



(10) 申请公布号 CN 118591590 A

(43) 申请公布日 2024.09.03

(21) 申请号 202380017602.5

(22) 申请日 2023.03.02

(30) 优先权数据

2022-037315 2022.03.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/007842 2023.03.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/171531 JA 2023.09.14

(71) 申请人 大科能宇菱通株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 安藤宏纪 尾崎航大

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 顾营安 庞东成

(51) Int.Cl.

C08L 35/00 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

热塑性树脂组合物、热塑性树脂成型品和涂装部件

(57) 摘要

一种热塑性树脂组合物,该热塑性树脂组合物以合计为100质量份的方式包含:含橡胶的接枝共聚物(A)10质量份~50质量份,该含橡胶的接枝共聚物(A)是在橡胶质聚合物(a1)的存在下将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(a2)接枝聚合而成的;乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)5质量份~90质量份,该乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)是将乙烯基氰系单体(b1)5质量%~30质量%、马来酰亚胺系单体(b2)20质量%~60质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体(b3)10质量%~75质量%(其中,(b1)、(b2)和(b3)的合计为100质量%)共聚而成的;和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)0~45质量份,该乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)是将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(c1)共聚而成的,其中,该热塑性树脂组合物

中的马来酰亚胺系单体单元的含量以相对于含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份的比例计为10质量份~45质量份。

1. 一种热塑性树脂组合物,该热塑性树脂组合物以合计为100质量份的方式包含:

含橡胶的接枝共聚物(A) 10质量份~50质量份,该含橡胶的接枝共聚物(A)是在橡胶质聚合物(a1)的存在下将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(a2)接枝聚合而成的;

乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B) 5质量份~90质量份,该乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)是将乙烯基氰系单体(b1) 5质量%~30质量%、马来酰亚胺系单体(b2) 20质量%~60质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体(b3) 10质量%~75质量%共聚而成的,其中,(b1)、(b2)和(b3)的合计为100质量%;和

乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C) 0~45质量份,该乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)是将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(c1)共聚而成的,

其中,该热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元的含量以相对于含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份的比例计为10质量份~45质量份。

2. 如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,其还包含烯烃系树脂(D),该烯烃系树脂(D)相对于所述含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份为0.1质量份~15质量份。

3. 如权利要求1或2所述的热塑性树脂组合物,其中,其还包含乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E),该乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)相对于所述含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份为0.1质量份~15质量份。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的热塑性树脂组合物,其中,所述其他乙烯基系单体(b3)为选自由芳香族乙烯基系单体、不饱和羧酸酯系单体、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸酐和不饱和酰胺组成的组中的1种或2种以上。

5. 一种热塑性树脂成型品,其是将权利要求1~4中任一项所述的热塑性树脂组合物成型而成的。

6. 一种涂装部件,其是对权利要求5所述的热塑性树脂成型品实施了涂装而成的。

热塑性树脂组合物、热塑性树脂成型品和涂装部件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐热性、耐冲击性、作为成型性的流动性优异、能够提供涂装性及耐久性优异的成型品的热塑性树脂组合物。另外,本发明涉及使用了该热塑性树脂组合物的热塑性树脂成型品。另外,本发明涉及对该热塑性树脂成型品实施了涂装的涂装部件。

背景技术

[0002] 以ABS系树脂为代表的橡胶增强苯乙烯系树脂由于耐冲击性、机械强度和耐化学药品性优异,因此作为办公相关设备、信息/通信设备、电子/电气设备、家庭电气化设备、汽车的内外装部件、二轮车等的外装部件、铁路车辆的内装部件、建筑材料等被用于广泛的领域。

[0003] 特别是在车辆用途中,要求耐热性的提高和轻量化,由于与聚碳酸酯树脂(比重1.14~1.17)相比为低比重,因此期待应用ABS系树脂(比重1.07)。此外,在车辆用扰流板中,高耐热性(90°C以上)、优异的涂装性、高耐久性(疲劳特性)也变得重要。

[0004] 以往,作为耐热性、涂装性优异的热塑性树脂组合物,在专利文献1、2中提出了方案。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-36384号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2018/116850号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 专利文献1中公开了马来酰亚胺系的耐热、耐涂装性热塑性树脂组合物。但是,专利文献1的热塑性树脂组合物存在如下问题:成型品表面等承受应力的部位的涂装性(爆孔, popping)不充分;成型时产生气体;耐久性不充分。

[0011] 专利文献2中公开了混配有2种以上共聚物的耐热、耐涂装性热塑性树脂组合物。在该专利文献2的热塑性树脂组合物中也存在如下问题:成型品表面等承受应力的部位的涂装性(爆孔)不充分;耐热性不充分;耐久性不充分。

[0012] 本发明的目的在于提供一种耐热性、耐冲击性、流动性优异、进而所得到的热塑性树脂成型品的涂装性、耐久性优异的热塑性树脂组合物。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人发现,以规定的比例包含特定的含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)且它们的合计中的马来酰亚胺系单体单元的含量为规定范围内的热塑性树脂组合物能够解决上述课题。

[0015] 本发明易于实现下述方案。

[0016] [1]一种热塑性树脂组合物,该热塑性树脂组合物以合计为100质量份的方式包

含：

[0017] 含橡胶的接枝共聚物(A)10质量份~50质量份,该含橡胶的接枝共聚物(A)是在橡胶质聚合物(a1)的存在下将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(a2)接枝聚合而成的；

[0018] 乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)5质量份~90质量份,该乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)是将乙烯基氰系单体(b1)5质量%~30质量%、马来酰亚胺系单体(b2)20质量%~60质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体(b3)10质量%~75质量%(其中,(b1)、(b2)和(b3)的合计为100质量%)共聚而成的；和

[0019] 乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)0~45质量份,该乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)是将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(c1)共聚而成的,

[0020] 其中,该热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元的含量以相对于含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份的比例计为10质量份~45质量份。

[0021] [2]如[1]所述的热塑性树脂组合物,其中,相对于上述含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份,还包含烯烃系树脂(D)0.1质量份~15质量份。

[0022] [3]如[1]或[2]所述的热塑性树脂组合物,其中,相对于上述含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份,还包含乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)0.1质量份~15质量份。

[0023] [4]如[1]~[3]中任一项所述的热塑性树脂组合物,其中,上述其他乙烯基系单体(b3)为选自由芳香族乙烯基系单体、不饱和羧酸酯系单体、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸酐和不饱和酰胺组成的组中的1种或2种以上。

[0024] [5]一种热塑性树脂成型品,其是将[1]~[4]中任一项所述的热塑性树脂组合物成型而成的。

[0025] [6]一种涂装部件,其是对[5]所述的热塑性树脂成型品实施了涂装而成的。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明,能够提供一种耐热性、耐冲击性、流动性优异、进而所得到的热塑性树脂成型品的涂装性、耐久性优异的热塑性树脂组合物。

[0028] 由本发明的热塑性树脂组合物构成的成型品的耐热性、耐冲击性、涂装性、耐久性优异,因此能够应用于办公相关设备、信息/通信设备、电子/电气设备、家庭电气化设备、汽车的内外装部件、二轮车等的外装部件、铁路车辆的内装部件、建筑材料等广泛的领域。本发明的热塑性树脂成型品特别适合用作车辆用途。

