

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/151853 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 25/08 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) C08L 51/06 (2006.01)
C08F 220/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058443
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 20 日(20.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-074061 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014) JP
- (71) 出願人: ユーエムジー・エービーエス株式会社
(UMG ABS, LTD.) [JP/JP]; 〒1046591 東京都中央区
明石町 8-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 前田 一彦(MAEDA, Kazuhiko); 〒7558580
山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5-1 4 ユーエム
ジー・エービーエス株式会社 宇部工場内
Yamaguchi (JP). 松山 広憲(MATSUYAMA, Hiro-
nori); 〒7558580 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5
-1 4 ユーエムジー・エービーエス株式会社
宇部工場内 Yamaguchi (JP).

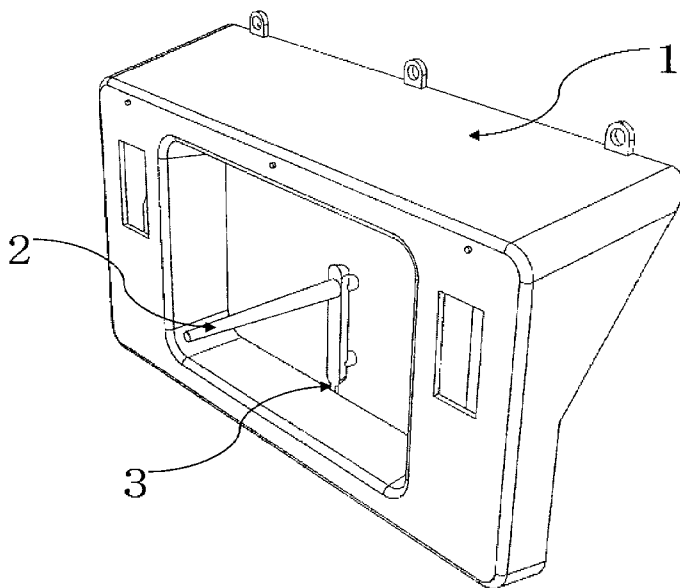
- (74) 代理人: 重野剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒
1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 0 号日
伸ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE OF SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

Fig.1



(57) Abstract: Provided is a thermoplastic resin composition which has excellent thermal discoloration resistance during the retention period of molding and provides a molded article that has excellent fluidity, impact resistance, heat resistance, surface appearance, color developability and vibration damping properties. A thermoplastic resin composition which contains 20-70 parts by mass of a graft copolymer (A) which is obtained by graft copolymerizing a vinyl monomer that is selected from the group consisting of unsaturated nitrile monomers, aromatic vinyl monomers and (meth)acrylic acid ester monomers in the presence of a rubbery polymer (a) having a volume average particle diameter of 80-600 nm and 30-80 parts by mass of a copolymer (B) which is obtained by copolymerizing a vinyl monomer mixture that contains a vinyl monomer selected from the group consisting of unsaturated nitrile monomers, aromatic vinyl monomers and (meth)acrylic acid ester monomers, while essentially containing styrene and α -methyl styrene as aromatic vinyl monomers, with the total of (A) and (B) being 100 parts by mass.

(57) 要約: 成形滞留時の耐熱変色に優れ、流動性、耐衝撃性、耐熱性、成形品表面外観、発色性および制振性に優れた成形品を与える熱可塑性樹脂組成物を提供する。体積平均粒子径が 80~600 nm であるゴム質重合体 (a) の存在下に、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニ

ル系単量体、および (メタ) アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体をグラフト共重合してなるグラフト共重合体 (A) 20~70 質量部と、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および (メタ) アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体を含有し、芳香族ビニル系単量体としてスチレンおよび α -メチルスチレンを必須とするビニル系単量体混合物を共重合してなる共重合体 (B) 30~80 質量部とを含有する ((A) と (B) の合計で 100 質量部) 熱可塑性樹脂組成物。



WO 2015/151853 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、成形滞留時の耐熱変色に優れ、流動性、耐衝撃性、耐熱性、成形品表面外観、発色性および制振性に優れた成形品を与える熱可塑性樹脂組成物と、この熱可塑性樹脂組成物を成形してなる熱可塑性樹脂成形品に関する。

背景技術

[0002] A B S樹脂に代表されるスチレン系樹脂および、スチレン系樹脂と他の熱可塑性樹脂からなるアロイ材料等の熱可塑性樹脂は、機械的特性、物理的特性、電気的特性等に優れることから、電気・電子分野、O A・家電分野、車輦分野、サニタリー分野等に幅広く使用されている。近年の製品の軽量化、小型化等により、成形品が薄肉化されている。薄肉化のために、射出成形等で成形品を得る際、成形温度や射出速度を上げて成形する等の必要が生じており、熱可塑性樹脂にとって厳しい条件となっている。大型成形機での成形の際は、成形機シリンダー内での樹脂滞留が生じやすく、その結果、樹脂の劣化や熱分解によるジェッティングなどといった成形不良現象や熱変色が生じると共に、成形品の性能および表面外観が劣る等の問題があった。

[0003] 熱可塑性樹脂組成物に種々の熱安定性改良剤を添加することにより、ある程度の熱安定性の改良効果は得られるが、コストアップを生じる。

[0004] 近年の生活環境の変化から、騒音や振動への関心が高まっている。車輦分野、家電機器分野、O A分野において騒音、振動の低減が要求されている。自動車ではラジエターファンの振動を、家電分野ではモーターから発生するノイズを、O A分野では光ディスクの振動を低減する材料が求められている。

[0005] 防振、制振材料としては、金属板と金属板との間に樹脂系又はゴム系材料を挟んだものなどが用いられている。近年の機器の軽量化、小型化に伴い、

このような構造体での製品設計は困難になってきており、構造体を形成する材料自体に高い制振性能を有するものが求められている。

[0006] 一般に構造体になり得るような剛性の高い材料は振動減衰性が小さく、逆に振動減衰性が大きい材料は剛性が低いという二律背反の関係にあるため、構造体の構成材料として制振性能を有する樹脂組成物をそのまま使用することは困難であった。

[0007] 特開平6-41443号公報には、アクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体と他の共単量体からなるガラス転移温度が0℃以上の共重合体と熱可塑性樹脂の組み合わせが提案されている。特開平11-349785号公報には、スチレン系樹脂に対して特定のコアシェル構造を有するゴム状重合体を配合することが提案されている。これらの樹脂組成物では、制振性を保持しながら、成形加工性および外観表面性に優れた成形品は得られていない。

[0008] 特開2000-212373号公報には、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体および他の共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物において、特定温度範囲に組成物を構成する各重合体のT_gピークと異なる損失正接(tan δ)ピークを有する熱可塑性樹脂組成物が提案されている。この樹脂組成物では、成形加工性および外観表面性の改良は見られるが、樹脂組成物の耐熱変色に関する効果はない。

[0009] 特許文献1：特開平6-41443号公報

特許文献2：特開平11-349785号公報

特許文献3：特開2000-212373号公報

発明の概要

[0010] 本発明の目的は、成形滞留時の耐熱変色に優れ、流動性、耐衝撃性、耐熱性、成形品表面外観、発色性および制振性に優れた成形品を与える熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

[0011] 本発明らは、芳香族ビニル系単量体として、スチレンおよび α -メチルスチレンを必須とするビニル系単量体を、特定の組成で共重合してなる共重合

体を、グラフト共重合体と熔融混練して得られる熱可塑性樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出した。

[0012] 本発明は、以下を要旨とする。

[0013] [1] 体積平均粒子径が80～600nmであるゴム質重合体(a)の存在下に、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および(メタ)アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体をグラフト共重合してなるグラフト共重合体(A)20～70質量部と、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および(メタ)アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体を含有するビニル系単量体混合物であって、芳香族ビニル系単量体としてスチレンおよび α -メチルスチレンを必須とするビニル系単量体混合物を共重合してなる共重合体(B)30～80質量部とを含有する(但し、グラフト共重合体(A)および共重合体(B)の合計は100質量部である)ことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

