

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7615162号
(P7615162)

(45)発行日 令和7年1月16日(2025.1.16)

(24)登録日 令和7年1月7日(2025.1.7)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	25/12 (2006.01)	C 0 8 L	25/12
C 0 8 L	55/02 (2006.01)	C 0 8 L	55/02
C 0 8 L	35/00 (2006.01)	C 0 8 L	35/00
C 0 8 F	8/32 (2006.01)	C 0 8 F	8/32
C 0 8 F	222/40 (2006.01)	C 0 8 F	222/40
請求項の数 7 (全18頁)			
(21)出願番号 特願2022-555413(P2022-555413)		(73)特許権者 000003296	
(86)(22)出願日 令和3年9月30日(2021.9.30)		デンカ株式会社	
(86)国際出願番号 PCT/JP2021/036090		東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号	
(87)国際公開番号 WO2022/075170		(74)代理人 110001139	
(87)国際公開日 令和4年4月14日(2022.4.14)		S K 弁理士法人	
審査請求日 令和5年7月6日(2023.7.6)		(74)代理人 100130328	
(31)優先権主張番号 特願2020-170081(P2020-170081)		弁理士 奥野 彰彦	
(32)優先日 令和2年10月7日(2020.10.7)		(74)代理人 100130672	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		弁理士 伊藤 寛之	
		(72)発明者 西野 広平	
		東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号	
		デンカ株式会社内	
		(72)発明者 遠藤 正道	
		東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号	
		デンカ株式会社内	
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】
マレイミド系単量体単位とスチレン系単量体単位を有するマレイミド系共重合体（A）と、ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂、SAN樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂（B）を含有する耐熱性樹脂組成物であって、前記耐熱性樹脂組成物に含まれるMEK可溶分の重量平均分子量が8.0万～12.0万、前記MEK可溶分100質量%中に含まれるマレイミド系単量体単位が7～16質量%、前記耐熱性樹脂組成物100質量%中に含まれるゲル分が15～24質量%であり、
前記樹脂（B）が、少なくともABS樹脂及びSAN樹脂を含有し、前記耐熱性樹脂組成物100質量%中に前記ABS樹脂を16～27質量%、前記SAN樹脂を56～69質量%、前記マレイミド系共重合体（A）を10～27質量%含有する、耐熱性樹脂組成物。

【請求項 2】
前記ABS樹脂100質量%中のゴム状重合体の含有量が40～70質量%である、請求項1に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項 3】
前記ABS樹脂中の前記ゴム状重合体を除いた構成単位は、スチレン系単量体単位6.5～8.5質量%、アクリロニトリル系単量体単位1.5～3.5質量%である、請求項2に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項 4】
前記SAN樹脂の重量平均分子量が9.0～12.0万であり、前記マレイミド系共重合

体（Ａ）の重量平均分子量が８．０～１０．５万である、請求項１～３のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項５】

２２０、９８Ｎの条件で測定したメルトマスフローレイトが１５ｇ／１０分以上である、請求項１～４のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項６】

ピカット軟化温度が１１０以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項７】

請求項１～６のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物から形成される射出成形体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、耐熱性を有しつつ流動性及び耐衝撃性に優れる耐熱性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

ＡＢＳ樹脂はアクリロニトリル、ブタジエン、スチレンを主成分とする熱可塑性樹脂であり、その優れた機械的強度、外観、耐薬品性、成形性等を活かし、自動車、家電、ＯＡ機器、住宅建材、日用品などに幅広く使用されている。一方、自動車の外装材や内装材のように耐熱性が要求される用途では、耐熱性が不足することがある。耐熱性を高める技術としては下記があり、マレイミド系共重合体やα－メチルスチレン系共重合体等が使用される。マレイミド系共重合体やα－メチルスチレン系共重合体等が配合された耐熱ＡＢＳ樹脂は、耐熱性が改善されている（例えば、特許文献１～３を参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【文献】特開２００５－２９８７７４号公報

【文献】特開２００５－２９８７７６号公報

【文献】ＷＯ２００８／０２６５５４号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は、耐熱性を有しつつ流動性及び耐衝撃性に優れた耐熱性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

（１）マレイミド系共重合体（Ａ）と、ＡＢＳ樹脂、ＡＳＡ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ＳＡＮ樹脂から選ばれた少なくとも１種類の樹脂（Ｂ）を含有する耐熱性樹脂組成物であって、前記耐熱性樹脂組成物に含まれるＭＥＫ可溶分の重量平均分子量が８．０万～１２．０万、前記ＭＥＫ可溶分１００質量％中に含まれるマレイミド系単量体単位が７～１６質量％、前記耐熱性樹脂組成物１００質量％中に含まれるゲル分が１５～２４質量％である、耐熱性樹脂組成物。

40

（２）２２０、９８Ｎの条件で測定したメルトマスフローレイトが１５ｇ／１０分以上である、（１）に記載の耐熱性樹脂組成物。

（３）ピカット軟化温度が１１０以上である、（１）または（２）に記載の耐熱性樹脂組成物。

（４）前記樹脂（Ｂ）が、少なくともＡＢＳ樹脂及びＳＡＮ樹脂を含有し、前記耐熱性樹脂組成物１００質量％中に前記ＡＢＳ樹脂を１６～２７質量％、前記ＳＡＮ樹脂を５６～６９質量％、前記マレイミド系共重合体（Ａ）を１０～２７質量％含有する、（１）～（

50

3) のいずれか一つに記載の耐熱性樹脂組成物。

(5) 前記樹脂(B)が、少なくともSAN樹脂を含有し、前記SAN樹脂の重量平均分子量が9.0~12.0万であり、前記マレイミド系共重合体(A)の重量平均分子量が8.0~10.5万である、(1)~(4)のいずれか一つに記載の耐熱性樹脂組成物。
(6) (1)~(5)のいずれか一つに記載の耐熱性樹脂組成物から形成される射出成形体。

【発明の効果】

【0006】

本発明の耐熱性樹脂組成物は、耐熱性を有しつつ流動性及び耐衝撃性に優れることから、大型で複雑或いは薄肉形状の成形品を射出成形することができる。また、耐熱性を有することから、自動車の外装材や内装材に使用することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0007】

<用語の説明>

本願明細書において、例えば、「A~B」なる記載は、A以上でありB以下であることを意味する。

【0008】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

【0009】

20

本発明の耐熱性樹脂組成物は、マレイミド系共重合体(A)と、ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂、SAN樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂(B)を含有する。

【0010】

マレイミド系共重合体(A)とは、マレイミド系単量体単位、スチレン系単量体単位を有する共重合体である。本発明においては、更にアクリロニトリル系単量体単位、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位を有することができる。

【0011】

マレイミド系単量体単位とは、例えば、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-アルキルマレイミド、及びN-フェニルマレイミド、N-クロルフェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-トリプロモフェニルマレイミド等である。これらの中でも、N-フェニルマレイミドが好ましい。マレイミド系単量体単位は、単独でも良いが2種類以上を併用しても良い。マレイミド系単量体単位については、例えば、マレイミド系単量体からなる原料を用いることができる。または、不飽和ジカルボン酸単量体単位からなる原料をアンモニア又は第1級アミンでイミド化することによって得ることができる。

