

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/104508 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 51/04 (2006.01) C08L 35/06 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086398
 - (22) 国際出願日: 2016年12月7日(07.12.2016)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2015-244051 2015年12月15日(15.12.2015) JP
 - (71) 出願人: 日本エイアンドエル株式会社(NIPPON A&L INC.) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
 - (72) 発明者: 池田 鷹(IKEDA Taka); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜1丁目13番3号 日本エイアンドエル株式会社内 Aichi (JP). 藤原 隆祥(FUJIWARA Takayoshi); 〒5928501 大阪府高石市高砂1丁目6番 日本エイアンドエル株式会社内 Osaka (JP).
 - (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention provides a thermoplastic resin composition that contains the following: 10-60 mass% of (A) a graft copolymer obtained by graft polymerizing an aromatic vinyl monomer and another monomer, other than a maleimide-based monomer, able to be copolymerized with the aromatic vinyl monomer in the presence of a rubbery polymer; 1-20 mass% of (B) a copolymer obtained by polymerizing a maleimide-based monomer and another monomer able to be copolymerized with the maleimide-based monomer; 10-88 mass% of (C) a copolymer which has a reduced viscosity of less than 1.0 dl/g and which is obtained by polymerizing an aromatic vinyl monomer and another monomer, other than a maleimide-based monomer, able to be copolymerized with the aromatic vinyl monomer; and 1-10 mass% of (D) a copolymer which has a reduced viscosity of 1.0-3.0 dl/g and which is obtained by polymerizing an aromatic vinyl monomer and another monomer, other than a maleimide-based monomer, able to be copolymerized with the aromatic vinyl monomer. (The content values of components (A) to (D) are each relative to the overall quantity of these components.)

(57) 要約: 本発明は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体 (A) 10~60質量%と、マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体 (B) 1~20質量%と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が1.0 dl/g未満の共重合体 (C) 10~88質量%と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が1.0~3.0 dl/gの共重合体 (D) 1~10質量%と、を含有する熱可塑性樹脂組成物 ((A)~(D)の含有量はそれらの総量基準)を提供する。

WO 2017/104508 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ABS樹脂に代表されるゴム強化スチレン系樹脂は、優れた加工性、機械的特性を有することから自動車分野、家電分野、OA機器分野など広範な分野において、各種構成部材の成形材料として使用されている。

[0003] 近年、自動車分野においては、燃費向上を目的に部品の軽量化が重要な取り組み課題の一つとなっており、樹脂部品の軽量化の手段として薄肉化が行われている。薄肉化を達成する方法として、樹脂の流動性を高くする方法が挙げられる。しかし、樹脂部品としては、薄肉化の他にも耐熱性や表面外観など重要な要求物性がある。そのため、流動性、耐熱性、成形品外観のバランスに優れた樹脂が望まれている。

[0004] 特許文献1には、耐熱性、耐候性、成形加工性に優れ、かつ成形品の表面外観にも優れる熱可塑性樹脂組成物として、(A)ゲル含有量が規定されたゴム成分を用いるグラフト共重合体と、(B)分子量が200以上1000以下のオリゴマー成分を特定量含有するマレイミド系共重合体と、(C)不飽和シアン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とから構成される共重合体と、からなる熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

[0005] 特許文献2には、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物として、(A)トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量、ゲル含有率及びトルエンに対する膨潤度が規定されたゴム状重合体を用いるグラフト共重合体と、(B)残存マレイミド系単量体の含有量、マレイミド系単量体以外の総揮発分、分子量が200以上1000以下のオリゴマー成分の含有量及び固有粘度が規定されたマレイミド系共重合体と、からなる熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

[0006] しかしながら、特許文献1及び2に記載の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性は改良されるものの、流動性や成形品外観については必ずしも満足できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平8-73701号公報

特許文献2：特開平10-77384号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討した結果、グラフト共重合体、マレイミド系共重合体及びスチレン系共重合体を特定量含有し、さらにスチレン系共重合体の還元粘度を特定範囲に規定することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体（A）と、マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体（B）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が 1.0 dl/g 未満の共重合体（C）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ の共重合体（D）と、を含有し、上記グラフト共重合体（A）、上記共重合体（B）、上記共重合体（C）及び上記共重合体（D）の総量を基準として、上記グラフト共重合体（A）