具体实施方式

[0029] 以下,详细说明本发明的实施方式。这些说明是本发明的实施方式的一例(代表例),本发明只要不超出其主旨就不限定于这些内容。

[0030] [热塑性树脂组合物]

[0031] 本发明的热塑性树脂组合物以合计为100质量份的方式包含：

[0032] 含橡胶的接枝共聚物(A) (以下有时称为“成分(A)”) 10质量份~50质量份,该含橡胶的接枝共聚物(A)是在橡胶质聚合物(a1)的存在下将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(a2)接枝聚合而成的;

[0033] 乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B) (以下有时称为“成分(B)”) 5质量份~90质量份,该乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)是将乙烯基氰系单体(b1) 5质量%~30质量%、马来酰亚胺系单体(b2) 20质量%~60质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体(b3) 10质量%~75质量%(其中,(b1)、(b2)和(b3)的合计为100质量%)共聚而成的;和

[0034] 乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C) (以下有时称为“成分(C)”) 0~45质量份,该乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)是将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物(c1)共聚而成的,

[0035] 该热塑性树脂组合物的特征在于,

[0036] 该热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元的含量以相对于含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的合计100质量份的比例计为10质量份~45质量份。

[0037] [含橡胶的接枝共聚物(A)]

[0038] 含橡胶的接枝共聚物(A)是在橡胶质聚合物(a1)的存在下将乙烯基系单体混合物(a2)接枝聚合而成的。

[0039] <橡胶质聚合物(a1)>

[0040] 作为构成含橡胶的接枝共聚物(A)的橡胶质聚合物(a1) (以下有时称为“成分(a1)”)没有特别限制,可示例出二烯系橡胶、丙烯酸系橡胶、乙烯系橡胶等。具体而言,可以举出聚丁二烯、聚(丁二烯-苯乙烯)、聚(丁二烯-丙烯腈)、聚异戊二烯、聚(丁二烯-丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-丙烯酸甲酯)、聚丙烯酸丁酯、聚(丁二烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(丁二烯-丙烯酸乙酯)、乙烯-丙烯橡胶、三元乙丙橡胶、聚(乙烯-异丁烯)、聚(乙烯-丙烯酸甲酯)、聚(乙烯-丙烯酸乙酯)等。这些橡胶质聚合物使用1种或以2种以上的混合物使用。其中,从本发明的热塑性树脂组合物的耐冲击性提高的方面出发,优选使用聚丁二烯、聚丙烯酸丁酯、聚(丁二烯-苯乙烯)(苯乙烯-丁二烯共聚橡胶)。

[0041] 从所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性、成型加工性、流动性、外观的方面出发,橡胶质聚合物(a1)的体积平均粒径优选为50nm~500nm、更优选为180nm~440nm、进一步优选为280nm~380nm。

[0042] 橡胶质聚合物(a1)的体积平均粒径为利用后述实施例的项中记载的方法测定的值。

[0043] <乙烯基系单体混合物(a2)>

[0044] 乙烯基系单体混合物(a2) (以下有时称为“成分(a2)”)为至少包含芳香族乙烯基系单体和乙烯基氰系单体的乙烯基系单体混合物。

[0045] 作为芳香族乙烯基系单体,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、邻氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯。它们可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0046] 作为乙烯基氰系单体,可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等,特别优选丙烯腈。对于乙烯基氰系单体,可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0047] 从所得到的热塑性树脂组合物的成型性、成型品外观的方面出发,乙烯基系单体混合物(a2)100质量%中的芳香族乙烯基系单体与乙烯基氰系单体的比例优选为芳香族乙烯基系单体/乙烯基氰系单体=60质量%~90质量%/10质量%~40质量%、更优选为65质量%~80质量%/20质量%~35质量%、进一步优选为67质量%~76质量%/24质量%~33质量%。

[0048] 除了芳香族乙烯基系单体和乙烯基氰系单体以外,乙烯基系单体混合物(a2)还可以以0~30质量%的范围包含能够与它们共聚的其他乙烯基系单体。作为能够与它们共聚的其他乙烯基系单体,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯等不饱和羧酸酯系单体、N-甲基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体、马来酸等不饱和二羧酸、马来酸酐等不饱和二羧酸酐、丙烯酰胺等不饱和酰胺等中的1种或2种以上,但并不限于这些。其中,优选(甲基)丙烯酸甲酯、N-苯基马来酰亚胺、马来酸酐。“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸和甲基丙烯酸中的一者或两者。

[0049] <橡胶质聚合物(a1)与乙烯基系单体混合物(a2)的比例>

[0050] 含橡胶的接枝共聚物(A)优选为在橡胶质聚合物(a1)20质量%~75质量%的存在下将乙烯基系单体混合物(a2)25质量%~80质量%接枝聚合而成。其中,橡胶质聚合物(a1)与乙烯基系单体混合物(a2)的合计为100质量%。

[0051] 橡胶质聚合物(a1)小于20质量%、乙烯基系单体混合物(a2)超过80质量%时,具有所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性差的倾向。橡胶质聚合物(a1)超过75质量%、乙烯基系单体混合物(a2)小于25质量%时,具有耐冲击性、成型性降低的倾向。橡胶质聚合物(a1)的比例优选为30质量%~70质量%、更优选为40质量%~65质量%,乙烯基系单体混合物(a2)的比例优选为30质量%~70质量%、更优选为35质量%~60质量%。

[0052] 含橡胶的接枝共聚物(A)不需要接枝乙烯基系单体混合物(a2)的全部量,通常使用与未接枝的共聚物的混合物的形式得到的物质。该混合物本来是组合物,但本发明中包含在含橡胶的接枝共聚物(A)中。

[0053] <接枝率>

[0054] 含橡胶的接枝共聚物(A)的接枝率没有限制,从耐冲击性的方面出发,优选为10质量%~150质量%、更优选为15质量%~100质量%、进一步优选为20质量%~60质量%。

[0055] 含橡胶的接枝共聚物(A)的接枝率利用后述实施例的项中记载的方法进行测定。

[0056] <未接枝的共聚物的分子量>

[0057] 关于含橡胶的接枝共聚物(A)中的未接枝的共聚物,其组成属于单体成分的混配比例的范围。

[0058] 未接枝的共聚物的重均分子量(M_w)优选为20,000~400,000、更优选为30,000~200,000、进一步优选为40,000~100,000。

[0059] 未接枝的共聚物的分子量分布(M_w/M_n)优选为1.5~4.0、更优选为1.7~3.6、进一步优选为1.8~3.2。

[0060] 通过使重均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)在上述范围内,具有所得到的热塑性树脂组合物的流动性、耐冲击性、涂装性更优异的倾向。

[0061] 未接枝的共聚物的重均分子量、分子量分布可以作为基于GPC的聚苯乙烯换算的值进行测定。其详细情况如后述实施例的项中记载的那样。

[0062] <接枝聚合方法>

[0063] 作为含橡胶的接枝共聚物(A)的接枝聚合的方法,没有特别限制,含橡胶的接枝共聚物(A)可以通过公知的乳液聚合法、悬浮聚合法、连续本体聚合法、连续溶液聚合法等任意的方法来制造。含橡胶的接枝共聚物(A)优选通过乳液聚合法或本体聚合法制造。从容易调整含橡胶的接枝共聚物(A)中的乳化剂含量、水分量的方面出发,含橡胶的接枝共聚物(A)最优选通过乳液聚合法制造。

