

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6155340号  
(P6155340)

(45) 発行日 平成29年6月28日 (2017. 6. 28)

(24) 登録日 平成29年6月9日 (2017. 6. 9)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 8 L 51/00 (2006. 01)** C O 8 L 51/00  
**C O 8 L 33/06 (2006. 01)** C O 8 L 33/06  
**C O 8 L 83/04 (2006. 01)** C O 8 L 83/04  
**C O 8 L 25/12 (2006. 01)** C O 8 L 25/12  
**C O 8 L 51/06 (2006. 01)** C O 8 L 51/06

請求項の数 11 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2015-535916 (P2015-535916)  
 (86) (22) 出願日 平成27年7月6日 (2015. 7. 6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/069402  
 (87) 国際公開番号 W02016/006567  
 (87) 国際公開日 平成28年1月14日 (2016. 1. 14)  
 審査請求日 平成28年12月6日 (2016. 12. 6)  
 (31) 優先権主張番号 特願2014-140635 (P2014-140635)  
 (32) 優先日 平成26年7月8日 (2014. 7. 8)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 502163421  
 ユーエムジー・エービーエス株式会社  
 東京都中央区明石町8番1号  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100108578  
 弁理士 高橋 詔男  
 (74) 代理人 100094400  
 弁理士 鈴木 三義  
 (72) 発明者 岩永 崇  
 山口県宇部市大字沖宇部525-14 ユーエムジー・エービーエス株式会社 宇部工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオルガノシロキサン (A a)、および (メタ) アクリル酸エステルに由来する単位と、架橋剤に由来する単位およびグラフト交叉剤に由来する単位のいずれか一方または両方とを有するポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) からなる複合ゴム状重合体 (A) の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体成分 (m 1) を重合して得られたグラフト共重合体 (B) と、

(メタ) アクリル酸エステル、マレイミド系化合物および芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体成分 (m 2) を重合して得られた (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) と、

オレフィン系共重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体成分 (m 4) を重合して得られたグラフト共重合体 (I) と、  
 を含み、

前記複合ゴム状重合体 (A) の総質量 (100 質量%) に対する前記ポリオルガノシロキサン (A a) の含有率が 1 ~ 20 質量% であり、

前記複合ゴム状重合体 (A) の体積平均粒子径が 0.05 ~ 0.15 μm であり、

前記ビニル系単量体成分 (m 1) の総質量 (100 質量%) に対し、前記芳香族ビニル化合物の含有率が 65 ~ 82 質量%、前記シアン化ビニル化合物の含有率が 18 ~ 35 質量% であり、

前記グラフト共重合体 (B) は、前記複合ゴム状重合体 (A) 20 ~ 90 質量% の存在

下に、前記ビニル系単量体成分 (m 1) 10～80 質量% (ただし、前記複合ゴム状重合体 (A) と前記ビニル系単量体成分 (m 1) との合計は 100 質量%である。) を重合して得られたものであり、

前記ビニル系単量体成分 (m 2) の総質量 (100 質量%) に対する前記マレイミド系化合物の含有率が 1～30 質量%で、前記芳香族ビニル化合物の含有率が 5.5～15 質量%であり、

前記ビニル系単量体成分 (m 4) の総質量 (100 質量%) に対し、前記芳香族ビニル化合物の含有率が 60～85 質量%、前記シアン化ビニル化合物の含有率が 15～40 質量%であり、

前記グラフト共重合体 (I) は、オレフィン系共重合体の存在下に、ビニル系単量体成分 (m 4) 20～50 質量% (但し、オレフィン系共重合体とビニル系単量体成分 (m 4) の合計を 100 質量%とする。) を重合して得られたものであり、

前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) と前記グラフト共重合体 (I) との合計に対し、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が 18～60 質量%、前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が 30～81 質量%、前記グラフト共重合体 (I) の含有量が 1～10 質量%である、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリオルガノシロキサン (A a) が、ビニル重合性官能基を有するポリオルガノシロキサンである請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ポリオルガノシロキサン (A a) が、全構成単位の総モル数に対し、ビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位 0.3～3 モル%と、ジメチルシロキサン単位 97～99.7 モル%とを含み、全ケイ素原子の総モル数に対し、3 個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子が 1 モル%以下であるポリオルガノシロキサンである請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計に対し、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が 18～80 質量%、前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が 20～82 質量%である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

シリコンオイル (D) をさらに含む、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計 100 質量部に対し、前記シリコンオイル (D) の含有量が 0.1～5 質量部である請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体成分 (m 3) を重合して得られたスチレン系樹脂 (E) をさらに含む、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) と前記スチレン系樹脂 (E) との合計に対し、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が 18～60 質量%、前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が 20～81 質量%、前記スチレン系樹脂 (E) の含有量が 1～40 質量%である請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (M a 1) のシャルピー衝撃強度が、5 kJ/m<sup>2</sup> 以上である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品（Ma2）の耐擦り傷性試験前後の明度の差 $\Delta L^*$ （mc－ma）の絶対値が3.0未満である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびその成形品に関する。

本願は、2014年7月8日に、日本に出願された特願2014-140635号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。 10

【背景技術】

【0002】

成形品の耐衝撃性を向上させることによって、成形品の用途が拡大するだけでなく、成形品の薄肉化や大型化への対応が可能になるなど、工業的な有用性が非常に高くなる。そのため、成形品の耐衝撃性の向上については、これまでに様々な手法が提案されている。

これら手法のうち、ゴム質重合体と硬質樹脂とを組み合わせた樹脂材料を用いることによって、硬質樹脂に由来する特性を保持しつつ、成形品の耐衝撃性を高める手法は、すでに工業化されている。このような樹脂材料としては、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル－エチレン・ $\alpha$ -オレフィンスチレン（AES）樹脂、ポリオルガノシロキサン－アクリル酸エステル－アクリロニトリルスチレン（SAS）樹脂、アクリロニトリルスチレン－アクリル酸エステル（ASA）樹脂、またはこれらをさらに硬質樹脂に添加した熱可塑性樹脂組成物等が挙げられる。 20

【0003】

硬質樹脂に由来する特性を保持しつつ、耐衝撃性が向上した成形品を得ることができる熱可塑性樹脂組成物としては、例えば、下記のものが提案されている。

（1）硬質樹脂であるメタクリル酸エステル樹脂に、SAS樹脂を添加した熱可塑性樹脂組成物（特許文献1）。

（2）硬質樹脂であるマレイミド系共重合体に、SAS樹脂を添加した熱可塑性樹脂組成物（特許文献2）。 30

（3）硬質樹脂であるメタクリル酸エステル樹脂に、AES樹脂を添加した熱可塑性樹脂組成物（特許文献3）。

（4）硬質樹脂であるマレイミド系共重合体に、AES樹脂を添加した熱可塑性樹脂組成物（特許文献4）。

（5）硬質樹脂であるメタクリル酸エステル樹脂に、AES樹脂およびASA樹脂を添加した熱可塑性樹脂組成物（特許文献5）。

【0004】

しかし、（1）の熱可塑性樹脂組成物では、成形品の耐衝撃性を向上させるためにSAS樹脂を多量に添加する必要があるため、得られる成形品においては、メタクリル酸エステル樹脂に由来する表面硬度（耐傷付き性）や耐熱性、耐熱老化性が著しく低下する。 40

（2）の熱可塑性樹脂組成物では、硬質樹脂としてマレイミド－アクリロニトリルスチレン共重合体を用いているため、成形品の耐候性、耐熱老化性が著しく低下する。

（3）の熱可塑性樹脂組成物では、成形品の耐衝撃性を向上させるためにAES樹脂を多量に添加する必要があるため、得られる成形品は、メタクリル酸エステル樹脂に由来する表面硬度（耐傷付き性）が著しく低下する傾向にある。また、このような成形品の耐熱性を向上させようとする、さらに特性バランスが崩れてしまい性能が維持できない。

（4）の熱可塑性樹脂組成物では、成形品の耐衝撃性を向上させるために比較的粒子径の大きいAES樹脂を多く添加する必要があるため、成形品の発色性が低下する。

（5）の熱可塑性樹脂組成物では、成形品の発色性の低下を抑えるためにAES樹脂およびASA樹脂を添加しているが、AES樹脂のみを添加したときに比べて成形品の耐衝 50

撃性が劣る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平08-283524号公報

【特許文献2】特開平08-199025号公報

【特許文献3】特開2005-132970号公報

【特許文献4】特開2004-352842号公報

【特許文献5】特開2004-346187号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、流動性が良好であり、得られる成形品の耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、または耐熱老化性に優れる熱可塑性樹脂組成物、および耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、または耐熱老化性に優れる成形品を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の態様を包含する。

<1>ポリオルガノシロキサン(Aa)、および(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位と、架橋剤に由来する単位およびグラフト交叉剤に由来する単位のいずれか一方または両方とを有するポリ(メタ)アクリル酸エステル(Ab)からなる複合ゴム状重合体(A)の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体成分(m1)を重合して得られたグラフト共重合体(B)と、

20

(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系化合物および芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体成分(m2)を重合して得られた(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)と、

オレフィン系共重合体の存在下にビニル系単量体成分(m4)を重合して得られたグラフト共重合体(I)と、

を含み、

前記複合ゴム状重合体(A)の総質量(100質量%)に対する前記ポリオルガノシロキサン(Aa)の含有率が1~20質量%であり、

30

前記複合ゴム状重合体(A)の体積平均粒子径が0.05~0.15μmであり、

前記ビニル系単量体成分(m2)の総質量(100質量%)に対する前記マレイミド系化合物の含有率が1~30質量%で、前記芳香族ビニル化合物の含有率が5.5~15質量%である、熱可塑性樹脂組成物。

<2> 前記ポリオルガノシロキサン(Aa)が、ビニル重合性官能基を有するポリオルガノシロキサンである<1>に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<3> 前記ポリオルガノシロキサン(Aa)が、全構成単位の総モル数に対し、ビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位0.3~3モル%と、ジメチルシロキサン単位97~99.7モル%とを含み、全ケイ素原子の総モル数に対し、3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子が1モル%以下であるポリオルガノシロキサンである<1>または<2>に記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

<4> 前記ビニル系単量体成分(m1)の総質量に対し、前記芳香族ビニル化合物の含有率が65~82質量%、前記シアン化ビニル化合物の含有率が18~35質量%である<1>~<3>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<5> 前記グラフト共重合体(B)は、前記複合ゴム状重合体(A)20~90質量%の存在下に、前記ビニル系単量体成分(m1)10~80質量%(ただし、前記複合ゴム状重合体(A)と前記ビニル系単量体成分(m1)との合計は100質量%である。)を重合して得られたものである<1>~<4>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

50

<6> 前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計に対し、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が 18～80 質量%、前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が 20～82 質量%である<1>～<5>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<7> シリコンオイル (D) をさらに含む、<1>～<6>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<8> 前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計 100 質量部に対し、前記シリコンオイル (D) の含有量が 0.1～5 質量部である<7>に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<9> 芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体成分 (m3) を重合して得られたスチレン系樹脂 (E) をさらに含む、<1>～<8>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<10> 前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) と前記スチレン系樹脂 (E) との合計に対し、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が 18～60 質量%、前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が 20～81 質量%、前記スチレン系樹脂 (E) の含有量が 1～40 質量%である<9>に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<11> 前記グラフト共重合体 (B) と前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) と前記グラフト共重合体 (I) との合計に対し、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が 18～60 質量%、前記 (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が 30～81 質量%、前記グラフト共重合体 (I) の含有量が 1～10 質量%である<1>～<10>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<12> 前記熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (Ma1) のシャルピー衝撃強度が、 $5 \text{ kJ/m}^2$  以上である<1>～<11>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<13> 前記熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (Ma2) の耐擦り傷性試験前後の明度の差  $\Delta L^* (m_c - m_a)$  の絶対値が 3.0 未満である<1>～<12>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<14> <1>～<13>のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性が良好である。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、または耐熱老化性に優れる成形品を得ることができる。

本発明の成形品は、耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、または耐熱老化性に優れる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】ティッシュ磨耗による耐擦り傷性試験を説明する概略図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「(メタ) アクリル酸」とは、アクリル酸またはメタクリル酸を意味する。

「成形品」とは、熱可塑性樹脂組成物を成形してなるものを意味する。

「耐傷付き性」とは、耐引っ掻き傷性、耐擦り傷性、および耐擦り傷性の持続性の総称である。「耐引っ掻き傷性」とは、爪等の硬く尖ったもので成形品の表面を引っ掻いたときに生じる傷(引っ掻き傷)に対する傷付きにくさを意味する。「耐擦り傷性」とは、軍手、ガーゼ、布、ティッシュ等の柔らかいもので成形品の表面を擦ったときに生じる傷(擦り傷)に対する傷付きにくさを意味する。「耐擦り傷性の持続性」とは、成形品を高温

10

20

30

40

50

条件下で静置した後に中性の界面活性剤を用いて成形品表面を洗浄する前後で耐擦り傷性の変化が小さいことを意味する。

「耐熱老化性」とは、成形品を高温条件下で静置する前後で色に変化しにくい（静置前後での色の差が小さい）ことを意味する。

#### 【0011】

「熱可塑性樹脂組成物」

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体（B）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）とを含む。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内で、シリコンオイル（D）、スチレン系樹脂（E）、グラフト共重合体（I）、他の熱可塑性樹脂、各種添加剤を含んでいてもよい。

10

#### 【0012】

グラフト共重合体（B）は、複合ゴム状重合体（A）の存在下にビニル系単量体成分（m1）を重合して得られたものである。

複合ゴム状重合体（A）は、ポリオルガノシロキサン（Aa）およびポリ（メタ）アクリル酸エステル（Ab）からなるものである。

（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）は、ビニル系単量体成分（m2）を重合して得られたものである。

#### 【0013】

スチレン系樹脂（E）は、ビニル系単量体成分（m3）を重合して得られたものである。

20

グラフト共重合体（I）は、オレフィン系共重合体の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）を重合して得られたものである。

グラフト共重合体（I）は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）、オレフィン樹脂水性分散体（G）、または架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）を重合して得られたものであることが好ましい。

以下、各成分（（A）～（I）、（m1）～（m4）等）について説明する。

#### 【0014】

＜ポリオルガノシロキサン（Aa）＞

ポリオルガノシロキサン（Aa）としては特に制限はないが、ビニル重合性官能基を有するポリオルガノシロキサンが好ましく、ポリオルガノシロキサンを構成する全構成単位の総モル数に対し、ビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位0.3～3モル%と、ジメチルシロキサン単位97～99.7モル%とを含み、全ケイ素原子の総モル数に対し、3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子が1モル%以下であるポリオルガノシロキサンがより好ましい。

30

#### 【0015】

ポリオルガノシロキサン（Aa）を構成するジメチルシロキサンとしては、例えば、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられる。中でも、3員環～7員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられる。これらは1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

40

#### 【0016】

ビニル重合性官能基を含有するシロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有し、かつ、ジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるものであれば制限されないが、ジメチルシロキサンとの反応性を考慮すると、ビニル重合性官能基を含有するアルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシランおよび $\theta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラ

50

ビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン等のビニルフェニルシロキサン等が挙げられる。これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、1種でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

#### 【0017】

ポリオルガノシロキサン(Aa)には、必要に応じて、構成成分としてシロキサン系架橋剤が含まれていてもよい。

シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0018】

ポリオルガノシロキサン(Aa)の製造方法は、限定されない。例えば、以下の方法により製造できる。

まず、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基を含有するシロキサンとからなるシロキサン混合物に、必要に応じてシロキサン系架橋剤を添加し、次いで、乳化剤および水によって乳化させて、水性媒体にシロキサン混合物が分散したシロキサン混合物水性分散体を得る。次いで、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して、シロキサン混合物水性分散体中の分散粒子(シロキサン混合物)を微粒子化させる。ここで、ホモジナイザー等の高圧乳化装置を使用すると、分散粒子、ひいてはポリオルガノシロキサン(Aa)の粒子径の分布が小さくなるので好ましい。次いで、分散粒子を微粒子化したシロキサン混合物水性分散体

を、酸触媒を含む酸水溶液中に添加して高温下で重合させる。そして、反応液を冷却し、さらに苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウム等のアルカリ性物質で中和することで重合を停止させて、水性媒体にポリオルガノシロキサン(Aa)が分散した水性分散体を得る。

水性媒体としては、水、水と混和する有機溶剤(以下、「水混和性有機溶剤」ともいう。)、およびこれらの混合物が挙げられる。水混和性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類;ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類;N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類等が挙げられる。本発明では、水性媒体として、水のみを用いるか、または水と水混和性有機溶剤との混合物を用いることが好ましい。

#### 【0019】

上記ポリオルガノシロキサン(Aa)の製造において、乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましい。アニオン系乳化剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム(ラウリルスルホン酸ナトリウム等)、ポリオキシエチレノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどが挙げられる。これらの中でも、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸系の乳化剤が好ましい。これらの乳化剤は、シロキサン混合物100質量部(固形分として)に対して、0.05質量部~5質量部程度の範囲で使用されることが好ましい。

#### 【0020】

重合に用いられる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸類、および硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸類等が挙げられる。これらの酸触媒は、1種でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

これらの中でも、ポリオルガノシロキサン(Aa)の水性分散体の安定化作用に優れているため、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、n-ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸等の鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサン(Aa)の水性分散体に使用した乳化剤が、熱可塑性樹脂組成

物の発色性に影響を及ぼすことを極力抑えることができる。

#### 【0021】

水性分散体中のポリオルガノシロキサン (A a) の体積平均粒子径は、成形品の発色性、耐擦り傷性が優れること、ポリオルガノシロキサン (A a) を製造する際の水性分散体の粘度上昇や凝塊物 (コアギュラム) 発生を防止できることから、0.01~0.09  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.02~0.08  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

