

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5776391号
(P5776391)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月17日(2015.7.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 51/04	(2006.01)	C08L 51/04
C08L 25/08	(2006.01)	C08L 25/08
C08L 23/08	(2006.01)	C08L 23/08

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2011-155436 (P2011-155436)
(22) 出願日	平成23年7月14日 (2011.7.14)
(65) 公開番号	特開2012-36384 (P2012-36384A)
(43) 公開日	平成24年2月23日 (2012.2.23)
審査請求日	平成26年3月31日 (2014.3.31)
(31) 優先権主張番号	特願2010-160278 (P2010-160278)
(32) 優先日	平成22年7月15日 (2010.7.15)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(72) 発明者	山ノ上 寿 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会社 千葉工場内
(72) 発明者	上田 隆志 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会社 千葉工場内
(72) 発明者	大脇 隆正 千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会社 千葉工場内
審査官	渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量平均粒子径が200～400nmと450nm以上の2種類のジエン系ゴム質重合体をその重量比率が9：1～5：5の範囲になるように配合したジエン系ゴム質重合体(ア)40～65重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体(イ)25～40重量%およびシアン化ビニル系単量体(ウ)10～20重量%を含有するビニル系単量体混合物35～60重量%をグラフト共重合してなるグラフト共重合体(Ⅰ)15～50重量部、

芳香族ビニル系単量体(イ)36～65重量%、シアン化ビニル系単量体(ウ)0～12重量%およびマレイミド系単量体(エ)35～52重量%を共重合してなる耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)10～38重量部。

芳香族ビニル系単量体(イ)60～70重量%およびシアン化ビニル系単量体(ウ)30～40重量%を共重合してなる高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)5～60重量部、ならびに

芳香族ビニル系単量体(イ)70重量%超～82重量%およびシアン化ビニル系単量体(ウ)18重量%～30重量%未満を共重合してなるビニル系共重合体(Ⅳ)0～50重量部を含有し、

前記グラフト共重合体(Ⅰ)、耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)、高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)およびビニル系共重合体(Ⅳ)の合計100重量部に対し、エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(Ⅴ)0.5～10重量部を添加してなる、耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

高シアン化ビニル系共重合体(III)が下記(A)および(B)を満足することを特徴とする、請求項1に記載の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

(A) 高シアン化ビニル系共重合体(III)の平均シアン化ビニル含有率が30~40重量%。

(B) 高シアン化ビニル系共重合体(III)のシアン化ビニルの組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が高シアン化ビニル系共重合体(III)中に20~50重量%存在する。

【請求項 3】

請求項1~2のいずれかに記載の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高耐熱でありながら良好な流動性と耐衝撃性とを併せ持ち、さらには良好な塗膜外観の塗装成形品を得ることができる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

ゴム強化スチレン系樹脂は、優れた加工性、耐衝撃性、機械的特性を有していることから、車両分野、家電分野、建材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。たとえば、近年車両分野では、ゴム強化スチレン系樹脂の優れた二次加工性、特に耐熱性に着目して、四輪内装部材やリアスポイラー等への使用展開が図られている。

20

【0003】

一方、市場の要求として常に、成形品の塗装不良の低減(耐塗装性)が強く求められている。ゴム強化スチレン系樹脂は、一般的に塗装をしやすい素材ではあるが、樹脂組成物の特性や成形条件、塗装方法、塗装環境などの因子の影響を受け、著しい塗装不良を起こす場合がある。この塗装不良の中でも塗料に含まれるシンナーなどの溶媒成分が成形品に作用して発生する吸込み現象(塗装表面に微細な凹凸が形成され、光の乱反射によって光沢むらとなって観察される現象)および射出成形品のエッジ部分に特に多く見られるブリスター現象(塗装表面に噴火口のような形態のちいさな穴が発生する現象)は、代表的な塗装不良に挙げられ、最終製品の商品価値を大きく損なうものである。

30

【0004】

過去の塗装不良を低減させるための技術として、以下の技術が開示されている。

【0005】

特許文献1,2では、ゴム強化スチレン系樹脂のマトリクス成分としてアクリロニトリルのコンテンツの高いAS樹脂を使用することで耐塗装性を高め、吸込み性の改善を図る技術が提案されている。しかしながら、耐熱性のゴム強化スチレン系樹脂に本技術を適用した場合、流動性が低くなってしまうために射出成形には適さず、また、ブリスター現象については何ら解決されていなかった。

40

【0006】

特許文献3では、耐メッキ性と耐塗装性を並立かつ、シルバーストリーク低減のため、ゴム成分の粒子径の異なるものを使用する技術が提案されている。ただし、本技術では、樹脂組成物の衝撃性が高く、メッキの外観には有用であるが、塗装の吸込みやブリスター現象を解決できるものではなかった。

【0007】

特許文献4では、耐メッキ性と耐塗装性を並立するため、ゴム強化スチレン系樹脂中のゴム以外の成分について、アセトン可溶分の分子量分布を特定の範囲に制御したAS樹脂を適用した樹脂組成物が開示されている。本技術でアクリロニトリルのコンテンツが高いAS樹脂を使用した場合には、ゴム強化スチレン系樹脂全体の耐塗装性が高められるので

50

、吸込みを低減できるが、特許文献1，2と同様に耐熱性のゴム強化スチレン系樹脂では流動性が低くなってしまうために射出成形には適さず、また、ブリスター現象については何ら解決されていなかった。

【0008】

特許文献5では、耐塗装性の向上を図るため、ゴム強化スチレン系樹脂のゴム含有グラフト共重合体成分中のゴム以外の成分（AS樹脂）を250000～400000へ高分子量化し、かつマトリクス成分は、重量平均分子量が10万～20万でアクリロニトリルコンテントが20～30%のAS樹脂と重量平均分子量が10万未満でアクリロニトリルコンテントが35～50%のAS樹脂を使用して耐塗装性を改善した技術が開示されている。しかし、本技術であれば、吸込みはある程度低減できるが、高分子量のAS樹脂を使用しているため、流動性が不足し、射出成形品のエッジ部分での吸込みについては対策不十分であった。また、ブリスター現象については何ら解決されていなかった。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平9-302197号公報

【特許文献2】特開平7-267383号公報

【特許文献3】特開2005-350566号公報

【特許文献4】特開2002-256043号公報

【特許文献5】特開2000-7877号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、高耐熱でありながら、射出成形品のエッジ部分においても良好な塗膜外観（吸込み、ブリスターが無い）を得ることができるよう耐熱・耐塗装性ゴム強化スチレン系樹脂組成物を提供することを課題とする。20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定のグラフト共重合体、耐熱ビニル系共重合体および高シアン化ビニル系共重合体を含有してなるゴム強化スチレン系樹脂組成物が、高耐熱でありながら良好な流動性と耐衝撃性とを併せ持ち、さらには射出成形品のエッジ部分においても良好な塗膜外観が得られることを見出し、本発明に到達した。30

