

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6885345号
(P6885345)

(45) 発行日 令和3年6月16日(2021.6.16)

(24) 登録日 令和3年5月17日(2021.5.17)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 265/06	(2006.01)	CO8F 265/06
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8L 51/06	(2006.01)	CO8L 51/06

請求項の数 12 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2017-562844 (P2017-562844)	(73) 特許権者	396021575 テクノUMG株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(86) (22) 出願日	平成29年1月18日 (2017.1.18)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/001529	(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・エビーエス株式会社 宇部工場内
(87) 国際公開番号	W02017/126545	(72) 発明者	内藤 吉孝 山口県宇部市大字沖宇部525-14 ユーエムジー・エビーエス株式会社 宇部工場内
(87) 国際公開日	平成29年7月27日 (2017.7.27)		
審査請求日	令和2年1月7日 (2020.1.7)	審査官	齋藤 光介
(31) 優先権主張番号	特願2016-9798 (P2016-9798)		
(32) 優先日	平成28年1月21日 (2016.1.21)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-62085 (P2016-62085)		
(32) 優先日	平成28年3月25日 (2016.3.25)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム質重合体、グラフト共重合体および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルキル(メタ)アクリレート単位および該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー単位とを含むゴム質重合体(A-I)と、40 における動粘度が $5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 $67.7 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下、または100 における動粘度が $2 \sim 4 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である炭化水素を主成分とする疎水性物質とを含むゴム質重合体混合物に対する芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体(b-I)のグラフト重合体であるグラフト共重合体(B-I)。

【請求項 2】

請求項1において、前記アルキル(メタ)アクリレート単位と多官能モノマー単位との合計100質量部に対する多官能モノマー単位の割合が0.1~5.0質量部であることを特徴とするグラフト共重合体(B-I)。

【請求項 3】

請求項1又は2において、前記ゴム質重合体(A-I)とビニル単量体(b-I)との割合が、ゴム質重合体(A-I)10~90質量%に対してビニル単量体(b-I)90~10質量%である(ただし、ゴム質重合体(A-I)とビニル単量体(b-I)との合計で100質量%とする。)ことを特徴とするグラフト共重合体(B-I)。

【請求項 4】

請求項1ないし3のいずれか1項において、前記ゴム質重合体混合物が、前記アルキル

(メタ)アクリレート、前記多官能モノマー、前記疎水性物質、乳化剤、および水を含むミニエマルションの重合反応物であることを特徴とするグラフト共重合体(B-I)。

【請求項5】

請求項4において、前記疎水性物質の割合が前記アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.1~10質量部であることを特徴とするグラフト共重合体(B-I)。

【請求項6】

請求項4又は5において、前記重合反応物中のゴム質重合体(A-I)の体積平均粒子径が1000nm未満であることを特徴とするグラフト共重合体(B-I)。

【請求項7】

請求項1ないし6のいずれか1項に記載のグラフト共重合体(B-I)を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品。

【請求項9】

アルキル(メタ)アクリレート、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー、40における動粘度が $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $67.7\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、または100における動粘度が $2\sim 4\text{ mm}^2/\text{s}$ である炭化水素を主成分とする疎水性物質、乳化剤、および水を含む混合物(a-I)をミニエマルション化するミニエマルション化工程と、得られたミニエマルションを重合する重合工程とを含むゴム質重合体(A-I)の製造方法。

【請求項10】

請求項9に記載のゴム質重合体(A-I)の製造方法で得られたゴム質重合体(A-I)に、芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体(b-I)をグラフト重合するグラフト共重合体(B-I)の製造方法。

【請求項11】

請求項10に記載のグラフト共重合体(B-I)の製造方法で得られたグラフト共重合体(B-I)を用いる熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項12】

請求項11に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法で得られた熱可塑性樹脂組成物を用いる成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は以下の第1~第3発明に関する。

【0002】

第1発明は、成形性、連続成形性が良好であり、耐衝撃性に優れる成形品を提供し得るグラフト共重合体およびその製造方法に関する。第1発明はまた、このようなグラフト共重合体を提供し得るゴム質重合体の製造方法と、このグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物およびその成形品に関する。

【0003】

第2発明は、製造安定性、貯蔵安定性に優れたグラフト共重合体の製造方法と、得られたグラフト共重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物の製造方法と、この熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品の製造方法に関する。

【0004】

第3発明は、成形性が良好であり、耐衝撃性、成形外観に優れる成形品を提供し得るグラフト共重合体およびその製造方法に関する。第3発明はまた、このようなグラフト共重合体を提供し得るゴム質重合体の製造方法と、このグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物およびその成形品に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0005】

熱可塑性樹脂は、自動車分野、住宅・建材分野、電気・電子機器分野、プリンター等のOA機器をはじめとする多くの分野で使用されている。その中でも、スチレン-アクリロニトリル共重合樹脂、メチルスチレン-アクリロニトリル共重合樹脂、スチレン-アクリロニトリル-フェニルマレイミド共重合樹脂等に、これらの樹脂と相溶性を付与させるような単量体をゴム質重合体にグラフト重合して得られるグラフト共重合体を配合したABS樹脂、ASA樹脂等に代表される材料は、耐衝撃性、流動性に優れることから広く使用されてきた。

【0006】

特に、ゴム質重合体に飽和ゴムであるアルキル(メタ)アクリレートゴム等の成分を用いたASA樹脂は耐候性を付与し得る特徴を有する反面、ABS樹脂に比べて耐衝撃性に劣る。ASA樹脂の耐衝撃性を改良するために、特定の粒子径を有するアルキル(メタ)アクリレートゴムを有するASA樹脂(特許文献1)、粒子径の異なるアルキル(メタ)アクリレートゴムを併用したASA樹脂(特許文献2)が提案されている。

【0007】

特許文献1は、シード重合で大粒子を作製するため、製造に多大な時間を要するため生産性に劣るだけでなく、小粒子のアクリレートゴムも生成するため、成形性が損なわれる不具合がある。

【0008】

特許文献2は、酸基含有共重合ラテックスによる粒子の凝集により大粒子を作製するため生産性には優れるものの、単一の大粒子アクリレートゴムより耐衝撃性に劣る。また、十分な耐衝撃性を出すためには熱可塑性樹脂組成物中のゴム質重合体の割合を増やさなければならず、ゴム質重合体の割合を増やすことで成形性が損なわれる不具合がある。

【0009】

【特許文献1】特許第5805066号公報

【特許文献2】特開2012-214734号公報

【発明の概要】

【0010】

第1発明は、成形性、連続成形性が良好で、耐衝撃性に優れる熱可塑性樹脂成形品を提供し得るグラフト共重合体およびその製造方法と、このグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物およびその成形品を提供することを目的とする。第1発明はまた、このグラフト共重合体を提供し得るゴム質重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

第1発明の発明者は、アルキル(メタ)アクリレートおよびアルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマーからなるゴム質重合体と、特定の疎水性物質を含んだゴム質重合体混合物を用いたグラフト共重合体により、上記目的を達成できることを見出した。

【0012】

第1発明は以下を要旨とする。

【0013】

[1] アルキル(メタ)アクリレート単位および該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー単位とを含むゴム質重合体(A-I)と、40における動粘度が $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、または100における動粘度が $2\sim 4\text{ mm}^2/\text{s}$ である炭化水素を主成分とする疎水性物質とを含むゴム質重合体混合物に対する芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体(b-I)のグラフト重合体であるグラフト共重合体(B-I)。

【0014】

[2] [1]において、前記アルキル(メタ)アクリレート単位と多官能モノマー単位との合計100質量部に対する多官能モノマー単位の割合が0.1~5.0質量部である

10

20

30

40

50

ことを特徴とするグラフト共重合体 (B - I)。

【 0 0 1 5 】

[3] [1] 又は [2] において、前記ゴム質重合体 (A - I) とビニル単量体 (b - I) との割合が、ゴム質重合体 (A - I) 1 0 ~ 9 0 質量 % に対してビニル単量体 (b - I) 9 0 ~ 1 0 質量 % である (ただし、ゴム質重合体 (A - I) とビニル単量体 (b - I) との合計で 1 0 0 質量 % とする。) ことを特徴とするグラフト共重合体 (B - I)。

【 0 0 1 6 】

[4] [1] ないし [3] のいずれかにおいて、前記ゴム質重合体混合物が、前記アルキル (メタ) アクリレート、前記多官能モノマー、前記疎水性物質、乳化剤、および水を含むミニエマルジョンの重合反応物であることを特徴とするグラフト共重合体 (B - I)

10

【 0 0 1 7 】

[5] [4] において、前記疎水性物質の割合が前記アルキル (メタ) アクリレート 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 質量部であることを特徴とするグラフト共重合体 (B - I)。

【 0 0 1 8 】

[6] [4] 又は [5] において、前記重合反応物中のゴム質重合体 (A - I) の体積平均粒子径が 1 0 0 0 n m 未満であることを特徴とするグラフト共重合体 (B - I)。

【 0 0 1 9 】

[7] [1] ないし [6] のいずれかに記載のグラフト共重合体 (B - I) を含有する熱可塑性樹脂組成物。

20

【 0 0 2 0 】

[8] [7] に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品。

【 0 0 2 1 】

[9] アルキル (メタ) アクリレート、該アルキル (メタ) アクリレートと共重合可能な多官能モノマー、4 0 における動粘度が $5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、または 1 0 0 における動粘度が $2 \sim 4 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である炭化水素を主成分とする疎水性物質、乳化剤、および水を含む混合物 (a - I) をミニエマルジョン化するミニエマルジョン化工程と、得られたミニエマルジョンを重合する重合工程とを含むゴム質重合体 (A - I) の製造方法。

【 0 0 2 2 】

[1 0] [9] に記載のゴム質重合体 (A - I) の製造方法で得られたゴム質重合体 (A - I) に、芳香族ビニル、アルキル (メタ) アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のビニル単量体 (b - I) をグラフト重合するグラフト共重合体 (B - I) の製造方法。

30

【 0 0 2 3 】

[1 1] [1 0] に記載のグラフト共重合体 (B - I) の製造方法で得られたグラフト共重合体 (B - I) を用いる熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【 0 0 2 4 】

[1 2] [1 1] に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法で得られた熱可塑性樹脂組成物を用いる成形体の製造方法。

40

【 0 0 2 5 】

第 2 発明は、製造安定性、貯蔵安定性に優れるグラフト共重合体を製造する方法と、このグラフト共重合体を用いて耐衝撃性に優れる熱可塑性樹脂成形品を良好な成形性のもとに製造し得る熱可塑性樹脂組成物とその成形品の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 2 6 】

第 2 発明の発明者は、アルキル (メタ) アクリレートおよびアルキル (メタ) アクリレートと共重合可能な多官能モノマーと特定の炭素数を有する油溶性開始剤と乳化剤と水を含む混合物からプレエマルジョンを作製し、このエマルジョンを重合してなるゴム質重合体を用いたグラフト共重合体により、上記目的を達成できることを見出した。

【 0 0 2 7 】

50

第2発明は以下を要旨とする。

【0028】

[13] アルキル(メタ)アクリレート、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー、炭素数16以上の油溶性開始剤、乳化剤、および水を含む混合物(a-11)をミニエマルジョン化するミニエマルジョン化工程と、得られたミニエマルジョンを重合してゴム質重合体(A-11)を得る重合工程と、得られたゴム質重合体(A-11)に芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体(b-11)をグラフト重合してグラフト共重合体(B-11)を得るグラフト重合工程とを含むグラフト共重合体(B-11)の製造方法。

【0029】

[14] [13]において、前記アルキル(メタ)アクリレートと多官能モノマーとの合計100質量部に対する多官能モノマーの割合が0.1~5.0質量部であることを特徴とするグラフト共重合体(B-11)の製造方法。

【0030】

[15] [13]又は[14]において、前記ゴム質重合体(A-11)とビニル単量体(b-11)との割合が、ゴム質重合体(A-11)10~90質量%に対してビニル単量体(b-11)90~10質量%である(ただし、ゴム質重合体(A-11)とビニル単量体(b-11)との合計で100質量%とする。)ことを特徴とするグラフト共重合体(B-11)の製造方法。

【0031】

[16] [13]ないし[15]のいずれかにおいて、前記油溶性開始剤の使用量が、前記アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.001~5質量部であることを特徴とするグラフト共重合体(B-11)の製造方法。

【0032】

[17] [13]ないし[16]のいずれかにおいて、前記乳化剤の使用量が前記アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.01~1.0質量部であることを特徴とするグラフト共重合体(B-11)の製造方法。

【0033】

[18] [13]ないし[17]のいずれかに記載の製造方法で得られたグラフト共重合体(B-11)を用いた熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【0034】

[19] [18]に記載の製造方法で得られた熱可塑性樹脂組成物を成形する成形品の製造方法。

【0035】

[20] アルキル(メタ)アクリレート、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー、炭素数16以上の油溶性開始剤、乳化剤、および水を含む混合物(a-11)のミニエマルジョン重合体であるゴム質重合体(A-11)に、芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体(b-11)をグラフト重合してなるグラフト共重合体(B-11)。