[0064] 含橡胶的接枝共聚物(A)可以根据目的将橡胶的粒径不同的含橡胶的接枝共聚物、组成不同的含橡胶的接枝共聚物等分别制造的含橡胶的接枝共聚物混合多种来使用。

[0065] <含橡胶的接枝共聚物(A)的含量>

[0066] 本发明的热塑性树脂组合物中,成分(A)~成分(C)的合计100质量份中的成分(A)的含量为10质量份~50质量份、优选为20质量份~40质量份、更优选为25质量份~35质量份、进一步优选为26质量份~34质量份。若成分(A)的含量为上述下限以上,则耐冲击性、涂装性变得良好,若为上述上限以下,则成型性、耐热性变得良好。

[0067] 本发明的热塑性树脂组合物100质量%中的橡胶质聚合物(a1)的含量优选为10质量%~30质量%、更优选为12质量%~28质量%、进一步优选为15质量%~25质量%。若橡胶质聚合物(a1)的含量为上述下限以上,则耐冲击性变得良好,若为上述上限以下,则成型性、光泽变得良好。

[0068] [乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)]

[0069] 乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)为将乙烯基氰系单体(b1)(以下有时称为“成分(b1)”)5质量%~30质量%、马来酰亚胺系单体(b2)(以下有时称为“成分(b2)”)20质量%~60质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体(b3)(以下有时称为“成分(b3)”)10质量%~75质量%(其中,成分(b1)、成分(b2)和成分(b3)的合计为100质量%)共聚而成的乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物。

[0070] 作为乙烯基氰系单体(b1),可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等,特别优选丙烯腈。乙烯基氰系单体可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0071] 作为马来酰亚胺系单体(b2),可以举出N-甲基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等。其中,优选N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺,特别优选N-苯基马来酰亚胺。关于马来酰亚胺系单体,可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0072] 作为能够与成分(b1)和成分(b2)共聚的其他乙烯基系单体(b3),可以举出芳香族乙烯基系单体、(甲基)丙烯酸甲酯等不饱和羧酸酯系单体、马来酸等不饱和二羧酸、马来酸酐等不饱和二羧酸酐或丙烯酰胺等不饱和酰胺等中的1种或2种以上,但并不限定于这些。其中,优选芳香族乙烯基系单体。

[0073] 作为芳香族乙烯基系单体,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、邻氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯。它们可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0074] 从所得到的热塑性树脂组合物的耐热性、涂装性、耐久性的方面出发,乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)的制造中使用的原料乙烯基系单体混合物100质量%中的各单体的比例为乙烯基氰系单体(b1)5质量%~30质量%、马来酰亚胺系单体(b2)20质量%~60质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体(b3)10质量%~75质量%(其中,成分(b1)、

成分 (b2) 和成分 (b3) 的合计为100质量%), 优选为乙烯基氰系单体 (b1) 6质量% ~ 28质量%、马来酰亚胺系单体 (b2) 25质量% ~ 58质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体 (b3) 14质量% ~ 69质量%, 更优选为乙烯基氰系单体 (b1) 7质量% ~ 25质量%、马来酰亚胺系单体 (b2) 30质量% ~ 57质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体 (b3) 18质量% ~ 63质量%, 进一步优选为乙烯基氰系单体 (b1) 8质量% ~ 22质量%、马来酰亚胺系单体 (b2) 40质量% ~ 55质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体 (b3) 23质量% ~ 52质量%, 最优选为乙烯基氰系单体 (b1) 9质量% ~ 19质量%、马来酰亚胺系单体 (b2) 41质量% ~ 53质量%和能够与它们共聚的其他乙烯基系单体 (b3) 28质量% ~ 50质量%。

[0075] 乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物 (B) 的重均分子量 (Mw) 优选为50,000 ~ 300,000、更优选为80,000 ~ 200,000。

[0076] 乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物 (B) 的重均分子量可以作为基于GPC的聚苯乙烯换算的值进行测定。其详细情况如后述实施例的项中记载的那样。

[0077] 乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物 (B) 可以仅使用1种, 也可以将2种以上单体组成、分子量等不同的物质混合使用。

[0078] 本发明的热塑性树脂组合中, 成分 (A) ~ 成分 (C) 的合计100质量份中的成分 (B) 的含量为5质量份 ~ 90质量份、优选为20质量份 ~ 70质量份、更优选为40质量份 ~ 60质量份、进一步优选为42质量份 ~ 58质量份。若成分 (B) 的含量为上述下限以上, 则耐热性、涂装性、和耐久性优异, 若为上述上限以下, 则流动性、耐冲击性优异。

[0079] [乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物 (C)]

[0080] 乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物 (C) 为将包含乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体的乙烯基系单体混合物共聚而成的共聚物。

[0081] 作为乙烯基氰系单体, 可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等, 特别优选丙烯腈。乙烯基氰系单体可以仅使用1种, 也可以混合使用2种以上。

[0082] 作为芳香族乙烯基系单体, 可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基甲苯、叔丁基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、邻氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯。它们可以仅使用1种, 也可以混合使用2种以上。

[0083] 从所得到的热塑性树脂组合物的成型性、涂装性的方面出发, 乙烯基系单体混合物 (c1) 100质量%中的乙烯基氰系单体与芳香族乙烯基系单体的比例优选为乙烯基氰系单体/芳香族乙烯基系单体=20质量% ~ 40质量%/60质量% ~ 80质量%、更优选为22质量% ~ 38质量%/62质量% ~ 78质量%、进一步优选为24质量% ~ 35质量%/65质量% ~ 76质量%、最优选为25质量% ~ 29质量%/71质量% ~ 75质量%。

[0084] 除了乙烯基氰系单体和芳香族乙烯基系单体以外, 乙烯基系单体混合物 (c1) 还可以以0 ~ 30质量%的范围包含能够与它们共聚的其他乙烯基系单体单元。作为能够与它们共聚的其他乙烯基系单体, 可以举出(甲基)丙烯酸甲酯等不饱和羧酸酯系单体、N-甲基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体、马来酸等不饱和二羧酸、马来酸酐等不饱和二羧酸酐或丙烯酰胺等不饱和酰胺等中的1种或2种以上, 但并不限于这些。其中, 优选(甲基)丙烯酸甲酯、N-苯基马来酰亚胺、马来酸酐。

[0085] 乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物 (C) 的重均分子量 (Mw) 优选为50,000 ~ 300,000、更优选为65,000 ~ 200,000、进一步优选为80,000 ~ 150,000。

[0086] 乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.3~2.8、更优选为1.8~2.6、进一步优选为1.7~2.4。

[0087] 乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的重均分子量、分子量分布可以作为基于GPC的聚苯乙烯换算的值进行测定。其详细情况如后述实施例的项中记载的那样。

[0088] 乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)可以仅使用1种,也可以将2种以上单体组成、分子量等不同的物质混合使用。

