(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3596126号
(P3596126)
(45)発行日　平成16年12月2日(2004.12.2)　(24)登録日　平成16年9月17日(2004.9.17)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 255/02　C08F 255/02

請求項の数 1　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平7-313692
(22)出願日　平成7年11月8日(1995.11.8)
(65)公開番号　特開平9-132619
(43)公開日　平成9年5月20日(1997.5.20)
審査請求日　平成13年11月13日(2001.11.13)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100085224
弁理士　白井　重隆
(72)発明者　山脇　一公
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　岩井　一樹
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　村木　博成
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも２種の単量体成分をグラフト重合してゴム強化熱可塑性樹脂(ｂ)を製造する方法であって、ムーニー粘度（ML_{1+4}，１００℃）が３５以下の上記（ａ）成分を用いるとともに、グラフト重合に溶液重合法を採用し、かつグラフト重合中、あるいは重合終了後に、反応液に高速撹拌機を用いて５００～３，０００sec^{-1}のせん断力をかけて、該樹脂（ｂ）中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径を０．２～０．８μｍとなすことを特徴とするゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観が優れたゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
主鎖に実質的に不飽和結合を含まないＥＰＭ、ＥＰＤＭをゴム成分とし、これにスチレン、アクリロニトリルなどを共重合して得られるグラフト共重合体（ＡＥＳ樹脂）は、共役ジエン系ゴムを用いたＡＢＳ樹脂に較べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、格段に耐候性が良いことが知られている。しかしながら、従来のＡＥＳ樹脂は、成

形外観が劣るという欠点がある。そこで、種々の改良がなされているが、樹脂中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径が、通常、１．０～３．０μｍと大きく、成形外観が未だに満足すべきものが得られていない。そのために、ＡＥＳ樹脂は、優れた耐候性を持っているにもかかわらず、ＡＢＳ樹脂、ＡＳＡ樹脂などに較べて使用範囲が制限されているのが現状である。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観に優れたゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明はエチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも２種の単量体成分をグラフト重合してゴム強化熱可塑性樹脂(ｂ)を製造する方法であって、ムーニー粘度（ML_{1+4}，１００℃）が３５以下の上記（ａ）成分を用いるとともに、グラフト重合に溶液重合法を採用し、かつグラフト重合中、あるいは重合終了後に、反応液に高速撹拌機を用いて５００～３，０００sec^{-1}のせん断力をかけて、該樹脂（ｂ）中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径を０．２～０．８μｍとなすことを特徴とするゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法を提供するものである。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明に使用されるエチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）は、例えばエチレン／炭素数３～２０のα－オレフィン／非共役ジエン＝５～９５／９５～５／０～３０（重量％）の混合比からなる単量体を、重合して得られる共重合ゴムであるが、これに限定されるものではない。

【０００６】

ここで、炭素数３～２０のα－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、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセンなどが挙げられるが、好ましくはプロピレン、１－ブテン、１－オクテン、さらに好ましくはプロピレンである。これらのα－オレフィンは、１種単独で使用することも、あるいは２種以上を混合して用いることもできる。α－オレフィンの炭素数は、３～２０であるが、好ましくは３～１２、さらに好ましくは３～８である。炭素数が２０を超えると、共重合性が極端に低下するため、得られる樹脂の表面外観を著しく悪化させる。

【０００７】

エチレン／α－オレフィンの重量比は、５～９５／９５～５、好ましくは５０～９０／５０～１０、さらに好ましくは６０～８８／４０～１２、特に好ましくは７０～８５／３０～１５である。α－オレフィンの重量比値が９５を超えると、耐候性が劣るので好ましくない。一方、５未満では、共重合ゴムのゴム弾性が充分でないため、耐衝撃性が発現しない。

【０００８】

また、用いられる非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは５－エチリデン－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、１種単独で使用することも、あるいは２種以上を混合して用いることもできる。エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）中の非共役ジエンの含有量は、０～３０重量％、好ましくは０～１５重量％である。非共役ジエンの含有量が３０重量％を超えると、ゲル化が進み、耐衝撃性、光沢が低下する。なお、共重合ゴム（ａ）の不飽和基量は、ヨウ素価に換算して０～４０の範囲が好ましい。