[0014] [2] 前記ビニル系単量体混合物が、不飽和ニトリル系単量体5～20質量%、芳香族ビニル系単量体10～30質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体50～85質量%、および他のビニル系単量体0～10質量%からなることを特徴とする[1]記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0015] [3] 前記ビニル系単量体混合物における芳香族ビニル系単量体が、スチレン5～30質量%と α -メチルスチレン70～95質量%とを含むことを特徴とする[1]又は[2]に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0016] [4] 前記共重合体(B)が懸濁重合にて得られることを特徴とする[1]ないし[3]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0017] [5] 前記共重合体(B)が、アルケニルコハク酸カリウムを懸濁助剤とする懸濁重合にて得られることを特徴とする[4]に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0018] [6] 前記ゴム質重合体(a)が、アクリル酸アルキルエステル単量体単位と多官能性単量体単位を含むアクリル系ゴム、或いは、ポリオルガノシロ

キサンとアクリル酸アルキルエステル単量体単位と多官能性単量体単位を含むアクリル系ゴムからなるアクリル系複合ゴムであることを特徴とする〔１〕ないし〔５〕のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0019] 〔７〕 前記グラフト共重合体（Ａ）は、ゴム質重合体（ａ）４０～８０質量％の存在下に、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および（メタ）アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体６０～２０質量％をグラフト共重合してなるものであることを特徴とする〔１〕ないし〔６〕のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0020] 〔８〕 前記グラフト共重合体（Ａ）のグラフト率が２０～１５０％であり、アセトン可溶部の還元粘度が０．３０～０．７０ｄＬ／ｇであり、前記共重合体（Ｂ）の還元粘度が０．３０～０．７０ｄＬ／ｇであることを特徴とする〔１〕ないし〔７〕のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0021] 〔９〕 熱可塑性樹脂組成物全体に占めるゴム質重合体（ａ）の含有量が、１０～３０質量％の範囲であることを特徴とする〔１〕ないし〔８〕のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0022] 〔１０〕 〔１〕ないし〔９〕のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする熱可塑性樹脂成形品。

発明の効果

[0023] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形滞留時の耐熱変色に優れ、流動性、耐衝撃性、耐熱性、成形品表面外観、発色性および制振性に優れた成形品を与えることが可能である。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、近年、その需要が拡大している自動車材用途や建材用途、家電品用途に利用することができ、その工業的利用価値は極めて高い。

図面の簡単な説明

[0024] [図１]実施例及び比較例の外観評価において作製した自動車メーターパネルを模した成形品の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0026] 本明細書において「単位」とは、重合前の単量体化合物（モノマー）に由来する構造部分をさす。例えば、「ビニル系単量体単位」とは「ビニル系単量体に由来する構造部分」をさす。

本明細書において「（メタ）アクリル」とは「アクリル」と「メタクリル」の一方または双方をさす。

[0027] [グラフト共重合体（A）]

グラフト共重合体（A）は、ゴム質重合体（a）の存在下に、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および（メタ）アクリル酸エステル系単量体のいずれかのビニル系単量体を必須とし、必要に応じて配合される上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体を含む単量体成分をグラフト共重合してなるものである。

[0028] ゴム質重合体（a）としては、例えば、ジエン系ゴム、アクリル酸アルキルエステル単量体単位と多官能性単量体単位を含むアクリル系ゴム、エチレンープロピレンゴム（EPR）、エチレンーブテンゴム（EBR）、エチレンーオクテンゴム（EOR）、エチレンープロピレンージエン系ゴム（EPDM）、ポリオルガノシロキサン等が例示される。

[0029] 上記のゴム質重合体の存在下にアクリル酸アルキルエステル単量体と多官能性単量体を重合する手法、上記のゴム質重合体とアクリル酸アルキルエステル単量体と多官能性単量体を含むゴム質重合体を共肥大化する手法等といった公知の手法にて得られるアクリル系複合ゴムを用いることもできる。

[0030] これらのゴム質重合体は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0031] これらのゴム質重合体のうち、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐候性および発色性が優れる点から、アクリル酸アルキルエステル単量体単位と多官能性単量体単位を含むアクリル系ゴム、およびポリオルガノシロキサンとアクリル酸アルキルエステル単量体単位と多官能性単量体単位を含むアクリル系ゴムからなるアクリル系複合ゴムが好ましい。

[0032] ゴム質重合体（a）は、ゴム質重合体（a）に含まれる単量体単位を構成

する上記のような単量体の混合物を乳化重合することにより製造されることが好ましい。

[0033] 乳化重合で用いる乳化剤としては、乳化重合時のラテックスの安定性に優れ、重合率を高めることができる点から、アニオン系乳化剤が好ましい。

[0034] アニオン系乳化剤としては、サルコシン酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸カリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹼等のカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム等のアルキル基および／又はアルケニル基を有する二塩基酸もしくはその塩が挙げられる。

[0035] アニオン系乳化剤としてのアルキル基および／又はアルケニル基を有する二塩基酸もしくはその塩において、アルキル基は、好ましくは炭素数 8～22、より好ましくは炭素数 12～20 の、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、例えば各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基などを挙げるができる。

アルケニル基は、好ましくは炭素数 8～22、より好ましくは炭素数 12～20 の、直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基であり、例えば各種オクテニル基、各種デセニル基、各種ドデセニル基、各種テトラデセニル基、各種ヘキサデセニル基、各種オクタデセニル基、各種イコセニル基などを挙げるができる。

[0036] 二塩基酸の酸基としては、分散液の凝集性などの観点から、少なくとも一方の酸基はカルボキシル基である。他方の酸基としては、カルボキシル基やスルホン酸基等が挙げられるが、分散液の凝集性などの観点から、カルボキシル基が好ましい。二塩基酸としては、乳化性能、乳化安定性、凝集性などの観点から、炭素数 8～22 のアルキル基および／又はアルケニル基を有し、一方の酸基はカルボキシル基であり、他方の酸基はカルボキシル基又はス

ルホン酸基である二塩基酸が好ましく、炭素数 8～22 のアルキル基および／又はアルケニル基を有するジカルボン酸がより好ましく、炭素数 12～20 のアルキル基および／又はアルケニル基を有するジカルボン酸が更に好ましい。

当該二塩基酸の塩としては、ナトリウム塩やカリウム塩などのアルカリ金属塩が好ましい。

[0037] 当該二塩基酸塩としては、具体的には、モノアルキルサクシネートスルホン酸ジナトリウム、アルキルコハク酸ジナトリウム、アルキルコハク酸ジカリウム、アルケニルコハク酸ジナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウムなどが挙げられる。アルキル基および／又はアルケニル基はいずれも、好ましくは炭素数 8～22、より好ましくは炭素数 10～20 である。

[0038] アニオン系乳化剤としては、前記多官能性単量体の加水分解抑制といった点から、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、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム等が好ましい。これらの中でも特に乳化性、保存安定性、凝集性、重合安定性に優れ、凝固剤の選択肢が広い点から、炭素数 12～20 のアルケニルコハク酸ジカリウムが好ましい。

[0039] これらのアニオン系乳化剤は、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。

[0040] アニオン系乳化剤は、通常、ゴム質重合体 (a) 100 質量部に対して 0.1～4.0 質量部、特に 0.5～3.0 質量部の割合で使用される。

[0041] ゴム質重合体 (a) について、後述の実施例における方法で求められる体積平均粒子径は、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性と成形品外観特性の点から 80～600 nm であり、好ましくは 90～500 nm である。

[0042] ゴム質重合体 (a) は、体積平均粒子径やゴム種の異なるゴム質重合体を 2 種類以上混合しても良い。

[0043] ゴム質重合体 (a) とグラフト共重合する不飽和ニトリル系単量体として

は、アクリロニトリル、メタクリルニトリル等の1種又は2種以上が挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。

[0044] 芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ブロムスチレン等の1種又は2種以上が挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

[0045] (メタ) アクリル酸エステル系単量体としては、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-ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル等のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等の1種又は2種以上が挙げられ、特にメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルが好ましい。

[0046] これらに共重合性を有するその他のビニル系単量体としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物や、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸などの1種又は2種以上が挙げられる。