[0089] 本发明的热塑性树脂组合物中,成分(A)~成分(C)的合计100质量份中的成分(C)的含量为0~45质量份、优选为10质量份~40质量份、更优选为15质量份~25质量份、进一步优选为16质量份~24质量份。成分(C)是为了调整流动性、耐热性、耐冲击性而根据需要使用的成分。若成分(C)的含量为上述下限以上,则能够调整流动性、耐热性,若为上述上限以下,则能够调整耐热性、耐冲击性。

[0090] [成分(B)和成分(C)的聚合方法]

[0091] 作为乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的聚合方法,没有特别限制,可以通过公知的乳液聚合法、悬浮聚合法、连续本体聚合法、连续溶液聚合法等任意的方法来制造。为了提高本发明中的涂装性、耐久性,进而抑制成型时的气体,优选通过悬浮聚合法、连续本体聚合法、连续溶液聚合法来制造。其理由如下。

[0092] 在成分(A)、成分(B)和成分(C)的合计100质量份中,成分(B)和成分(C)的合计混配量占50质量份~90质量份,因此这些成分(B)和成分(C)的制造方法对所占的热塑性树脂组合物的整个制造工序的影响大。

[0093] 成分(A)需要采用基于乳液聚合的接枝结构,但在通过乳液聚合生产其他成分(B)和成分(C)的情况下,为了抑制气体等,需要清洗工序,不仅导致后续工序中的排水处理等的能量消耗,而且环境负担的影响也变大。

[0094] 因此,对于成分(B)和成分(C),优选通过乳液聚合法以外的悬浮聚合法、连续本体聚合法、连续溶液聚合法来制造。

[0095] [马来酰亚胺系单体单元的含量]

[0096] 本发明的热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元的含量以相对于成分(A)、成分(B)和成分(C)的合计100质量份的比例(以下有时将该比例简称为“马来酰亚胺系单体单元含量”)计为10质量份~45质量份。

[0097] 若马来酰亚胺系单体单元含量为上述下限以上,则能够表现出本发明的热塑性树脂组合物的耐热性、耐久性,若为上述上限以下,则能够表现出流动性、耐冲击性。本发明的热塑性树脂组合物的马来酰亚胺系单体单元含量优选为13质量份~30质量份、更优选为16质量份~28质量份、进一步优选为18质量份~26质量份、特别优选为20质量份~24质量份。

[0098] 作为马来酰亚胺系单体单元,是来自用作各共聚物的原料的马来酰亚胺系单体且包含于共聚物中的结构单元,并不限于成分(B)的原料单体混合物的马来酰亚胺系单体(b2),也包括包含于含橡胶的接枝共聚物(A)的乙烯基系单体混合物(a2)、乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的乙烯基系单体混合物(c1)中且作为含橡胶的接枝共聚物(A)、乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的结构单元而包含于热塑性树脂组合物中的结构单元。进而,在后述其他树脂成分中包含马来酰亚胺系单体单元的情况下,该马来酰亚胺系单体单元也作为热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元进行合计。

[0099] 热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元含量可以通过利用元素分析测定氮元素和氧元素的含量来确认。热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元含量也可以作为构成热塑性树脂组合物的各共聚物的制造原料中的马来酰亚胺系单体的含量算出。在后述实施例中,利用元素分析装置测定成分(B)中的马来酰亚胺系单体的含量,由成分(A)~(C)合计为100质量份的成分(B)的比例计算出热塑性树脂组合物中的马来酰亚胺系单体单元含量。

[0100] [烯烃系树脂(D)]

[0101] 除了上述成分(A)、成分(B)和成分(C)以外,本发明的热塑性树脂组合物还可以包含烯烃系树脂(D)(以下有时称为“成分(D)”)。

[0102] 作为烯烃系树脂(D),可以举出聚烯烃树脂(d1)和/或改性聚烯烃树脂(d2)。

[0103] <聚烯烃树脂(d1)>

[0104] 聚烯烃树脂(d1)(以下有时称为“成分(d1)”)优选为由来自碳原子数为2以上的 α -烯烃的结构单元中的至少一种构成的非改性的(共)聚合物。本发明中,特别优选的成分(d1)为由来自碳原子数2~10的 α -烯烃的结构单元中的至少一种构成的聚烯烃系树脂。

[0105] 作为上述 α -烯烃,可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-己烯等。这些之中,优选乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯和4-甲基-1-戊烯,特别优选丙烯。

[0106] 作为上述成分(d1),可以举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚-1-丁烯、乙烯-1-丁烯共聚物等。这些之中,优选聚乙烯、聚丙烯、丙烯-乙烯共聚物。从所得到的热塑性树脂成型品的外观和机械强度的方面出发,更优选相对于全部结构单元包含85质量%以上的丙烯单元的聚丙烯系树脂,即聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物。作为上述乙烯-丙烯共聚物,有无规共聚物、嵌段共聚物等,特别优选无规共聚物。

[0107] 上述成分(d1)可以为结晶性,也可以为非晶性。优选在室温下通过X射线衍射具有20%以上的结晶度。

[0108] 上述成分(d1)的分子量没有特别限定,从所得到的热塑性树脂成型品的外观和机械强度的方面出发,作为依据JIS K7210的熔体质量流动速率(以下也称为“MFR”),在温度190°C、载荷2.16kg下优选为0.1g/10分钟~50g/10分钟、更优选为0.5g/10分钟~30g/10分钟,优选具有相当于各值的分子量。

[0109] 作为成分(d1),也可以使用市售品。例如,可以适当地使用商品名“Novatec FY6”、“Novatec FY4”(均为Japan Polypropylene Corporation制造)的聚丙烯等。

[0110] 本发明的热塑性树脂组合物中包含的成分(d1)可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0111] <改性聚烯烃树脂(d2)>

[0112] 作为改性聚烯烃树脂(d2)(以下有时称为“成分(d2)”),为经酸改性的聚烯烃树脂,可以使用例如通过丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸酐等之类的不饱和羧酸类、硅氧烷等将聚烯烃树脂接枝而得到的改性物。作为成分(d2),特别优选马来酸酐改性聚烯烃树脂。

[0113] 改性聚烯烃树脂(d2)的依据JIS K0070的酸值优选为20mgKOH/g~70mgKOH/g。改性聚烯烃树脂(d2)的160°C下的熔融粘度优选为1,000mPa·s~20,000mPa·s、更优选为2,000mPa·s~12,000mPa·s。

[0114] 作为成分(d2),也可以使用市售品。例如,可以适当地使用商品名“Umex 1001”、“Umex 1010”(均为三洋化成工业株式会社制造)等。

[0115] 本发明的热塑性树脂组合物中包含的成分(d2)可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0116] <烯烃系树脂(D)的含量>

[0117] 本发明的热塑性树脂组合物包含烯烃系树脂(D)的情况下,作为烯烃系树脂(D)的聚烯烃树脂(d1)和/或改性聚烯烃树脂(d2)的含量相对于成分(A)、成分(B)和成分(C)的合计100质量份优选为0.1质量份~15质量份、更优选为0.3质量份~10质量份、进一步优选为0.5质量份~5质量份、特别优选为0.8质量份~3质量份。