の含有量が10～60質量%であり、上記共重合体（B）の含有量が1～20質量%であり、上記共重合体（C）の含有量が10～88質量%であり、上記共重合体（D）の含有量が1～10質量%である、熱可塑性樹脂組成物を提供する。

[0011] 上記熱可塑性樹脂組成物は、測定温度220℃、測定荷重10kgfの条件で測定されるメルトボリュームレートが15cm³/10分以上であることが好ましい。

[0012] さらに、上記熱可塑性樹脂組成物において、共重合体（D）の還元粘度が1.0～1.4dl/gであることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明につき詳細に説明する。

[0015] 本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体（A）と、マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体（B）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が1.0dl/g未満の共重合体（C）と、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が1.0～3.0dl/gの共重合体（D）と、を含有し、上記グラフト共重合体（A）、上記共重合体（B）、上記共重合体（C）及び上記共重合体（D）の総量を基準として、上記グラフト共重合体（A）の含有量が10～60質量%であり、上記共重合体（B）の含有量が1～20質量%であり、上記共重合体（C）の含有量が10～88質量%であり、上記共重合体（D）の含有量が1～10質量%である、熱可塑性樹脂組成

物である。

[0016] グラフト共重合体（A）を構成するゴム質重合体としては特に制限はなく、公知の重合方法により得られる、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）等の共役ジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン（エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等）ゴム等のエチレン-プロピレン系ゴム、ポリブチルアクリレートゴム等のアクリル系ゴム、シリコン系ゴムを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。上記アクリル系ゴムには、コアシェル構造を有する複合ゴムも含まれ、複合ゴム（コア/シェルの順に記載）としては、例えば、共役ジエン系ゴム/アクリル系ゴム、シリコン系ゴム/アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が20℃以上）/アクリル系ゴム等が挙げられる。上記ゴム質重合体の中でも、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、共役ジエン系ゴム/アクリル系ゴム、シリコン系ゴム/アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が20℃以上）/アクリル系ゴムが好ましい。また、耐候性とのバランスを得るためには、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、共役ジエン系ゴム/アクリル系ゴム、シリコン系ゴム/アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が20℃以上）/アクリル系ゴムを用いることが好ましく、発色性（着色性）とのバランスを得るためには、共役ジエン系ゴム/アクリル系ゴム、硬質重合体（ガラス転移温度が20℃以上）/アクリル系ゴムを用いることが好ましい。上記硬質重合体（ガラス転移温度が20℃以上）としては、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体から選ばれる1種以上を含有する単量体を重合してなる重合体等が挙げられる。

[0017] ゴム質重合体の重量平均粒子径に特に制限はないが、耐衝撃性、流動性及び発色性などの物性バランス向上の観点から、0.01~2.0μmが好ましく、0.1~1.0μmがより好ましい。また、重量平均粒子径が0.0

5～0.3 μmのゴム状重合体を凝集肥大化させることで、その重量平均粒子径を調整することもできる。

[0018] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物に用いられるグラフト共重合体（A）は、上述のゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体（但し、マレイミド系単量体は除く）をグラフト重合して得られる。

[0019] グラフト共重合体（A）中のゴム質重合体の含有量は、耐衝撃性、流動性及び発色性などの物性バランス向上の観点から、グラフト共重合体（A）全量を基準として、20～80質量%が好ましく、40～75質量%がより好ましい。

[0020] グラフト共重合体（A）を構成する芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

[0021] グラフト共重合体（A）を構成する、芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体（但し、マレイミド系単量体は除く）としては、シアン化ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、アミド系単量体、不飽和カルボン酸系単量体等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリル等が例示でき、（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸4-tert-ブチルフェニル、（メタ）アクリル酸（ジ）ブロモフェニル、（メタ）アクリル酸クロルフェニル等が例示でき、アミド系単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド等が例示でき、不飽和カルボン酸系単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が例示できる。

[0022] ゴム質重合体にグラフト重合される、上記単量体の組成比率に特に制限はないが、芳香族ビニル系単量体50～90質量%、シアン化ビニル系単量体10～50質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体0～40質量%の組成比率、芳香族ビニル系単量体30～80質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体20～70質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体0～50質量%の組成比率、芳香族ビニル系単量体20～70質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体20～70質量%、シアン化ビニル系単量体10～60質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体0～50質量%の組成比率であることが好ましい(ゴム質重合体にグラフト重合される単量体合計量を100質量%とする)。

