

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6246304号  
(P6246304)

(45) 発行日 平成29年12月13日 (2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日 (2017.11.24)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 51/04 (2006.01)	C O 8 L 51/04
C O 8 L 25/12 (2006.01)	C O 8 L 25/12
C O 8 L 35/06 (2006.01)	C O 8 L 35/06

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-237620 (P2016-237620)	(73) 特許権者	399034220 日本エイアンドエル株式会社
(22) 出願日	平成28年12月7日 (2016.12.7)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(65) 公開番号	特開2017-110201 (P2017-110201A)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(43) 公開日	平成29年6月22日 (2017.6.22)		
審査請求日	平成29年9月8日 (2017.9.8)	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	特願2015-244051 (P2015-244051)	(72) 発明者	池田 鷹 愛知県名古屋市東区東桜1丁目13番3号 日本エイアンドエル株式会社内
(32) 優先日	平成27年12月15日 (2015.12.15)	(72) 発明者	藤原 隆祥 大阪府高石市高砂1丁目6番 日本エイ アンドエル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願		審査官	藤本 保
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体 (A) と、

マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体 (B) と、

芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が  $1.0 \text{ dl/g}$  未満の共重合体 (C) と、

芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が  $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$  の共重合体 (D) と、

を含有し、

前記グラフト共重合体 (A)、前記共重合体 (B)、前記共重合体 (C) 及び前記共重合体 (D) の総量を基準として、前記グラフト共重合体 (A) の含有量が  $10 \sim 60$  質量%であり、前記共重合体 (B) の含有量が  $1 \sim 20$  質量%であり、前記共重合体 (C) の含有量が  $10 \sim 88$  質量%であり、前記共重合体 (D) の含有量が  $1 \sim 10$  質量%であり、

測定温度  $220$ 、測定荷重  $10 \text{ kgf}$  の条件で測定されるメルトポリリュームレイトが  $15 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$  以上である、熱可塑性樹脂組成物。

10

20

## 【請求項 2】

前記共重合体 (D) の還元粘度が  $1.0 \sim 1.4 \text{ dl/g}$  である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【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に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ABS樹脂に代表されるゴム強化スチレン系樹脂は、優れた加工性、機械的特性を有することから自動車分野、家電分野、OA機器分野など広範な分野において、各種構成部材の成形材料として使用されている。

10

## 【0003】

近年、自動車分野においては、燃費向上を目的に部品の軽量化が重要な取り組み課題の一つとなっており、樹脂部品の軽量化の手段として薄肉化が行われている。薄肉化を達成する方法として、樹脂の流動性を高くする方法が挙げられる。しかし、樹脂部品としては、薄肉化の他にも耐熱性や表面外観など重要な要求物性がある。そのため、流動性、耐熱性、成形品外観のバランスに優れた樹脂が望まれている。

## 【0004】

特許文献 1 には、耐熱性、耐候性、成形加工性に優れ、かつ成形品の表面外観にも優れる熱可塑性樹脂組成物として、(A)ゲル含有量が規定されたゴム成分を用いるグラフト共重合体と、(B)分子量が 200 以上 1000 以下のオリゴマー成分を特定量含有するマレイミド系共重合体と、(C)不飽和シアン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とから構成される共重合体と、からなる熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

20

## 【0005】

特許文献 2 には、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物として、(A)トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量、ゲル含有率及びトルエンに対する膨潤度が規定されたゴム状重合体を用いるグラフト共重合体と、(B)残存マレイミド系単量体の含有量、マレイミド系単量体以外の総揮発分、分子量が 200 以上 1000 以下のオリゴマー成分の含有量及び固有粘度が規定されたマレイミド系共重合体と、からなる熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

30

## 【0006】

しかしながら、特許文献 1 及び 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性は改良されるものの、流動性や成形品外観については必ずしも満足できるものではなかった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開平 8 - 73701 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 77384 号公報

## 【発明の概要】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは鋭意検討した結果、グラフト共重合体、マレイミド系共重合体及びスチレン系共重合体を特定量含有し、さらにスチレン系共重合体の還元粘度を特定範囲に規定することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