[0118] 若烯烃系树脂(D)的混配量为上述下限以上,则能够提高由本发明的热塑性树脂组合物构成的成型品的涂装性,若为上述上限以下,则能够表现出更优异的耐热性、耐久性、外观。

[0119] [乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)]

[0120] 除了上述成分(A)、成分(B)、成分(C)以外,本发明的热塑性树脂组合物还可以包含乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)(以下有时称为“成分(E)”)。

[0121] 乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)是指至少将乙烯、(甲基)丙烯酸酯和一氧化碳共聚而得到的共聚物。成分(E)可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物,优选为无规共聚物。成分(E)可以为将能够与它们共聚的其他单体进一步共聚而成的物质。通过混配乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E),能够进一步抑制所得到的热塑性树脂成型品的涂装爆孔的产生。

[0122] 作为乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)中的(甲基)丙烯酸酯,优选(甲基)丙烯酸与碳原子数1~8的醇的酯。可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯等。它们可以使用2种以上。这些之中,优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯。

[0123] 乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)的玻璃化转变温度优选为-60°C~-20°C、特别优选为-48°C~-35°C。

[0124] 乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)的熔点优选为30°C~80°C的范围。

[0125] 通过使玻璃化转变温度和熔点在该范围,环境因素(例如夏季、冬季)下的涂装性的爆孔性优异。

[0126] 作为成分(E),也可以使用市售品。例如,可以适当地使用商品名“Elvaloy HP661”(Dupont-Mitsui Polychemical公司制造)。

[0127] 本发明的热塑性树脂组合物中包含的成分(E)可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0128] 本发明的热塑性树脂组合物包含乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)的情况下,乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)的含量相对于成分(A)、成分(B)和成分(C)的合计100质量份优选为0.1质量份~15质量份、更优选为0.3质量份~10质量份、进一步优选为0.5质量份~5质量份、特别优选为0.8质量份~3质量份。

[0129] 若乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)的含量为上述下限以上,则能够进

一步提高由本发明的热塑性树脂组合物构成的成型品的涂装性,若为上述上限以下,则能够表现出更优异的耐热性、耐久性、外观。

[0130] [成分(D)和成分(E)的含量]

[0131] 本发明的热塑性树脂组合物通过合用上述成分(D)和成分(E)进行混配,有可能得到它们的协同效果。通过合用成分(D)和成分(E)进行混配,在减少它们的合计混配量的基础上,能够有效地得到上述效果。

[0132] 具体而言,本发明的热塑性树脂组合物中的成分(D)和成分(E)的合计含量相对于成分(A)、成分(B)和成分(C)的合计100质量份优选为0.2质量份~15质量份,更优选为0.6质量份~10质量份、进一步优选为1质量份~6质量份、特别优选为1.5质量份~4质量份、最优选为1.8质量份~3质量份。

[0133] 需要说明的是,在合用成分(D)和成分(E)的情况下,从更有效地得到合用带来的协同效果的方面出发,成分(D)与成分(E)的含量质量比优选为成分(D):成分(E)=1:0.5~3、更优选为成分(D):成分(E)=1:0.8~1.5。

[0134] [其他添加剂]

[0135] 在本发明的热塑性树脂组合物中,出于在不损害本发明目的的范围内改良作为成型用树脂的性能的目的,可以添加各种添加剂。

[0136] 例如,可以根据需要添加受阻酚系、含硫有机化合物系、含磷有机化合物系等抗氧化剂;酚系、丙烯酸酯系等热稳定剂;单硬脂基酸式磷酸酯与二硬脂基酸式磷酸酯的混合物等酯交换抑制剂;苯并三唑系、二苯甲酮系、水杨酸酯系等紫外线吸收剂;有机镍系、受阻胺系等光稳定剂等各种稳定剂;高级脂肪酸的金属盐类、高级脂肪酸酰胺类等润滑剂;邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类等增塑剂;聚溴二苯基醚、四溴双酚-A、溴化环氧低聚物、溴化聚碳酸酯低聚物等含卤素系化合物;磷系化合物、三氧化铋等阻燃剂、阻燃助剂;炭黑、颜料和染料;等。

[0137] [其他树脂]

[0138] 本发明的热塑性树脂组合物可以在无损本发明目的的范围内含有上述成分(A)~(E)以外的其他树脂、例如氟树脂、耐冲击改性剂、重均分子量为50万以上的AS树脂等中的1种或2种以上。该情况下,其他树脂相对于成分(A)~(E)与其他树脂的合计100质量份优选为10质量份以下。

[0139] [热塑性树脂组合物的制造方法]

[0140] 本发明的热塑性树脂组合物可以通过将上述成分(A)、(B)、或成分(A)~(C)、或成分(A)~(C)与成分(D)和/或成分(E)、以及根据需要使用的上述添加剂、其他树脂用班伯里密炼机、辊、以及单螺杆或多螺杆挤出机进行熔融混炼等各种方法来制造。

[0141] [热塑性树脂成型品]

[0142] 本发明的热塑性树脂成型品通过公知的成型方法对本发明的热塑性树脂组合物进行成型加工而得到。

[0143] 作为成型方法,可以举出例如注射成型法、压制成型法、挤出成型法、真空成型法、吹塑成型法等。

[0144] 将本发明的热塑性树脂组合物成型而成的本发明的热塑性树脂成型品的涂装性优异,耐热性也高,外观优异,与聚碳酸酯等合金材料相比,能够以低比重实现轻量化,而且

对振动等疲劳破坏也表现出优异的耐久性。本发明的热塑性树脂成型品可以用于电气/电子部件、汽车部件、机械机构部件、OA设备、或家电设备的壳体部件、一般杂货、居住建材等。本发明的热塑性树脂成型品特别适合作为轻量化材料用于汽车部件的扰流板。

[0145] 特别是本发明的热塑性树脂成型品由于其优异的涂装性,作为在表面实施了涂装的涂装部件是有用的。

[0146] 实施例

[0147] 为了更具体地说明本发明,以下举出实施例和比较例进行说明。以下的实施例并不限制本发明。此处,只要没有特别说明,“%”表示质量%,“份”表示质量份。

[0148] 以下,橡胶质聚合物(a1)的体积平均粒径通过下述(1)进行测定。

[0149] 含橡胶的接枝共聚物(A)的接枝率通过下述(2)进行测定。

[0150] 含橡胶的接枝共聚物(A)的丙酮可溶成分(未接枝的共聚物)和乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)的重均分子量(Mw)及其分子量分布(Mw/Mn)通过下述(3)进行测定。

[0151] (1) 体积平均粒径

[0152] 使用HONEYWELL公司制造的“Microtrac UPA150”(商品名),在室温下测定橡胶质聚合物(a1)的胶乳中的体积平均粒径。单位为nm。

[0153] 已知橡胶质聚合物(a1)的胶乳粒径与使用其的树脂组合物中的橡胶质聚合物(a1)的橡胶粒径之间没有实质上的差异,前者符合后者。

[0154] (2) 接枝率

[0155] 含橡胶的接枝共聚物(A)的接枝率通过下式算出。

[0156] 接枝率(质量%) = $\{(n) - (m) \times L\} / \{(m) \times L\} \times 100$

[0157] 上式中,n为将含橡胶的接枝共聚物(A)约1g[称量:m(g)]投入丙酮20mL中,在25°C的温度条件下,利用振荡机振荡2小时后,在5°C的温度条件下,利用离心分离机(转速:23,000rpm)离心分离60分钟,将丙酮不溶成分与丙酮可溶成分分离而得到的丙酮不溶成分的质量n(g)。