[0023] グラフト共重合体(A)は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させることで製造される。このグラフト重合後の重合体には、グラフト共重合体(A)のほか、ゴム質重合体にグラフトしていない芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体(但し、マレイミド系単量体は除く)が共重合された共重合体が含まれる場合がある。グラフト共重合体(A)はアセトンに不要であるのに対し、ゴム質重合体にグラフトしていない共重合体はアセトンに可溶であるため、その性質を利用して、グラフト重合後の重合体のグラフト率及びアセトン可溶分の還元粘度を求めることができる。グラフト重合後の重合体のグラフト率及びアセトン可溶分の還元粘度に特に制限はないが、耐衝撃性、流動性及び発色性などの物性バランス向上の観点から、グラフト率は10～150%であることが好ましく、20～100%であることがより好ましい。同様の観点から、アセトン可溶分の還元粘度は、0.2～0.9 dl/gであることが好ましく、0.3～0.7 dl/gであることがより好ましい。

[0024] 上記グラフト率及びアセトン可溶分の還元粘度は、下記により求めることができる。

[0025] グラフト率 (%) = $(X - Y) / Y \times 100$

X : グラフト重合後の重合体のアセトン不溶分の質量

Y : グラフト重合後の重合体中のゴム状重合体の質量

[0026] アセトン可溶分の還元粘度 (dl/g)

グラフト重合後の重合体のアセトン可溶分を乾燥後、N, N-ジメチルホルムアミドに溶解し、0.4 g/100 mlの濃度の溶液とした後、キャノンフェンスケ型粘度管を用い30°Cで測定した流下時間より還元粘度を求める。

[0027] 上述のようにして得られたグラフト共重合体 (A) には、通常、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体 (但し、マレイミド系単量体は除く) がグラフトしたグラフト化重合体が主として含有される。グラフト共重合体 (A) の製造過程で生成し得る、ゴム質重合体にグラフトしていない芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体 (但し、マレイミド系単量体は除く) が共重合された共重合体は、グラフト共重合体 (A) には含まれない。このようなゴム質重合体にグラフトしていない共重合体は、例えば共重合体 (C) 又は共重合体 (D) に分類される。

[0028] 共重合体 (B) は、マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合して得られる。

[0029] 共重合体 (B) を構成するマレイミド系単量体としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にN-フェニルマレイミドが好ましい。

[0030] 共重合体 (B) を構成する、マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体としては、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、アミド系単量体、不飽和カルボン酸系単量体等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラ

メチルスチレン、ブロムスチレン等が例示でき、シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリル等が例示でき、(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸4-tert-ブチルフェニル、(メタ)アクリル酸(ジ)ブロモフェニル、(メタ)アクリル酸クロルフェニル等が例示でき、アミド系単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド等が例示でき、不飽和カルボン酸系単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が例示できる。

[0031] 共重合体(B)を構成する単量体の組成比率に特に制限はないが、マレイミド系単量体10~50質量%、芳香族ビニル系単量体30~45質量%、シアン化ビニル系単量体5~20質量%及びマレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体0~55質量%の組成比率であることが好ましい(共重合体(B)を構成する単量体合計量を100質量%とする)。

[0032] 共重合体(C)は、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体(但し、マレイミド系単量体は除く)を重合して得られる。

[0033] 共重合体(C)を構成する芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

[0034] 共重合体(C)を構成する、芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体(但し、マレイミド系単量体は除く)としては、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、アミド系単量体、不飽和カルボン酸系単量体等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリル等が例示でき、

(メタ) アクリル酸エステル系単量体としては (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸 4-tert-ブチルフェニル、(メタ) アクリル酸 (ジ) ブロモフェニル、(メタ) アクリル酸クロルフェニル等が例示でき、アミド系単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド等が例示でき、不飽和カルボン酸系単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が例示できる。