50

すなわち、本発明は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体（Ａ）と、マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体（Ｂ）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が $1.0 \text{ dl/g}$ 未満の共重合体（Ｃ）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ の共重合体（Ｄ）と、を含有し、上記グラフト共重合体（Ａ）、上記共重合体（Ｂ）、上記共重合体（Ｃ）及び上記共重合体（Ｄ）の総量を基準として、上記グラフト共重合体（Ａ）の含有量が $10 \sim 60$ 質量％であり、上記共重合体（Ｂ）の含有量が $1 \sim 20$ 質量％であり、上記共重合体（Ｃ）の含有量が $10 \sim 88$ 質量％であり、上記共重合体（Ｄ）の含有量が $1 \sim 10$ 質量％である、熱可塑性樹脂組成物を提供する。

10

#### 【0011】

上記熱可塑性樹脂組成物は、測定温度 $220$ 、測定荷重 $10 \text{ kgf}$ の条件で測定されるメルトボリュームレートが $15 \text{ cm}^3 / 10$ 分以上であることが好ましい。

#### 【0012】

さらに、上記熱可塑性樹脂組成物において、共重合体（Ｄ）の還元粘度が $1.0 \sim 1.4 \text{ dl/g}$ であることが好ましい。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明によれば、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

以下、本発明につき詳細に説明する。

#### 【0015】

本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体（Ａ）と、マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体（Ｂ）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が $1.0 \text{ dl/g}$ 未満の共重合体（Ｃ）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ の共重合体（Ｄ）と、を含有し、上記グラフト共重合体（Ａ）、上記共重合体（Ｂ）、上記共重合体（Ｃ）及び上記共重合体（Ｄ）の総量を基準として、上記グラフト共重合体（Ａ）の含有量が $10 \sim 60$ 質量％であり、上記共重合体（Ｂ）の含有量が $1 \sim 20$ 質量％であり、上記共重合体（Ｃ）の含有量が $10 \sim 88$ 質量％であり、上記共重合体（Ｄ）の含有量が $1 \sim 10$ 質量％である、熱可塑性樹脂組成物である。

30

40

#### 【0016】

グラフト共重合体（Ａ）を構成するゴム質重合体としては特に制限はなく、公知の重合方法により得られる、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（ＮＢＲ）等の共役ジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン（エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等）ゴム等のエチレン-プロピレン系ゴム、ポリブチルアクリレートゴム等のアクリル系ゴム、シリコーン系ゴムを１種又は２種以上組み合わせ用いることができる。上記アクリル系ゴムには、コアシェル構造を有する複合ゴムも含まれ、複合ゴム（コア/シェルの順に記載）としては、例えば、共役ジエン系ゴム/アクリル系ゴム、シリコーン系ゴム/アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が $20$ 以上）/アクリル系ゴム等

50

が挙げられる。上記ゴム質重合体の中でも、ポリブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、エチレン - プロピレン - 非共役ジエンゴム、共役ジエン系ゴム / アクリル系ゴム、シリコーン系ゴム / アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が20以上） / アクリル系ゴムが好ましい。また、耐候性とのバランスを得るためには、エチレン - プロピレン - 非共役ジエンゴム、共役ジエン系ゴム / アクリル系ゴム、シリコーン系ゴム / アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が20以上） / アクリル系ゴムを用いることが好ましく、発色性（着色性）とのバランスを得るためには、共役ジエン系ゴム / アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が20以上） / アクリル系ゴムを用いることが好ましい。上記硬質重合体（ガラス転移温度が20以上）としては、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体から選ばれる1種以上を含有する単量体を重合してなる重合体等が挙げられる。

10

#### 【0017】

ゴム質重合体の重量平均粒子径に特に制限はないが、耐衝撃性、流動性及び発色性などの物性バランス向上の観点から、0.01 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.1 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  がより好ましい。また、重量平均粒子径が0.05 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  のゴム状重合体を凝集肥大化させることで、その重量平均粒子径を調整することもできる。

#### 【0018】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物に用いられるグラフト共重合体（A）は、上述のゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体（但し、マレイミド系単量体は除く）をグラフト重合して得られる。

20

#### 【0019】

グラフト共重合体（A）中のゴム質重合体の含有量は、耐衝撃性、流動性及び発色性などの物性バランス向上の観点から、グラフト共重合体（A）全量を基準として、20 ~ 80 質量% が好ましく、40 ~ 75 質量% がより好ましい。

