



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I837952 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111143943

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08F212/10 (2006.01)

C08F220/44 (2006.01)

C08F222/40 (2006.01)

C08L55/02 (2006.01)

C08L25/12 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/09 日本

2018-001146

(71)申請人：電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：松本真典 MATSUMOTO, MASANORI (JP)；野口哲央 NOGUCHI, TETSUO (JP)；

西野廣平 NISHINO, KOHEI (JP)

(74)代理人：李秋成；曾國軒

(56)參考文獻：

TW 201120121A

CN 101367902A

CN 105778003A

US 5218069A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

馬來醯亞胺系共聚物、其製造方法以及使用馬來醯亞胺系共聚物的樹脂組成物

(57)摘要

本發明提供馬來醯亞胺系共聚物、其製造方法、以及使用馬來醯亞胺系共聚物的樹脂組成物。一種馬來醯亞胺系共聚物,其具有芳香族乙烯基單體單元 40~60 質量%、乙烯基氰單體單元 5~20 質量%、馬來醯亞胺單體單元 35~50 質量%,馬來醯亞胺系共聚物的 4 質量%四氫呋喃溶液在波長 450nm 下光程長度 10mm 的透射率為 90%以上,殘留馬來醯亞胺系單體量小於 300ppm。馬來醯亞胺系共聚物優選進一步具有不飽和二羧酸酐單體單元 0~10 質量%,其玻璃化轉變溫度優選為 165°C 以上。



I837952

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 馬來醯亞胺系共聚物、其製造方法以及使用馬來醯亞胺系共聚物的樹脂組成物

### 【中文】

本發明提供馬來醯亞胺系共聚物、其製造方法、以及使用馬來醯亞胺系共聚物的樹脂組成物。一種馬來醯亞胺系共聚物,其具有芳香族乙烯基單體單元40~60質量%、乙烯基氰單體單元5~20質量%、馬來醯亞胺單體單元35~50質量%,馬來醯亞胺系共聚物的4質量%四氫呋喃溶液在波長450nm下光程長度10mm的透射率為90%以上,殘留馬來醯亞胺系單體量小於300ppm。馬來醯亞胺系共聚物優選進一步具有不飽和二羧酸酐單體單元0~10質量%,其玻璃化轉變溫度優選為165°C以上。

【指定代表圖】 無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 馬來醯亞胺系共聚物、其製造方法以及使用馬來醯亞胺系共聚物的樹脂組成物

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及馬來醯亞胺系共聚物、其製造方法、以及使用馬來醯亞胺系共聚物的樹脂組成物。

### 【先前技術】

【0002】 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(ABS樹脂)因其優異的機械強度、外觀、耐化學性、成型性等而被廣泛應用於汽車、家電、OA設備、住宅建材、日用品等領域。像汽車內裝材料這種要求耐熱性的用途中,也使用含馬來醯亞胺系共聚物作為耐熱性賦予材料的ABS樹脂(例如參照專利文獻1、專利文獻2)。

【0003】 含馬來醯亞胺系共聚物的ABS樹脂具有耐化學性差的缺點,為解決該缺點,提出了使馬來醯亞胺系共聚物與乙烯基氰單體共聚而成的共聚物(例如參照專利文獻3、專利文獻4)。共聚有乙烯基氰單體的馬來醯亞胺系共聚物具有色相易泛黃色、自然色視覺性差且著色性不佳的缺點。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

### 【0004】

[專利文獻1]日本特開昭57-98536號公報

[專利文獻2]日本特開昭57-125242號公報

[專利文獻3]日本特開2004-339280號公報

[專利文獻4]日本特開2007-9228號公報

## 【發明內容】

[發明要解決的課題]

【0005】 本發明提供獲得色相、耐化學性、耐熱賦予性、耐沖擊性及流動性的平衡優異的樹脂組成物的馬來醯亞胺系共聚物及其製造方法。另外,提供一種樹脂組成物,其藉由將馬來醯亞胺系共聚物與選自ABS樹脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸系橡膠共聚樹脂(ASA樹脂)、丙烯腈-乙稀·丙烯酸系橡膠-苯乙烯共聚樹脂(AES樹脂)或苯乙烯-丙烯腈共聚樹脂(SAN樹脂)中的1種或2種以上的樹脂混煉混合而獲得,並且色相、耐化學性、耐熱性、耐沖擊性、流動性的物性平衡優異。

[解決課題的技術手段]

【0006】 本發明的要點如下。

(1)一種馬來醯亞胺系共聚物,其具有芳香族乙烯基單體單元40~60質量%、乙烯基氰單體單元5~20質量%、馬來醯亞胺單體單元35~50質量%,4質量%四氫呋喃溶液在波長450nm下光程長度10mm的透射率為90%以上,殘留馬來醯亞胺系單體量小於300ppm。