体積平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって測定される値である。具体的には、後述する実施例に示す方法で測定される。

なお、ポリオルガノシロキサン (A a) の体積平均粒子径を制御する方法としては、例えば、特開平5-279434号公報に記載された方法を採用できる。

10

#### 【0022】

<ポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) >

ポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) は、(メタ) アクリル酸エステルに由来する単位と、架橋剤に由来する単位およびグラフト交叉剤に由来する単位のいずれか一方または両方とを有する共重合体である。

なお、ポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) において、架橋剤またはグラフト交叉剤に相当する (メタ) アクリル酸エステルは、架橋剤またはグラフト交叉剤であり、(メタ) アクリル酸エステルには該当しないものとする。

#### 【0023】

(メタ) アクリル酸エステルとしては、アルキル基の炭素数が1~12である (メタ) アクリル酸アルキルエステル; フェニル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。(メタ) アクリル酸エステルとしては、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸エチルが好ましい。(メタ) アクリル酸エステルは、1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

20

#### 【0024】

架橋剤およびグラフト交叉剤はそれぞれ、成形品の耐衝撃性、発色性、熱老化性を改善する。

架橋剤としては、ジメタクリレート系化合物、具体例には、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

30

グラフト交叉剤としては、アリル化合物、具体的には、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル等が挙げられる。

#### 【0025】

ポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) 中、架橋剤に由来する単位およびグラフト交叉剤に由来する単位の合計量は、成形品の耐衝撃性、発色性、耐熱老化性が優れ、グラフト共重合体 (B) 製造時の凝塊物 (コアギュラム) が少なくなることから、ポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) を構成する全単位の合計100質量%のうち、0.1~5質量%が好ましく、0.2~3質量%がより好ましく、0.5~2質量%がさらに好ましい。

#### 【0026】

<複合ゴム状重合体 (A) >

複合ゴム状重合体 (A) は、ポリオルガノシロキサン (A a) およびポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) からなる。

複合ゴム状重合体 (A) は、典型的には、ポリオルガノシロキサン (A a) とポリ (メタ) アクリル酸エステル (A b) とが互いにミクロレベルで絡み合った、または互いに化学結合した構造を有する。

#### 【0027】

複合ゴム状重合体 (A) の総質量 (100質量%) に対するポリオルガノシロキサン (A a) の含有率は、1~20質量%が好ましく、3~18質量%がより好ましい。ポリオルガノシロキサン (A a) の含有率が前記範囲の下限值以上であれば、成形品の耐衝撃性

50

、耐擦り傷性がより優れ、前記範囲の上限値以下であれば、耐衝撃性がより優れる。

#### 【0028】

複合ゴム状重合体（A）の製造方法としては特に制限されない。例えば、別々に製造したポリオルガノシロキサン（A a）の水性分散体とポリ（メタ）アクリル酸エステル（A b）の水性分散体とをヘテロ凝集または共肥大化する方法、ポリオルガノシロキサン（A a）の水性分散体およびポリ（メタ）アクリル酸エステル（A b）の水性分散体のいずれか一方の中で、他方の重合体を形成させて複合化させる方法等が挙げられる。これらの方法により、複合ゴム状重合体（A）の水性分散体を得られる。

複合ゴム状重合体（A）の製造方法としては、上記の中でも、成形品の耐衝撃性および発色性がより優れることから、ポリオルガノシロキサン（A a）の水性分散体中で、（メタ）アクリル酸エステル系単量体と、架橋剤およびグラフト交叉剤のいずれか一方または両方とを含む単量体成分を乳化重合させる方法が好ましい。たとえば、室温下、ポリオルガノシロキサン（A a）の水性分散体に、乳化剤と、単量体成分とを加えて40～80℃に昇温し、ラジカル重合開始剤を加えて0.5～3時間程度重合させることにより、複合ゴム状重合体（A）の水性分散体を得られる。

#### 【0029】

乳化重合で使用される乳化剤の好ましい具体例としては、オレイン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸のナトリウムまたはカリウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム、N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

乳化剤としては、熱可塑性樹脂組成物の成形時のガス発生をより抑制できる点から、一分子中に官能基を二つ以上有する酸型乳化剤またはその塩が好ましく、中でも、アルケニルコハク酸ジカリウムまたはアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムが好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、酸化剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤等が挙げられる。これらのうち、レドックス系開始剤が好ましく、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が特に好ましい。

#### 【0030】

水性分散体に分散している複合ゴム状重合体（A）の体積平均粒子径は、0.05～0.15 μmであり、0.07～0.13 μmが好ましい。

つまりグラフト共重合体（B）は、体積平均粒子径が0.05～0.15 μmである複合ゴム状重合体（A）の存在下にビニル系単量体成分（m1）を重合することによって得られるものであり、熱可塑性樹脂組成物は、前記グラフト共重合体（B）に由来して、体積平均粒子径が0.05～0.15 μmである複合ゴム状重合体（A）を含むものである。

複合ゴム状重合体（A）の体積平均粒子径が前記範囲の下限値以上であると、成形品の耐衝撃性がより優れ、前記範囲の上限値以下であると、成形品の発色性、耐擦り傷性、耐熱老化性、耐侯性がより優れる。

複合ゴム状重合体（A）の体積平均粒子径を制御する方法として、特に制限されないが、乳化剤の種類または使用量を調整する方法等が挙げられる。

なお、前記水性分散体中の複合ゴム状重合体（A）の平均粒子径が、そのまま熱可塑性樹脂組成物中の複合ゴム状重合体（A）の体積平均粒子径を示すことを、電子顕微鏡の画像解析によって確認している。

#### 【0031】

＜ビニル系単量体成分（m1）＞

ビニル系単量体成分（m1）は、単量体として少なくとも芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含む。

ビニル系単量体成分（m1）は、本発明の効果を損なわない範囲で、芳香族ビニル化合

10

20

30

40

50

物およびシアン化ビニル化合物の他に、これらと共重合可能な他の単量体をさらに含んでもよい。

#### 【0032】

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-, *m*-もしくは *p*-メチルスチレン、ビニルキシレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、エチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。これらは1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0033】

シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

10

#### 【0034】

他の単量体としては、例えば、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、マレイミド系化合物等が挙げられる。

メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられる。

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、アクリル酸ブチル等が挙げられる。

20

マレイミド系化合物としては、例えば、*N*-アルキルマレイミド (*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-*n*-プロピルマレイミド、*N*-*i*-プロピルマレイミド、*N*-*n*-ブチルマレイミド、*N*-*i*-ブチルマレイミド、*N*-*tert*-ブチルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等)、*N*-アリールマレイミド (*N*-フェニルマレイミド、*N*-アルキル置換フェニルマレイミド、*N*-クロロフェニルマレイミド等)、*N*-アラールキルマレイミド等の*N*-置換マレイミド化合物が挙げられる。

これらは1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0035】

ビニル系単量体成分 (m1) において、芳香族ビニル化合物の含有率は、ビニル系単量体成分 (m1) の総質量 (100質量%) に対して65~82質量%が好ましく、73~80質量%がより好ましく、75~80質量%がさらに好ましい。ビニル系単量体成分 (m1) の総質量に対する芳香族ビニル化合物の含有率が前記範囲内であれば、成形品の発色性、耐衝撃性がより優れる。

30

#### 【0036】

シアン化ビニル化合物の含有率は、ビニル系単量体成分 (m1) の総質量 (100質量%) に対して18~35質量%が好ましく、20~27質量%がより好ましく、20~25質量%がさらに好ましい。ビニル系単量体成分 (m1) の総質量に対するシアン化ビニル化合物の含有率が上記範囲内であれば、成形品の発色性、耐衝撃性がより優れる。

したがって、ビニル系単量体成分 (m1) の総質量 (100質量%) に対し、芳香族ビニル化合物の含有率が65~82質量%、シアン化ビニル化合物の含有率が18~35質量%であることが好ましく、芳香族ビニル化合物の含有率が73~80質量%、シアン化ビニル化合物の含有率が20~27質量%であることがより好ましく、芳香族ビニル化合物の含有率が75~80質量%、シアン化ビニル化合物の含有率が20~25質量%であることがさらに好ましい。

40

#### 【0037】

＜グラフト共重合体 (B)＞

グラフト共重合体 (B) は、複合ゴム状重合体 (A) の存在下にビニル系単量体成分 (m1) を重合することによって得られる。

グラフト共重合体 (B) は、体積平均粒子径が0.05~0.15  $\mu\text{m}$ である粒状の複

50

合ゴム状重合体（A）に、ビニル系単量体成分（m1）の重合体からなるグラフト鎖が結合したものであり、複合ゴム状重合体（A）からなるコア部と、ビニル系単量体成分（m1）の重合体からなる外層部とから構成される。

#### 【0038】

グラフト共重合体（B）は、複合ゴム状重合体（A）20～90質量%の存在下に、ビニル系単量体成分（m1）10～80質量%（ただし、複合ゴム状重合体（A）とビニル系単量体成分（m1）との合計は100質量%である。）を重合して得られたものであることが好ましく、複合ゴム状重合体（A）25～85質量%の存在下に、ビニル系単量体成分（m1）15～75質量%を重合して得られたものであることがより好ましく、複合ゴム状重合体（A）30～80質量%の存在下に、ビニル系単量体成分（m1）20～70質量%を重合して得られたものであることがさらに好ましい。

10

すなわち、グラフト共重合体（B）は、複合ゴム状重合体（A）20～90質量%と、ビニル系単量体成分（m1）の重合体10～80質量%（ただし、複合ゴム状重合体（A）とビニル系単量体成分（m1）の重合体との合計は100質量%である。）とからなるものであることが好ましく、複合ゴム状重合体（A）25～85質量%と、ビニル系単量体成分（m1）の重合体15～75質量%とからなるものであることがより好ましく、複合ゴム状重合体（A）30～80質量%と、ビニル系単量体成分（m1）の重合体20～70質量%とからなるものであることがさらに好ましい。

複合ゴム状重合体（A）とビニル系単量体成分（m1）との合計100質量%中の複合ゴム状重合体（A）の含有率が前記範囲内であれば、グラフト共重合体（B）の生産性が良好であるとともに、成形品の発色性、耐衝撃性がより優れる。

20

#### 【0039】

グラフト共重合体（B）は、例えば、乳化重合により製造される。すなわち、複合ゴム状重合体（A）の水性分散体にビニル系単量体成分（m1）を加え、乳化剤の存在下でビニル系単量体成分（m1）をラジカル重合させることにより製造される。これにより、グラフト共重合体（B）の水性分散体を得られる。この際、グラフト率およびグラフト成分の分子量を制御するため、各種公知の連鎖移動剤を添加してもよい。

ラジカル重合の重合条件は、特に限定されず、たとえば、60～90℃で1～4時間の重合条件が挙げられる。

#### 【0040】

30

ラジカル重合の際に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、酸化剤と還元剤とを組み合わせたレッドックス系開始剤等が挙げられる。これらのうち、レッドックス系開始剤が好ましく、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が特に好ましい。

#### 【0041】

乳化剤としては、複合ゴム状重合体（A）の製造の際に用いた乳化剤が挙げられる。複合ゴム状重合体（A）に含まれる乳化剤をそのまま用い、ビニル系単量体成分（m1）の重合の際に乳化剤を追加しなくてもよいし、必要に応じてビニル系単量体成分（m1）の重合の際に乳化剤を追加してもよい。

40

#### 【0042】

グラフト共重合体（B）の水性分散体からグラフト共重合体（B）を回収する方法としては、（i）凝固剤を溶解させた熱水中にグラフト共重合体（B）の水性分散体を投入して、スラリー状態に凝析することによって回収する方法（湿式法）、（ii）加熱雰囲気中にグラフト共重合体（B）の水性分散体を噴霧することにより、半直接的にグラフト共重合体（B）を回収する方法（スプレードライ法）、等が挙げられる。

#### 【0043】

凝固剤としては、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸等の無機酸、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の金属塩等が挙げられる。凝固剤は、重合で用いた乳化剤に対応させて選定される。すなわち、脂肪酸石鹼、ロジン酸石鹼等のカルボン酸石鹼のみを用

50

いた場合、どのような凝固剤を用いてもよい。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の酸性領域でも安定な乳化力を示す乳化剤が含まれている場合、金属塩を用いる必要がある。

#### 【0044】

スラリー状態のグラフト共重合体（B）から乾燥状態のグラフト共重合体（B）を得る方法としては、洗浄によって、スラリーに残存する乳化剤残渣を水中に溶出させた後に、以下の（i-1）または（i-2）の処理を行う方法等が挙げられる。

（i-1）前記スラリーを遠心脱水機またはプレス脱水機で脱水し、さらに気流乾燥機等で乾燥する。

（i-2）圧搾脱水機、押出機等で前記スラリーの脱水と乾燥とを同時に実施する。

乾燥後には、グラフト共重合体（B）は、粉体または粒子状で得られる。また、圧搾脱水機または押出機から排出されたグラフト共重合体（B）を直接、熱可塑性樹脂組成物を製造する押出機または成形機に送ることもできる。

#### 【0045】

＜ビニル系単量体成分（m2）＞

ビニル系単量体成分（m2）は、単量体として少なくとも（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド系化合物および芳香族ビニル化合物を含む。

ビニル系単量体成分（m2）は、本発明の効果を損なわない範囲で、（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド系化合物および芳香族ビニル化合物の他に、これらと共重合可能な他の単量体をさらに含んでもよい。

#### 【0046】

（メタ）アクリル酸エステルとしては、アルキル基の炭素数が1～12である（メタ）アクリル酸アルキルエステル；フェニル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。これらは、1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。（メタ）アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチルが好ましい。

#### 【0047】

マレイミド系化合物としては、例えば、N-アルキルマレイミド（N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等）、N-アリールマレイミド（N-フェニルマレイミド、N-アルキル置換フェニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド等）、N-アラルキルマレイミド等のN-置換マレイミド化合物が挙げられる。これらは1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

マレイミド系化合物としては、成形品の発色性や耐候性がより優れる点から、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドの少なくとも一方を含むことが好ましく、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドの両方を含むことが特に好ましい。

#### 【0048】

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-、*m*-もしくは*p*-メチルスチレン、ビニルキシレン、*p*-tert-ブチルスチレン、エチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。これらは1種でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0049】

他の単量体としては、例えば、シアン化ビニル化合物（アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）等が挙げられる。他の単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0050】

ビニル系単量体成分（m2）において、（メタ）アクリル酸エステルの含有率は、ビニル系単量体成分（m2）の総質量（100質量%）に対して55～93.5質量%が好ま

10

20

30

40

50

しく、60～84.5質量%がより好ましい。ビニル系単量体成分(m2)の総質量に対する(メタ)アクリル酸エステルの含有率が前記範囲内であれば、成形品の耐衝撃性、発色性、耐引っ掻き傷性、耐候性、耐熱老化性がより優れる。

#### 【0051】

マレイミド系化合物の含有率は、ビニル系単量体成分(m2)の総質量(100質量%)に対して1～30質量%であり、10～30質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。ビニル系単量体成分(m2)の総質量に対するマレイミド系化合物の含有率が前記範囲の下限値以上であれば、成形品の耐熱性、耐熱老化性がより優れ、前記範囲の上限値以下であれば、成形品の発色性および耐候性がより優れる。

#### 【0052】

芳香族ビニル化合物の含有率は、ビニル系単量体成分(m2)の総質量(100質量%)に対して5.5～15質量%であり、5.5～10質量%が好ましい。ビニル系単量体成分(m2)の総質量に対する芳香族ビニル化合物の含有率が前記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の発色性、耐候性のバランスに優れる。

#### 【0053】

<(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)>

(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)は、ビニル系単量体成分(m2)を重合することによって得られる。つまり、ビニル系単量体成分(m2)の重合体であり、少なくとも(メタ)アクリル酸エステルに由来する単位と、マレイミド系化合物に由来する単位と、芳香族ビニル化合物に由来する単位とを含み、マレイミド系化合物に由来する単位の含有率は、全単位の総質量(100質量%)に対して1～30質量%であり、芳香族ビニル化合物に由来する単位の含有率は、全単位の総質量(100質量%)に対して5.5～15質量%である。

ビニル系単量体成分(m2)の重合方法は、限定されない。重合方法としては、公知の重合方法(乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等)が挙げられる。

#### 【0054】

乳化重合法による(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)の製造方法としては、例えば、反応器内にビニル系単量体成分(m2)と乳化剤と重合開始剤と連鎖移動剤とを仕込み、加熱して重合し、得られた(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)を含む水性分散体から析出法によって(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)を回収する方法が挙げられる。

乳化重合の重合条件は、特に限定されず、たとえば、40～120℃で1～15時間の重合条件が挙げられる。

乳化剤としては、通常の乳化重合用乳化剤(ロジン酸カリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等)が挙げられる。

重合開始剤としては、有機、無機の過氧化物系開始剤が挙げられる。

連鎖移動剤としては、メルカプタン類、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、テルペン類等が挙げられる。

析出法としては、水性分散体からグラフト共重合体(B)を回収するときと同様の方法を採用できる。

#### 【0055】

懸濁重合法による(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)の製造方法としては、例えば、反応器内にビニル系単量体成分(m2)と懸濁剤と懸濁助剤と重合開始剤と連鎖移動剤とを仕込み、加熱して重合し、得られたスラリーを脱水、乾燥して(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)を回収する方法が挙げられる。