【0036】

[21] [20]に記載のグラフト共重合体(B-11)を含む熱可塑性樹脂組成物。

【0037】

[22] [21]に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。

【0038】

第3発明は、成形性が良好で、耐衝撃性、成形外観に優れる熱可塑性樹脂成形品を提供し得るグラフト共重合体およびその製造方法と、このグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物およびその成形品を提供することを目的とする。第3発明はまた、このグラフト共重合体を提供し得るゴム質重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0039】

第3発明の発明者は、特定の2種類のアルキル(メタ)アクリレートおよびアルキル(

10

20

30

40

50

メタ) アクリレートと共重合可能な多官能モノマー、乳化剤、および水を含むプレエマルジョンの重合反応物であるゴム質重合体と、グラフト層からなるグラフト共重合体により、上記目的を達成できることを見出した。

【0040】

第3発明は以下を要旨とする。

【0041】

[23] アルキル(メタ)アクリレート、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー、乳化剤、および水を含むプレエマルジョンの重合反応物であるゴム質重合体(A-III)と、該ゴム質重合体(A-III)にグラフトした、芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体の重合反応物からなるグラフト層(g)とを構成成分とするグラフト共重合体(B-III)であって、該アルキル(メタ)アクリレートが、炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレートと炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレートを含むグラフト共重合体(B-III)。

10

【0042】

[24] [23]において、前記炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレートと炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレートとの合計100質量部に対する炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレートの割合が0.1~50質量部であることを特徴とするグラフト共重合体(B-III)。

20

【0043】

[25] [23]又は[24]において、前記アルキル(メタ)アクリレートと多官能モノマーとの合計100質量部に対する多官能モノマーの割合が0.1~5.0質量部であることを特徴とするグラフト共重合体(B-III)。

【0044】

[26] [23]ないし[25]のいずれかにおいて、前記グラフト層(g)が、前記ゴム質重合体(A-III)10~90質量%に対して前記ビニル単量体90~10質量%を重合してなる(ただし、ゴム質重合体(A-III)とビニル単量体との合計で100質量%とする。)ことを特徴とするグラフト共重合体(B-III)。

【0045】

[27] [23]ないし[26]のいずれかにおいて、前記プレエマルジョンの重合反応物中のゴム質重合体(A-III)の体積平均粒子径が1000nm未満であることを特徴とするグラフト共重合体(B-III)。

30

【0046】

[28] [23]ないし[27]のいずれかに記載のグラフト共重合体(B-III)を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【0047】

[29] [28]に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品。

【0048】

[30] アルキル(メタ)アクリレート、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー、乳化剤、および水からプレエマルジョンを調製する工程と、得られたエマルジョンを重合する工程とを含むゴム質重合体(A-III)の製造方法であって、該アルキル(メタ)アクリレートが炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレートと炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレートとを含むゴム質重合体(A-III)の製造方法。

40

【0049】

[31] [30]に記載のゴム質重合体(A-III)の製造方法で得られたゴム質重合体(A-III)に、芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体をグラフト重合してグラフト層(g)を形成するグラフト共重合体(B-III)の製造方法。

【0050】

50

[3 2] [3 1] に記載の製造方法で得られたグラフト共重合体 (B - III) を用いる熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【 0 0 5 1 】

[3 3] [3 2] に記載の製造方法で得られた熱可塑性樹脂組成物を用いる成形品の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 5 2 】

第 1 発明のグラフト共重合体によれば、成形性、連続成形性が良好で、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物および成形品を提供することができる。

【 0 0 5 3 】

第 2 発明によれば、製造安定性、貯蔵安定性に優れたグラフト共重合体を提供することができる。また、第 2 発明によれば、このグラフト共重合体を用いて成形性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形品を提供することができる。

【 0 0 5 4 】

第 3 発明のグラフト共重合体によれば、成形性が良好で、耐衝撃性、成形外観に優れた熱可塑性樹脂組成物および成形品を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 5 】

【 図 1 】 実施例におけるガス発生・付着量試験に用いた金型を示す模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 5 6 】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【 0 0 5 7 】

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、「アルキル (メタ) アクリレート単位」とは「アルキル (メタ) アクリレートに由来する構造部分」をさす。

「 (メタ) アクリレート」は「アクリレート」と「メタクリレート」の一方又は双方を意味する。

「主成分」とは、全体に対して 5 0 質量 % 以上、好ましくは 7 0 質量 % 以上、より好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 質量 % 含まれる成分をさす。

「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。

【 0 0 5 8 】

〔 第 1 発明の実施の形態 〕

第 1 発明のグラフト共重合体 (B - I) は、アルキル (メタ) アクリレート単位および該アルキル (メタ) アクリレートと共重合可能な多官能モノマー (以下、単に「多官能モノマー」と称す場合がある。) 単位を含むゴム質重合体 (A - I) と、 4 0 における動粘度が $5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、または 1 0 0 における動粘度が $2 \sim 4 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である炭化水素を主成分とする疎水性物質 (以下、単に「疎水性物質」と称す場合がある。) を含むゴム質重合体混合物に、芳香族ビニル、アルキル (メタ) アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のビニル単量体 (b - I) がグラフト重合されてなるものである。

【 0 0 5 9 】

〔 ゴム質重合体 (A - I) 〕

まず、第 1 発明に係るゴム質共重合体混合物に含まれるゴム質重合体 (A - I) (以下、「第 1 発明のゴム質重合体 (A - I) 」と称す場合がある。) について説明する。

【 0 0 6 0 】

第 1 発明のゴム質重合体 (A - I) は、好ましくはアルキル (メタ) アクリレート、多官能モノマー、疎水性物質および乳化剤を含む混合物、より好ましくはアルキル (メタ) アクリレート、多官能モノマー、疎水性物質、乳化剤、および水を含む混合物をミニエマルジョン化し、得られたミニエマルジョンを重合するミニエマルジョン重合によりゴム質

10

20

30

40

50

重合体 (A - I) と疎水性物質とを含む混合物として製造される。

【0061】

以下に、アルキル(メタ)アクリレート、多官能モノマー、疎水性物質、乳化剤、および水を含む混合物をミニエマルジョン化し、得られたミニエマルジョンを重合するミニエマルジョン重合により、第1発明のゴム質重合体(A - I)を製造する方法について説明する。

【0062】

<ミニエマルジョンのメカニズム>

ミニエマルジョン重合では、超音波発振機などを利用して強い剪断力をかけることによって、100~1000nm程度のモノマー油滴を調製する。この際、乳化剤分子はモノマー油滴表面に優先的に吸着し、水媒体中にはフリーの乳化剤やミセルがほとんど存在しなくなる。したがって、理想的なミニエマルジョン系の重合では、モノマーラジカルが水相と油相に分配されることはなく、モノマー油滴が粒子の核になって重合が進行する。その結果、形成されたモノマー油滴はそのままポリマー粒子に変換され、均質なポリマーナノ粒子を得ることが可能となる。このようにして得られるゴム質重合体(A - I)のナノ粒子を用いたグラフト共重合体(B - II)によれば、十分な耐衝撃性の改善効果が得られる。

10

【0063】

これに対して、一般的な乳化重合で作製したポリマー粒子ではモノマー油滴からミセルへモノマーが移行して反応が進行するため、疎水性の異なるモノマーを複数含有するとミセルへの移行しやすさが異なり均質なポリマーを形成できない。

20

【0064】

<ミニエマルジョン重合>

第1発明のゴム質重合体(A - I)を製造するミニエマルジョン重合は、これに限定されるものではないが、例えば、アルキル(メタ)アクリレートおよび多官能モノマーを必須とするモノマー、乳化剤、および疎水性物質、好ましくは更にラジカル重合開始剤を混合する工程、得られた混合物(以下「混合物(a - I)」と称す場合がある。)に剪断力を付与してプレエマルジョンを作製する工程、並びにこのエマルジョンを重合開始温度まで加熱して重合させる工程を含む。

【0065】

ミニエマルジョン重合では、重合用モノマーと乳化剤とを混合した後、例えば、超音波照射による剪断工程を実施することにより、剪断力によりモノマーが引きちぎられ、乳化剤に覆われたモノマー微小油滴が形成される。その後、ラジカル重合開始剤の重合開始温度まで加熱することにより、モノマー微小油滴をそのまま重合し、高分子微粒子が得られる。ミニエマルジョンを形成させるための剪断力を加える方法は公知の任意の方法を用いることができる。

30

【0066】

ミニエマルジョンを形成できる高剪断装置としては、これらに限定されるものではない。例えば、高圧ポンプおよび相互作用チャンバーからなる乳化装置、超音波エネルギーや高周波によりミニエマルジョンを形成させる装置等がある。高圧ポンプおよび相互作用チャンバーからなる乳化装置としては、例えば、(株)パウレック製「マイクロフルイダイザー」等が挙げられる。超音波エネルギーや高周波によりミニエマルジョンを形成させる装置としては、例えば、Fisher Scientific製「ソニックディスマンプレーター」や(株)日本精機製作所製「ULTRASONIC HOMOGENIZER」等が挙げられる。

40

【0067】

ミニエマルジョン化の際の水溶媒の使用量は、作業性、安定性、製造性等の観点から、重合後の反応系の固形分濃度が5~50質量%程度となるように、水以外の混合物(a - I)100質量部に対して100~500質量部程度とすることが好ましい。

【0068】

50

<アルキル(メタ)アクリレート>

第1発明のゴム質重合体(A-I)を構成するアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアルキル基の炭素数が1~22のアルキルアクリレート；ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のアルキル基の炭素数が1~22のアルキルメタクリレートが挙げられる。熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性および光沢が向上することから、アルキル(メタ)アクリレートの中でも、n-ブチルアクリレートが好ましい。これらのアルキル(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0069】

<多官能モノマー>

第1発明のゴム質重合体(A-I)の製造に際しては、上記のアルキル(メタ)アクリレートから得られるポリアルキル(メタ)アクリレート成分に架橋構造を導入するために、アルキル(メタ)アクリレートと共に多官能モノマーを用いる。多官能モノマーを用いて得られる架橋ゴム質重合体(A-I)であれば、その架橋部分が第1発明のグラフト共重合体(B-I)の製造の際に、後述のビニル単量体(b-I)がグラフト結合するためのグラフト交叉点としても機能する。

【0070】

20

多官能モノマーとしては、例えば、アリル(メタ)アクリレート、ブチレンジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)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種以上を併用してもよい。

【0071】

多官能モノマーの使用量には特に制限はないが、多官能モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの合計100質量部に対して多官能モノマーが0.1~5.0質量部となる量であることが好ましい。

30

【0072】

第1発明のゴム質重合体(A-I)は、多官能モノマー単位とアルキル(メタ)アクリレート単位との合計100質量部に対して多官能モノマーを0.1~5.0質量部含むことが好ましい。

【0073】

多官能モノマーの割合が上記下限よりも少ないと、アルキル(メタ)アクリレートに多官能モノマーを併用することによる十分な架橋構造が得られなくなり、耐衝撃性の向上効果が得られない。多官能モノマーの割合が上記上限よりも多いと、過度な架橋によりゴムとしての機能が得られず、耐衝撃性に劣るものとなる。

【0074】

40

<疎水性物質>

ミニエマルションを形成させる際に、疎水性物質を添加すると安定性がより向上する傾向にある。また、疎水性物質を用いることにより、オストワルド熟成による粒径の不均一性の増大を抑制し、単分散なラテックス粒子を合成することが可能となる。

【0075】

疎水性物質としては、重合不可能な疎水性化合物が挙げられる。例えば炭素数10以上の炭化水素類、炭素数10以上のアルコール、質量平均分子量(Mw)10000未満の疎水性ポリマー、疎水性モノマー、例えば、炭素数10~30のアルコールのビニルエステル、炭素数12~30のアルコールのビニルエーテル、炭素数10~30(好ましくは炭素数10~22)のカルボン酸ビニルエステル、p-アルキルスチレン、疎水性の連鎖

50

移動剤、疎水性の過酸化物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0076】

第1発明ではこれらの中でも、常温で液体のものであれば、40における動粘度が $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、好ましくは $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上のものを用いる。また、常温で固体のものであれば、100における動粘度が $2\sim 4\text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $2.5\sim 3.5\text{ mm}^2/\text{s}$ であるものを用いる。動粘度が上記範囲の疎水性物質であれば、成形時のガス発生量が少なく、連続成形性に優れ、耐衝撃性の観点からも望ましい。

【0077】

第1発明において、疎水性物質の動粘度はASTM-D445に準拠して測定される値である。

【0078】

疎水性物質としては、具体的には、流動パラフィン、流動イソパラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、オリーブ油、500～10000の質量平均分子量(Mw)を有するポリスチレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコール等が挙げられる。

【0079】

疎水性物質の添加量は、アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.1～10質量部が好ましく、さらに好ましくは1～3質量部である。疎水性物質の添加量が上記下限より少ないと、得られるグラフト共重合体(B-I)の耐衝撃性の改善効果が劣るものとなる。疎水性物質の添加量が上記上限より多いと、成形時の金型へのガス付着量が多くなり、連続成形性に劣るものとなる。

【0080】

<乳化剤>

ゴム質重合体(A-I)を製造する際に用いる乳化剤としては、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ロジン酸のアルカリ金属塩、アルケニルコハク酸のアルカリ金属塩等で例示されるカルボン酸系の乳化剤、アルキル硫酸エステル、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などの中から選ばれたアニオン系乳化剤等、公知の乳化剤を単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0081】