【0012】

すなわち、本発明は以下の（1）～（3）で構成される。

【0013】

（1）重量平均粒子径が200～400nmと450nm以上の2種類のジエン系ゴム質重合体をその重量比率が9：1～5：5の範囲になるように配合したジエン系ゴム質重合体（ア）40～65重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体（イ）25～40重量%およびシアン化ビニル系単量体（ウ）10～20重量%を含有するビニル系単量体混合物35～60重量%をグラフト共重合してなるグラフト共重合体（I）15～50重量部、40

芳香族ビニル系単量体（イ）36～65重量%、シアン化ビニル系単量体（ウ）0～12重量%およびマレイミド系単量体（工）35～52重量%を共重合してなる耐熱ビニル系共重合体（II）10～38重量部、

芳香族ビニル系単量体（イ）60～70重量%およびシアン化ビニル系単量体（ウ）30～40重量%を共重合してなる高シアン化ビニル系共重合体（III）5～60重量部、ならびに

芳香族ビニル系単量体（イ）70重量%超～82重量%およびシアン化ビニル系単量体（ウ）18重量%～30重量%未満を共重合してなるビニル系共重合体（IV）0～50重量部を含有し、50

前記グラフト共重合体(Ⅰ)、耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)、高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)およびビニル系共重合体(Ⅳ)の合計100重量部に対し、エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(Ⅴ)0.5~10重量部を添加してなる、耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

【0016】

(2) 高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)が下記(A)および(B)を満足することを特徴とする、(1)に記載の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物。

(A) 高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)の平均シアン化ビニル含有率が30~40重量%。

(B) 高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)のシアン化ビニルの組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)中に20~50重量%存在する。 10

【0018】

(3)(1)~(2)のいずれかに記載の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、射出成形品のエッジ部分においても良好な塗膜外観を形成できる耐熱性の高い成形品を射出成形によって得ることができるために、耐熱・塗装成形品の大型化や形状の複雑化に対応することができる。 20

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、塗装用角板成形品の寸法と塗装した面を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物とその成形品について、具体的に説明する。

【0022】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物に配合されるグラフト共重合体(Ⅰ)は、ジエン系ゴム質重合体(ア)40~65重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体(イ)およびシアン化ビニル系単量体(ウ)を含有するビニル系単量体混合物35~60重量%をグラフト共重合して得られるものである。 30

【0023】

ジエン系ゴム質重合体(ア)としては、具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体およびアクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などが挙げられる。なかでも、ジエン系ゴム質重合体(ア)としては、ポリブタジエンが好ましく用いられる。

【0024】

ジエン系ゴム質重合体(ア)の重量平均粒子径は特に制限はないが、100~1500nmあることが好ましく、200~1200nmであることがより好ましい。また、耐衝撃性と流動性との両立の観点から、重量平均粒子径が200~400nmと450~1200nmの2種類のジエン系ゴム質重合体(ア)を併用することがさらに好ましい。また、ジエン系ゴム質重合体(ア)として重量平均粒子径が200~400nmと450~1200nmの2種類を併用する場合、流動性の観点から、200~400nmのものと450~1200nmのものとの重量比率は、9:1~5:5の範囲であることが好ましく、8:2~6:4の範囲であることがより好ましい。 40

【0025】

ジエン系ゴム質重合体(ア)の重量平均粒子径は、「Rubb aer Age Vol. 88 p. 484~490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」に記載のアルギン酸ナトリウム法(アルギン酸ナトリウムの濃度量割合とアル 50

ギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率 50% の粒子径を求める。)により測定することができる。

【0026】

また、ジエン系ゴム質重合体(ア)としてはガラス転移温度が0以下のが好適であり、その下限値は実用上-80程度である。

【0027】

グラフト共重合体(Ⅰ)におけるジエン系ゴム質重合体(ア)の重量分率は、40~65重量%に調整することが必要であるが、好ましいジエン系ゴム質重合体(ア)の重量分率は、40~60重量%であり、より好ましくは40~50重量%である。重量分率が40重量%未満では材料の衝撃が低下し、一方、65重量%を超えると流動性が低下するといった成形加工性が損なわれ、また成形品の表面外観が低下することがあり好ましくない。
10

【0028】

ビニル系単量体混合物に含まれる芳香族ビニル系単量体(イ)としては、例えば、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレンおよびプロモスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましく採用される。なお、グラフト共重合体(Ⅰ)での芳香族ビニル系単量体(イ)と、後述の耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)での芳香族ビニル系単量体(イ)、高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)での芳香族ビニル系単量体(イ)およびビニル系共重合体(Ⅳ)での芳香族ビニル系単量体(イ)は同一の物質であっても、それぞれ異なった物質であってもよいが、同一の物質であることが好ましい。
20

【0029】

ビニル系単量体混合物に含まれるシアン化ビニル系単量体(ウ)としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましく採用される。なお、グラフト共重合体(Ⅰ)でのシアン化ビニル系単量体(ウ)、耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)でのシアン化ビニル系単量体(ウ)、高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)でのシアン化ビニル系単量体(ウ)およびビニル系共重合体(Ⅳ)でのシアン化ビニル系単量体(ウ)は同一の物質であっても、それぞれ異なった物質であってもよいが、同一の物質であることが好ましい。

【0030】

また、ビニル系単量体混合物には、本発明の効果を失わない程度に他の共重合可能な単量体を用いても良い。例えば、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミドおよびメタクリル酸メチルなどが挙げられ、それぞれの目的に応じて選択することができる。これらは単独でも複数でも用いることが可能である。耐熱性や難燃性を向上させる意図があれば、N-フェニルマレイミドが好ましい。また、硬度向上や透明感を重視させてれば、メタクリル酸メチルが好ましく用いられる。
30

【0031】

ビニル系単量体混合物の合計の重量分率は、35~60重量%に調整することが必要であり、さらに好ましい重量分率は、40~60重量%であり、特に好ましくは、50~60重量%である。ビニル系単量体混合物の合計の重量分率が35重量%未満では、流動性が低下することで成形加工性が損なわれたり、また、成形品の表面外観が低下することがある。一方、60重量%を超えると樹脂組成物の衝撃性が低下することがあり好ましくない。
40