懸濁重合の重合条件は、特に限定されず、たとえば、40～120℃で1～15時間の重合条件が挙げられる。

懸濁剤としては、トリカルシウムフォスファイト、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

懸濁助剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

重合開始剤としては、有機ペルオキシド類等が挙げられる。

10

20

30

40

50

連鎖移動剤としては、メルカプタン類、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、テルペン類等が挙げられる。

#### 【0056】

(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)の質量平均分子量(Mw)は、100,000~300,000であることが好ましく、120,000~220,000であることがより好ましい。(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)の質量平均分子量が前記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の耐衝撃性、発色性、耐引っ掻き傷性、耐熱老化性がより優れる。

(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)の質量平均分子量(Mw)は、テトラヒドロフラン(THF)に溶解した溶液を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により分析して求められる標準ポリスチレン(PS)換算の値である。

(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0057】

<シリコンオイル(D)>

シリコンオイル(D)は、ポリオルガノシロキサン構造をもつものであれば、特に限定されない。例えば、未変性シリコンオイルであってもよいし、変性シリコンオイルであってもよい。

未変性シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル等が挙げられる。

変性シリコンオイルは、ポリオルガノシロキサン構造中の側鎖の一部および／またはポリオルガノシロキサン構造の片末端部分、または、ポリオルガノシロキサン構造の両末端部分に各種有機基が導入されたシリコンオイルである。上記変性シリコンオイルとしては、アミノ変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、高級アルコキシ変性シリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイル、メチルスチリル変性シリコンオイル、メチル塩素化フェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、アクリル酸変性シリコンオイル、メタクリル酸変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルビノール変性シリコンオイル等が挙げられる。

シリコンオイル(D)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0058】

<ビニル系単量体成分(m3)>

ビニル系単量体成分(m3)は、単量体として少なくとも芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含む。

ビニル系単量体成分(m3)は、本発明の効果を損なわない範囲で、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物の他に、これらと共重合可能な他の単量体をさらに含んでもよい。

#### 【0059】

芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物の具体例としては、それぞれ、ビニル系単量体成分(m1)で挙げたものと同様のものが挙げられる。好ましいものも同様である。

他の単量体としては、例えば、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、マレイミド系化合物等が挙げられる。これらの単量体の具体例としては、それぞれ、ビニル系単量体成分(m1)で挙げたものと同様のものが挙げられる。他の単量体は1種でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

#### 【0060】

ビニル系単量体成分(m3)において、芳香族ビニル化合物の含有率は、ビニル系単量体成分(m3)の総質量(100質量%)に対して50~90質量%が好ましく、55~

10

20

30

40

50

80質量%がより好ましい。ビニル系単量体成分(m3)の総質量に対する芳香族ビニル化合物の含有率が前記範囲内であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の発色性がより優れる。

#### 【0061】

シアン化ビニル化合物の含有率は、ビニル系単量体成分(m3)の総質量(100質量%)に対して10～50質量%が好ましく、20～45質量%がより好ましい。ビニル系単量体成分(m3)の総質量に対するシアン化ビニル化合物の含有率が前記範囲内であれば、成形品の耐衝撃性、耐熱性がより優れる。

したがって、ビニル系単量体成分(m3)の総質量(100質量%)に対し、芳香族ビニル化合物の含有率が50～90質量%、シアン化ビニル化合物の含有率が10～50質量%であることが好ましく、芳香族ビニル化合物の含有率が55～80質量%、シアン化ビニル化合物の含有率が20～45質量%であることがより好ましい。

10

#### 【0062】

＜スチレン系樹脂(E)＞

スチレン系樹脂(E)は、ビニル系単量体成分(m3)を重合して得られる。つまり、ビニル系単量体成分(m3)の重合体であり、少なくとも、芳香族ビニル化合物に由来する単位と、シアン化ビニル化合物に由来する単位とを含む。

ビニル系単量体成分(m3)の重合方法は、限定されない。重合方法としては、公知の重合方法(乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法等)が挙げられ、成形品の耐熱性の点から、懸濁重合法、塊状重合法が好ましい。この際、各種公知の連鎖移動剤を添加してもよい。

20

重合条件は、特に限定されず、たとえば、40～130℃で1～20時間の重合条件が挙げられる。

連鎖移動剤としては、メルカプタン類、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、テルペン類等が挙げられる。

#### 【0063】

スチレン系樹脂(E)の質量平均分子量(Mw)は70,000～200,000であることが好ましく、90,000～150,000であることが好ましい。スチレン系樹脂(E)の質量平均分子量が前記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の耐衝撃性がより優れる。

30

スチレン系樹脂(E)の質量平均分子量は、テトラヒドロフラン(THF)に溶解した溶液を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により分析して求められる、標準ポリスチレン(PS)換算の値である。

#### 【0064】

＜エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)＞

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)は、エチレンと炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとを公知の重合方法によって共重合することによって得られた、エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位とを含む共重合体である。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)は、非共役ジエン単位をさらに含んでもよい。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)が非共役ジエン単位を含むことで、成形品の耐衝撃性や耐擦り傷性がより優れる。

40

#### 【0065】

$\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-イコセン、1-ドコセン等が挙げられ、成形品の耐衝撃性の点から、炭素数が3～20の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、プロピレンが特に好ましい。

#### 【0066】

非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、1,4-シクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン等が挙げられる。中でも、得ら

50

れる成形品の耐衝撃性や耐擦り傷性が優れることから、ジシクロペンタジエンおよび／または5-エチリデン-2-ノルボルネンが、非共役ジエン単位として好ましい。

【0067】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)のエチレン単位の含有率は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)を構成する全ての構成単位の合計を100質量%としたときに、45~80質量%が好ましく、50~75質量%がより好ましい。エチレン単位の含有率が前記範囲内であれば、成形品の耐擦り傷性、耐衝撃性のバランスがさらに優れる。

【0068】

エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位の合計の含有率は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)を構成する全ての構成単位の合計を100質量%としたときに、90~100質量%が好ましく、95~99質量%がより好ましい。エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位の合計の含有率が前記範囲内であれば、成形品の耐擦り傷性、耐衝撃性のバランスがさらに優れる。

10

【0069】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)の質量平均分子量(Mw)は、 $4 \times 10^4 \sim 35 \times 10^4$ が好ましく、 $5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ がより好ましい。質量平均分子量(Mw)が $4 \times 10^4$ 以上であれば、成形品の耐擦り傷性、耐衝撃性、発色性がより優れる。一方、質量平均分子量(Mw)が $35 \times 10^4$ 以下であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性がより優れる。質量平均分子量(Mw)が $5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性および成形品の耐擦り傷性、発色性、耐衝撃性がさらに優れる。

20

【0070】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)の分子量分布(Mw/数平均分子量(Mn))は、1.0~5.0が好ましく、3.1~4.0がより好ましい。分子量分布(Mw/Mn)が5.0以下であれば、成形品の耐擦り傷性、耐衝撃性がより優れる。分子量分布(Mw/Mn)が3.1~4.0であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性および成形品の耐擦り傷性、耐衝撃性がさらに優れる。

【0071】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)の質量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンで換算した値である。

30

【0072】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)の製造方法は、限定されない。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)は、通常、メタロセン触媒またはチーグラ-ナッタ触媒を用いてエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンとを共重合することによって製造される。

【0073】

メタロセン触媒としては、遷移金属(ジルコニウム、チタン、ハフニウム等)にシクロペンタジエニル骨格を有する有機化合物、ハロゲン原子等が配位したメタロセン錯体と、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物等とを組み合わせた触媒が挙げられる。

チーグラ-ナッタ触媒としては、遷移金属(チタン、バナジウム、ジルコニウム、ハフニウム等)のハロゲン化物と有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物等とを組み合わせた触媒が挙げられる。

40

【0074】

重合方法としては、前記触媒(メタロセン触媒またはチーグラ-ナッタ触媒)の存在下に、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンとを溶媒中で共重合させる方法が挙げられる。溶媒としては、例えば、炭化水素溶媒(ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等)が挙げられる。炭化水素溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、原料の $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いてもよい。重合の際、水素等の分子量調節剤を用いてもよい。

50

重合条件は、特に限定されず、たとえば、40～120℃、0.2～5MPaで1～10時間の重合条件が挙げられる。

【0075】

エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、非共役ジエンそれぞれの供給量、水素等の分子量調節剤の種類や量、触媒の種類や量、反応温度、圧力等の反応条件を変更することによって、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)のエチレン単位の含有率、質量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)を調整することができる。

【0076】

＜オレフィン樹脂水性分散体(G)＞

オレフィン樹脂水性分散体(G)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)を水性媒体に分散させたものである。

オレフィン樹脂水性分散体(G)は、その他の成分として、乳化剤、酸変性オレフィン重合体等を含有してもよい。

【0077】

乳化剤としては、公知のものが挙げられ、例えば、長鎖アルキルカルボン酸塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。

オレフィン樹脂水性分散体(G)中の乳化剤の含有量は、得られる熱可塑性樹脂組成物の熱着色を抑制でき、オレフィン樹脂水性分散体(G)に分散しているエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)の粒子径制御が容易である点から、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)100質量部に対して1～8質量部が好ましい。

【0078】

酸変性オレフィン重合体としては、質量平均分子量が1,000～5,000のオレフィン重合体(ポリエチレン、ポリプロピレン等)を、官能基を有する化合物(不飽和カルボン酸化合物等)で変性したものが挙げられる。不飽和カルボン酸化合物としては、例えば、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノアミド等が挙げられる。

オレフィン樹脂水性分散体(G)中の酸変性オレフィン重合体の含有量は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)100質量部に対して、1～40質量部が好ましい。酸変性オレフィン重合体の添加量が前記範囲内であれば、成形品の耐傷付き性と耐衝撃性のバランスがさらに優れる。

【0079】

オレフィン樹脂水性分散体(G)の調製方法は、限定されない。調製方法としては、例えば、(g1)公知の熔融混練手段(ニーダー、バンバリーミキサー、多軸スクリュウ押出機等)でエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)を熔融混練し、機械的せん断力を与えて分散させ、水性媒体に添加する方法；(g2)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)を炭化水素溶媒(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)に溶解し、水性媒体に添加して乳化させた後、十分に攪拌し、炭化水素溶媒を留去する方法等が挙げられる。オレフィン樹脂水性分散体(G)の調製の際に、その他の成分として酸変性オレフィン重合体、乳化剤等を添加してもよい。

【0080】

酸変性オレフィン重合体の添加方法は、限定されない。例えば、前記(g1)の方法において、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)と酸変性オレフィン重合体とを混合し、熔融混練する方法、前記(g2)の方法において、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)と酸変性オレフィン重合体とを炭化水素溶媒に溶解する方法等が挙げられる。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)と酸変性オレフィン重合体との混合方法は、限定されない。混合方法としては、ニーダー、バンバリーミキサー、多軸スクリュウ押出機等を用いた熔融混練法等が挙げられる。この場合、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)と酸変性オレフィン重合体とを混合する工程が、それらの混合物を熔融混練する工程を兼ねてもよい。

乳化剤の添加方法は、限定されない。例えば、酸変性オレフィン重合体の添加方法と同

10

20

30

40

50

様の方法が挙げられる。また、前記（g 1）または（g 2）の方法において、水性媒体に乳化剤を添加する方法、前記（g 2）の方法において、炭化水素溶媒に乳化剤を溶解する方法等が挙げられる。

#### 【0081】

オレフィン樹脂水性分散体（G）を構成するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の体積平均粒子径は、成形品の物性が優れる点から、0.20～0.60  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.30～0.50  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

つまりグラフト共重合体（I）が、体積平均粒子径が0.20～0.60  $\mu\text{m}$ であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の存在下にビニル系単量体成分（m 1）を重合することによって得られるものであり、熱可塑性樹脂組成物が、前記グラフト共重合体（I）に由来して、体積平均粒子径が0.20～0.60  $\mu\text{m}$ であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）を含むものであることが好ましい。

10

体積平均粒子径が0.20  $\mu\text{m}$ 以上であれば、成形品の耐衝撃性がより優れる。体積平均粒子径が0.60  $\mu\text{m}$ 以下であれば、成形品の耐衝撃性、発色性、耐擦り傷性、耐熱老化性がより優れる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の体積平均粒子径が0.3～0.5  $\mu\text{m}$ であれば、成形品の耐衝撃性、発色性、耐擦り傷性、耐熱老化性がさらに優れる。

なお、オレフィン樹脂水性分散体（G）を構成するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の体積平均粒子径が、そのまま熱可塑性樹脂組成物中のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の体積平均粒子径を示すことを、電子顕微鏡の画像解析によって確認している。

20

#### 【0082】

オレフィン樹脂水性分散体（G）に分散しているエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の体積平均粒子径を制御する方法としては、乳化剤の種類または使用量、酸変性オレフィン重合体の種類または含有量、混練時に加えるせん断力、温度条件等を調整する方法が挙げられる。

乳化剤の使用量は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）100質量％に対して1.0～10.0質量％が好ましい。酸変性オレフィン重合体の使用量は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）に対して5.0～30.0質量％が好ましい。混練時の温度条件としては、100～300℃が好ましい。

30

#### 【0083】

<架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）>

架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）またはオレフィン樹脂水性分散体（G）中に分散しているエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体（F）を架橋処理することにより得られたものである。架橋処理によって、成形品の耐擦り傷性、耐衝撃性、発色性のバランスがさらに優れる。

#### 【0084】

架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）のゲル含有率は、成形品の耐擦り傷性、耐衝撃性、発色性とのバランスの点から、35～85質量％が好ましく、45～80質量％がより好ましく、60～75質量％が特に好ましい。

40

本発明におけるゲル含有率とは、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）をトルエンで膨潤させた場合の、膨潤前の架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）に対する、乾燥させたトルエン不溶解分の割合である。詳しくは、実施例に記載の方法により求められる。

#### 【0085】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）またはオレフィン樹脂水性分散体（G）の架橋処理は、公知の方法によって行うことができる。架橋処理の方法としては、（a）有機過酸化物と、必要に応じて多官能性化合物とを添加して架橋処理を行う方法、（b）電離性放射線によって架橋処理を行う方法等が挙げられ、成形品の耐衝撃性、発色性の点から、（a）の方法が好ましい。

50

## 【0086】

(a)の方法としては、具体的には、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)またはオレフィン樹脂水性分散体(G)に、有機過酸化物と、必要に応じて多官能性化合物とを添加し、加熱する方法等が挙げられる。

例えば、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)に、有機過酸化物と、必要に応じて多官能性化合物とを添加し、溶融混練し、粉碎すると、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)の粉体を得られる。必要に応じ、粉碎により得られた粉碎物に対し、分級等の処理を行ってもよい。オレフィン樹脂水性分散体(G)に、有機過酸化物と、必要に応じて多官能性化合物とを添加して架橋処理すると、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)の水性分散体を得られる。

10

有機過酸化物および多官能性化合物の添加量、加熱温度、加熱時間等を調整することによって、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)のゲル含有率を調整できる。

加熱温度は、有機過酸化物の種類によって異なる。加熱温度は、有機過酸化物の10時間半減期温度の $-5^{\circ}\text{C}$ ~ $+30^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

加熱時間は、3~15時間が好ましい。

## 【0087】

有機過酸化物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)に架橋構造を形成させるためのものである。有機過酸化物としては、例えば、ペルオキシエステル化合物、ペルオキシケタール化合物、ジアルキルペルオキシド化合物等が挙げられる。有機過酸化物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

## 【0088】

有機過酸化物としては、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(G)のゲル含有率を調整しやすい点から、ジアルキルペルオキシド化合物が特に好ましい。

ジアルキルペルオキシド化合物の具体例としては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3等が挙げられる。

## 【0089】

有機過酸化物の添加量は、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)のゲル含有率を35~85質量%の範囲に調整しやすい点から、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)100質量部に対して0.1~5質量部が好ましい。

30

## 【0090】

多官能性化合物は、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)のゲル含有率を調整するために、必要に応じて有機過酸化物と併用されるものである。

多官能性化合物としては、ジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられ、ゲル含有率を調整しやすい点から、ジビニルベンゼンが好ましい。多官能性化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

## 【0091】

多官能性化合物の添加量は、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)のゲル含有率を35~85質量%に調整しやすい点から、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)100質量部に対して1~5質量部が好ましい。

## 【0092】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)を架橋処理して架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)を得る場合、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)に酸変性オレフィン重合体が添加されてもよい。

酸変性オレフィン重合体は、オレフィン樹脂水性分散体(G)の説明で挙げたものと同

50

様である。酸変性オレフィン重合体の添加量は、オレフィン樹脂水性分散体（G）中の酸変性オレフィン重合体の含有量と同様に、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）100質量部に対して、1～40質量部が好ましい。

酸変性オレフィン重合体の添加方法は、限定されない。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）と酸変性オレフィン重合体とを混合した後に架橋処理をしてもよいし、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）と酸変性オレフィン重合体とをそれぞれ架橋処理した後に混合してもよい。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）と酸変性オレフィン重合体との混合方法は、限定されない。混合方法としては、ニーダー、バンバリーミキサー、多軸スクリュウ押出機等を用いた溶融混練法等が挙げられる。

10

#### 【0093】

架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）の体積平均粒子径、または水性分散体中の架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）の体積平均粒子径は、成形品の物性が優れる点から、0.2～0.6  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.3～0.5  $\mu\text{m}$ がより好ましい。体積平均粒子径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上であれば、成形品の耐衝撃性がより優れる。体積平均粒子径が0.6  $\mu\text{m}$ 以下であれば、成形品の耐衝撃性、発色性、耐擦り傷性、耐熱老化性がより優れる。架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン（H）の体積平均粒子径が0.3  $\mu\text{m}$ ～0.5  $\mu\text{m}$ であれば、成形品の耐衝撃性、発色性、耐擦り傷性、耐熱老化性がさらに優れる。

