



(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 I883271 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：110136397

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08L25/12 (2006.01)

C08L35/06 (2006.01)

C08L55/02 (2006.01)

(30)優先權：2020/10/07 日本

2020-170081

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

日本

(72)發明人：西野廣平 NISHINO, KOHEI (JP) ; 遠藤正道 ENDO, MASAMICHI (JP)

(74)代理人：李秋成；曾國軒

(56)參考文獻：

CN 101506299A

CN 107614598A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

耐熱性樹脂組成物

(57)摘要

本發明的課題是提供具有耐熱性且流動性和抗衝擊性優異的耐熱性樹脂組成物。根據本發明，提供一種耐熱性樹脂組成物，其含有馬來醯亞胺系共聚物(A)；以及選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種的樹脂(B)，耐熱性樹脂組成物中含有的 MEK 可溶成分的重均分子量為 8.0 萬~12.0 萬，MEK 可溶成分 100 質量%中含有的馬來醯亞胺系單體單元為 7~16 質量%，耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的凝膠成分為 15~24 質量%。



I883271

【發明摘要】

【中文發明名稱】 耐熱性樹脂組成物

【中文】

本發明的課題是提供具有耐熱性且流動性和抗衝擊性優異的耐熱性樹脂組成物。根據本發明，提供一種耐熱性樹脂組成物，其含有馬來醯亞胺系共聚物(A)；以及選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種的樹脂(B)，耐熱性樹脂組成物中含有的 MEK 可溶成分的重均分子量為 8.0 萬~12.0 萬，MEK 可溶成分 100 質量%中含有的馬來醯亞胺系單體單元為 7~16 質量%，耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的凝膠成分為 15~24 質量%。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 耐熱性樹脂組成物

【技術領域】

【0001】 本發明涉及具有耐熱性且流動性和抗衝擊性優異的耐熱性樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 ABS 樹脂是以丙烯腈、丁二烯、苯乙烯為主成分的熱塑性樹脂，憑藉其優異的機械強度、外觀、耐化學性、成型性等被廣泛應用於汽車、家電、OA 設備、住宅建材、日用品等領域。但在汽車外裝材料、內裝材料等要求耐熱性的用途中，耐熱性可能會不足。作為提高耐熱性的技術，可使用馬來醯亞胺系共聚物或 α -甲基苯乙烯系共聚物等。配合有馬來醯亞胺系共聚物或 α -甲基苯乙烯系共聚物等的耐熱 ABS 樹脂可改善耐熱性(例如參照專利文獻 1~3)。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻 1:日本特開 2005-298774 號公報

專利文獻 2:日本特開 2005-298776 號公報

專利文獻 3:WO2008/026554 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明要解決的課題]

第1頁，共 29 頁(發明說明書)

【0005】 本發明的課題在於提供具有耐熱性且流動性和抗衝擊性優異的耐熱性樹脂組成物。

【0006】 [解決課題的技術手段]

【0007】 (1)一種耐熱性樹脂組成物，其含有馬來醯亞胺系共聚物(A)；以及選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種樹脂(B)，耐熱性樹脂組成物中含有的 MEK 可溶成分的重均分子量為 8.0 萬~12.0 萬，MEK 可溶成分 100 質量%中含有的馬來醯亞胺系單體單元為 7~16 質量%、耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的凝膠成分為 15~24 質量%。

(2)如(1)所示的耐熱性樹脂組成物，其中，在 220℃、98N 的條件下測得的熔體流動速率為 15g/10 分鐘以上。

(3)如(1)或(2)所述的耐熱性樹脂組成物，其維卡軟化溫度為 110℃以上。

(4)如(1)至(3)中任一項所述的耐熱性樹脂組成物，其中，樹脂(B)至少含有 ABS 樹脂和 SAN 樹脂，耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有 ABS 樹脂 16~27 質量%、SAN 樹脂 56~69 質量%、馬來醯亞胺系共聚物(A)10~27 質量%。

(5)如(1)至(4)中任一項所述的耐熱性樹脂組成物，其中，樹脂(B)至少含有 SAN 樹脂，SAN 樹脂的重均分子量為 9.0~12.0 萬，馬來醯亞胺系共聚物(A)的重均分子量為 8.0~10.5 萬。

(6)一種射出成型體，其由(1)至(5)中任一項所述的耐熱性樹脂組成物形成。

【0008】 [發明效果]

【0009】 本發明的耐熱性樹脂組成物具有耐熱性且流動性和抗衝擊性優異，因此能夠對大型且複雜或薄壁形狀的成型品進行射出成型。另外，由於具有耐熱性，所以可應用於汽車的外裝材料和內裝材料。

【實施方式】

【0010】 <術語說明>

本說明書中，例如“A~B”這樣的記載是指大於等於 A 且小於等於 B。

【0011】 以下對本發明的實施方式進行詳細說明。以下所示的實施方式可以相互組合。

【0012】 本發明的耐熱性樹脂組成物含有馬來醯亞胺系共聚物(A)；以及選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種樹脂(B)。

【0013】 馬來醯亞胺系共聚物(A)是具有馬來醯亞胺系單體單元、苯乙烯系單體單元的共聚物。在本發明中，還可以具有丙烯酸系單體單元、不飽和二羧酸酐系單體單元。

【0014】 馬來醯亞胺系單體單元例如為 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；以及 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 N-苯基馬來醯亞胺。馬來醯亞胺系單體單元可以單獨使用也可以將 2 種以上並用。馬來醯亞胺系單體單元例如可以使用由馬來醯

亞胺系單體組成的原料。或者可藉由使用氨或伯胺將由不飽和二羧酸單體單元組成的原料醯亞胺化來獲得。

馬來醯亞胺系共聚物(A)優選在馬來醯亞胺系共聚物(A)100 質量%中含有馬來醯亞胺系單體單元 35~70 質量%，更優選含有 45~60 質量%。具體而言例如為 35、36、37、38、39、40、45、46、47、48、49、50、55、60 或 70 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。如果馬來醯亞胺系單體單元的含量在該範圍內，則可提高與下文中選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種樹脂(B)的相容性，樹脂組成物的衝擊強度優異。馬來醯亞胺系單體單元的含量為由 ^{13}C -NMR 測得的值。

【0015】 苯乙烯系單體單元為苯乙烯、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、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基-對甲基苯乙烯等。其中，優選苯乙烯。苯乙烯系單體單元可以單獨使用也可以將 2 種以上並用。