(2)如(1)所述的馬來醯亞胺系共聚物,其中進一步具有不飽和二羧酸酐單體單元0~10質量%。

(3)如(1)或(2)所述的馬來醯亞胺系共聚物,其玻璃化轉變溫度為165°C以上。

(4)如(1)~(3)中任一項所述的馬來醯亞胺系共聚物的製造方法,其具備如下步驟,

初期共聚步驟:將乙烯基氰單體投料量的全部、芳香族乙烯基系單體投料量的10~90質量%、以及不飽和二羧酸酐單體投料量的0~30質量%混合而引發共聚;

中期共聚步驟:將初期共聚步驟中使用後剩餘芳香族乙烯基系單體的50~90質量%以及初期共聚步驟中使用後剩餘不飽和二羧酸酐單體的全部分別分批或連續添加,同時繼續共聚;

終期共聚步驟:添加初期共聚步驟和中期共聚步驟中使用後剩餘芳香族乙烯基單體的全部,得到芳香族乙烯基-乙烯基氰-不飽和二羧酸酐共聚物;以及

醯亞胺化步驟:用氨或伯胺將所得芳香族乙烯基-乙烯基氰-不飽和二羧酸酐共聚物醯亞胺化,得到馬來醯亞胺系共聚物。

(5)一種樹脂組成物,其具有(1)~(3)中任一項所述的馬來醯亞胺系共聚物5~40質量%以及選自ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂或SAN樹脂中的1種或2種以上的樹脂60~95質量%。

(6)一種射出成型體,其使用了(5)所述的樹脂組成物。

(7)如(6)所述的射出成型體,其用作汽車的內裝部件或外裝部件。

#### [發明效果]

**【0007】** 根據本發明,提供一種獲得色相、耐化學性、耐熱賦予性、耐沖擊性以及流動性的平衡優異的樹脂組成物的馬來醯亞胺系共聚物及其製造方法。另外提供一種樹脂組成物,其藉由將馬來醯亞胺系共聚物與選自ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂或SAN樹脂中的1種或2種以上的樹脂混煉混合而獲得,且色相、耐化學性、耐熱性、耐沖擊性、流動性的物性平衡優異。

#### 【實施方式】

**【0008】** <用語說明>

本申請說明書中,形如“A~B”的記載的含義是A以上且B以下。

**【0009】** 本發明的馬來醯亞胺系共聚物可藉由將芳香族乙烯基單體、乙烯基氰單體以及馬來醯亞胺單體共聚來獲得。

**【0010】** 馬來醯亞胺系共聚物中使用的芳香族乙烯基單體用來提高將馬來醯亞胺系共聚物混煉混合而得的樹脂組成物(樹脂組成物)的色相,有苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、對叔丁基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基-對甲基苯乙烯等。其中,優選色相提高效果高的苯乙烯。苯乙烯系單體可以單獨使用也可以將2種以上並用。

**【0011】** 馬來醯亞胺系共聚中含有的芳香族乙烯基單體單元的量為40~60質量%,優選為45~55質量%。若芳香族乙烯基單體單元的量不足40質量%,則樹脂組成物的色相泛黃,若超過60質量%,則樹脂組成物的耐熱性降低。

**【0012】** 馬來醯亞胺系共聚物中使用的乙烯基氰單體用來提高樹脂組成物的耐化學性,有丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、富馬腈。其中,優選耐化學性提高效果高的丙烯腈。丙烯腈系單體可以單獨使用也可以將2種以上並用。

**【0013】** 馬來醯亞胺系共聚物中含有的乙烯基氰單體單元的量為5~20質量%,優選為7~15質量%。若乙烯基氰單體單元的量不足5質量%,則得不到提高樹脂組成物耐化學性的效果,若超過20質量%,則樹脂組成物的色相會泛黃。

**【0014】** 馬來醯亞胺系共聚物中使用馬來醯亞胺單體用來提高樹脂組成物的耐熱性,有N-甲基馬來醯亞胺、N-丁基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等N-烷基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、N-氯苯基馬來醯亞胺、N-甲基苯基馬來醯亞胺、N-甲氧基苯基馬來醯亞胺、N-三溴苯基馬來醯亞胺等。其中,優選耐熱性提高效果高的N-苯基馬來醯亞胺。馬來醯亞胺系單體可以單獨使用也可以將2種以上並用。

【0015】馬來醯亞胺系共聚物中含有的馬來醯亞胺單體單元的量為35~50質量%，優選為37~45質量%。若馬來醯亞胺單體單元的量不足35質量%，則得不到提高樹脂組成物耐熱性的效果，若超過50質量%，則樹脂組成物的沖擊強度降低。

馬來醯亞胺系共聚物中含有的各單體單元的含有率是採用C-13NMR法在以下測定條件下測得的值。

裝置名:FT-NMR AVANCE300(BRUKER公司製)