【０００９】

また、エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）のムーニー粘度（ML_{1+4}，１００℃）は、３５以下、好ましくは２５～３５である。このムーニー粘度が３５を超えると、ゴム分散粒子径を小さくすることができない。

【００１０】

本発明のエチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）を製造するための重合反応は、通常、不活性な炭化水素溶媒中で行われる。このような不活性炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの炭化水素溶媒は、１種単独で使用することも、あるいは２種以上を混合して用いることもできる。また、原料の単量体も、炭化水素溶媒として利用することができる。

【００１１】

本発明に用いるエチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）を製造するには、不均一系、均一系いずれの触媒を用いてもよい。不均一系触媒としては、例えばバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせたバナジウム系触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、例えばメタロセン系触媒を挙げることができる。特に、炭素数６～２０のα－オレフィンを用いた上記共重合ゴムを製造するには、メタロセン系触媒が有効である。

【００１２】

なお、エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）は、ポリスチレン換算重量平均分子量１００万以上の成分の含有率が好ましくは１０重量％以下、さらに好ましくは８重量％以下である。このような共重合ゴム（ａ）は、分子量調節剤の種類・量や、触媒の種類・量を変更することにより、達成することができる。

【００１３】

また、エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）は、ムーニー粘度（ML_{1+4}，１００℃）が、３５以下であり、このムーニー粘度の調整は、分子量調節剤の種類・量や、モノマー濃度および反応温度などを変更することにより達成することができる。

【００１４】

さらに、エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）のガラス転移温度（Ｔｇ）は、好ましくは－１１０～－４０℃、さらに好ましくは－７０～－５０℃、かつ、融点（Ｔｍ）は、好ましくは３０～１１０℃、さらに好ましくは４０～７０℃である場合、耐衝撃性と加工性のバランスに優れたゴム強化熱可塑性樹脂が得られる。

【００１５】

次に、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂の製造に供される単量体成分に用いられる単量体としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも２種である。

【００１６】

これらのうち、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、１，１－ジフェニルスチレン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－ｐ－アミノスチレン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－ｐ－アミノメチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロロスチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、フルオロスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、好ましくはスチレン、α－メチルスチレン、特に好ましくはスチレンである。

【００１７】

また、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。さらに、メタ（アクリル）酸エステルとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレ

ート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－シアノエチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、特にメチル（メタ）アクリレートが好ましい。

【００１８】

上記単量体成分には、これらのほか、不飽和カルボン酸、α，β－不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などの他のビニル系単量体を併用することもできる。このうち、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸、および無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物が挙げられる。

【００１９】

また、α，β－不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、マレイミド、およびＮ－メチルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドなどのＮ－アルキルマレイミドや、Ｎ－（ｐ－メチルフェニル）マレイミド、Ｎ－フェニルマレイミドなどのＮ－芳香族マレイミドが挙げられる。上記マレイミドは、全て対応するα，β－不飽和ジカルボン酸をイミド化合物としてから使用しても良いし、対応するα，β－不飽和ジカルボン酸を共重合したのち、イミド化するという方法をとっても良い。このうち、好ましいのは、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミドである。

【００２０】

これらの単量体は、２種以上組み合わせて使用されるが、特に好ましい単量体の組み合わせは、（１）スチレン／アクリロニトリル、（２）スチレン／メチルメタクリレート、（３）スチレン／アクリロニトリル／メチルメタクリレートである。また、上記のスチレンの一部または全部を、α－メチルスチレンに置き換えることで、耐熱性を付与することができる。また、スチレンの一部または全部をハロゲン化スチレンで置き換えることで、難燃性を付与することができる。さらに、上記の単量体の組み合わせで、メチルメタクリレートを併用すると、優れた着色性を有するゴム強化熱可塑性樹脂を得ることができる。

【００２１】

本発明におけるエチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）／上記単量体成分の使用比率は、５～８０／９５～２０重量％、好ましくは５～６０／９５～４０重量％、さらに好ましくは１０～４０／９０～６０重量％である。エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）の使用比率が、５重量％未満の場合、耐衝撃性に劣り、一方８０重量％を超えると、樹脂の表面硬度が低下するために好ましくない。

【００２２】

本発明のゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法は、上記エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）の存在下に、上記単量体成分を溶液重合法によりラジカル重合する。