#### 【0094】

なお、オレフィン樹脂水性分散体（G）を有機過酸化物によって架橋処理した架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）の水性分散体中の架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）の体積平均粒子径は、オレフィン樹脂水性分散体（G）中のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の体積平均粒子径に対して変化はない。つまりオレフィン樹脂水性分散体（G）中のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の粒子の表面や内部にてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の架橋反応が進行し、粒子径の拡大を伴わない。

20

また、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）の水性分散体中の体積平均粒子径が、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H）の体積平均粒子径を示すことを、電子顕微鏡の画像解析によって確認している。

#### 【0095】

<ビニル系単量体成分（m4）>

ビニル系単量体成分（m4）は、単量体として少なくとも芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、および他のビニル系単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。

30

ビニル系単量体成分（m4）は、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むことが好ましい。

#### 【0096】

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-メチルスチレン、ビニルキシレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられ、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の発色性、耐衝撃性の点から、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。芳香族ビニル化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

#### 【0097】

シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。シアン化ビニル化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0098】

他のビニル系単量体としては、アクリル酸エステル（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、アクリル酸ブチル等）、メタクリル酸エステル（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等）、マレ

50

イミド系化合物（N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等）等が挙げられる。他のビニル系単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0099】

ビニル系単量体成分（m4）において、芳香族ビニル化合物の含有率は、ビニル系単量体成分（m4）の総質量（100質量%）に対して60～85質量%が好ましく、62～80質量%がより好ましい。芳香族ビニル化合物の含有率が前記範囲内であれば、成形品の発色性、耐衝撃性、耐擦り傷性がさらに優れる。

#### 【0100】

シアン化ビニル化合物の含有率は、ビニル系単量体成分（m4）の総質量（100質量%）に対して15～40質量%が好ましく、20～38質量%がより好ましい。シアン化ビニル化合物の含有率が前記範囲内であれば、成形品の発色性、耐衝撃性がさらに優れる。

#### 【0101】

＜グラフト共重合体（I）＞

グラフト共重合体（I）は、オレフィン系共重合体の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）を重合して得られたものであり、例えば、下記の（α）、（β）、（γ）、（δ）が挙げられる。

（α）エチレン・α-オレフィン共重合体（F）の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）を重合して得られたもの。

（β）オレフィン樹脂水性分散体（G）の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）を重合して得られたもの。

（γ）エチレン・α-オレフィン共重合体（F）に架橋処理して得られた架橋エチレン・α-オレフィン共重合体（H）の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）を重合して得られたもの。

（δ）オレフィン樹脂水性分散体（G）に架橋処理して得られた架橋エチレン・α-オレフィン共重合体（H）の水性分散体の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）を重合して得られたもの。

グラフト共重合体（I）は、オレフィン系共重合体（エチレン・α-オレフィン共重合体（F）、架橋エチレン・α-オレフィン共重合体（H）等）に、ビニル系単量体成分（m4）の重合体からなるグラフト鎖が結合したものであり、典型的には、粒状のオレフィン系共重合体からなるコア部と、ビニル系単量体成分（m4）の重合体からなる外層部とから構成される。

#### 【0102】

グラフト共重合体（I）は、オレフィン系共重合体50～80質量%の存在下に、ビニル系単量体成分（m4）20～50質量%（ただし、オレフィン系共重合体とビニル系単量体成分（m4）との合計は100質量%である。）を重合して得られたものが好ましい。

すなわち、グラフト共重合体（I）は、オレフィン系共重合体50～80質量%と、ビニル系単量体成分（m4）の重合体20～50質量%（ただし、オレフィン系共重合体とビニル系単量体成分（m4）の重合体との合計は100質量%である。）とからなるものであることが好ましい。

オレフィン系共重合体の含有割合が50～80質量%であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性や、成形品の耐衝撃性、発色性の物性バランスがさらに向上する。

#### 【0103】

グラフト共重合体（I）のグラフト率は、熱可塑性樹脂組成物の流動性および成形品の耐衝撃性、発色性のバランスの点から、20～100質量%が好ましい。

グラフト共重合体（I）のグラフト率は、後述の実施例に記載の方法により測定される値である。

#### 【0104】

ビニル系単量体成分 (m 4) の重合方法としては、公知の重合方法 (乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等) が挙げられる。

#### 【0105】

乳化重合法によるグラフト共重合体 (I) の製造方法としては、例えば、ビニル系単量体成分 (m 4) に有機過酸化物を混合したものを、オレフィン系共重合体の水性分散体 (例えばオレフィン樹脂水性分散体 (G) または架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H) の水性分散体) に対して連続的に添加する方法が挙げられる。

有機過酸化物は、有機過酸化物と遷移金属と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤として用いるのが好ましい。

重合の際に、連鎖移動剤、乳化剤等を状況に応じて用いてもよい。

10

#### 【0106】

レドックス系開始剤としては、重合反応条件を高温下にする必要がなく、オレフィン共重合体の劣化等を避け、成形品の耐衝撃性の低下を回避できる点から、有機過酸化物と硫酸第一鉄-キレート剤-還元剤を組み合わせるのが好ましい。

有機過酸化物としては、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシド等が挙げられる。

レドックス系開始剤としては、クメンヒドロペルオキシドと、硫酸第一鉄と、ピロリン酸ナトリウムと、デキストロースとからなるものがより好ましい。

#### 【0107】

連鎖移動剤としては、メルカプタン類 (オクチルメルカプタン、 $n$ -または $t$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ヘキサデシルメルカプタン、 $n$ -または $t$ -テトラデシルメルカプタン等)、アリル化合物 (アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、これらのナトリウム塩等)、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が挙げられ、分子量を調整することが容易な点から、メルカプタン類が好ましい。連鎖移動剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

連鎖移動剤の添加方法は、一括、分割、連続のいずれでもよい。

連鎖移動剤の添加量は、ビニル単量体成分 (m 4) 100質量部に対して2.0質量部以下が好ましい。

#### 【0108】

乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

30

アニオン性界面活性剤としては、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸スルホン酸塩、リン酸系塩、脂肪酸塩、アミノ酸誘導体塩等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、通常の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、アルキルフェニルエーテル型等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、アニオン部にカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を有し、カチオン部にアミン塩、第4級アンモニウム塩等を有するものが挙げられる。

乳化剤の添加量は、ビニル単量体成分 (m 4) 100質量部に対して10質量部以下が好ましい。

40

乳化重合の重合条件は、特に限定されず、たとえば、50~90℃で1~10時間の重合条件が挙げられる。

#### 【0109】

乳化重合法によって得られるグラフト共重合体 (I) は、水中に分散した状態である。

グラフト共重合体 (I) を含む水性分散体からグラフト共重合体 (I) を回収する方法としては、例えば、水性分散体に析出剤を添加し、加熱、攪拌した後、析出剤を分離し、析出したグラフト共重合体 (I) を水洗、脱水、乾燥する析出法が挙げられる。

析出剤としては、例えば、硫酸、酢酸、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の水溶液が挙げられる。析出剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても

50

よい。

グラフト共重合体（I）を含む水性分散体に、必要に応じて酸化防止剤を添加してもよい。

#### 【0110】

溶液重合法によるグラフト共重合体（I）の製造方法としては、例えば、オレフィン系共重合体（例えばエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）または架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H））を溶媒に溶解した溶液に、重合開始剤およびビニル系単量体成分（m4）を添加する方法が挙げられる。

溶媒としては、通常のラジカル重合で使用される不活性重合溶剤が用いられ、例えば、エチルベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、ジクロロメチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などが用いられる。

溶液重合における重合開始剤としては、一般的な開始剤が用いられ、例えば、ケトンパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物が用いられる。また、重合開始剤の添加方法としては、一括添加する方法または連続的に添加する方法が挙げられる。

溶液重合の重合条件は、特に限定されず、たとえば、50～90℃で1～10時間の重合条件が挙げられる。

#### 【0111】

＜他の熱可塑性樹脂＞

他の熱可塑性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）以外の（メタ）アクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアセタール、変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアリレート、液晶ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド（ナイロン）、フッ素樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0112】

＜各種添加剤＞

各種添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、安定剤、離型剤、帯電防止剤、加工助剤、着色剤（顔料、染料等）、炭素繊維、ガラス繊維、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカ等の充填剤、ドリップ防止剤、抗菌剤、防カビ剤、カップリング剤、パラフィンオイル等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0113】

＜各成分の含有量＞

グラフト共重合体（B）の含有量は、グラフト共重合体（B）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）とスチレン系樹脂（E）とグラフト共重合体（I）との合計100質量%に対し18～80質量%が好ましく、30～60質量%がより好ましい。グラフト共重合体（B）の含有量が前記範囲内であれば、成形品の耐傷付き性、耐衝撃性、耐熱性、耐擦り傷性の持続性のバランスがより優れる。

#### 【0114】

（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）の含有量は、グラフト共重合体（B）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）とスチレン系樹脂（E）とグラフト共重合体（I）との合計100質量%に対し20～82質量%が好ましく、40～70質量%がより好ましい。（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）の含有量が前記範囲内であれば、成形品の発色性、耐熱性、耐熱老化性のバランスがより優れる。

#### 【0115】

シリコンオイル（D）の含有量は、グラフト共重合体（B）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）とスチレン系樹脂（E）とグラフト共重合体（I）の合計100質量部に対し、0.1～5質量部が好ましく、0.3～3質量部がより好ましい。シリコンオ

10

20

30

40

50

イル（D）の含有量が前記範囲内であれば、成形品の耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱老化性がより優れる。

【0116】

スチレン系樹脂（E）の含有量は、グラフト共重合体（B）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）とスチレン系樹脂（E）とグラフト共重合体（I）の合計100質量%に対し0～40質量%が好ましく、1～40質量%がより好ましい。スチレン系樹脂（E）の含有量が前記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の耐衝撃性、発色性、耐候性、耐熱老化性のバランスに優れる。

前記スチレン系樹脂（E）の含有量が0質量%であることは、熱可塑性樹脂組成物がスチレン系樹脂（E）を含まないことを示す。

10

【0117】

グラフト共重合体（I）の含有量は、グラフト共重合体（B）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）とスチレン系樹脂（E）とグラフト共重合体（I）との合計100質量%に対し0～10質量%が好ましく、1.0～10質量%がより好ましい。グラフト共重合体（I）の含有量が前記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐熱老化性等の物性バランスに優れる上、耐擦り傷性の持続性にも優れる。

前記グラフト共重合体（I）の含有量が0質量%であることは、熱可塑性樹脂組成物がグラフト共重合体（I）を含まないことを示す。

【0118】

20

複合ゴム状重合体（A）と、グラフト共重合体（I）中のオレフィン系共重合体との合計（100質量%）に対し、オレフィン系共重合体（エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）、オレフィン樹脂水性分散体（G）中のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H））の割合は、1～15質量%が好ましく、4～12質量%がより好ましい。すなわち、前記オレフィン系共重合体と複合ゴム状重合体（A）との合計（100質量%）に対し、複合ゴム状重合体（A）の割合は、85～99質量%が好ましく、88～96質量%がより好ましい。オレフィン系共重合体の割合が1質量%以上（複合ゴム状重合体（A）の割合が99質量%以下）であれば、成形品の耐衝撃性や耐擦り傷性の持続性がより優れる。オレフィン系共重合体の割合が15質量%以下（複合ゴム状重合体（A）の割合が85質量%以上）であれば、成形品の発色性や耐擦り傷性、耐熱老化性、耐候性がより優れる。

30

【0119】

複合ゴム状重合体（A）と、グラフト共重合体（I）中のオレフィン系共重合体との合計の含有量（ゴム含有量）は、熱可塑性樹脂組成物100質量%に対し5～30質量%が好ましく、10～25質量%がより好ましい。ゴム含有量が前記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の耐衝撃性、耐傷付き性、発色性、耐熱性がさらに優れる。

【0120】

グラフト共重合体（B）とグラフト共重合体（I）との合計の含有量は、グラフト共重合体（B）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）とスチレン系樹脂（E）とグラフト共重合体（I）との合計100質量%に対し18～60質量%が好ましい。グラフト共重合体（B）およびグラフト共重合体（I）の合計の含有量が前記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の流動性、成形品の耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性等の物性バランスがさらに優れる。

40

【0121】

グラフト共重合体（B）の含有量は、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対し、18～80質量%が好ましく、30～60質量%がより好ましい。グラフト共重合体（B）の含有量が前記範囲内であれば、成形品の耐傷付き性、耐衝撃性、耐熱性、耐擦り傷性の持続性のバランスがより優れる。

【0122】

50

(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量は、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対し、20～82質量%が好ましく、40～70質量%がより好ましい。(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が前記範囲内であれば、成形品の発色性、耐熱性、耐熱老化性のバランスがより優れる。

**【0123】**

本発明の熱可塑性樹脂組成物の好ましい実施形態として、グラフト共重合体 (B) と、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) とを含み、

グラフト共重合体 (B) と (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計に対し、グラフト共重合体 (B) の含有量が18～80質量%、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が20～82質量%である熱可塑性樹脂組成物が挙げられる。

10

本実施形態においては、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が30～60質量%で、前記(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が40～70質量%であることが好ましい。

本実施形態において、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対するグラフト共重合体 (B) と(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計の含有量は、50～100質量%が好ましい。

**【0124】**

本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の好ましい実施形態として、グラフト共重合体 (B) と、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) と、シリコーンオイル (D) とを含み、

グラフト共重合体 (B) と (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計に対し、グラフト共重合体 (B) の含有量が18～80質量%、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が20～82質量%であり、

20

グラフト共重合体 (B) と (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) との合計100質量部に対し、シリコーンオイル (D) の含有量が0.1～5質量部である熱可塑性樹脂組成物が挙げられる。

本実施形態においては、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が30～60質量%で、前記(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が40～70質量%で、前記シリコーンオイル (D) の含有量が0.3～3質量部であることが好ましい。

本実施形態において、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対するグラフト共重合体 (B) と(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) とシリコーンオイル (D) との合計の含有量は、50～100質量%が好ましい。

30

**【0125】**

本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の好ましい実施形態として、グラフト共重合体 (B) と、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) と、シリコーンオイル (D) と、スチレン系樹脂 (E) とを含み、

グラフト共重合体 (B) と (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) とスチレン系樹脂 (E) との合計に対し、グラフト共重合体 (B) の含有量が18～60質量%、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が20～81質量%、スチレン系樹脂 (E) の含有量が1～40質量%であり、

グラフト共重合体 (B) と (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) とスチレン系樹脂 (E) との合計100質量部に対し、シリコーンオイル (D) の含有量が0.1～5質量部である熱可塑性樹脂組成物が挙げられる。

40

本実施形態においては、前記グラフト共重合体 (B) の含有量が30～60質量%で、前記(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) の含有量が20～69質量%で、前記スチレン系樹脂 (E) の含有量が1～30質量%で、前記シリコーンオイル (D) の含有量が0.3～3質量部であることが好ましい。

本実施形態において、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対するグラフト共重合体 (B) と(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) とシリコーンオイル (D) とスチレン系樹脂 (E) との合計の含有量は、70～100質量%が好ましい。

**【0126】**

50

本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の好ましい実施形態として、グラフト共重合体（Ｂ）と、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）と、グラフト共重合体（Ｉ）とを含み、

グラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計に対し、グラフト共重合体（Ｂ）の含有量が１８～６０質量％、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）の含有量が３０～８１質量％、グラフト共重合体（Ｉ）の含有量が１～１０質量％である熱可塑性樹脂組成物が挙げられる。

本実施形態においては、前記グラフト共重合体（Ｂ）の含有量が３０～６０質量％で、前記（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）の含有量が３０～６９質量％で、前記グラフト共重合体（Ｉ）の含有量が１～１０質量％であることが好ましい。

本実施形態において、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対するグラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計の含有量は、５０～１００質量％が好ましい。

#### 【０１２７】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の好ましい実施形態として、グラフト共重合体（Ｂ）と、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）と、シリコンオイル（Ｄ）と、グラフト共重合体（Ｉ）とを含み、

グラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計に対し、グラフト共重合体（Ｂ）の含有量が１８～６０質量％、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）の含有量が３０～８１質量％、グラフト共重合体（Ｉ）の含有量が１～１０質量％であり、

グラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計１００質量部に対し、シリコンオイル（Ｄ）の含有量が０．１～５質量部である熱可塑性樹脂組成物が挙げられる。

本実施形態においては、前記グラフト共重合体（Ｂ）の含有量が３０～６０質量％で、前記（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）の含有量が３０～６９質量％で、前記グラフト共重合体（Ｉ）の含有量が１～１０質量％で、前記シリコンオイル（Ｄ）の含有量が０．３～３質量部であることが好ましい。

本実施形態において、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対するグラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とシリコンオイル（Ｄ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計の含有量は、５０～１００質量％が好ましい。

#### 【０１２８】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の好ましい実施形態として、グラフト共重合体（Ｂ）と、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）と、シリコンオイル（Ｄ）と、スチレン系樹脂（Ｅ）と、グラフト共重合体（Ｉ）とを含み、

グラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とスチレン系樹脂（Ｅ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計に対し、グラフト共重合体（Ｂ）の含有量が１８～６０質量％、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）の含有量が２０～８０質量％、スチレン系樹脂（Ｅ）の含有量が１～４０質量％、グラフト共重合体（Ｉ）の含有量が１～１０質量％であり、

グラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とスチレン系樹脂（Ｅ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計１００質量部に対し、シリコンオイル（Ｄ）の含有量が０．１～５質量部である熱可塑性樹脂組成物が挙げられる。

本実施形態においては、前記グラフト共重合体（Ｂ）の含有量が３０～６０質量％で、前記（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）の含有量が４０～６８質量％で、前記スチレン系樹脂（Ｅ）の含有量が１～４０質量％で、前記グラフト共重合体（Ｉ）の含有量が１～１０質量％で、前記シリコンオイル（Ｄ）の含有量が０．３～３質量部であることが好ましい。

本実施形態において、熱可塑性樹脂組成物の総質量に対するグラフト共重合体（Ｂ）と（メタ）アクリル酸エステル樹脂（Ｃ）とシリコンオイル（Ｄ）とスチレン系樹脂（Ｅ）とグラフト共重合体（Ｉ）との合計の含有量は、９０～１００質量％が好ましい。

## 【0129】

## ＜熱可塑性樹脂組成物の製造方法＞

熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体（B）と、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）と、必要に応じて他の成分（シリコンオイル（D）、スチレン系樹脂（E）、グラフト共重合体（I）、他の熱可塑性樹脂、各種添加剤）を混合することにより得られる。

## 【0130】

## ＜作用効果＞

以上説明した本発明の熱可塑性樹脂組成物にあっては、ポリオルガノシロキサン（A a）、および（メタ）アクリル酸エステルに由来する単位と、架橋剤に由来する単位およびグラフト交叉剤に由来する単位のいずれか一方または両方を有するポリ（メタ）アクリル酸エステル（A b）からなる複合ゴム状重合体（A）の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むビニル系単量体成分（m 1）を重合して得られたグラフト共重合体（B）と、（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド系化合物および芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体成分（m 2）を重合して得られた（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）と、を含み、複合ゴム状重合体（A）（100質量%）中のポリオルガノシロキサン（A a）の含有率が1～20質量%であり、複合ゴム状重合体（A）の体積平均粒子径が0.05 μm～0.15 μmであり、ビニル系単量体成分（m 2）（100質量%）中の前記マレイミド系化合物の含有率が1～30質量%で、前記芳香族ビニル化合物の含有率が5.5～15質量%であるため、流動性が良好であり、また、耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、または耐熱老化性に優れる成形品を得ることができる。前記成形品として、耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、および耐熱老化性の全てに優れるものを得ることもできる。

## 【0131】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品（M a 1）のシャルピー衝撃強度が、5 kJ/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、5～20 kJ/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。シャルピー衝撃強度が前記下限値以上であれば、耐衝撃性が十分に優れ、前記上限値以下であれば、他の特性のバランスが良好である。

「成形品（M a 1）」は、熱可塑性樹脂組成物を2軸押出機で熔融混練し、射出成型機にてシリンダー温度200～270℃、金型温度60℃の条件で縦80mm、横10mm、厚さ4mmの成形品としたものである。

「シャルピー衝撃強度」は、前記成形品（M a 1）について、ISO 179-1:2000にしたがい、ノッチ付、23℃の条件でシャルピー衝撃試験を行って測定される値である。

## 【0132】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品（M a 1）の荷重たわみ温度が、80℃以上であることが好ましく、80～115℃であることがより好ましい。荷重たわみ温度が前記下限値以上であれば、耐熱性が十分に優れ、前記上限値以下であれば、他の特性のバランスが良好である。

「荷重たわみ温度」は、前記成形品（M a 1）について、ISO 75-1:2004に準拠し、1.83 MPa、4mm、フラットワイズ法で測定される値である。

## 【0133】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品（M a 2）の明度L\*が、7.0以下であることが好ましく、3.0～7.0がより好ましい。明度L\*が前記上限値以下であれば、発色性が十分に優れ、前記下限値以上であれば、他の特性のバランスが良好である。

「成形品（M a 2）」は、熱可塑性樹脂組成物を、樹脂成分（グラフト共重合体（B）、（メタ）アクリル酸エステル樹脂（C）、スチレン系樹脂（E）、グラフト共重合体（I）、他の熱可塑性樹脂）の合計量100部に対して0.8部のカーボンブラックを含む状態で2軸押出機で熔融混練し、射出成型機にてシリンダー温度200～270℃、金型

温度 60℃ の条件で縦 100 mm、横 100 mm、厚さ 3 mm の成形品としたものである。

「明度  $L^*$ 」は、前記成形品 (Ma2) について、SCE 方式にて測定される値である。SCE 方式による明度 ( $L^*$ ) の詳しい測定方法は、後述する実施例に示す。

#### 【0134】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (Ma2) の耐候性試験前後の変色の度合い ( $\Delta E$ ) が 3.0 以下であることが好ましく、1.0 ~ 3.0 であることがより好ましい。前記  $\Delta E$  が前記上限値以下であれば、耐候性が十分に優れ、前記下限値以上であれば、他の特性のバランスが良好である。

「耐候性試験」は、成形品 (Ma2) を、サンシャインウェザーメーターを用い、ブラックパネル温度 63℃、サイクル条件 60 分 (降雨 12 分) の条件で 1000 時間処理する試験である。

「変色の度合い ( $\Delta E$ )」は、分光測色計を用いて、SCE 方式にて測定される値である。

#### 【0135】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (Ma2) の耐熱老化性試験前後の変色の度合い ( $\Delta E$ ) が 3.4 以下であることが好ましく、0.5 ~ 3.4 であることがより好ましい。前記  $\Delta E$  が前記上限値以下であれば、耐熱老化性が十分に優れ、前記下限値以上であれば、他の特性のバランスが良好である。

「耐熱老化性試験」は、成形品 (Ma2) を、恒温器を用い、温度 90℃、湿度 30% の条件で 500 時間処理する試験である。変色の度合い ( $\Delta E$ ) は前記のとおりである。

#### 【0136】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (Ma2) の鉛筆硬度試験前後の明度の差  $L^*$  ( $m_b - m_a$ ) の絶対値が 3.0 未満であることが好ましく、1.0 以上 3.0 未満であることがより好ましい。 $L^*$  ( $m_b - m_a$ ) の絶対値が前記上限値以下であれば、耐引っ掻き傷性が十分に優れ、前記下限値以上であれば、他の特性のバランスが良好である。

「 $L^*$  ( $m_b - m_a$ )」は、下記式 (3) から算出される値である。

$$\Delta L^* (m_b - m_a) = L^* (m_b) - L^* (m_a) \quad \cdots (3)$$

「 $L^*$  ( $m_a$ )」は、成形品 (Ma2) の明度  $L^*$  である。「 $L^*$  ( $m_b$ )」は、成形品 (Mb) の明度  $L^*$  である。明度  $L^*$  は前記のとおりである。

「成形品 (Mb)」は、鉛筆硬度試験機を用い、7.35 N (750 g) の荷重で、3 H の硬度の鉛筆を成形品 (Ma2) の表面に押しつけ、その状態で成形品 (Ma2) を 5 cm ほど移動させることによって、成形品 (Ma2) の表面を鉛筆で引っ掻き、傷を付けたものである。

#### 【0137】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (Ma2) の耐擦り傷性試験前後の明度の差  $L^*$  ( $m_c - m_a$ ) の絶対値が 3.0 未満であることが好ましく、0.1 以上 3.0 未満であることがより好ましい。 $L^*$  ( $m_c - m_a$ ) の絶対値が前記上限値以下であれば、耐引っ掻き傷性が十分に優れ、前記下限値以上であれば、他の特性のバランスが良好である。

「 $L^*$  ( $m_c - m_a$ )」は、下記式 (4) から算出される値である。

$$\Delta L^* (m_c - m_a) = L^* (m_c) - L^* (m_a) \quad \cdots (4)$$

「 $L^*$  ( $m_c$ )」は、成形品 (Mc) の明度  $L^*$  である。 $L^*$  ( $m_a$ ) および明度の測定方法は前記のとおりである。

「成形品 (Mc)」は、先端部が半球形に形成された棒状の治具を用意し、その先端部に、ティッシュペーパーを 16 枚重ねた積層シートを被せ、前記積層シートが被せられた先端部を、 $L^*$  ( $m_a$ ) を測定した成形品 (Ma2) の表面に対し、前記棒状の治具が直角になるように接触させ、この先端部を前記成形品 (Ma2) の表面において水平方向に摺動させ、100 回往復させることにより前記成形品 (Ma2) に傷を付けたものである。

。傷を付ける際、加える荷重は9.8 N (1 kg) とする。

#### 【0138】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成し、熱処理した成形品 (Mk 1) の耐擦り傷性試験前後の明度の差  $L^* (me - md)$  の絶対値が3.0未満であることが好ましく、0.5以上3.0未満であることがより好ましい。 $L^* (me - md)$  の絶対値が前記上限値以下であれば、耐引っ掻き傷性が十分に優れ、前記下限値以上であれば、他の特性のバランスが良好である。

「成形品 (Mk 1)」は、成形品 (Ma 2) を、恒温器を用い、温度90℃、湿度30%の条件で500時間処理したものである。

「 $L^* (me - md)$ 」は、下記式 (5) から算出される値である。

$$\Delta L^* (me - md) = L^* (me) - L^* (md) \cdots (5)$$

「 $L^* (md)$ 」は、成形品 (Mk 2) の明度  $L^*$  である。「 $L^* (me)$ 」は、成形品 (Me) の明度  $L^*$  である。明度の測定方法は前記のとおりである。

「成形品 (Mk 2)」は、成形品 (Mk 1) を、中性の界面活性剤を用いて洗浄したものである。

「成形品 (Me)」は、先端部が半球形に形成された棒状の治具を用意し、その先端部に、ティッシュペーパーを16枚重ねた積層シートを被せ、前記積層シートが被せられた先端部を、 $L^* (md)$  を測定した成形品 (Mk 2) の表面に対し、前記棒状の治具が直角になるように接触させ、この先端部を前記成形品 (Mk 2) の表面にて水平方向に摺動させ、100回往復させることにより前記成形品 (Mk 2) に傷を付けたものである。傷を付ける際、加える荷重は9.8 N (1 kg) とする。

#### 【0139】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成した成形品 (Ma 2) の耐擦り傷性試験前後の明度の差  $\Delta L^* (mc - ma)$  と、本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成し、熱処理した成形品 (Mk 1) の耐擦り傷性試験前後の明度の差  $\Delta L^* (me - md)$  との差  $\Delta (\Delta L^*)$  が0.0～2.0であることが好ましく、0.0～1.7であることがより好ましい。 $\Delta (\Delta L^*)$  が前記上限値以下であれば、耐擦り傷性の持続性が十分に優れる。

$\Delta (\Delta L^*)$  は、下記式 (6) から算出される値である。

$$\Delta (\Delta L^*) = \Delta L^* (me - md) - \Delta L^* (mc - ma) \cdots (6)$$

$\Delta L^* (mc - ma)$ 、 $\Delta L^* (me - md)$  はそれぞれ前記のとおりである。

#### 【0140】

「成形品」

本発明の成形品は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を公知の成形方法によって成形加工して得られる。

成形方法としては、例えば、射出成形法、プレス成形法、押出成形法、真空成形法、ブロー成形法等が挙げられる。

成形品の用途としては、車輦内外装部品、事務機器、家電、建材等が挙げられる。

#### 【0141】

以上説明した本発明の成形品にあつては、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いているため、耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、または耐熱老化性に優れる。

#### 【実施例】

#### 【0142】

以下、具体的に実施例を示す。ただし、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

以下に記載の「%」は「質量%」、「部」は「質量部」を意味する。

以下の実施例および比較例における各種測定および評価方法は、以下の通りである。

#### 【0143】

<平均粒子径の測定方法>

マイクロトラック (日機装社製「ナノトラック150」) を用い、測定溶媒として純水

10

20

30

40

50

を用いて体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) を測定した。

#### 【0144】

＜(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) およびスチレン系樹脂 (E) の質量平均分子量の測定方法＞

GPC (GPC: 東ソー社製「HLC8220」、カラム: 東ソー社製「TSK GEL SuperHZM-H」) を用い、テトラヒドロフラン (THF:  $40^{\circ}\text{C}$ ) の溶媒として、ポリスチレン換算での質量平均分子量 ( $M_w$ ) を測定した。

#### 【0145】

＜エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) の質量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) の測定方法＞

GPC (GPC: Waters 社製「GPC/V2000」、カラム: 昭和電工社製「Shodex AT-G+AT-806MS」) を用い、 $o$ -ジクロロベンゼン ( $145^{\circ}\text{C}$ ) を溶媒として、ポリスチレン換算での質量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) を測定し、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を算出した。

#### 【0146】

＜架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H) のゲル含有率の測定方法＞

架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H) の水性または溶媒分散体を希硫酸にて凝固させ、水洗、乾燥して得られる凝固粉試料 [h1]  $0.5\text{g}$  を、 $200\text{mL}$ 、 $110^{\circ}\text{C}$  のトルエン中に5時間浸漬し、次いで、 $200\text{メッシュ}$  金網にて濾過し、残渣を乾燥し、その乾燥物 [h2] の質量を測定し、下記式 (1) から、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H) のゲル含有率を求めた。

ゲル含有率 (%) = 乾燥物質量 [h2] (g) / 凝固粉試料質量 [h1] (g)  $\times 100 \dots (1)$

#### 【0147】

＜グラフト共重合体 (I) のグラフト率の測定方法＞

グラフト共重合体 (I)  $1\text{g}$  を  $80\text{mL}$  のアセトンに添加し、 $65 \sim 70^{\circ}\text{C}$  にて3時間加熱還流し、得られた懸濁アセトン溶液を遠心分離機 (日立工機社製「CR21E」) にて  $14,000\text{rpm}$ 、30分間遠心分離して、沈殿成分 (アセトン不溶成分) とアセトン溶液 (アセトン可溶成分) を分取した。そして、沈殿成分 (アセトン不溶成分) を乾燥させてその質量 ( $Y(\text{g})$ ) を測定し、下記式 (2) からグラフト率を算出した。なお、式 (2) における  $Y$  は、グラフト共重合体 (I) のアセトン不溶成分の質量 (g)、 $X$  は、 $Y$  を求める際に用いたグラフト共重合体 (I) の全質量 (g) で、ゴム分率は、グラフト共重合体 (I) のオレフィン系共重合体の固形分の含有割合である。

グラフト率 (%) =  $\{ (Y - X \times \text{ゴム分率}) / X \times \text{ゴム分率} \} \times 100 \dots (2)$

#### 【0148】

＜熔融混練1＞

実施例および比較例それぞれの配合処方に従ってグラフト共重合体 (B)、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) などを混合した混合物を、 $30\text{mm}\phi$  の真空ベント付き2軸押出機 (池貝社製「PCM30」) で、シリンダー温度  $200 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 、 $93.325\text{kPa}$  真空にて熔融混練を行い、熱可塑性樹脂組成物 (1) を得た。さらに熔融混練後に、ペレタイザー (創研社製「SH型ペレタイザー」) を用いてペレット化を行った。

#### 【0149】

＜熔融混練2＞

実施例および比較例それぞれの配合処方に従ってグラフト共重合体 (B)、(メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C) などを混合した混合物と、前記混合物のうち樹脂成分の合計量  $100$  部に対して  $0.8$  部のカーボンブラック (三菱化学社製「#966」) とを混合し、 $30\text{mm}\phi$  の真空ベント付き2軸押出機 (池貝社製「PCM30」) で、シリンダー温度  $200 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 、 $93.325\text{kPa}$  真空にて熔融混練を行い、熱可塑性樹脂組成物 (2) を得た。さらに熔融混練後に、ペレタイザー (創研社製「SH型ペレタイザー」) を用いてペレット化を行った。

## 【0150】

＜メルトボリュームレート（MVR）の測定＞

熱可塑性樹脂組成物（1）について、ISO 1133：1997にしたがい、230℃におけるMVRを、98N（10kg）の荷重で測定した。なお、MVRは熱可塑性樹脂組成物の流動性の目安となる。

## 【0151】

＜射出成形1＞

溶融混練して得られた熱可塑性樹脂組成物（1）のペレットを射出成型機（東芝機械社製「IS55FP-1.5A」）によりシリンダー温度200～270℃、金型温度60℃の条件で、縦80mm、横10mm、厚さ4mmの成形品を成形し、シャルピー衝撃試験用成形品、荷重たわみ温度測定用成形品（成形品（Ma1））として用いた。

10

## 【0152】

＜射出成形2＞

溶融混練して得られた熱可塑性樹脂組成物（2）のペレットを射出成型機（東芝機械社製「IS55FP-1.5A」）によりシリンダー温度200～270℃、金型温度60℃の条件で、縦100mm、横100mm、厚さ3mmの成形品を成形し、発色性評価用成形品、耐候性用成形品、耐熱老化性用成形品、耐傷付き性評価用成形品（成形品（Ma2））として用いた。

## 【0153】

＜耐衝撃性の評価：シャルピー衝撃試験＞

20

成形品（Ma1）について、ISO 179-1：2000にしたがい、23℃の条件でシャルピー衝撃試験（ノッチ付）を行い、シャルピー衝撃強度を測定した。

## 【0154】

＜耐熱性の評価＞

成形品（Ma1）について、ISO 75-1：2004に準拠し、1.83MPa、4mm、フラットワイズ法で荷重たわみ温度（℃）を測定した。

## 【0155】

＜発色性の評価＞

成形品（Ma2）について、分光測色計（コニカミノルタオプティクス社製「CM-3500d」）を用いて明度L\*を、SCIE方式にて測定した。こうして測定されたL\*を「L\*（ma）」とする。L\*が低いほど黒色となり、発色性が良好と判定した。