溶劑:氘代氯仿

濃度:14質量%

溫度:25°C

累積次數:10000回

【0016】將馬來醯亞胺系共聚物製備成4質量%四氫呋喃溶液時的波長450nm下的光程長度10mm的透射率為90%以上。若透射率低於90%，則與選自ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂和SAN樹脂中的1種或2種以上的樹脂混煉混合而得到的樹脂組成物的色相變差。透射率優選為92%以上。透射率是將調整馬來醯亞胺系共聚物在四氫呋喃中為4質量%而成的溶液填充於光程長度10mm測定用的石英方形池中，使用分光光度計V-670ST(日本分光株式會社製)測得的值。

【0017】馬來醯亞胺系共聚物中含有的殘留馬來醯亞胺系單體量小於300ppm。優選小於200ppm。若殘留馬來醯亞胺系單體量為300ppm以上，則所得馬來醯亞胺系共聚物的色相泛黃。

殘留馬來醯亞胺系單體量是在以下條件下測得的值。

裝置名:氣相色譜儀 GC-2010(株式會社島津製作所製)

柱:毛細管柱 DB-5ms(Agilent Technologies株式會社製)

溫度:註入口280°C、檢測器280°C

在柱溫度80°C(初期)進行升溫分析。

(升溫分析條件) 80°C:保持12分鐘

80~280°C:以20°C/分鐘升溫10分鐘

280°C:保持10分鐘

檢測器:FID

步驟:將試樣0.5g放入十一烷(內標物質),使其溶解於1,2-二氯乙烷溶液(0.014g/L)5ml。其後加入正己烷5ml用振蕩器振蕩10~15分鐘,析出聚合物。在使聚合物析出·沈澱的狀態下僅將上清液注入氣相色譜儀。根據所得馬來醯亞胺系單體的峰面積,使用由內標物質求得的系數算出定量值。

**【0018】** 對於馬來醯亞胺系共聚物,在不阻礙本發明效果的範圍內,也可以使除芳香族乙烯基單體、乙烯基氰單體以及馬來醯亞胺單體以外的可共聚單體共聚。作為能與馬來醯亞胺系共聚物共聚的單體,可舉出馬來酸酐、衣康酸酐、檸康酐、烏頭酸酐等不飽和二羧酸酐單體;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸酯單體;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等甲基丙烯酸酯單體;丙烯酸、甲基丙烯酸等乙烯基羧酸單體;丙烯酸醯胺和甲基丙烯酸醯胺等。能與馬來醯亞胺系共聚物共聚的單體可以單獨使用也可以將2種以上並用。

**【0019】** 作為能與馬來醯亞胺系共聚物共聚的單體,優選不飽和二羧酸酐單體。若不飽和二羧酸單元為0.5質量%以上,則可得到不飽和二羧酸單元與具有氨基或醇基末端的其它樹脂反應形成增容劑的效果,因而優選。若不飽和二羧酸酐單體單元為10質量%以下,則熱穩定性優異因而優選,若不飽和二羧酸酐單體單元為5質量%以下,則熱穩定性更優異因而優選。

**【0020】** 對於馬來醯亞胺系共聚物,從有效提高ABS樹脂、ASA樹脂等進行混煉混合的樹脂的耐熱性的方面考慮,玻璃化轉變溫度優選為165°C~200°C,更優

選為170°C~200°C。這裏,玻璃化轉變溫度是指,依據JIS K-7121,採用以下裝置和測定條件測定的馬來醯亞胺系共聚物的外推玻璃化轉變起始溫度(Tig)。

裝置名:差示掃描量熱儀 Robot DSC6200(Seiko Instruments株式會社製)

升溫速度:10°C/分鐘

**【0021】** 為提高馬來醯亞胺系共聚物的玻璃化轉變溫度,增加馬來醯亞胺單體單元含量或者使玻璃化轉變溫度高的單體共聚即可。

**【0022】** 馬來醯亞胺系共聚物的聚合方式有溶液聚合、本體聚合等。從邊分批添加或連續共聚單體邊聚合可得到共聚組成均勻的馬來醯亞胺系共聚物的觀點考慮,優選溶液聚合。從不以生成副產物且不良影響少的觀點出發,溶液聚合的溶劑優選為非聚合性,有丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯乙酮等酮類;四氫呋喃、1,4-二惡烷等醚類;苯、甲苯、二甲苯、氯苯等芳香族烴;N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯烷酮等。從對馬來醯亞胺系共聚物進行脫揮回收時溶劑除去的容易性考慮,優選甲基乙基酮、甲基異丁基酮。聚合工藝可採用連續聚合式、批次式(Batch式)、半批次式中的任一者。