【００２３】

ゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法として、以下、溶液重合法について詳細に述べる。すなわち、溶液重合法では、溶剤が用いられる。溶剤は、通常のラジカル重合で使用される不活性重合溶剤であり、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、ジクロルメチレン、四塩化炭素などのハロゲン炭化水素、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどが挙げられる。溶剤の使用量は、エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）および単量体成分の合計量１００重量部に対し、好ましくは２０～２００重量部、さらに好ましくは５０～１５０重量部である。

【００２４】

重合温度は、８０～１４０℃、好ましくは８５～１３０℃、さらに好ましくは９０～１２０℃である。重合温度が、８０℃未満では、重合後半になるとポリマー粘度が高くなり、安定な運転が困難である。一方、重合温度が、１４０℃を超えると、熱による開始反応に起因する低分子量成分が増加して好ましくない。

【００２５】

本発明における重合に際しては、例えばケトンパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物が、重合開始剤として使用される。

【００２６】

また、連鎖移動剤としては、例えばメルカプタン類、α－メチルスチレンダイマーなどを用いることができる。また、フェノール系やリン系の酸化安定剤、ベンゾトリアゾール系やヒンダードアミン系の光安定剤、ステアリルアルコールやエチレンビスステアロアマイドなどの滑剤などの他の添加剤を配合することができる。

【００２７】

本発明を溶液重合で行う場合、バッチ重合と連続重合のどちらでも良いが、好ましくは連続重合である。この連続重合においては、例えばまず重合の第１段階として、使用する共重合ゴム（ａ）の全量を、上記単量体成分の全量の６０～９５重量％および溶剤の全量の６０～１００重量％に溶解して均一溶液としたのち、ラジカル開始剤（重合開始剤）の存在下で７０～１３０℃の温度で、単量体の重合転化率が８０％以上になるまで重合したのち、第２段階として、単量体の重合転化率を常に８０％以上に維持するように添加量を調整しながら、残りの単量体成分および溶剤を連続的または断続的に添加しながら、ラジカル開始剤の存在下で、９０～１８０℃の温度で実質的に反応が完結するまで重合したのち、溶剤を分離除去する方法が好ましい（特公昭５８－５３００７号公報参照）。この連続重合法によれば、層状剥離現象を改良した、耐候性、耐衝撃性の熱可塑性樹脂が得られる。

【００２８】

また、反応系が実質的に均一となるように混合状態を保持する実施形態については、特に限定はないが、通常、リボン型攪拌翼、タービン型攪拌翼、スクリュー型攪拌翼、錨型攪拌翼などによる攪拌混合、あるいは反応系の外部に設けられたポンプなどによる循環混合などが使用され、これらの組み合わせも好適である。また、連続重合の場合、第２基以降の重合器は、管型重合器、押し出し機型重合器、ニーダー型重合器などを用いることができる。

【００２９】

次に、重合反応により得られる反応物から、溶剤、未反応単量体などを脱溶し、樹脂を回収する方法としては、水中へ懸濁分散させてスチームストリッピングする方法、樹脂溶液を予熱し、減圧下、フラッシングする方法、あるいは、直接、ベント付き押し出し機で脱溶する方法など、一般的な方法を選ぶことができる。一方、他の重合方法についても、常法に従って実施することができる。

【００３０】

このようにして得られるゴム強化熱可塑性樹脂（ｂ）中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径は、０．２～０．８μｍ、好ましくは０．３～０．６μｍである。ここで、グラフトゴム粒子の平均粒子径の測定は、該樹脂をアセトンに溶解し、粒度分布測定装置で測定し、そのメジアン径（μｍ）を平均粒子径とした値である。この平均粒子径が、０．２μｍ未満では、耐衝撃性が不充分となり、一方０．８μｍを超えると、光沢が低下し、成形品表面外観が悪くなる。

【００３１】

グラフトゴム粒子の平均粒子径を、上記の範囲になるようにするには、共重合ゴム（ａ）への単量体成分のグラフト重合中、あるいは重合終了後に、反応液に剪断力を掛けて、粒子径を小さくすればよい。例えば、ホモジナイザーなどの高速攪拌機を用い、剪断速度５００～３，０００ｓｅｃ$^{-1}$、好ましくは５００～１，０００ｓｅｃ$^{-1}$とすればよい。このホモジナイザーを用いる場合には、高速攪拌のため、重合中に使用し、グラフトゴム粒子の平均粒子径を本発明の範囲内とすることが好ましい。