30

## 【0156】

本明細書において、「明度（L\*）」とは、JIS Z 8729：2004において採用されているL\*a\*b\*表色系における色彩値のうちの明度の値（L\*）を意味する。

「SCIE方式」とは、JIS Z 8722：2009に準拠した分光測色計を用い、光トラップによって正反射光を除去して色を測る方法を意味する。

## 【0157】

＜耐候性の評価＞

成形品（Ma2）を、サンシャインウェザーメーター（スガ試験機（株）製）を用い、ブラックパネル温度63℃、サイクル条件60分（降雨12分）の条件で1000時間処理した。そして、その処理前後の変色の度合い（ΔE）を分光測色計を用いて、SCIE方式にて測定して評価した。ΔEが小さいほど耐候性が良好である。

40

## 【0158】

＜耐熱老化性の評価＞

成形品（Ma2）を、恒温器（エスベック（株）製）を用い、温度90℃、湿度30%の条件で500時間処理した。そして、その処理前後の変色の度合い（ΔE）を分光測色計を用いて、SCIE方式にて測定して評価した。ΔEが小さいほど耐熱老化性が良好である。

## 【0159】

50

＜耐引っ掻き傷性の評価＞

鉛筆硬度試験機を用い、7.35 N (750 g) の荷重で、3 H の硬度の鉛筆を成形品 (Ma 2) の表面に押しつけ、その状態で成形品 (Ma 2) を 5 cm ほど移動させることによって、成形品 (Ma 2) の表面を鉛筆で引っ掻き、成形品 (Ma 2) に傷を付けた。

傷を付けた成形品 (Mb) の表面の明度  $L^*$  を、分光測色計を用いて、S C E 方式にて測定した。こうして測定された  $L^*$  を「 $L^* (mb)$ 」とする。

【0160】

(耐引っ掻き傷性の判定)

成形品 (Mb) の傷の目立ちやすさの判定指標  $\Delta L^* (mb - ma)$  を下記式 (3) から算出した。 $\Delta L^* (mb - ma)$  の絶対値が大きいほど傷が目立ちやすい。

$$\Delta L^* (mb - ma) = L^* (mb) - L^* (ma) \quad \cdots (3)$$

$\Delta L^* (mb - ma)$  の絶対値が 3.0 以下のとき、傷が目立たず、成形品の意匠性を損なわない。

$\Delta L^* (mb - ma)$  の絶対値が 3.0 超～7.0 以下のとき、傷は目立ちにくく、成形品の意匠性を損なわない。

$\Delta L^* (mb - ma)$  の絶対値が 7.0 超のとき、傷が目立ち、成形品の意匠性を損なう。

【0161】

＜耐擦り傷性の評価 1＞

図 1 に示すように、先端部 11 が半球形に形成された棒状の治具 10 を用意し、先端部 11 に、ティッシュペーパー (大王製紙社製「エリエール」) を 16 枚重ねた積層シート 12 を被せた。成形品 (Ma 2) 13 の表面に対して、棒状の治具 10 が直角になるように、積層シート 12 が被せられた先端部 11 を接触させ、先端部 11 を成形品 (Ma 2) 13 の表面において水平方向 (図中矢印方向) に摺動させ、100 回往復させた。その際、加える荷重は 9.8 N (1 kg) とした。100 回往復させた後、傷を付けた成形品 (Mc) の表面の明度  $L^*$  を、分光測色計を用いて、S C E 方式にて測定した。こうして測定された  $L^*$  を「 $L^* (mc)$ 」とする。

【0162】

(耐擦り傷性の判定)

成形品 (Mc) の傷の目立ちやすさの判定指標  $\Delta L^* (mc - ma)$  を下記式 (4) から算出した。 $\Delta L^* (mc - ma)$  の絶対値が大きいほど傷が目立ちやすい。

$$\Delta L^* (mc - ma) = L^* (mc) - L^* (ma) \quad \cdots (4)$$

$\Delta L^* (mc - ma)$  の絶対値が 3.0 未満のとき、傷が目立たず、成形品の意匠性を損なわない。

$\Delta L^* (mc - ma)$  の絶対値が 3.0 以上～7.0 以下のとき、傷は目立ちにくく、成形品の意匠性を損なわない。

$\Delta L^* (mc - ma)$  の絶対値が 7.0 超のとき、傷が目立ち、成形品の意匠性を損なう。

【0163】

＜耐擦り傷性の評価 2＞

成形品 (Ma 2) を、恒温器 (エスベック(株)製) を用い、温度 90℃、湿度 30% の条件で 500 時間処理した。500 時間処理後の成形品 (Mk 1) を中性の界面活性剤 (自動車用洗剤、S O F T 99 コーポレーション社製、「カーシャンプー」) を用いて洗浄した。洗浄後の成形品 (Mk 2) の表面の明度  $L^*$  を、分光測色計を用いて、S C E 方式にて測定した。こうして測定された  $L^*$  を「 $L^* (md)$ 」とする。

【0164】

図 1 に示すように、先端部 11 が半球形に形成された棒状の治具 10 を用意し、先端部 11 に、ティッシュペーパー (大王製紙社製「エリエール」) を 16 枚重ねた積層シート 12 を被せた。成形品 (この場合 Mk 2) 13 の表面に対して、棒状の治具 10 が直角になるように、積層シート 12 が被せられた先端部 11 を接触させ、先端部 11 を成形品 (

この場合Mk 2) 13の表面において水平方向(図中矢印方向)に摺動させ、100回往復させた。その際、加える荷重は9.8N(1kg)とした。100回往復させた後、傷を付けた成形品(Me)の表面の明度L\*を、分光測色計を用いて、SCE方式にて測定した。こうして測定されたL\*を「L\*(me)」とする。

#### 【0165】

(耐擦り傷性の判定2)

成形品(Me)の傷の目立ちやすさの判定指標 $\Delta L^*(me-md)$ を下記式(5)から算出した。 $\Delta L^*(me-md)$ の絶対値が大きいほど傷が目立ちやすい。

$$\Delta L^*(me-md) = L^*(me) - L^*(md) \cdots (5)$$

$\Delta L^*(me-md)$ の絶対値が3.0未満のとき、傷が目立たず、成形品の意匠性を損なわない。

10

$\Delta L^*(me-md)$ の絶対値が3.0以上~7.0以下のとき、傷は目立ちにくく、成形品の意匠性を損なわない。

$\Delta L^*(me-md)$ の絶対値が7.0超のとき、傷が目立ち、成形品の意匠性を損なう。

#### 【0166】

<耐擦り傷性の持続性の判定>

成形品の耐擦り傷性の持続性 $\Delta(\Delta L^*)$ を下記式(6)から算出した。 $\Delta(\Delta L^*)$ の絶対値が大きいほど、耐擦り傷性の持続性が低い。

$$\Delta(\Delta L^*) = \Delta L^*(me-md) - \Delta L^*(mc-ma) \cdots (6)$$

20

#### 【0167】

≪各成分≫

以下の例では、下記の複合ゴム状重合体(A)、グラフト共重合体(B)、(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)、シリコンオイル(D)、スチレン系樹脂(E)、グラフト共重合体(I)を用いた。

#### 【0168】

<グラフト共重合体(B)>

(ポリオルガノシロキサン(Aa1)の製造)

オクタメチルシクロテトラシロキサン96部、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン2部およびテトラエトキシシラン2部を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8部を溶解したイオン交換水300部を添加し、ホモミキサーにて10000回転/2分間攪拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサン水性分散体を得た。

30

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、ドデシルベンゼンスルホン酸2部とイオン交換水98部を注入し、2%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサン水性分散体を4時間にわたって滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。この反応液を室温で48時間放置した後、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、ポリオルガノシロキサン(Aa1)の水性分散体を得た。

40

ポリオルガノシロキサン(Aa1)水性分散体の一部を170℃で30分間乾燥して固形分濃度を求めたところ、17.3%であった。また、水性分散体に分散しているポリオルガノシロキサン(Aa1)の体積平均粒子径は0.034 $\mu$ mであった。

#### 【0169】

(ポリオルガノシロキサン(Aa2)の製造)

オクタメチルシクロテトラシロキサン96部、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルジメトキシメチルシラン2部およびテトラエトキシシラン2部を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部を溶解したイオン交換水300部を添加し、ホモミキサーにて10000回転で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサン水性分散体

50

を得た。

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、ドデシルベンゼンスルホン酸2部、イオン交換水98部を注入し、2%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサン水性分散体を4時間にわたって滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。この反応液を室温で48時間放置した後、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、ポリオルガノシロキサン(Aa2)の水性分散体を得た。

ポリオルガノシロキサン(Aa2)水性分散体の一部を170℃で30分間乾燥して固形分濃度を求めたところ、17.3%であった。また、水性分散体に分散しているポリオルガノシロキサン(Aa2)の体積平均粒子径は0.05μmであった。

10

#### 【0170】

(複合ゴム状重合体(A-1)の調製)

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、ポリオルガノシロキサン(Aa1)水性分散体68.3部、乳化剤(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム)0.94部を仕込み、イオン交換水203部を添加し、混合した。その後、アクリル酸n-ブチル61.8部、メタクリル酸アリル0.21部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.11部およびターシャリーブチルヒドロパーオキサイド0.13部からなる混合物を添加した(ポリオルガノシロキサン(Aa1)/アクリル酸n-ブチルの質量比率は16/84)。この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気の窒素置換を行い、60℃まで昇温した。反応器の内部の温度が60℃になった時点で、硫酸第一鉄0.0001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0003部およびロンガリット0.24部をイオン交換水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始させた。(メタ)アクリル酸エステル成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、(メタ)アクリル酸エステル成分の重合を完結させて、複合ゴム状重合体(A-1)の水性分散体を得た。水性分散体に分散している複合ゴム状重合体(A-1)の体積平均粒子径は0.041μmであった。複合ゴム状重合体(A-1)の体積平均粒子径を表1に示す。

20

#### 【0171】

(複合ゴム状重合体(A-2)の調製)

乳化剤量(部)を変更した以外は、複合ゴム状重合体(A-1)の調製と同様にして、複合ゴム状重合体(A-2)の水性分散体を得た。水性分散体に分散している複合ゴム状重合体(A-2)の体積平均粒子径を表1に示す。

30

#### 【0172】

(複合ゴム状重合体(A-3)の調製)

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、ポリオルガノシロキサン(Aa2)水性分散体68.3部、乳化剤(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム)0.85部を仕込み、イオン交換水203部を添加し、混合した。その後、アクリル酸n-ブチル61.8部、メタクリル酸アリル0.21部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.11部およびターシャリーブチルヒドロパーオキサイド0.13部からなる混合物を添加した(ポリオルガノシロキサン(Aa2)/アクリル酸n-ブチルの質量比率は16/84)。この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。反応器の内部の温度が60℃になった時点で、硫酸第一鉄0.0001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0003部およびロンガリット0.24部をイオン交換水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始させた。(メタ)アクリル酸エステル成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、(メタ)アクリル酸エステル成分の重合を完結させて、複合ゴム状重合体(A-3)の水性分散体を得た。水性分散体に分散している複合ゴム状重合体(A-3)の体積平均粒子径は0.071μmであった。複合ゴム状重合体(A-3)の体積平均粒子径を表1に示す。

40

#### 【0173】

50

(複合ゴム状重合体 (A-4) ~ (A-7) の調製)

乳化剤量 (部) を変更した以外は、複合ゴム状重合体 (A-3) の調製と同様にして、複合ゴム状重合体 (A-4) ~ (A-7) の水性分散体を得た。水性分散体に分散している複合ゴム状重合体 (A-4) ~ (A-7) の体積平均粒子径を表 1 に示す。

【0174】

(複合ゴム状重合体 (A-8) の調製)

アルケニルコハク酸ジカリウム 0.7 部、イオン交換水 175 部、アクリル酸 n-ブチル 100 部、メタクリル酸アリル 0.26 部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート 0.14 部、および n-ブチルヒドロペルオキシド 0.2 部の混合物を反応器に投入した。反応器に窒素気流を通じることによって、反応器内を窒素置換し、60℃まで昇温した。内温が 50℃となった時点で、硫酸第一鉄 0.00026 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.0008 部、ロンガリット 0.45 部、およびイオン交換水 10 部からなる水溶液を添加して重合を開始させ、内温を 75℃に上昇させた。さらにこの状態を 1 時間維持して、複合ゴム状重合体 (A-8) の水性分散体を得た。水性分散体に分散している複合ゴム状重合体 (A-8) の体積平均粒子径は 0.096 μm であった。複合ゴム状重合体 (A-8) の体積平均粒子径を表 2 に示す。

【0175】

(複合ゴム状重合体 (A-9) ~ (A-13) の調製)

ポリオルガノシロキサン (Aa2) とアクリル酸 n-ブチルの質量比率および乳化剤量 (部) を変更した以外は、複合ゴム状重合体 (A-3) の調製と同様にして、複合ゴム状重合体 (A-9) ~ (A-13) の水性分散体を得た。水性分散体に分散している複合ゴム状重合体 (A-9) ~ (A-13) の体積平均粒子径を表 2 に示す。

【0176】

【表 1】

| 複合ゴム状重合体 (A)               | A-1   | A-2   | A-3   | A-4   | A-5   | A-6   | A-7   |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ポリオルガノシロキサン (Aa1)<br>(質量%) | 16    | 16    |       |       |       |       |       |
| ポリオルガノシロキサン (Aa2)<br>(質量%) |       |       | 16    | 16    | 16    | 16    | 16    |
| アクリル酸 n-ブチル (質量%)          | 84    | 84    | 84    | 84    | 84    | 84    | 84    |
| 乳化剤 (部)                    | 0.94  | 0.90  | 0.85  | 0.75  | 0.72  | 0.63  | 0.57  |
| 体積平均粒子径 (μm)               | 0.041 | 0.052 | 0.071 | 0.096 | 0.120 | 0.140 | 0.160 |

【0177】

【表 2】

| 複合ゴム状重合体 (A)               | A-8   | A-9   | A-10  | A-11  | A-12  | A-13  |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ポリオルガノシロキサン (Aa2)<br>(質量%) | 0     | 2     | 4     | 17    | 19    | 25    |
| アクリル酸 n-ブチル<br>(質量%)       | 100   | 98    | 96    | 83    | 81    | 75    |
| 乳化剤 (部)                    | 0.7   | 0.76  | 0.76  | 0.76  | 0.76  | 0.76  |
| 体積平均粒子径 (μm)               | 0.096 | 0.096 | 0.096 | 0.096 | 0.096 | 0.096 |

10

20

30

40

50

## 【0178】

(グラフト共重合体 (B-1) の調製)

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、複合ゴム状重合体 (A-1) の水性分散体 (固形分として50部) を入れ、反応器内部の液温を60℃にした後、ロングリット0.4部をイオン交換水10部に溶解した水溶液を添加した。次いで、アクリロニトリル7.5部、スチレン22.5部およびターシャリーブチルヒドロパーオキシド0.18部の混合液を約1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後1時間保持した後、硫酸第一鉄0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0006部およびロングリット0.25部をイオン交換水10部に溶解させた水溶液を添加した。次いで、アクリロニトリル5部、スチレン15部およびターシャリーブチルヒドロパーオキシド0.1部の混合液を約40分間にわたって滴下し重合した。滴下終了後1時間保持した後、冷却して、複合ゴム状重合体 (A-1) にアクリロニトリル-スチレン共重合体をグラフトさせたグラフト共重合体 (B-1) の水性分散体を得た。

10

次いで、酢酸カルシウムを5%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。その酢酸カルシウム水溶液中にグラフト共重合体 (B-1) の水性分散体100部を徐々に滴下して凝固させた。得られた凝固物を分離し、洗浄した後、乾燥させて、グラフト共重合体 (B-1) の乾燥粉末を得た。複合ゴム状重合体 (A-1) とスチレンとアクリロニトリルとの使用比率を表3に示した。

## 【0179】

20

(グラフト共重合体 (B-2) ~ (B-7) の調製)

表3に示すように、複合ゴム状重合体 (A) の水性分散体の種類を変更した以外は、グラフト共重合体 (B-1) の調製と同様にして、グラフト共重合体 (B-2) ~ (B-7) を得た。

## 【0180】

(グラフト共重合体 (B-8) の調製)

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、複合ゴム状重合体 (A-8) の水性分散体 (固形分として50部) を入れ、反応器内部の液温を60℃にした後、ロングリット0.15部、アルケニルコハク酸ジカリウム0.65部、およびイオン交換水10部からなる水溶液を添加し、次いで、アクリロニトリル6.3部、スチレン18.7部、およびターシャリーブチルヒドロペルオキシド0.11部からなる混合液を1時間にわたって滴下し、グラフト重合させた。滴下終了から5分後に、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロングリット0.15部、およびイオン交換水5部からなる水溶液を添加し、ついで、アクリロニトリル6.2部、スチレン18.8部、ターシャリーブチルヒドロペルオキシド0.19部、およびn-オクチルメルカプタン0.014部からなる混合液を1時間にわたって滴下しグラフト重合させた。滴下終了後、内温を75℃に10分間保持した後、冷却し、内温が60℃となった時点で、酸化防止剤 (吉富製薬工業社製、アンテージW500) 0.2部およびアルケニルコハク酸ジカリウム0.2部をイオン交換水5部に溶解した水溶液を添加した。ついで、反応生成物の水性分散体を硫酸水溶液で凝固、水洗した後、乾燥してグラフト共重合体 (B-8) を得た。複合ゴム状重合体 (A-8) とスチレンとアクリロニトリルとの使用比率を表4に示した。