[0047] これらは、それぞれ1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0048] ゴム質重合体(a)にグラフト共重合させる単量体成分は、好ましくは不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体のいずれかのビニル系単量体80~100質量%およびこれらの単量体に共重合性を有するその他のビニル系単量体0~20質量%からなる(単量体混合物100質量%)。いずれかのビニル系単量体がこの範囲より少なく、その他のビニル系単量体がこの範囲よりも多いと、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性および成形品外観特性のいずれかが劣る。

[0049] ゴム質重合体(a)にグラフト共重合させる単量体成分が不飽和ニトリル系単量体と芳香族ビニル系単量体からなる場合、単量体成分中の不飽和ニトリル系単量体の割合は5~50質量%、芳香族ビニル系単量体の割合は50~95質量%であることが、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性および

成形品外観特性等の観点から好ましい。ゴム質重合体（a）にグラフト共重合させる単量体成分が不飽和ニトリル系単量体と芳香族ビニル系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる場合、単量体成分中の不飽和ニトリル系単量体の割合は1～40質量%、芳香族ビニル系単量体の割合は10～76質量%、（メタ）アクリル酸エステル系単量体の割合は20～80質量%であることが、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性および成形品外観特性等の観点から好ましい。

[0050] ゴム質重合体（a）にグラフト共重合させる単量体成分の具体例としては、アクリロニトリル単独、スチレン単独、メタクリル酸メチル単独、アクリロニトリルとスチレンの混合物、アクリルニトリルと α -メチルスチレンの混合物、アクリルニトリルとスチレンと α -メチルスチレンの混合物、アクリロニトリルとスチレンとメタクリル酸メチルの混合物、アクリロニトリルとスチレンとアクリル酸アルキルエステルの混合物、メタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルの混合物などが挙げられる。

これらの中でも、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性および成形品外観特性が良好であることから、アクリロニトリルとスチレンの混合物、アクリロニトリルとスチレンとメタクリル酸メチルの混合物、メタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルの混合物が好ましい。

[0051] グラフト共重合体（A）は、ゴム質重合体（a）40～80質量%の存在下に上記単量体成分60～20質量%をグラフト共重合してなるものであることが好ましい（グラフト共重合体（A）100質量%）。ゴム質重合体（a）がこの範囲よりも多く、単量体成分がこの範囲よりも少ないと、得られる成形品外観の表面外観が劣るものとなる。ゴム質重合体（a）がこの範囲よりも少なく、単量体成分がこの範囲よりも多いと、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が劣るものとなる。

[0052] グラフト共重合体（A）の製造方法は特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合等といった公知の方法が用いられる。

[0053] 得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性と得られる成形品の外観特性のバランスを確保するために、グラフト共重合体（A）は、後述の実施例における方法で求められるグラフト率が20～150%の範囲にあることが好ましい。グラフト共重合体（A）のグラフト率が20%未満では、得られる成形品の外観特性が劣り、グラフト率が20%未満である場合も150%を超える場合も、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が損なわれるおそれがある。

[0054] グラフト共重合体（A）のアセトン可溶部の還元粘度は0.30～0.70 dL/g、特に0.30～0.50 dL/gであることが好ましい。グラフト共重合体（A）のアセトン可溶部の還元粘度が上記下限以上であると衝撃強度がより高くなり、上記上限以下であると良好な成形品外観および成形性を保つことができる。グラフト共重合体（A）のアセトン可溶部の還元粘度は、後掲の実施例の項に記載される方法で求められる。

[0055] [共重合体（B）]

共重合体（B）は、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、および必要に応じて配合される上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体からなり、芳香族ビニル系単量体としてスチレンおよび α -メチルスチレンを必須とするビニル系単量体混合物（以下「ビニル系単量体混合物（b）」と称す場合がある。）を共重合してなるものである。

[0056] 共重合体（B）に用いられる不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、および必要に応じて配合される上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体としては、グラフト共重合体（A）に用いる単量体と同様のものを用いることができ、その好適な単量体の種類についても同様である。不飽和ニトリル系単量体としてはアクリロニトリルが特に好ましい。（メタ）アクリル酸エステル系単量体としてはメタクリル酸メチルが特に好ましい。

[0057] ビニル系単量体混合物（b）に含まれる不飽和ニトリル系単量体の割合は

、5～20質量%が好ましく、5～15質量%がさらに好ましい。不飽和ニトリル系単量体の割合が上記下限以上であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が良好となり、上記上限以下であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形滞留時の熱変色が抑制される。

[0058] ビニル系単量体混合物（b）に含まれる芳香族ビニル系単量体の割合は、10～30質量%が好ましく、15～25質量%がさらに好ましい。芳香族ビニル系単量体の割合が上記下限以上であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形性および耐熱性が良好となり、上記上限以下であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が良好となる。

[0059] ビニル系単量体混合物（b）に含まれる（メタ）アクリル酸エステル系単量体の割合は、50～85質量%が好ましく、65～75質量%がさらに好ましい。（メタ）アクリル酸エステル系単量体の割合が上記下限以上であれば、得られる成形品外観特性および制振性が良好となり、上記上限以下であれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形性、耐熱性および熱安定性が良好となる。

[0060] ビニル系単量体混合物（b）に含まれる他の単量体の割合は、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。他の単量体の割合が上記上限以下であれば、得られる成形品の耐衝撃性と外観のバランスが良好となる。

[0061] ビニル系単量体混合物（b）は芳香族ビニル系単量体を必須とし、さらにこの芳香族ビニル系単量体は、スチレンおよび α -メチルスチレンを必須成分とする。

[0062] ビニル系単量体混合物（b）中の芳香族ビニル系単量体100質量%に含まれるスチレンの割合は5～30質量%が好ましく、10～25質量%がさらに好ましい。芳香族ビニル系単量体100質量%に含まれる α -メチルスチレンの割合は70～95質量%が好ましく、75～90質量%がさらに好ましい。

[0063] 芳香族ビニル系単量体中のスチレンの割合が上記下限未満で α -メチルス

チレンの割合が上記上限を超えると、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形性および熱安定性等の特性が劣るおそれがある。芳香族ビニル系単量体中のスチレンの割合が上記上限を超えかつ α -メチルスチレンの割合が上記下限未満であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が損なわれるおそれがある。

[0064] 得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性と成形性のバランスを確保するために、共重合体（B）の還元粘度は0.30～0.70 dL/g、特に0.40～0.65 dL/gであることが好ましい。共重合体（B）の還元粘度が上記下限以上であると衝撃強度がより高くなり、上記上限以下であると良好な成形品外観および成形性を保つことができる。共重合体（B）の還元粘度は、グラフト共重合体（A）のアセトン可溶部の還元粘度と同様、後掲の実施例の項に記載される方法で求められる。

[0065] 共重合体（B）の製造方法は、グラフト共重合体（A）と同様に特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合等といった公知の方法が用いられる。得られる熱可塑性樹脂組成物の発色性、および滞留時の熱変色の点から、懸濁重合が特に好ましい。

[0066] 共重合体（B）を懸濁重合にて製造する際に用いる懸濁助剤としては、グラフト共重合体（A）の製造に用いられるアニオン系乳化剤と同様のものが挙げられる。組成物中の溶解性、溶液安定性や、得られる熱可塑性樹脂組成物の発色性、および滞留時の熱変色の点から、アルケニルコハク酸カリウムが特に好ましい。

[0067] アルケニルコハク酸カリウムのアルケニル基は、グラフト共重合体（A）の製造に用いられるアニオン系乳化剤のアルケニルコハク酸カリウムと同様、好ましくは炭素数8～22、より好ましくは炭素数12～20の、直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基であり、例えば各種オクテニル基、各種デセニル基、各種ドデセニル基、各種テトラデセニル基などを挙げることができる。アルケニルコハク酸カリウムは、モノ塩、ジ塩のいずれでもよいが、ジ塩が好ましい。なかでも炭素数12～14のアルケニル基を有するアルケ

ニルコハク酸ジカリウム塩が特に好ましい。

[0068] 懸濁助剤のアルケニルコハク酸カリウムは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。

[0069] 懸濁助剤のアルケニルコハク酸カリウムは、通常、ビニル系単量体混合物 (b) の合計100質量部に対して0.001~0.5質量部、特に0.001~0.1質量部の割合で使用される。