乳化剤の添加量は、アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.01～1.0質量部が好ましく、さらに好ましくは0.05～0.5質量部である。

【0082】

<ラジカル重合開始剤>

ミニエマルション化工程後の重合工程で使用されるラジカル重合開始剤としては公知のものが使用できる。例えば、アゾ重合開始剤、光重合開始剤、無機過酸化物、有機過酸化物、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等が挙げられる。これらのうち、加熱により重合を開始できるアゾ重合開始剤、無機過酸化物、有機過酸化物、レドックス系開始剤が好ましい。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0083】

アゾ重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ] フォルムアミド、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)、2,2'-アゾビス[2-メチ

10

20

30

40

50

ル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、 2 , 2 ' - アゾビス (N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、 2 , 2 ' - アゾビス (N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド)、 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン]、 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン) 等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

無機過酸化物としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

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が挙げられ、その具体例としては、
 , ' - ビス (ネオデカノイルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルペルオキシネオデカノエート、 t - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 t - ブチルペルオキシネオデカノエート、 t - ヘキシルペルオキシピバレート、 t - ブチルペルオキシピバレート、 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ (3 , 3 , 5 - トリメチルヘキサノイル) パーオキシド、 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス (2 - エチルヘキサノイルペルオキシ) ヘキサン、 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、 t - ヘキシルペルオキシ 2 - ヘキシルヘキサノエート、 t - ブチルペルオキシ 2 - ヘキシルヘキサノエート、 t - ブチルペルオキシイソブチレート、 t - ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、 t - ブチルペルオキシマレイックアシッド、 t - ブチルペルオキシ 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート、 t - ブチルペルオキシラウレート、 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス (m - トルオイルペルオキシ) ヘキサン、 t - ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、 t - ブチルペルオキシ 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、 t - ヘキシルペルオキシベンゾエート、 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、 t - ブチルペルオキシアセテート、 t - ブチルペルオキシ - m - トルオイルベンゾエート、 t - ブチルペルオキシベンゾエート、ビス (t - ブチルペルオキシ) イソフタレート、 1 , 1 - ビス (t - ヘキシルペルオキシ) 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、 1 , 1 - ビス (t - ヘキシルペルオキシ) シクロヘキサン、 1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、 1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、 1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロドデカン、 2 , 2 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ブタン、 n - ブチル 4 , 4 - ビス (t - ブチルペルオキシ) バレレート、 2 , 2 - ビス (4 , 4 - ジ - t - ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、 , ' - ビス (t - ブチルパーオキシ) 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、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、ジラウロイルペルオキシド、ジイソノナノイルペルオキシド、ビス (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、 t - ブチルヒドロペルオキシド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジメチルビス (t - ブチルパーオキシ) - 3 - ヘキシン、ビス (t - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ビス (t - ブチルパーオキシ) トリメチルシクロヘキサン、 2 , 2 - ビス (4 , 4 - ジ - t - ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、ブチル - ビス (t - ブチルパーオキシ) バレレート、 2 - エチルヘキサンペルオキシ酸 t - ブチル、ジベンゾイルパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイドおよび t - ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

レドックス系開始剤としては、有機過酸化物と硫酸第一鉄、キレート剤および還元剤を組み合わせたものが好ましい。例えば、クメンヒドロペルオキシド、硫酸第一鉄、ピロリン酸ナトリウム、およびデキストロースからなるものや、 t - ブチルヒドロペルオキシド、ナトリウムホルムアルデヒトスルホキシレート (ロンガリット)、硫酸第一鉄、およびエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを組み合わせたもの等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

ラジカル重合開始剤の添加量は、アルキル（メタ）アクリレート 1 0 0 質量部に対して通常 5 質量部以下、好ましくは 3 質量部以下、例えば 0 . 0 0 1 ~ 3 質量部である。

【 0 0 8 8 】

ラジカル重合開始剤の添加はミニエマルジョンを形成させる前後のいずれでもよい。ラジカル重合開始剤の添加方法は、一括、分割、連続のいずれでもよい。

【 0 0 8 9 】

< ゴム成分 >

第 1 発明のゴム質重合体（A - I）の製造に際して、混合物（a - I）中に他のゴム成分を存在させて複合ゴムからなるゴム質重合体（A - I）を所望の性能を損なわない程度で製造してもよい。他のゴム成分としては、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、ポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。これらのゴム成分の存在下でアルキル（メタ）アクリレートを重合することでブチルアクリルゴム等のアルキル（メタ）アクリレート系ゴムとを複合してなるジエン/アルキル（メタ）アクリレート系複合ゴムや、ポリオルガノシロキシサン/アルキル（メタ）アクリレート系複合ゴムからなるゴム質重合体（A - I）が得られる。第 1 発明に係る複合ゴムはこれらに限定されるものではない。複合させるゴム成分は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 9 0 】

< 反応条件 >

ミニエマルジョン化工程は通常常温（1 0 ~ 5 0 程度）で行う。ミニエマルジョン化工程後の重合工程は通常 4 0 ~ 1 0 0 で 3 0 ~ 6 0 0 分程度行う。

20

【 0 0 9 1 】

< 粒子径 >

上記のミニエマルジョン重合により得られる第 1 発明のゴム質重合体（A - I）の粒子径は、体積平均粒子径で 1 0 0 0 n m 以下、例えば 1 0 0 ~ 6 0 0 n m であることが重合安定性の観点から好ましい。ゴム質重合体（A - I）の体積平均粒子径は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【 0 0 9 2 】

[グラフト共重合体（B - I）]

第 1 発明のグラフト共重合体（B - I）は、上記のようにして製造された第 1 発明のゴム質重合体（A - I）と疎水性物質を含むゴム質重合体混合物（以下「ラテックス」と称す場合がある。）に、芳香族ビニル、アクリル（メタ）アクリレート、およびシアン化ビニルから選ばれる少なくとも 1 種のビニル単量体（b - I）を添加してグラフト重合させたものである。

30

【 0 0 9 3 】

第 1 発明のグラフト共重合体（B - I）には、芳香族ビニル、アルキル（メタ）アクリレート、シアン化ビニル以外のその他のビニル単量体がグラフト重合されていてもよい。

【 0 0 9 4 】

ビニル単量体（b - I）として、芳香族ビニル、好ましくはスチレンと、シアン化ビニル、好ましくはアクリロニトリルの混合物を使用すると、グラフト共重合体（B - I）の熱安定性が優れるため好ましい。この場合、スチレン等の芳香族ビニルとアクリロニトリル等のシアン化ビニルとの割合は、芳香族ビニル 5 0 ~ 9 0 質量% に対してシアン化ビニル 1 0 ~ 5 0 質量% であることが好ましい（ただし、芳香族ビニルとシアン化ビニルとの合計で 1 0 0 質量% とする）。

40

【 0 0 9 5 】

グラフト共重合体（B - I）は、ゴム質重合体（A - I）1 0 ~ 9 0 質量% に対して、ビニル単量体（b - I）9 0 ~ 1 0 質量% を乳化グラフト重合させて得られるものであると、得られる成形品の外観が優れるため好ましい（ただし、ゴム質重合体（A - I）とビニル単量体（b - I）との合計で 1 0 0 質量% とする。）。この割合は、さらに好ましくは、ゴム質重合体（A - I）3 0 ~ 7 0 質量% で、ビニル単量体（b - I）7 0 ~ 3 0 質

50

量%である。

【0096】

ゴム質重合体(A-I)へのビニル単量体(b-I)のグラフト重合方法としては、ミニエマルジョン重合により得られたゴム質重合体(A-I)のラテックスにビニル単量体(b-I)を添加し、1段又は多段で重合する方法が挙げられる。多段で重合する場合には、ゴム質重合体(A-I)のゴムラテックスの存在下で、ビニル単量体(b-I)を分割添加又は連続添加して重合することが好ましい。このような重合方法により良好な重合安定性が得られ、且つ所望の粒子径および粒子径分布を有するラテックスを安定に得ることができる。

【0097】

グラフト重合に用いる重合開始剤としては、前述のアルキル(メタ)アクリレートのミニエマルジョン重合に用いるラジカル重合開始剤と同様のものが挙げられる。

【0098】

ゴム質重合体(A-I)にビニル単量体(b-I)を重合する際には、ラテックスを安定化させ、得られるグラフト共重合体(B-I)の平均粒子径を制御するために、乳化剤を添加してもよい。乳化剤としては、特に限定しないが、前述のアルキル(メタ)アクリレートのミニエマルジョン重合に用いる乳化剤と同様のものが挙げられ、アニオン系乳化剤およびノニオン系乳化剤が好ましい。ゴム質重合体(A-I)にビニル単量体(b-I)をグラフト重合させる際の乳化剤の使用量は、特に限定しないが、得られるグラフト共重合体(B-I)100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.2~5質量部がより好ましい。

【0099】

乳化重合で得られたグラフト共重合体(B-I)のラテックスから、グラフト共重合体(B-I)を回収する方法としては、特に限定されないが、下記の方法が挙げられる。

【0100】

グラフト共重合体(B-I)のラテックスを、凝固剤を溶解させた熱水中に投入し、グラフト共重合体(B-I)を固化させる。次いで、固化したグラフト共重合体(B-I)を、水または温水中に再分散させてスラリーとし、グラフト共重合体(B-I)中に残存する乳化剤残渣を水中に溶出させ、洗浄する。次いで、スラリーを脱水機等で脱水し、得られた固体を気流乾燥機等で乾燥することによって、グラフト共重合体(B-I)を粉体または粒子として回収する。

【0101】

凝固剤としては、無機酸(硫酸、塩酸、リン酸、硝酸等)、金属塩(塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸アルミニウム等)等が挙げられる。凝固剤は、乳化剤の種類に応じて適宜選定される。例えば、乳化剤としてカルボン酸塩(脂肪酸塩、ロジン酸石鹼等)のみを用いた場合、どのような凝固剤を用いてもよい。乳化剤としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような酸性領域でも安定な乳化力を示す乳化剤を用いた場合、無機酸では不十分であり、金属塩を用いる必要がある。

【0102】

第1発明のゴム質重合体(A-I)を用いて上述のようにして製造される第1発明のグラフト共重合体(B-I)の粒子径は、体積平均粒子径で通常1000nm未満である。グラフト共重合体(B-I)の平均粒子径は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【0103】

[熱可塑性樹脂組成物]

第1発明の熱可塑性樹脂組成物は、上述した第1発明のグラフト共重合体(B-I)を含有する。熱可塑性樹脂組成物100質量部中のグラフト共重合体(B-I)の含有量は、20~60質量部が好ましい。熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体(B-I)の含有量が20質量部未満であると、ゴム量が少なくなり、得られる成形品の耐衝撃性が低下する傾向にある。熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体(B-I)の含有量が60

10

20

30

40

50

質量部超であると、流動性に劣るものとなる傾向にある。

【0104】

流動性と成形品の耐衝撃性、その他の物性バランスを考慮すると、第1発明の熱可塑性樹脂組成物100質量部中のグラフト共重合体(B-I)の含有量は、30~40質量部がより好ましい。

【0105】

第1発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて他の熱可塑性樹脂や添加剤を含有していてもよい。

【0106】

他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体などの1種又は2種以上が挙げられる。これらのうち、耐衝撃性と流動性の観点から、アクリロニトリル-スチレン共重合体が好ましい。

10

【0107】

添加剤としては、例えば顔料、染料等の着色剤、充填剤(カーボンブラック、シリカ、酸化チタン等)、難燃剤、安定剤、補強剤、加工助剤、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤等が挙げられる。

20

【0108】

第1発明の熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体(B-I)と、必要に応じて他の熱可塑性樹脂や添加剤とをV型ブレンダーやヘンシェルミキサー等により混合分散させ、得られた混合物を押出機、バンパリーミキサ、加圧ニーダ、ロール等の混練機等を用いて熔融混練することにより製造される。

【0109】

各成分の混合順序には特に制限はなく、全ての成分が均一に混合されればよい。

【0110】

[成形品]

第1発明の成形品は、第1発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなるものであり、耐衝撃性に優れる。

30

【0111】

第1発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法としては、例えば、射出成形法、射出圧縮成形機法、押出法、ブロー成形法、真空成形法、圧空成形法、カレンダー成形法およびインフレーション成形法等が挙げられる。これらのなかでも、量産性に優れ、高い寸法精度の成形品を得ることができるため、射出成形法、射出圧縮成形法が好ましい。

【0112】

第1発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる第1発明の成形品は、耐衝撃性に優れることから、車両内外装部品、OA機器、建材などに好適である。

【0113】

第1発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる第1発明の成形品の工業的用途例としては、車両部品、特に無塗装で使用される各種外装・内装部品、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等が挙げられる。

40

【0114】

[第2発明の実施の形態]

第2発明のグラフト共重合体(B-II)の製造方法は、アルキル(メタ)アクリレート、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー(以下、単に「多官能モノマー」と称す場合がある。)、炭素数16以上の油溶性開始剤(以下、単に「油溶性開始剤」と称す場合がある。)、乳化剤、および水を含む混合物(a-II)をミニエマル