【0032】

また、ビニル系単量体混合物35~60重量%に含有される芳香族ビニル系単量体(イ)およびシアン化ビニル系単量体(ウ)の組成比は、成形加工性の観点から、芳香族ビニル系単量体(イ)25~40重量%、シアン化ビニル系単量体(ウ)10~20重量%の範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは、芳香族ビニル系単量体(イ)30~40重量%、シアン化ビニル系単量体(ウ)10~20重量%の範囲である。

【0033】

10

20

30

40

50

グラフト共重合体(Ⅰ)のグラフト率は、衝突延性形態と成形加工性のバランスから、5~60%であることが好ましく、さらに好ましくは10~50%であり、特に好ましくは20~30%である。グラフト率(%)は、次式で示される。

・グラフト率(%) = [ジエン系ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系重合体量] / [グラフト共重合体のゴム含有量] × 100。

【0034】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体(Ⅰ)の重量は15~50重量部であり、好ましくは20~45重量部、より好ましくは23~40重量部である。グラフト共重合体(Ⅰ)が15重量部より少ないと樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、50重量部を超えて使用する場合には樹脂組成物の成形加工性や射出成形品での耐塗装性が損なわれるので好ましくない。10

【0035】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物に配合される耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)は、芳香族ビニル系単量体(イ)36~65重量%、シアノ化ビニル系単量体(ウ)0~12重量%およびマレイミド系単量体(エ)35~52重量%を共重合して得られたものである。

【0036】

耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)の構成成分である芳香族ビニル系単量体(イ)としては、前述のグラフト共重合体(Ⅰ)での芳香族ビニル系単量体(イ)と同様に、スチレン、
-メチルスチレン、ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレンなどが挙げられる。これらは必ずしも1種類で使用する必要はなく、複数種併用して使用することもできる。これらの中で特にスチレンが好ましく採用される。20

【0037】

耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)の構成成分であるシアノ化ビニル系単量体(ウ)としては、前述のグラフト共重合体(Ⅰ)でのシアノ化ビニル系単量体(ウ)と同様に、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられる。これらは必ずしも1種類で使用する必要はなく、複数種併用して使用することもできる。これらの中で特にアクリロニトリルが好ましく採用される。

【0038】

耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)の構成成分であるマレイミド系単量体(エ)としては、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシリルマレイミドが例示され、好ましくはN-フェニルマレイミドが挙げられる。30

【0039】

耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)を構成する単量体組成比率は、芳香族ビニル系単量体(イ)36~65重量%、シアノ化ビニル系単量体(ウ)0~12重量%、マレイミド系単量体(エ)35~52重量%の範囲であり、好ましくは37~50重量%である。特に、マレイミド系単量体の添加量が35重量%を下回ると、樹脂組成物の耐熱性の向上効果が少なく、52重量%を超えると樹脂組成物の成形性を損なったりすることがある。

【0040】

耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)の、30、0.4g/dlのジメチルスルフォキシド溶液のウベローデ粘度計で測定した還元粘度は0.3~0.7dl/gであることが好ましく、0.4~0.6dl/gであることがより好ましい。耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)の還元粘度が0.3dl/g未満である場合には、樹脂組成物の耐衝撃性が低下することがあり、一方、0.7dl/gを超える場合には、樹脂組成物の流動性が低下し、大型成形品の成形が容易でなくなることがある。40

【0041】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物中の耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)の重量は10~38重量部であり、好ましくは12~36重量部、より好ましくは15~35重量部である。耐熱ビニル系共重合体(Ⅱ)が10重量部より少ないと、本発明の樹脂組

10

20

30

40

50

成物がターゲットとしている耐熱レベル（熱変形温度 85 以上）に到達せず、一方、38重量部を超えて使用すると、耐熱性は高くなるが、耐衝撃性が低下するだけでなく、流動性が大幅に低下し、射出成形品の耐塗装性（吸込み現象、エッジ部のブリスター現象）も低下するので好ましくない。

【0042】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物に配合される高シアン化ビニル系共重合体（III）は、芳香族ビニル系単量体（イ）60～70重量%、シアン化ビニル系単量体（ウ）30～40重量%を共重合して得られるものである。

【0043】

高シアン化ビニル系共重合体（III）の構成成分である芳香族ビニル系単量体（イ）は、前述のグラフト共重合体（I）および耐熱ビニル系共重合体（II）での芳香族ビニル系単量体（イ）と同様に、スチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*o*-エチルスチレン、*p*-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレンなどが挙げられる。これらは必ずしも1種類で使用する必要はなく、複数種併用して使用することもできる。これらの中で特にスチレンが好ましく採用される。10

【0044】

高シアン化ビニル系共重合体（III）の構成成分であるシアン化ビニル系単量体（ウ）としては、前述のグラフト共重合体（I）および耐熱ビニル系共重合体（II）でのシアン化ビニル系単量体（ウ）と同様に、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられる。これらは必ずしも1種類で使用する必要はなく、複数種併用して使用することもできる。これらの中で特にアクリロニトリルが好ましく採用される。20

【0045】

高シアン化ビニル系共重合体（III）中のシアン化ビニル系単量体が30重量%未満では、樹脂組成物全体の耐薬品性が低下し、塗装不良（吸込み）が発生しやすくなる傾向になり好ましくなく、一方、40重量%を超える場合には、高シアン化ビニル系共重合体（III）の重合度を高めることが困難であり、また、樹脂組成物全体の耐衝撃性が低下する場合があるため好ましくない。

【0046】

高シアン化ビニル系共重合体（III）の、30、0.2, 0.4 g/dlのメチルエチルケトン溶液のウベロー-デ粘度測定から導出される固有粘度は0.3～0.7 dl/gであることが好ましく、0.3～0.6 dl/gであることがより好ましい。高シアン化ビニル系共重合体（III）の還元粘度が0.3 dl/g未満である場合には樹脂組成物の耐衝撃性が低下することがあり、一方、0.7 dl/gを超える場合には樹脂組成物の流動性が低下し、大型成形品の成形が容易でなくなることがある。30

【0047】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物中の高シアン化ビニル系共重合体（III）の重量は5～60重量部の範囲であり、好ましくは8～58重量部、より好ましくは9～56重量部である。高シアン化ビニル系共重合体（III）が5重量部より少ない場合には、射出成形品の耐塗装性（吸込み現象、エッジ部のブリスター現象）が低下し、一方、60重量部を越えて使用すると、樹脂の耐衝撃性が低下するので好ましくない。40

【0048】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物に配合される高シアン化ビニル系共重合体（III）は、以下の（A）および（B）の特徴を満足することが好ましい。
(A) 高シアン化ビニル系共重合体（III）の平均シアン化ビニル含有率が30～40重量%。