30

マレイミド系共重合体(A)は、マレイミド系共重合体(A)100質量%中にマレイミド系単量体単位を35~70質量%含有することが好ましく、45~60質量%含有することが好ましい。具体的には例えば、35、36、37、38、39、40、45、46、47、48、49、50、55、60、又は70質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。マレイミド系単量体単位の含有量がこの範囲内であれば、後述するABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂、SAN樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂(B)との相溶性が向上し、樹脂組成物の衝撃強度が優れる。マレイミド系単量体単位の含有量は、¹³C-NMRによって測定した値である。

40

【0012】

スチレン系単量体単位とは、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン等である。これらの中でもスチレンが好ましい。スチレン系単量体単位は、単独でも良いが2種類以上を併用してもよい。

マレイミド系共重合体(A)は、マレイミド系共重合体(A)100質量%中にスチレ

50

ン系単量体単位を20～60質量%含有することが好ましく、35～55質量%含有することが好ましい。具体的には例えば、20、30、40、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、又は60質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。スチレン系単量体単位の含有量がこの範囲内であれば、後述するABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂、SAN樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂(B)との相溶性が向上し、樹脂組成物の衝撃強度が優れる。スチレン系単量体単位の含有量は、¹³C-NMRによって測定した値である。

【0013】

アクリロニトリル系単量体単位とは、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、フマロニトリル等である。これらの中でもアクリロニトリルが好ましい。アクリロニトリル系単量体単位は単独でも良いが2種類以上を併用してもよい。

10

マレイミド系共重合体(A)は、マレイミド系共重合体(A)100質量%中にアクリロニトリル系単量体単位を0～20質量%含有することが好ましく、0～15質量%含有することが好ましい。具体的には例えば、0、5、6、7、8、9、10、15、又は20質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。アクリロニトリル系単量体単位の含有量がこの範囲内であれば、樹脂組成物の耐薬品性が優れる。アクリロニトリル系単量体単位の含有量は、¹³C-NMRによって測定した値である。

【0014】

不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位とは、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、アコニット酸無水物等である。これらの中でもマレイン酸無水物が好ましい。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位は、単独でも良いが2種類以上を併用してもよい。

20

マレイミド系共重合体(A)は、マレイミド系共重合体(A)100質量%中に不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位を0～10質量%含有することが好ましく、0～5質量%含有することが好ましい。具体的には例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位の含有量がこの範囲内であれば、マレイミド系共重合体の熱安定性が優れる。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位の含有量は、滴定法によって測定した値である。

【0015】

30

本発明の一態様におけるマレイミド系共重合体(A)は、マレイミド系共重合体(A)100質量%中にマレイミド系単量体単位を35～70質量%、スチレン系単量体単位を20～60質量%、アクリロニトリル系単量体単位を0～20質量%、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位を0～10質量%含有することが好ましい。更に好ましくは、マレイミド系共重合体(A)100質量%中にマレイミド系単量体単位を45～60質量%、スチレン系単量体単位を35～55質量%、アクリロニトリル系単量体単位を0～15質量%、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位を0～5質量%含有する。構成単位が上記範囲内であれば、マレイミド系共重合体(A)の耐熱性付与性、熱安定性が優れる。また、マレイミド系単量体単位、スチレン系単量体単位が上記範囲内であれば、後述するABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂、SAN樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂(B)との相溶性が向上し、耐熱性樹脂組成物の衝撃強度が優れる。マレイミド系単量体単位、スチレン系単量体単位は、¹³C-NMRによって測定した値である。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位は滴定法によって測定した値である。

40

【0016】

耐熱性樹脂組成物の耐熱性を効率的に向上させるという点で、マレイミド系共重合体(A)のガラス転移温度(T_{mg})は175～205であることが好ましい。ガラス転移温度はDSCにて測定される値であり、下記記載の測定条件における測定値である。

装置名：セイコーインスツルメンツ(株)社製 Robot DSC6200

昇温速度：10 /分

【0017】

50

マレイミド系共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は6.0万~15.0万であることが好ましく、より好ましくは7.0万~12.0万であり、更に好ましくは8.0万~10.5万である。具体的には例えば、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0、14.0、又は15.0万であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。マレイミド系共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)が上記範囲内であれば、耐熱性樹脂組成物の衝撃強度と流動性が優れる。マレイミド系共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)を制御するには、重合温度、重合時間、および重合開始剤添加量の調整に加えて、溶媒濃度および連鎖移動剤添加量を調整する等の方法がある。マレイミド系共重合体(A)の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定されるポリスチレン換算の値であり、次の条件で測定した。

10

装置名: SYSTEM-21 Shodex (昭和電工株式会社製)

カラム: PL gel MIXED-Bを3本直列

温度: 40

検出: 示差屈折率

溶媒: テトラヒドロフラン

濃度: 2質量%

検量線: 標準ポリスチレン(PS)(PL社製)を用いて作製した。

【0018】

マレイミド系共重合体(A)の製造方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、スチレン系単量体、マレイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体、その他の共重合可能な単量体からなる単量体混合物を共重合させる方法がある。スチレン系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体、その他の共重合可能な単量体からなる単量体混合物を共重合させた後、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位の一部をアンモニア又は第1級アミンを反応させてイミド化し、マレイミド系単量体単位に変換させる方法がある(以下、「後イミド化法」と称する)。

20

【0019】

マレイミド系共重合体(A)の重合様式は、例えば、溶液重合、塊状重合等がある。分添等を行いながら重合することで、共重合組成がより均一なマレイミド系共重合体(A)を得られるという観点から、溶液重合が好ましい。溶液重合の溶媒は、副生成物が出来難く、悪影響が少ないという観点から非重合性であることが好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等であり、マレイミド系共重合体(A)の脱揮回収時における溶媒除去の容易性から、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。重合プロセスは、連続重合式、バッチ式(回分式)、半回分式のいずれも適用できる。重合方法は、特に限定されないが、簡潔なプロセスによって生産性よく製造することが可能である観点から、ラジカル重合が好ましい。

30

【0020】

溶液重合或いは塊状重合では、重合開始剤、連鎖移動剤を用いることができ、重合温度は80~150の範囲であることが好ましい。重合開始剤は、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスメチルプロポニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等のアゾ系化合物、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、エチル-3,3-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ブチレート等のパーオキシド類であり、これらの1種あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。重合の反応速度や重合率制御の観点から、10時間半減期が70~120であるアゾ系化合物や有機過酸化物を用いる

40

50

のが好ましい。重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではないが、全単量体単位 100 質量%に対して 0.1 ~ 1.5 質量%使用することが好ましく、さらに好ましくは 0.1 ~ 1.0 質量%である。重合開始剤の使用量が 0.1 質量%以上であれば、十分な重合速度が得られるため好ましい。重合開始剤の使用量が 1.5 質量%以下であれば、重合速度が抑制できるため反応制御が容易になり、目標分子量を得ることが簡単になる。連鎖移動剤は、例えば、n - オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、 α - メチルスチレンダイマー、チオグリコール酸エチル、リモネン、ターピノール等がある。連鎖移動剤の使用量は、目標分子量が得られる範囲であれば、特に限定されるものではないが、全単量体単位 100 質量%に対して 0.1 ~ 0.8 質量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0.15 ~ 0.5 質量%である。連鎖移動剤の使用量が 0.1 質量% ~ 0.8 質量%であれば、目標分子量を容易に得ることができる。