馬來醯亞胺系共聚物(A)100 質量%中優選含有苯乙烯系單體單元 20~60 質量%，更優選含有 35~55 質量%。具體而言例如為 20、30、40、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55 或 60 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。如果苯乙烯系單體單元的含量在該範圍內，則可提高與下文中選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種樹脂(B)的相容性，樹脂組成物的衝擊強度優異。苯乙烯系單體單元的含量是採用 ^{13}C -NMR 測得的值。

【0016】 丙烯腈系單體單元為丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、富馬腈等。其中，優選丙烯腈。丙烯腈系單體單元可以單獨使用也可以將 2 種以上並用。

馬來醯亞胺系共聚物(A)100 質量%中優選含有丙烯腈系單體單元 0~20 質量%，更優選含有 0~15 質量%。具體而言例如為 0、5、6、7、8、9、10、15 或 20 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。如果丙烯腈系單體單元的含量在該範圍內，則樹脂組成物的耐化學性優異。丙烯腈系單體單元的含量是採用 ^{13}C -NMR 測得的值。

【0017】 不飽和二羧酸酐系單體單元為馬來酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐、烏頭酸酐等。其中優選馬來酸酐。不飽和二羧酸酐系單體單元可以單獨使用也可以將 2 種以上並用。

馬來醯亞胺系共聚物(A)100 質量%中優選含有不飽和二羧酸酐系單體單元 0~10 質量%，更優選含有 0~5 質量%。具體而言例如為 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。如果不飽和二羧酸酐系單體單元的含量在該範圍內，則馬來醯亞胺系共聚物的熱穩定性優異。不飽和二羧酸酐系單體單元的含量是採用滴定法測得的值。

【0018】 本發明的一個方式中的馬來醯亞胺系共聚物(A)100 質量%中優選含有馬來醯亞胺系單體單元 35~70 質量%、苯乙烯系單體單元 20~60 質量%、丙烯腈系單體單元 0~20 質量%、不飽和二羧酸酐系單體單元 0~10 質量%。馬來醯亞胺系共聚物(A)100 質量%中更優選含有馬來醯亞胺系單體單元 45~60 質量%、苯乙烯系單體單元 35~55 質量%、丙烯腈系單體單元 0~15 質量%、不飽和二羧酸

第5頁，共 29 頁(發明說明書)

酞系單體單元 0~5 質量%。若構成單元在上述範圍內，則馬來醯亞胺系共聚物(A)的耐熱性賦予性、熱穩定性優異。另外，若馬來醯亞胺系單體單元、苯乙烯系單體單元的含量在上述範圍內，則可提高與下文中選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種樹脂(B)的相容性，耐熱性樹脂組成物的衝擊強度優異。馬來醯亞胺系單體單元、苯乙烯系單體單元的含量是採用 ^{13}C -NMR 測得的值。不飽和二羧酸酞系單體單元的含量是採用滴定法測得的值。

- 【0019】 從有效提高耐熱性樹脂組成物的耐熱性的方面考慮，馬來醯亞胺系共聚物(A)的玻璃化轉變溫度(T_{mg})優選為 175°C ~ 205°C 。玻璃化轉變溫度是採用 DSC，在下述測得條件下測得的測定值。

裝置名:Seiko Instruments 株式會社製的 Robot DSC6200

升溫速度: 10°C /分鐘

- 【0020】 馬來醯亞胺系共聚物(A)的重均分子量(M_w)優選為 6.0 萬~15.0 萬，更優選為 7.0 萬~12.0 萬，進一步優選為 8.0 萬~10.5 萬。具體而言例如為 6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0、14.0 或 15.0 萬，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。若馬來醯亞胺系共聚物(A)的重均分子量(M_w)為上述範圍內，則耐熱性樹脂組成物的衝擊強度和流動性優異。為了控制馬來醯亞胺系共聚物(A)的重均分子量(M_w)，除了調整聚合溫度、聚合時間以及聚合引發劑添加量之外，還有調整溶劑濃度和鏈轉移劑添加量等的方法。馬來醯亞胺系共聚物(A)的重均分子量是採用凝膠滲透色譜(GPC)測得的聚苯乙烯換算值，在以下條件下測定。

裝置名:SYSTEM-21 Shodex(昭和電工株式會社製)

第6頁，共 29 頁(發明說明書)

柱:PL gel MIXED-B 3 根串聯

溫度:40°C

檢測:差示折射率

溶劑:四氫呋喃

濃度:2 質量%

標準曲線:使用標準聚苯乙烯(PS)(PL 公司製)繪製。

【0021】 作為馬來醯亞胺系共聚物(A)的製造方法，可採用公知方法。例如有如下方法:將由苯乙烯系單體、馬來醯亞胺系單體、不飽和二羧酸酐系單體、其他可共聚的單體構成的單體混合物共聚；或者將由苯乙烯系單體、不飽和二羧酸酐系單體、其他可共聚的單體構成的單體混合物共聚後，使不飽和二羧酸酐系單體單元的一部分與氨或伯胺反應進行醯亞胺化而轉變為馬來醯亞胺系單體單元(以下稱為“後醯亞胺化法”)。

【0022】 馬來醯亞胺系共聚物(A)的聚合方式例如有溶液聚合、本體聚合等。從藉由一邊分批添加一邊聚合可得到聚合組成更均勻的馬來醯亞胺系共聚物(A)的觀點考慮，優選溶液聚合。溶液聚合的溶劑從不易產生副產物、不良影響小的觀點考慮優選為非聚合性。例如為丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、苯乙酮等酮類；四氫呋喃、1，4-二噁烷等醚類；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(A)進行脫揮回收時容易去除溶劑的觀點考慮，優選甲乙酮、甲基異丁基酮。對於聚合工藝，連續聚合式、批次式(分批式)、半分批式均可適用。聚合方法沒有特別限定，但從

可藉由簡單的工藝生產率良好地進行製造的觀點考慮，優選自由基聚合。

【0023】 溶液聚合或本體聚合中可使用聚合引發劑、鏈轉移劑。聚合溫度優選為 80~150°C 的範圍。聚合引發劑例如為偶氮二異丁腈、偶氮二環己基甲腈、偶氮二甲基丙腈、偶氮二甲基丁腈等偶氮系化合物；過氧化苯甲醯、過氧化苯甲酸叔丁酯、1，1-二(叔丁基過氧化)環己烷、叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯、過氧化-2-乙基己酸叔丁酯、二叔丁基過氧化物、過氧化二異丙苯、乙基-3，3-二(叔丁基過氧化)丁酸酯等過氧化物類。可以使用其中 1 種也可以將 2 種以上組合使用。從控制聚合反應速度和聚合率的觀點考慮，優選使用 10 小時半衰期為 70~120°C 的偶氮系化合物或有機過氧化物。聚合引發劑的使用量沒有特別限定，相對於全部單體單元 100 質量%優選使用 0.1~1.5 質量%，進一步優選為 0.1~1.0 質量%。如果聚合引發劑的使用量為 0.1 質量%以上，則可得到足夠的聚合速度，因而優選。如果聚合引發劑的使用量為 1.5 質量%以下，則可抑制聚合速度，因此容易控制反應，容易得到目標分子量。鏈轉移劑例如有正辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯二聚體、巰基乙酸乙酯、檸檬烯、萜品油烯等。鏈轉移劑量的使用量只要可得到目標分子量就沒有特別限定，但相對於全部單體單元 100 質量%優選為 0.1~0.8 質量%，更優選為 0.15~0.5 質量%。如果鏈轉移劑的使用量為 0.1 質量%~0.8 質量%，則可容易得到目標分子量。