[0070] [グラフト共重合体 (A) と共重合体 (B) の配合割合]

本発明の熱可塑性樹脂組成物のグラフト共重合体 (A) の配合割合は20~70質量部であり、25~60質量部が好ましく、30~50質量部がさらに好ましく、特に好ましくは40~50質量部である。本発明の熱可塑性樹脂組成物の共重合体 (B) の配合割合は30~80質量部であり、40~75質量部が好ましく、50~70質量部がさらに好ましく、特に好ましくは60~70質量部である (グラフト共重合体 (A) と共重合体 (B) との合計で100質量部)。

[0071] グラフト共重合体 (A) の配合割合が上記範囲未満で少なく、共重合体 (B) の配合割合が上記範囲を超えて多い場合は、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が劣るものとなる。共重合体 (B) の配合割合が上記範囲未満で少なく、グラフト共重合体 (A) の配合割合が上記範囲を超えて多い場合は、得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性、耐熱性、成形性、および制振性等の特性が損なわれる。

[0072] 得られる熱可塑性樹脂組成物の物性バランスの観点から、熱可塑性樹脂組成物全体に占めるゴム質重合体 (a) の含有量は、10~30質量%の範囲であることが好ましく、12~25質量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0073] [その他の成分]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、グラフト共重合体 (A) および共重合体 (B) 以外にポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィン重合体やその α -オレフィン共重合体、ポリスチレン、ハイインパクト

スチレン等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等の他の熱可塑性樹脂、更には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型剤、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、炭素繊維、金属フレーク、タルク、マイカ、グラファイト等の種々の添加剤、補強材、充填材等を含有していても良い。

[0074] [熱可塑性樹脂組成物の製造方法]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体（A）、共重合体（B）、および必要に応じて用いられる他の成分を均一に溶融混合することによって得ることができる。各成分の混合の順序は何ら限定されるものではない。すべての成分を一括して同時に混合してもよく、いずれかの2以上の成分を先ず予備的に混合した後、これに残余の成分を加えて混合してもよい。各成分の混合物の溶融混合に際しては、押出機、バンバリーミキサー、ロールミル等を用いることができる。

[0075] [熱可塑性樹脂成形品]

本発明の熱可塑性樹脂成形品は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を、射出成形、シート押出、異形押出成形等の押出成形、真空成形、圧空成形、圧縮成形、カレンダー成形、発泡成形、ブロー成形、インフレーション成形などにより成形することにより得ることができる。

[0076] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、他の樹脂や金属等よりなる基材に対して被覆層を形成するための材料として用いることもできる。

[0077] 本発明の熱可塑性樹脂組成物による被覆層を形成する基材の構成材料のうち、他の樹脂としては、例えば、ABS樹脂やハイインパクトポリスチレン樹脂（HIPS）等のゴム変性熱可塑性樹脂、フェノール樹脂やメラミン樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。

[0078] 本発明の熱可塑性樹脂組成物をこれらの他の樹脂や金属よりなる基材上に被覆成形することにより、優れた耐候性や、良好な外観を有する意匠性を付与することができる。

[0079] 本発明の熱可塑性樹脂成形品は様々な用途で 사용할 ことができる。例えば、工業的用途として、エンジン周り部品、トランク内の敷板、タイヤカバー、フロアボックス、グローブボックス、ガソリン給油口周りの部品、ホイールキャップ、ドアミラー、ピラーなどといった車輦内装・外装部品、壁材、窓枠等の建材部品、食器、玩具、掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング、エアコンハウジング等の家電部品、インテリア部材、船舶部材および通信機器ハウジング、ノートパソコンハウジング、携帯端末ハウジング、液晶プロジェクターハウジング等の電機機器ハウジングなどに好適に使用される。

実施例

[0080] 以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。本発明は、これらの実施例により何らその範囲を限定されるものではない。以下の例中の「部」および「％」は特に明記しない限りは質量基準とする。

[0081] [測定および評価]

ゴム質重合体（a）、グラフト共重合体（A）、および共重合体（B）の物性は、以下の方法で測定および評価した。

[0082] <ゴム質重合体ラテックスの固形分>

ゴム質重合体ラテックスの固形分は、ラテックス 1 g を正確に秤量し、200℃で20分かけて揮発分を蒸発させた後の残渣物を計量し、下記の式より求めた。

[0083] [数1]

$$\text{固形分} [\%] = \frac{\text{残渣物の質量}}{\text{ラテックスの質量}} \times 100$$

[0084] <重合転化率>

重合転化率は、前記固形分を測定し、下記の式より求めた。

[0085] [数2]

重合転化率 [%] =

$$\frac{(S \div 100) \times (\text{総仕込み質量部} - \text{単量体・水以外の仕込質量部})}{\text{単量体総質量}} \times 100$$

S : 上記固形分 [%]

総仕込み質量部 : 単量体、水等、反応器に仕込んだ物質の総質量部数

[0086] <体積平均粒子径>

日機装（株）製動的光散乱式粒子径測定装置（型式：ナノトラックUPA-EX150）で、ローディングインデックスが0.1～100となるようにゴム質重合体ラテックスを蒸留水にて希釈後、動的光散乱法より体積平均粒子径を求めた。

[0087] <グラフト共重合体（A）のグラフト率>

グラフト共重合体2.5gにアセトン80mLを加え65℃の湯浴で3時間還流し、アセトン可溶分の抽出を行った。残留したアセトン不溶物を遠心分離により分離し、乾燥した後の質量を測定し、グラフト共重合体中のアセトン不溶物の質量割合を算出した。得られたグラフト共重合体中のアセトン不溶物の質量割合より次の式を用いて、グラフト率を算出した。

[0088] [数3]

グラフト率 [%] =

$$\frac{\text{アセトン不溶物の質量割合} - \text{ゴム状重合体の質量割合}}{\text{ゴム状重合体の質量割合}} \times 100$$

[0089] <グラフト共重合体（A）のアセトン可溶分および共重合体（B）の還元粘度>

グラフト共重合体のアセトン可溶分および共重合体の濃度が0.2dL/gとなるように調製したN,N-ジメチルホルムアミド溶液について、ウベローデ粘度計を用いて25℃での還元粘度： η_{sp}/C （単位：dL/g）を

測定した。

[0090] [グラフト共重合体 (A) の製造]

<合成例 1 : 酸基含有共重合体ラテックス (K) の製造>

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、脱イオン水 200 部、オレイン酸カリウム 2 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 4 部、硫酸第一鉄七水塩 0.003 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.009 部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.3 部を仕込み、反応器内を攪拌しながら窒素置換を行った後、60℃に昇温した。60℃になった時点から、アクリル酸 n-ブチル 82 部、メタクリル酸 18 部、クメンヒドロパーオキシド 0.5 部からなる混合物を 120 分かけて連続的に滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間、60℃のまま熟成を行い、固形分が 33%、重合転化率が 96%、酸基含有共重合体の体積平均粒子径が 150 nm である酸基含有共重合体ラテックス (K) を得た。

[0091] <合成例 2 : ゴム質重合体 (a-1) の製造>

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、脱イオン水 390 部、アルケニルコハク酸ジカリウム (商品名: ラテムル A S K (花王 (株))) 1.2 部、アクリル酸 n-ブチル 100 部、メタクリル酸アリル 1.2 部、t-ブチルヒドロパーオキシド 0.25 部を仕込み、反応器内を攪拌しながら窒素置換した後、内容物を昇温した。内温 55℃にて、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.45 部、硫酸第一鉄七水和物 0.0002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.0006 部、脱イオン水 10 部からなる水溶液を添加し、重合を開始させた。重合発熱が確認された後、ジャケット温度を 75℃とし、重合発熱が確認されなくなるまで重合を継続し、さらに 1 時間保持して、体積平均粒子径が 100 nm のゴム質重合体ラテックス (a-1) を得た。