【００３２】

なお、このようにして得られるゴム強化熱可塑性樹脂のグラフト率は、５～２００％、好ましくは２０～１４０％、さらに好ましくは３０～８０％である。グラフト率が、５％未

満の場合、グラフトが不充分なため、ゴム相とマトリックス相の界面接着力の低下から耐衝撃性が発現せず、一方２００％を超えると、成形加工性が悪化する。このグラフト率は、重合温度、重合開始剤種、濃度などによって、容易に調整することができる。

【００３３】

また、本発明の製造方法により得られるゴム強化熱可塑性樹脂は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度〔［η］〕（３０℃で測定）が０．１～１．０ｄｌ／ｇ、好ましくは０．２～０．７ｄｌ／ｇ、さらに好ましくは０．２４～０．６ｄｌ／ｇである。固有粘度〔［η］〕が、０．１ｄｌ／ｇ未満では、耐衝撃性が不充分となり、一方１．０ｄｌ／ｇを超えると、流動性の低下により成形加工性が悪化する。

この固有粘度は、連鎖移動剤濃度、重合開始剤濃度、溶剤量などによって、容易に調整することができる。

【００３４】

本発明の製造方法により得られるゴム強化熱可塑性樹脂（ｂ）は、目的に応じて下記の他の熱可塑性樹脂とブレンドし、熱可塑性樹脂組成物とすることが可能である。この他の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、ＢＲ、ＮＢＲ、Ｓ－Ｂ－Ｓブロック共重合体、水添Ｓ－Ｂ－Ｓブロック共重合体、ＨＩＰＳ、スチレン－アクリロニトリル共重合体、ＡＢＳ樹脂、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂以外のＡＥＳ樹脂、ＡＳＡ樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、Ｎ－フェニルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、ＭＢＳ樹脂、メタクリル酸メチル－スチレン共重合体、Ｓ－Ｉ－Ｓブロック共重合体、ポリイミド、ＰＰＳ、ポリエーテルエーテルケトン、フッ化ビニリデン重合体、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ＰＰＥ樹脂などが挙げられる。これらのブレンド比は、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂／他の熱可塑性樹脂＝１～９９／９９～１（重量％）である。ゴム強化熱可塑性樹脂の割合が、１重量％未満では、耐衝撃性が低下し、一方９９重量％を超えると、成形加工性が低下し、好ましくない。

【００３５】

なお、上記熱可塑性樹脂組成物中のエチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）の含有量（以下「ゴム含有量」ともいう）は、目的に応じて任意に選ぶことができるが、組成物の耐衝撃性、成形性を満足するために、その範囲は５～７０重量％、好ましくは１０～６５重量％である。ゴム含有量が、５重量％未満では、耐衝撃性が不充分となり、一方７０重量％を超えると、表面硬度が低下するため好ましくない。

【００３６】

上記の熱可塑性樹脂組成物を得る方法を具体的に説明すると、重合終了後の反応混合物である溶液－溶液、または溶液－ラテックスなどの状態のままで、両者を混合したのち、樹脂組成物の回収操作を行っても良いし、あるいは、樹脂回収操作後の粉体－粉体、粉体－ペレット、ペレット－ペレットなどの形態で両者を混合して、熱可塑性樹脂組成物を製造しても良い。上記ゴム強化熱可塑性樹脂と他の熱可塑性樹脂との混練り方法としては、各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどが使用される。好ましい混練り方法は、押し出し機を用いる方法である。

【００３７】

なお、本発明の方法により得られるゴム強化熱可塑性樹脂、およびこれを用いた組成物に対し、ヒンダードフェノール系、リン系、およびイオウ系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、増強剤など、通常、用いられる添加剤を添加することもできる。

【００３８】

本発明の方法により得られるゴム強化熱可塑性樹脂およびこれを用いた組成物の成形方法としては、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、押し出し成形などがあるが、通常は、射出成形法によって成形される。射出成形法の場合、射出成形機のシリンダー温度を、通常、１８０～２８０℃、好ましくは２００～２４０℃に、金型温度を４０～１００℃、好まし

くは５０～８０℃の温度条件に設定して成形される。

【００３９】

かくして得られるゴム強化熱可塑性樹脂、およびこれを用いた組成物は、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観が優れているので、これらの特性を生かした種々の用途、例えば二輪を含む自動車の外装部品、エアコン室外機などに広く利用することができる。