[0158] L为含橡胶的接枝共聚物(A)中包含的橡胶质聚合物(a1)的质量(g)。

[0159] 该橡胶质聚合物(a1)的质量可以通过由聚合配方和聚合转化率算出的方法、由红外线吸收光谱求出的方法等求出。

[0160] (3) 重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)

[0161] 重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)使用GPC(GPC:Waters公司制造“GPC/V2000”、柱:昭和电工株式会社制造、“Shodex AT-G+AT-806MS”),以邻二氯苯(145°C)为溶剂,通过聚苯乙烯换算进行测定而求出。

[0162] 对于未接枝的共聚物的测定用样品,将上述接枝率的丙酮可溶成分滴加到甲醇中,使聚合物成分析出,之后,将过滤取出的固体成分用真空干燥机干燥24小时,将所得物用于GPC测定。

[0163] 在成分(B)的GPC测定中,使成分(B)溶解于丙酮中后,使聚合物成分在甲醇中析出,用真空干燥机干燥24小时,将所得物用于GPC测定。

[0164] (4) 马来酰亚胺系单体单元的含量

[0165] 对于与GPC测定用样品同样制备的成分(B),使用以下的元素分析装置测定氮元素(N)和氧元素(O)。

- [0166] • 氮元素分析:JM10 MICRO CORDER(株式会社J-SCIENCE-LAB制造)
- [0167] • 氧元素分析:JM012 MICRO CORDER(株式会社J-SCIENCE-LAB制造)
- [0168] 由成分(B)中存在的氮元素(N)和氧元素(O)的比例,求出成分(B)中的马来酰亚胺系单体单元的含量。
- [0169] 由剩余的氮元素(N)的量还求出乙烯基氰系单体的含量。
- [0170] [含橡胶的接枝共聚物(A)]
- [0171] <合成例1:含橡胶的接枝共聚物(A1)的制造>
- [0172] 向经氮气置换的反应器中投入纯水125份、葡萄糖0.5份、焦磷酸钠0.5份、硫酸亚铁0.005份、作为橡胶质聚合物(a1)的体积平均粒径340nm的聚丁二烯(BD)胶乳60份(固体成分换算),在搅拌下将反应器内的温度升温至65°C。将内温达到65°C的时刻作为聚合开始,使用苯乙烯(ST)29份、丙烯腈(AN)11份作为成分(a2),用5小时连续添加其与链转移剂叔十二烷基硫醇混合物0.25份。同时并行地,用7小时连续添加由作为聚合引发剂的过氧化枯烯(0.2份)和油酸钾构成的水溶液,完成反应。在所得到的胶乳中,相对于胶乳固体成分100份添加1份的2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚),接着,利用硫酸将该胶乳凝固后,利用氢氧化钠进行中和,清洗过滤后,使其干燥而得到粉末状的含橡胶的接枝共聚物(A1)。
- [0173] 含橡胶的接枝共聚物(A1)的组成为AN/BD/ST=27/60/73,橡胶(成分(a1))含量为60%,接枝率为48%。
- [0174] 含橡胶的接枝共聚物(A1)的丙酮可溶成分的重均分子量为58,000,分子量分布为3.1。
- [0175] <合成例2:含橡胶的接枝共聚物(A2)的制造>
- [0176] 使合成例1中的链转移剂叔十二烷基硫醇混合物的添加量为0.19份,除此以外同样地进行反应,得到粉末状的含橡胶的接枝共聚物(A2)。
- [0177] 含橡胶的接枝共聚物(A2)的质量组成比例为AN/BD/ST=27/60/73,橡胶(成分(a1))含量为60%,接枝率为62%。
- [0178] 含橡胶的接枝共聚物(A2)的丙酮可溶成分的重均分子量为162,000,分子量分布为3.0。
- [0179] [乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B)]
- [0180] <合成例3:乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B1)的制造>
- [0181] 向经氮气置换的20升的具备搅拌装置的聚合反应器中连续地供给丙烯腈(AN)11份、N-苯基马来酰亚胺(PMI)46份、苯乙烯(ST)43份、甲基乙基酮30份、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)0.01份、叔十二烷基硫醇0.05份,一边将聚合器内的温度恒定地保持为110°C,一边按照平均滞留时间为2小时的方式利用聚合反应器底部所具备的齿轮泵连续地抽出聚合反应液,接着使该聚合反应液在保持为150°C的热交换器中滞留约20分钟。然后,导入料筒温度为230°C的双排气型双螺杆挤出机,使第一排气部在大气压、第二排气部在2.67kPaabs的减压下将挥发成分脱挥。此时,从第二排气部跟前连续地添加二环戊二烯0.38份。将由挤出机排出的线料用造粒机进行粒料化,得到乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B1)。
- [0182] 所得到的乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B1)的质量组成比例为AN/PMI/ST=11/

46/43,重均分子量(Mw)为147,000。

[0183] <合成例4:乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B2)的制造>

[0184] 变更丙烯腈、N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯的混配量,除此以外与合成例3同样地制造,得到乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B2)。

[0185] 所得到的乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B2)的质量组成比例为AN/PMI/ST=17/29/54,重均分子量(Mw)为134,000。

[0186] <合成例5:乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B3)的制造>

[0187] 变更丙烯腈、N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯的混配量,除此以外与合成例3同样地制造,得到乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B3)。

[0188] 所得到的乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B3)的质量组成比例为AN/PMI/ST=5/46/49,重均分子量(Mw)为176,000。

[0189] <合成例6:乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B4)的制造>

[0190] 变更丙烯腈、N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯的混配量,除此以外与合成例3同样地制造,得到乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B4)。

[0191] 所得到的乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B4)的质量组成比例为AN/PMI/ST=25/46/29,重均分子量(Mw)为124,000。

[0192] <合成例7:比较例用马来酰亚胺系共聚物(B5)的制造>

[0193] 不使用丙烯腈而仅使用N-苯基马来酰亚胺和苯乙烯,使叔十二烷基硫醇的添加量为0.07份,除此以外与合成例3同样地制造,得到马来酰亚胺系共聚物(B5)。

[0194] 所得到的马来酰亚胺系共聚物(B5)的质量组成比例为AN/PMI/ST=0/55/45,重均分子量(Mw)为131,000。

[0195] <市售品:比较例用马来酰亚胺系共聚物(B6)>

[0196] 将电气化学工业株式会社制造的“DENKA IP MS-NIP(商品名)”(苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺-马来酸酐共聚物)用作马来酰亚胺系共聚物(B6)。

[0197] <合成例8:比较例用乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B7)的制造>

[0198] 变更丙烯腈、N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯的混配量,除此以外与合成例3同样地制造,得到乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B7)。

