度勾配等を自由に設定することも可能である。また、二軸のスクリーを用いる場合は、同一回転方向でも異回転方向でも良い。

【0077】

各成分の溶融混合の順番としては、グラフト共重合体（A）、ビニル系共重合体（B）、変性ビニル系重合体（C）およびポリアミド（D）を初期に配合してから溶融混合する方法や、グラフト共重合体（A）とビニル系共重合体（B）を予め溶融混合させて得られた樹脂組成物に、後から変性ビニル系重合体（C）とポリアミド（D）を混合して溶融させるなどが挙げられる。

【0078】

繊維強化材（F）は、グラフト共重合体（A）、ビニル系共重合体（B）、変性ビニル系重合体（C）および、ポリアミド（D）を一度溶融混合して熱可塑性樹脂組成物（E）の状態になってから混合させた方が、剛性および外観の面から好ましい。

【0079】

耐衝撃改良材（G）は、グラフト共重合体（A）、ビニル系共重合体（B）、変性ビニル系重合体（C）およびポリアミド（D）とともに溶融混合しても良いし、予め溶融混合したグラフト共重合体（A）とビニル系共重合体（B）に、後から変性ビニル系重合体（C）とポリアミド（D）とともに混合して溶融させても良い。

【0080】

上記によって得られた本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形より成形品とすることができる。射出成形は、好ましくは220～300 の通常成形する温度範囲で実施することができる。また、射出成形時の金型温度は、好ましくは30～80 の通常成形に使用される温度範囲である。ただし、ポリアミドが結晶性樹脂であるため、結晶化転移温度より低い温度、すなわち30～55 の範囲で実施することが好ましい。

【0081】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形品の剛性、衝突延性、成形加工性、塗装外観および塗装密着性の特性を良好な状況で、各部位による差異がなく設計するために効果的な優れた熱可塑性樹脂および成形品が得られることを特徴としている。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種自動車外装・内装部品、二輪車外装材および電気・電子機器のハウジングなどに有用に用いることができる。

【実施例】

【0082】

本発明をさらに具体的に説明するため、以下に実施例を挙げるが、これらの実施例は本発明を何ら制限するものではない。ここで特に断りのない限り「％」は重量％を表し、「

10

20

30

40

50

部」は重量部を表す。次に、熱可塑性樹脂組成物の樹脂特性の分析方法を下記する。

【0083】

(1) 重量平均ゴム粒子径

「Rubber Age Vol. 88 p. 484 ~ 490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」に記載のアルギン酸ナトリウム法（アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める。）に準じて測定した。

【0084】

(2) グラフト率

グラフト共重合体の所定量（m；約1g）にアセトン200mlを加え、70の温度の湯浴中で3時間還流し、この溶液を8800r.p.m.（10000G）で40分間遠心分離した後、不溶分を濾過し、この不溶分を60の温度で5時間減圧乾燥し、その重量（n）を測定した。グラフト率は、下記式より算出した。ここでLは、グラフト共重合体のゴム含有率である。

・グラフト率（%）= { [（n）-（m）×L] / [（m）×L] } × 100。

【0085】

(3) 剛性

曲げ弾性率：ISO（23の温度条件で測定）に準じて測定した。

【0086】

(4) 耐熱性

荷重撓み温度：ISO（1.8MPa条件で測定）に準じて測定した。

【0087】

(5) 衝突性能

デュポン衝撃：2kgの錘を落下させ、破壊時のエネルギー測定と破壊形態観察した。破壊形態は、次の基準により目視で判定を行った。を合格レベルとし、とxを不合格レベルとした。

：錘径と同じ大きさ以内で材料を貫通した。

：錘径よりも大きな範囲でひびが入った。

x：錘径よりも大きな範囲でひびと破損が確認された。

【0088】

(6) 成形加工性

MFR（メルトフローレート測定）：ISO1133（温度240、49N荷重条件で測定）に準じて測定した。

【0089】

(7) 成形品の塗装表面外観

成形品の塗装性評価試験は、次のように評価した。射出成形機を使用して、シリンダー温度を250および金型温度を60にそれぞれ設定し、70×240×2mmt角板を成形した。その角板に、アクリル-ウレタン2液塗料（ウレタンPG60/ハードナー、関西ペイント（株）製）を塗布した後、乾燥温度80で30分乾燥させた。室温23で湿度50%の環境で24時間以上処理を行った。