**【0023】** 作為馬來醯亞胺系共聚物的聚合方法,沒有特別限定,但優選可藉由自由基聚合獲得,聚合溫度優選為80~150°C的範圍。作為聚合引發劑,沒有特別限定,可使用偶氮二異丁腈、偶氮二環己烷腈、偶氮二甲基丙腈、偶氮二甲基丁腈等公知的偶氮化合物;2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、過氧化苯甲醯、過氧化苯甲酸叔丁酯、1,1-雙(叔丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、過氧異丙基單碳酸叔丁酯、叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯、二叔丁基過氧化物、過氧化二異丙苯、乙基-3,3-二(叔丁基過氧)丁酸酯等公知的有機過氧化物,可以使用這些中的1種或者將2種以上組合使用。從聚合反應速度、聚合率控制的觀點考慮,優選使用10小時半衰期為70~120°C的偶氮化合物、有機過氧化物。聚合引發劑的使用量沒有特別限定,相對

於聚合所使用的總單體100質量份優選使用0.1~1.5質量份,進一步優選為0.1~1.0質量份。若聚合引發劑的使用量為0.1質量份以上,則可得到足夠聚合速度,因而優選。若聚合引發劑的使用量為1.5質量份以下,則可抑制聚合速度,因此反應容易控制,容易得到目標分子量。

【0024】 馬來醯亞胺系共聚物的製造可使用鏈轉移劑。作為所使用的鏈轉移劑,沒有特別限定,有正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚體、巰基乙醇酸乙酯、檸檬烯、異松油烯等。鏈轉移劑的使用量只要是能獲得目標分子量的範圍內就沒有特別限定,優選相對於聚合所使用的總單體100質量份為0.01~0.8質量份,進一步優選為0.1~0.5質量份。若鏈轉移劑的使用量為0.01~0.8質量份,則可容易獲得目標分子量。

【0025】 本發明的馬來醯亞胺系共聚物也可以藉由如下方式獲得:先將上述芳香族乙烯基單體、乙烯基氰單體及不飽和二羧酸酐共聚,再用氨或伯胺使共聚物中的不飽和二羧酸酐單體單元醯亞胺化而轉變為馬來醯亞胺單體單元(後醯亞胺化法)。採用後醯亞胺化法獲得馬來醯亞胺系共聚物時,共聚物中的殘留馬來醯亞胺系單體量少,因而優選。

【0026】 伯胺有甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正辛胺、環己胺、癸胺等烷基胺類;以及氯或溴取代烷基胺、苯胺、甲苯胺、萘胺等芳香族胺,其中優選苯胺、環己胺。這些伯胺可以單獨使用或者將2種以上並用。伯胺的添加量沒有特別限制,優選相對於不飽和二羧酸酐單體單元為0.7~1.1莫耳當量,進一步優選為0.85~1.05莫耳當量。若相對於馬來醯亞胺系共聚物中的不飽和二羧酸酐單體單元為0.7莫耳當量以上,則所得樹脂組成物的熱穩定性良好。另外,如為1.1莫耳當量以下,則馬來醯亞胺系共聚物中殘留的伯胺量減少,因而優選。

【0027】 採用後醯亞胺化法獲得馬來醯亞胺系共聚物時,在氨或伯胺與不飽和二羧酸酐單體單元的反應,特別是由不飽和二羧酸酐單體單元轉變為馬來醯

亞胺單體單元的反應中,出於提高脫水閉環反應的目的,可根據需要使用催化劑。催化劑的種類沒有特別限定,有三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等叔胺。叔胺的添加量沒有特別限定,相對於不飽和二羧酸酐單體單元優選為0.01莫耳當量以上。本發明中的醯亞胺化反應的溫度優選為100~250°C,進一步優選為120~200°C。若醯亞胺化反應的溫度為100°C以上,則反應速度足夠快,從生產率的方面考慮而優選。若醯亞胺化反應的溫度為250°C以下,則可抑制馬來醯亞胺系共聚物因熱降解而物性降低,因而優選。

**【0028】** 採用後醯亞胺化法獲得馬來醯亞胺系共聚物時,可在聚合初期將所有芳香族乙烯基單體、乙烯基氰單體、不飽和二羧酸酐單體全部投入進行聚合,但由於芳香族乙烯基單體與不飽和二羧酸酐單體的交替共聚性強,所以可能在聚合前期就會消耗掉芳香族乙烯基單體和不飽和二羧酸酐單體,而在聚合後期容易生成乙烯基氰單體單元多的共聚物。其結果是,所得馬來醯亞胺系共聚物的色相變差,或者組成分布變大,與ABS樹脂等混煉混合時的相溶性不足而所得樹脂組成物的物性不佳。因此,為了得到色相良好且組成分布小(均勻)的馬來醯亞胺系共聚物,優選採用具有以下各步驟的製造方法。