10

【0021】

マレイミド系共重合体 (A) のマレイミド系単量体単位の導入は、マレイミド系単量体を共重合させる方法と後イミド化法がある。後イミド化法の方が、マレイミド系共重合体 (A) 中の残存マレイミド系単量体量が少なくなるので好ましい。後イミド化法とは、スチレン系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体、その他の共重合可能な単量体からなる単量体混合物を共重合させた後、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位の一部をアンモニア又は第 1 級アミンを反応させてイミド化し、マレイミド系単量体単位に変換させる方法である。第 1 級アミンとは、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n - プロピルアミン、i s o - プロピルアミン、n - ブチルアミン、n - ペンチルアミン、n - ヘキシルアミン、n - オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、デシルアミン等のアルキルアミン類及びクロール又はブロム置換アルキルアミン、アニリン、トルイジン、ナフチルアミン等の芳香族アミンがあり、この中でもアニリンが好ましい。これらの第 1 級アミンは、単独で使用しても 2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。後イミド化の際、第 1 級アミンと不飽和ジカルボン酸無水物系単量体単位との反応において、脱水閉環反応を向上させるために触媒を使用することができる。触媒は、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン等の第 3 級アミンである。後イミド化の温度は、100 ~ 250 であることが好ましく、より好ましくは 120 ~ 200 である。イミド化反応の温度が 100 以上であれば、反応速度が向上し、生産性の面から好ましい。イミド化反応の温度が 250 以下であれば、マレイミド系共重合体 (A) の熱劣化による物性低下を抑制できるので好ましい。

20

30

【0022】

マレイミド系共重合体 (A) の溶液重合終了後の溶液或いは後イミド化終了後の溶液から、溶液重合に用いた溶媒や未反応の単量体などの揮発分を取り除く方法 (脱揮方法) は、公知の手法が採用できる。例えば、加熱器付きの真空脱揮槽やベント付き脱揮押出機を用いることができる。脱揮された溶融状態のマレイミド系共重合体 (A) は、造粒工程に移送され、多孔ダイよりストランド状に押出し、コールドカット方式や空中ホットカット方式、水中ホットカット方式にてペレット状に加工することができる。

40

【0023】

樹脂 (B) は、ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂、SAN 樹脂から選ばれ、1 種類でも良く、2 種類以上を使用することもできる。

【0024】

ABS 樹脂、ASA 樹脂、AES 樹脂は、ゴム状重合体に、少なくともスチレン系単量体及びアクリロニトリル系単量体をグラフト共重合させたグラフト共重合体である。例えば、ゴム状重合体として、ポリブタジエン、スチレン - ブタジエン共重合体等のブタジエン系ゴムを用いる場合は ABS 樹脂、アクリル酸ブチルやアクリル酸エチル等からなるアクリル系ゴムを用いる場合は ASA 樹脂、エチレン - α - オレフィン共重合体等のエチレン系ゴムを用いる場合は AES 樹脂である。グラフト共重合時に、これらのゴム状重合体を 2 種類以上組合せて使用してもよい。

50

【 0 0 2 5 】

A B S樹脂等のグラフト共重合体の製造方法としては、公知の手法が採用できる。例えば、乳化重合や連続塊状重合による製造方法が挙げられる。乳化重合による方法は、最終的な耐熱性樹脂組成物中のゴム状重合体の含有量を調整し易いことから好ましい。

【 0 0 2 6 】

乳化重合によるグラフト共重合体の製造方法は、ゴム状重合体のラテックスに、スチレン系単量体とアクリロニトリル系単量体を乳化グラフト重合させる方法がある（以下、「乳化グラフト重合法」と称する）。乳化グラフト重合法により、グラフト共重合体のラテックスを得ることができる。

【 0 0 2 7 】

乳化グラフト重合法では、水、乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤を用い、重合温度は30～90の範囲であることが好ましい。乳化剤は、例えば、アニオン系界面活性剤、オニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等がある。重合開始剤は、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルエンゼンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、アゾビスブチロニトリル等のアゾ系化合物、鉄イオン等の還元剤、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等の二次還元剤及びエチレンジアミン4酢酸2ナトリウム等のキレート剤等がある。連鎖移動剤は、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー、チオグリコール酸エチル、リモネン、ターピノレン等がある。

【 0 0 2 8 】

グラフト共重合体のラテックスは、公知の方法により凝固し、グラフト共重合体を回収することができる。例えば、グラフト共重合体のラテックスに凝固剤を加えて凝固し、脱水機で洗浄脱水し、乾燥工程を経ることで粉末状のグラフト共重合体を得られる。

【 0 0 2 9 】

乳化グラフト重合法によって得られるグラフト共重合体中のゴム状重合体の含有量は、耐衝撃性の観点から、40～70質量%であることが好ましく、より好ましくは45～65質量%である。ゴム状重合体の含有量は、例えば、乳化グラフト重合する際、ゴム状重合体に対するスチレン系単量体及びアクリロニトリル系単量体の使用比率によって調整することができる。

【 0 0 3 0 】

乳化グラフト重合法によって得られるグラフト共重合体のゴム状重合体を除いた構成単位は、耐衝撃性及耐薬品性の観点から、スチレン系単量体単位65～85質量%、アクリロニトリル系単量体単位15～35質量%であることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

グラフト共重合体のゲル分は、粒子状であることが好ましい。ゲル分とは、スチレン系単量体とアクリロニトリル系単量体がグラフト共重合したゴム状重合体の粒子であり、メチルエチルケトン（MEK）やトルエン等の有機溶媒に不溶で遠心分離によって分離される成分である。ゴム状重合体の粒子内部に、スチレン-アクリロニトリル系共重合体が粒子状に内包されたオクルージョン構造を形成することもある。グラフト共重合体とスチレン-アクリロニトリル系共重合体とを溶融ブレンドすると、ゲル分は、スチレン-アクリロニトリル系共重合体の連続相の中に、粒子状で分散相として存在する。

【 0 0 3 2 】

グラフト共重合体のゲル分の体積平均粒子径は、耐衝撃性及び成形品の外観の観点から、0.10～1.00 μm の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.15～0.50 μm である。体積平均粒子径は、グラフト共重合体とスチレン-アクリロニトリル系共重合体とを溶融ブレンドした樹脂組成物のペレットから超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）の観察を行い、連続相に分散した粒子の画像解析から算出した値である。体積平均粒子径は、例えば、乳化グラフト重合の際に使用するゴム状重合体のラテッ