【0090】

a. 外観評価

角板成形品の鮮明度と外観を以下基準により目視で判定を行った。とを合格レベルとし、とxを不合格レベルとした。

：高光沢感が確認される。

：光沢感はあるが高光沢ではない。

：一部分に塗装ムラ、表面ざらつき（繊維強化材の浮き）などがある。問題あり。

x：全体的に塗装ムラ、表面ざらつき（繊維強化材の浮き）が目立つ。問題あり。

【0091】

10

20

30

40

50

b. 密着性評価

JIS K 5400 - 1990 規格に規定されている通り、碁盤目傷を入れてテープでの剥離試験を行い、塗膜残りの状況を図 2 基準より目視にて 0 ~ 10 点で評価を行った。

【0092】

(8) ポリアミドの連続相評価

樹脂組成物断面を四酸化オスmiumで染色した超薄膜切片を透過型電子顕微鏡（日本電子データ株式会社製 JEM - 1400 型、倍率 20000 倍）で観察し、ポリアミド（D）が連続相となっているかを評価した。

【0093】

(9) 溶融粘度測定

後述の＜条件 1＞および＜条件 2＞の式を計算するための溶融粘度について、キャピラリーグラフ測定装置（株式会社東洋精機製作所製キャピログラフ 1C 型）により測定した。オリフィスは、長さ 20 mm、径 1 mm のものを使用した。

【0094】

(10) ＜条件 1＞および＜条件 2＞

＜条件 1＞は、溶融温度が 250 でせん断速度が 200 s^{-1} または 1000 s^{-1} における ABS および PA の溶融粘度比をそれぞれ測定し、いずれのせん断速度においても次式を満たす場合は、満たさない場合は × と判定した（連続相式判定）。

$$W_{ABS} \left(\frac{A_{ABS}}{P_A} \right) \times (1.04 / 1.13) \times W_{PA}$$

また、上記（8）による観察でポリアミド（D）が図 1 のとおりに連続相を示す場合は、連続相でない場合は × と判定した（モルフォロジ判定）。

【0096】

(参考例 1) [グラフト共重合体 (A) の製造]

(1) グラフト共重合体 (A - 1) の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均ゴム粒子径 $0.21 \mu\text{m}$ 、ゲル含率 80 %）55 重量 %（固形分換算）の存在下で、スチレン 32 重量 % とアクリロニトリル 13 重量 % からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の 0.3 % 希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体 (A - 1) を調製した。グラフト率は 42 % であった。

【0097】

(2) グラフト共重合体 (A - 2) の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均ゴム粒子径 $0.21 \mu\text{m}$ 、ゲル含率 80 %）55 重量 %（固形分換算）の存在下で、スチレン 9 重量 %、アクリロニトリル 9 重量 % およびメタクリル酸メチル 27 重量 % からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の 0.3 % 希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体 (A - 2) を調製した。グラフト率は 45 % であった。

【0098】

(3) グラフト共重合体 (A - 3) の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均ゴム粒子径 $0.21 \mu\text{m}$ 、ゲル含率 80 %）40 部（固形分換算）の存在下で、スチレン 42 重量 % とアクリロニトリル 18 重量 % からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の 0.3 % 希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体 (A - 3) を調製した。グラフト率は 42 % であった。

【0099】

(4) グラフト共重合体 (A - 4) の調製

乳化重合で得られたポリブタジエンラテックス（重量平均ゴム粒子径 $0.21 \mu\text{m}$ 、ゲ

10

20

30

40

50

ル含率 80%) 55 重量% (固形分換算) と、乳化重合で得られたスチレン - アクリロニトリル共重合体ラテックス (スチレン 70%、アクリロニトリル 30%) 45 重量% をブレンドしてゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、80 の温度 0.3% 希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体 (A - 4) を調製した。ブレンドしただけなので、グラフト率は 0% である。