50

ション化するミニエマルション化工程と、得られたミニエマルションを重合してゴム質重合体(A-II)(以下、「第2発明のゴム質重合体(A-II)」と称す場合がある。)を得る重合工程と、得られたゴム質重合体(A-II)に芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体(b-II)をグラフト重合してグラフト共重合体(B-II)(以下、「第2発明のグラフト共重合体(B-II)」と称す場合がある。)を得るグラフト重合工程とを含むものである。

【0115】

[ゴム質重合体(A-II)]

まず、第2発明のゴム質重合体(A-II)を製造する方法について説明する。

10

【0116】

第2発明のゴム質重合体(A-II)は、ミニエマルション重合により、アルキル(メタ)アクリレート、多官能モノマー、油溶性開始剤、乳化剤、および水を含む混合物をミニエマルション化するミニエマルション化工程と、得られたエマルションを重合する重合工程を経て製造される。

【0117】

ミニエマルションのメカニズム及びミニエマルション重合については、第1発明におけるミニエマルションのメカニズム及びミニエマルション重合の項で説明した通りであり、ゴム質重合体(A-I)をゴム質重合体(A-II)に、混合物(a-I)を混合物(a-II)に、グラフト共重合体(B-1)をグラフト共重合体(B-II)に、それぞれ置き換えた説明がそのまま適用される。なお、第2発明ではラジカル重合開始剤として油溶性開始剤を用いる。

20

【0118】

第2発明のゴム質重合体(A-II)を製造するミニエマルション重合は、アルキル(メタ)アクリレートおよび多官能モノマーを必須とするモノマー、油溶性開始剤、および乳化剤を水と混合する工程、得られた混合物(以下「混合物(a-II)」と称す場合がある。)に剪断力を付与してプレエマルションを作製する工程、並びにこのエマルションを重合開始温度まで加熱して重合させる工程を含む。

【0119】

プレエマルションを作製する際の水溶媒の使用量についても、前述の第1発明におけると同様である。

30

【0120】

<アルキル(メタ)アクリレート>

第2発明のゴム質重合体(A-II)を構成するアルキル(メタ)アクリレートとしては、第1発明のゴム質重合体(A-I)を構成するアルキル(メタ)アクリレートとして例示したものの1種又は2種以上を用いることができ、好ましいものも同様である。

【0121】

<多官能モノマー>

第2発明のゴム質重合体(A-II)の製造に用いる多官能モノマーの説明については、第1発明のゴム質重合体(A-I)の製造に用いる多官能モノマーの機能、具体例、使用量等の説明がそのまま適用される。

40

【0122】

<油溶性開始剤>

油溶性開始剤とは、油溶性、即ち、アルキル(メタ)アクリレートや多官能モノマーに溶解するラジカル重合開始剤であり、第2発明では、油溶性開始剤として、炭素原子を16以上、好ましくは20以上、さらに好ましくは22以上有する化合物を少なくとも用いる。油溶性開始剤としては、例えば、アゾ重合開始剤、光重合開始剤、有機過酸化物、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等が挙げられる。これらのうち、加熱により重合を開始できるアゾ重合開始剤、有機過酸化物が好ましい。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

【 0 1 2 3 】

第2発明では、特定以上の炭素数を有する油溶性開始剤を用いることにより、ミニエマルジョン化工程後のラテックスが安定化され、重合工程時の製造安定性、重合工程後の貯蔵安定性が向上するだけでなく、オストワルド熟成による粒径の不均一性の増大を抑制し、単分散なラテックス粒子を合成することも可能となる。

【 0 1 2 4 】

これに対して、炭素数が16未満の油溶性開始剤では、プレエマルジョンの安定性に劣り、重合工程で凝塊物が多く得られ、後述するグラフト重合後のラテックスの貯蔵安定性も劣るものとなる。油溶性開始剤の炭素数の上限には特に制限はないが、通常31以下である。

10

【 0 1 2 5 】

アゾ重合開始剤としては、例えば、ジメチル1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等が挙げられる。

【 0 1 2 6 】

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が挙げられ、その具体例としては、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5$ -ビス(ネオデカノイルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(3,3,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ2-ヘキシルヘキサノエート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*m*-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、1,1-ビス(*t*-ヘキシルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、*n*-ブチル4,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジラウロイルペルオキシド、ジイソノナノイルパーオキサシド、ジクミルペルオキシド、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジメチルビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、1,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、およびブチル4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート等が挙げられる。

20

30

【 0 1 2 7 】

油溶性開始剤の添加量は、アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.001~5質量部、好ましくは0.1~3質量部である。

40

【 0 1 2 8 】

< 乳化剤 >

ゴム質重合体(A-II)を製造する際に用いる乳化剤の説明については、第1発明のゴム質重合体(A-I)の製造に用いる乳化剤の具体例、使用量等の説明がそのまま適用される。

【 0 1 2 9 】

< 疎水性物質 >

第2発明のゴム質重合体(A-II)の製造に際して、第2発明の所望の性能を損なわな

50

い程度であれば、疎水性物質を添加してもよい。プレエマルションを形成させる際に、疎水性物質を添加するとミニエマルション重合の製造安定性がより向上する傾向にある。

【0130】

疎水性物質としては、重合不可能な疎水性化合物、例えば炭素数10以上の炭化水素類、炭素数10以上のアルコール、質量平均分子量(Mw)10000未満の疎水性ポリマー、疎水性モノマー、例えば、炭素数10~30のアルコールのビニルエステル、炭素数12~30のアルコールのビニルエーテル、炭素数10~30(好ましくは炭素数10~22)のカルボン酸ビニルエステル、p-アルキルスチレン、疎水性の連鎖移動剤等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0131】

疎水性物質としては、具体的には、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、イコサン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、オリブ油、質量平均分子量(Mw)500~5000のポリスチレン、ポリブチレングリコール、ポリ(メタ)アクリレート、質量平均分子量(Mw)500~5000のシロキサン、セチルアルコール、ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、ベヘニルアルコール、p-メチルスチレン、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、ラウリルメルカプタン(ノルマルドデシルメルカプタン)等が挙げられる。

【0132】

疎水性物質を用いる場合、その添加量は、第1発明におけると同様の理由から、アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、さらに好ましくは0.4~3質量部である。

【0133】

<ゴム成分>

第2発明のゴム質重合体(A-II)の製造に際して、混合物(a-II)中に他のゴム成分を存在させて複合ゴムからなるゴム質重合体(A-II)を所望の性能を損なわない程度で製造してもよい。

このゴム成分の説明については、第1発明のゴム質重合体(A-1)を製造する際に用いるゴム成分について前述の説明がそのまま適用される。

【0134】

<反応条件>

ミニエマルション化工程及びその後の重合工程の反応条件は第1発明におけると同様である。

【0135】

<粒子径>

上記のミニエマルション重合により得られる第2発明のゴム質重合体(A-II)の粒子径は、体積平均粒子径で1000nm以下、例えば100~600nmであることが重合安定性の観点から好ましい。ゴム質重合体(A-II)の体積平均粒子径は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【0136】

[グラフト共重合体(B-II)]

第2発明のグラフト共重合体(B-II)は、上記のようにして製造された第2発明のゴム質重合体(A-II)に、芳香族ビニル、アクリル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルから選ばれる少なくとも1種のビニル単量体(b-II)を添加してグラフト重合させるグラフト重合工程により製造される。

【0137】

グラフト共重合体(B-II)には、芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、シアン化ビニル以外のその他のビニル単量体をグラフト重合させてもよい。

【0138】

10

20

30

40

50

第2発明のグラフト共重合体(B-II)に用いるビニル単量体(b-II)の芳香族ビニルとシアン化ビニルの好適割合、ゴム質重合体(A-II)とビニル単量体(b-II)の好適割合、グラフト重合方法については、第1発明のグラフト共重合体(B-I)における説明がそのまま適用される。グラフト重合に用いるラジカル重合開始剤、乳化剤の種類と添加量についても、第1発明におけると同様である。

【0139】

更に、乳化重合で得られたグラフト共重合体(B-II)のラテックスからグラフト共重合体(B-II)を回収する方法、その際に用いる凝固剤についても、第1発明のグラフト共重合体(B-I)における説明がそのまま適用される。

【0140】

第2発明のゴム質重合体(A-II)を用いて上述のようにして製造される第2発明のグラフト共重合体(B-II)の粒子径は、体積平均粒子径で通常1000nm未満である。グラフト共重合体(B-II)の平均粒子径は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【0141】

[熱可塑性樹脂組成物]

第2発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、上述した第2発明のグラフト共重合体(B-II)を用いるものであり、通常、第2発明のグラフト共重合体(B-II)とその他の熱可塑性樹脂とを混合するものである。このようにして得られる熱可塑性樹脂組成物(以下「第2発明の熱可塑性樹脂組成物」と称す場合がある。)中のグラフト共重合体(B-II)の好適な含有量、グラフト共重合体(B-II)と混合する他の熱可塑性樹脂の種類、好適な熱可塑性樹脂、並びに熱可塑性組成物に必要な応じて混合される添加剤、更に熱可塑性樹脂の製造方法については、第1発明の熱可塑性組成物における説明がそのまま適用される。

【0142】

[成形品]

第2発明の熱可塑性樹脂組成物を成形することにより、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂成形品を得ることができる。

【0143】

第2発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法は、第1発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法と同様であり、好ましい成形方法も同様である。

【0144】

第2発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品は、耐衝撃性に優れることから、車両内外装部品、OA機器、建材などに好適である。

【0145】

第2発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品の工業的用途例としては、車両部品、特に無塗装で使用される各種外装・内装部品、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等が挙げられる。

【0146】

[第3発明の実施の形態]

第3発明のグラフト共重合体(B-III)は、炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレート単位および炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレート単位と、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能な多官能モノマー(以下、単に「多官能モノマー」と称す場合がある。)単位を含むゴム質重合体(A-III)に、芳香族ビニル、アルキル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体の重合反応物からなるグラフト層(g)が形成されることによりグラフト共重合体(B-III)として製造される。

【0147】

[ゴム質重合体(A-III)]

まず、第3発明のグラフト共重合体(B-III)を構成するゴム質重合体(A-III)(以下、「第3発明のゴム質重合体(A-III)」と称す場合がある。)について説明する。

【0148】

第3発明のゴム質重合体(A-III)は、好ましくは炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレート、炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレート、多官能モノマー、および乳化剤を含む混合物、より好ましくは炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレート、炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレート、多官能モノマー、ラジカル重合開始剤、乳化剤、および水を含む混合物からプレエマルジョンを調製する工程と、得られたエマルジョンを重合する工程とを含むミニエマルジョン重合により製造される。

10

【0149】

以下に、炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレート、炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレート、多官能モノマー、ラジカル重合開始剤、乳化剤、および水を含む混合物からプレエマルジョンを調製し、得られたエマルジョンを重合するミニエマルジョン重合により、第3発明のゴム質重合体(A-III)を製造する方法について説明する。

【0150】

ミニエマルジョンのメカニズム及びミニエマルジョン重合については、第1発明におけるミニエマルジョンのメカニズム及びミニエマルジョン重合の項で説明した通りであり、ゴム質重合体(A-I)をゴム質重合体(A-III)に、混合物(a-I)を混合物(a-III)に、グラフト共重合体(B-1)をグラフト共重合体(B-III)に、それぞれ置き換えた説明がそのまま適用される。

20

【0151】

即ち、第2発明のゴム質重合体(A-III)を製造するミニエマルジョン重合は、これに限定されるものではないが、例えば、炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレートおよび炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレートと多官能モノマーを必須とするモノマー、乳化剤、好ましくは更にラジカル重合開始剤を混合する工程、得られた混合物(以下「混合物(a-III)」と称す場合がある。)に剪断力を付与してプレエマルジョンを調製する工程、並びにこのエマルジョンを重合開始温度まで加熱して重合させる工程を含む。

30

【0152】

プレエマルジョンを作製する際の水溶媒の使用量についても、前述の第1発明におけると同様である。

【0153】

<炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレート>

第3発明のゴム質重合体(A-III)を構成する炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート；ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられる。熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性が向上することから、これらの炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレートの中でも、n-ブチルアクリレートが好ましい。これらの炭素数1~11のアルキル(メタ)アクリレートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0154】

<炭素数12~30のアルキル(メタ)アクリレート>

プレエマルジョンを形成させる際に、炭素数12~30、好ましくは炭素数15~27、より好ましくは炭素数18~24のアルキル(メタ)アクリレートを添加すると安定性がより向上する傾向にある。アルキル(メタ)アクリレートの炭素数が12より下回るとオストワルド熟成による粒子径の不均一性が増大し、微細油滴の合一により粗大粒子が多

50

くなって成形外観に劣るものとなる。アルキル(メタ)アクリレートの炭素数が30を上回ると、溶液の粘度が高くなり、引きちぎられていない粗大油滴が多くなって、成形外観に劣ることとなる。