初期共聚步驟:將乙烯基氰單體投料量的全部、芳香族乙烯基系單體投料量的10~90質量%、不飽和二羧酸酐單體投料量的0~30質量%混合,在聚合初期投料並引發共聚。

中期共聚步驟:將初期共聚步驟中使用後剩餘芳香族乙烯基系單體中的50~90質量%、初期共聚步驟中使用後剩餘不飽和二羧酸酐單體的全部分別分批或連續添加,同時繼續共聚。

終期共聚步驟:添加初期共聚步驟和中期共聚步驟中使用後剩餘芳香族乙烯基單體的全部而得到芳香族乙烯基-乙烯基氰-不飽和二羧酸酐共聚物。

醯亞胺化步驟:用氨或伯胺將所得芳香族乙炔基-乙炔基氰-不飽和二羧酸酐共聚物醯亞胺化而得到馬來醯亞胺系共聚物。

【0029】 從馬來醯亞胺系共聚物的溶液聚合結束後的溶液或後醯亞胺化結束後的溶液中除去溶液聚合所使用的溶劑、未反應單體等揮發成分的方法(脫揮方法)可採用公知方法。例如可使用帶有加熱器的真空脫揮槽、帶有通風口的脫揮擠出機。可將經脫揮的熔融狀態的馬來醯亞胺系共聚物移送至造粒步驟,從多孔模具呈線狀擠出,採用冷切方式、空中熱切方式、水中熱切方式加工成顆粒形狀。

【0030】 這樣得到的馬來醯亞胺系共聚物可藉由與各種樹脂混煉混合而用作樹脂組成物的耐熱賦予劑。作為各種樹脂,沒有特別限定,有ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂、SAN樹脂。馬來醯亞胺系共聚物與這些樹脂具有優異的相溶性,因此可得到高耐熱賦予效果。馬來醯亞胺系共聚物與這些樹脂的配合比例優選馬來醯亞胺系共聚物為5~40質量%;選自ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂和SAN樹脂中的1種或2種以上的樹脂為60~95質量%,進一步優選馬來醯亞胺系共聚物為10~30質量%;選自ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂和SAN樹脂中的1種或2種以上的樹脂為70~90質量%。

若馬來醯亞胺系共聚物的配合比例在該範圍內,則可得到提高樹脂組成物耐熱性的效果,且樹脂組成物的耐化學性、色相不會降低。

對於將馬來醯亞胺系共聚物與各種樹脂混煉混合的方法,沒有特別限定,可使用公知的熔融混煉技術,作為可優選使用的熔融混煉裝置,有單螺桿擠出機、全嚙合同向雙螺桿擠出機、全嚙合逆向雙螺桿擠出機、非或不完全嚙合雙螺桿擠出機等螺桿擠出機;班伯裏密煉機、共捏合機以及混合輥等。

將馬來醯亞胺系共聚物與這些樹脂混煉混合時,還可以添加穩定劑、紫外線吸收劑、阻燃劑、增塑劑、潤滑劑、玻璃纖維、無機填充劑、著色劑、抗靜電劑等。

【0031】 對於從樹脂組成物獲的成型體的方法,可使用公知的成型加工技術。例如有射出成型、擠出成型、板料成型、壓製成型。本發明的樹脂組成物的耐熱性特別優異,特別適合用作成型加工中需要高溫高壓的射出成型的材料。

【0032】 將樹脂組成物成型得到的成型體可適合用作汽車內裝部件、外裝部件等。

#### [實施例]

【0033】 以下使用實施例對詳細內容進行說明,但本發明不受以下實施例限定。

#### 【0034】 <馬來醯亞胺系共聚物(A-1)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯22質量份、丙烯腈13質量份、馬來酸酐4質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮12質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮75質量份中溶解有馬來酸酐25質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.22質量份的溶液以及苯乙烯28質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯8質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺26質量份、三乙胺0.5質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-1。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-1的分析結果示於表1。

#### 【0035】 <馬來醯亞胺系共聚物(A-2)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯20質量份、丙烯腈8質量份、N-苯基馬來醯亞胺4質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮16質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮152質量份中溶解有N-苯基馬來醯亞胺38質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.2質量份的溶液以及苯乙烯23質量份。接著,在N-苯基馬來醯亞胺添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯7質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。將反應結束後的聚合液投入到排氣式螺桿擠出機,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-2。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-2的分析結果示於表1。

**【0036】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-3)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯17質量份、丙烯腈22質量份、馬來酸酐5質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮20質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮80質量份中溶解有馬來酸酐20質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.25質量份的溶液和苯乙烯28質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯8質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺22質量份、三乙胺0.4質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-3。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-3的分析結果示於表1。

**【0037】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-4)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯13質量份、丙烯腈11質量份、馬來酸酐6質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮18質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮90質量份中溶解有馬來酸酐30質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.2質量份的溶液以及苯乙烯31質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯9質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺32質量份、三乙胺0.6質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-4。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-4的分析結果示於表1。