【0100】

(参考例 2) [ビニル系共重合体 (B) の製造]

(1) ビニル系共重合体 (B - 1) の調製

スチレン 70 重量% とアクリロニトリル 30 重量% からなる単量体混合物を懸濁重合して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、ビニル系共重合体 (B - 1) を調製した。メチルエチルケトン溶媒 (温度 30) で測定した極限粘度は、0.45 dl/g であった。

10

【0101】

(2) ビニル系共重合体 (B - 2) の調製

スチレン 70 重量% とアクリロニトリル 30 重量% からなる単量体混合物を懸濁重合して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、ビニル系共重合体 (B - 2) を調製した。メチルエチルケトン溶媒 (温度 30) で測定した極限粘度は、0.92 dl/g であった。

20

【0102】

(3) ビニル系共重合体 (B - 3) の調製

スチレン 23 重量%、アクリロニトリル 8 重量% よびメタクリル酸メチル 69 重量% からなる単量体混合物を懸濁重合して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、ビニル系共重合体 (B - 3) を調製した。メチルエチルケトン溶媒 (温度 30) で測定した極限粘度は、0.5 dl/g であった。

【0103】

(4) ビニル系共重合体 (B - 4) の調製

スチレン 28 重量% とメタクリル酸メチル 72 重量% からなる単量体混合物を懸濁重合して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、ビニル系共重合体 (B - 4) を調製した。メチルエチルケトン溶媒 (温度 30) で測定した極限粘度は、0.5 dl/g であった。

30

【0104】

(参考例 3) [変性ビニル系共重合体 (C) の製造]

(1) 変性ビニル系共重合体 (C - 1) の調整

スチレン 67 重量%、アクリロニトリル 30 重量% およびメタクリル酸 3 重量% からなる単量体混合物を懸濁重合して得られたスラリーを、洗浄・脱水・乾燥工程を経て、変性ビニル系共重合体 (C - 1) を調製した。

【0105】

(2) 変性ビニル系共重合体 (C - 2) の調整

スチレン 67 重量%、アクリロニトリル 30 重量% および無水マレイン酸 3 重量% からなる単量体混合物を塊状重合で得た後、懸濁重合で仕上げて、スラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、変性ビニル系共重合体 (C - 2) を調製した。

40

【0106】

(3) 変性ビニル系共重合体 (C - 3) の調整

スチレン 60 重量%、アクリロニトリル 25 重量% およびメタクリル酸 15 重量% からなる単量体混合物を懸濁重合して得られたスラリーを、洗浄・脱水・乾燥工程を経て、変性ビニル系共重合体 (C - 3) を調製した。

【0107】

(参考例 4) [ポリアミド (D) の製造]

(1) ポリアミド (D - 1) の調整

50

98%濃硫酸中に1g/dlの濃度で溶解した場合、25℃の温度での相対粘度が2.3であるポリアミド(D-1)。東レ(株)製ナイロン6樹脂“アミラン”(登録商標)CM1001

(2)ポリアミド(D-2)の調整

98%濃硫酸中に1g/dlの濃度で溶解した場合、25℃の温度での相対粘度が3.0であるポリアミド(D-2)。東レ(株)製ナイロン6樹脂“アミラン”(登録商標)CM1010。

【0108】

(参考例5)[繊維強化材(F)]

(1)繊維強化材(F-1)

重量平均繊維長13mm、平均繊維径3μmである、アクリル系化合物で表面処理を行ったガラス繊維(F-1)

(2)繊維強化材(F-2)

重量平均繊維長13mm、平均繊維径3μmである、イソシアネート系化合物で表面処理を行ったガラス繊維(F-2)

(3)繊維強化材(F-3)