【0155】

炭素数12～30のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、デシルアクリレート、ウンデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ミリスチルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、セチルアクリレート、ステアシルアクリレート、イソステアシルアクリレート、オレイルアクリレート、リノレイルアクリレート、ノナデシルアクリレート、ドコデシルアクリレート、ベヘニルアクリレート、セリルアクリレート、デシルメタクリレート、ウンデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、ペンタデシルメタクリレート、セチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、イソステアシルメタクリレート、オレイルメタクリレート、リノレイルメタクリレート、ノナデシルメタクリレート、ドコデシルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、セリルメタクリレート等が挙げられる。これらの炭素数12～30のアルキル(メタ)アクリレートの中でも、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ステアシルアクリレート、ドコデシルアクリレート、セリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアシルメタクリレートが好ましい。これらの炭素数12～30のアルキル(メタ)アクリレートは、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。

10

【0156】

炭素数12～30のアルキル(メタ)アクリレートの添加量は、炭素数1～11のアルキル(メタ)アクリレートと炭素数12～30のアルキル(メタ)アクリレートの合計100質量部に対して0.1～50質量部が好ましく、さらに好ましくは1～10質量部である。炭素数12～30のアルキル(メタ)アクリレートの添加量が上記範囲内であれば、重合時の凝塊物が少なく製造安定性に優れ、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形性、耐衝撃性のバランスに優れる。

20

【0157】

<多官能モノマー>

第3発明のゴム質重合体(A-III)の製造に用いる多官能モノマーの説明については、第1発明のゴム質重合体(A-I)の製造に用いる多官能モノマーの機能、具体例、使用量等の説明がそのまま適用される。

30

【0158】

<乳化剤>

ゴム質重合体(A-III)を製造する際に用いる乳化剤の説明については、第1発明のゴム質重合体(A-I)の製造に用いる乳化剤の具体例、使用量等の説明がそのまま適用される。

【0159】

<ラジカル重合開始剤>

プレエマルションの調製工程後の重合工程で使用されるラジカル重合開始剤の説明については、第1発明のゴム質重合体(A-I)の製造に用いるラジカル重合開始剤の具体例、使用量等の説明がそのまま適用される。

40

【0160】

<疎水性物質>

第3発明のゴム質重合体(A-III)の製造に際して、第3発明の所望の性能を損なわない程度であれば、疎水性物質を添加してもよい。プレエマルションを形成させる際に、疎水性物質を添加するとミニエマルション重合の製造安定性がより向上する傾向にある。

【0161】

疎水性物質としては、例えば炭素数10以上の炭化水素類、炭素数10以上のアルコール、質量平均分子量(Mw)10000未満の疎水性ポリマー、疎水性モノマー、例えば、炭素数10～30のアルコールのビニルエステル、炭素数12～30のアルコールのビ

50

ニルエーテル、炭素数 10 ~ 30 (好ましくは炭素数 10 ~ 22) のカルボン酸ビニルエステル、p - アルキルスチレン、疎水性の連鎖移動剤、疎水性の過氧化物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0162】

疎水性物質としては、具体的には、例えば、ヘキサデカン、オクタデカン、イコサン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、オリーブ油、セチルアルコール、ステアリルアルコール、500 ~ 10000 の質量平均分子量 (Mw) を有するポリスチレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコール等が挙げられる。

【0163】

疎水性物質を用いる場合、疎水性物質の添加量は、アルキル(メタ)アクリレート100質量部に対して0.1 ~ 10質量部が好ましく、さらに好ましくは1 ~ 3質量部である。疎水性物質の添加量が上記上限より多いと成形時のガス発生量が多くなる傾向がある。

【0164】

< ゴム成分 >

第3発明のゴム質重合体(A-III)の製造に際して、プレエマルションを作製する工程に他のゴム成分が存在する複合ゴムからなるゴム質重合体(A-III)を所望の性能を損なわない程度で製造してもよい。この場合、他のゴム成分については、第1発明のゴム質重合体(A-1)の製造の際に使用し得るゴム成分についての前述の説明がそのまま適用される。

【0165】

< 反応条件 >

ミニエマルション化工程及びその後の重合工程の反応条件は第1発明におけると同様である。

【0166】

< 粒子径 >

上記のミニエマルション重合により得られる第3発明のゴム質重合体(A-III)の粒子径は、体積平均粒子径で1000nm以下、例えば100 ~ 600nmであることが重合安定性の観点から好ましい。

【0167】

第3発明のゴム質重合体(A-III)の粒子径は、体積平均粒子径(X)をXで表し、粒子径分布曲線における上限からの頻度の累積値が10%になったところの粒子径を頻度上限10%体積粒子径(Y)としてYで表し、粒子径分布曲線における下限からの頻度の累積値が10%になったところの粒子径を頻度下限10%体積粒子径(Z)としてZで表したとき、以下の(1)又は(2)を満たすことで、得られる成形品の耐衝撃性、成形外觀が良好となることから好ましい。

【0168】

(1) 体積平均粒子径(X)が $X \leq 300$ nmであり、頻度上限10%体積粒子径(Y)が $Y \leq 1.6X$ 、頻度下限10%体積粒子径(Z)が $Z \leq 0.5X$ である。

(2) 体積平均粒子径(X)が $X = 300 \sim 1000$ nmであり、頻度上限10%体積粒子径(Y)が $Y \leq 1.8X$ 、頻度下限10%体積粒子径(Z)が $Z \leq 0.4X$ である。

【0169】

ゴム質重合体(A-III)の体積平均粒子径、粒子径分布は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【0170】

[グラフト共重合体(B-III)]

第3発明のグラフト共重合体(B-III)は、上記のようにして製造された第3発明のゴム質重合体(A-III)に、芳香族ビニル、アクリル(メタ)アクリレート、およびシアン化ビニルから選ばれる少なくとも1種のビニル単量体の重合反応物からなるグラフト層(g)が形成されたものである。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 1 】

第3発明のグラフト共重合体 (B - III) を構成するグラフト層 (g) とは、ゴム質重合体 (A - III) に、ビニル単量体 (b - III) の一部または全部が化学的および、または物理的に結合したものを指す。

【 0 1 7 2 】

グラフト共重合体 (B - III) のグラフト層 (g) のグラフト率は以下の方法により算出できる。

【 0 1 7 3 】

(グラフト率の算出)

グラフト共重合体 (B - III) 2 . 5 g にアセトン 8 0 m L を加え 6 5 の湯浴で 3 時間還流し、アセトン可溶分の抽出を行う。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する。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、グラフト率を算出する。

【 0 1 7 4 】

【 数 1 】

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{アセトン不溶物の質量割合} - \text{ゴム状重合体の質量割合}}{\text{ゴム状重合体の質量割合}} \times 100$$

【 0 1 7 5 】

第3発明のグラフト共重合体 (B - III) のグラフト率は 1 0 ~ 9 0 % 、特に 2 0 ~ 8 0 % が好ましい。グラフト共重合体 (B - III) のグラフト率が上記範囲内であれば、良好な耐衝撃性、成形外観の成形品が得られる。

【 0 1 7 6 】

グラフト層 (g) には、芳香族ビニル、アルキル (メタ) アクリレート、シアン化ビニル以外のその他のビニル単量体が含まれていてもよい。

【 0 1 7 7 】

第3発明のグラフト共重合体 (B - III) のグラフト層 (g) に用いるビニル単量体 (b - III) の芳香族ビニルとシアン化ビニルの好適割合、ゴム質重合体 (A - III) とビニル単量体 (b - III) の好適割合、グラフト重合方法については、第1発明のグラフト共重合体 (B - I) における説明がそのまま適用される。グラフト重合に用いるラジカル重合開始剤、乳化剤の種類と添加量についても、第1発明におけると同様である。

【 0 1 7 8 】

更に、乳化重合で得られたグラフト共重合体 (B - III) のラテックスからグラフト共重合体 (B - III) を回収する方法、その際に用いる凝固剤についても、第1発明のグラフト共重合体 (B - I) における説明がそのまま適用される。

【 0 1 7 9 】

第3発明のゴム質重合体 (A - III) を用いて上述のようにして製造される第3発明のグラフト共重合体 (B - III) の粒子径は、体積平均粒子径で通常 1 0 0 0 n m 未満である。グラフト共重合体 (B - III) の平均粒子径は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【 0 1 8 0 】

[熱可塑性樹脂組成物]

第3発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、上述した第3発明のグラフト共重合体 (B - III) を用いるものであり、通常、第3発明のグラフト共重合体 (B - III) とその他の熱可塑性樹脂とを混合するものである。このようにして得られる熱可塑性樹脂組成物 (以下「第3発明の熱可塑性樹脂組成物」と称す場合がある。) 1 0 0 質量部中のグラフト共重合体 (B - III) の好適な含有量、グラフト共重合体 (B - III) と混合する他の熱可塑性樹脂の種類、好適な熱可塑性樹脂、並びに熱可塑性組成物に必要な応じて混合される

10

20

30

40

50

添加剤、更に熱可塑性樹脂の製造方法については、第1発明の熱可塑性組成物における説明がそのまま適用される。

【0181】

[成形品]

第3発明の熱可塑性樹脂組成物を成形することにより、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂成形品を得ることができる。

【0182】

第3発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法は、第1発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法と同様であり、好ましい成形方法も同様である。

【0183】

第3発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる第3発明の成形品は、耐衝撃性、成形外観、に優れることから、車両内外装部品、OA機器、建材などに好適である。

【0184】

第3発明の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる第3発明の成形品の工業的用途例としては、車両部品、特に無塗装で使用される各種外装・内装部品、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等が挙げられる。

【実施例】

【0185】

以下に、合成例、実施例、および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制限されるものではない。

【0186】

なお、以下において、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を意味する。

【0187】

[第1発明の合成例、実施例および比較例]

[疎水性物質]

疎水性物質として、(株)MORESCO製流動パラフィン「モレスコホワイト」の型番「P-40」、「P-100」、「P-120」、「P-150」、「P-350P」、(株)日本精蠟製パラフィンワックス「Paraffin Wax」の型番「115」、「125」、「135」、(株)和光純薬工業製ヘキサデカンを使用した。各疎水性物質の粘度は、後掲の表1A, 1Bに示す通りである。

【0188】

[体積平均粒子径の測定]

ゴム質重合体(A-I-1)~(A-I-11)の平均粒子径と、グラフト共重合体(B-I-1)~(B-I-11)の体積平均粒子径は、日機装社製のNanotrackUPA-EX150を用いて動的光散乱法より求めた。

【0189】

[ゴム質重合体の製造]

<合成例I-1:ゴム質重合体(A-I-1)の製造>

以下の配合でゴム質重合体(A-I-1)を製造した。

【0190】

[配合]

n-ブチルアクリレート	100部
モレスコホワイト「P-60」	2.4部
アルケニルコハク酸ジカリウム	2.0部
アリルメタクリレート	0.2部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.5部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.25部
硫酸第一鉄	0.0002部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.33部

10

20

30

40

50

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.0004部
蒸留水	406部

【0191】

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、蒸留水、*n*-ブチルアクリレート、モレスコホワイト「P-60」、アルケニルコハク酸ジカリウム、アリルメタクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、*t*-ブチルヒドロパーオキシドを仕込み、常温下で(株)日本精機製作所製ULTRASONIC HOMOGENIZER US-600を用いて振幅35μmで20分間超音波処理を行うことでプレエマルジョン(a-I-1)を得た。得られたラテックスの体積平均粒子径は300nmであった。

10

【0192】

プレエマルジョン(a-I-1)を60℃に加熱後、硫酸第一鉄、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを添加し、ラジカル重合を開始した。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。30分間70℃で維持し、アクリレート成分の重合を完結させ、固形分18.7%、体積平均粒子径300nmのゴム質重合体(A-I-1)のラテックスを得た。

【0193】

<合成例I-2~I-10:ゴム質重合体(A-I-2)~(A-I-10)の製造>

疎水性物質として、表1A,1Bに示すものを用いた以外は、合成例I-1と同様にし、それぞれ固形分18.7%、体積平均粒子径300nmのゴム質重合体(A-I-2)~(A-I-10)のラテックスを得た。

20

【0194】

<合成例I-11:ゴム質重合体(A-I-11)の製造>

以下の配合でゴム質重合体(A-I-11)を製造した。

【0195】

[配合]

<i>n</i> -ブチルアクリレート	100部
アリルメタクリレート	0.2部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.5部
<i>t</i> -ブチルヒドロパーオキシド	0.25部
硫酸第一鉄	0.0002部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.33部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.0004部
アルケニルコハク酸ジカリウム	2.0部
蒸留水	406部

30

【0196】

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蒸留水、アルケニルコハク酸ジカリウムを仕込み、60℃に加熱後、硫酸第一鉄、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを添加し、*n*-ブチルアクリレート、アリルメタクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、*t*-ブチルヒドロパーオキシドの混合液をポンプで300分間にわたって滴下し、80℃まで上昇した。滴下終了後30分間70℃で維持し、アクリレート成分の重合を完結させてゴム質重合体(A-I-11)のラテックスを得た。得られたラテックス中のゴム質重合体(A-I-11)の固形分は18.4%、体積平均粒子径は300nmであった。

40

【0197】

【表 1 A】

ゴム質重合体		A-I-1	A-I-2	A-I-3	A-I-4	A-I-5	A-I-6	A-I-7	A-I-8
用いた疎水性物質	種類	流動 パラフィン	流動 パラフィン	流動 パラフィン	流動 パラフィン	流動 パラフィン	Paraffin Wax	Paraffin Wax	Paraffin Wax
	型番	P-60	P-100	P-120	P-150	P-350P	135	125	115
	動粘度 (mm ² /s)	9.7	19	23.5	30.1	67.7	-	-	-
							3.9	3.3	3
体積平均粒子径(nm)		300	300	300	300	300	300	300	300
備考		第1発明用							