(B) 高シアン化ビニル系共重合体（III）のシアン化ビニルの組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が高シアン化ビニル系共重合体（III）中に20～50重量%存在する。

【0049】

50

高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)の平均シアン化ビニル含有率が30重量%未満では、射出成形品のエッジ部分での耐塗装性(吸込みおよびブリスター現象の改善)が十分でない場合があり、一方、40重量%を越えると溶融時の色調安定性が低下することがある。なお、耐塗装性と溶融時の色調安定性のバランスの点から、高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)の平均シアン化ビニル含有率が31~37重量%であることがより好ましい。

【0050】

同様に、高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)のシアン化ビニル単量体の組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)中に含まれる比率が20重量%未満では、得られる耐塗装性熱可塑性樹脂組成物の耐塗装性が十分でない場合があり、一方、50重量%を越えると溶融時の色調安定性が低下することがある。なお、耐塗装性と溶融時の色調安定性のバランスの点から、高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)のシアン化ビニル単量体の組成分布において、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上高い組成を有する共重合体が高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)中に25~45重量%存在することがより好ましく、25~40重量%存在することがさらに好ましい。

10

【0051】

高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)のシアン化ビニルの組成分布は、高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)のメチルエチルケトン溶液にシクロヘキサンを添加していき、分別沈殿したシアン化ビニル系共重合体を乾燥し、重量を測定した後、赤外分光光度計によりシアン化ビニル含有率を求めることにより得られる。また、平均シアン化ビニル含有率は、分別しないで全体を赤外分光光度計によりシアン化ビニル含有率を求めることにより得られる。

20

【0052】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体(Ⅰ)、耐熱ビニル系共重合体(ⅠⅡ)および高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅢ)でも成立するが、成形性と衝撃性のバランスからビニル系共重合体(Ⅳ)を50重量部以下の範囲で使用することができ、好ましくは0~45重量部、より好ましくは0~40重量部の範囲で使用される。ビニル系共重合体(Ⅳ)を50重量部を超えて使用すると、樹脂組成物の耐薬品性が低下することで、射出成形品の耐塗装性が低下(吸込み現象、エッジ部のブリスター現象)することがある。

30

【0053】

ビニル系共重合体(Ⅳ)の構成成分である芳香族ビニル系单量体(イ)は、前述のグラフト共重合体(Ⅰ)、耐熱ビニル系共重合体(ⅠⅡ)および高シアン化ビニル共重合体(ⅠⅡⅢ)での芳香族ビニル系单量体(イ)と同様に、スチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*o*-エチルスチレン、*p*-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレンなどが挙げられる。これらは必ずしも1種類で使用する必要はなく、複数種併用して使用することもできる。これらの中で特にスチレンが好ましく採用される。

【0054】

ビニル系共重合体(Ⅳ)の構成成分であるシアン化ビニル系单量体(ウ)としては、前述のグラフト共重合体(Ⅰ)、耐熱ビニル系共重合体(ⅠⅡ)および高シアン化ビニル共重合体(ⅠⅡⅢ)でのシアン化ビニル系单量体(ウ)と同様に、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられる。これらは必ずしも1種類で使用する必要はなく、複数種併用して使用することもできる。これらの中で特にアクリロニトリルが好ましく採用される。

40

【0055】

また、ビニル系共重合体(Ⅳ)には、上記芳香族ビニル系单量体(イ)およびシアン化ビニル系单量体(ウ)以外にも、共重合可能な他の单量体を共重合してもよい。共重合可能な他の单量体としては、例えば、*N*-フェニルマレイミド、*N*-メチルマレイミドおよびメタクリル酸メチルなどが挙げられ、これらは必ずしも単独で使用する必要はなく、

50

複数でも用いることも可能である。

【0056】

ビニル系共重合体(IV)を構成する単量体組成比率は、芳香族ビニル系単量体(イ)70重量%超~82重量%、シアノ化ビニル系単量体(ウ)18重量%~30重量%未満の範囲であり、好ましくは19重量%以上30重量%未満、更に好ましくは20重量%以上30重量%未満である。ビニル系共重合体(IV)のシアノ化ビニル系単量体が18重量%未満である場合には、樹脂組成物全体の耐薬品性が低下し、射出成形品の耐塗装性(吸込み現象、エッジ部のブリスター現象)が低下することがあり好ましくない。

【0057】

ビニル系共重合体(IV)の、30、0.2, 0.4 g/dLのメチルエチルケトン溶液のウベローデ粘度測定から導出される固有粘度は0.3~0.8 dL/gであることが好ましく、0.3~0.6 dL/gであることがより好ましい。ビニル系共重合体(IV)の固有粘度が0.3 dL/g未満である場合には、樹脂組成物の耐衝撃性が低下することがあり、一方、0.8 dL/gを超える場合には、樹脂組成物の流動性が低下し、大型成形品の成形が容易でなくなることがある。

10

【0058】

本発明において、グラフト共重合体(I)、耐熱ビニル系共重合体(II)、高シアノ化ビニル系共重合体(III)およびビニル系共重合体(IV)の製造方法に関しては特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、塊状懸濁重合、溶液重合、乳化重合、沈殿重合およびこれらの組み合わせ等が用いられる。単量体の仕込み方法に関しても特に制限はなく、初期に一括添加してもよく、共重合体の組成分布を付けるため、あるいは防止するために添加方法は数回に分けて重合してもよい。

20

【0059】

本発明において、グラフト共重合体(I)、耐熱ビニル系共重合体(II)、高シアノ化ビニル系共重合体(III)、ビニル系共重合体(IV)の重合に使用される開始剤としては、過酸化物またはアゾ系化合物などが好適に用いられる。

【0060】

過酸化物の具体例としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソブロピルカルボネート、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオクテート、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、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。なかでもクメンハイドロパーオキサイドおよび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が、特に好ましく用いられる。

30

【0061】

また、アゾ系化合物の具体例としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1,1-アゾビシシクロヘキサン-1-カーボニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2-アゾビスイソブチレート、1-t-ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、2-t-ブチルアゾ-2-シアノブタン、および2-t-ブチルアゾ-2-シアノ-4-メトキシ-4-メチルペンタンなどが挙げられる。なかでもアゾビスイソブチロニトリルが特に好ましく用いられる。

40

【0062】

これらの開始剤を使用する場合、1種または2種以上を併用して使用される。

【0063】

重合を行うに際しては、グラフト共重合体(I)、耐熱ビニル系共重合体(II)、高

50

シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)、ビニル系共重合体(Ⅳ)の重合度調節を目的として、メルカプタンやテルペンなどの連鎖移動剤を使用することも可能である。連鎖移動剤の具体例としては、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタンおよびテルピノレンなどが挙げられる。なかでも、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンおよびn-ドデシルメルカプタンが好ましく用いられる。これらの連鎖移動剤を使用する場合は、1種または2種以上を併用して使用される。