重量平均繊維長10μm、平均繊維径8μmである、イソシアネート系化合物で表面処理を行ったガラス繊維(F-3)。

【0109】

(参考例6)[耐衝撃性改良材(G)]

(1)デュポン社製 エチレン/エチルアクリレート/一酸化炭素共重合体 “エルバロイHP4051”(G-1)

(2)住友化学製 エチレン/エチルアクリレート/グリシジルメタクリレート “ボンドファースト 7M”(G-2)

(3)住友化学製 エチレン/エチルアクリレート/グリシジルメタクリレート “ボンドファースト E”(G-3)

(4)三井化学製 エチレン/ブテン-1 「タフマA4085」(G-4)

(5)三井化学製 エチレン/ブテン-1/無水マレイン酸 「タフマMH7020」(G-5)

(6)アルケマ製 エチレン/ブチルアクリレート「35BA40」(G-6)

(7)ダウケミカル社製 エチレン/オクテン-1「エンゲージ8200」(G-7)

。

【0110】

以下、実施例と比較例について説明する。

【0111】

(参考例7~19、実施例1~13)

参考例1~6に記載のグラフト共重合体(A)、ビニル系共重合体(B)、変性ビニル系共重合体(C)、ポリアミド(D)、耐衝撃性改良材(G)を、表1に示した比で配合した後に、スクリー径30mmの同方向回転の二軸押出機(温度範囲:240~250℃)で熔融混練を行った。その途中に設定されたサイドフィーダーから、参考例に記載の繊維強化材(F)を投入して、ペレットを得た。得られたペレットを各物性評価に適するように、成形機(成形温度250℃、金型温度50℃)にて試験片を作成し、その評価を行った。表1に結果を示す。

【0112】

10

20

30

40

【表 1 - 1】

【表1-1】

| 使用材料 | | 参考例 | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 例7 | 例8 | 例9 | 例10 | 例11 | 例12 | 例13 | 例14 | 例15 | 例16 | 例17 | 例18 | 例19 |
| A-1 | | 25 | | 25 | 25 | 30 | 15 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| A-2 | | | 25 | | | | | | | | | | | |
| A-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| A-4 | | | | | | | | | | | | | | |
| B-1 | | 20 | 20 | | 20 | 30 | 15 | 20 | 20 | 10 | 20 | 20 | | 20 |
| B-2 | | | | | | | | | | 10 | | | 20 | |
| B-3 | | | | 20 | | | | | | | | | | |
| B-4 | | | | | | | | | | | | | | |
| C-1 | | 5 | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| C-2 | | | | | 5 | | | | 5 | | | | | |
| C-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| D-1 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 35 | 65 | 50 | 50 | 50 | 40 | 50 | | |
| D-2 | | | | | | | | | | | 10 | | 50 | 50 |
| 合計E | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| F-1 | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | | | 10 | 10 | | 10 | 10 |
| F-2 | | | | | | | | 10 | 10 | | | | | |
| F-3 | | | | | | | | | | | | 10 | | |
| G-1 | | | | | | | | | | | | | | |
| G-2 | | | | | | | | | | | | | | |
| G-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| G-4 | | | | | | | | | | | | | | |
| G-5 | | | | | | | | | | | | | | |
| G-6 | | | | | | | | | | | | | | |
| G-7 | | | | | | | | | | | | | | |
| 条件1 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (3)曲げ弾性率 | MPa | 3666 | 3740 | 3708 | 3668 | 3544 | 3745 | 3548 | 3528 | 3664 | 3674 | 3468 | 3620 | 3633 |
| (4)荷重繰り温度 | ℃ | 134 | 132 | 134 | 132 | 118 | 154 | 130 | 129 | 133 | 134 | 118 | 133 | 133 |
| (5)MFR | g/10分 | 30 | 29 | 27 | 32 | 24 | 42 | 32 | 34 | 26 | 24 | 34 | 14 | 18 |
| (6)デュポン衝撃 | J | 5 | 5 | 5 | 4.7 | 5.7 | 4.7 | 5 | 5 | 5 | 5.5 | 4.5 | 6.3 | 5.7 |
| | 破壊形態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (7)塗装表面外観 | | | | | | | | | | | | | | |
| ①外観評価 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| ②密着性評価 | ゲート | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 8 | 10 | 10 | 8 | 10 |
| | 末端 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 8 | 10 | 10 | 8 | 10 |