【0024】 馬來醯亞胺系共聚物(A)的馬來醯亞胺系單體單元的導入有使馬來醯亞胺系單體共聚的方法和後醯亞胺化法。後醯亞胺化法由於

第8頁，共 29 頁(發明說明書)

馬來醯亞胺系共聚物(A)中的殘留馬來醯亞胺系單體量少而優選。後醯亞胺化法是將由苯乙烯系單體、不飽和二羧酸酐系單體、其他可共聚單體構成的單體混合物共聚後，使不飽和二羧酸酐系單體單元的一部分與氨或伯胺反應進行醯亞胺化而轉變為馬來醯亞胺系單體單元的方法。作為伯胺，例如有甲胺、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的烷基胺；苯胺、甲苯胺、萘胺等芳香族胺，其中優選苯胺。這些伯胺可以單獨使用也可以將 2 種以上並用。採用後醯亞胺化時，在伯胺與不飽和二羧酸酐系單體單元的反應中，為了提高脫水閉環反應可使用催化劑。催化劑例如為三甲胺、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。後醯亞胺化的溫度優選為 100~250℃，更優選為 120~200℃。如果後醯亞胺化反應的溫度為 100℃ 以上，則可提高反應速度，從生產率的觀點考慮優選。如果醯亞胺化反應的溫度為 250℃ 以下，則能夠抑制馬來醯亞胺系共聚物(A)的熱劣化導致的物性下降，因而優選。

【0025】馬來醯亞胺系共聚物(A)的溶液聚合結束後的溶液或醯亞胺化結束後的溶液去除溶液聚合所使用的溶劑和未反應單體等揮發成分的方法(脫揮方法)可採用公知方法。例如可使用帶加熱器的真空脫揮槽或者帶排氣孔的脫揮擠出機。經脫揮的熔融狀態的馬來醯亞胺系共聚物(A)被轉移至造粒步驟，從多孔模呈繩狀擠出，採用冷切方式、空中熱切方式、水中熱切方式加工成顆粒狀。

【0026】樹脂(B)只要是選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂，可以使用 1 種也可以使用 2 種以上。

第9頁，共 29 頁(發明說明書)

- 【0027】 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂是使橡膠狀聚合物至少與苯乙烯系單體和丙烯腈系單體接枝共聚而成的接枝共聚物。例如，使用聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物等丁二烯系橡膠作為橡膠狀聚合物時為 ABS 樹脂；使用由丙烯酸丁酯或丙烯酸乙酯等構成的丙烯酸系橡膠時為 ASA 樹脂；使用乙烯- α -烯烴共聚物等乙烯系橡膠時為 AES 樹脂。進行接枝共聚時，可以組合使用這些橡膠狀聚合物中的 2 種以上。
- 【0028】 作為 ABS 樹脂等的接枝共聚物的製造方法，可採用公知方法。例如可舉出採用乳化聚合或連續本體聚合的製造方法。採用乳化聚合的方法容易調整最終耐熱性樹脂組成物中的橡膠狀聚合物的含量，因而優選。
- 【0029】 採用乳化聚合的接枝共聚物的製造方法是使橡膠狀聚合物的乳膠與苯乙烯系單體和丙烯腈系單體乳化接枝聚合的方法(以下稱為“乳化接枝聚合法”)。採用乳化接枝聚合法可得到接枝共聚物的乳膠。
- 【0030】 乳化接枝聚合法中，使用水、乳化劑、聚合引發劑、鏈轉移劑，聚合溫度優選為 30~90℃ 的範圍。乳化劑例如有陰離子表面活性劑、陽離子表面活性劑、兩性表面活性劑等。聚合引發劑例如有異丙苯過氧化氫、過氧化二異丙苯、過氧化乙酸叔丁酯、過氧化苯甲酸叔己酯、過氧化苯甲酸叔丁酯等有機過氧化物；過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽類；偶氮二異丁腈等偶氮系化合物；鐵離子等還原劑；甲醛次硫酸氫鈉等二次還原劑；以及乙二胺四乙酸二鈉等螯合劑等。鏈轉移劑例如有正辛硫醇、正十二烷基硫

醇、叔十二烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯二聚體、巯基乙酸乙酯、檸檬烯、蒔品油烯等。

【0031】接枝共聚物的乳膠可採用公知方法凝固並回收接枝共聚物。例如向接枝共聚物的乳膠中加入凝固劑使其凝固，使用脫水機清洗脫水，經過乾燥步驟得到粉末狀的接枝共聚物。

【0032】從抗衝擊性的觀點考慮，採用乳化接枝聚合法得到的接枝共聚物中橡膠狀聚合物的含量優選為 40~70 質量%，更優選為 45~65 質量%。橡膠狀聚合物的含量例如可藉由在乳化接枝聚合時調整苯乙烯系單體和丙烯腈系單體相對於橡膠狀聚合物的使用比例來調整。

【0033】從抗衝擊性或耐化學性的觀點考慮，除了採用乳化接枝聚合法得到的接枝共聚物的橡膠狀聚合物之外的構成單元優選為苯乙烯系單體單元 65~85 質量%、丙烯腈系單體單元 15~35 質量%。

【0034】接枝共聚物的凝膠成分優選為粒子狀。凝膠成分為苯乙烯系單體與丙烯腈系單體接枝共聚而成的橡膠狀聚合物的粒子，是不溶於甲乙酮(MEK)、甲苯等有機溶劑，可藉由離心而分離的成分。有時可形成為在橡膠狀聚合物的粒子內部呈粒子狀內包有苯乙烯-丙烯腈系共聚物的包藏結構。若將接枝共聚物與苯乙烯-丙烯腈系共聚物熔融共混，則凝膠成分以粒子狀作為分散相存在於苯乙烯-丙烯腈系共聚物的連續相中。