**【0038】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-5)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯45質量份、丙烯腈8質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮16質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮96質量份中溶解有馬來酸酐24質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.3質量份的溶液以及苯乙烯18質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯5質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺21質量份、三乙胺0.4質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-5。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-5的分析結果示於表1。

**【0039】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-6)的製造例>

第13頁,共22頁(發明說明書)

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯22質量份、丙烯腈13質量份、馬來酸酐4質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮12質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時8小時連續添加甲基乙基酮75質量份中溶解有馬來酸酐25質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.22質量份的溶液以及苯乙烯32質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時1小時連續添加苯乙烯4質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺26質量份、三乙胺0.5質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-6。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-6的分析結果示於表1。

**【0040】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-7)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯59.7質量份、丙烯腈3.8質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.05質量份、甲基異丁基酮18質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至90°C。升溫後保持在90°C,同時歷時4小時連續添加甲基異丁基酮120質量份中溶解有馬來酸酐36.5質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.1質量份的溶液。在馬來酸酐添加結束後,升溫至110°C,反應2小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺32.7質量份、三乙胺0.5質量份,在155°C反應4小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-7。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-7的分析結果示於表2。

**【0041】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-8)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯25.1質量份、丙烯腈14.9質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.05質量份、甲基異丁基酮18質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至90°C。升溫後保持在90°C,同時歷時4小時連續添加甲基異丁基酮120質量份中溶解有苯乙烯25質量份、馬來酸酐35質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.1質量份的溶液。馬來酸酐添加結束後,升溫至110°C,反應2小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺31.9質量份、三乙胺0.5質量份,在155°C反應4小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-8。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-8的分析結果示於表2。

**【0042】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-9)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯65質量份、丙烯腈8質量份、馬來酸酐2質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮10質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮80質量份中溶解有馬來酸酐16質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.3質量份的溶液以及苯乙烯7質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯2質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺16質量份、三乙胺0.3質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-9。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-9的分析結果示於表2。

**【0043】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-10)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯14質量份、丙烯腈28質量份、馬來酸酐3質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮12質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮92質量份中溶解有馬來酸酐23質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.4質量份的溶液以及苯乙烯25質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯7質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺23質量份、三乙胺0.4質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-10。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-10的分析結果示於表2。

**【0044】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-11)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯2質量份、丙烯腈10質量份、馬來酸酐5質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.1質量份、甲基乙基酮15質量份,用氮氣置換氣相部後,在攪拌下歷時40分鐘升溫至92°C。升溫後保持在92°C,同時歷時7小時連續添加甲基乙基酮114質量份中溶解有馬來酸酐38質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.4質量份的溶液以及苯乙烯35質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯10質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺38質量份、三乙胺0.7質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-11。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-11的分析結果示於表2。

**【0045】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-12)的製造例>

第16頁,共22頁(發明說明書)

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯65質量份、馬來酸酐7質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.2質量份、甲基乙基酮25質量份,用氮氣對體系內進行置換後,將溫度升溫至92°C,歷時7小時連續添加甲基乙基酮100質量份中溶解有馬來酸酐28質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.18質量份的溶液。添加後再添加叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.03質量份,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺32質量份、三乙胺0.6質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-12。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-12的分析結果示於表2。

**【0046】** <馬來醯亞胺系共聚物(A-13)的製造例>

向具備攪拌機的容積約120升的高壓釜中投入苯乙烯40質量份、丙烯腈16質量份、馬來酸酐5質量份、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯0.2質量份、甲基乙基酮20質量份,用氮氣對體系內進行置換後,將溫度升溫至92°C,歷時7小時連續添加甲基乙基酮80質量份中溶解有馬來酸酐16質量份和叔丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.3質量份的溶液以及苯乙烯18質量份。接著在馬來酸酐添加結束後,歷時2小時連續添加苯乙烯5質量份。添加苯乙烯後,升溫至120°C,反應1小時結束聚合。其後,向聚合液中加入苯胺19質量份、三乙胺0.4質量份,在140°C反應7小時。將反應結束後的醯亞胺化反應液投入到排氣式螺桿擠出機中,除去揮發成分,得到顆粒狀馬來醯亞胺系共聚物A-13。將所得馬來醯亞胺系共聚物A-13的分析結果示於表2。

**【0047】** [表1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	
構成單元	芳香族乙烯基單體單元	質量%	47.2	51.0	45.2	42.0	56.3	47.3
	乙烯基氧單體單元	質量%	10.2	8.0	17.5	7.9	6.5	10.3
	馬來酰亞胺系單體單元	質量%	41.2	41.0	36.0	48.6	35.9	41.0
	不飽和二羧酸酐單體單元	質量%	1.4	—	1.3	1.5	1.3	1.4
450nm下的透射率	%	93	93	91	90	94	91	
玻璃化轉變溫度	°C	175	173	167	195	166	175	
殘留馬來酰亞胺單體單元	ppm	150	180	120	260	120	250	