【 0 1 1 3 】

【表 1 - 2】

【表1-2】

| 使用材料 | | 実施例 | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 | 例9 | 例10 | 例11 | 例12 | 例13 |
| A-1 | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 | 30 |
| A-2 | | | | | | | | | | | | | | |
| A-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| A-4 | | | | | | | | | | | | | | |
| B-1 | | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | | |
| B-2 | | | | | | | | | | | | | 9 | 4 |
| B-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| B-4 | | | | | | | | | | | | | | |
| C-1 | | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| C-2 | | | | | | | | | | | | | | |
| C-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| D-1 | | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | | |
| D-2 | | | | | | | | | | | | | 60 | 60 |
| 合計E | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| F-1 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| F-2 | | | | | | | | | | | | | | |
| F-3 | | | | | | | | | | | | | | |
| G-1 | | 8 | | | | | | | | | | | | |
| G-2 | | | 8 | | | | | | | | | | | |
| G-3 | | | | 8 | | | | | | | | | | |
| G-4 | | | | | 8 | | | | | | | | | |
| G-5 | | | | | | 8 | | | 1 | 4 | 10 | 13 | 8 | 8 |
| G-6 | | | | | | | 8 | | | | | | | |
| G-7 | | | | | | | | 8 | | | | | | |
| 条件1 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (3)曲げ弾性率 | MPa | 2402 | 2345 | 2373 | 2333 | 2322 | 2298 | 2305 | 2513 | 2388 | 2112 | 2132 | 2256 | 2221 |
| (4)荷重撓み温度 | ℃ | 85 | 83 | 83 | 84 | 83 | 82 | 84 | 85 | 83 | 82 | 82 | 82 | 80 |
| (5)MFR | g/10分 | 26 | 24 | 25 | 25 | 23 | 25 | 27 | 31 | 28 | 18 | 17 | 22 | 20 |
| (6)デュボン衝撃 | J | 9 | 10 | 9 | 9 | 11 | 10 | 9 | 6.2 | 7 | 13 | 16 | 14 | 18 |
| | 破壊形態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (7)塗装表面外観 | | | | | | | | | | | | | | |
| ①外観評価 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| ②密着性評価 | ゲート | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 8 | 10 | 8 |
| | 末端 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 8 | 10 | 8 |

【0114】

(比較例1～12)

参考例に記載のグラフト共重合体(A)、ビニル系共重合体(B)、変性ビニル系共重合体(C)およびポリアミド(D)、耐衝撃性改良材(G)を、表2に示した比で配合した後に、スクリー径30mmの同方向回転の二軸押出機(温度範囲:240～250)で熔融混練を行った。その途中に設定されたサイドフィーダーから、参考例に記載の繊維強化材(F)を投入して、ペレットを得た。得られたペレットを各物性評価に適するように、成形機(成形温度250、金型温度50)にて試験片を作成し、その評価を行った。表2に結果を示す。

【0115】

比較例1は、グラフト共重合体を構成するジエン系ゴム質重合体(ア)の添加部数が少なく、衝突延性が不十分な結果であった。

【0116】

比較例2は、グラフト共重合ではなく共重合体であり、グラフト率が不十分であったため、衝突延性が不十分な結果であった。

【0117】

比較例3は、射出成形時のせん断速度範囲での熔融粘度比 r が20より大きく、 200 s^{-1} と 1000 s^{-1} の熔融粘度比差が10を超えたため、各樹脂の分散形態が安定しなくなり、塗装密着性が不十分な結果であった。