30

40

## 【0181】

(グラフト共重合体 (B-9) ~ (B-13) の調製)

表4に示すように、複合ゴム状重合体 (A) の水性分散体の種類を変更した以外は、グラフト共重合体 (B-1) の調製と同様にして、グラフト共重合体 (B-9) ~ (B-13) を得た。

## 【0182】

【表 3】

| グラフト共重合体(B)                       |              | B-1  | B-2  | B-3  | B-4  | B-5  | B-6  | B-7  |
|-----------------------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 複合ゴム状<br>重合体(A)<br>(固形分)(部)       | A-1          | 50   |      |      |      |      |      |      |
|                                   | A-2          |      | 50   |      |      |      |      |      |
|                                   | A-3          |      |      | 50   |      |      |      |      |
|                                   | A-4          |      |      |      | 50   |      |      |      |
|                                   | A-5          |      |      |      |      | 50   |      |      |
|                                   | A-6          |      |      |      |      |      | 50   |      |
|                                   | A-7          |      |      |      |      |      |      | 50   |
| ビニル系単量体<br>成分(m1)(部)<br>[各単量体の合計] | スチレン         | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 |
|                                   | アクリロ<br>ニトリル | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 |

10

【0183】

20

【表 4】

| グラフト共重合体(B)                       |              | B-8  | B-9  | B-10 | B-11 | B-12 | B-13 |
|-----------------------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| 複合ゴム状<br>重合体(A)<br>(固形分)(部)       | A-8          | 50   |      |      |      |      |      |
|                                   | A-9          |      | 50   |      |      |      |      |
|                                   | A-10         |      |      | 50   |      |      |      |
|                                   | A-11         |      |      |      | 50   |      |      |
|                                   | A-12         |      |      |      |      | 50   |      |
|                                   | A-13         |      |      |      |      |      | 50   |
| ビニル系単量体<br>成分(m1)(部)<br>[各単量体の合計] | スチレン         | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 |
|                                   | アクリロ<br>ニトリル | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 |

30

【0184】

40

<(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C)>

((メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-1)の調製)

攪拌機付きステンレス重合槽にイオン交換水150部、メタクリル酸メチル99部、アクリル酸メチル1部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.25部、カルシウムヒドロキシapatite0.47部、アルケニルコハク酸カリウム0.003部を仕込んだ。重合槽の内温を75℃にして3時間反応させ、90℃に昇温し1時間反応させた。内容物を抜き出し、遠心脱水機で洗浄し、乾燥させて粉状の(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-1)を得た。(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-1)の質量平均分子量(Mw)を表5に示す。

【0185】

50

( (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C-2) の調製)

攪拌機付きステンレス重合槽にイオン交換水150部、メタクリル酸メチル98部、N-フェニルマレイミド2部、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.25部、ポリビニルアルコール0.7部を仕込んだ。重合槽の内温を75℃にして3時間反応させ、90℃まで昇温し1時間反応させた。内容物を抜き出し、遠心脱水機で洗浄し、乾燥させて粉状の(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-2)を得た。(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-2)の質量平均分子量(Mw)を表5に示す。

【0186】

( (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C-3) の調製)

10

攪拌機付きステンレス重合槽にイオン交換水150部、メタクリル酸メチル82部、N-フェニルマレイミド12部、スチレン6部、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.25部、ポリビニルアルコール0.7部を仕込んだ。重合槽の内温を75℃にして3時間反応させ、90℃まで昇温し1時間反応させた。内容物を抜き出し、遠心脱水機で洗浄し、乾燥させて粉状の(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-3)を得た。(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-3)の質量平均分子量(Mw)を表5に示す。

【0187】

( (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C-4) の調製)

20

攪拌機付きステンレス重合槽にイオン交換水150部、メタクリル酸メチル56部、N-フェニルマレイミド29部、スチレン15部、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.25部、ポリビニルアルコール0.7部を仕込んだ。重合槽の内温を75℃にして3時間反応させ、90℃まで昇温し1時間反応させた。内容物を抜き出し、遠心脱水機で洗浄し、乾燥させて粉状の(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-4)を得た。(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-4)の質量平均分子量(Mw)を表5に示す。

【0188】

( (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C-5) の調製)

30

攪拌機付きステンレス重合槽にイオン交換水150部、メタクリル酸メチル53部、N-フェニルマレイミド31部、スチレン16部、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.25部、ポリビニルアルコール0.7部を仕込んだ。重合槽の内温を75℃にして3時間反応させ、90℃まで昇温し1時間反応させた。内容物を抜き出し、遠心脱水機で洗浄し、乾燥させて粉状の(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-5)を得た。(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-5)の質量平均分子量(Mw)を表5に示す。

【0189】

( (メタ) アクリル酸エステル樹脂 (C-6) の調製)

40

攪拌機付きステンレス重合槽にイオン交換水150部、メタクリル酸メチル82部、N-フェニルマレイミド6部、N-シクロヘキシルマレイミド6部、スチレン6部、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.19部、ポリビニルアルコール0.7部を仕込んだ。重合槽の内温を75℃にして3時間反応させ、90℃まで昇温し1時間反応させた。内容物を抜き出し、遠心脱水機で洗浄し、乾燥させて粉状の(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-6)を得た。(メタ)アクリル酸エステル樹脂(C-6)の質量平均分子量(Mw)を表5に示す。

【0190】

【表 5】

| メタクリル酸エステル樹脂 (C)              |                | C-1  | C-2  | C-3 | C-4  | C-5  | C-6  |
|-------------------------------|----------------|------|------|-----|------|------|------|
| ビニル系<br>単量体<br>成分<br>(m2) (部) | メタクリル酸メチル      | 99   | 98   | 82  | 56   | 53   | 82   |
|                               | アクリル酸メチル       | 1    |      |     |      |      |      |
|                               | N-フェニルマレイミド    |      | 2    | 12  | 29   | 31   | 6    |
|                               | N-シクロヘキシルマレイミド |      |      |     |      |      | 6    |
|                               | スチレン           |      |      | 6   | 15   | 16   | 6    |
| 質量平均分子量 ( $\times 10^4$ )     |                | 10.5 | 11.0 | 9.0 | 12.1 | 12.0 | 14.0 |

10

## 【0191】

＜シリコンオイル (D)＞

シリコンオイル (D) として、東レ・ダウコーニング (株) 製「SH200-100cs」を使用した。

## 【0192】

＜スチレン系樹脂 (E)＞

(スチレン系樹脂 (E-1) の調製)

窒素置換した攪拌機付きステンレス重合槽に、イオン交換水120部、ポリビニルアルコール0.1部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.3部、アクリロニトリル25部、スチレン75部、t-ブチルメルカプタン0.35部を仕込み、開始温度60℃として5時間反応させた。120℃に昇温し、4時間反応させた。内容物を取り出し、スチレン系樹脂 (E-1) を得た。スチレン系樹脂 (E-1) の質量平均分子量 (Mw) を表6に示す。

20

## 【0193】

(スチレン系樹脂 (E-2) の調製)

攪拌機付きステンレス重合槽に、イオン交換水150部、メタクリル酸メチル10部、アクリロニトリル22部、スチレン68部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.25部、カルシウムヒドロオキシアパタイト0.47部、アルケニルコハク酸カリウム0.003部を仕込み、内温を75℃まで昇温し、3時間反応させた。90℃まで昇温し、60分間保持することで反応を完結させた。内容物を取り出し、遠心脱水機での洗浄、脱水を繰り返し、乾燥させてスチレン系樹脂 (E-2) を得た。スチレン系樹脂 (E-2) の質量平均分子量 (Mw) を表6に示す。

30

## 【0194】

(スチレン系樹脂 (E-3) の調製)

攪拌機付きステンレス重合槽に、イオン交換水150部、N-フェニルマレイミド30部、アクリロニトリル15部、スチレン55部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2部、n-オクチルメルカプタン0.25部、カルシウムヒドロオキシアパタイト0.47部、アルケニルコハク酸カリウム0.003部を仕込み、内温を75℃まで昇温し、3時間反応させた。90℃まで昇温し、60分間保持することで反応を完結させた。内容物を取り出し、遠心脱水機での洗浄、脱水を繰り返し、乾燥させてスチレン系樹脂 (E-3) を得た。スチレン系樹脂 (E-3) の質量平均分子量 (Mw) を表6に示す。

40

## 【0195】

【表 6】

| スチレン系樹脂 (E)                   |             | E-1  | E-2  | E-3 |
|-------------------------------|-------------|------|------|-----|
| ビニル系<br>単量体<br>成分<br>(m3) (部) | スチレン        | 75   | 68   | 55  |
|                               | アクリロニトリル    | 25   | 22   | 15  |
|                               | メタクリル酸メチル   |      | 10   |     |
|                               | N-フェニルマレイミド |      |      | 30  |
| 質量平均分子量 ( $\times 10^4$ )     |             | 12.2 | 10.3 | 9.2 |

10

## 【0196】

<エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) >

(エチレン・プロピレン共重合体 (F-1) の調製)

20 L 攪拌機付きステンレス重合槽を十分に窒素置換した後に、脱水精製したヘキサン 10 L を添加し、8.0 mmol/L に調製したエチルアルミニウムセスキクロリド ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\cdot\text{Cl}_{1.5}$ ) のヘキサン溶液を、5 L/h の量で連続的に 1 時間供給した後、さらに触媒として 0.8 mmol/L に調整した  $\text{VOCl}_3$  のヘキサン溶液を 5 L/h の量で、ヘキサンを 5 L/h の量で連続的に供給した。一方、重合槽上部から、重合槽内の重合液が常に 10 L になるように重合液を連続的に抜き出した。バブリング管を用いてエチレンを 2300 L/h の量で、プロピレンを 600 L/h の量で、水素を 400 L/h の量で供給し、同時に 5-エチリデン-2-ノルボルネンを 100 L/h の量で供給し、重合反応を 35℃で行った。

20

前記条件で重合反応を行い、エチレン・プロピレン共重合体 (F-1) を含む重合溶液を得た。得られた重合溶液を、塩酸で脱灰した後に、メタノールに投入して析出させた後、乾燥させ、エチレン・プロピレン共重合体 (F-1) を得た。エチレン・プロピレン共重合体 (F-1) のポリマー性状 (質量平均分子量および分子量分布) を表 7 に示す。

## 【0197】

(エチレン・プロピレン共重合体 (F-2) ~ (F-4) の調製)

表 7 に示すように水素の供給量を変更した以外は、エチレン・プロピレン共重合体 (F-1) の調製と同様にして、エチレン・プロピレン共重合体 (F-2) ~ (F-4) を得た。エチレン・プロピレン共重合体 (F-2) ~ (F-4) のポリマー性状を表 7 に示す。

30

## 【0198】

【表 7】

| エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) |                           | F-1   | F-2   | F-3   | F-4   |
|-------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 重合条件                          | エチレン (L/h)                | 2,300 | 2,300 | 2,300 | 2,300 |
|                               | プロピレン (L/h)               | 600   | 600   | 600   | 600   |
|                               | 5-エチリデン-2-ノルボルネン (L/h)    | 100   | 100   | 100   | 100   |
|                               | 水素 (L/h)                  | 400   | 219   | 99    | 1.5   |
| ポリマー性状                        | 質量平均分子量 ( $\times 10^4$ ) | 4.2   | 7.0   | 11.0  | 33.0  |
|                               | 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )       | 3.8   | 3.8   | 3.8   | 3.8   |

40

## 【0199】

50

<オレフィン樹脂水性分散体 (G)>

(オレフィン樹脂水性分散体 (G-1) の調製)

エチレン・プロピレン共重合体 (F-1) 100部と、酸変性オレフィン重合体として無水マレイン酸変性ポリエチレン (三井化学社製、「三井ハイワックス 2203A」、質量平均分子量: 2,700、酸価: 30mg/g) 20部と、乳化剤としてオレイン酸カリウム (花王社製、「KSソープ」) 5部とを混合した。

この混合物を2軸スクリュウ押出機 (池貝社製、「PCM30」、L/D=40) のホッパーから4kg/hで供給し、前記2軸スクリュウ押出機のベント部に設けた供給口より、水酸化カリウム0.5部とイオン交換水2.4部を混合した水溶液を連続的に供給しながら、220℃に加熱して熔融混練して押出した。熔融混練物を2軸スクリュウ押出機の先端に取り付けた冷却装置に連続的に供給し、90℃まで冷却した。そして、2軸スクリュウ押出機先端より吐出させた固体を、80℃の温水中に投入し、連続的に分散させて、固形分濃度40質量%付近まで希釈して、オレフィン樹脂水性分散体 (G-1) を得た。

オレフィン樹脂水性分散体 (G-1) に分散しているエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) の体積平均粒子径を表8に示す。

【0200】

(オレフィン樹脂水性分散体 (G-2) ~ (G-4) の調製)

表8に示すように、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) を、エチレン・プロピレン共重合体 (F-1) からエチレン・プロピレン共重合体 (F-2) ~ (F-4) へ変更した以外は、オレフィン樹脂水性分散体 (G-1) の調製と同様にして、オレフィン樹脂水性分散体 (G-2) ~ (G-4) を得た。

各オレフィン樹脂水性分散体 (G-2) ~ (G-4) に分散しているエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) の体積平均粒子径を表8に示す。

【0201】

【表8】

| オレフィン樹脂水性分散体 (G)                  |     | G-1  | G-2  | G-3  | G-4  |
|-----------------------------------|-----|------|------|------|------|
| エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) (部) | F-1 | 100  |      |      |      |
|                                   | F-2 |      | 100  |      |      |
|                                   | F-3 |      |      | 100  |      |
|                                   | F-4 |      |      |      | 100  |
| 体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )         |     | 0.40 | 0.42 | 0.41 | 0.40 |

【0202】

<架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H)>

(架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-1) の調製)

オレフィン樹脂水性分散体 (G-1) (固形分として100部) に固形分濃度が35%になるようにイオン交換水を加え、有機過酸化物としてt-ブチルクミルペルオキシド1.2部、多官能性化合物としてジビニルベンゼン1部を添加し、130℃で5時間反応させて、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-1) を調製した。架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-1) のゲル含有率、体積平均粒子径を表9に示す。

【0203】

(架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-2) ~ (H-4) の調製)

表9に示すようにオレフィン樹脂水性分散体 (G) の種類とt-ブチルクミルペルオキシドの添加量を変更した以外は、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-1) の調製と同様にして、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-2) ~ (H-4) を得た。

。架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H-2）～（H-4）のゲル含有率、体積平均粒子径を表9に示す。

【0204】

（架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H-5）の調製）

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F-2）100部に対し、有機過酸化物として $\alpha$ ， $\alpha'$ -ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン1.0部と、ジビニルベンゼン1.0部とを混合し、30mmφの真空ベント付き2軸押出機（池貝社製、「PCM-30」）で、220℃、93.325kPa真空にて熔融混練を行った後、細かく粉碎することで、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H-5）を得た。架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H-5）のゲル含有率、体積平均粒子径を表9に示す。

【0205】

【表9】

| 架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)                                  |     | H-1  | H-2  | H-3  | H-4  | H-5  |
|-----------------------------------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| オレフィン樹脂水性分散体(G)<br>(固形分)(部)                                     | G-1 | 100  |      |      |      |      |
|                                                                 | G-2 |      | 100  |      |      |      |
|                                                                 | G-3 |      |      | 100  |      |      |
|                                                                 | G-4 |      |      |      | 100  |      |
| エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)                                    | F-2 |      |      |      |      | 100  |
| <i>t</i> -ブチルクミルペルオキシド(部)                                       |     | 1.2  | 1.0  | 0.9  | 0.5  |      |
| $\alpha$ ， $\alpha'$ -ビス( <i>t</i> -ブチルペルオキシ)<br>ジイソプロピルベンゼン(部) |     |      |      |      |      | 1    |
| ジビニルベンゼン(部)                                                     |     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| ゲル含有率(%)                                                        |     | 70   | 70   | 70   | 70   | 70   |
| 体積平均粒子径( $\mu$ m)                                               |     | 0.40 | 0.42 | 0.41 | 0.40 | 0.40 |

【0206】

＜グラフト共重合体（I）＞

（グラフト共重合体（I-1）の調製）

攪拌機付きステンレス重合槽に、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H-1）（エチレン・プロピレン共重合体（F-1）の固形分として70部）を入れ、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（H-1）に固形分濃度が30%になるようにイオン交換水を加え、硫酸第一鉄0.006部、ピロリン酸ナトリウム0.3部およびフラクトース0.35部を仕込み、温度を80℃とした。スチレン19.8部、アクリロニトリル10.2部およびクメンヒドロペルオキシド0.6部を150分間連続的に添加し、重合温度を80℃に保ち乳化重合を行い、体積平均粒子径0.41 $\mu$ mのグラフト共重合体（I-1）を含む水性分散体を得た。

グラフト共重合体（I-1）を含む水性分散体に酸化防止剤を添加し、硫酸にて固形分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥の工程を経て、粉状のグラフト共重合体（I-1）を得た。グラフト共重合体（I-1）のグラフト率を測定したところ30%であった。また、グラフト共重合体（I-1）とスチレン系樹脂（E-1）を20質量%と80質量%の比率で熔融混練して作成した熱可塑性樹脂組成物をルテニウムで染色したのち、超薄片を作成して電子顕微鏡により、熱可塑性樹脂組成物中のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（F）の体積平均粒子径を確認したところ、0.41 $\mu$ mであった。

【0207】

(グラフト共重合体 (I-2) ~ (I-4) の調製)