【0064】

また、本発明の樹脂組成物に使用する高シアン化ビニル系共重合体(Ⅲ)について、前述の(A)および(B)の特徴を満足させる場合の製造方法としては、例えば、特許第3141707号公報に開示される水系懸濁重合法が挙げられる。10

【0065】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物にエチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(V)を添加することも好ましい態様のひとつである。エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(V)を添加することによって、塗装品のプリスター現象をさらに抑制することができる。

【0066】

エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(V)とは、単量体成分として少なくともエチレン、(メタ)アクリル酸エステルおよび一酸化炭素を含むことを特徴とする共重合体であって、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよいが、好ましくはブロック共重合体である。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(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n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル等が挙げられるが、好ましくは(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n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチルである。20

【0067】

エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(IV)の各組成比は、好ましくはエチレンが10~85重量%、より好ましくは40~80重量%、(メタ)アクリル酸エステルが好ましくは10~50重量%、より好ましくは15~40重量%、一酸化炭素が好ましくは5~40重量%、より好ましくは5~20重量%であり、必要に応じて、その他の共重合可能な単量体と共に重合させることもできる。30

【0068】

エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(V)の添加量は、グラフト共重合体(I)、耐熱ビニル系共重合体(II)、高シアン化ビニル系共重合体(III)およびビニル系共重合体(IV)の合計100重量部に対し、好ましくは0.5~1.0重量部であり、より好ましくは1~7重量部である。エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(V)の添加量を0.5~1.0重量部の範囲内とすることにより、耐熱性と耐塗装性をバランスよく発現させることができる。40

【0069】

その他、本発明の樹脂組成物には、本発明の特性を損なわない範囲で、異なる樹脂をブレンドして使用することができる。例えば、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、ポリプロピレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンエチレンテレフタレート、ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンに代表されるポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン4,6、ナイロン6T、ナイロン9T、ナイロン11などのポリアミド樹脂、その他PPS樹脂、ポリアセタール樹脂、結晶性スチレン樹脂、PPE樹脂など目的に応じて使用することが出来る。50

【0070】

さらに、本発明の特性を損なわない範囲で、公知の耐衝撃改良材を使用することができる。使用することができる耐衝撃改良材としては、天然ゴム、低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／メチルアクリレート共重合体、エチレン／エチルアクリレート共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン／ブチルアクリレート共重合体、エチレン／エチルアクリレート／一酸化炭素共重合体、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン／ブチルアクリレート／グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン／オクテン-1共重合体、エチレン／ブテン-1共重合体などのエチレン系エラストマ、ポリエチレンテレフタレート／ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート／ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体などのポリエステルエラストマ、MBSまたはアクリル系のコアシェルエラストマ、スチレン系エラストマが例示される。これらは、必ずしも1種類で使用する必要はなく、2種類以上混合して使用することもできる。

【0071】

さらに、本発明の特性を損なわない範囲で、無機充填剤を添加することも可能である。無機充填剤の種類としては、ガラス纖維が好ましく使用することができる。また、無機充填材の形状としては、纖維状、板状、粉末状、粒状などのいずれの形状であってもよい。具体的には、PAN系やピッチ系の炭素纖維、ステンレス纖維、アルミニウム纖維や黄銅纖維などの金属纖維、芳香族ポリアミド纖維などの有機纖維、石膏纖維、セラミック纖維、アスベスト纖維、ジルコニア纖維、アルミナ纖維、シリカ纖維、酸化チタン纖維、炭化ケイ素纖維、ガラス纖維、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカーなどの纖維状、ウィスカー状充填剤、マイカ、タルク、カオリノン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスフレーク、ガラスピース、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラステナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填剤が挙げられる。特にガラス纖維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長纖維タイプや短纖維タイプのショップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。なお、上記無機充填剤はその表面を公知のカップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など)、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。また、ガラス纖維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。無機充填材は、エチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆または集束処理されていてもよく、アミノシランやエポキシシランなどのカップリング剤などで処理されていてもよい。

【0072】

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、含硫黄化合物系酸化防止剤、含リン有機化合物系酸化防止剤、フェノール系、アクリレート系などの熱酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サクシレート系などの紫外線吸収剤、デカブロモビフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、塩素化ポリエチレン、臭素化工ポキシオリゴマー、臭素化ポリカーボネート、三酸化アンチモン、縮合リン酸エステルなどの難燃剤・難燃助剤、銀系抗菌剤に代表される抗菌剤、抗カビ剤、カーボンブラック、酸化チタン、離型剤、潤滑剤、顔料および染料などを添加することもできる。

【0073】

本発明の樹脂組成物は、構成する各共重合体成分を溶融混合して得ることができる。溶融混合方法に関しては、特に制限は無いが、加熱装置、ベントを有するシリンドラーで単軸または二軸のスクリューを使用して溶融混合する方法などが採用可能である。溶融混合の

際の加熱温度は、通常 210 ~ 320 の範囲から選択されるが、本発明の目的を損なわない範囲で、溶融混合時の温度勾配等を自由に設定することも可能である。また、二軸のスクリューを用いる場合は、同一回転方向でも異回転方向でも良い。

【0074】

本発明の樹脂組成物の成形方法については特に限定されないが、射出成形により好適に成形される。射出成形は、好ましくは 220 ~ 300 の通常成形する温度範囲で実施することができる。また、射出成形時の金型温度は、好ましくは 30 ~ 80 の通常成形に使用される温度範囲である。

【0075】

本発明の樹脂組成物は、ISO 法 1.8 MPa の熱変形温度 85 以上の耐熱性を有しているにもかかわらず、大型成形品への成形にも適した流動性と耐衝撃性を併せ持ち、かつ、90°未満のエッジを有する射出成形品に塗装したとしても、吸込みやブリスターといった塗装不良のない塗装部品が得られることを特徴としている。また、本発明の樹脂組成物は成形性が良いので、大型または形状の複雑な成形品に好適である。すなわち、本発明の樹脂組成物は、自動車外装のリアスポイラー、ホイールキャップ、ドアミラー、ラジエーターグリルなど、自動車内装用の塗装部品ではパワーウィンドパネル、センターコンソール、センタークラスター、レバーコントローラー、コンソールボックスなどに好適に使用することができ、その他、電気電子用途、住宅・建材用途にも好適に使用することができる。