【0118】

比較例4は、ビニル系共重合体を構成する成分比が規定範囲から外れており、衝突延性が不十分であり、外観も満足する結果が得られなかった。

【0119】

比較例5は、変性ビニル共重合体の成分比が規定範囲から外れており、外観で満足する

結果が得られなかった。

【 0 1 2 0 】

比較例 6 は、条件 1 式を満たすことができず、ポリアミドが連続相にならないため、衝突延性は不十分な結果であり、外観も満足する結果が得られなかった。

【 0 1 2 1 】

比較例 7 は、変性ビニル系共重合体が添加されていなかったために、衝突延性が不十分で、外観も満足できるものではなく、塗装密着性能は全くないことが確認された。

【 0 1 2 2 】

比較例 8 は、変性ビニル系共重合体が規定範囲より多く含有されていたため、外観を満足する結果が得られなかった。

【 0 1 2 3 】

比較例 9 は、グラフト共重合体の添加量が少なく、衝突性能が不十分であった。

【 0 1 2 4 】

比較例 10 は、繊維強化材が規定量より多く、衝突延性が不十分で外観も満足する結果が得られなかった。

【 0 1 2 5 】

比較例 11 は、繊維強化材が規定量より少なく、剛性が不十分な結果であった。

【 0 1 2 6 】

比較例 12 は、塗装表面外観が不十分な結果であった。

【 0 1 2 7 】

【表 2】

| 使用材料 | | 比較例 | | | | | | | | | | | |
|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| | | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 | 例9 | 例10 | 例11 | 例12 |
| A-1 | | | | 25 | 25 | 25 | 35 | 25 | 20 | 5 | 25 | 25 | 20 |
| A-2 | | | | | | | | | | | | | |
| A-3 | | 33 | | | | | | | | | | | |
| A-4 | | | 25 | | | | | | | | | | |
| B-1 | | 13 | 20 | | | 20 | 30 | 25 | 15 | 40 | 20 | 20 | 14 |
| B-2 | | | | 20 | | | | | | | | | |
| B-3 | | | | | | | | | | | | | |
| B-4 | | | | | 20 | | | | | | | | |
| C-1 | | 5 | 5 | 5 | 5 | | 5 | | 15 | 5 | 5 | 5 | 6 |
| C-2 | | | | | | | | | | | | | |
| C-3 | | | | | | 5 | | | | | | | |
| D-1 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 30 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 60 |
| D-2 | | | | | | | | | | | | | |
| 合計E | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| F-1 | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 50 | 1 | 5 |
| F-2 | | | | | | | | | | | | | |
| F-3 | | | | | | | | | | | | | |
| G-1 | | | | | | | | | | | | | |
| G-2 | | | | | | | | | | | | | |
| G-3 | | | | | | | | | | | | | |
| G-4 | | | | | | | | | | | | | |
| G-5 | | | | | | | | | | | | | 17 |
| G-6 | | | | | | | | | | | | | |
| G-7 | | | | | | | | | | | | | |
| 条件1 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (3) 曲げ弾性率 | MPa | 3588 | 3602 | 3588 | 3628 | 3602 | 3548 | 3702 | 3688 | 3706 | 12430 | 2025 | 2217 |
| (4) 荷重撓み温度 | ℃ | 132 | 132 | 129 | 133 | 132 | 115 | 138 | 133 | 135 | >200 | 74 | 77 |
| (5) MFR | g/10分 | 36 | 40 | 22 | 30 | 22 | 18 | 45 | 24 | 44 | 11 | >90 | 12 |
| (6) デュポン衝撃 | J | 3.7 | 2.5 | 5.7 | 5.3 | 5.7 | 2.7 | 2.5 | 6 | 2.3 | 2.5 | 11.7 | 18.2 |
| | 破壊形態 | △ | × | ○ | △ | ○ | × | × | ○ | × | × | ○ | ○ |
| (7) 塗装表面外観 | | | | | | | | | | | | | |
| ① 外観評価 | | ◎ | ◎ | ○ | △ | × | × | △ | × | ◎ | × | ◎ | × |
| ② 密着性評価 | ゲート | 10 | 10 | 8 | 10 | 10 | 10 | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 | 8 |
| | 末端 | 10 | 8 | 5 | 10 | 10 | 10 | 0 | 10 | 10 | 10 | 9 | 4 |