#### 【0020】

グラフト共重合体（A）を構成する芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。

#### 【0021】

グラフト共重合体（A）を構成する、芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体（但し、マレイミド系単量体は除く）としては、シアン化ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、アミド系単量体、不飽和カルボン酸系単量体等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリル等が例示でき、（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸4-t-ブチルフェニル、（メタ）アクリル酸（ジ）ブromoフェニル、（メタ）アクリル酸クロルフェニル等が例示でき、アミド系単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド等が例示でき、不飽和カルボン酸系単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が例示できる。

30

#### 【0022】

ゴム質重合体にグラフト重合される、上記単量体の組成比率に特に制限はないが、芳香族ビニル系単量体50 ~ 90 質量%、シアン化ビニル系単量体10 ~ 50 質量% 及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体0 ~ 40 質量% の組成比率、芳香族ビニル系単量体30 ~ 80 質量%、（メタ）アクリル酸エステル系単量体20 ~ 70 質量% 及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体0 ~ 50 質量% の組成比率、芳香族ビニル系単量体20 ~ 70 質量%、（メタ）アクリル酸エステル系単量体20 ~ 70 質量%、シアン化ビニル系単量体10 ~ 60 質量% 及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能

40

50

な他の単量体 0 ~ 50 質量%の組成比率であることが好ましい（ゴム質重合体にグラフト重合される単量体合計量を 100 質量%とする）。

【0023】

グラフト共重合体（A）は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させることで製造される。このグラフト重合後の重合体には、グラフト共重合体（A）のほか、ゴム質重合体にグラフトしていない芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体（但し、マレイミド系単量体は除く）が共重合された共重合体が含まれる場合がある。グラフト共重合体（A）はアセトンに不要であるのに対し、ゴム質重合体にグラフトしていない共重合体はアセトンに可溶であるため、その性質を利用して、グラフト重合後の重合体のグラフト率及びアセトン可溶分の還元粘度を求めることができる。グラフト重合後の重合体のグラフト率及びアセトン可溶分の還元粘度に特に制限はないが、耐衝撃性、流動性及び発色性などの物性バランス向上の観点から、グラフト率は 10 ~ 150 % であることが好ましく、20 ~ 100 % であることがより好ましい。同様の観点から、アセトン可溶分の還元粘度は、0.2 ~ 0.9 dl / g であることが好ましく、0.3 ~ 0.7 dl / g であることがより好ましい。

10

【0024】

上記グラフト率及びアセトン可溶分の還元粘度は、下記により求めることができる。

【0025】

グラフト率（%）=（X - Y）/ Y × 100

20

X：グラフト重合後の重合体のアセトン不溶分の質量

Y：グラフト重合後の重合体中のゴム状重合体の質量

【0026】

アセトン可溶分の還元粘度（dl / g）

グラフト重合後の重合体のアセトン可溶分を乾燥後、N，N - ジメチルホルムアミドに溶解し、0.4 g / 100 ml の濃度の溶液とした後、キャノンフェンスケ型粘度管を用い 30 で測定した流下時間より還元粘度を求める。

【0027】

上述のようにして得られたグラフト共重合体（A）には、通常、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体（但し、マレイミド系単量体は除く）がグラフトしたグラフト化重合体が主として含有される。グラフト共重合体（A）の製造過程で生成し得る、ゴム質重合体にグラフトしていない芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体（但し、マレイミド系単量体は除く）が共重合された共重合体は、グラフト共重合体（A）には含まれない。このようなゴム質重合体にグラフトしていない共重合体は、例えば共重合体（C）又は共重合体（D）に分類される。

30

【0028】

共重合体（B）は、マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合して得られる。

【0029】

40

共重合体（B）を構成するマレイミド系単量体としては、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。これらは、1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特に N - フェニルマレイミドが好ましい。

【0030】

共重合体（B）を構成する、マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体としては、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、アミド系単量体、不飽和カルボン酸系単量体等が挙げられる。これらは、1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、メチルスチレン、パラメチルスチレン、ブロムスチレン等が例示でき、シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロ

50

ニトリル等が例示でき、(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸4-t-ブチルフェニル、(メタ)アクリル酸(ジ)ブロモフェニル、(メタ)アクリル酸クロルフェニル等が例示でき、アミド系単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド等が例示でき、不飽和カルボン酸系単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が例示できる。

【0031】

共重合体(B)を構成する単量体の組成比率に特に制限はないが、マレイミド系単量体10~50質量%、芳香族ビニル系単量体30~45質量%、シアン化ビニル系単量体5~20質量%及びマレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体0~55質量%の組成比率であることが好ましい(共重合体(B)を構成する単量体合計量を100質量%とする)。

10

【0032】

共重合体(C)は、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体(但し、マレイミド系単量体は除く)を重合して得られる。

【0033】

共重合体(C)を構成する芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。

20

【0034】

共重合体(C)を構成する、芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体(但し、マレイミド系単量体は除く)としては、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、アミド系単量体、不飽和カルボン酸系単量体等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリル等が例示でき、(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸4-t-ブチルフェニル、(メタ)アクリル酸(ジ)ブロモフェニル、(メタ)アクリル酸クロルフェニル等が例示でき、アミド系単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド等が例示でき、不飽和カルボン酸系単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が例示できる。

30

【0035】

共重合体(C)を構成する単量体の組成比率に特に制限はないが、芳香族ビニル系単量体50~90質量%、シアン化ビニル系単量体10~50質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体0~40質量%の組成比率、芳香族ビニル系単量体30~80質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体20~70質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体0~50質量%の組成比率、芳香族ビニル系単量体20~70質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体20~70質量%、シアン化ビニル系単量体10~60質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体0~50質量%の組成比率であることが好ましい。

40

【0036】

共重合体(C)の還元粘度は、1.0dl/g未満である必要があり、0.3~0.8dl/gであることが好ましく、0.4~0.7dl/gであることがより好ましい。共重合体(C)の還元粘度を上記範囲となるように調整することにより、良好な射出成形性を発現することができる。

【0037】

上記還元粘度は、下記の方法で求めることができる。

50

共重合体 (C) を、N, N - ジメチルホルムアミドに溶解し、0.4 g / 100 ml の濃度の溶液とした後、キャノンフェンスケ型粘度管を用い30 で測定した流下時間より還元粘度を求める。

【0038】

共重合体 (D) は、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体 (但し、マレイミド系単量体は除く) を重合して得られる。共重合体 (D) を構成する単量体及び単量体の組成比率としては、共重合体 (C) と同じものが挙げられる。

【0039】

共重合体 (D) の還元粘度は、1.0 ~ 3.0 dl / g である必要があり、1.0 ~ 2.5 dl / g であることが好ましく、1.0 ~ 2.0 dl / g であることがより好ましく、1.0 ~ 1.4 dl / g であることがさらに好ましく、1.1 ~ 1.4 dl / g であることが特に好ましい。共重合体 (D) の還元粘度を上記範囲となるように調整することにより、流動性低下を抑制しながら混練初期の可塑性に必要な粘度を発現することができる。

10

【0040】

上記還元粘度は、共重合体 (C) と同様の方法で求めることができる。

【0041】

共重合体 (C) 及び共重合体 (D) の還元粘度は、使用する単量体の種類及び比率、重合条件等を調整することにより、それぞれ上述した範囲に調整することができる。重合条件としては、重合開始剤の種類及び量、重合温度等が挙げられる。ここで、重合開始剤の使用量が多いほど還元粘度は低くなる傾向があり、重合温度が高いほど還元粘度は低くなる傾向がある。

20

【0042】

上記熱可塑性樹脂組成物を構成するグラフト共重合体 (A)、共重合体 (B)、共重合体 (C) 及び共重合体 (D) の重合方法には特に制限はなく、例えば乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法およびこれらを組み合わせた方法により製造することができる。

【0043】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物において、グラフト共重合体 (A)、共重合体 (B)、共重合体 (C) 及び共重合体 (D) の含有量は、それらの総量を基準 (100 質量%) として、グラフト共重合体 (A) 10 ~ 60 質量%、共重合体 (B) 1 ~ 20 質量%、共重合体 (C) 10 ~ 88 質量%、共重合体 (D) 1 ~ 10 質量%である必要がある。