【 0 1 9 8 】

10

20

30

【表 1 B】

ゴム質重合体		A-I-9	A-I-10	A-I-11	
用いた疎水性物質	種類	流動パラフィン	ヘキサデカン	使用せず	
	型番	P-40	-		
	動粘度 (mm ² /s)	40°C	4.3		-
		100°C	-		1.2
体積平均粒子径(nm)		300	300		
備考		比較用			

10

【0199】

〔グラフト共重合体の製造と評価〕

<実施例 I - 1 : グラフト共重合体 (B - I - 1) の製造 >

20

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、以下の配合で原料を仕込み、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。

【0200】

〔配合〕

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 (A - I - 1) ラテックス	50部 (固形分として)
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.2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
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	0.003部

30

【0201】

次いで、アクリロニトリル (AN)、スチレン (ST)、t - ブチルヒドロパーオキシドを以下の配合で含む混合液を 100 分間にわたって滴下しながら、80 まで昇温した。

【0202】

〔配合〕

アクリロニトリル	12.5部
スチレン	37.5部
t - ブチルヒドロパーオキシド	0.2部

40

【0203】

滴下終了後、温度 80 の状態を 30 分間保持した後冷却して、グラフト共重合体 (B - I - 1) ラテックスを得た。得られたラテックス中のグラフト共重合体 (B - I - 1) の固形分は 29.7%、体積平均粒子径は 340 nm であった。

【0204】

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 (B - I - 1) ラテックス 100 部を徐々に滴下し、グラフト共重合体 (B - I - 1) 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 (B - I - 1) を得た。

50

【0205】

<実施例 I - 2 ~ I - 8、比較例 I - 1 ~ I - 3 : グラフト共重合体 (B - I - 2) ~ (B - I - 11) の製造 >

ゴム質重合体 (A - I - 1) ラテックスの代わりに、ゴム質重合体 (A - I - 2) ~ (A - I - 11) ラテックスをそれぞれ用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、それぞれグラフト共重合体 (B - I - 2) ~ (B - I - 11) を得た。各グラフト共重合体 (B - I - 2) ~ (B - I - 11) の体積平均粒子径は、表 2 A , 2 B に示す通りであった。

【0206】

<熱可塑性樹脂組成物の製造 >

各グラフト共重合体 (B - I - 1) ~ (B - I - 11) 40部と、懸濁重合法によって製造したアクリロニトリル - スチレン共重合体 60部 (ユーエムジー・エービーエス (株) 社製「UMG AXS レジン S102N」) とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を 240 に加熱した押出機に供給し、混練してペレットを得た。

10

【0207】

<試験片の作製 >

上記熱可塑性樹脂組成物の製造で得られたペレットを用い、各々、4オンス射出成形機 (日本製鋼所 (株) 製) にて、シリンダー温度 240 、金型温度 60 、射出率 20 g / 秒の条件で成形して、長さ 80 mm、幅 10 mm、厚み 4 mm の棒状の成形体 1 を得た。

【0208】

<評価 >

(シャルピー衝撃強度の測定)

ISO 179 に準拠して、23 および - 30 雰囲気下、成形体 1 にてシャルピー衝撃強度を測定した。

20

【0209】

(メルトポリュームレート (MVR) の測定)

ISO 1133 規格に従い、220 - 98 N の条件で上記熱可塑性樹脂組成物の製造で得られたペレットの MVR を測定した。MVR は熱可塑性樹脂組成物の流動性の目安となる。

【0210】

(ガス発生・付着量試験)

上記熱可塑性樹脂組成物の製造で得られた樹脂組成物のペレットを用いて、図 1 のように、射出された熔融樹脂が、スプルー 11 からランナー 12 , 13 を 2 方向に流動した後、サイドゲート 14 , 15 から射出され、型内で会合してウエルド面を形成する金型 10 に射出成形を行った。その際、金型 10 内の中央部で、熔融樹脂 20 がウエルド面を形成せずに未融合の状態になるように、ショートショットとし、金型 10 内にガス溜りを形成するようにして、100 ショット射出成形した。射出成形後、その未融合部の露出した金型 10 a 部分に付着した脂状の堆積物をガス付着量として計量した。成形時に発生するガスが金型に脂状に堆積すると、この堆積物が成形品側に移行して、成形品の外観を悪化させるため、定期的に金型に付着した脂状の堆積物をクリーニング除去する必要があり、連続成形性に劣るものとなる。ガス付着量が少ないものほど連続成形性に優れる。

30

40

【0211】

上記の評価結果を表 2 A , 2 B に示す。

【0212】

【表 2 A】

グラフト共重合体の種類	実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3	実施例 I-4	実施例 I-5	実施例 I-6	実施例 I-7	実施例 I-8
	グラフト共重合体の種類	B-I-1	B-I-2	B-I-3	B-I-4	B-I-5	B-I-6	B-I-7
ゴム質重合体/AN/ST(部)	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5
体積平均粒子径 (nm)	340	340	340	340	340	340	340	340
種類	A-I-1	A-I-2	A-I-3	A-I-4	A-I-5	A-I-6	A-I-7	A-I-8
種類	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン	Paraffin Wax	Paraffin Wax	Paraffin Wax
型番	P-60	P-100	P-120	P-150	P-350P	135	125	115
動粘度 (mm ² /s)	40°C	19	23.5	30.1	67.7	-	-	-
	100°C	-	-	-	-	3.9	3.3	3
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)	23°C	11	12	13	13	13	13	12
	-30°C	2	2	2	3	2	2	2
MVR (cm ³ /10分)	22	21	21	20	20	19	19	20
ガス付着量 (mg)	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価結果								

【 0 2 1 3 】

10

20

30

40

【表 2 B】

		比較例 I-1	比較例 I-2	比較例 I-3	
グラフト共重合体	グラフト共重合体の種類	B-I-9	B-I-10	B-I-11	
	ゴム質重合体/ AN/ST(部)	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	
	体積平均粒子径 (nm)	340	340	340	
ゴム質重合体	種類	A-I-9	A-I-10	A-I-11	
	用いた疎水性物質	種類	流動 パラフィン	ヘキサ デカン	使用せず
		型番	P-40	-	
		動粘度 (mm ² /s)	40°C	4.3	
100°C	-		1.2		
評価結果	シャルピー 衝撃強度 (kJ/m ²)	23°C	9	9	6
		-30°C	1	1	1
	MVR (cm ³ /10分)	22	22	19	
	ガス付着量(mg)	0.5	0.5	0.1	

10

20

【0214】

各実施例および比較例の結果から、次のことが明らかとなった。

【0215】

実施例 I - 1 ~ I - 8 の熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、流動性（成形性）、ガス付着量（連続成形性）に優れるものである。

30

【0216】

比較例 I - 1 ~ I - 3 の熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、流動性、ガス付着性のいずれかの項目において劣るものであった。具体的には、比較例 I - 1、I - 2 ではゴム質重合体の製造に用いた疎水性物質の動粘度が第 1 発明の範囲外であるため、ガス付着性、耐衝撃性が劣る。比較例 I - 3 は疎水性物質を使用していないため、耐衝撃性が著しく劣る。

【0217】

〔第 2 発明の合成例、実施例および比較例〕

40

[油溶性開始剤]

油溶性開始剤として、日油（株）製過酸化物「パーヘキシルND（t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート）」、「パーロイル335-75（S）（ジ（3,3,5-トリメチルヘキサノイル）パーオキシド）」、「パーブチルP（、'-ビス（t-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン）」、「パーロイルTCP（ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート）」、「パーロイルL（ジラウロイルベルオキシド）」、「パーテトラA（2,2-ビス（4,4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパン）」、「ナイパーBW（ベンゾイルパーオキシド）」、「パーブチルH-69（t-ブチルヒドロパーオキシド）」、和光純薬工業（株）製アゾ化合物「VE-073（ジメチル1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボキシレート）」

50

」、「V-65(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル))」を使用した。それぞれの炭素数は表3A, 3Bに示す。

【0218】

[プレエマルション安定性の評価]

ミニエマルション化したプレエマルションを、ガラス製メスシリンダーに入れて静置し、水相と油相が分離するまで観察し、以下の基準で安定性を評価した。「○」、「△」又は「×」であれば、プレエマルションは安定であるとした。

○：1週間以上放置しても分離しない。

△：1日以上1週間未満で分離する。

○：5時間以上24時間未満で分離する。

×：5時間未満で分離する。

10

【0219】

[体積平均粒子径の測定]

ゴム質重合体(A-II-1)~(A-II-10)の平均粒子径と、グラフト共重合体(B-II-1)~(B-II-10)の体積平均粒子径は、日機装社製のNano trac UPA-EX150を用いて動的光散乱法より求めた。

【0220】

[凝塊物量の測定]

ゴム質重合体(A-II-1)~(A-II-10)、又はグラフト共重合体(B-II-1)~(B-II-10)のラテックスを100メッシュの金網で濾過し、100メッシュの金網に残った凝塊物を乾燥させて秤量し、各々、ゴム質重合体(A-II-1)~(A-II-10)又はグラフト共重合体(B-II-1)~(B-II-10)に対する割合(質量%)を求めた。凝塊物量が少ないほど、ゴム質重合体又はグラフト共重合体ラテックスの製造安定性が良好である。

20

【0221】

[貯蔵安定性の測定]

グラフト共重合体(B-II-1)~(B-II-10)のラテックスを100メッシュの金網で濾過し、25℃で10日間および60日間放置した後、ラテックス内に沈殿物が見られるか否かを観測して、以下の基準で貯蔵安定性を評価した。「○」、「△」又は「×」であれば、グラフト共重合体ラテックスは安定であるとした。

30

○：60日間放置しても沈殿物が見られない。

△：10日間放置しても沈殿物が見られない。

○：わずかに沈殿物が見られる。

×：沈殿物が多く見られる。

【0222】

[ゴム質重合体の製造]

<合成例II-1：ゴム質重合体(A-II-1)の製造>

以下の配合でゴム質重合体(A-II-1)を製造した。

【0223】

[配合]

n-ブチルアクリレート	100部
アルケニルコハク酸ジカリウム	2.0部
アリルメタクリレート	0.2部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.5部
ヘキサデカン	0.5部
パーヘキシルND	0.4部
蒸留水	406部

40

【0224】

試薬注入容器、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えたオートクレーブに、蒸留水、n-ブチルアクリレート、アルケニルコハク酸ジカリウム、アリルメタクリレート、1,

50

3 - ブチレンジメタクリレート、ヘキサデカン、パーヘキシルNDを仕込み、常温下で(株)日本精機製作所製ULTRASONIC HOMOGENIZER US-600を用いて振幅35 μmで20分間超音波処理を行うことでプレエマルション(a-II-1)を得た。得られたラテックスの体積平均粒子径は300 nmであった。プレエマルション(a-II-1)について安定性を評価したところ、安定性は良好であった。

【0225】

プレエマルション(a-II-1)を50 に加熱し、ラジカル重合を開始した。アクリレート成分の重合により、液温は68 まで上昇した。30分間70 で維持し、アクリレート成分の重合を完結させ、固形分17.9%、凝塊物量0.90%、体積平均粒子径320 nmのゴム質重合体(A-II-1)のラテックスを得た。

10

【0226】

<合成例II-2~II-9:ゴム質重合体(A-II-2)~(A-II-9)の製造>

油溶性開始剤として表3A, 3Bに示すものを用い、重合温度を表3A, 3Bに示す通り変更した以外は、合成例II-1と同様にして、それぞれゴム質重合体(A-II-2)~(A-II-9)のラテックスを得た。このときのプレエマルション安定性の評価結果と、得られたゴム質重合体ラテックスの固形分、凝塊物量、体積平均粒子径を、表3A, 3Bに示す。

【0227】

<合成例II-10:ゴム質重合体(A-II-10)の製造>

以下の配合でゴム質重合体(A-II-10)を製造した。

20

【0228】

[配合]

n-ブチルアクリレート	100部
アリルメタクリレート	0.2部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.5部
パーブチルH-69	0.25部
硫酸第一鉄	0.0002部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.33部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.0004部
アルケニルコハク酸ジカリウム	2.0部
蒸留水	406部

30

【0229】

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窒素置換された反応器に蒸留水、アルケニコハク酸ジカリウム、n-ブチルアクリレート30部、アリルメタクリレート0.06部、1,3-ブチレンジメタクリレート0.15部、パーブチルH-69 0.05部仕込み、60 に加熱後、硫酸第一鉄、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを添加し60分間反応させた。その後、n-ブチルアクリレート70部、アリルメタクリレート0.14部、1,3-ブチレンジメタクリレート0.35部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.2部の混合液をポンプで300分間にわたって滴下し、80 まで上昇した。滴下終了後30分間70 で維持し、アクリレート成分の重合を完結させてゴム質重合体(A-II-10)のラテックスを得た。製造に要した時間は420分であり、得られたラテックス中のゴム質重合体(A-II-10)の固形分は18.0%、凝塊物量1.2%、体積平均粒子径は300 nmであった。