[0035] 共重合体 (C) を構成する単量体の組成比率に特に制限はないが、芳香族ビニル系単量体 50~90 質量%、シアン化ビニル系単量体 10~50 質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体 0~40 質量%の組成比率、芳香族ビニル系単量体 30~80 質量%、(メタ) アクリル酸エステル系単量体 20~70 質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体 0~50 質量%の組成比率、芳香族ビニル系単量体 20~70 質量%、(メタ) アクリル酸エステル系単量体 20~70 質量%、シアン化ビニル系単量体 10~60 質量%及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体 0~50 質量%の組成比率であることが好ましい。

[0036] 共重合体 (C) の還元粘度は、1.0 dl/g 未満である必要があり、0.3~0.8 dl/g であることが好ましく、0.4~0.7 dl/g であることがより好ましい。共重合体 (C) の還元粘度を上記範囲となるように調整することにより、良好な射出成形性を発現することができる。

[0037] 上記還元粘度は、下記の方法で求めることができる。

共重合体 (C) を、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、0.4 g/100 ml の濃度の溶液とした後、キャノンフェンスケ型粘度管を用い 30℃で測定した流下時間より還元粘度を求める。

[0038] 共重合体 (D) は、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体 (但し、マレイミド系単量体は除く) を重合して得られる。共重合体 (D) を構成する単量体及び単量体の組成比率としては、

共重合体 (C) と同じものが挙げられる。

- [0039] 共重合体 (D) の還元粘度は、 $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ である必要があり、 $1.0 \sim 2.5 \text{ dl/g}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ であることがより好ましく、 $1.0 \sim 1.4 \text{ dl/g}$ であることがさらに好ましく、 $1.1 \sim 1.4 \text{ dl/g}$ であることが特に好ましい。共重合体 (D) の還元粘度を上記範囲となるように調整することにより、流動性低下を抑制しながら混練初期の可塑性に必要な粘度を発現することができる。
- [0040] 上記還元粘度は、共重合体 (C) と同様の方法で求めることができる。
- [0041] 共重合体 (C) 及び共重合体 (D) の還元粘度は、使用する単量体の種類及び比率、重合条件等を調整することにより、それぞれ上述した範囲に調整することができる。重合条件としては、重合開始剤の種類及び量、重合温度等が挙げられる。ここで、重合開始剤の使用量が多いほど還元粘度は低くなる傾向があり、重合温度が高いほど還元粘度は低くなる傾向がある。
- [0042] 上記熱可塑性樹脂組成物を構成するグラフト共重合体 (A)、共重合体 (B)、共重合体 (C) 及び共重合体 (D) の重合方法には特に制限はなく、例えば乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法およびこれらを組み合わせた方法により製造することができる。
- [0043] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物において、グラフト共重合体 (A)、共重合体 (B)、共重合体 (C) 及び共重合体 (D) の含有量は、それらの総量を基準 (100質量%) として、グラフト共重合体 (A) 10~60質量%、共重合体 (B) 1~20質量%、共重合体 (C) 10~88質量%、共重合体 (D) 1~10質量%である必要がある。
- [0044] グラフト共重合体 (A) の含有量は、10~60質量%であり ((A) ~ (D) の合計を100質量%とする)、15~55質量%であることが好ましく、20~50質量%であることがより好ましい。グラフト共重合体 (A) の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と耐衝撃性とのバランスを向上させることができる。
- [0045] 共重合体 (B) の含有量は、1~20質量%であり ((A) ~ (D) の合

計を100質量%とする)、3~18質量%であることが好ましく、5~15質量%であることがより好ましい。共重合体(B)の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と耐衝撃性とのバランスを向上させることができる。

[0046] 共重合体(C)の含有量は、10~88質量%であり((A)~(D)の合計を100質量%とする)、19~80質量%であることが好ましく、28~72質量%であることがより好ましい。共重合体(C)の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と耐衝撃性とのバランスを向上させることができる。

[0047] 共重合体(D)の含有量は、1~10質量%であり((A)~(D)の合計を100質量%とする)、2~8質量%であることが好ましく、3~7質量%であることがより好ましい。共重合体(D)の含有量を上記範囲となるように調整することにより、流動性と成形品外観とのバランスを向上させることができる。

[0048] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、他の熱可塑性樹脂組成物を混合することもできる。このような他の熱可塑性樹脂として、例えば、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ乳酸樹脂等を使用することができる。