【0035】從抗衝擊性和成型品外觀的觀點考慮，接枝共聚物的凝膠成分的體積平均粒徑優選為 0.10~1.00 μm 的範圍，更優選為 0.15~0.50 μm 。體積平均粒徑是如下計算得到的值:將接枝共聚物與苯乙烯-丙烯腈系共聚物熔融共混得到樹脂組成物的顆粒，從該

第11頁，共 29 頁(發明說明書)

顆粒切出超薄切片，使用透射電子顯微鏡(TEM)進行觀察，根據分散於連續相的粒子的圖像解析進行計算。體積平均粒徑例如可藉由調整乳化接枝聚合時使用的橡膠狀聚合物的乳膠粒徑來調整。橡膠狀聚合物的乳膠粒徑可藉由在乳化聚合時調整乳化劑的添加方法或水的使用量等來調整，但為了得到優選的範圍需要延長聚合時間而生產率降低，因此可採用如下方法:使粒徑 $0.10\mu\text{m}$ 左右的橡膠狀聚合物短時間聚合，再採用化學凝集法或物理凝集法使橡膠粒子肥大化。

【0036】 從抗衝擊性的觀點考慮，接枝共聚物的接枝率優選為 10~100 質量%，更優選為 20~70 質量%。接枝率是由凝膠成分(G)與橡膠狀聚合物的含量(RC)採用接枝率(質量%)= $[(G-RC)/RC]\times 100$ 計算得到的值。接枝率表示每單位質量橡膠狀聚合物中含有的藉由接枝而鍵合的苯乙烯-丙烯腈系共聚物和粒子中內包的苯乙烯-丙烯腈系共聚物的量。接枝率例如可藉由在乳化接枝聚合時調整單體與橡膠狀聚合物的比例、引發劑的種類和量、鏈轉移劑量、乳化劑量、聚合溫度、投料方法(一次性/多次/連續)、單體的添加速度等來調整。

【0037】 從抗衝擊性和成型品外觀的觀點考慮，接枝共聚物的甲苯膨潤度優選為 5~20 倍。甲苯膨潤度表示橡膠狀聚合物的粒子的交聯度，藉由如下方式算出:將接枝共聚物溶解於甲苯，將不溶成分離心或過濾分離，由用甲苯膨潤後的狀態的質量與真空乾燥去除甲苯後的乾燥狀態的質量之比算出。甲苯膨潤度例如收到乳化接枝聚合時使用的橡膠狀聚合物的交聯度的影響，可藉由在橡膠狀聚合物

的乳化聚合時添加引發劑、乳化劑、調整聚合溫度、添加二乙烯基苯等多官能單體來調整。

【0038】 SAN 樹脂是具有苯乙烯系單體單元和丙烯腈系單體單元的共聚物，例如有苯乙烯-丙烯腈系共聚物。

【0039】 作為 SAN 樹脂的其他可共聚單體，可使用甲基丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸酯系單體、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯等丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸等(甲基)丙烯酸系單體、丙烯酸等丙烯酸系單體、N-苯基馬來醯亞胺等 N-取代馬來醯亞胺系單體。

【0040】 SAN 樹脂的構成單元優選為苯乙烯系單體單元 60~90 質量%、乙烯基氰系單體單元 10~40 質量%，更優選為苯乙烯系單體單元 65~80 質量%、乙烯基氰系單體單元 20~35 質量%。如果構成單元為上述範圍內，則所得耐熱性樹脂組成物的衝擊強度與流動性的平衡優異。苯乙烯系單體單元、乙烯基氰系單體單元的含量是採用 ^{13}C -NMR 測得的值。

【0041】 作為 SAN 樹脂的製造方法，可採用公知方法。例如可採用本體聚合、溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合等來製造。作為反應裝置的操作方法，連續式、分批式(批次式)、半批次式均可適用。從質量和生產率的方面考慮，優選本體聚合或溶液聚合，優選連續式。作為本體聚合或溶液聚合的溶劑，例如有苯、甲苯、乙苯和二甲苯等烷基苯類；丙酮、甲乙酮等酮類；己烷、環己烷等脂肪族烴等。

【0042】 SAN 樹脂的本體聚合或溶液聚合中可使用聚合引發劑、鏈轉移劑，聚合溫度優選為 120~170℃ 的範圍。聚合引發劑例如有 1，1-二(叔丁基過氧化)環己烷、2，2-二(叔丁基過氧化)丁烷、2，2-

二(4,4-二叔丁基過氧化環己基)丙烷、1,1-二(叔戊基過氧化)環己烷等過氧縮醛類、異丙苯過氧化氫、叔丁基過氧化氫等氫過氧化物類、過氧化乙酸叔丁酯、過氧化苯甲酸叔戊酯等烷基過氧化物類、叔丁基過氧化異丙苯、二叔丁基過氧化物、過氧化二異丙苯、二叔己基過氧化物等二烷基過氧化物類、過氧化乙酸叔丁酯、過氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯等過氧化物酯類、叔丁基過氧異丙基碳酸酯、聚醚四(叔丁基過氧碳酸酯)等過氧碳酸酯類、N,N'-偶氮雙(環己烷-1-腈)、N,N'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、N,N'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、N,N'-偶氮雙[2-(羥甲基)丙腈]等，可使用其中 1 種或者將 2 種以上組合使用。鏈轉移劑例如有正辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯二聚體、巯基乙酸乙酯、檸檬烯、萜品油烯等。

【0043】 從 SAN 樹脂聚合結束後的溶液中去除未反應單體或用於溶液聚合的溶劑等揮發成分的脫揮方法可採用公知方法。例如可使用帶預熱器的真空脫揮槽或帶排氣口的脫揮擠出機。經脫揮的熔融狀態的 SAN 樹脂可被移送至造粒步驟，由多孔模呈繩狀擠出，採用冷切方式、空中熱切方式、水中熱切方式加工成顆粒狀。

【0044】 從耐熱性樹脂組成物的抗衝擊性和成型性的觀點考慮，SAN 樹脂的重均分子量優選為 8.0 萬~15.0 萬，更優選為 9.0 萬~12.0 萬。具體而言例如為 8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0、14.0 或 15.0 萬，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。SAN 樹脂的重均分子量是使用凝膠滲透色譜(GPC)在 THF 溶劑中測定得到的聚苯乙烯換算值，是採用與馬來醯亞胺系共聚物(A)相同的方法測定得