[0199] 所得到的共聚物(B7)的组成比例为AN/PMI/ST=35/46/29,重均分子量(Mw)为103,000。

[0200] <合成例9:参考实施例用乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B8)的制造>

[0201] 对于由丙烯腈10份、N-苯基马来酰亚胺40份、苯乙烯50份构成的单体混合物,使用硬脂酸钾3份进行乳液聚合,添加到温度90°C的0.3%稀硫酸水溶液中进行凝聚后,利用氢氧化钠水溶液进行中和。然后,经过清洗、脱水、干燥工序,得到乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B8)。

[0202] 所得到的乙烯基氰-马来酰亚胺系共聚物(B8)的组成比例为AN/PMI/ST=10/40/50,重均分子量(Mw)为144,000。

[0203] [乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C)]

[0204] <合成例10:乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C1)的制造>

[0205] 在经氮气置换的反应器中,使用由水120份、烷基苯磺酸钠0.002份、聚乙烯醇0.5

份、偶氮异丁腈0.3份、叔十二烷基硫醇0.62份、丙烯腈32份、苯乙烯68份构成的单体混合物,一边逐次添加苯乙烯的一部分,一边从开始温度60°C升温加热5小时后,达到120°C。进而,在120°C反应4小时后,取出聚合物,得到丙烯腈/苯乙烯=32/68的乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C1)。

[0206] 所得到的乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C1)的重均分子量(Mw)为96,000,分子量分布(Mw/Mn)为2.1。

[0207] <合成例11:乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C2)的制造>

[0208] 使叔十二烷基硫醇的添加量为0.5份,使用由丙烯腈27份、苯乙烯73份构成的单体混合物,除此以外与合成例7同样地得到丙烯腈/苯乙烯=27/73的乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C2)。

[0209] 所得到的乙烯基氰-芳香族乙烯基系共聚物(C2)的重均分子量(Mw)为112,000,分子量分布(Mw/Mn)为2.0。

[0210] [烯烃系树脂(D)]

[0211] <烯烃系树脂(d1)>

[0212] 使用Japan Polypropylene Corporation制造的聚丙烯“Novatec FY4”(商品名)。依据JIS K7210的MFR(温度190°C、载荷2.16kg)为5.0g/10分钟。

[0213] <烯烃系树脂(d2)>

[0214] 使用三洋化成公司制造的马来酸酐改性聚丙烯“Umex 1010”(商品名)(160°C下的熔融粘度:6000mPa·s、依据JIS K0070的酸值:52mgKOH/g(目录值))。

[0215] [乙烯/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物(E)]

[0216] 使用Dupont-Mitsui Polychemical公司制造的乙烯/丙烯酸正丁酯/一氧化碳共聚物“Elvaloy HP661”(商品名)(玻璃化转变温度:-42°C、熔点:60°C(目录值))。

[0217] [实施例1~29、比较例1~10和参考例1、2]

[0218] 对于表1~4所示的成分(A)、(B)、(C)和成分(D)、(E),分别以表1~4中的混配比例(份)进行混合,进而混配ADEKA公司制造的ADK STAB“A-60(商品名)”(四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷)0.2份、花王株式会社制造的“KAOWAX EB-G(商品名)”(乙烯-双硬脂酸酰胺)0.5份并进行混合,利用螺杆直径30mm的带有真空排气口的双螺杆挤出机(池贝公司制造“PCM30”),在料筒温度200°C~260°C、93.325kPa真空下进行熔融混炼,一边以线料的形式进行牵引,一边使用造粒机(创研公司制造“SH型造粒机”)进行粒料化,分别得到热塑性树脂组合物(I)。

[0219] 计算出所得到的热塑性树脂组合物(I)的马来酰亚胺系单体单元含量作为各共聚物的制造原料中的马来酰亚胺系单体含量,将其值示于表1~4。

[0220] 使用热塑性树脂组合物(I)进行以下的试验,将结果示于表1~4。

[0221] [评价试验试验片的制成和试验方法]

[0222] <试验片(a)的制作>

[0223] 对于粒料化的各热塑性树脂组合物(I),使用东芝机械制造的注射成型机“IS-100GN”(型号名),注射成型为150mm×70mm×3mm的试验片(a)。注射成型时的树脂温度设为260°C和220°C这两个条件,模具温度设为5°C,注射速度设为25mm/s。

[0224] 将注射成型时的树脂温度为260°C的试验片作为“试验片(a-1)”,将注射成型时的

树脂温度为220°C的试验片作为“试验片(a-2)”。

[0225] <涂装性的评价:爆孔评价>

[0226] 对于试验片(a-1)、(a-2),按照下述步骤进行涂装,目视观察其表面有无产生爆孔涂装不良,基于以下的评价基准判定涂装性。

[0227] (1) 状态调节

[0228] 将试验片(a-1)、(a-2)在调节为5°C的恒温槽内放置12小时以上,进行状态调节。

[0229] (2) 涂装

[0230] 在试验片(a-1)、(a-2)的表面(没有突出针痕的一侧)进行由丙烯酸类树脂系涂料主剂80份、合成树脂涂料用稀释剂85份和固化剂10份构成的涂装用涂料的吹喷涂装(涂膜厚度:20 μm ~30 μm),在23°C放置5分钟。

[0231] (3) 干燥

[0232] 之后,在80°C干燥30分钟,得到涂装试验片。

[0233] <涂装不良(爆孔)的评价>

[0234] ◎:试验片表面未产生爆孔不良(能够适宜地使用)

[0235] ○:试验片表面产生了1~3个小的爆孔不良(能够使用)

[0236] △:试验片表面产生了4~10个小的爆孔不良(勉强能够使用)

[0237] ×:试验片表面产生了11个以上的爆孔不良(无法使用)

[0238] <试验片(b)的制作>

[0239] 使用注射成型机(芝浦机械株式会社制造、商品名“IS55FP-1.5A”),在料筒温度220°C~250°C、模具温度60°C的条件下,将粒料状的热塑性树脂组合物(I)注射成型,得到长80mm、宽10mm、厚4mm的试验片(b)。将试验片(b)用作却贝冲击强度和载荷挠曲温度的测定用。

[0240] <耐冲击性的评价:却贝冲击强度的测定>

[0241] 对于试验片(b),根据ISO 179标准,在23°C的条件下进行却贝冲击试验(带缺口),测定却贝冲击强度。数值越高,耐冲击性越优异。

[0242] <耐热性的评价:载荷挠曲温度(HDT)的测定>

[0243] 对于试验片(b),根据ISO 75标准,在载荷1.80MPa、平绕(4mm厚度)的条件下测定HDT。HDT越高,耐热性越优异。

[0244] <流动性的评价:熔体体积流动速率(MVR)的测定>

[0245] 对于粒料化的热塑性树脂组合物(I),根据ISO 1133标准,在温度220°C、载荷98N(10kg)的条件下测定热塑性树脂组合物(I)的MVR($\text{cm}^3/10$ 分钟)。MVR作为热塑性树脂组合物的流动性的指标,MVR越高,流动性越优异。

[0246] <成型外观的评价>

[0247] 对于试验片(a-2),目视观察外观,按照下述基准进行评价。

[0248] ○:无异常(能够适宜地使用)

[0249] △:稍微产生流痕、气体模糊等(能够使用)

[0250] ×:产生流痕、气体模糊等(无法使用)