【００４０】

本発明の好ましい実施態様は、次のとおりである。

（１）共重合ゴム（ａ）を構成するα－オレフィンがプロピレン、１－ブテンまたは１－オクテンであり、単量体成分の組み合わせがスチレン／アクリロニトリル、スチレン／メチルメタクリレート、またはスチレン／アクリロニトリル／メチルメタクリレートである、ゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法。

（２）エチレン－α－オレフィン系共重合ゴム（ａ）の存在下に、単量体成分を溶液重合法によって重合して得られるゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法。

【００４１】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部、％は、重量基準である。また、各種物性は、下記の要領に従って測定した。

【００４２】

エチレン含量

エチレン－α－オレフィン系共重合ゴムを、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いて、エチレン／α－オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた赤外線分析の結果との関係を示す検量線を作製し、この検量線を基に、各実施例で得られる共重合ゴムの組成を求めた。

ムーニー粘度

ＪＩＳ Ｋ６３００に準拠し、測定温度１００℃、予熱１分、測定４分で測定した。

重量平均分子量、分子量分布

ウオーターズ（ＷＡＴＥＲＳ）社製、１５０型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）装置を用い、ｏ－ジクロロベンゼンを溶媒として１２０℃で測定した。

【００４３】

グラフト率

ゴム強化熱可塑性樹脂の一定量（ｘ）を、アセトンに投入し、振とう機で２時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させ、遠心分離機を用いてこの溶液を２３，０００ｒｐｍで３０分間、遠心分離し、不溶分を得たのち、真空乾燥機を用いて１２０℃で１時間乾燥し、不溶分（ｙ）および遊離の共重合体を得て、下記式よりグラフト率を算出した。

グラフト率（％）＝〔（ｙ－ｘ×ゴム強化熱可塑性樹脂中のゴム分率）／（ｘ×ゴム強化熱可塑性樹脂中のゴム分率）〕×１００

固有粘度〔［η］〕

遊離のゴム強化熱可塑性樹脂を単離し、メチルエチルケトンに溶解し、３０℃の温度条件下でウベローデ型粘度計で測定した。

グラフトゴム粒子の平均粒子径（ゴム粒子径）

ポリマー（ゴム強化熱可塑性樹脂）３０ｍｇを、アセトン３０ｍｌに溶解し、（株）堀場制作所製、粒度分布測定装置ＬＡ－９１０で測定し、そのメジアン径（μｍ）をゴム粒子径とした。