40

【0230】

[グラフト共重合体の製造]

<実施例II-i-1:グラフト共重合体(B-II-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、以下の配合で原料を仕込み、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。

50

【 0 2 3 1 】

〔 配合 〕

水（ゴム質重合体ラテックス中の水を含む）	2 3 0 部
ゴム質重合体（A - II - 1）ラテックス	5 0 部（固形分として）
アルケニルコハク酸ジカリウム	0 . 2 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
硫酸第一鉄	0 . 0 0 1 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0 . 0 0 3 部

【 0 2 3 2 】

次いで、アクリロニトリル（AN）、スチレン（ST）、t - ブチルヒドロパーオキシドを以下の配合で含む混合液を100分間にわたって滴下しながら、80℃まで昇温した。

10

【 0 2 3 3 】

〔 配合 〕

アクリロニトリル	1 2 . 5 部
スチレン	3 7 . 5 部
パーブチルH - 6 9	0 . 2 部

【 0 2 3 4 】

滴下終了後、温度80℃の状態を30分間保持した後冷却して、グラフト共重合体（B - II - 1）ラテックスを得た。得られたラテックス中のグラフト共重合体（B - II - 1）の固形分は29.7%、凝塊物量0.02%、体積平均粒子径は370nmであった。グラフト共重合体（B - II - 1）の貯蔵安定性は、表3A, 3Bに示す通りであった。

20

【 0 2 3 5 】

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（B - II - 1）ラテックス100部を徐々に滴下し、グラフト共重合体（B - II - 1）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（B - II - 1）を得た。

【 0 2 3 6 】

<実施例II - i - 2 ~ II - i - 7、比較例II - i - 1 ~ II - i - 3 : グラフト共重合体（B - II - 2）~（B - II - 10）の製造>

30

ゴム質重合体（A - II - 1）ラテックスの代わりに、ゴム質重合体（A - II - 2）~（A - II - 10）ラテックスをそれぞれ用いたこと以外は、実施例II - i - 1と同様にして、それぞれグラフト共重合体（B - II - 2）~（B - II - 10）を得た。各グラフト共重合体（B - II - 2）~（B - II - 10）の体積平均粒子径及び貯蔵安定性、凝塊物量は、表3A, 3Bに示す通りであった。

【 0 2 3 7 】

【表 3 A】

	実施例 II-i-1	実施例 II-i-2	実施例 II-i-3	実施例 II-i-4	実施例 II-i-5	実施例 II-i-6	実施例 II-i-7
ゴム質重合体	A-II-1	A-II-2	A-II-3	A-II-4	A-II-5	A-II-6	A-II-7
油溶性開始剤	過酸化物 パーヘキシル ND	過酸化物 パーロイル 335-75 (S)	過酸化物 パーブチルP	過酸化物 パーロイル TCP	過酸化物 パーロイルL	過酸化物 パーテトラA	アゾ化合物 VE-073
	16	18	20	22	24	31	16
ブレエマルジョン 安定性	△	○	○	◎	◎	◎	△
重合温度	50	65	125	45	65	100	78
体積平均粒子径 (nm)	320	320	310	300	300	300	330
固形分(%)	17.9	18.6	18.9	19	19.1	19.1	17.5
凝塊物量(%)	0.90	0.30	0.10	0.02	0.01	0.01	0.9
グラフト共重合体	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
体積平均粒子径 (nm)	370	370	340	340	340	340	380
貯蔵安定性	△	△	○	◎	◎	◎	△
凝塊物量(%)	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01

【 0 2 3 8 】

10

20

30

40

【表 3 B】

		比較例 II-i-1	比較例 II-i-2	比較例 II-i-3
ゴム質重合体		A-II-8	A-II-9	A-II-10
油性 開始 剤	種類	過酸化物	アゾ化合物	過酸化物
	商品名	ナイパーBW	V-65	パーブチル H-69
	炭素数	14	14	4
プレエマルジョン 安定性		×	×	-
重合温度		78	55	70
体積平均粒子径 (nm)		340	350	300
固形分(%)		14.2	17.2	18
凝塊物量(%)		5.0	2.0	1.2
グラフト共重合体		B-8	B-9	B-10
体積平均粒子径 (nm)		400	400	340
貯蔵安定性		×	×	×
凝塊物量(%)		0.10	0.09	0.03

10

20

【0239】

<実施例II-ii-1~II-ii-7、比較例II-ii-1~II-ii-3：熱可塑性樹脂組成物の製造>

各グラフト共重合体(B-II-1)~(B-II-10)40部と、懸濁重合法によって製造したアクリロニトリル-スチレン共重合体60部(ユーエムジー・エービーエス(株)社製「UMG AXS レジン S102N」とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を240 に加熱した押出機に供給し、混練してペレットを得た。

30

【0240】

<試験片の作製>

上記熱可塑性樹脂組成物の製造で得られたペレットを用い、各々、4オンス射出成形機(日本製鋼所(株)製)にて、シリンダー温度240、金型温度60、射出率20g/秒の条件で成形して、長さ80mm、幅10mm、厚み4mmの棒状の成形体を得た。

【0241】

<評価>

(シャルピー衝撃強度の測定)

ISO 179に準拠して、23 および -30 雰囲気下、上記の成形体にてシャルピー衝撃強度を測定した。

40

【0242】

(メルトボリュームレート(MVR)の測定)

ISO 1133規格に従い、220 - 98Nの条件で熱可塑性樹脂組成物のペレットのMVRを測定した。MVRは熱可塑性樹脂組成物の流動性の目安となる。

【0243】

上記の評価結果を表4A, 4Bに示す。

【0244】

【表 4 A】

グラフト共重合体の種類	実施例 II-ii-1	実施例 II-ii-2	実施例 II-ii-3	実施例 II-ii-4	実施例 II-ii-5	実施例 II-ii-6	実施例 II-ii-7
		B-II-1	B-II-2	B-II-3	B-II-4	B-II-5	B-II-6
ゴムの種類	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5
体積平均粒子径 (nm)	370	370	340	340	340	340	380
種類	A-II-1	A-II-2	A-II-3	A-II-4	A-II-5	A-II-6	A-II-7
重合方法	ミニエマルジョン重合	ミニエマルジョン重合	ミニエマルジョン重合	ミニエマルジョン重合	ミニエマルジョン重合	ミニエマルジョン重合	ミニエマルジョン重合
油溶性開始剤	過酸化物	過酸化物	過酸化物	過酸化物	過酸化物	過酸化物	アゾ化合物
商品名	パーヘキシル ND	パーロイル 335-75(S)	パーブチル P	パーロイル TCP	パーロイル L	パーテトラ A	VE-073
炭素数	16	18	20	22	24	31	16
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)	23°C	12	15	15	15	15	12
	-30°C	3	3	4	4	4	3
評価結果 (MVR (cm ³ /10分))	31	31	30	30	30	30	31

【 0 2 4 5 】

10

20

30

40

【表 4 B】

		比較例 II-ii-1	比較例 II-ii-2	比較例 II-ii-3	
グラフト共重合体	グラフト共重合体の種類	B-II-8	B-II-9	B-II-10	
	ゴム質重合体/ AN/ST(部)	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	
	体積平均粒子径 (nm)	400	400	340	
ゴム質重合体	種類	A-II-8	A-II-9	A-II-10	
	重合方法	ミニエマル ション重合	ミニエマル ション重合	乳化重合	
	油性開始剤	種類	過酸化物	アゾ化合物	過酸化物
		商品名	ナイパー BW	V-65	パーブチル H-69
		炭素数	14	14	4
評価結果	シャルピー 衝撃強度 (kJ/m ²)	23°C	9	9	7
		-30°C	3	3	1
	MVR (cm ³ /10分)	32	32	22	

10

20

【0246】

各実施例および比較例の結果から、次のことが明らかとなった。

【0247】

実施例II-i-1~II-i-7は、プレエマルション安定性、グラフト共重合体(B-II)ラテックスの、凝塊物(製造安定性)、貯蔵安定性に優れるものである。

30

【0248】

比較例II-i-1~II-i-3は、プレエマルション安定性、凝塊物量、貯蔵安定性のいずれかの項目において劣るものであった。具体的には、比較例II-i-1、II-i-2では油性開始剤の炭素数が第2発明の範囲外であったため、プレエマルション安定性が悪く、重合工程での凝塊物が多く得られ、貯蔵安定性も劣っていた。比較例II-i-3では、重合方法がミニエマルション重合ではないため、粒子が不均一となり貯蔵安定性に劣る。

【0249】

実施例II-i-1~II-i-7で得られたグラフト共重合体(B-II)を用いた熱可塑性樹脂組成物である実施例II-ii-1~II-ii-7は耐衝撃性、流動性に優れるものである。比較例II-ii-1、II-ii-2は、グラフト共重合体の製造安定性、貯蔵安定性に劣っていたため粒子径が不均一となり耐衝撃性が劣る。比較例II-ii-3では、乳化重合物であるため、均質なポリマーとならず、耐衝撃性、流動性に劣る。

40

【0250】

〔第3発明の製造例、実施例および比較例〕

〔体積平均粒子径の測定〕

ゴム質重合体(A-III-1)~(A-III-10)と、グラフト共重合体(B-III-1)~(B-III-10)の体積平均粒子径は、日機装社製のNanotracs UPA

50

- EX150を用いて動的光散乱法より求めた。

【0251】

上記と同様の方法で粒子径分布を求め、頻度上限10%の粒子径を頻度上限10%粒子径(Y)とし、頻度下限10%の粒子径を頻度下限10%粒子径(Z)とし、それぞれ体積平均粒子径(X)に対する比を算出した。

【0252】

[凝塊物量の測定]

ゴム質重合体(A-III-1)~(A-III-10)、又はグラフト共重合体(B-III-1)~(B-III-10)のラテックスを100メッシュの金網で濾過し、100メッシュの金網に残った凝塊物を乾燥させて秤量し、各々、ゴム質重合体(A-III-1)~(A-III-10)、グラフト共重合体(B-III-1)~(B-III-10)に対する割合(質量%)を求めた。凝塊物量が少ないほど、ゴム質重合体(A-III-1)~(A-III-10)、グラフト共重合体(B-III-1)~(B-III-10)ラテックスの製造安定性が良好である。

10

【0253】

[(メタ)アクリレートの製造]

<製造例：デシルアクリレート>

攪拌機つきの3L容の四つ口フラスコ内に、触媒としてパラトルエンスルホン酸3.330部、アクリル酸100部、デシルアルコール333部、重合防止剤としてメトキノン0.2部、および脱水溶媒としてシクロヘキサン366部を入れて空気気流下で攪拌した。得られた混合物を攪拌しながら88℃まで昇温し、還流させながら生成した水を除去した。その際、前記混合物のサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィーで分析し、アルコールの残存量が1%以下となった時点で、反応を終了した。

20

【0254】

反応終了後、得られた反応混合物を水55部で洗浄し、未反応のアクリル酸と触媒のパラトルエンスルホン酸を除去した後、5%の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに未反応のアクリル酸を除去した。

【0255】

次に、系内のアルカリを除去するために、前記処理を施した反応混合物をさらに水で洗浄した。反応混合物が中性付近となったことを確認し、減圧下で70℃に加熱することにより、シクロヘキサンを除去し、デシルアクリレートを得た。

30

【0256】

表5A, 5Bに示す(メタ)アクリレートは、用いる(メタ)アクリル酸、アルコールを変更した以外は、上記のデシルアクリレートの製造方法と同様の方法で製造し、所望の(メタ)アクリレートを得た。

【0257】

[ゴム質重合体の製造]

<実施例III-i-1：ゴム質重合体(A-III-1)の製造>

以下の配合でゴム質重合体(A-III-1)を製造した。

[配合]

n-ブチルアクリレート	97.5部
デシルアクリレート	2.5部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.2部
アリルメタクリレート	0.2部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.5部
ジラウロイルペルオキシド	0.4部
蒸留水	406部

40

【0258】

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、蒸留水、n-ブチルアクリレート、デシルアクリレート、アルケニルコハク酸ジカリウム、アリル

50

メタクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、ジラウロイルペルオキシドを仕込み、常温下で(株)日本精機製作所製ULTRASONIC HOMOGENIZER US-600を用いて振幅35 μ mで20分間超音波処理を行うことでプレエマルション(a-III-1)を得た。得られたラテックスの体積平均粒子径は330nmであった。

【0259】

プレエマルション(a-III-1)を60 $^{\circ}$ Cに加熱し、ラジカル重合を開始した。アクリレート成分の重合により、液温は78 $^{\circ}$ Cまで上昇した。30分間75 $^{\circ}$ Cで維持し、アクリレート成分の重合を完結させた。製造に要した時間は90分であり、固形分18.3%、凝塊物量0.8%、体積平均粒子径(X)330nmのゴム質重合体(A-III-1)のラテックスを得た。

10

【0260】

<実施例III-i-2~III-i-7、比較例III-i-1,III-i-2:ゴム質重合体(A-III-2)~(A-III-9)の製造>

アルキル(メタ)アクリレートとして、表5A,5Bに示すものを用いた以外は、実施例III-i-1と同様にして、それぞれゴム質重合体(A-III-2)~(A-III-9)のラテックスを得た。