10

20

30

40

50

クスの粒子径によって調整することができる。ゴム状重合体のラテックスの粒子径は、乳化重合時に乳化剤の添加方法や水の使用量などで調整することができるが、好ましい範囲とするためには重合時間が長く生産性が低いので、 $0.10\mu\text{m}$ 前後の粒子径のゴム状重合体を短時間で重合させ、化学的凝集法や物理的凝集法を用いてゴム粒子を肥大化する方法がある。

【0033】

グラフト共重合体のグラフト率は、耐衝撃性の観点から、 $10\sim 100$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $20\sim 70$ 質量%である。グラフト率は、ゲル分(G)とゴム状重合体の含有量(RC)より、 $\text{グラフト率(質量\%)} = [(G - RC) / RC] \times 100$ で算出した値である。グラフト率は、ゴム状重合体の粒子が、ゴム状重合体の単位質量あたりに含有するグラフトによって結合しているスチレン-アクリロニトリル系共重合体及び粒子に内包されるスチレン-アクリロニトリル系共重合体の量を表す。グラフト率は、例えば、乳化グラフト重合する際、単量体とゴム状重合体の比率、開始剤の種類及び量、連鎖移動剤量、乳化剤量、重合温度、仕込み方法(一括/多段/連続)、単量体の添加速度などにより調整することができる。

10

【0034】

グラフト共重合体のトルエン膨潤度は、耐衝撃性と成形品外観の観点から、 $5\sim 20$ 倍であることが好ましい。トルエン膨潤度は、ゴム状重合体の粒子の架橋度を表し、グラフト共重合体をトルエンに溶解し、不溶分を遠心分離或いは過によって分離し、トルエンで膨潤した状態の質量と真空乾燥によってトルエンを除去した乾燥状態の質量比から算出される。トルエン膨潤度は、例えば、乳化グラフト重合する際に使用するゴム状重合体の架橋度の影響を受け、これはゴム状重合体の乳化重合時の開始剤、乳化剤、重合温度、ジビニルベンゼン等の多官能単量体の添加などによって調整することができる。

20

【0035】

SAN樹脂とは、スチレン系単量体単位とアクリロニトリル系単量体単位を有する共重合体であり、例えば、スチレン-アクリロニトリル系共重合体がある。

【0036】

SAN樹脂のその他の共重合可能な単量体として、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体、アクリル酸ブチルやアクリル酸エチル等のアクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸等の(メタ)アクリル酸系単量体、アクリル酸等のアクリル酸系単量体、N-フェニルマレイミド等のN-置換マレイミド系単量体を用いることができる。

30

【0037】

SAN樹脂の構成単位は、スチレン系単量体単位 $60\sim 90$ 質量%、シアニ化ビニル系単量体単位 $10\sim 40$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは、スチレン系単量体単位 $65\sim 80$ 質量%、シアニ化ビニル系単量体単位 $20\sim 35$ 質量%である。構成単位が上記範囲内であれば、得られる耐熱性樹脂組成物の衝撃強度と流動性のバランスに優れる。スチレン系単量体単位、シアニ化ビニル系単量体単位は $^{13}\text{C-NMR}$ によって測定した値である。

【0038】

SAN樹脂の製造方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等により製造することができる。反応装置の操作方法としては、連続式、バッチ式(回分式)、半回分式のいずれも適用できる。品質面や生産性の面から、塊状重合或いは溶液重合が好ましく、連続式であることが好ましい。塊状重合或いは溶液重合の溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びキシレン等のアルキルベンゼン類やアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサンやシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等がある。

40

【0039】

SAN樹脂の塊状重合或いは溶液重合では、重合開始剤、連鎖移動剤を用いることができ、重合温度は $120\sim 170$ の範囲であることが好ましい。重合開始剤は、例えば、

50

1, 1 - ジ (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ブタン、2, 2 - ジ (4, 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、1, 1 - ジ (t - アミルパーオキシ) シクロヘキサン等のパーオキシケタール類、クメ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等のハイドロパーオキサイド類、t - ブチルパーオキシアセテート、t - アミルパーオキシイソノナノエート等のアルキルパーオキサイド類、t - ブチルクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ヘキシルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、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プロピルモノカーボネート等のパーオキシエステル類、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ポリエーテルテトラキス (t - ブチルパーオキシカーボネート) 等のパーオキシカーボネート類、N, N' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、N, N' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、N, N' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、N, N' - アゾビス [2 - (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] 等があり、これらの1種あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。連鎖移動剤は、例えば、n - オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、α - メチルスチレンダイマー、チオグリコール酸エチル、リモネン、ターピノールン等がある。

【0040】

SAN樹脂の重合終了後の溶液から、未反応の単量体や溶液重合に用いた溶媒などの揮発分を取り除く脱揮方法は、公知の手法が採用できる。例えば、予熱器付きの真空脱揮槽やベント付き脱揮押出機を用いることができる。脱揮された熔融状態のSAN樹脂は、造粒工程に移送され、多孔ダイよりストランド状に押出し、コールドカット方式や空中ホットカット方式、水中ホットカット方式にてペレット状に加工することができる。

【0041】

SAN樹脂の重量平均分子量は、耐熱性樹脂組成物の耐衝撃性と成形性の観点から、8.0万～15.0万であることが好ましく、より好ましくは9.0万～12.0万である。具体的には例えば、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0、14.0、又は15.0万であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。SAN樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、THF 溶媒中で測定されるポリスチレン換算の値であり、マレイミド系共重合体 (A) と同様の方法で測定した値である。重量平均分子量は、重合時の連鎖移動剤の種類及び量、溶媒濃度、重合温度、重合開始剤の種類及び量によって調整することができる。

【0042】

樹脂 (B) として、例えば、乳化重合法によって得られた粉末状のABS樹脂と、連続式の塊状重合法によって得られたペレット状のSAN樹脂の2種類を使用する方法が挙げられる。また、乳化重合法によって得られた粉末状のABS樹脂と、連続塊状重合によって得られたペレット状のSAN樹脂を一旦、押出機等で熔融ブレンドし、ペレット状のABS樹脂としたものを使用する方法が挙げられる。

【0043】

マレイミド系共重合体 (A) と、ABS樹脂、ASA樹脂、AES樹脂、SAN樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂 (B) から耐熱性樹脂組成物を製造する方法は、公知の方法が採用でき、押出機を使用して熔融混練する方法が好ましい。押出機は公知の装置を使用することができ、例えば、二軸スクリュウ押出機、単軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、二軸ロータ付きの連続混練機などが挙げられる。二軸押出機を使用することが好ましく、噛み合い形同方向回転二軸スクリュウ押出機が、一般的に広く使用されており、更に好ましい。

【0044】

耐熱性樹脂組成物のメチルエチルケトン (MEK) 可溶分の重量平均分子量は、8.0万～12.0万であり、8.5万～10.5万であることが好ましい。具体的には例えば