【００４４】

アイゾット衝撃強度

ＡＳＴＭ Ｄ２５６に従い、測定した（断面１／４×１／２インチ、ノッチ付き）。

耐候性（衝撃強度保持率）

カーボンアークを光源とするサンシャインウェザオメーター〔スガ試験機（株）製、ＷＥ

Ｌ－６ＸＬ－ＤＣ〕を用い、下記試験条件で、１，０００時間曝露したのち、アイゾット衝撃強度を測定し、保持率を算出した。
ブラックパネル温度　；６３±３℃
槽内温度　　；６０±５％ＲＨ
降雨サイクル　　；２時間ごと１８分
カーボン交換サイクル；６０時間
アイゾット衝撃強度　；ＡＳＴＭ Ｄ２５６（断面１／８×１／２インチ）
【００４５】
ロックウエル硬度
ＡＳＴＭ Ｄ７８５（Ｒスケール）により測定した。
熱変形温度
ＡＳＴＭ Ｄ６４８（曲げ応力１８．５ｋｇｆ／ｃｍ^2）により測定した。
表面光沢
ＡＳＴＭ Ｄ５２３（θ＝４５°）により測定した。
フローマーク
型締め圧力１２０トンの射出成形機を用い、肉厚２．５ｍｍ、縦横の長さ各々１５０×１５０ｍｍの平板を成形し（成形温度＝２２０℃）、フローマークの発生状況を目視で判定した。
○；全く発生なし
△；部分的に発生
×；全面に発生
【００４６】
参考例（共重合ゴムａ－１～４の調製）
共重合ゴムａ－１～３は、いずれも日本合成ゴム（株）製であり、その組成および物性を表１に示す。なお、共重合ゴムａ－４は、ダウ社製、ＥＮＧＡＧＥ＃８２００である。この共重合ゴムａ－４の組成および物性も、表１に示す。
【００４７】
実施例１
３段パドル型攪拌翼、温度計、圧力計、および上部に添加口を備えた、内容積１０Ｌのステンレス製オートクレーブに、あらかじめ均一溶液にした共重合ゴムａ－１を３０部、スチレン５０部、トルエン１５０部を仕込み、攪拌しながら６５℃まで昇温し、アクリロニトリル２０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．１部、ジベンゾイルパーオキサイド０．５部を添加し、チッ素置換したのち、攪拌回転数２００ｒｐｍにしてさらに昇温し、１００℃に制御しながら重合反応させた。約２時間で相転移が生じた。そのときの重合転化率は、６０％であった。
【００４８】
そのままの条件で重合反応を継続し、開始後、４時間目から昇温を始め、１２０℃にした。さらに、１２０℃で２時間保持したのち、冷却を開始した。終了時の重合転化率は、９８％であった。約９０℃まで冷却して、安定剤として２，２’－メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）０．３部を添加し、良く混合したのち、オートクレーブにより反応混合物を抜き出した。次に、水蒸気蒸留により、残留単量体、溶剤などの揮発分を実質的に留去し、細かく粉砕したのち、４０ｍｍφベント付き押し出し機（２２０℃、７００ｍｍＨｇ真空）にて、さらに実質的に揮発分を留去するとともに、ゴム強化熱可塑性樹脂をペレット化した。得られたゴム強化熱可塑性樹脂の物性を、表２に示す。
【００４９】
実施例２～４、比較例１～５
共重合ゴムの種類や、共重合する単量体の種類、量を変更する以外は、実施例１と同様の方法で、ゴム強化熱可塑性樹脂を得た。得られたゴム強化熱可塑性樹脂の組成および物性を、表２～３に示す。
【００５０】

実施例５～７、比較例６～８
共重合ゴム、あるいは共重合する単量体の種類、量を変更する以外は、実施例１と同様の方法でゴム強化熱可塑性樹脂を得て、さらにこのゴム強化熱可塑性樹脂と他の熱可塑性樹脂とをブレンドし、４０ｍｍφベント付き押し出し機にて混練りすることにより、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた組成物の組成および物性を表４～５に示す。
【００５１】
【表１】

共重合ゴム（ａ）名称	a-1	a-2	a-3	a-4
組成（%）				
エチレン	47	78	80	80
プロピレン	38	22	-	-
１－ブテン	-	-	20	-
１－オクテン	-	-	-	20
ジシクロペンタジエン	5	-	-	-
物性				
ムーニー粘度	34	19	20	30
重量平均分子量（Mw, $\times 10^4$）	27	20	18	22
分子量分布　（Mw/Mn）	3.4	1.9	1.9	2.0

【００５２】
【表２】

実施例Ｎｏ.	1	2	3	4
ゴム強化熱可塑性樹脂				
配合量（部）	100	100	100	100
共重合ゴム名称	a-1	a-2	a-3	a-3
ゴム使用量（部）	20	20	20	20
スチレン	56	56	56	11
アクリロニトリル	24	24	24	9
メチルメタクリレート	-	-	-	60
グラフト率（%）	55	52	51	62
固有粘度（ＭＥＫ，３０℃、dl/g）	0.30	0.31	0.31	0.28
ゴム粒子径（μm）	0.45	0.40	0.25	0.30
他の熱可塑性樹脂種類、部数				
ＳＴ－ＡＮ共重合体*1	-	-	-	-
ＳＴ－ＰＭＩ共重合体*2	-	-	-	-
ＣＨＭＩ－ＳＴ－ＭＭＡ共重合体*3	-	-	-	-
樹脂（組成物）中のゴム量（部）	20	20	20	20
物性				
アイゾット衝撃強度（kg・cm/cm）	31	25	20	25
耐候性（衝撃強度保持率、%）	95	94	90	92
ロックウェル硬度（Ｒスケール）	100	101	102	100
熱変形温度（℃）	91	92	92	85
表面光沢（%）	92	93	95	95
フローマーク	○	○	○	○