到的值。重均分子量可藉由調整聚合時鏈轉移劑的種類和量、溶劑濃度、聚合溫度、聚合引發劑的種類和量來調整。

【0045】 作為樹脂(B)，例如可舉出使用採用乳化聚合法得到的粉末狀 ABS 樹脂以及採用連續式本體聚合法得到的顆粒狀 SAN 樹脂這兩種樹脂的方法。另外可舉出將採用乳化聚合法得到的粉末狀 ABS 樹脂和採用連續本體聚合得到的顆粒狀 SAN 樹脂用擠出機等熔融混合後，製成顆粒狀的 ABS 樹脂的方法。

【0046】 由馬來醯亞胺系共聚物(A)和選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種的樹脂(B)製造耐熱性樹脂組成物的方法可採用公知方法，優選使用擠出機進行熔融混煉的方法。擠出機可使用公知的裝置，例如可舉出雙螺杆擠出機、單螺杆擠出機、多螺杆擠出機、帶雙軸轉子的連續混煉機等。優選使用雙軸擠出機，更優選被廣泛使用的嚙合式同向雙螺杆擠出機。

【0047】 耐熱性樹脂組成物的甲乙酮(MEK)可溶成分的重均分子量為 8.0 萬~12.0 萬，優選為 8.5 萬~10.5 萬。具體而言例如為 8.0 萬、8.5 萬、9.0 萬、9.5 萬、10.0 萬、10.5 萬、11.0 萬、11.5 萬或 12.0 萬，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。重均分子量小於 8.0 萬時抗衝擊性降低，大於 12.0 萬時流動性降低，有時成型性變差。MEK 可溶成分的重均分子量可藉由調整馬來醯亞胺系共聚物(A)與樹脂(B)的重均分子量和配合比來調整。MEK 可溶成分可藉由如下方式得到:將耐熱性樹脂組成物溶解於甲基亞乙基酮，使用離心機以 20000rpm 離心使不溶成分沉降，再藉由傾析回收上清液，向上清液中加入甲醇再沉降。MEK 可溶成分的重均分子量是採

用與馬來醯亞胺系共聚物(A)相同的方法測定得到的聚苯乙烯換算的值。

【0048】耐熱性樹脂組成物的 MEK 可溶成分 100 質量%中含有的馬來醯亞胺系單體單元為 7~16 質量%，優選為 7~12 質量%。具體而言例如為 7、8、9、10、11、12、13、14、15 或 16 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。耐熱性樹脂組成物的 MEK 可溶成分 100 質量%中含有的馬來醯亞胺系單體單元小於 7 質量%時耐熱性不足，大於 16 質量%時流動性低下，有時成型性變差。MEK 可溶成分中含有的馬來醯亞胺系單體單元可藉由調整馬來醯亞胺系共聚物(A)的馬來醯亞胺系單體單元與樹脂(B)的配合比來調整。MEK 可溶成分中含有的馬來醯亞胺系單體單元是採用與馬來醯亞胺系共聚物(A)相同的方法測定得到的值。

【0049】耐熱性樹脂組成物的 MEK 可溶成分 100 質量%中含有的丙烯腈系單體單元優選為 15~30 質量%，進一步優選為 18~22 質量%。具體而言例如為 15、20、21、22、23、24、25 或 30 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。藉由使耐熱性樹脂組成物的 MEK 可溶成分 100 質量%中含有的丙烯腈系單體單元為 15 質量%以上，抗衝擊性和耐化學性優異，若為 30 質量%以下，則流動性優異。MEK 可溶成分中含有的丙烯腈系單體單元可藉由調整馬來醯亞胺系共聚物(A)的馬來醯亞胺系單體單元與樹脂(B)的配合比來調整。MEK 可溶成分中含有的丙烯腈系單體單元是採用與馬來醯亞胺系共聚物(A)相同的方法測定得到的值。

【0050】耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的凝膠成分為 15~24 質量%，優選為 16~21 質量%。具體而言例如為 15、16、17、18、19、

20、21、22、23 或 24 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。凝膠成分小於 16 質量%時抗衝擊性不足，大於 24 質量%時流動性降低，有時成型性變差。凝膠成分可藉由調整樹脂(B)中的凝膠成分與馬來醯亞胺系共聚物(A)的配合比來調整。凝膠成分是藉由如下方式得到的值:將質量 W 的耐熱性樹脂組成物溶解於甲基亞乙基酮，使用離心機以 20000rpm 離心使不溶成分沈降，藉由傾析去除上清液，得到不溶成分，真空乾燥後得到乾燥的不溶成分，由該不溶成分的質量 S，藉由公式凝膠成分(質量%)=(S/W)×100 計算得出。

【0051】耐熱性樹脂組成物的維卡軟化溫度優選為 110℃ 以上。具體而言例如為 110、111、112、113、114、115 或 120℃，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。維卡軟化溫度低於 110℃ 時，高溫環境下成型品可能發生變形。維卡軟化溫度可藉由調整耐熱性樹脂組成物的 MEK 可溶成分的馬來醯亞胺系單體單元來調整。維卡軟化溫度是基於 JIS K7206，採用 50 法(負載 50N、升溫速度 50℃/小時)，使用 10mm×10mm、厚度 4mm 的實驗片測定得到的值。

【0052】耐熱性樹脂組成物在 220℃、98N 的條件下測得的熔體流動速率優選為 15g/10 分鐘以上，更優選為 18g/10 分鐘以上，進一步優選為 20g/10 分鐘以上。具體而言例如為 15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25 或 30g/10 分鐘以上，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。若熔體流動速率為上述範圍，則耐熱性樹脂組成物的流動性良好，成型性優異。熔體流動速率可藉由調整耐熱性樹脂組成物的 MEK 可溶成分的重均分子量、MEK 可溶

成分的馬來醯亞胺系單體單元、凝膠成分等來調整。熔體流動速率是基於 JIS K7210 測定得到的值。

【0053】耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的馬來醯亞胺系共聚物(A)的含量優選為 10~27 質量%，更優選為 13~24 質量%，進一步優選為 15~21 質量%。具體而言例如為 10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26 或 27 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。若馬來醯亞胺系共聚物(A)的含量過少，則有時樹脂組成物的耐熱性得不到充分提高。若過多，則流動性降低，有時成型性變差。

【0054】本發明所涉及的耐熱性樹脂組成物在一個實施方式中優選至少含有 ABS 樹脂和 SAN 樹脂。

【0055】耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的 ABS 樹脂的含量優選為 16~27 質量%，更優選為 19~27 質量%，進一步優選為 20~25 質量%。具體而言例如為 16、19、20、21、22、23、24、25、26 或 27 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。藉由使 ABS 樹脂的含量為 16 質量%以上，抗衝擊性優異，若為 27 質量%以下，則流動性優異。