表10に示すように架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H) の種類を変更した以外は、グラフト共重合体 (I-1) の調製と同様にして、グラフト共重合体 (I-2) ~ (I-4) を得た。グラフト共重合体 (I-2) ~ (I-4) のグラフト率を表10に示す。

#### 【0208】

(グラフト共重合体 (I-5) の調製)

攪拌機付きステンレス重合槽に、架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-5) 70部、トルエン300部を仕込み、内容物を70℃で1時間攪拌して均一に溶解した。十分に窒素置換を行った後、スチレン19.8部、アクリロニトリル10.2部、 $t$ -ブチルメルカプタン0.24部、 $t$ -ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート0.22部を添加し、内温を110℃まで昇温し、4時間反応させた。内温を120℃に昇温し、2時間反応させた。重合後、内温を100℃まで冷却し、オクタデシル-3-(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェノール)-プロピオネート0.2部を添加した。反応混合物を抜き出し、水蒸気蒸留によって未反応物と溶媒を留去した。30mmφの真空ベント付き2軸押出機 (池貝社製、「PCM30」) で220℃、93.325kPa真空にて、揮発分を実質的に脱揮させ、ペレット化し、グラフト共重合体 (I-5) を得た。グラフト共重合体 (I-5) のグラフト率を測定したところ30%であった。また、グラフト共重合体 (I-5) とスチレン系樹脂 (E-1) を20質量%と80質量%の比率で熔融混練して作成した熱可塑性樹脂組成物をルテニウムで染色したのち、超薄片を作成して、電子顕微鏡により、熱可塑性樹脂組成物中のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (F) の体積平均粒子径を確認したところ、0.40 $\mu$ mであった。

#### 【0209】

(グラフト共重合体 (I-6) の調製)

表10に示すように架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (H-1) をオレフィン樹脂水性分散体 (G-2) に変更した以外は、グラフト共重合体 (I-1) の調製と同様にして、グラフト共重合体 (I-6) を得た。グラフト共重合体 (I-6) のグラフト率を表10に示す。

#### 【0210】

#### 【表10】

| グラフト共重合体(I)                                |          | I-1  | I-2  | I-3  | I-4  | I-5  | I-6  |
|--------------------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|
| 架橋エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(H)<br>(固形分)(部) | H-1      | 70   |      |      |      |      |      |
|                                            | H-2      |      | 70   |      |      |      |      |
|                                            | H-3      |      |      | 70   |      |      |      |
|                                            | H-4      |      |      |      | 70   |      |      |
|                                            | H-5      |      |      |      |      | 70   |      |
| オレフィン樹脂水性分散体(G)                            | G-2      |      |      |      |      |      | 70   |
| ビニル系単量体成分(m4)(部)                           | スチレン     | 19.8 | 19.8 | 19.8 | 19.8 | 19.8 | 19.8 |
|                                            | アクリロニトリル | 10.2 | 10.2 | 10.2 | 10.2 | 10.2 | 10.2 |
| グラフト率(%)                                   |          | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   |

#### 【0211】

[実施例1]

グラフト共重合体 (B-2) 40部、(メタ)アクリル酸エステル樹脂 (C-3) 60

部、シリコンオイル（D-1）0.3部を混合し、30mmφの真空ベント付き2軸押出機（池貝社製「PCM30」）で240℃、93.325kPa真空にて熔融混練し、熱可塑性樹脂組成物を調製した。熱可塑性樹脂組成物のMVRを表11に示す。

得られた熱可塑性樹脂組成物をペレット化し、各種成形品を成形し、耐衝撃性、耐熱性、発色性、耐候性、耐熱老化性、耐引っ掻き傷性、耐擦り傷性、耐擦り傷性の持続性を評価した。結果を表11に示す。

【0212】

〔実施例2～36〕

表11～14に示す配合処方に変更した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製し、MVRを測定した。

10

熱可塑性樹脂組成物をペレット化し、各種成形品を成形し、耐衝撃性、耐熱性、発色性、耐候性、耐熱老化性、耐引っ掻き傷性、耐擦り傷性、耐擦り傷性の持続性を評価した。

結果を表11～14に示す。

なお、実施例1～27は参考例である。

【0213】

〔比較例1～9〕

表15に示す配合処方に変更した以外は、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂組成物を調製し、MVRを測定した。

熱可塑性樹脂組成物をペレット化し、各種成形品を成形し、耐衝撃性、耐熱性、発色性、耐候性、耐熱老化性、耐引っ掻き傷性、耐擦り傷性、耐擦り傷性の持続性を評価した。

20

結果を表15に示す。

【0214】

【表 1 1】

|         |                        |                        | 実施例 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------|------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         |                        |                        | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| 配合処方(部) | グラフト共重合体(B)            | B-2                    | 40  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | B-3                    |     | 40  |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | B-4                    |     |     | 40  |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | B-5                    |     |     |     | 40  |     |     |     |     |     |
|         |                        | B-6                    |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     |
|         |                        | B-9                    |     |     |     |     |     | 40  |     |     |     |
|         |                        | B-10                   |     |     |     |     |     |     | 40  |     |     |
|         |                        | B-11                   |     |     |     |     |     |     |     | 40  |     |
|         |                        | B-12                   |     |     |     |     |     |     |     |     | 40  |
|         | (メタ)アクリル酸<br>エステル樹脂(C) | C-3                    | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  |
|         | シリコンオイル(D)             | D-1                    | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 物性評価    | 230℃ MVR               | cm <sup>3</sup> /10min | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   |
|         | シャルピー衝撃強度              | kJ/m <sup>2</sup>      | 8   | 10  | 13  | 14  | 15  | 8   | 10  | 11  | 8   |
|         | 耐熱性                    | ℃                      | 92  | 92  | 92  | 92  | 92  | 92  | 92  | 92  | 92  |
|         | 発色性                    | L*                     | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.1 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
|         | 耐候性                    | ΔE                     | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.9 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
|         | 耐熱老化性                  | ΔE                     | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.3 | 1.7 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
|         | 耐引っ掻き傷性                | ΔL*(mb-ma)             | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
|         | 耐擦り傷性-1                | ΔL*(mc-ma)             | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.9 | 0.9 | 0.5 | 0.1 | 0.1 |
|         | 耐擦り傷性-2                | ΔL*(me-md)             | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.9 | 2.5 | 2.7 | 2.3 | 1.7 | 1.7 |
|         | 耐擦り傷性の持続性              | Δ(ΔL*)                 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 1.8 | 1.6 | 1.6 |

【0 2 1 5】

【表 1 2】

|         |                        |                        | 実施例 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------|------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         |                        |                        | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |
| 配合処方(部) | グラフト共重合体(B)            | B-4                    | 40  | 40  | 19  | 21  | 49  | 51  | 40  | 40  | 40  |
|         | (メタ)アクリル酸<br>エステル樹脂(C) | C-1                    |     |     |     |     |     |     | 35  |     |     |
|         |                        | C-2                    | 60  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | C-3                    |     |     | 81  | 79  | 51  | 49  | 25  | 56  | 56  |
|         |                        | C-4                    |     | 60  |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | C-6                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         | スチレン系樹脂(E)             | E-1                    |     |     |     |     |     |     |     | 4   |     |
|         |                        | E-2                    |     |     |     |     |     |     |     |     | 4   |
|         |                        | E-3                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         | シリコンオイル(D)             | D-1                    | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 物性評価    | 230℃ MVR               | cm <sup>3</sup> /10min | 8   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 8   | 5   | 5   |
|         | シャルピー衝撃強度              | kJ/m <sup>2</sup>      | 13  | 13  | 8   | 11  | 15  | 16  | 13  | 14  | 14  |
|         | 耐熱性                    | ℃                      | 85  | 113 | 94  | 93  | 90  | 89  | 85  | 91  | 91  |
|         | 発色性                    | L*                     | 3.8 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 3.5 | 4.0 | 4.0 |
|         | 耐候性                    | ΔE                     | 1.2 | 1.7 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.4 | 1.4 |
|         | 耐熱老化性                  | ΔE                     | 1.9 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 1.1 | 1.1 |
|         | 耐引っ掻き傷性                | ΔL*(mb-ma)             | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
|         | 耐擦り傷性-1                | ΔL*(mc-ma)             | 0.1 | 0.1 | 1.2 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
|         | 耐擦り傷性-2                | ΔL*(me-md)             | 1.7 | 1.7 | 3.0 | 2.2 | 1.5 | 1.5 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
|         | 耐擦り傷性の持続性              | Δ(ΔL*)                 | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 1.8 | 1.4 | 1.4 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |

【0 2 1 6】

【表 1 3】

|         |                        |                        | 実施例 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------|------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         |                        |                        | 19  | 20  | 21  | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  |
| 配合処方(部) | グラフト共重合体(B)            | B-4                    | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  |
|         | (メタ)アクリル酸<br>エステル樹脂(C) | C-1                    |     |     |     |     |     |     |     | 35  |     |
|         |                        | C-2                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | C-3                    | 40  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  |     |     |     |
|         |                        | C-4                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | C-6                    |     |     |     |     |     |     | 60  | 25  | 60  |
|         | スチレン系樹脂(E)             | E-1                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | E-2                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | E-3                    | 20  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         | シリコンオイル(D)             | D-1                    | 0.3 | 0   | 0.2 | 0.4 | 2.9 | 3.1 | 0   | 0.3 | 0.3 |
| 物性評価    | 230℃ MVR               | cm <sup>3</sup> /10min | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   | 8   | 4   |
|         | シャルピー衝撃強度              | kJ/m <sup>2</sup>      | 10  | 10  | 12  | 13  | 13  | 13  | 11  | 14  | 14  |
|         | 耐熱性                    | ℃                      | 99  | 92  | 92  | 92  | 92  | 92  | 97  | 90  | 97  |
|         | 発色性                    | L*                     | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.5 | 3.5 | 3.2 | 3.5 |
|         | 耐候性                    | ΔE                     | 1.7 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.1 | 1.1 |
|         | 耐熱老化性                  | ΔE                     | 1.2 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 1.0 | 1.3 | 0.6 | 1.0 | 0.7 |
|         | 耐引っ掻き傷性                | ΔL*(mb-ma)             | 2.0 | 2.3 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.3 | 2.0 | 2.0 |
|         | 耐擦り傷性-1                | ΔL*(mc-ma)             | 0.1 | 0.8 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.8 | 0.1 | 0.1 |
|         | 耐擦り傷性-2                | ΔL*(me-md)             | 1.7 | 2.0 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 2.0 | 1.7 | 1.7 |
|         | 耐擦り傷性の持続性              | Δ(ΔL*)                 | 1.6 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.2 | 1.6 | 1.6 |

【0 2 1 7】

【表 1 4】

|         |                        |                        | 実施例  |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------|------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|         |                        |                        | 28   | 29   | 30   | 31   | 32   | 33   | 34   | 35   | 36   |
| 配合処方(部) | グラフト共重合体(B)            | B-4                    | 32.5 | 32.5 | 32.5 | 32.5 | 32.5 | 32.5 | 32.5 | 32.5 | 32.5 |
|         | (メタ)アクリル酸<br>エステル樹脂(C) | C-1                    |      |      |      |      |      |      | 20   | 20   |      |
|         |                        | C-3                    | 65   | 65   | 65   | 65   | 65   | 65   |      |      |      |
|         |                        | C-6                    |      |      |      |      |      |      | 45   | 45   | 65   |
|         | グラフト共重合体(I)            | I-1                    | 2.5  |      |      |      |      |      |      |      |      |
|         |                        | I-2                    |      | 2.5  |      |      |      |      | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
|         |                        | I-3                    |      |      | 2.5  |      |      |      |      |      |      |
|         |                        | I-4                    |      |      |      | 2.5  |      |      |      |      |      |
|         |                        | I-5                    |      |      |      |      | 2.5  |      |      |      |      |
|         |                        | I-6                    |      |      |      |      |      | 2.5  |      |      |      |
|         | シリコンオイル(D)             | D-1                    | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0    | 0.3  | 0.3  |
| 物性評価    | 230℃ MVR               | cm <sup>3</sup> /10min | 4    | 4    | 3.5  | 2    | 4    | 4    | 12   | 12   | 4    |
|         | シャルピー衝撃強度              | kJ/m <sup>2</sup>      | 14   | 19   | 19   | 19   | 11   | 11   | 17   | 20   | 19   |
|         | 耐熱性                    | ℃                      | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 95   | 99   |
|         | 発色性                    | L*                     | 5.0  | 4.5  | 4.5  | 4.5  | 4.7  | 5.2  | 3.5  | 3.7  | 4.0  |
|         | 耐候性                    | ΔE                     | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.1  | 1.3  | 1.3  |
|         | 耐熱老化性                  | ΔE                     | 1.5  | 1.4  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.2  | 1.4  | 1.2  |
|         | 耐引っ掻き傷性                | ΔL*(mb-ma)             | 1.4  | 1.4  | 1.4  | 1.4  | 1.4  | 1.4  | 1.4  | 1.4  | 1.4  |
|         | 耐擦り傷性-1                | ΔL*(mc-ma)             | 1.2  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 1.5  | 0.8  | 0.8  | 0.8  |
|         | 耐擦り傷性-2                | ΔL*(me-md)             | 1.2  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 1.5  | 0.8  | 0.8  | 0.8  |
|         | 耐擦り傷性の持続性              | Δ(ΔL*)                 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |

【表 15】

|         |                        |                        | 比較例 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------|------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         |                        |                        | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| 配合処方(部) | グラフト共重合体(B)            | B-1                    | 40  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | B-4                    |     |     |     |     | 40  | 40  | 40  |     | 40  |
|         |                        | B-7                    |     | 40  |     |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | B-8                    |     |     | 40  |     |     |     |     |     |     |
|         |                        | B-13                   |     |     |     | 40  |     |     |     |     |     |
|         | (メタ)アクリル酸<br>エステル樹脂(C) | C-1                    |     |     |     |     | 60  |     |     |     | 20  |
|         |                        | C-3                    | 60  | 60  | 60  | 60  |     |     |     |     |     |
|         |                        | C-5                    |     |     |     |     |     | 60  |     |     |     |
|         | スチレン系樹脂(E)             | E-3                    |     |     |     |     |     |     | 60  | 60  | 40  |
|         | グラフト共重合体(I)            | I-2                    |     |     |     |     |     |     |     | 40  |     |
| 物性評価    | シリコンオイル(D)             | D-1                    |     |     |     |     |     |     | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
|         | 230℃ MVR               | cm <sup>3</sup> /10min | 4   | 4   | 4   | 4   | 8   | 4   | 4   | 4   | 9   |
|         | シャルピー衝撃強度              | kJ/m <sup>2</sup>      | 3   | 15  | 3   | 3   | 13  | 13  | 10  | 12  | 10  |
|         | 耐熱性                    | ℃                      | 92  | 92  | 92  | 92  | 75  | 113 | 111 | 110 | 88  |
|         | 発色性                    | L*                     | 4.0 | 6.1 | 4.0 | 4.0 | 3.8 | 6.5 | 6.5 | 7.5 | 6.0 |
|         | 耐候性                    | ΔE                     | 1.1 | 3.2 | 1.3 | 1.3 | 1.0 | 3.2 | 2.9 | 3.4 | 2.4 |
|         | 耐熱老化性                  | ΔE                     | 1.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 3.2 | 1.0 | 1.3 | 3.5 | 1.1 |
|         | 耐引っ掻き傷性                | ΔL*(mb-ma)             | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.7 | 2.5 | 2.2 |
|         | 耐擦り傷性-1                | ΔL*(mc-ma)             | 0.1 | 3.2 | 3.5 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 2.2 | 0.3 |
|         | 耐擦り傷性-2                | ΔL*(me-md)             | 1.7 | 4.8 | 4.7 | 1.5 | 1.7 | 1.7 | 2.1 | 2.2 | 1.9 |
|         | 耐擦り傷性の持続性              | Δ(ΔL*)                 | 1.6 | 1.6 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 0.0 | 1.6 |

## 【0219】

実施例1～36の熱可塑性樹脂組成物は流動性に優れていた。また、実施例1～36の成形品に関しては、耐衝撃性、耐熱性、発色性、耐候性、耐熱老化性、耐引っ掻き傷性、耐擦り傷性、耐擦り傷性の持続性が優れていた。特に、実施例28～36に関しては、耐擦り傷性の持続性がさらに優れていた。

一方、比較例1～9の成形品に関しては、耐衝撃性、耐熱性、発色性、耐候性、耐熱老化性、耐擦り傷性、耐擦り傷性の持続性のいずれか1以上の特性が不十分であった。

## 【0220】

したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は流動性が優れていること、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いると、耐傷付き性、耐衝撃性、発色性、耐熱性、耐候性、耐熱老化性に優れた成形品が得られること、が確認できた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0221】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品は、車輛内外装部品、事務機器、家電、建

材等として有用である。

【符号の説明】

【0 2 2 2】

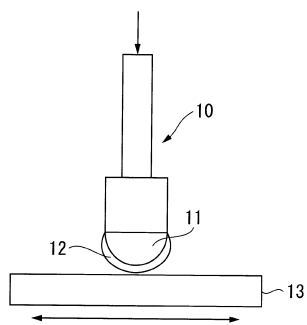
1 0 治具

1 1 先端部

1 2 積層シート

1 3 成形品

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 埜 幸作

山口県宇部市大字沖宇部525-14 ユーエムジー・エービーエス株式会社 宇部工場内

(72)発明者 長谷 信隆

山口県宇部市大字沖宇部525-14 ユーエムジー・エービーエス株式会社 宇部工場内

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特開2003-277567 (JP, A)

特開2001-158845 (JP, A)

国際公開第2010/032854 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 51/00