[0092] <合成例 3 : ゴム質重合体 (a-2) の製造>

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器

内に、脱イオン水390部、アルケニルコハク酸ジカリウム（商品名：ラテムルASK（花王（株）））1.2部、アクリル酸n-ブチル100部、メタクリル酸アリル1.2部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.25部を攪拌下で仕込み、反応器内を窒素置換した後、内容物を昇温した。内温55℃にて、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.45部、硫酸第一鉄七水和物0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.0006部、脱イオン水10部からなる水溶液を添加し、重合を開始させた。重合発熱が確認された後、ジャケット温度を75℃とし、重合発熱が確認されなくなるまで重合を継続し、さらに1時間保持した。得られたゴム質重合体の体積平均粒子径は100nmであった。

ここへ5%ピロリン酸ナトリウム水溶液を固形分として1.2部添加し、内温を70℃になる様にジャケット温度の制御を行った。

内温70℃にて、酸基含有共重合体ラテックス（K）を固形分として2.4部添加し、内温70℃を保持したまま30分攪拌し、肥大化を行い、体積平均粒子径が285nmのゴム質重合体ラテックス（a-2）を得た。

[0093] <合成例4：ゴム質重合体ラテックス（a-3）の製造>

（1段目の重合反応）

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、脱イオン水290部、アルケニルコハク酸ジカリウム（商品名：ラテムルASK（花王（株）））0.96部、アクリル酸n-ブチル80部、メタクリル酸アリル1部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.2部を攪拌下で仕込み、反応器内を窒素置換した後、内容物を昇温した。内温55℃にて、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.36部、硫酸第一鉄七水和物0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.0006部、脱イオン水10部からなる水溶液を添加し、重合を開始させた。重合発熱が確認された後、ジャケット温度を75℃とし、重合発熱が確認されなくなるまで重合を継続し、さらに1時間保持した。得られたゴム質重合体の体積平均粒子径は100nmであった。

ここへ5%ピロリン酸ナトリウム水溶液を固形分として1.2部添加し、内温を70℃になる様にジャケット温度の制御を行った。

内温70℃にて、酸基含有共重合体ラテックス（K）を固形分として3.2部添加し、内温70℃を保持したまま30分攪拌し、肥大化を行った。肥大化後の体積平均粒子径は415nmであった。

[0094] （2段目の重合反応）

上記の1段目の重合反応終了後、内温70℃にて、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.054部、硫酸第一鉄七水和物0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.006部、脱イオン水80部からなる水溶液を添加し、次いでアクリル酸n-ブチル20部、メタクリル酸アリル0.24部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.03部からなる混合液を40分にわたって滴下した。滴下終了後、温度70℃の状態を1時間保持した後に冷却し、体積平均粒子径が440nmのゴム質重合体ラテックス（a-3）を得た。

[0095] ＜合成例5：ゴム質重合体ラテックス（a-4）の製造＞

重合時に添加するアルケニルコハク酸ジカリウム（商品名：ラテムルASK（花王（株）））を2.00部、硫酸第一鉄七水和物を0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを0.003部に変更した以外は合成例2と同様の手法により、体積平均粒子径が70nmのゴム質重合体ラテックス（a-4）を得た。

[0096] ＜合成例6：ゴム質重合体ラテックス（a-5）の製造＞

肥大化時に添加する5%ピロリン酸ナトリウム水溶液を固形分として3部、酸基含有共重合体ラテックス（K）を固形分として3部に変更した以外は合成例4と同様の手法により、体積平均粒子径が630nmのゴム質重合体ラテックス（a-5）を得た。

[0097] ＜合成例7：ゴム質重合体ラテックス（a-6）の製造＞

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、スチレン単位5%、ブタジエン単位95%からなる固形分含量が33

％、平均粒子径80nmのスチレンーポリブタジエン共重合体ラテックス20部（固形分として）を仕込み、攪拌しながら内温を30℃まで昇温した。続いて、このスチレンーポリブタジエン共重合体ラテックスに、酸基含有共重合体ラテックス（K）0.5部（固形分として）を添加し、30分間攪拌を続け、体積平均粒子径が390nmの肥大化スチレンーポリブタジエン共重合体ラテックスを得た。

[0098] これに、アクリル酸n-ブチル79.55部、メタクリル酸アリル0.3部、エチレングリコールジメタクリレート0.15部、t-ブチルヒドロペルオキシド0.2部からなる混合液を添加し十分に攪拌した後、更にアルケニルコハク酸ジカリウム（商品名：ラテムルASK（花王（株）））0.3部を溶解させ、系内を窒素置換して酸素を除去した。

[0099] 続いて、内温を45℃まで昇温させ、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.5部、硫酸第一鉄・7水塩0.0003部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム・2水塩0.0009部、脱イオン水10部からなる混合液を投入した。その後、内温75℃で90分間攪拌しながら保持し、ポリブタジエンゴムとアクリル酸n-ブチルの複合ゴムである体積平均粒子径が320nmのゴム質重合体ラテックス（a-6）を得た。このゴム質重合体の重合転化率は99.5％であった。

[0100] <合成例8：ゴム質重合体ラテックス（a-7）の製造>

EPDM（商品名：TP-3180（三井化学（株））、エチレン／プロピレン／ジエン比率〔モル％〕＝70／28／2）100部、低分子量変性ポリエチレン（商品名：ハイワックス2203A（三井化学（株）））15部、更に、オレイン酸カリウム2.4部を混合した。次いで、それらの混合物を（株）池貝鉄工社製二軸押出機（型式：PCM-30、L／D＝40）のホッパーより6kg／時間で供給し、水酸化カリウム15％水溶液を110g／時間で連続的に供給しながら、加熱温度180℃で溶融混練して溶融物を押出した。引き続き、溶融物を同押出機先端に取り付けた冷却用一軸押出機に連続的に供給し、90℃まで冷却した。取り出した固体を85℃の温

水中に投入し、連続的に分散させて、平均粒子径460nmのゴム質重合体ラテックスを得た。

[0101] このラテックスの固形分100部に対してt-ブチルクミルパーオキシド（商品名：パーブチルC（日本油脂（株）））を1.0部、ジビニルベンゼンを1.0部添加し、135℃で5時間反応させて、EPDM架橋物である体積平均粒子径が460nmゴム質重合体ラテックス（a-7）を得た。

[0102] <合成例9：グラフト共重合体（A-1）の製造>

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、脱イオン水（ゴム質重合体ラテックス中の水を含む）230部、ゴム質重合体ラテックス（a-1）50部（固形分として）、アルケニルコハク酸ジカリウム（商品名：ラテムルASK（花王（株）））0.5部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3部を仕込み、反応器内を十分に窒素置換した後、攪拌しながら内温を70℃まで昇温した。

[0103] 次いで、アクリロニトリル15部、スチレン35部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.5部からなる混合液を100分間にわたって滴下しながら、80℃まで昇温した。

[0104] 滴下終了後、温度80℃の状態を30分間保持した後、冷却し、グラフト共重合体（A-1）ラテックスを得た。

[0105] 次いで、1.5%硫酸水溶液100部を80℃に加熱し、該水溶液を攪拌しながら、該水溶液にグラフト共重合体（A-1）ラテックス100部を徐々に滴下し、グラフト共重合体を固化させ、さらに95℃に昇温して10分間保持した。

[0106] 次いで、固化物を脱水、洗浄、乾燥し、粉末状のグラフト共重合体（A-1）を得た。

[0107] <合成例10：グラフト共重合体（A-2）～（A-6）の製造>

用いるゴム質重合体ラテックスおよびビニル系単量体の種類と仕込量を表1に記載のものに変更した以外は合成例10と同様にして、粉末状のグラフト共重合体（A-2）～（A-6）を得た。

[0108] <合成例 11 : グラフト共重合体 (A-7) の製造>

ゴム質重合体ラテックス (a-7) (固形分で 70 部)、デキストロース 0.6 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.01 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム・2 水塩 0.45 部、脱イオン水 150 部を攪拌機付き反応器に仕込んだ。

[0109] 次いで、攪拌しながら 80℃ まで昇温し、さらに、アクリロニトリル 9 部、スチレン 21 部、クメンヒドロパーオキサイド 1 部を 150 分かけて滴下投入するとともに、オレイン酸カリウム 1 部、脱イオン水 30 部を 180 分かけて滴下投入した。