30

【0044】

グラフト共重合体 (A) の含有量は、10 ~ 60 質量%であり ((A) ~ (D) の合計を100 質量%とする)、15 ~ 55 質量%であることが好ましく、20 ~ 50 質量%であることがより好ましい。グラフト共重合体 (A) の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と耐衝撃性とのバランスを向上させることができる。

【0045】

共重合体 (B) の含有量は、1 ~ 20 質量%であり ((A) ~ (D) の合計を100 質量%とする)、3 ~ 18 質量%であることが好ましく、5 ~ 15 質量%であることがより好ましい。共重合体 (B) の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と耐衝撃性とのバランスを向上させることができる。

40

【0046】

共重合体 (C) の含有量は、10 ~ 88 質量%であり ((A) ~ (D) の合計を100 質量%とする)、19 ~ 80 質量%であることが好ましく、28 ~ 72 質量%であることがより好ましい。共重合体 (C) の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と耐衝撃性とのバランスを向上させることができる。

【0047】

共重合体 (D) の含有量は、1 ~ 10 質量%であり ((A) ~ (D) の合計を100 質

50

量%とする)、2~8質量%であることが好ましく、3~7質量%であることがより好ましい。共重合体(D)の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と成形品外観とのバランスを向上させることができる。

#### 【0048】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、他の熱可塑性樹脂組成物を混合することもできる。このような他の熱可塑性樹脂として、例えば、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ乳酸樹脂等を使用することができる。

#### 【0049】

さらに、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、ヒンダードアミン系の光安定剤、ヒンダードフェノール系、含硫黄有機化合物系、含リン有機化合物系等の酸化防止剤、フェノール系、アクリレート系等の熱安定剤、ベンゾエート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系の紫外線吸収剤、有機ニッケル系、高級脂肪酸アミド類等の滑剤、リン酸エステル類等の可塑剤、ポリプロモフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノール-A、臭素化エポキシオリゴマー、臭素化等の含ハロゲン系化合物、リン系化合物、三酸化アンチモン等の難燃剤・難燃助剤、臭気マスキング剤、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、及び染料等を添加することもできる。更に、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスウール、炭素繊維、金属繊維等の補強剤や充填剤を添加することもできる。

#### 【0050】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の流動性としては、測定温度220℃、測定荷重10kgfの条件で測定されるメルトポリウムレイトが $15\text{ cm}^3 / 10\text{ 分}$ 以上であることが好ましい。熱可塑性樹脂組成物のメルトポリウムレイトを上記範囲となるように調整することにより、例えば射出成形において、より薄肉で複雑な形状の製品設計でも金型形状に沿って充填することができる。

#### 【0051】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、通常使用されるロール、パンバリーミキサー、押出機、ニーダー等を用い、各成分を混練することで得られる。

#### 【0052】

各成分を混練する方法には、特に制限がなく、例えば、(1)すべての成分を1度に混練する方法、(2)特定の成分を混練した後、残りの成分を混練する方法、(3)得られた混練物を再度混練する方法等が挙げられる。

#### 【0053】

また、各成分を混練する更に好ましい方法として、グラフト共重合体(A)、共重合体(B)、共重合体(C)及び共重合体(D)が、それぞれ熔融時に粘度が異なることを考慮して、一回の混練工程において複数の供給フィーダーから最終組成物を適宜分割して投入する方法を用いることもできる。この場合、例えば、共重合体(C)を除いた最終組成比率で混合したグラフト共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(D)を第一フィーダーから二軸押出機へ供給し、サイドフィーダー等を用いて同じ二軸押出機の第二フィーダーから残りの共重合体(C)を最終組成比率に見合う分量だけ供給してもよい。

#### 【0054】

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、各種加工方法により成形品を得ることができる。加工方法としては、押出成形、射出成形、ブロー成形、真空成形等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0055】

以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、実施例中にて示す部および%は質量に基づくものである。