[0251] <试验片(c)的制作>

[0252] 使用注射成型机(芝浦机械株式会社制造、商品名“IS55FP-1.5A”),在料筒温度

220℃~250℃、模具温度60℃的条件下,将粒料状的热塑性树脂组合物(I)注射成型,依据JIS K7119“塑料平板的平面弯曲疲劳试验法”的III号型试验片(楔形),得到厚度3.2mm、L=31.8mm、b=20.6mm、L/b=1.54的试验片(c)。将试验片(c)用作疲劳试验用。

[0253] <振动疲劳试验>

[0254] 对于试验片(c),使用以下的试验机,在以下的试验条件下测定直至破损为止的重复次数。该重复的次数越多,耐振动疲劳性越优异。

[0255] 试验机:东洋精机制作所制造B-50型反复振动疲劳试验机

[0256] 试验温度:80℃

[0257] 试验应力:23MPa

[0258] 试验条件:重复速度1800次/min、频率30Hz

[0259]

[表 1]

		实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
成分(A)	A1	30	30		30	30	30	30	30	30	30
	A2			35							
成分(B)	B1	35	35	35	40	35	40	40	40	40	40
	B2										
	B3										
	B4										
比较例用成分(B)	B5										
	B6										
	B7										
	B8										
成分(C)	C1	35		30	30	35		30	30	30	30
	C2		35				35				
成分(D)	d1										
	d2					1		1	1	2	2
成分(E)											
马来酰亚胺系单体单元含量		16.1	16.1	16.1	18.4	16.1	16.1	18.4	18.4	18.4	18.4
涂装性 (爆孔评价)	试验片(a-1)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	试验片(a-2)	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○
HDT		99	98	99	100	99	99	99	99	97	98
MVR		16	17	11	13	16	17	13	13	11	14
却贝冲击强度		11	12	10	11	11	12	9	8	10	7
成型外观		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
振动疲劳		4.4×10^4	4.8×10^4	4.2×10^4	4.1×10^4	4.1×10^4	4.7×10^4	4.0×10^4	3.9×10^4	3.8×10^4	3.8×10^4
评价结果		次									

[0260]

[表 2]

		实施例																				
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
热塑性树脂组合物配比 (质量份)	成分(A)	A1						30														
		A2		30																		
	成分(B)	B1	45	45	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	
		B2																				
		B3																				
		B4																				
		B5																				
		B6																				
比较用成分(B)	B7																					
	B8																					
参考用成分(B)	C1	25	25	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	
	C2																					
成分(D)	d1																					
	d2	2	2	1	2																	
成分(E)																						
马来酰亚胺系单体单元含量		质量份	20.7	20.7	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	
涂装性 (爆孔评价)	试验片(a-1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	试验片(a-2)	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
评价结果	HDT	102	104	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	
	MVR	11	13	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
却贝冲击强度	kJ/m ²	7	6	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
	成型外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
振动疲劳	次	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	4.1 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	4.2 × 10 ⁴	

[0261]

[表 3]

		实施例																		
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34					
热塑性树脂组合物配比 (质量份)	成分(A)	A1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	成分(B)	A2																		
		B1	47					47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
		B2																		
		B3		57				47												
	B4							47												
	B5																			
	B6																			
B7																				
参考用成分(B)	B8																		47	
成分(C)	C1																			
	C2	23	13	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	
成分(D)	d1																			
	d2	1	1	1	1	1	1	1	1	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
成分(E)			1	1	1	1	1	1	1	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
马来酰亚胺系单体单元含量		质量份	21.6	16.5	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	
评价结果	涂装性	试验片(a-1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	(爆孔评价)	试验片(a-2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	HDT	°C	103	97	103	103	103	103	103	90	90	90	90	90	90	90	90	90	101	
	MVR	cm ³ /10分钟	10	11	10	10	10	10	10	10	22	20	20	20	20	20	20	20	20	12
	却贝冲击强度	kJ/m ²	9	10	10	10	10	10	10	8	5	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	成型外观	-	○	○	○	○	○	○	○	○	△~○	△~○	△~○	△~○	△~○	△~○	△~○	△~○	△~○	△*
振动疲劳	次	4.5 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.6 × 10 ⁴	3.6 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	3.2 × 10 ⁴	

* 产生气体模量

[0262]

[表 4]

		比较例										参考例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2			
热塑性树脂组合物	成分(A)	A1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	A2															
成分(B)	B1								20					35	35	35
	B2									30						
	B3															
	B4															
比较例用成分(B)	B5	30	35			40										
	B6			30	35			40								
参考用成分(B)	B7										40					
	B8															
成分(C)	C1			40	35	30	30	30	35	50	40	70	35	35	35	35
	C2	40	35													
成分(D)	d1															
	d2					2	2	2	1	1	1	1	20	20	20	20
成分(E)																
马来酞亚胺系单体单元含量		质量份	16.5	19.3	15.6	18.2	22.0	20.8	22.0	9.2	8.7	0.0	16.1	16.1	16.1	16.1
涂装性	试验片(a-1)	Δ	Δ	Δ~O	Δ	O	O	O	O	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	试验片(a-2)	x	x	x	x	Δ	Δ	Δ	Δ	O	O	O	O	O	O	O
HDT		°C	97	100	96	99	103	102	103	89	88	82	80	80	80	80
MVR		cm ³ /10分钟	18	16	18	17	12	12	7	17	18	18	30	20	20	20
却贝冲击强度		KJ/m ²	13	11	13	9	8	8	5	9	10	10	2	7	7	7
成型外观			O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
振动疲劳		次	3.3 × 10 ⁴	3.0 × 10 ⁴	3.2 × 10 ⁴	3.1 × 10 ⁴	3.0 × 10 ⁴	3.0 × 10 ⁴	3.1 × 10 ⁴	1.9 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁴	2.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³

[0263] [结果概况]

[0264] 由上述评价结果可知,相当于本发明的热塑性树脂组合物实施例1~29具有优异的涂装性、耐热性、流动性、冲击性、外观,进而,在疲劳试验中也发挥出充分优异的性能。

[0265] 与此相对,比较例1~4由于成分(B)中不含丙烯腈,因此涂装性、特别是在产生成型应力应变的220°C下差。另外,高温时的疲劳特性也具有比实施例1~4差的倾向。

[0266] 比较例5、6通过在成分(B)中无丙烯腈的成分中混配成分(D),具有涂装性得到改

善的倾向,但疲劳特性具有比比较例1~4差的倾向。

[0267] 比较例7由于成分(B)的丙烯腈多于本发明的规定范围,因此具有流动性差、进而疲劳特性也差的倾向。

[0268] 比较例8、9、10由于马来酰亚胺系单体单元含量少于本发明的规定范围,因此耐热性大幅劣化,特别是在高温条件下的振动疲劳试验中差。

[0269] 参考例1、2是过量混配了成分(D)、(E)的情况,耐冲击性、耐热性、成型外观差。

[0270] 使用特定的方式对本发明进行了详细说明,但本领域技术人员可知,能够在不脱离本发明的意图和范围的情况下进行各种变更。

[0271] 本申请基于2022年3月10日提交的日本专利申请2022-037315,其整体通过引用被援引于此。