[0110] 滴下投入後、さらに 1 時間攪拌しながら保持して、グラフト共重合体 (A-7) ラテックスを得た。このグラフト共重合体の重合転化率は 98.5% であった。重合後、フェノール系酸化防止剤 (商品名 : ヨシノックス 2246 G (株) エーピーアイコーポレーション) および硫黄系酸化防止剤 (商品名 : DLT P「ヨシトミ」 (株) エーピーアイコーポレーション製) を添加した。

[0111] 2.5% 硫酸水溶液 100 部を 80℃ に加熱し、該水溶液を攪拌しながら、該水溶液にグラフト共重合体 (A-7) ラテックス 100 部を徐々に滴下し、グラフト共重合体を固化させ、さらに 95℃ に昇温して 10 分間保持した。次いで、固化物を脱水、洗浄、乾燥し、粉末状のグラフト共重合体 (A-7) を得た。

[0112] グラフト共重合体 (A-1) ~ (A-7) の単量体組成と構造を表 1 にまとめて示す。

なお、以下の表 1 および後掲の表 2 における各略号は以下の通りである。

AN : アクリロニトリル

ST : スチレン

α MS : α -メチルスチレン

MMA : メタクリル酸メチル

[0113]

[表1]

グラフト共重合体(A)			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
ゴム質 重合体	種類		a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7
	体積平均粒子径 [nm]		100	285	440	70	630	320	460
	仕込み量 [部]		50	50	50	50	50	50	70
ビニル系 単量体	仕込み量 [部]	AN	15	15	15	15	15	15	9
		ST	35	35	35	35	35	35	21
構造	グラフト率 [%]		83	67	59	53	60	55	31
	アセトン可溶分還元粘度: η_{sp}/C [dL/g]		0.57	0.6	0.76	0.7	0.77	0.6	0.36

[0114] [共重合体 (B) の製造]

<合成例 1 2 : 共重合体 (B-1) の製造>

窒素置換した耐圧応器に、脱イオン水 1 2 0 部、アルケニルコハク酸カリウム商品名：ラテムル D S K (花王 (株)) 0. 0 0 3 部、ヒドロキシアパタイト 0. 5 5 部を仕込み、アクリロニトリル 1 0 部、スチレン 4 部、 α -メチルスチレン 1 6 部、メタクリル酸メチル 7 0 部、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (商品名：パーオクタ O (日油 (株))) 0. 3 部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート (商品名：パーブチル E (日油 (株))) 0. 1 部からなる単量体混合物を加え、反応系を攪拌下で 6 5 °C とした後、7 時間かけて 1 2 0 °C に昇温した。さらに 1 2 0 °C で 2 時間保持して重合を完結させた。その際の最終転化率は 9 9 % であり、得られた共重合体 (B-1) の還元粘度は 0. 4 2 d L / g であった。

[0115] <合成例 1 3 : 共重合体 (B-2 ~ B-8) の製造>

単量体の仕込み組成を、表 2 に記載の組成に変更した以外は合成例 1 2 と同様にして、共重合体 (B-2) ~ (B-1 0) を得た。共重合体 (B-1) ~ (B-1 0) の還元粘度は表 2 に示す通りであった。

共重合体 (B-6) は、製造中に重合安定性が悪化し、固結したため、得られなかった。

[0116] <合成例 14 : 共重合体 (B-9) の製造>

耐圧容器に、脱イオン水 200 部、不均化ロジン酸カリウム 1 部、および過硫酸カリウム 0.4 部を仕込み、反応系を攪拌下にて 65℃ に昇温した。続いて、アクリロニトリル 25 部、 α -メチルスチレン 75 部からなる単量体混合物と不均化ロジン酸カリウム 1.5 部を含む乳化剤水溶液 30 部をそれぞれ 5 時間にわたって連続的に加えながら、反応系を 80℃ に昇温した。さらに、80℃ で 1 時間保持して重合を完結した。この後、耐圧容器にて、2.5% 硫酸水溶液 100 部を 85℃ に加熱した後、共重合体 (B-9) ラテックス 100 部を徐々に滴下し、共重合体を固化させ、さらに 115℃ に昇温して 10 分間保持した。次いで、固化物を脱水、洗浄、乾燥し、粉末状の共重合体 (B-9) を得た。得られた共重合体 (B-9) の還元粘度は 0.51 dL/g であった。

[0117] <合成例 15 : 共重合体 (B-10) の製造>

単量体の仕込み組成を、アクリロニトリル 10 部、スチレン 4 部、 α -メチルスチレン 16 部、メタクリル酸メチル 70 部に変更した以外は合成例 14 と同様にして、共重合体 (B-10) を得た。共重合体 (B-10) の還元粘度は 0.40 dL/g であった。

[0118] <合成例 16 : 共重合体 (B-11) の製造>

懸濁助剤を、アルケニルコハク酸カリウムからポリビニルアルコールに変更した以外は合成例 12 と同様にして、共重合体 (B-11) を得た。共重合体 (B-11) の還元粘度は 0.43 dL/g であった。

[0119] 共重合体 (B-1) ~ (B-11) の単量体組成、重合方式、還元粘度を表 2 に示す。

[0120]

[表2]

共重合体(B)		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11
重合形式		懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	乳化重合	乳化重合	懸濁重合
ビニル系単量体 仕込み量[部]	AN	10	10	5	15	10		23	25	25	10	10
	ST	4	2	6	8		6	31	75		4	4
	α MS	16	18	18	12	30	24			75	16	16
	MMA	70	70	71	65	60	70	46			70	70
芳香族ビニル系 単量体比率[%]	ST	20	10	25	40	0	20	100	100	0	20	20
	α MS	80	90	75	60	100	80	0	0	100	80	80
構造	還元粘度： η_{sp}/C [dL/g]	0.42	0.45	0.43	0.41	0.45	$\times$ (重合時、 固結)	0.59	0.61	0.51	0.40	0.43

[0121] [熱可塑性樹脂組成物の製造と評価]

<実施例 1>

グラフト共重合体（A-1）40部、共重合体（B-1）60部、エチレンビスステアリルアミド1.0部を、（株）カワタ製スーパーミキサー（型式：SMV-10B）を用いて混合し、該混合物をバレル温度230℃に加熱した（株）池貝鉄工社製脱揮式二軸押出機（型式：PCM-30）で賦形し、ペレット（以下、このペレットを「基本ペレット」という。）を作製した。

[0122] 上記配合に、着色剤としてカーボンブラック#960（三菱化学（株）製）1部を添加したものを、発色性評価用ペレットとして作製した。

[0123] 各ペレットを用い、以下の方法で各種物性の評価を行い、結果を表3に示した。

[0124] <メルトボリュームレート（MVR）>

熱可塑性樹脂組成物のメルトボリュームレートは、基本ペレットを用い、ISO 1133に準拠する方法により、バレル温度220℃、加重98Nの条件で測定した。メルトボリュームレートは、熱可塑性樹脂組成物の流動性の目安となる。

[0125] <シャルピー衝撃強度>

基本ペレットを、東芝機械（株）製55トン射出成形機（型式：IS55FP）にて成形温度235℃、金型温度60℃の成形条件で、10×80×4mm短冊試験片（Vノッチあり試験片）を作製した。

[0126] シャルピー衝撃強度は、ISO 179に準拠する方法により、この試験片を23℃、湿度50%の雰囲気下で、12時間以上放置した後測定した。

[0127] <荷重撓み温度>

基本ペレットを、東芝機械（株）製55トン射出成形機（型式：IS55FP）にて成形温度235℃、金型温度60℃の成形条件で、10×80×4mm短冊試験片を作製した。

[0128] 成形品の荷重撓み温度はISO試験法75に準拠し、1.83MPa、4m

m、フラットワイズ法で測定した。

[0129] <外観>

基本ペレットを用いて、自動車メーターパネルを模した金型（１点サイドゲート）を使用し、住友重機械工業（株）製１５０トン射出成形機（型式：SG-150）により、成形温度２５０℃、金型温度６０℃、射出速度：５０mm/sec．および１００mm/sec．の成形条件で図１に示す自動車メーターパネルを模した成形品（外形寸法：縦１４５mm、横３００mm、奥行き７０mm（最大）、厚み３．０mm）を作製した。得られた成形品の表面外観を以下の評価基準により評価した。図１中、１は成形品本体を示し、２はスプルーおよびランナーであり、３はゲートである。

