



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 103443154 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201280013396. 2

(22) 申请日 2012. 03. 23

(30) 优先权数据

2011-072129 2011. 03. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/057525 2012. 03. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/133190 JA 2012. 10. 04

(73) 专利权人 UMG ABS 株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 前田一彦 中村崇浩 松山广宪

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 张志楠

(51) Int. Cl.

C08F 265/06(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

C08L 101/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1486347 A, 2004. 03. 31, 说明书第 23 页
第 13 行—第 26 页第 6 行, 第 41 页第 12 行—第 46
页第 8 行.

JP 特开 2002 - 194034 A, 2002. 07. 10, 权利
要求 1 - 10, 说明书第 1, 8, 19 - 20, 表 3.

JP 特开 2004 - 346237 A, 2004. 12. 09, 权利
要求 1 - 6, 说明书第 12 - 16, 24 - 25, 42 段, 表
1.

JP 特开平 4 - 225051 A, 1992. 08. 14, 权利
要求 1, 说明书第 1, 16, 41 段.

JP 特开 2004 - 346237 A, 2004. 12. 09, 权利
要求 1 - 6, 说明书第 12 - 16, 24 - 25, 42 段, 表
1.

JP 特开 2006 - 16524 A, 2006. 01. 19, 权利
要求 1 - 9, 说明书第 1, 23 - 36, 63 段.

JP 特开 2006 - 16524 A, 2006. 01. 19, 权利
要求 1 - 9, 说明书第 1, 23 - 36, 63 段.

JP 平 1 - 203450 A, 1989. 08. 16, 权利要求
1 - 3, 说明书摘要.

JP 特开平 7 - 304824 A, 1995. 11. 21, 权利
要求 1, 说明书第 7 - 26 段.

JP 特开平 8 - 295784 A, 1996. 11. 12, 权利
要求 1, 说明书第 13, 18, 40 段.

JP 特开 2006 - 241283 A, 2006. 09. 14, 权利
要求 1, 说明书第 1 段, 表 1 - 2.

JP 特开 2007 - 91970 A, 2007. 04. 12, 权利
要求 1, 说明书 1, 22 - 23 段.

审查员 徐靖

权利要求书1页 说明书29页

(54) 发明名称

丙烯酸类橡胶系接枝共聚物和热塑性树脂组
合物

(57) 摘要

【课题】本发明提供一种丙烯酸类橡胶系接枝
共聚物以及含有该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物的
热塑性树脂组合物, 所述丙烯酸类橡胶系接枝共
聚物可提供耐冲击性、刚性、外观均优异的热塑性
树脂组合物。【解决手段】一种丙烯酸类橡胶系接
枝共聚物, 其为在含有丙烯酸酯系单体单元和多
官能性单体单元的橡胶质聚合物的存在下, 将乙
烯基系单体接枝聚合而成的接枝共聚物, 其中, 该
橡胶质聚合物中的上述多官能性单体单元的总量

相对于 100 质量份丙烯酸酯系单体单元为 0.3 ~
3 质量份, 并且, 在上述多官能性单体单元的总量
100 质量% 中含有 30 ~ 95 质量% 的具有 2 个不
饱和键的多官能性单体单元和 5 ~ 70 质量% 的具
有 3 个不饱和键的多官能性单体单元。一种热塑
性树脂组合物, 其含有该丙烯酸类橡胶系接枝共
聚物。

1. 一种丙烯酸类橡胶系接枝共聚物, 其为在含有丙烯酸酯系单体单元和多官能性单体单元的橡胶质聚合物的存在下将乙烯基系单体接枝聚合而成的接枝共聚物, 其特征在于, 该橡胶质聚合物中的上述多官能性单体单元的总量相对于 100 质量份丙烯酸酯系单体单元为 0.3 质量份 $\sim$ 3 质量份, 并且, 在上述多官能性单体单元的总量 100 质量%中含有 30 质量% $\sim$ 95 质量%的具有 2 个不饱和键的多官能性单体单元和 5 质量% $\sim$ 70 质量%的具有 3 个不饱和键的多官能性单体单元,