【実施例】

【0076】

本発明をさらに具体的に説明するため、以下に実施例を挙げるが、これらの実施例は本発明を何ら制限するものではない。

【0077】

熱可塑性樹脂組成物の樹脂特性の分析方法を下記する。

【0078】

(1) グラフト率

グラフト共重合体の所定量 (m ; 約 1 g) にアセトン 200 mL を加え、70 の温度の湯浴中で 3 時間還流し、この溶液を 8800 r.p.m. (10000 G) で 40 分間遠心分離した後、不溶分を濾過し、この不溶分を 60 の温度で 5 時間減圧乾燥し、その重量 (n) を測定した。グラフト率は、下記式より算出した。ここで L は、グラフト共重合体のゴム含有量である。

$$\cdot \text{グラフト率} (\%) = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100.$$

【0079】

(2) 還元粘度

耐熱ビニル系共重合体 (II) の還元粘度について、ウベローデ粘度計を使用し、測定温度 30 、試料濃度 0.4 g / dL のジメチルスルフォキシド溶液より測定した。

【0080】

(3) 固有粘度

高シアン化ビニル系共重合体 (III) 、ビニル系共重合体 (IV) の固有粘度について、ウベローデ粘度計を使用し、測定温度 30 、試料濃度 0.2 g , 0.4 g / dL のメチルエチルケトン溶液より測定し、固有粘度を導出した。

【0081】

(4) 平均シアン化ビニル含有率

高シアン化ビニル系共重合体 (III) 、ビニル系共重合体 (IV) について、加熱プレスにより 40 μm 程度のフィルム状にし、赤外分光光度計により求めた。

【0082】

(5) シアン化ビニル組成分布

高シアン化ビニル系共重合体 (III) 、ビニル系共重合体 (IV) の各試料 2 g を 80 mL のメチルエチルケトンに溶解し、そこへシクロヘキサンを添加していく、沈殿したシ

10

20

30

40

50

アン化ビニル系共重合体を真空乾燥して重量を測定し、そのシアン化ビニル系共重合体のシアン化ビニル含有率を赤外分光分析の吸光度比より求めた。そして、累積重量%とシアン化ビニル含有率をプロットし、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合(%)を求めた。

【0083】

(6) 耐熱性

熱変形温度：ISO 75-2 (1.8 MPa条件で測定)に準拠して測定した。

【0084】

(7) 衝撃性

シャルピー衝撃強度：ISO 179 (ノッチ有)に準拠して測定した。

10

【0085】

(8) 流動性

メルトフローレート：ISO 1133 (温度240、98N荷重条件で測定)に準じて測定した。

【0086】

(9) エッジ付成形品の塗装表面外観

成形品の塗装性評価試験は、次のように評価した。射出成形機を使用して、シリンダー温度を250、金型温度を40、60にそれぞれ設定し、 $70 \times 240 \times 2\text{ mm t}$ 角板(長手方向にエッジ。エッジ角度45°、60°)を成形した(図1)。その角板に、アクリル-ウレタン2液塗料(ウレタンPG60/ハードナー、関西ペイント株式会社製、塗装口ボット：川崎重工株式会社製 KE610H、ABB社製 カートリッジベル)を用い、塗膜厚み30 μmでそれぞれ塗布した後、乾燥温度80で30分乾燥させた。得られた塗装成形品の鮮明度と外観を以下基準により目視で判定を行った。○と△を合格レベルとし、×と×を不合格レベルとした。

20

○：高光沢感が確認される。

△：光沢感はあるが高光沢ではない。

×：一部分に若干の塗装ムラがある。

×：全体的に塗装ムラが目立つ。問題あり。

【0087】

(10) ブリストー評価

30

(9) の塗装成形品のエッジ部分に形成されるブリストーについては、各10枚の試験片の合計数量で評価した。

【0088】

(参考例1) [グラフト共重合体(I)の製造]

・グラフト共重合体(I-1)の調製

ポリブタジエンラテックス(重量平均粒子径350 nm)60重量%(固形分換算)の存在下で、スチレン29重量%とアクリロニトリル11重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体(I-1)を調製した。グラフト率は36%であった。

40

【0089】

・グラフト共重合体(I-2)の調製

ポリブタジエンラテックス(重量平均粒子径350 nm)45重量%(固形分換算)の存在下で、スチレン40重量%とアクリロニトリル15重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体(I-2)を調製した。グラフト率は42%であった。

【0090】

50

・グラフト共重合体（I - 3）の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均粒子径350nmと800nmの2種併用し、比率8：2）45重量%（固体分換算）の存在下で、スチレン40重量%とアクリロニトリル15重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体（I - 3）を調製した。グラフト率は25%であった。

【0091】

・グラフト共重合体（I - 4）の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均粒子径350nmと800nmの2種併用し、比率6：4）45重量%（固体分換算）の存在下で、スチレン40重量%とアクリロニトリル15重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体（I - 4）を調製した。グラフト率は22%であった。

10

【0092】

・グラフト共重合体（I - 5）の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均粒子径350nm）70重量%（固体分換算）の存在下で、スチレン21重量%とアクリロニトリル9重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体（I - 5）を調製した。グラフト率は34%であった。

20

【0093】

・グラフト共重合体（I - 6）の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均粒子径350nm）35重量%（固体分換算）の存在下で、スチレン48重量%とアクリロニトリル17重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体（I - 6）を調製した。グラフト率は25%であった。

30

【0094】

・グラフト共重合体（I - 7）の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均粒子径350nm）60重量%（固体分換算）の存在下で、スチレン34重量%、アクリロニトリル6重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体（I - 7）を調製した。グラフト率は42%であった。

40

【0095】

・グラフト共重合体（I - 8）の調製

ポリブタジエンラテックス（重量平均粒子径350nm）60重量%（固体分換算）の存在下で、スチレン18重量%とアクリロニトリル22重量%からなる単量体混合物を、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合してゴム強化スチレン樹脂ラテックスを得た。これを、90 の温度の0.3%希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、グラフト共重合体（I - 8）を調製した。グラフト率は5%であった。

【0096】

（参考例2）[耐熱ビニル系共重合体（II）の製造]

・耐熱ビニル系共重合体（II - 1）の調製

50

N - フェニルマレイミド 3.7 重量%、スチレン 5.4 重量%とアクリロニトリル 9 重量%からなる単量体混合物から、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合を行い、90 の温度の 0.3 % 希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、耐熱ビニル系共重合体 (II-1) を調製した。得られた耐熱ビニル系共重合体 (II-1) の還元粘度 (sp/c) は 0.55 d1/g であった。