#### 【0056】

<グラフト共重合体(A)の製造>

ガラスリアクターに、凝集肥大化スチレン-ブタジエンゴムラテックス(重量平均粒子

10

20

30

40

50



径 0.25  $\mu\text{m}$ ) を固形分換算で 50 質量部仕込み、窒素置換を行った。窒素置換後、槽内を昇温し 65 に到達したところで、ラクトース 0.2 質量部、無水ピロリン酸ナトリウム 0.1 質量部及び硫酸第 1 鉄 0.005 質量部を脱イオン水 10 質量部に溶解した水溶液を添加した後に、70 に昇温した。その後、アクリロニトリル 15 質量部、スチレン 35 質量部、ターシャリドデシルメルカプタン 0.05 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.3 質量部の混合液及びオレイン酸カリウム 1.0 質量部を脱イオン水 20 質量部に溶解した乳化剤水溶液を 4 時間かけて連続的に滴下した。滴下後、3 時間保持してグラフト共重合体ラテックスを得た。その後、塩析、脱水、乾燥し、グラフト共重合体 (A) のパウダーを得た。得られたグラフト共重合体 (A) のパウダーのグラフト率は 37.0 %、アセトン可溶分の還元粘度は 0.39 dl / g であった。ここで、上記アセトン可溶分は、ゴム質重合体にグラフトしていない共重合体であり、その還元粘度が 0.39 dl / g であることから、共重合体 (C) に該当する。すなわち、得られたグラフト共重合体 (A) のパウダーは、グラフト共重合体 (A) 68.5 質量%と、共重合体 (C) 31.5 質量%との混合物である。

10

## 【0057】

&lt; 共重合体 (B) &gt;

デンカ株式会社製 商品名「デンカ IP MS - NIP」

(スチレン・N - フェニルマレイミド・無水マレイン酸共重合体)

## 【0058】

&lt; 共重合体 (C) の製造 &gt;

20

窒素置換した反応器にスチレン 66.2 質量部、アクリロニトリル 22.1 質量部、エチルベンゼン 11.7 質量部、t - ドデシルメルカプタン 0.55 質量部、パーブチルパーオキサイド 0.1 質量部からなる単量体混合物を連続的に供給して、95 で重合を行った。反応器より重合液を予熱器と真空槽より成る分離回収工程に導き、回収、押出後、スチレン系共重合体 (C) を得た。得られたスチレン系共重合体 (C) の還元粘度は、0.45 dl / g であった。

## 【0059】

&lt; 共重合体 (D - 1) の製造 &gt;

反応器にイオン交換水 120 部を添加した後、窒素置換を行った。その後、反応器を 60 に昇温し、重合開始剤として過硫酸カリウム 0.3 質量部を溶解した 3 % 水溶液を添加した。その後、スチレン 75 質量部、アクリロニトリル 25 質量部、ターシャリドデシルメルカプタン 0.07 質量部からなる混合液とオレイン酸カリウム 1.5 質量部を溶解した 5 % 水溶液とを 60 で 4 時間かけて連続的に滴下した。その後、60 で 3 時間保持し、重合を終了した。得られたスチレン系共重合体ラテックスを塩析・脱水・乾燥することで、スチレン系共重合体 (D - 1) のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体 (D - 1) の還元粘度は、1.2 dl / g であった。

30

## 【0060】

&lt; 共重合体 (D - 2) の製造 &gt;

過硫酸カリウム 0.23 質量部、ターシャリドデシルメルカプタンの添加なしに変更した以外は、スチレン系共重合体 (D - 1) と同様に重合を行い、スチレン系共重合体 (D - 2) のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体 (D - 2) の還元粘度は、2.0 dl / g であった。

40

## 【0061】

&lt; 共重合体 (D - 3) の製造 &gt;

過硫酸カリウム 0.19 質量部、ターシャリドデシルメルカプタンの添加なしに変更した以外は、スチレン系共重合体 (D - 1) と同様に重合を行い、スチレン系共重合体 (D - 3) のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体 (D - 3) の還元粘度は、2.5 dl / g であった。

## 【0062】

&lt; 共重合体 (D - 4) の製造 &gt;

50

過硫酸カリウム 0.16 質量部、ターシャリドデシルメルカプタンの添加なしに変更した以外は、スチレン系共重合体 (D-1) と同様に重合を行い、スチレン系共重合体 (D-4) のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体 (D-4) の還元粘度は、3.2 dl / g であった。

【0063】

[ 実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 5 ]