○：ジェットイングやシルバーストリークがほとんど目立たない

△：ジェットイングやシルバーストリークがぼんやりと確認される

×：ジェットイングやシルバーストリークがはっきりと確認される

[0130] <発色性>

発色性評価用ペレットを用いて、１００×１００×２mmの平板金型（１点ピンゲート）を使用し、（株）日本製鋼所製７５トン射出成形機（型式：J75EIIIP）により、シリンダー温度：２５０℃、金型温度６０℃、射出速度：１００g/sec．の条件にて１００mm×１００mm×２mmの平板成形板を得た。この成形板中央部分を、ミノルタ（株）製測色計CM-508Dを用いてL*を測定した。L*の数値が小さいほど、発色性が良好であることを示す。

[0131] <熱変色>

基本ペレットを用いて、１００×１００×２mmの平板金型（１点ピンゲート）を使用し、（株）日本製鋼所製７５トン射出成形機（型式：J75EIIIP）により、シリンダー温度：２５０℃、金型温度６０℃、射出速度：１００g/sec．の条件にて１００mm×１００mm×２mmの平板成形板を得た。続いて、樹脂組成物の計量後、成形作業を中断し、射出成形機内で樹脂組成物を１０分滞留させた。その後、成形作業を再開し、５ショット目に

得られた平板成形板および滞留をせずに得られた平板成形板の各中央部分について、ミノルタ（株）製測色計CM-508Dを用いて黄色度（YI）を測定した。

[0132] 下記式により、黄変度（ ΔYI ）を算出した。この数値が小さいほど、成形滞留時の耐熱変色が優れていることを示す。

[0133] [数4]

$$\text{黄変度}(\Delta YI) [\%] = \frac{\text{滞留後5ショット目に得られた平板成形板のYI値}}{\text{滞留せずに得られた平板成形板のYI値}} \times 100$$

[0134] <制振性>

基本ペレットを用いて、100×100×2 mmの平板金型（1点ピンゲート）を使用し、（株）日本製鋼所製75トン射出成形機（型式：J75EIP）により、シリンダー温度：250℃、金型温度60℃、射出速度：100 g/sec. の条件にて100 mm×100 mm×2 mmの平板成形板を得た。この平板成形板を、10 mm×45 mm×2 mmの短冊状に切り出した。

[0135] 得られた評価用試験片について、セイコー・インスツルメント（株）製の粘弾性測定装置（型式：DMS6100）を用いて、両持ち梁曲げモード、30℃にて周波数1 Hz、20 Hz、および50 Hzにおける貯蔵弾性率と損失弾性率をそれぞれ測定した。貯蔵弾性率と損失弾性率の比である損失正接（以下、 $\tan \delta$ と表記）を制振性の指標とした。 $\tan \delta$ が大きいほど、振動吸収性が大きく、制振性に優れることを示す。

[0136] <実施例2～15、比較例1～9>

グラフト共重合体（A）および共重合体（B）の配合を表3、4に示した配合とした以外は実施例1と同様の手法により、熱可塑性樹脂組成物の基本ペレットと発色性評価用ペレットを得、同様の評価を行って結果を表3、4に示した。

[0137] グラフト共重合体（A－8）、（A－9）、及び共重合体（B－12）としては、以下のものを用いた。

グラフト共重合体（A－8）：ポリオルガノシロキサンとアクリル酸n－ブチルとからなる複合ゴムに、アクリロニトリルとスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体（商品名：メタブレンSX－006（三菱レイヨン（株）））

グラフト共重合体（A－9）：ポリオルガノシロキサンとアクリル酸n－ブチルとからなる複合ゴムに、メタクリル酸メチルとアクリル酸メチルをグラフト重合させたグラフト共重合体（商品名：メタブレンS－2100（三菱レイヨン（株）））

共重合体（B－12）：アクリル樹脂（商品名：アクリペットVH－5（三菱レイヨン（株）））

[0138]

[表3]

		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	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
グラフト 共重合体 (A)	種類	A-1	A-2	A-3	A-6	A-7	A-8	A-9	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
	部	40	40	40	40	30	40	30	20	40	40	40	30	60	40	40
共重合体 (B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-1	B-10	B-11
	部	60	60	60	60	70	60	70	60	60	60	60	70	40	60	60
MVR [cm ³ /10min.]		7	10	11	13	11	9	13	12	9	9	13	15	7	10	10
	シャルピー衝撃強度 [kJ/m ²]	9	14	10	20	19	17	15	16	11	8	13	8	19	10	11
荷重壊み温度 [°C]		72	72	73	72	72	71	69	73	73	73	69	75	69	76	72
発色性 L*		6.9	7.6	9.4	10.5	11.3	6.2	6.0	7.9	9.3	9.5	8.7	7.0	11.4	15.3	13.9
外観	50mm/sec.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	100mm/sec.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
熱変色	滞留前YI	27.3	28.9	30.6	30.3	32.3	26.2	25.9	28.0	29.2	27.0	38.2	25.6	30.8	33.4	30.6
	滞留後YI	34.9	34.1	35.4	38.0	35.9	32.1	29.4	32.6	34.4	30.6	52.4	30.9	37.5	42.5	41.2
	ΔYI	7.6	5.2	4.8	7.7	3.6	5.9	3.5	4.6	5.2	3.6	14.2	5.3	6.7	9.1	10.6
制振性 (tan δ)	1Hz	0.048	0.049	0.044	0.047	0.053	0.054	0.060	0.050	0.044	0.043	0.044	0.056	0.041	0.045	0.048
	20Hz	0.048	0.051	0.049	0.047	0.055	0.055	0.061	0.051	0.046	0.046	0.040	0.059	0.044	0.049	0.049
	50Hz	0.470	0.050	0.046	0.048	0.052	0.055	0.064	0.050	0.046	0.045	0.041	0.062	0.045	0.053	0.049

[0139] [表4]

配合割合	種類	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
グラフト 共重合体 (A)	部	A-2	A-2	A-4	A-5	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
	部	15	75	40	40	40	40	40	40	40
共重合体 (B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-5	B-7	B-8	B-9	B-12
	部	85	25	60	60	60	60	60	60	60
MVR [cm ³ /10min.]		21	2	5	11	5	12	15	7	4
シャルピ-衝撃強度 [kJ/m ²]		4	24	4	10	6	12	13	7	5
荷重機み温度 [°C]		77	65	72	72	76	68	75	79	72
発色性 L*		6.0	13.2	6.2	14.8	16.9	9.6	13.4	17.6	5.7
外観	50mm/sec.	○	×	○	○	○	○	○	△	○
	100mm/sec.	○	×	○	×	×	×	○	×	×
熱変色	滞留前YI	25.1	36.5	27.2	28.3	32.0	53.4	28.6	36.8	26.2
	滞留後YI	29.5	47.3	37.5	33.4	44.2	69.0	35.1	47.3	32.2
	ΔYI	4.4	10.8	10.3	5.1	12.2	15.6	6.5	10.5	6.0
制振性 (tan δ)	1Hz	0.057	0.031	0.044	0.042	0.039	0.036	0.029	0.028	0.064
	20Hz	0.058	0.032	0.048	0.046	0.038	0.033	0.028	0.029	0.074
	50Hz	0.060	0.032	0.043	0.050	0.040	0.035	0.028	0.026	0.072

[0140] [考察]

表3, 4より次のことが明らかである。

グラフト共重合体（Ａ）の配合部数が本発明の請求範囲下限未満、かつ共重合体（Ｂ）の配合部数が本発明の請求範囲上限を超える比較例１は、実施例１～１５に比べ、耐衝撃性が劣る。グラフト共重合体（Ａ）の配合部数が本発明の請求範囲上限を超え、かつ共重合体（Ｂ）の配合部数が本発明の請求範囲未満である比較例２は、実施例１～１５に比べ、流動性、耐熱性、成形品表面外観および滞留時の熱変色が劣る。