[0049] さらに、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物には、ヒンダードアミン系の光安定剤、ヒンダードフェノール系、含硫黄有機化合物系、含リン有機化合物系等の酸化防止剤、フェノール系、アクリレート系等の熱安定剤、ベンゾエート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系の紫外線吸収剤、有機ニッケル系、高級脂肪酸アミド類等の滑剤、リン酸エステル類等の可塑剤、ポリブロモフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノール-A、臭素化エポキシオリゴマー、臭素化等の含ハロゲン系化合物、リン系化合物、三酸化アンチモン等の難燃剤・難燃助剤、臭気マスキング剤、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、及び染料等を添加することもできる。

更に、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスウール、炭素繊維、金属繊維等の補強剤や充填剤を添加することもできる。

[0050] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の流動性としては、測定温度 220℃、測定荷重 10 kgf の条件で測定されるメルトボリュームレイトが 15 cm³ / 10 分以上であることが好ましい。熱可塑性樹脂組成物のメルトボリュームレイトを上記範囲となるように調整することにより、例えば射出成形において、より薄肉で複雑な形状の製品設計でも金型形状に沿って充填することができる。

[0051] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、通常使用されるロール、バンバリーミキサー、押出機、ニーダー等を用い、各成分を混練することで得られる。

[0052] 各成分を混練する方法には、特に制限がなく、例えば、(1) すべての成分を 1 度に混練する方法、(2) 特定の成分を混練した後、残りの成分を混練する方法、(3) 得られた混練物を再度混練する方法等が挙げられる。

[0053] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、各種加工方法により成形品を得ることができる。加工方法としては、押出成形、射出成形、ブロー成形、真空成形等が挙げられる。

実施例

[0054] 以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、実施例中にて示す部および%は質量に基づくものである。

[0055] <グラフト共重合体 (A) の製造>

ガラスリアクターに、凝集肥大化スチレン-ブタジエンゴムラテックス (重量平均粒子径 0.25 μm) を固形分換算で 50 質量部仕込み、窒素置換を行った。窒素置換後、槽内を昇温し 65℃ に到達したところで、ラクトース 0.2 質量部、無水ピロリン酸ナトリウム 0.1 質量部及び硫酸第 1 鉄 0.005 質量部を脱イオン水 10 質量部に溶解した水溶液を添加した後に、70℃ に昇温した。その後、アクリロニトリル 15 質量部、スチレン 35 質

量部、ターシャリードデシルメルカプタン0.05部、クメンハイドロパーオキサイド0.3質量部の混合液及びオレイン酸カリウム1.0質量部を脱イオン水20質量部に溶解した乳化剤水溶液を4時間かけて連続的に滴下した。滴下後、3時間保持してグラフト共重合体ラテックスを得た。その後、塩析、脱水、乾燥し、グラフト共重合体(A)のパウダーを得た。得られたグラフト共重合体(A)のパウダーのグラフト率は37.0%、アセトン可溶分の還元粘度は0.39 dl/gであった。ここで、上記アセトン可溶分は、ゴム質重合体にグラフトしていない共重合体であり、その還元粘度が0.39 dl/gであることから、共重合体(C)に該当する。すなわち、得られたグラフト共重合体(A)のパウダーは、グラフト共重合体(A)68.5質量%と、共重合体(C)31.5質量%との混合物である。

[0056] <共重合体(B)>

デンカ株式会社製 商品名「デンカIP MS-NIP」

(スチレン・N-フェニルマレイミド・無水マレイン酸共重合体)

[0057] <共重合体(C)の製造>

窒素置換した反応器にスチレン66.2質量部、アクリロニトリル22.1質量部、エチルベンゼン11.7質量部、t-ブチルメルカプタン0.55質量部、パーブチルパーオキサイド0.1質量部からなる単量体混合物を連続的に供給して、95℃で重合を行なった。反応器より重合液を予熱器と真空槽より成る分離回収工程に導き、回収、押出後、スチレン系共重合体(C)を得た。得られたスチレン系共重合体(C)の還元粘度は、0.45 dl/gであった。

[0058] <共重合体(D-1)の製造>

反応器にイオン交換水120部を添加した後、窒素置換を行った。その後、反応器を60℃に昇温し、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3質量部を溶解した3%水溶液を添加した。その後、スチレン75質量部、アクリロニトリル25質量部、ターシャリードデシルメルカプタン0.07質量部からなる混合液とオレイン酸カリウム1.5質量部を溶解した5%水溶液とを