## 【0048】 [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	
		A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	
構成單元	芳香族乙烯基單體單元	質量%	47.3	39.8	65.6	38.9	37.3	51.1	53.6
	乙烯基氧單體單元	質量%	3.0	11.9	7.1	22.9	7.3	—	14.2
	馬來酰亞胺系單體單元	質量%	48.0	47.2	26.4	36.9	53.7	48.1	31.2
	不飽和二羧酸酐單體單元	質量%	1.7	1.1	0.9	1.3	1.7	0.8	1.0
450nm下的透射率	%	89	82	94	79	85	95	92	
玻璃化轉變溫度	°C	164	142	140	160	183	188	149	
殘留馬來酰亞胺單體單元	ppm	210	230	150	190	450	170	170	

## 【0049】 (組成分析)

使用C-13NMR法按下述測定條件測定馬來酰亞胺系共聚物。

裝置名:FT-NMR AVANCE300(BRUKER公司製)

溶劑:氘代氯仿

濃度:14質量%

溫度:27°C

累積次數:8000次

## 【0050】 (450nm下的透射率)

將馬來醯亞胺系共聚物溶解於四氫呋喃製成4質量%四氫呋喃溶液,填充於光程長度10mm測定用石英方形池後,使用分光光度計V-670ST(日本分光株式會社製)測定。

**【0051】 (玻璃化轉變溫度)**

依據JIS K-7121,使用以下裝置及測定條件測定馬來醯亞胺系共聚物的外推玻璃化轉變起始溫度(Tig)。

裝置名:Robot DSC6200(Seiko Instruments株式會社製)

升溫速度:10°C/分鐘

**【0052】 (殘留馬來醯亞胺單體量)**

步驟:將試樣0.5g溶解於裝有十一烷(內標物質)的1,2-二氯乙烷溶液(0.014g/L)5ml。其後,加入正己烷5ml用振蕩器振蕩10~15分鐘使聚合物析出。在使聚合物析出·沈澱的狀態下僅將上清液注入氣相色譜儀。根據所得馬來醯亞胺系單體的峰面積,使用由內標物質求得的系數算出定量值。

裝置名:氣相色譜儀 GC-2010(株式會社島津製作所製)

柱:毛細管柱 DB-5ms(Agilent Technologies株式會社製)

溫度:註入口280°C、檢測器280°C

在柱溫度80°C(初期)進行升溫分析。

(升溫分析條件) 80°C:保持12分鐘

80~280°C:以20°C/分鐘升溫10分鐘

280°C:保持10分鐘

檢測器:FID

**【0053】 <樹脂組成物>**

實施例7~14、比較例8~16(馬來醯亞胺系共聚物與ABS樹脂的混煉混合)

按表3和表4所示的配合比例(質量%)混合馬來醯亞胺系共聚物A-1~A-13與一般市售的ABS樹脂GR-3000(Denka株式會社製),其後使用雙螺桿擠出機TEM-35B(東芝機械株式會社製)按表3和表4所示的條件擠出造粒。使用該顆粒,利用射出成型機製成試件,進行各物性值的測定。將結果示於表3和表4。

【0054】 [表3]

		實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14
配合比	馬來醯亞胺系共聚物A-1	15	8	35		—	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-2	—	—	—	15	—	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-3	—	—	—	—	15	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-4	—	—	—	—	—	15	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-5	—	—	—	—	—	—	15	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-6	—	—	—	—	—	—	—	15
	ABS樹脂 (GR-3000)	85	92	65	85	85	85	85	85
夏比衝擊強度	$\text{kJ/m}^2$	24	28	18	25	26	21	25	25
熔體質量流動速率	$\text{g/10分鐘}$	8	16	3	6	10	5	13	7
維卡軟化點	$^{\circ}\text{C}$	115	110	125	115	113	118	112	115
耐化學性	—	◎	◎	△	○	◎	○	△	◎
YI	—	30	28	38	30	34	36	29	35

【0055】 [表4]

		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
配合比	馬來醯亞胺系共聚物A-1	3	50	—	—	—	—	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-7	—	—	15	—	—	—	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-8	—	—	—	15	—	—	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-9	—	—	—	—	15	—	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-10	—	—	—	—	—	15	—	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-11	—	—	—	—	—	—	15	—	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-12	—	—	—	—	—	—	—	15	—
	馬來醯亞胺系共聚物A-13	—	—	—	—	—	—	—	—	15
	ABS樹脂 (GR-3000)	97	50	85	85	85	85	85	85	85
夏比衝擊強度	$\text{kJ/m}^2$	29	12	19	21	22	24	17	19	21
熔體質量流動速率	$\text{g/10分鐘}$	27	1	6	5	19	10	4	5	15
維卡軟化點	$^{\circ}\text{C}$	103	132	118	118	108	113	119	117	109
耐化學性	—	◎	×	×	○	△	◎	△	×	○
YI	—	26	45	41	48	29	55	45	28	35