グラフト共重合体 (A)、共重合体 (B)、共重合体 (C)、共重合体 (D-1) ~ (D-4) を表 1 記載の固形分の配合割合 (単位: 質量%) で混合した後、シリンダー温度 250 に設定した 35 mm の 2 軸押出機にて主スクリュー回転数 300 rpm、吐出量 15 kg / hr の条件で熔融混練し、ペレット化した。なお、グラフト共重合体 (A) のパウダー (グラフト共重合体 (A) と共重合体 (C) との混合物) としての配合割合は、実施例 1 ~ 3、6 ~ 9 及び比較例 1 ~ 5 では 40 質量%、実施例 4 では 30 質量%、実施例 5 では 50 質量% である。得られた熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いて、下記評価を行った。

【0064】

< 流動性の評価 >

ISO 1133 に準拠してメルトボリュームレイト (測定温度 220、測定荷重 10 kgf) を測定して評価した。

単位:  $\text{cm}^3 / 10 \text{ min}$

【0065】

< 耐熱性の評価 >

(評価 1: 荷重たわみ温度の測定)

ISO 294 に準拠して試験片を成形した。この試験片を用いて、ISO 75 に準拠し、荷重 1.8 MPa の荷重たわみ温度を測定した。

単位:

【0066】

(評価 2: 耐熱変形)

得られたペレットを用い、射出成形機 (日本製鋼所製、商品名: J150E-P、シリンダー温度: 250、金型温度: 60) にて板状成形品 (縦 × 横 × 厚み = 127 mm × 76 mm × 2.5 mm) を成形した。得られた板状成形品を 105 に設定した棚式乾燥機で 1 時間熱処理した後、表面変化を目視で下記のように評価した。

A: ほとんど変化なし

C: 表面の一部が白っぽく変化

【0067】

< 成形品の流動末端外観の評価 >

得られたペレットを用い、射出成形機 (日本製鋼所製、商品名: J150E-P、シリンダー温度: 250、金型温度: 50、射出速度: 2%) にて板状成形品 (厚み 2.5 mm) を成形した。得られた成形品の流動末端側の状態を目視で下記のように評価した。

A: ゲート部近傍と同等の光沢がある

B: ゲート部近傍に比べて光沢が低い

C: 流動性が不足し充填不足

【0068】

これらの評価結果を表 1 に示す。

【0069】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
グラフト共重合体 (A)	27.4	27.4	27.4	20.55	34.25	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4
共重合体 (B)	13	13	13	13	13	3	19	13	13	13	13	13	23	-
共重合体 (C)	58.6	56.6	51.6	63.45	49.75	66.6	50.6	56.6	58.6	59.1	49.1	56.6	46.6	69.6
共重合体 (D-1)	1	3	8	3	3	3	3	-	-	0.5	10.5	-	3	3
共重合体 (D-2)	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
共重合体 (D-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
共重合体 (D-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
流動性 (cm <sup>3</sup> /10min)	24	21	15	16	16	30	16	16	19	22	9	8	7	30
荷重たわみ温度 (°C)	90	90	90	91	89	83	93	90	90	90	90	89	96	83
耐熱変形	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	C
流動末端の外観	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	C	A

【0070】

表 1 から明らかなように、本発明の規定を満たす実施例 1 ~ 9 の熱可塑性樹脂組成物はいずれも、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れるものが得られた。

比較例 1 の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体 (D) の含有量が本発明の規定より少なく、耐熱性、成形品外観に劣るものであった。

10

20

30

40

50

比較例 2 の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体 ( D ) の含有量が本発明の規定より多く、流動性に劣り、充填不足であった。

比較例 3 の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体 ( D ) の還元粘度が本発明の規定より高く、流動性に劣り、充填不足であった。

比較例 4 の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体 ( B ) の含有量が本発明の規定より多く、流動性に劣り、充填不足であった。

比較例 5 の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体 ( B ) の含有量が本発明の規定より少なく、耐熱性に劣るものであった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 1 】

10

上記のとおり、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れることから、例えば車両内装、外装用部品等、市場のニーズに合わせて多彩な用途に使用することができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2007-537326(JP,A)  
特開平9-316263(JP,A)  
特開平10-330565(JP,A)  
特開平2-135255(JP,A)  
国際公開第2008/026554(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 51/04  
C08L 25/12  
C08L 35/06