【0056】耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的 SAN 樹脂的含量優選為 56~69 質量%，更優選為 57~65 質量%，進一步優選為 57~63 質量%。具體而言例如為 56、57、58、59、60、61、62、63、64、65 或 69 質量%，也可以是任意 2 個所例示數值的範圍內。藉由使 SAN 樹脂的含量為 56 質量%以上，則流動性優異，若為 69 質量%以下，則耐熱性優異。

【0057】耐熱性樹脂組成物中在不損害本發明效果的範圍內可以含有其他樹脂成分、受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、自由基捕捉劑、抗衝擊改質劑、流動性改質劑、硬度改質劑、抗氧化劑、無機填充劑、消光劑、阻燃劑、阻燃助劑、防滴劑、滑動性賦予劑、放熱劑、電磁波吸收劑、增塑劑、潤滑劑、脫模劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、抗菌劑、抗黴劑、抗靜電劑、炭黑、氧化鈦、顏料、染料等。

【0058】耐熱性樹脂組成物可採用公知的成型方法形成成型體，但由於流動性優異，優選用於射出成型用途。另外，由於耐熱性優異，所以優選用作汽車外裝材料或內裝材料。

[實施例]

【0059】以下使用實施例對詳細內容進行說明，但本發明並不限定於以下實施例。

【0060】〈馬來醯亞胺系共聚物(A-1)的製造例〉

採用以下方法製造馬來醯亞胺系共聚物(A-1)。

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 0.35 質量份、甲乙酮 25 質量份，用氮氣對體系內進行置換後，將溫度升溫至 92℃，將馬來酸酐 28 質量份和過氧化-2-乙基己酸叔丁酯 0.18 質量份溶解於甲乙酮 100 質量份，將所得溶液歷時 7 小時連續添加。添加後進一步添加過氧化-2-乙基己酸叔丁酯 0.03 質量份，升溫至 120℃，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℃反應 7 小時。反應結束後的醯亞胺化反應液投入排氣式螺杆擠出機中，除去揮發成分，

得到顆粒狀的馬來醯亞胺系共聚物(A-1)。(A-1)含有苯乙烯單元 51 質量%、N-苯基馬來醯亞胺單元 48 質量%、馬來酸酐單元 1 質量%，重均分子量 Mw 為 10.1 萬，玻璃化轉變溫度 Tmg 為 190 °C。

【0061】 <馬來醯亞胺系共聚物(A-2)的製造例>

採用以下方法製造馬來醯亞胺系共聚物(A-2)。

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、甲乙酮 25 質量份，對體系內進行氮氣置換後將溫度升溫至 92 °C，將馬來酸酐 28 質量份和過氧化-2-乙基己酸叔丁酯 0.18 質量份溶解於甲乙酮 100 質量份得到溶液，將該溶液歷時 7 小時連續添加。添加後再添加過氧化-2-乙基己酸叔丁酯 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排氣式螺杆擠出機中，去除揮發成分，得到顆粒狀的馬來醯亞胺系共聚物(A-2)。(A-2)含有苯乙烯單元 51 質量%、N-苯基馬來醯亞胺單元 48 質量%、馬來酸酐單元 1 質量%，重均分子量 Mw 為 12.4 萬，玻璃化轉變溫度 Tmg 為 191 °C。

【0062】 <馬來醯亞胺系共聚物(A-3)的製造例>

採用以下方法製造馬來醯亞胺系共聚物(A-3)。

向具備攪拌機的容積約 120 升的高壓釜中投入苯乙烯 42 質量份、丙烯腈 10 質量份、馬來酸酐 4 質量份、2、4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 0.6 質量份、甲乙酮 27 質量份，將氣相部分用氮氣置換

後，邊攪拌邊歷時 40 分鐘升溫至 92℃。升溫後保持 92℃，歷時 4.5 小時連續添加將馬來酸酐 21 質量份和過氧化-2-乙基己酸叔丁酯 0.15 質量份溶解於甲乙酮 85 質量份而得到的溶液和苯乙烯 20 質量份。馬來酸酐添加結束後，歷時 30 分鐘連續添加將過氧化-2-乙基己酸叔丁酯 0.02 質量份溶解於甲乙酮 9 質量份而成的溶液和苯乙烯 3 質量份。添加後升溫至 120℃，反應 30 分鐘結束聚合。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℃反應 7 小時。將反應結束後的鹽亞胺化反應液投入排氣式螺桿式擠出機中，去除揮發成分，得到顆粒狀的馬來鹽亞胺系共聚物(A-3)。(A-3)含有苯乙烯單元 52 質量%、丙烯腈單元 8 質量%、N-苯基馬來鹽亞胺單元 39 質量%、馬來酸酐單元 1 質量%，重均分子量 Mw 為 8 萬，玻璃化轉變溫度 Tmg 為 176℃。

【0063】 <接枝 ABS 樹脂(B-1)的製造例>

採用以下方法製造接枝 ABS 樹脂(B-1)。

向具備攪拌機的反應罐中投入聚丁二烯乳膠 97 質量份(固體成分濃度 50 質量%、平均粒徑 0.3μm)、苯乙烯含量 24 質量%的苯乙烯-丁二烯乳膠 12 質量份(固體成分濃度 70 質量%、平均粒徑 0.5μm)、硬脂酸鈉 1 質量份、甲醛次硫酸氫鈉 0.2 質量份、乙二胺四乙酸四鈉 0.01 質量份、硫酸亞鐵 0.005 質量份、和純水 200 質量份，將溫度加熱至 50℃。歷時 5 小時向其中連續分批添加苯乙烯 75 質量%和丙烯腈 25 質量%的單體混合物 43 質量份、叔十二烷基硫醇 0.2 質量份、過氧化乙酸叔丁酯 0.06 質量份。添加結束後加入過氧化二異丙苯 0.04 質量份，在 70℃進一步歷時 2 小時結束聚合，得到接枝 ABS 樹脂的乳膠。向所得乳膠中添加

第21頁，共 29 頁(發明說明書)

Irganox 1076(Ciba Specialty Chemicals 公司製)0.3 質量份後，使用硫酸鎂和硫酸進行凝固，使凝固時漿料的 pH 為 6.8，清洗脫水後進行乾燥，得到粉末狀的接枝 ABS 樹脂(B-1)。根據原料的配合比，橡膠狀聚合物含量為 57 質量%。採用 NMR 測得除橡膠狀聚合物以外的構成單元為苯乙烯單元 75 質量%、丙烯腈單元 25 質量%。得到樹脂組成物之後使用透射電子顯微鏡觀察到 ABS 樹脂呈粒子狀分散，體積平均粒徑為 0.4 μm 。