【0261】

<比較例III-i-3:ゴム質重合体(A-III-10)の製造>

以下の配合でゴム質重合体(A-III-10)を製造した。

【0262】

〔配合〕

n-ブチルアクリレート	100部
アリルメタクリレート	0.2部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.5部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.25部
硫酸第一鉄	0.0002部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.33部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.0004部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.2部
蒸留水	406部

20

30

【0263】

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窒素置換された反応器に蒸留水、アルケニコハク酸ジカリウム0.2部、n-ブチルアクリレート30部、アリルメタクリレート0.06部、1,3-ブチレンジメタクリレート0.15部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.05部を仕込み、60 $^{\circ}$ Cに加熱後、硫酸第一鉄、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを添加し60分間反応させた。その後、n-ブチルアクリレート70部、アリルメタクリレート0.14部、1,3-ブチレンジメタクリレート0.35部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.2部の混合液をポンプで300分間にわたって滴下し、80 $^{\circ}$ Cまで上昇した。滴下終了後30分間70 $^{\circ}$ Cで維持し、アクリレート成分の重合を完結させてゴム質重合体(A-III-10)のラテックスを得た。製造に要した時間は420分であり、得られたラテックス中のゴム質重合体(A-III-10)の固形分は18.0%、凝塊物量1.2%、体積平均粒子径(X)は300nmであった。

40

【0264】

表5A,5Bに各ゴム質重合体の製造時間、凝塊物量、体積平均粒子径(X)、頻度上限10%体積粒子径(Y)、頻度下限10%体積粒子径(Z)をまとめて示す。

【0265】

【 表 5 A 】

		実施例 Ⅲ-i-1	実施例 Ⅲ-i-2	実施例 Ⅲ-i-3	実施例 Ⅲ-i-4	実施例 Ⅲ-i-5	実施例 Ⅲ-i-6	実施例 Ⅲ-i-7	
ゴム質重合体	アルキル(メタ)アクリレート	A-Ⅲ-1	A-Ⅲ-2	A-Ⅲ-3	A-Ⅲ-4	A-Ⅲ-5	A-Ⅲ-6	A-Ⅲ-7	
	ノーブチルアクリレート 使用量(部)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	
	種類	デシル アクリレート	トリデシル アクリレート	ステアリル アクリレート	ドコシル アクリレート	セリル アクリレート	ラウリル メタクリレート	ステアリル メタクリレート	
	炭素数	13	16	21	25	29	15	22	
	使用量 (部)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	製造時間(分)	90	90	90	90	90	90	90	
	凝塊物量(%)	0.8	0.4	0	0.2	0.8	0.4	0	
	体積平均粒子径 (X) (nm)	330	310	300	300	330	310	300	
	頻度上限10% 体積粒子径 (Y) (nm)	580	530	420	430	580	540	430	
	頻度下限10% 体積粒子径 (Z) (nm)	150	160	180	170	140	160	190	
	備考	実施例用(アクリレート)						実施例用(メタクリレート)	

【 0 2 6 6 】

10

20

30

40

【表 5 B】

		比較例 Ⅲ-i-1	比較例 Ⅲ-i-2	比較例 Ⅲ-i-3	
ゴム質重合体		A-Ⅲ-8	A-Ⅲ-9	A-Ⅲ-10	
アルキル (メタ) アクリレート	n-ブチル アクリレート 使用量(部)	97.5	97.5	100	
	その(メタ) 他の アクリレート	種類	オクチル アクリレート	メリシル アクリレート	-
		炭素数	11	33	-
		使用量 (部)	2.5	2.5	0
製造時間(分)		90	90	420	
凝塊物量(%)		3.1	2.3	1.2	
体積平均粒子径 (X) (nm)		360	340	300	
頻度上限10% 体積粒子径 (Y) (nm)		690	630	510	
頻度下限10% 体積粒子径 (Z) (nm)		120	140	90	
備考		比較例用			

【0267】

[グラフト共重合体の製造と評価]

<実施例Ⅲ-ii-1：グラフト共重合体(B-Ⅲ-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、以下の配合で原料を仕込み、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。

【0268】

[配合]

水(ゴム質重合体ラテックス中の水を含む)	230部	40
ゴム質重合体(A-Ⅲ-1)ラテックス	50部(固形分として)	
アルケニルコハク酸ジカリウム	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	
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	0.003部	

【0269】

次いで、アクリロニトリル(AN)、スチレン(ST)、t-ブチルヒドロパーオキシドを以下の配合で含む混合液を100分間にわたって滴下しながら、80℃まで昇温した。

【0270】

10

20

30

40

50

〔配合〕

アクリロニトリル	12.5部
スチレン	37.5部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.2部

【0271】

滴下終了後、温度80の状態を30分間保持した後冷却して、グラフト共重合体(B-III-1)ラテックスを得た。得られたラテックス中のグラフト共重合体(B-III-1)の固形分は29.7%、凝塊物量は0.1%、体積平均粒子径は370nmであった。

【0272】

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(B-III-1)ラテックス100部を徐々に滴下し、グラフト共重合体(B-III-1)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(B-III-1)を得た。

【0273】

<実施例III-ii-2~III-ii-7、比較例III-ii-1~III-ii-3：グラフト共重合体(B-III-2)~(B-III-10)の製造>

ゴム質重合体(A-III-1)ラテックスの代わりに、ゴム質重合体(A-III-2)~(A-III-10)ラテックスをそれぞれ用いたこと以外は、実施例III-ii-1と同様にし、それぞれグラフト共重合体(B-III-2)~(B-III-10)を得た。各グラフト共重合体(B-III-2)~(B-III-10)の体積平均粒子径、凝集物量は、表6A, 6Bに示す通りであった。

【0274】

<熱可塑性樹脂組成物の製造>

各グラフト共重合体(B-III-1)~(B-III-10)40部と、懸濁重合法によって製造したアクリロニトリル-スチレン共重合体60部(ユーエムジー・エービーエス(株)社製「UMG AXS レジン S102N」)とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を240に加熱した押出機に供給し、混練してペレットを得た。

【0275】

<試験片の作製>

上記熱可塑性樹脂組成物のペレットを用い、各々、4オンス射出成形機(日本製鋼所(株)製)にて、シリンダー温度240、金型温度60、射出率20g/秒の条件で成形して、長さ80mm、幅10mm、厚み4mmの棒状の成形体1を得た。

【0276】

同様にして、熱可塑性樹脂組成物のペレットをシリンダー温度240、金型温度60、射出率20g/秒の条件で、長さ100mm、幅100mm、厚み2mmの板状の成形体2を得た。

【0277】

<評価>

(シャルピー衝撃強度の測定)

ISO 179に準拠して、23および-30雰囲気下、成形体1にてシャルピー衝撃強度を測定した。

【0278】

(メルトボリュームレート(MVR)の測定)

ISO 1133規格に従い、220-98Nの条件で熱可塑性樹脂組成物のペレットのMVRを測定した。MVRは熱可塑性樹脂組成物の流動性の目安となる。

【0279】

(成形外観)

成形体2を5枚、光学顕微鏡(倍率200倍)で観察し、100μm以上の凝塊物の個数の合計を測定し、下記基準で評価した。「」又は「」を成形外観は良好であるとし

10

20

30

40

50

た。

- 100 μm以上の凝塊物の個数が0～5個
- 100 μm以上の凝塊物の個数が6～20個
- × 100 μm以上の凝塊物の個数が21個以上

【0280】

上記の評価結果を表6A, 6Bに示す。

【0281】

【表6A】

グラフト共重合体の種類	実施例 III-ii-1	実施例 III-ii-2	実施例 III-ii-3	実施例 III-ii-4	実施例 III-ii-5	実施例 III-ii-6	実施例 III-ii-7
	グラフト共重合体の種類	B-III-1	B-III-2	B-III-3	B-III-4	B-III-5	B-III-6
ゴム質重合体/AN/ST(部)	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5	50/12.5/37.5
体積平均粒子径 (nm)	370	350	340	340	360	350	340
凝塊物量 (%)	0.1	0.05	0.01	0.01	0.08	0.08	0.01
種類	A-III-1	A-III-2	A-III-3	A-III-4	A-III-5	A-III-6	A-III-7
アルキル(メタ)アクリレート	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5
n-ブチルアクリレート							
種類 (メタ)アクリレート その他のアクリレート	デシルアクリレート	トリデシルアクリレート	ステアリルアクリレート	ドコシルアクリレート	セリルアクリレート	ラウリルメタクリレート	ステアリルメタクリレート
炭素数	13	16	21	25	29	15	22
使用量(部)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)	10	11	15	12	10	10	15
	3	3	5	3	3	3	5
MVR (cm ³ /10分)	30	29	28	28	29	29	28
成形外観	○	○	◎	◎	○	○	◎
評価結果							

【0282】

10

20

30

40

【表 6 B】

		比較例 III-ii-1	比較例 III-ii-2	比較例 III-ii-3	
グラフト共重合体	グラフト共重合体の種類	B-III-8	B-III-9	B-III-10	
	ゴム質重合体/ AN/ST(部)	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	50/12.5 /37.5	
	体積平均粒子径 (nm)	400	390	320	
	凝塊物量(%)	0.4	0.3	0.3	
ゴム質重合体	種類	A-III-8	A-III-9	A-III-10	
	アルキル (メタ)アクリレート	n-ブチル アクリレート 使用量(部)	97.5	97.5	100
		種類	オクチル アクリレート	メリシル アクリレート	-
			炭素数	11	33
	使用量 (部)	2.5	2.5	0	
評価結果	シャルピー 衝撃強度 (kJ/m ²)	23°C	9	9	6
		-30°C	2	2	1
	MVR (cm ³ /10分)	30	30	18	
	成形外観	×	×	×	

10

20

30

【0283】

各実施例および比較例の結果から、次のことが明らかとなった。

【0284】

実施例III-ii-1~III-ii-7のグラフト共重合体(B-III)は、凝塊物が少なく、このグラフト共重合体(B-III)を用いた熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性、流動性、成形外観に優れたものである。

【0285】

比較例III-ii-1~III-ii-3の熱可塑性樹脂組成物は、重合後の凝塊物量、耐衝撃性、流動性、成形外観のいずれかの項目において劣るものであった。具体的には、比較例III-ii-1、III-ii-2では、アルキル(メタ)アクリレートの炭素数が第3発明の範囲外であるため、十分なミニエマルジョンを形成できず、粗大粒子由来の重合後の凝塊物が多く得られ生産性に劣り、さらに得られた成形品も残存する凝塊物の影響により成形外観に劣った。ミニエマルジョン重合を行っていない比較例III-ii-3では、小粒子の凝集による重合後の凝塊物が多く生産性に劣り、小粒子の生成により成形性も劣り、耐衝撃性も悪く、残存する凝塊物の影響により成形外観に劣る。

40

【産業上の利用可能性】

【0286】

第1発明のグラフト共重合体(B-I)を含む第1発明の熱可塑性樹脂組成物よりなる

50

成形品は、耐衝撃性、成形性、連続成形性が良好なものである。この耐衝撃性、成形性、連続成形性のバランスは、従来の熱可塑性樹脂組成物よりなる成形品に比べて非常に優れているので、第1発明の熱可塑性樹脂組成物およびその成形品は、各種工業用材料としての利用価値が極めて高い。

【0287】

第2発明によれば、貯蔵安定性に優れたグラフト共重合体(B-II)を良好な製造安定性のもとに製造することができる。

第2発明のグラフト共重合体(B-II)を用いて製造された熱可塑性樹脂組成物よりなる成形品は、耐衝撃性、成形性が良好なものである。この耐衝撃性、成形性のバランスは、従来の熱可塑性樹脂組成物よりなる成形品に比べて非常に優れているので、第2発明の熱可塑性樹脂組成物およびその成形品は、各種工業用材料としての利用価値が極めて高い。

10

【0288】

第3発明のグラフト共重合体(B-III)を含む第3発明の熱可塑性樹脂組成物よりなる成形品は、耐衝撃性、成形外観が良好なものである。この耐衝撃性、成形外観のバランスは、従来の熱可塑性樹脂組成物よりなる成形品に比べて非常に優れているので、第3発明の熱可塑性樹脂組成物およびその成形品は、各種工業用材料としての利用価値が極めて高い。

【0289】

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。

20

本出願は、2016年1月21日付で出願された日本特許出願2016-009798、2016年3月25日付で出願された日本特許出願2016-062085、及び同日付で出願された日本特許出願2016-062086に基づいており、その全体が引用により援用される。

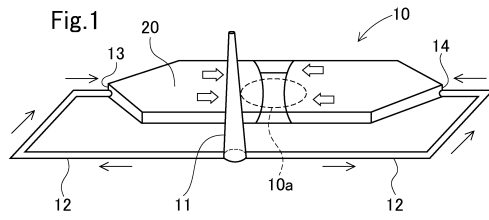
【符号の説明】

【0290】

- 10 金型
- 11 スプルー
- 12, 13 ランナー
- 14, 15 サイドゲート
- 20 熔融樹脂

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2016-62086(P2016-62086)

(32)優先日 平成28年3月25日(2016.3.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(56)参考文献 特開2000-355616(JP,A)

特開2015-019750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F

C08K

C08L