所述具有 2 个不饱和键的多官能性单体单元选自甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸-2-丙烯基酯和二乙烯基苯, 且

所述具有 3 个不饱和键的多官能性单体单元选自具有芳香环的异氰脲酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯和偏苯三酸三烯丙酯。

2. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物, 其特征在于, 上述橡胶质聚合物是通过将下述共聚物乳液与含酸基共聚物乳液混合来肥大化, 然后进一步添加包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合而成的, 所述共聚物乳液是将含有丙烯酸酯系单体和多官能性单体的单体混合物进行聚合而成的。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物, 其特征在于, 上述橡胶质聚合物的体积平均粒径为 300nm $\sim$ 600nm。

4. 一种热塑性树脂组合物, 其特征在于, 该组合物含有权利要求 1 至 3 的任一项所述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物, 该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物在下文中记为丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A)。

5. 如权利要求 4 所述的热塑性树脂组合物, 其特征在于, 该组合物含有丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 和在下文中记为丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物, 该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 是在体积平均粒径为 70nm $\sim$ 200nm 的含有丙烯酸酯系单体单元的橡胶质聚合物的存在下将乙烯基系单体接枝聚合而成的。

6. 如权利要求 5 所述的热塑性树脂组合物, 其特征在于, 相对于热塑性树脂组合物中的树脂成分 100 质量份, 热塑性树脂组合物所含有的橡胶质聚合物的总量为 5 质量份 $\sim$ 30 质量份, 并且, 以热塑性树脂组合物所含有的橡胶质聚合物的总量为 100 质量%, 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 所含有的橡胶质聚合物为 20 质量% $\sim$ 70 质量%, 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 所含有的橡胶质聚合物为 30 质量% $\sim$ 80 质量%。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的热塑性树脂组合物, 其中, 该组合物含有除丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 和丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 以外的其它热塑性树脂 (C) 0 $\sim$ 90 质量份。

8. 如权利要求 5 或 6 所述的热塑性树脂组合物, 其特征在于, 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 是使丙烯酸酯系单体 100 质量%以聚合速度 3 质量%/分钟以上进行聚合而成的。

9. 一种热塑性树脂组合物成型品, 其特征在于, 该成型品是将权利要求 4 至 8 的任一项所述的热塑性树脂组合物成型而成的。

丙烯酸类橡胶系接枝共聚物和热塑性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可用作各种工业材料的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物以及使用该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物的热塑性树脂组合物和热塑性树脂成型品。

背景技术

[0002] 以往,在热塑性树脂(例如苯乙烯-丙烯腈共聚树脂、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚树脂、苯乙烯-丙烯腈-苯基马来酰亚胺共聚树脂等)中配合将赋予与这些树脂相容性的单体接枝聚合在橡胶质聚合物上得到的接枝聚合物,作为ABS树脂、ASA树脂等所代表的赋予了耐冲击性的材料,在社会中得到广泛使用。这些之中,橡胶质聚合物中使用了作为饱和橡胶的(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶等成分的ASA树脂具备具有耐候性良好的特征。

[0003] 另一方面,ASA树脂具有下述缺点:由于着色成型品的显色性降低等而产生外观不良,或者耐冲击性降低。因此,为了对该外观不良和耐冲击性的平衡进行改良,有文献提出了以粒径分布不同的橡胶颗粒组合而成的丙烯酸酯系橡胶质聚合物为构成成分的ASA树脂(专利文献1~3)。

[0004] 另外,为了弥补ASA树脂所具有的缺点,有文献提出了将使用了乙烯-丙烯系橡胶成分的AES树脂和ASA树脂合用的热塑性树脂组合物(专利文献4)。

[0005] 但是,上述的热塑性树脂组合物在耐冲击性、刚性、耐候性、颜料着色性方面均不充分,无法充分应对近年来严格的要求。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭59-232138号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平04-225051号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平08-134312号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2004-346187号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其课题是提供丙烯酸类橡胶系接枝共聚物和含有该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物的热塑性树脂组合物,该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物本身耐冲击性、刚性、外观优异,可提供耐冲击性、刚性、外观均优异的热塑性树脂组合物。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,在制造包含丙烯酸酯系单体单元的橡胶质聚合物时,在组合使用特定的多官能性单体所得到的橡胶质聚合物中聚合乙烯基系单体而成的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物能够解决上述课题。