60℃で4時間かけて連続的に滴下した。その後、60℃で3時間保持し、重合を終了した。得られたスチレン系共重合体ラテックスを塩析・脱水・乾燥することで、スチレン系共重合体(D-1)のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体(D-1)の還元粘度は、1.2 dl/gであった。

[0059] <共重合体(D-2)の製造>

過硫酸カリウム0.23質量部、ターシャリドデシルメルカプタンの添加なしに変更した以外は、スチレン系共重合体(D-1)と同様に重合を行い、スチレン系共重合体(D-2)のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体(D-2)の還元粘度は、2.0 dl/gであった。

[0060] <共重合体(D-3)の製造>

過硫酸カリウム0.19質量部、ターシャリドデシルメルカプタンの添加なしに変更した以外は、スチレン系共重合体(D-1)と同様に重合を行い、スチレン系共重合体(D-3)のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体(D-3)の還元粘度は、2.5 dl/gであった。

[0061] <共重合体(D-4)の製造>

過硫酸カリウム0.16質量部、ターシャリドデシルメルカプタンの添加なしに変更した以外は、スチレン系共重合体(D-1)と同様に重合を行い、スチレン系共重合体(D-4)のパウダーを得た。得られたスチレン系共重合体(D-4)の還元粘度は、3.2 dl/gであった。

[0062] [実施例1～9および比較例1～5]

グラフト共重合体(A)、共重合体(B)、共重合体(C)、共重合体(D-1)～(D-4)を表1記載の固形分の配合割合(単位:質量%)で混合した後、シリンダー温度250℃に設定したφ35mmの2軸押出機にて主スクリー回転数300rpm、吐出量15kg/hrの条件で熔融混練し、ペレット化した。なお、グラフト共重合体(A)のパウダー(グラフト共重合体(A)と共重合体(C)との混合物)としての配合割合は、実施例1～3、6～9及び比較例1～5では40質量%、実施例4では30質量%、実施例5では50質量%である。得られた熱可塑性樹脂組成物のペレット

を用いて、下記評価を行った。

[0063] <流動性の評価>

ISO 1133に準拠してメルトポリウムレイト（測定温度220℃、測定荷重10kgf）を測定して評価した。

単位：cm³/10min

[0064] <耐熱性の評価>

（評価1：荷重たわみ温度の測定）

ISO 294に準拠して試験片を成形した。この試験片を用いて、ISO 75に準拠し、荷重1.8MPaの荷重たわみ温度を測定した。

単位：℃

[0065] （評価2：耐熱変形）

得られたペレットを用い、射出成形機（日本製鋼所製、商品名：J150E-P、シリンダー温度：250℃、金型温度：60℃）にて板状成形品（縦×横×厚み=127mm×76mm×2.5mm）を成形した。得られた板状成形品を105℃に設定した棚式乾燥機で1時間熱処理した後、表面変化を目視で下記のように評価した。

A：ほとんど変化なし

C：表面の一部が白っぽく変化

[0066] <成形品の流動末端外観の評価>

得られたペレットを用い、射出成形機（日本製鋼所製、商品名：J150E-P、シリンダー温度：250℃、金型温度：50℃、射出速度：2%）にて板状成形品（厚み2.5mm）を成形した。得られた成形品の流動末端側の状態を目視で下記のように評価した。

A：ゲート部近傍と同等の光沢がある

B：ゲート部近傍に比べて光沢が低い

C：流動性が不足し充填不足

[0067] これらの評価結果を表1に示す。

[0068]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ガラス共重合体 (A)	27.4	27.4	27.4	20.55	34.25	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4
共重合体 (B)	13	13	13	13	13	3	19	13	13	13	13	13	23	-
共重合体 (C)	58.6	56.6	51.6	63.45	49.75	66.6	50.6	56.6	58.6	59.1	49.1	56.6	46.6	69.6
共重合体 (D-1)	1	3	8	3	3	3	3	-	-	0.5	10.5	-	3	3
共重合体 (D-2)	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
共重合体 (D-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
共重合体 (D-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
流動性 (cm ³ /10min)	24	21	15	16	16	30	16	16	19	22	9	8	7	30
荷重たわみ温度 (°C)	90	90	90	91	89	83	93	90	90	90	90	89	96	83
耐熱変形	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	C
流動末端の外観	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	C	A