、 8 . 0 万、 8 . 5 万、 9 . 0 万、 9 . 5 万、 1 0 . 0 万、 1 0 . 5 万、 1 1 . 0 万、 1 1 . 5 万、又は 1 2 . 0 万であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。重量平均分子量が 8 . 0 万未満では耐衝撃性が低下し、 1 2 . 0 万を超えると流動性が低下して成形性が悪化することがある。M E K 可溶分の重量平均分子量は、マレイミド系共重合体 (A) と樹脂 (B) の重量平均分子量と配合比によって調整することができる。M E K 可溶分は、耐熱性樹脂組成物をメチルエチレンケトンに溶解し、遠心分離機を用いて、 2 0 0 0 0 r p m にて遠心分離して不溶分を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を回収し、上澄み液にメタノールを加えて再沈することで得られる。M E K 可溶分の重量平均分子量は、マレイミド系共重合体 (A) と同様の方法で測定したポリスチレン換算の値である。

10

【 0 0 4 5 】

耐熱性樹脂組成物の M E K 可溶分 1 0 0 質量 % 中に含まれるマレイミド系単量体単位は、 7 ~ 1 6 質量 % であり、 7 ~ 1 2 質量 % であることが好ましい。具体的には例えば、 7、 8、 9、 1 0、 1 1、 1 2、 1 3、 1 4、 1 5、又は 1 6 質量 % であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。耐熱性樹脂組成物の M E K 可溶分 1 0 0 質量 % 中に含まれるマレイミド系単量体単位が 7 質量 % 未満では、耐熱性が不足し、 1 6 質量 % を超える流動性が低下して成形性が悪化することがある。M E K 可溶分に含まれるマレイミド系単量体単位は、マレイミド系共重合体 (A) のマレイミド系単量体単位と樹脂 (B) との配合比によって調整することができる。M E K 可溶分に含まれるマレイミド系単量体単位は、マレイミド系共重合体 (A) と同様の方法で測定した値である。

20

【 0 0 4 6 】

耐熱性樹脂組成物の M E K 可溶分 1 0 0 質量 % 中に含まれるアクリロニトリル系単量体単位は、 1 5 ~ 3 0 質量 % であることが好ましく、 1 8 ~ 2 2 質量 % であることが更に好ましい。具体的には例えば、 1 5、 2 0、 2 1、 2 2、 2 3、 2 4、 2 5、又は 3 0 質量 % であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。耐熱性樹脂組成物の M E K 可溶分 1 0 0 質量 % 中に含まれるアクリロニトリル系単量体単位を 1 5 質量 % 以上とすることで耐衝撃性と耐薬品性に優れ、 3 0 質量 % 以下とすることで流動性に優れる。M E K 可溶分に含まれるアクリロニトリル系単量体単位は、マレイミド系共重合体 (A) のマレイミド系単量体単位と樹脂 (B) との配合比によって調整することができる。M E K 可溶分に含まれるアクリロニトリル系単量体単位は、マレイミド系共重合体 (A) と同様の方法で測定した値である。

30

【 0 0 4 7 】

耐熱性樹脂組成物 1 0 0 質量 % 中に含まれるゲル分は、 1 5 ~ 2 4 質量 % であり、 1 6 ~ 2 1 質量 % であることが好ましい。具体的には例えば、 1 5、 1 6、 1 7、 1 8、 1 9、 2 0、 2 1、 2 2、 2 3、又は 2 4 質量 % であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。ゲル分が 1 6 質量 % 未満では、耐衝撃性が不足し、 2 4 質量 % を超えると流動性が低下して成形性が悪化することがある。ゲル分は、樹脂 (B) 中のゲル分とマレイミド系共重合体 (A) との配合比によって調整することができる。ゲル分は、質量 W の耐熱性樹脂組成物をメチルエチレンケトンに溶解し、遠心分離機を用いて、 2 0 0 0 0 r p m にて遠心分離して不溶分を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去して不溶分を得て、真空乾燥後の乾燥した不溶分の質量 S から、ゲル分 (質量 %) = $(S / W) \times 1 0 0$ の式で算出した値である。

40

【 0 0 4 8 】

耐熱性樹脂組成物のピカット軟化温度は、 1 1 0 以上であることが好ましい。具体的には例えば、 1 1 0、 1 1 1、 1 1 2、 1 1 3、 1 1 4、 1 1 5、又は 1 2 0 であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。ピカット軟化温度が 1 1 0 未満では、高温環境下で成形品が変形することがある。ピカット軟化温度は、耐熱性樹脂組成物の M E K 可溶分のマレイミド系単量体単位によって調整することができる。ピカット軟化温度は、 J I S K 7 2 0 6 に基づき、 5 0 法 (荷重 5 0 N、昇温速度 5 0 / 時間) で試験片は 1 0 m m × 1 0 m m、厚さ 4 m m のものを用いて測定した値である。

50

【 0 0 4 9 】

耐熱性樹脂組成物の 2 2 0 、 9 8 N の条件で測定したメルトマスフローレイトは、 1 5 g / 1 0 分以上であることが好ましく、 1 8 g / 1 0 分以上であることがより好ましく、更に好ましくは 2 0 g / 1 0 分以上である。具体的には例えば、 1 5 、 1 6 、 1 7 、 1 8 、 1 9 、 2 0 、 2 1 、 2 2 、 2 3 、 2 4 、 2 5 、又は 3 0 g / 1 0 分以上であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。メルトマスフローレイトが上記範囲であれば、耐熱性樹脂組成物の流動性は良好となり、成形性に優れる。メルトマスフローレイトは、耐熱性樹脂組成物の M E K 可溶分の重量平均分子量、M E K 可溶分のマレイミド系単量体単位、ゲル分等によって調整することができる。メルトマスフローレイトは、J I S K 7 2 1 0 に基づき測定した値である。

10

【 0 0 5 0 】

耐熱性樹脂組成物 1 0 0 質量%中に含まれるマレイミド系共重合体 (A) の含有量は 1 0 ~ 2 7 質量%であることが好ましく、より好ましくは 1 3 ~ 2 4 質量%、さらに好ましくは 1 5 ~ 2 1 質量%である。具体的には例えば、 1 0 、 1 1 、 1 2 、 1 3 、 1 4 、 1 5 、 1 6 、 1 7 、 1 8 、 1 9 、 2 0 、 2 1 、 2 2 、 2 3 、 2 4 、 2 5 、 2 6 、又は 2 7 質量%であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。マレイミド系共重合体 (A) の含有量が少なすぎると樹脂組成物の耐熱性が十分に向上しないことがある。多すぎると、流動性が低下し、成形性が悪化することがある。

【 0 0 5 1 】

本発明にかかる耐熱性樹脂組成物は、一態様において少なくとも A B S 樹脂及び S A N 樹脂を含有することが好ましい。

20

【 0 0 5 2 】

耐熱性樹脂組成物 1 0 0 質量%中に含まれる A B S 樹脂の含有量は 1 6 ~ 2 7 質量%であることが好ましく、より好ましくは 1 9 ~ 2 7 質量%、さらに好ましくは 2 0 ~ 2 5 質量%である。具体的には例えば、 1 6 、 1 9 、 2 0 、 2 1 、 2 2 、 2 3 、 2 4 、 2 5 、 2 6 、又は 2 7 質量%であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。A B S 樹脂の含有量を 1 6 質量%以上とすることで耐衝撃性に優れ、2 7 質量%以下とすることで流動性に優れる。