【００５３】
【表３】

比較例Ｎｏ.	1	2	3	4	5
ゴム強化熱可塑性樹脂					
配合量（部）	100	100	100	100	100
共重合ゴム名称	a-1	a-2	a-3	a-3	a-2
ゴム使用量（部）	20	20	20	20	20
スチレン	56	56	56	11	56
アクリロニトリル	24	24	24	9	24
メチルメタクリレート	-	-	-	60	-
グラフト率（％）	55	52	51	62	60
固有粘度（ＭＥＫ，３０℃、dl/g）	0.30	0.31	0.31	0.28	0.30
ゴム粒子径（μｍ）	1.5	1.2	1.0	0.9	0.12
他の熱可塑性樹脂種類、部数					
ＳＴ－ＡＮ共重合体*1	-	-	-	-	-
ＳＴ－ＰＭＩ共重合体*2	-	-	-	-	-
ＣＨＭＩ－ＳＴ－ＭＭＡ共重合体*3	-	-	-	-	-
樹脂（組成物）中のゴム量（部）	20	20	20	20	20
物性					
アイゾット衝撃強度（kg・cm/cm）	45	35	29	20	12
耐候性（衝撃強度保持率、％）	95	94	90	92	95
ロックウェル硬度（Ｒスケール）	95	98	97	98	103
熱変形温度（℃）	88	89	87	78	90
表面光沢（％）	78	80	83	83	95
フローマーク	×	×	×	×	○

【００５４】
【表４】

実施例Ｎｏ.	5	6	7
ゴム強化熱可塑性樹脂			
配合量（部）	60	60	80
共重合ゴム名称	a-4	a-1	a-3
ゴム使用量（部）	30	30	15
スチレン	45	45	25
アクリロニトリル	25	25	-
メチルメタクリレート	-	-	50
グラフト率（%）	48	50	67
固有粘度（ＭＥＫ，３０℃、dl/g）	0.35	0.32	0.32
ゴム粒子径（μm）	0.50	0.55	0.30
他の熱可塑性樹脂種類、部数			
ＳＴ－ＡＮ共重合体*1	40	20	-
ＳＴ－ＰＭＩ共重合体*2	-	20	-
ＣＨＭＩ－ＳＴ－ＭＭＡ共重合体*3	-	-	20
樹脂（組成物）中のゴム量（部）	18	18	12
物性			
アイゾット衝撃強度（kg・cm/cm）	35	25	22
耐候性（衝撃強度保持率、%）	94	95	97
ロックウェル硬度（Ｒスケール）	103	108	108
熱変形温度（℃）	97	105	90
表面光沢（%）	92	95	95
フローマーク	○	○	○

【００５５】
【表５】

比較例Ｎｏ.	6	7	8
ゴム強化熱可塑性樹脂			
配合量（部）	60	60	80
共重合ゴム名称	a-4	a-1	a-3
ゴム使用量（部）	30	30	15
スチレン	45	45	25
アクリロニトリル	25	25	-
メチルメタクリレート	-	-	50
グラフト率（%）	48	67	67
固有粘度（ＭＥＫ，３０℃、dl/g）	0.35	0.32	0.32
ゴム粒子径（μm）	1.0	2.0	0.9
他の熱可塑性樹脂種類、部数			
ＳＴ－ＡＮ共重合体*1	40	20	-
ＳＴ－ＰＭＩ共重合体*2	-	20	-
ＣＨＭＩ－ＳＴ－ＭＭＡ共重合体*3	-	-	20
樹脂（組成物）中のゴム量（部）	18	18	12
物性			
アイゾット衝撃強度（kg・cm/cm）	45	30	25
耐候性（衝撃強度保持率、%）	94	97	97
ロックウェル硬度（Ｒスケール）	98	100	103
熱変形温度（℃）	95	100	85
表面光沢（%）	72	68	85
フローマーク	△	△	○

【００５６】
表２～５において、＊１～３の共重合体の詳細は、次のとおりである。
＊１）スチレン・アクリロニトリル共重合体
＊２）スチレン・Ｎ－フェニルマレイミド共重合体
＊３）Ｎ－シクロヘキシルマレイミド・スチレン・メチルメタクリレート共重合体
【００５７】

【発明の効果】
本発明によれば、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観が優れたゴム強化熱可塑性樹脂が得られる。

フロントページの続き

審査官　佐藤　邦彦

(56)参考文献　特開昭５９－０３０８４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１７０４０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０３０８４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１７０４０９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F255/02
C08L 51/00-51/06