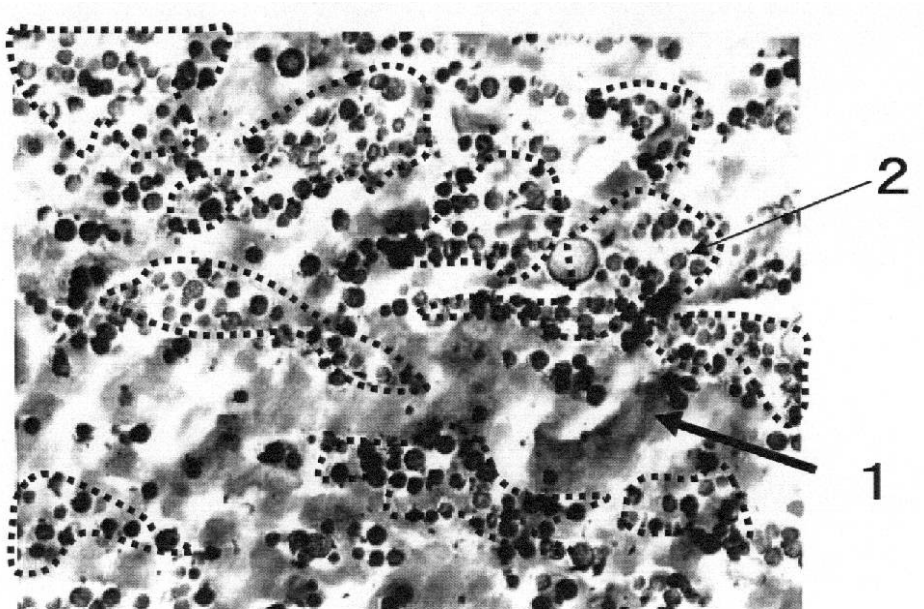
【符号の説明】

【 0 1 2 8 】

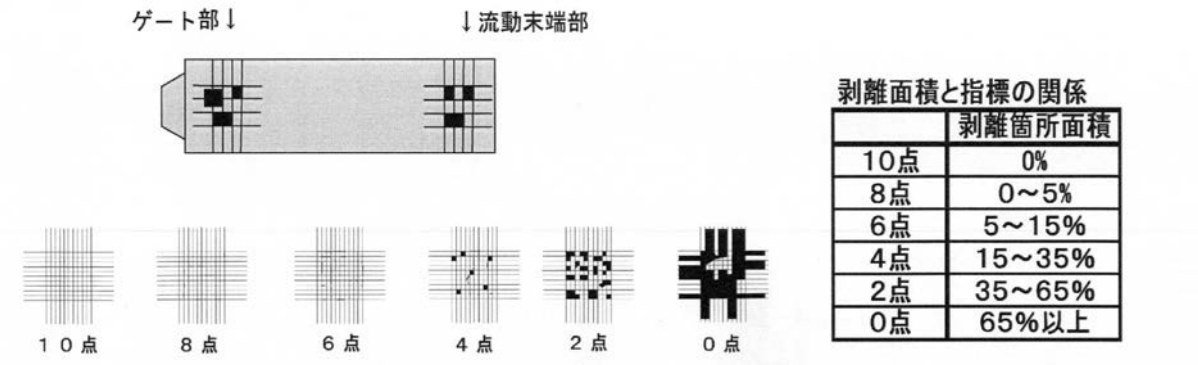
1 ポリアミド

2 A B S 樹脂

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/04 (2006.01) C 0 8 J 5/04 C F G

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 1 2 3 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 8 3 2 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 3 3 1 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 4 9 7 9 1 (J P , A)
特開平 0 5 - 3 3 1 3 6 9 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 7 3 8 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 6 9 / 0 0 - 6 9 / 5 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4