【 0 0 5 3 】

耐熱性樹脂組成物 1 0 0 質量%中に含まれる S A N 樹脂の含有量は 5 6 ~ 6 9 質量%であることが好ましく、より好ましくは 5 7 ~ 6 5 質量%、さらに好ましくは 5 7 ~ 6 3 質量%である。具体的には例えば、 5 6 、 5 7 、 5 8 、 5 9 、 6 0 、 6 1 、 6 2 、 6 3 、 6 4 、 6 5 、又は 6 9 質量%であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。S A N 樹脂の含有量を 5 6 質量%以上とすることで流動性に優れ、6 9 質量%以下とすることで耐熱性に優れる。

30

【 0 0 5 4 】

耐熱性樹脂組成物には、本発明の効果を損ねない範囲で、その他の樹脂成分、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、耐衝撃改質材、流動性改質材、硬度改質材、酸化防止剤、無機充填剤、艶消し剤、難燃剤、難燃助剤、ドリップ防止剤、摺動性付与剤、放熱材、電磁波吸収材、可塑剤、滑剤、離型剤、紫外線吸収剤、光安定剤、抗菌剤、抗カビ剤、帯電防止剤、カーボンブラック、酸化チタン、顔料、染料等を含んでもよい。

40

【 0 0 5 5 】

耐熱性樹脂組成物は公知の成形方法によって成形体とすることができるが、流動性に優れるため、射出成形用を使用することが好ましい。また、耐熱性に優れることから自動車の外装材や内装材として使用することが好ましい。

【実施例】

【 0 0 5 6 】

以下、詳細な内容について実施例を用いて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

50

【 0 0 5 7 】

<マレイミド系共重合体 (A - 1) の製造例>

以下の方法でマレイミド系共重合体 (A - 1) を製造した。

攪拌機を備えた容積約 1 2 0 リットルのオートクレーブ中に、スチレン 6 5 質量部、マレイ
ン酸無水物 7 質量部、2、4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 0 . 3 5 質量部
、メチルエチルケトン 2 5 質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を 9 2
に昇温し、マレイン酸無水物 2 8 質量部と t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエ
ート 0 . 1 8 質量部をメチルエチルケトン 1 0 0 質量部に溶解した溶液を 7 時間かけて連
続的に添加した。添加後、さらに t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0 .
0 3 質量部を添加して 1 2 0 に昇温し、1 時間反応させて重合を終了させた。その後、
重合液にアニリン 3 2 質量部、トリエチルアミン 0 . 6 質量部を加え 1 4 0 で 7 時間反
応させた。反応終了後のイミド化反応液をベントタイプスクリー式押出機に投入し、揮
発分を除去してペレット状のマレイミド系共重合体 (A - 1) を得た。(A - 1) は、ス
チレン単位 5 1 質量%、N - フェニルマレイミド単位 4 8 質量%、無水マレイン酸単位 1
質量%であり、重量平均分子量 M w は 1 0 . 1 万、ガラス転移温度 T m g は 1 9 0 であ
った。

10

【 0 0 5 8 】

<マレイミド系共重合体 (A - 2) の製造例>

以下の方法でマレイミド系共重合体 (A - 2) を製造した。

攪拌機を備えた容積約 1 2 0 リットルのオートクレーブ中に、スチレン 6 5 質量部、マレ
イン酸無水物 7 質量部、2、4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 0 . 2 質量部、
メチルエチルケトン 2 5 質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を 9 2 に
昇温し、マレイン酸無水物 2 8 質量部と t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエ
ート 0 . 1 8 質量部をメチルエチルケトン 1 0 0 質量部に溶解した溶液を 7 時間かけて連
続的に添加した。添加後、さらに t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0 . 0
3 質量部を添加して 1 2 0 に昇温し、1 時間反応させて重合を終了させた。その後、重
合液にアニリン 3 2 質量部、トリエチルアミン 0 . 6 質量部を加え 1 4 0 で 7 時間反応
させた。反応終了後のイミド化反応液をベントタイプスクリー式押出機に投入し、揮発
分を除去してペレット状のマレイミド系共重合体 (A - 2) を得た。(A - 2) は、スチ
レン単位 5 1 質量%、N - フェニルマレイミド単位 4 8 質量%、無水マレイン酸単位 1 質
量%であり、重量平均分子量 M w は 1 2 . 4 万、ガラス転移温度 T m g は 1 9 1 であっ
た。

20

30

【 0 0 5 9 】

<マレイミド系共重合体 (A - 3) の製造例>

以下の方法でマレイミド系共重合体 (A - 3) を製造した。

攪拌機を備えた容積約 1 2 0 リットルのオートクレーブ中に、スチレン 4 2 質量部、アク
リロニトリル 1 0 質量部、マレイン酸無水物 4 質量部、2、4 - ジフェニル - 4 - メチル
- 1 - ペンテン 0 . 6 質量部、メチルエチルケトン 2 7 質量部を仕込み、気相部を窒素ガ
スで置換した後、攪拌しながら 4 0 分かけて 9 2 まで昇温した。昇温後 9 2 を保持し
ながら、マレイン酸無水物 2 1 質量部と t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエ
ート 0 . 1 5 質量部をメチルエチルケトン 8 5 質量部に溶解した溶液及びスチレン 2 0 質量
部を 4 . 5 時間かけて連続的に添加した。更にマレイン酸無水物添加終了後、t - ブチル
パーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0 . 0 2 質量部をメチルエチルケトン 9 質量部に
溶解した溶液及びスチレン 3 質量部を 3 0 分かけて連続的に添加した。添加後、1 2 0
に昇温し、3 0 分反応させて重合を終了させた。その後、重合液にアニリン 2 3 質量部、
トリエチルアミン 0 . 4 質量部を加え 1 4 0 で 7 時間反応させた。反応終了後のイミド
化反応液をベントタイプスクリー式押出機に投入し、揮発分を除去してペレット状のマ
レイミド系共重合体 (A - 3) を得た。(A - 3) は、スチレン単位 5 2 質量%、アクリ
ロニトリル単位 8 質量%、N - フェニルマレイミド単位 3 9 質量%、無水マレイン酸単位
1 質量%であり、重量平均分子量 M w は 8 万、ガラス転移温度 T m g は 1 7 6 であつた。