[0069] 表1から明らかなように、本発明の規定を満たす実施例1～9の熱可塑性樹脂組成物はいずれも、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れるものが得られた。

比較例1の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体(D)の含有量が本発明の規定より少なく、耐熱性、成形品外観に劣るものであった。

比較例2の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体(D)の含有量が本発明の規定より多く、流動性に劣り、充填不足であった。

比較例3の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体(D)の還元粘度が本発明の規定より高く、流動性に劣り、充填不足であった。

比較例4の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体(B)の含有量が本発明の規定より多く、流動性に劣り、充填不足であった。

比較例5の熱可塑性樹脂組成物は、共重合体(B)の含有量が本発明の規定より少なく、耐熱性に劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0070] 上記のとおり、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性、耐熱性及び成形品外観のバランスに優れることから、例えば車両内装、外装用部品等、市場のニーズに合わせて多彩な用途に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体（A）と、
- マレイミド系単量体及び該マレイミド系単量体と共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体（B）と、
- 芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が 1.0 dl/g 未満の共重合体（C）と、
- 芳香族ビニル系単量体及び該芳香族ビニル系単量体と共重合可能なマレイミド系単量体以外の他の単量体を重合してなる、還元粘度が $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ の共重合体（D）と、
- を含有し、
- 前記グラフト共重合体（A）、前記共重合体（B）、前記共重合体（C）及び前記共重合体（D）の総量を基準として、前記グラフト共重合体（A）の含有量が $10 \sim 60$ 質量%であり、前記共重合体（B）の含有量が $1 \sim 20$ 質量%であり、前記共重合体（C）の含有量が $10 \sim 88$ 質量%であり、前記共重合体（D）の含有量が $1 \sim 10$ 質量%である、熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項2] 測定温度 220°C 、測定荷重 10 kgf の条件で測定されるメルトボリュームレイトが $15 \text{ cm}^3/10$ 分以上である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記共重合体（D）の還元粘度が $1.0 \sim 1.4 \text{ dl/g}$ である、請求項1又は2に記載に記載の熱可塑性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/086398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L51/04(2006.01)i, C08L25/12(2006.01)i, C08L35/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L51/04, C08L25/12, C08L35/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-537326 A (Cheil Industries Inc.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims; paragraphs [0010] to [0031]; examples & US 2007/0155898 A1 claims; paragraphs [0016] to [0048]; examples & WO 2005/111147 A1 & EP 1745103 A1	1, 3 2
A	JP 9-316263 A (Toray Industries, Inc.), 09 December 1997 (09.12.1997), claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 10-330565 A (Toray Industries, Inc.), 15 December 1998 (15.12.1998), claims; examples (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 February 2017 (13.02.17)	Date of mailing of the international search report 21 February 2017 (21.02.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086398

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-135255 A (Toray Industries, Inc.), 24 May 1990 (24.05.1990), claims; examples (Family: none)	1-3
A	WO 2008/026554 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; examples & CN 101506299 A & KR 10-2009-005559 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08L51/04(2006.01)i, C08L25/12(2006.01)i, C08L35/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08L51/04, C08L25/12, C08L35/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-537326 A（チェイル インダストリーズ インコーポレイ テッド）2007.12.20, 特許請求の範囲, [0010]-[0031], 実施例 & US 2007/0155898 A1, 特許請求の範囲, [0016]-[0048], 実施例 & WO 2005/111147 A1 & EP 1745103 A1	1, 3 2
A	JP 9-316263 A（東レ株式会社）1997.12.09, 特許請求の範囲, 実施 例（ファミリーなし）	1-3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13.02.2017	国際調査報告の発送日 21.02.2017
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤本 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	9552
--	--	-----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-330565 A (東レ株式会社) 1998. 12. 15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2-135255 A (東レ株式会社) 1990. 05. 24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2008/026554 A1 (電気化学工業株式会社) 2008. 03. 06, 請求の範囲, 実施例 & CN 101506299 A & KR 10-2009-0055559 A	1-3