【0056】 (夏比沖擊強度)

依據JIS K-7111,使用缺口試件,打擊方向採用側向(edgewise)打擊,在相對濕度50%、氣氛溫度23 $^{\circ}\text{C}$ 下進行測定。應予說明,測定機使用數字沖擊測試儀(株式會社東洋精機製作所製)。將夏比沖擊強度為15 $\text{kJ/m}^2$ 以上的情況判斷為良好。

**【0057】 (熔體質量流動速率)**

依據JIS K7210,在220°C、98N載荷下進行測定。將熔體質量流動速率為3g/10分鐘以上的情況判斷為良好。

**【0058】 (維卡軟化點)**

依據JIS K7206,採用50法(載荷50N、升溫速度50°C/小時),使用10mm×10mm、厚度4mm的試件。應予說明,測定機使用HDT&VSPT試驗裝置(株式會社東洋精機製作所製)。將維卡軟化點為110°C以上的情況判斷為良好。

**【0059】 (耐化學性)**

採用試件形狀316×20×2mm、長半徑250mm、短半徑150mm的1/4橢圓法,在23°C觀察48小時後的裂化。為排除成型應變的影響,在260°C將顆粒壓製成型並切割來製備試件。化學試劑使用甲苯。

應予說明,臨界應變按下式計算。

$$\varepsilon = b/2a^2 \{1 - (a^2 - b^2)X^2/a^4\} 1.5 \times t \times 100$$

臨界應變: $\varepsilon$ 、長半徑: $a$ 、短半徑: $b$ 、試件厚度: $t$ 、裂化發生點: $X$

根據臨界應變按以下基準評價耐化學性。

◎:0.8以上、○:0.6~0.7、△:0.3~0.5、x:0.2以下

**【0060】 (YI(色相))**

使用射出成型機IS-50EP(東芝機械株式會社製)將板(9cm×5cm)在成型溫度240°C成型,使用色差計COLOR-7e<sup>2</sup>(倉敷紡織株式會社製)測定黃色度YI。將黃色度YI為40以下的情況判斷為良好。

**【0061】** 本發明的實施例1到實施例6的馬來醯亞胺系共聚物由於450nm的透射率足夠高且玻璃化轉變溫度足夠高,所以將這些馬來醯亞胺系共聚物與ABS樹脂混煉混合而成的實施例7到實施例14的樹脂組成物的耐沖擊性、流動性、耐

熱性、耐化學性、色相良好。另外,由於ABS樹脂的基質樹脂為AS樹脂。所以對於AS樹脂、以AS樹脂為基質樹脂的AES樹脂和ASA樹脂,本發明的馬來醯亞胺系共聚物均可期待賦予相同的效果。另一方面,不滿足本發明範圍的比較例1到比較例7的馬來醯亞胺系共聚物被排除在本發明的請求範圍之外,將這些馬來醯亞胺系共聚物與ABS樹脂混煉混合而成的比較例8到比較例16的樹脂組成物的耐沖擊性、流動性、耐熱性、耐化學性、色相均不佳。

[產業上的可利用性]

**【0062】** 本發明的馬來醯亞胺系共聚物藉由與ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂以及SAN樹脂混煉混合,可得到色相、耐化學性、耐熱性、耐沖擊性、流動性的物性平衡優異的樹脂組成物。所得樹脂組成物適合用作汽車的內裝部件、外裝部件等的材料。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種馬來醯亞胺系共聚物,其具有芳香族乙烯基單體單元40~60質量%、乙烯基氰單體單元5~20質量%、馬來醯亞胺單體單元35~50質量%,所述馬來醯亞胺系共聚物的4質量%四氫呋喃溶液在波長450nm下光程長度10mm的透射率為90%以上,殘留馬來醯亞胺系單體量小於300ppm,其中所述馬來醯亞胺系共聚物中具有不飽和二羧酸酐單體單元0.5~10質量%。

【請求項2】 如請求項1所述的馬來醯亞胺系共聚物,其玻璃化轉變溫度為165℃以上。

【請求項3】 一種樹脂組成物,其具有請求項1或2所述的馬來醯亞胺系共聚物5~40質量%以及選自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(ABS樹脂)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸系橡膠共聚樹脂(ASA樹脂)、丙烯腈-乙炔-丙烯系橡膠-苯乙烯共聚樹脂(AES樹脂)或苯乙烯-丙烯腈共聚樹脂(SAN樹脂)中的1種或2種以上的樹脂60~95質量%。

【請求項4】 一種射出成型體,其使用了請求項3所述的樹脂組成物。

【請求項5】 如請求項4所述的射出成型體,其用作汽車的內裝部件或外裝部件。