40

50

【 0 0 6 0 】

< グラフト A B S 樹脂 (B - 1) の製造例 >

以下の方法でグラフト A B S 樹脂 (B - 1) を製造した。

攪拌機を備えた反応缶中に、ポリブタジエンラテックス 9 7 質量部 (固形分濃度 5 0 質量 %、平均粒子径が 0 . 3 μ m)、スチレン含有量 2 4 質量 % のスチレン - ブタジエンラテックス 1 2 質量部 (固形分濃度 7 0 質量 %、平均粒子径が 0 . 5 μ m、)、ステアリン酸ソーダ 1 質量部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0 . 2 質量部、テトラソジウムエチレンジアミンテトラアセチックアシッド 0 . 0 1 質量部、硫酸第一鉄 0 . 0 0 5 質量部、及び純水 2 0 0 質量部を仕込み、温度を 5 0 に加熱した。ここにスチレン 7 5 質量 % 及びアクリロニトリル 2 5 質量 % の単量体混合物 4 3 質量部、*t* - ドデシルメルカブタン 0 . 2 質量部、*t* - ブチルパーオキシアセテート 0 . 0 6 質量部を 5 時間で連続的に分割添加した。分割添加終了後、ジイソプロピルエンゼンパーオキサイドを 0 . 0 4 質量部加え、7 0 でさらに 2 時間かけて重合を完結させ、グラフト A B S 樹脂のラテックスを得た。得られたラテックスにイルガノックス 1 0 7 6 (チバスペシャリティケミカル社製) を 0 . 3 質量部添加した後、硫酸マグネシウムと硫酸を用い、凝固時のスラリーの pH が 6 . 8 となるよう凝固を行い、洗浄脱水後、乾燥することで粉末状のグラフト A B S 樹脂 (B - 1) を得た。原料の配合比より、ゴム状重合体含有量は 5 7 質量 % である。ゴム状重合体を除いた構成単位は、NMR によって測定し、スチレン単位が 7 5 質量 %、アクリロニトリル単位が 2 5 質量 % であった。樹脂組成物とした後の透過型電子顕微鏡の観察より、A B S 樹脂は粒子状に分散しており、体積平均粒子径は 0 . 4 μ m であった。

10

20

【 0 0 6 1 】

< S A N 樹脂 (B - 2) >

以下の方法で S A N 樹脂 (B - 2) を製造した。

連続式の塊状重合にて作製した。反応器として完全混合槽型撹拌槽を 1 基使用し、3 0 L の容量で重合を行った。スチレン 6 1 質量 %、アクリロニトリル 2 1 質量 %、エチルベンゼン 1 8 質量 % の原料溶液を作製し、反応器に 9 . 5 L / h の流量で連続的に供給した。また、原料溶液に対して、重合開始剤として *t* - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 1 6 0 p p m、連鎖移動剤として *n* - ドデシルメルカブタン 1 5 0 0 p p m の濃度となるよう、原料溶液の供給ラインに連続的に添加した。反応器の反応温度は 1 4 5 となるよう調整した。反応器から連続的に取り出されたポリマー溶液は、予熱器付き真空脱揮槽に供給され、未反応のスチレン及びアクリロニトリル、エチルベンゼンを分離した。脱揮槽内のポリマー温度が 2 2 5 となるように予熱器の温度を調整し、脱揮槽内の圧力は 0 . 4 k P a とした。ギヤーポンプにより真空脱揮槽からポリマーを拔出し、ストランド状に押出して冷却水にて冷却後、切断してペレット状の S A N 樹脂 (B - 2) を得た。(B - 2) の構成単位は、スチレン単位が 7 5 . 0 質量 %、アクリロニトリル単位が 2 5 . 0 質量 % であった。また、重量平均分子量は 1 0 . 5 万であった。

30

【 0 0 6 2 】

< S A N 樹脂 (B - 3) >

以下の方法で S A N 樹脂 (B - 3) を製造した。

連続式の塊状重合にて作製した。反応器として完全混合槽型撹拌槽を 1 基使用し、3 0 L の容量で重合を行った。スチレン 5 0 質量 %、アクリロニトリル 2 8 質量 %、エチルベンゼン 2 2 質量 % の原料溶液を作製し、反応器に 9 . 5 L / h の流量で連続的に供給した。また、原料溶液に対して、重合開始剤として *t* - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 2 0 0 p p m、連鎖移動剤として *n* - ドデシルメルカブタン 1 3 0 0 p p m の濃度となるよう、原料溶液の供給ラインに連続的に添加した。反応器の反応温度は 1 4 5 となるよう調整した。反応器から連続的に取り出されたポリマー溶液は、予熱器付き真空脱揮槽に供給され、未反応のスチレン及びアクリロニトリル、エチルベンゼンを分離した。脱揮槽内のポリマー温度が 2 2 5 となるように予熱器の温度を調整し、脱揮槽内の圧力は 0 . 4 k P a とした。ギヤーポンプにより真空脱揮槽からポリマーを拔出し、ストランド状に押出して冷却水にて冷却後、切断してペレット状の S A N 樹脂 (B - 3) を得

40

50

た。(B-3)の構成単位は、スチレン単位が67.8質量%、アクリロニトリル単位が32.3質量%であった。また、重量平均分子量は9.2万であった。

【0063】

<SAN樹脂(B-4)>

以下の方法でSAN樹脂(B-4)を製造した。

連続式の塊状重合にて作製した。反応器として完全混合槽型撹拌槽を1基使用し、30Lの容量で重合を行った。スチレン60質量%、アクリロニトリル22質量%、エチルベンゼン18質量%の原料溶液を作製し、反応器に9.5L/hの流量で連続的に供給した。また、原料溶液に対して、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを160ppm、連鎖移動剤としてn-ドデシルメルカプタン400ppmの濃度となるよう、原料溶液の供給ラインに連続的に添加した。反応器の反応温度は145となるよう調整した。反応器から連続的に取り出されたポリマー溶液は、予熱器付き真空脱揮槽に供給され、未反応のスチレン及びアクリロニトリル、エチルベンゼンを分離した。脱揮槽内のポリマー温度が235となるように予熱器の温度を調整し、脱揮槽内の圧力は0.4kPaとした。ギヤーポンプにより真空脱揮槽からポリマーを拔出し、ストランド状に押出して冷却水にて冷却後、切断してペレット状のSAN樹脂(B-4)を得た。(B-4)の構成単位は、スチレン単位が73.5質量%、アクリロニトリル単位が26.5質量%であった。また、重量平均分子量は14.6万であった。

10

【0064】

<SAN樹脂(B-5)>

以下の方法でSAN樹脂(B-5)を製造した。

連続式の塊状重合にて作製した。反応器として完全混合槽型撹拌槽を1基使用し、30Lの容量で重合を行った。スチレン61質量%、アクリロニトリル21質量%、エチルベンゼン18質量%の原料溶液を作製し、反応器に9.5L/hの流量で連続的に供給した。また、原料溶液に対して、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを160ppm、連鎖移動剤としてn-ドデシルメルカプタン2300ppmの濃度となるよう、原料溶液の供給ラインに連続的に添加した。反応器の反応温度は145となるよう調整した。反応器から連続的に取り出されたポリマー溶液は、予熱器付き真空脱揮槽に供給され、未反応のスチレン及びアクリロニトリル、エチルベンゼンを分離した。脱揮槽内のポリマー温度が225となるように予熱器の温度を調整し、脱揮槽内の圧力は0.4kPaとした。ギヤーポンプにより真空脱揮槽からポリマーを拔出し、ストランド状に押出して冷却水にて冷却後、切断してペレット状のSAN樹脂(B-5)を得た。(B-5)の構成単位は、スチレン単位が75.0質量%、アクリロニトリル単位が25.0質量%であった。また、重量平均分子量は8.1万であった。