【0097】

- ・耐熱ビニル系共重合体 (II-2) の調製

N - フェニルマレイミド 4.0 重量%、スチレン 5.0 重量%とアクリロニトリル 1.0 重量%からなる単量体混合物から、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合を行い、90 の温度の 0.3 % 希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、耐熱ビニル系共重合体 (II-2) を調製した。得られた耐熱ビニル系共重合体 (II-2) の還元粘度 (sp/c) は 0.53 d1/g であった。

10

【0098】

- ・耐熱ビニル系共重合体 (II-3) の調製

N - フェニルマレイミド 5.0 重量%、スチレン 5.0 重量%からなる単量体混合物から、ステアリン酸カリウムを使用して乳化重合を行い、90 の温度の 0.3 % 希硫酸水溶液中に添加して凝集後、水酸化ナトリウム水溶液により中和後に洗浄・脱水・乾燥工程を経て、耐熱ビニル系共重合体 (II-3) を調製した。得られた耐熱ビニル系共重合体 (II-3) の還元粘度 (sp/c) は 0.46 d1/g であった。

20

【0099】

- (参考例 3) [高シアン化ビニル系共重合体 (III) の製造]

- ・高シアン化ビニル系共重合体 (III-1) の調製

容量が 201 で、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、0.05 重量部のメタクリル酸メチル / アクリルアミド共重合体（特公昭 45-24151 号公報記載）を 1.65 重量部のイオン交換水に溶解した溶液を 400 rpm で攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に 3.0 重量部のアクリロニトリル、1.2 重量部のスチレン、0.46 重量部の t - ドデシルメルカプタン、0.39 重量部の 2,2' - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル)、0.05 重量部の 2,2' - アゾビスイソブチルニトリルの混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、58 にて共重合反応を開始した。重合開始から 15 分が経過した後オートクレーブ上部に備え付けた供給ポンプから 5.8 重量部のスチレンを 110 分かけて断続添加した。この間、反応温度は重合開始時点の 58 ~ 65 まで昇温した。スチレンの反応系への断続添加が終了した後、50 分かけて 100 に昇温した。冷却して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、高シアン化ビニル系共重合体 (III-1) を調製した。得られた高シアン化ビニル系共重合体 (III-1) の固有粘度は 0.53 d1/g であった。また、平均シアン化ビニル含有率は 31 重量% で、平均シアン化ビニル含有率より 2 重量% 以上の割合は 26 % であった。

30

【0100】

- ・高シアン化ビニル系共重合体 (III-2) の調製

容量が 201 で、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、0.05 重量部のメタクリル酸メチル / アクリルアミド共重合体（特公昭 45-24151 号公報記載）を 1.65 重量部のイオン交換水に溶解した溶液を 400 rpm で攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に 3.8 重量部のアクリロニトリル、4 重量部のスチレン、0.46 重量部の t - ドデシルメルカプタン、0.39 重量部の 2,2' - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル)、0.05 重量部の 2,2' - アゾビスイソブチルニトリルの混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、58 にて共重合反応を開始した。重合開始から 15 分が経過した後オートクレーブ上部に備え付けた供給ポンプから 5.8 部のスチレンを 110 分かけて断続添加した。この間、反応温度は重合開始時点の 58

40

50

~ 65まで昇温した。スチレンの反応系への断続添加が終了した後、50分かけて100に昇温した。冷却して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、高シアン化ビニル系共重合体(III-2)を調製した。得られた高シアン化ビニル系共重合体(III-2)の固有粘度は0.45 d₁/gであった。また、平均シアン化ビニル含有率は38重量%で、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合は40重量%であった。

【0101】

- ・高シアン化ビニル系共重合体(III-3)の調製

容量が20lで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、0.05重量部のメタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体(特公昭45-24151号公報記載)を165重量部のイオン交換水に溶解した溶液を400 rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に42重量部のアクリロニトリル、4重量部のスチレン、0.46重量部のt-ドデシルメルカプタン、0.39重量部の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)、0.05重量部の2,2'-アゾビスイソブチルニトリルの混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、58にて共重合反応を開始した。重合開始から15分が経過した後オートクレーブ上部に備え付けた供給ポンプから54重量部のスチレンを110分かけて断続添加した。この間、反応温度は重合開始時点の58~65まで昇温した。スチレンの反応系への断続添加が終了した後、50分かけて100に昇温した。冷却して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、高シアン化ビニル系共重合体(III-3)を調製した。得られた高シアン化ビニル系共重合体(III-3)の固有粘度は0.35 d₁/gであった。また、平均シアン化ビニル含有率は45重量%で、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合は45%であった。

【0102】

- (参考例4)[ビニル系共重合体(IV)の製造]

- ・ビニル系共重合体(IV-1)の調製

予熱機および脱モノマ機からなる連続塊状重合装置を用い、スチレン72重量%、アクリロニトリル28重量%からなる单量体混合物を135kg/時で連続塊状重合させた。重合反応混合物は、单軸押出機型脱モノマ機により未反応の单量体をベント口より減圧蒸発回収し、一方脱モノマ機からビニル系共重合体(IV-1)を得た。得られたビニル系共重合体(IV-1)の固有粘度は0.54 d₁/gであった。また、平均シアン化ビニル含有率は26重量%で、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合は0重量%であった。

【0103】

- ・ビニル系共重合体(IV-2)の調製

スチレン76重量%とアクリロニトリル24重量%からなる单量体混合物を懸濁重合して得られたスラリーを洗浄・脱水・乾燥工程を経て、ビニル系共重合体(IV-2)を調製した。得られたビニル系共重合体(IV-2)の固有粘度は0.42 d₁/gであった。また、平均シアン化ビニル含有率は25重量%で、平均シアン化ビニル含有率より2重量%以上の割合は18重量%であった。

【0104】

- (参考例5)エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(V)

- ・エチレン/アクリル酸エチル/一酸化炭素ブロック共重合体(V-1)

三井・デュポンポリケミカル社製“エルバロイ”EP4051。

【0105】

- ・エチレン/アクリル酸エチル/一酸化炭素ブロック共重合体(V-2)

三井・デュポンポリケミカル社製“エルバロイ”HP553。

【0106】

- (比較例1~14、参考例3~16)

参考例に記載のグラフト共重合体(I)、耐熱ビニル系共重合体(II)、高シアン化

10

20

30

40

50

ビニル系共重合体(ⅠⅠⅠ)、ビニル系共重合体(ⅠⅤ)およびエチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(Ⅴ)を、表1~2に示した比で配合した後に、スクリュー径30mmの同方向回転の二軸押出機(温度範囲:240~250℃)で溶融混練を行い、ペレットを得た。得られたペレットを各物性評価に適するように、成形機(成形温度250℃、金型温度60℃)にて試験片を作成し、その評価を行った。ただし、塗装評価用の試験片は前述の(9)エッジ付成形品の塗装表面外観および(10)ブリスター評価に記載の条件で作成した。参考例の結果を表1、比較例の結果を表1~2に示す。