【0064】 <SAN 樹脂(B-2)>

採用以下方法製造 SAN 樹脂(B-2)。

採用連續式本體聚合製造。反應器使用完全混合槽型攪拌槽 1 台，以 30L 的容量進行聚合。製備苯乙烯 61 質量%、丙烯腈 21 質量%、乙苯 18 質量%的原料溶液，以 9.5L/h 的流量連續供給至反應器。另外，向原料溶液的供給線中連續添加作為聚合引發劑的叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯和作為鏈轉移劑的正十二烷基硫醇，使兩者相對於原料溶液的濃度分別成為 160ppm 和 1500ppm。將反應器的反應溫度調整為 145℃。從反應器中連續取出聚合物溶液，供給至帶預熱器的真空脫揮槽，將未反應的苯乙烯和丙烯腈、乙苯分離。調整預熱器的溫度以使脫揮槽內的聚合物溫度成為 225℃，脫揮槽內的壓力為 0.4kPa。利用齒輪從真空脫揮槽中抽出聚合物，呈繩狀擠出，用冷卻水冷卻後，切割得到顆粒狀 SAN 樹脂(B-2)。(B-2)的構成單元為苯乙烯單元 75.0 質量%、丙烯腈單元 25.0 質量%。另外，重均分子量為 10.5 萬。

【0065】 <SAN 樹脂(B-3)>

採用以下方法製造 SAN 樹脂(B-3)。

第22頁，共 29 頁(發明說明書)

採用連續式本體聚合進行製造。反應器使用完全混合槽型攪拌槽 1 台，以 30L 的容量進行聚合。製備苯乙烯 50 質量%、丙烯腈 28 質量%、乙苯 22 質量%的原料溶液，以 9.5L/h 的流量連續供給至反應器中。另外，向原料溶液的供給線連續添加作為聚合引發劑的叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯和作為鏈轉移劑的正十二烷基硫醇，使兩者相對於原料溶液的濃度分別成為 200ppm 和 1300ppm。調整反應器的反應溫度為 145℃。從反應器中連續取出聚合物溶液並供給至帶預熱器的真空脫揮槽，將未反應的苯乙烯和丙烯腈、乙苯分離。調整預熱器的溫度使脫揮槽內的聚合物溫度成為 225℃，脫揮槽內的壓力為 0.4kPa。利用齒輪從真空脫揮槽中抽出聚合物，呈繩狀擠出並用冷卻水冷卻後，切割得到顆粒狀 SAN 樹脂(B-3)。(B-3)的構成單元為苯乙烯單元 67.8 質量%、丙烯腈單元 32.3 質量%。另外，重均分子量為 9.2 萬。

【0066】 <SAN 樹脂(B-4)>

採用以下方法製造 SAN 樹脂(B-4)。

採用連續式本體聚合進行製造。反應器使用完全混合槽型攪拌槽 1 台，以 30L 的容量進行聚合。製備苯乙烯 60 質量%、丙烯腈 22 質量%、乙苯 18 質量%的原料溶液，以 9.5L/h 的流量連續供給至反應器中。另外，向原料溶液的供給線連續添加作為聚合引發劑的叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯和作為鏈轉移劑的正十二烷基硫醇，使兩者相對於原料溶液的濃度分別成為 160ppm、400ppm。調整反應器的反應溫度為 145℃。從反應器中連續取出聚合物溶液，供給至帶預熱器的真空脫揮槽，將未反應的苯乙烯和丙烯腈、乙苯分離。調整預熱器的問題以使脫揮槽內的聚合物溫度成

為 235℃，脫揮槽內的壓力為 0.4kPa。利用齒輪從真空脫揮槽中抽出聚合物，呈繩狀擠出並用冷卻水冷卻後，切割得到顆粒狀 SAN 樹脂(B-4)。(B-4)的構成單元為苯乙烯單元 73.5 質量%、丙烯腈單元 26.5 質量%。另外，重均分子量為 14.6 萬。

【0067】 <SAN 樹脂(B-5)>

採用以下方法製造 SAN 樹脂(B-5)。

採用連續式本體聚合進行製造。反應器使用完全混合槽型攪拌槽 1 台，以 30L 的容量進行聚合。製備苯乙烯 61 質量%、丙烯腈 21 質量%、乙苯 18 質量%的原料溶液，以 9.5L/h 的流量連續供給至反應器中。另外，向原料溶液的供給線連續添加作為聚合引發劑的叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯和作為鏈轉移劑的正十二烷基硫醇，使兩者相對於原料溶液的濃度成為 160ppm 和 2300ppm。調整反應器的反應溫度為 145℃。從反應器中連續取出聚合物溶液，供給至帶預熱器的真空脫揮槽中，將未反應的苯乙烯和丙烯腈、乙苯分離。調整預熱器溫度以使脫揮槽內的聚合物溫度成為 225℃，脫揮槽內的壓力為 0.4kPa。利用齒輪從真空脫揮槽中抽出聚合物，呈繩狀擠出並用冷卻水冷卻後，切割得到顆粒狀 SAN 樹脂(B-5)。(B-5)的構成單元為苯乙烯單元 75.0 質量%、丙烯腈單元 25.0 質量%。另外，重均分子量為 8.1 萬。

【0068】 <實施例·比較例>

使用雙軸擠出機 TEM-35B(東芝機械株式會社製)按表 1、表 2 所示的配合比例將馬來醯亞胺系共聚物、ABS 樹脂、SAN 樹脂熔融混煉，得到顆粒化的耐熱性樹脂組合物。擠出機的螺桿轉速為 250rpm、進料量為 30kg/hr、料筒溫度為 280℃。對所得耐熱性樹

脂組成物採用以下方法進行熔體流動速率、彎曲彈性率、夏比衝擊強度、維卡軟化點等評價。將結果示於表 1、表 2。

【0069】 (熔體流動速率)

熔體流動速率基於 JIS K7210 在 220℃ 以 98N 負載進行測定。

【0070】 (彎曲彈性率)

彎曲彈性率基於 JIS K7171 以彎曲速度 2mm/min 進行測定。

【0071】 (夏比衝擊強度)

夏比衝擊強度基於 JIS K7111-1，使用帶缺口實驗片，打擊方向採用沿邊進行測定。應予說明，測定設備使用東洋精機製作所社製的數顯衝擊試驗機。

【0072】 (維卡軟化溫度)