[0141] グラフト共重合体（Ａ）におけるゴム質重合体（ａ）の体積平均粒子径が本発明の請求範囲下限未満である比較例３は、グラフト共重合体（Ａ）におけるゴム質重合体（ａ）が同じゴム源からなる実施例１～３に比べ、流動性、耐衝撃性および滞留時の熱変色が劣る。グラフト共重合体（Ａ）におけるゴム質重合体（ａ）の体積平均粒子径が本発明の請求範囲上限を超える比較例４は、グラフト共重合体（Ａ）におけるゴム質重合体（ａ）が同じゴム源からなる実施例１～３に比べ、発色性および成形品表面外観が劣る。

[0142] 共重合体（Ｂ）を構成する単量体の配合、成分、および重合方法が本明細書記載の好ましい範囲を外れる比較例５～９は、共重合体（Ｂ）を構成する単量体の配合が本明細書記載の好ましい範囲内にある実施例２、８～１１に比べ、流動性、耐衝撃性、耐熱性、発色性、成形品表面外観、耐熱変色および制振性のいずれかの特性が劣る。

[0143] 本発明のグラフト共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）を本発明の範囲内で含む実施例１～１５の本発明の熱可塑性樹脂組成物であれば、良好な特性を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形滞留時の耐熱変色に優れ、流動性、耐衝撃性、耐熱性、成形品表面外観、発色性および制振性に優れていることから、近年、その需要が拡大している自動車材用途や建材用途、家電品用途に利用することができ、その工業的利用価値は極めて高い。

[0145] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１４年３月３１日付で出願された日本特許出願２０１４－０７４０６１に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0146]
- １ 成形品本体
 - ２ スプール及びランナー
 - ３ ゲート

請求の範囲

- [請求項1] 体積平均粒子径が80～600nmであるゴム質重合体（a）の存在下に、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および（メタ）アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体をグラフト共重合してなるグラフト共重合体（A）20～70質量部と、
- 不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および（メタ）アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体を含むビニル系単量体混合物であって、芳香族ビニル系単量体としてスチレンおよび α -メチルスチレンを必須とするビニル系単量体混合物を共重合してなる共重合体（B）30～80質量部とを含む（但し、グラフト共重合体（A）および共重合体（B）の合計は100質量部である）ことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ビニル系単量体混合物が、不飽和ニトリル系単量体5～20質量%、芳香族ビニル系単量体10～30質量%、（メタ）アクリル酸エステル系単量体50～85質量%、および他のビニル系単量体0～10質量%からなることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ビニル系単量体混合物における芳香族ビニル系単量体が、スチレン5～30質量%と α -メチルスチレン70～95質量%とを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記共重合体（B）が懸濁重合にて得られることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記共重合体（B）が、アルケニルコハク酸カリウムを懸濁助剤とする懸濁重合にて得られることを特徴とする請求項4に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ゴム質重合体（a）が、アクリル酸アルキルエステル単量体単位と多官能性単量体単位を含むアクリル系ゴム、或いは、ポリオルガ

ノシロキサンとアクリル酸アルキルエステル単量体単位と多官能性単量体単位を含むアクリル系ゴムからなるアクリル系複合ゴムであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項7] 前記グラフト共重合体(A)は、ゴム質重合体(a)40～80質量%の存在下に、不飽和ニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、および(メタ)アクリル酸エステル系単量体よりなる群から選ばれるビニル系単量体60～20質量%をグラフト共重合してなるものであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

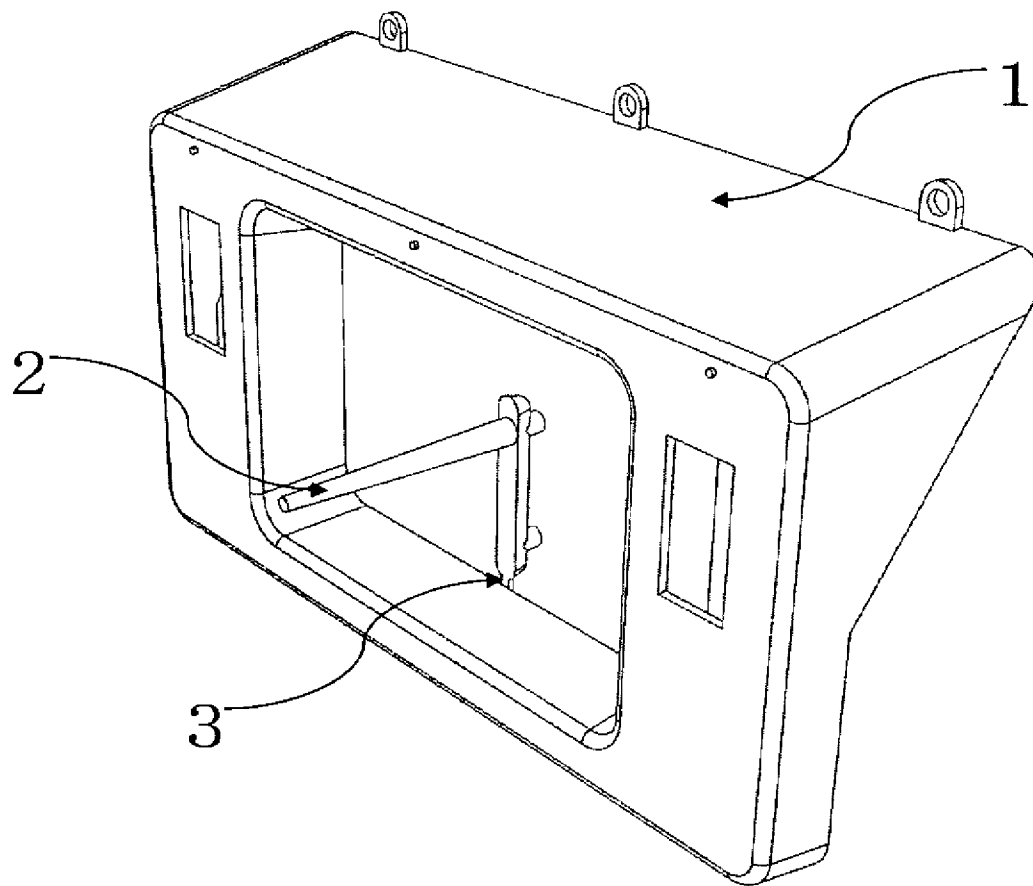
[請求項8] 前記グラフト共重合体(A)のグラフト率が20～150%であり、アセトン可溶部の還元粘度が0.30～0.70dL/gであり、前記共重合体(B)の還元粘度が0.30～0.70dL/gであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] 熱可塑性樹脂組成物全体に占めるゴム質重合体(a)の含有量が、10～30質量%の範囲であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1ないし9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする熱可塑性樹脂成形品。

[図1]

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L25/08(2006.01)i, C08F2/18(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L25/08, C08F2/18, C08F220/16, C08L51/04, C08L51/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-253990 A (Kaneka Corp.), 18 September 2001 (18.09.2001), claim 1; paragraphs [0014], [0025], [0031] to [0036] (Family: none)	1-5, 7-10 6
Y	JP 2004-346237 A (UMG ABS, Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), claims 1, 6; paragraphs [0005], [0049], [0050] (Family: none)	6
A	JP 2007-191632 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), claim 1; paragraphs [0019], [0022], [0027] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April 2015 (08.04.15)

Date of mailing of the international search report
21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058443

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-120705 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claim 1; paragraphs [0006], [0007], [0022], [0023], [0032] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L25/08(2006.01)i, C08F2/18(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L25/08, C08F2/18, C08F220/16, C08L51/04, C08L51/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-253990 A（鐘淵化学工業株式会社）2001.09.18, [請求項 1], 段落[0014], [0025], [0031]-[0036] (ファミリーなし)	1-5, 7-10 6
Y	JP 2004-346237 A（ユーエムジー・エービーエス株式会社） 2004.12.09, [請求項 1], [請求項 6], 段落[0005], [0049], [0050] (ファミリーなし)	6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-191632 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007. 08. 02, [請求項 1], 段落[0019], [0022], [0027] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-120705 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009. 06. 04, [請求項 1], 段落[0006], [0007], [0022], [0023], [0032] (ファミリーなし)	1-10