20

30

【0065】

<実施例・比較例>

マレイミド系共重合体、ABS樹脂、SAN樹脂を表1、表2に示す配合で二軸押出機TEM-35B(東芝機械株式会社製)を用いて熔融混練し、ペレット化した耐熱性樹脂組成物を得た。押出機のスクリー回転数は250rpm、フィード量は30kg/hr、シリンダー温度は280とした。得られた耐熱性樹脂組成物について、以下の方法で、メルトマスフローレイト、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強さ、ピカット軟化点等の評価を行った。結果を表1、表2に示す。

40

【0066】

(メルトマスフローレイト)

メルトマスフローレイトは、JIS K7210に基づき、220、98N荷重にて測定した。

【0067】

(曲げ弾性率)

曲げ弾性率は、JIS K7171に基づき、曲げ速度2mm/minで測定した。

【0068】

50

(シャルピー衝撃強さ)

シャルピー衝撃強さは、J I S K 7 1 1 1 - 1に基づき、ノッチあり試験片を用い、打撃方向はエッジワイズを採用して測定した。なお、測定機は東洋精機製作所社製デジタル衝撃試験機を使用した。

【 0 0 6 9 】

(ピカット軟化温度)

ピカット軟化点は、J I S K 7 2 0 6に基づき、5 0 法(荷重 5 0 N、昇温速度 5 0 / 時間)で試験片は 1 0 m m × 1 0 m m、厚さ 4 m mのものをを用いて測定した。なお、測定機は東洋精機製作所社製 H D T & V S P T 試験装置を使用した。

【 0 0 7 0 】

10

(M E K可溶分の重量平均分子量)

耐熱性樹脂組成物をメチルエチレンケトンに溶解し、遠心分離機を用いて、2 0 0 0 0 r p mにて遠心分離して不溶分を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を回収し、上澄み液にメタノールを加えて再沈してM E K可溶分を回収した。M E K可溶分の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(G P C)にて測定されるポリスチレン換算の値であり、次の条件で測定した。

装置名: S Y S T E M - 2 1 S h o d e x (昭和電工株式会社製)

カラム: P L g e l M I X E D - Bを3本直列

温度: 4 0

検出: 示差屈折率

20

溶媒: テトラヒドロフラン

濃度: 2 質量%

検量線: 標準ポリスチレン(P S)(P L社製)を用いて作製した。

【 0 0 7 1 】

(M E K可溶分のマレイミド系単量体単位、シアン化ビニル系単量体単位)

M E K可溶分のマレイミド系単量体単位、シアン化ビニル系単量体単位は、C - 1 3 N M R法を用いて以下記載の測定条件で測定した。

装置名: F T - N M R A V A N C E 3 0 0 (B R U K E R社製)

溶媒: 重水素化クロロホルム

濃度: 1 4 質量%

30

温度: 2 7

積算回数: 8 0 0 0 回

【 0 0 7 2 】

(ゲル分)

ゲル分は、質量Wの耐熱性樹脂組成物をメチルエチレンケトンに溶解し、遠心分離機を用いて、2 0 0 0 0 r p mにて遠心分離して不溶分を沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去して不溶分を得て、真空乾燥後の乾燥した不溶分の質量Sから、ゲル分(質量%) = (S / W) × 1 0 0の式で算出した。

【 0 0 7 3 】

40

【表 1】

表 1		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
樹脂	マレイミド系共重合体 (A-1)	質量%	18	18	16	21	18			12		18	16
	マレイミド系共重合体 (A-2)	質量%					18						
	マレイミド系共重合体 (A-3)	質量%						20	15		25		
	グラフトABS樹脂 (B-1)	質量%	20	22	22	22	25	22	22	22	20	18	28
	SAN樹脂 (B-2)	質量%	62	60	62	57	60	58		66	55	64	58
	SAN樹脂 (B-3)	質量%							63				
	SAN樹脂 (B-4)	質量%											
	SAN樹脂 (B-5)	質量%											
物性値	MEK可溶分の重量平均分子量Mw	万	10.2	9.9	10.1	10.3	10.1	10.6	9.5	8.6	9.3	10.2	10.1
	MEK可溶分のマレイミド系単量体単位	質量%	11	11	10	13	11	11	10	8	13	10	9
	MEK可溶分のシアノン化ビニル系単量体単位	質量%	20	20	20	19	20	20	21	28	20	20	21
	ゲル分	質量%	17	19	19	19	22	19	19	19	17	16	24
	ピカット軟化温度	℃	111	111	110	113	111	111	111	109	115	111	109
試験結果	マルトマスフローレート(220℃,98N)	g/10min	23.2	20.4	22.4	16.2	16.5	18.6	21.9	18.2	15.5	25.3	15.2
	曲げ弾性率	MPa	2,620	2,550	2,540	2,530	2,420	2,590	2,530	2,550	2,650	2,690	2,330
	シャルピー衝撃強さ	kJ/m2	7.1	9.0	9.7	6.9	10.9	8.9	8.9	7.8	5.4	5.2	13.7

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
樹脂組成物	マレイミド系共重合体 (A-1)	質量%	14	21	28	10	18	15
	マレイミド系共重合体 (A-2)	質量%						
	マレイミド系共重合体 (A-3)	質量%						
	グラフトABS樹脂 (B-1)	質量%	22	22	22	22	30	24
	SAN樹脂 (B-2)	質量%			50	68	52	66
	SAN樹脂 (B-3)	質量%						
	SAN樹脂 (B-4)	質量%	64					61
	SAN樹脂 (B-5)	質量%		57				
	MEK可溶分の重量平均分子量Mw	万	13.2	7.9	9.8	10.2	10.1	10.3
	MEK可溶分のマレイミド系単量体単位	質量%	9	13	17	6	12	10
樹脂組成物の特性	MEK可溶分のシアニ化ビニル系単量体単位	質量%	22	19	17	22	19	20
	ゲル分	質量%	19	19	19	19	26	14
	ビカット軟化温度	℃	111	111	116	106	110	111
	マルトマスフローレイト(220℃,98N)	g/10min	10.2	29.7	10.5	26.0	12.8	28.5
	曲げ弾性率	MPa	2,530	2,490	2,530	2,520	2,260	2,760
樹脂組成物の物性	シャルピー衝撃強さ	kJ/m2	15.6	3.4	4.7	11.4	15.5	3.1
								16.1

【 0 0 7 5 】

表 1、表 2 の結果より、M E K 可溶分の重量平均分子量、M E K 可溶分のマレイミド系単量体単位、ゲル分を適切な範囲にすることで、耐熱性を有しつつ流動性及び耐衝撃性に優れた耐熱性樹脂組成物が得られる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 6 】

本発明により、耐熱性を有しつつ流動性及び耐衝撃性に優れた耐熱性樹脂組成物が得られ、大型で複雑或いは薄肉形状の成形品を射出成形で得ることが可能となる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 三宅 澄也

- (56)参考文献 国際公開第2008/026554(WO,A1)
国際公開第2016/186133(WO,A1)
特開平07-041624(JP,A)
特開平09-143319(JP,A)
特開平11-035760(JP,A)
特開2004-323772(JP,A)
特開2004-346148(JP,A)
特開2005-298774(JP,A)
特開2005-298776(JP,A)
国際公開第2010/082617(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L
C08F