【0107】

その結果、以下のことが明らかになった。

【0108】

1. 参考例1~4と比較例3, 4との比較から、グラフト共重合体成分(Ⅰ)中のジエン系ゴム質重合体の量が規定量よりも少ないものを使用した場合には、樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一方、規定量よりも多い場合には、流動性が低下し、それに伴い塗装時の光沢が低下した。

【0109】

2. 参考例3, 5~8と比較例1, 2, 12との比較から、グラフト共重合体成分(Ⅰ)が規定量よりも少ないと耐衝撃性が低下し、一方、グラフト共重合体成分が規定量よりも多いと樹脂組成物の流動性が低下し、それに伴い塗装時の光沢が低下した。

【0110】

3. 参考例3, 9, 10と比較例7, 8, 11との比較から、耐熱ビニル系共重合体(ⅠⅠ)の量が規定量よりも少ないと、塗装性は問題ないが耐熱性が低くなり、一方、規定量よりも多いと耐熱性は高くなるが、衝撃強度と流動性が大幅に低下し、塗装時の光沢も低下した。

【0111】

4. 参考例3, 9~14と比較例7, 9, 10との比較から、高シアン化ビニル系共重合体(ⅠⅡⅠ)の添加量が規定量よりも少ないと塗装性が悪化し、規定量よりも多いと、耐熱性が得られなかった。

【0112】

5. 参考例1~4と比較例5, 6との比較から、グラフト共重合体成分(Ⅰ)中のアクリロニトリルの添加量が規定量よりも多いものを使用した場合には、樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一方、規定量よりも少ない場合には、流動性が低下し、さらにエッジ部のブリスターが増大した。

【0113】

6. 参考例11~14と比較例11, 12との比較から、ビニル系共重合体(ⅠⅤ)の添加量が規定量よりも多いと、エッジ部のブリスターが増大した。

【0114】

7. 参考例15, 16と参考例1~12との比較から、エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(Ⅴ)を規定量添加することにより、ブリスターがさらに減少した。

【0115】

10

20

30

40

【表1】

		比較例						参考例									
		13	14	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
グラフト重合体(I)	(I)-1	30														30	30
	(I)-2		30														
	(I)-3			30													
	(I)-4				30												
	(I)-5					30											
	(I)-6						30										
	(I)-7							30									
	(I)-8								30								
耐熱ビニル系共重合体(II)	(II)-1	30	30	30	30	20	35	35								30	30
	(II)-2								30								
	(II)-3									30							
	(II)-4	40	40	40	50	50	55	30	20	40	40						
高シアン化ビニル系共重合体(III)	(III)-1											10	10			20	20
	(III)-2													10			
	(III)-3														8		
ビニル系共重合体(IV)	(IV)-1																
	(IV)-2																
エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/一酸化炭素共重合体(V)	(V)-1																
	(V)-2																
	メルトフローレート g/10分	22	25	23	21	33	28	18	12	23	20	34	41	43	24	28	
シャルビー衝撃強度 kJ/m ²	10	9	12	15	9	9	16	24	13	12	17	12	17	15	13	15	
	94	95	97	96	102	95	99	86	97	97	90	95	88	90	91	87	
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	
熱変形温度(1.8MPa) 塗装光沢評価	目視																
	金型温度 40°C 45°	20	22	21	22	19	20	22	23	22	24	15	17	16	14	7	0
プリスター評価	60°C 60°	12	18	16	16	15	18	20	15	19	10	13	10	10	4	0	
	8	6	4	5	6	3	5	8	4	7	2	3	3	2	0	0	
	60°C 60°	3	4	1	2	3	0	1	2	1	5	0	1	1	0	0	

【表2】

		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
グラフト重合体(I)	(I)-1												
	(I)-2												
	(I)-3	10	55										
	(I)-4												
	(I)-5												
	(I)-6												
	(I)-7												
	(I)-8												
耐熱ビニル系共重合体(II)	(II)-1	30	30	30	30	30	5	40	30	30	5	30	
	(II)-2												
高シアン化ビニル系共重合体(III)	(III)-1	50	15	40	40	40	65	30					
	(III)-2												
	(III)-3												
ビニル系共重合体(IV)	(IV)-1	10											
	(IV)-2												
エチレン/(メタ)アクリル酸エステル/-酸化炭素共重合体共重合体(V)	(V)-1												
	(V)-2												
メルトフローレート	g/10分	38	8	9	28	9	27	50	5	24	36	53	
シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	5	30	29	5	28	5	17	9	12	9	24	
熱変形温度(1.8MPa)	°C	101	84	96	99	94	93	82	105	97	85	82	
塗装光沢評価	目視	◎	△	○	○	○	○	◎	△	△	△	◎	
ブリスター評価		40°C	45°	個	21	78	53	22	60	21	10	39	
		60°C	60°	個	15	37	29	18	34	14	6	19	
		60°C	45°	個	5	22	19	9	28	6	1	13	
		60°C	60°	個	2	16	12	4	16	3	0	6	

【表2】

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明の耐熱・耐塗装性熱可塑性樹脂組成物は、自動車外装用の塗装部品ではリアスボイラー、ホイールキャップ、ドアミラー、ラジエータグリルなど、自動車内装用の塗装部

10

20

30

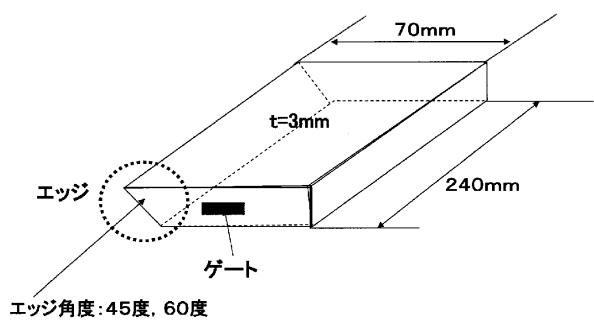
40

50

品ではパワーウィンドパネル、センターコンソール、センタークラスター、レバーコントローラー、コンソールボックスなどに好適に使用することができ、その他、電機・電子用途、住宅・建材用途に使用することができる。

【図1】

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-137018(JP,A)
特開平09-111078(JP,A)
特開2000-044767(JP,A)
特開2000-198905(JP,A)
特開昭62-199645(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)