維卡軟化點基於 JIS K7206，採用 50 法(負載 50N、升溫速度 50℃/小時)使用 10mm×10mm、厚 4mm 的實驗片進行測定。應予說明，測定設備使用東洋精機製作所社製的 HDT&VSPT 試驗裝置。

【0073】 (MEK 可溶成分的重均分子量)

將耐熱性樹脂組成物溶解於甲基亞乙基酮，使用離心機以 20000rpm 離心使不溶成分沉降，藉由傾析回收上清液，向上清液中加入甲醇再次沉降，回收 MEK 可溶成分。MEK 可溶成分的重均分子量是採用凝膠滲透色譜(GPC)測定的聚苯乙烯換算的值，按以下條件測定。

裝置名:SYSTEM-21 Shodex(昭和電工株式會社製)

柱:PL gel MIXED-B 3 根串聯

溫度:40℃

檢測:差示折射率

溶劑:四氫呋喃

濃度:2 質量%

標準曲線:使用標準聚苯乙烯(PS)(PL 公司製)繪製。

【0074】 (MEK 可溶成分的馬來醯亞胺系單體單元、乙烯基氰系單體單元)

MEK 可溶成分的馬來醯亞胺系單體單元、乙烯基氰系單體單元

採用 C-13NMR 法在下述測定條件下測定。

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

累計次數:8000 次

【0075】 (凝膠成分)

凝膠成分藉由如下方式算出。將質量 W 的耐熱性樹脂組成物溶解於甲基亞乙基酮，使用離心機以 20000rpm 離心使不溶成分沉降，藉由傾析去除上清液得到不溶成分，由真空乾燥後的乾燥不溶成分的質量 S 藉由公式:凝膠成分(質量%)=(S/W)×100 進行計算。

【0076】 [表 1]

表 1		實施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
化 學	馬來醯亞胺共聚物 (A-1)	18	18	16	21	18				12		18	16
	馬來醯亞胺共聚物 (A-2)						18						
	馬來醯亞胺共聚物 (A-3)							20	15		25		
	接枝ABS樹脂 (B-1)	20	22	22	22	25	22	22	22	22	20	18	28
	SAN樹脂 (B-2)	62	60	62	57	57	60	58		66	55	64	58
	SAN樹脂 (B-3)								63				
	SAN樹脂 (B-4)												
	SAN樹脂 (B-5)												
物 理 性 質	MEK可溶成分的重均分子量 M_{wv}	10.2	9.9	10.1	10.3	10.1	10.6	9.5	8.6	8.7	9.3	10.2	10.1
	MEK可溶成分的馬來醯亞胺系單體單元	11	11	10	13	11	11	10	8	7	13	10	9
	MEK可溶成分的乙烯基系單體單元	20	20	20	19	20	20	21	28	27	20	20	21
	凝膠成分	17	19	19	19	22	19	19	19	19	17	16	24
	維卡軟化溫度	111	111	110	113	111	111	111	111	109	115	111	109
機 械 性 質	溶體流動速率(220℃, 98N)	23.2	20.4	22.4	16.2	16.5	18.6	21.9	18.2	16.9	15.5	25.3	15.2
	彎曲彈性率	2,620	2,550	2,540	2,530	2,420	2,590	2,530	2,550	2,520	2,650	2,690	2,330
	夏比衝擊強度	7.1	9.0	9.7	6.9	10.9	8.9	8.9	7.8	5.9	5.4	5.2	13.7

【0077】 [表 2]

表2		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
合 成	馬來醯亞胺共聚物 (A-1)	14	21	28	10	18	18	15
	馬來醯亞胺共聚物 (A-2)							
	馬來醯亞胺共聚物 (A-3)							
	接枝ABS樹脂 (B-1)	22	22	22	22	30	16	24
	SAN樹脂 (B-2)			50	68	52	66	
	SAN樹脂 (B-3)							
	SAN樹脂 (B-4)	64						61
	SAN樹脂 (B-5)		57					
	MEK可溶成分的重均分子量Mw	13.2	7.9	9.8	10.2	10.1	10.3	13.1
	MEK可溶成分的馬來醯亞胺系單體單元	9	13	17	6	12	10	9
物理性質	MEK可溶成分的乙烯基系單體單元	22	19	17	22	19	20	22
	凝膠成分	19	19	19	19	26	14	21
	維卡軟化溫度	111	111	116	106	110	111	111
	溶體流動速率 (220℃, 98N)	10.2	29.7	10.5	26.0	12.8	28.5	7.8
	彎曲彈性率	2,530	2,490	2,530	2,520	2,260	2,760	2,470
機械性能	夏比衝擊強度	15.6	3.4	4.7	11.4	15.5	3.1	16.1

【0078】 由表 1、表 2 的結果可知，藉由使 MEK 可溶成分的重均分子量、MEK 可溶成分的馬來醯亞胺系單體單元、凝膠成分為適當的範

圍，可得到具有耐熱性且流動性和抗衝擊性優異的耐熱性樹脂組成物。

[產業上的可利用性]

【0079】根據本發明可得到具有耐熱性且流動性和抗衝擊性優異的耐熱性樹脂組成物，可藉由射出成型得到大型且複雜或薄壁形狀的成型品。

【發明申請專利範圍】

- 【請求項1】 一種耐熱性樹脂組成物，其含有馬來醯亞胺系共聚物(A)；以及選自 ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂中的至少一種樹脂(B)，該耐熱性樹脂組成物中含有的 MEK 可溶成分的重均分子量為 8.0 萬~12.0 萬，該 MEK 可溶成分 100 質量%中含有的馬來醯亞胺系單體單元為 7~16 質量%，該耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有的凝膠成分為 15~24 質量%，其中該樹脂(B)至少含有 ABS 樹脂和 SAN 樹脂，該耐熱性樹脂組成物 100 質量%中含有該 ABS 樹脂 16~27 質量%、該 SAN 樹脂 56~69 質量%、該馬來醯亞胺系共聚物(A)10~27 質量%。
- 【請求項2】 如請求項 1 所述的耐熱性樹脂組成物，其中，
在 220℃、98N 的條件下測得的熔體流動速率為 15g/10 分鐘以上。
- 【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的耐熱性樹脂組成物，其維卡軟化溫度為 110℃ 以上。
- 【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的耐熱性樹脂組成物，其中，
該樹脂(B)至少含有 SAN 樹脂，該 SAN 樹脂的重均分子量為 9.0~12.0 萬，該馬來醯亞胺系共聚物(A)的重均分子量為 8.0~10.5 萬。
- 【請求項5】 一種射出成型體，其由請求項 1 至 4 中任一項所述的耐熱性樹脂組成物形成。