[0016] 本发明是基于这样的技术思想完成的,其要点如下。

[0017] [1] 一种丙烯酸类橡胶系接枝共聚物,其为在含有丙烯酸酯系单体单元和多官能

性单体单元的橡胶质聚合物的存在下将乙烯基系单体接枝聚合而成的接枝共聚物,其特征在于,该橡胶质聚合物中的上述多官能性单体单元的总量相对于 100 质量份丙烯酸酯系单体单元为 0.3 ~ 3 质量份,并且,在上述多官能性单体单元的总量 100 质量 % 中含有 30 ~ 95 质量 % 的具有 2 个不饱和键的多官能性单体单元和 5 ~ 70 质量 % 的具有 3 个不饱和键的多官能性单体单元。

[0018] [2] 如 [1] 所述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物,其特征在于,上述橡胶质聚合物是通过将下述共聚物乳液与含酸基共聚物乳液混合进行肥大化,然后进一步添加包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合而成的,所述共聚物乳液是将含有丙烯酸酯系单体和多官能性单体的单体混合物进行聚合而成的。

[0019] [3] 如 [1] 或 [2] 所述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物,其特征在于,上述橡胶质聚合物的体积平均粒径为 300 ~ 600nm。

[0020] [4] 一种热塑性树脂组合物,其特征在于,该组合物含有 [1] 至 [3] 的任一项所述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(下文中称为“丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)”)。

[0021] [5] 如 [4] 所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,该组合物含有丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(下文中称为“丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)”),该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)是在体积平均粒径为 70 ~ 200nm 的含有丙烯酸酯系单体单元的橡胶质聚合物的存在下将乙烯基系单体接枝聚合而成的。

[0022] [6] 如 [5] 所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,相对于热塑性树脂组合物中的树脂成分 100 质量份,热塑性树脂组合物所含有的橡胶质聚合物的总量为 5 ~ 30 质量份,并且,以热塑性树脂组合物所含有的橡胶质聚合物的总量为 100 质量 %,丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)所含有的橡胶质聚合物为 20 ~ 70 质量 %,丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)所含有的橡胶质聚合物为 30 ~ 80 质量 %。

[0023] [7] 如 [5] 或 [6] 所述的热塑性树脂组合物,其中,该组合物含有除丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)以外的其它热塑性树脂(C)0 ~ 90 质量份。

[0024] [8] 如 [5] 至 [7] 的任一项所述的热塑性树脂组合物,其特征在于,丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)是使丙烯酸酯系单体 100 质量 % 以聚合速度 3 质量 %/ 分钟以上进行聚合而成的。

[0025] [9] 一种热塑性树脂组合物成型品,其特征在于,该成型品是将 [4] 至 [8] 的任一项所述的热塑性树脂组合物成型而成的。

[0026] 发明效果

[0027] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物和热塑性树脂组合物在耐冲击性、刚性、外观和这些特性的平衡上优异,并且耐候性也优异,因此,近年来能够用于其需求不断扩大的汽车材用途、建材用途、家电品用途中,其工业上的利用价值极高。

具体实施方式

[0028] 下面详细说明本发明的实施方式。

[0029] 需要说明的是,本申请说明书中,“单元”是指来源于聚合前的单体化合物(单体)的结构部分,例如,“丙烯酸酯系单体单元”是指“来源于丙烯酸酯系单体的结构部分”。

[0030] 并且,本申请说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”中的一者或两者。

[0031] [丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)]

[0032] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A))为在含有丙烯酸酯系单体单元和多官能性单体单元的橡胶质聚合物的存在下将乙烯基系单体接枝聚合而成的接枝共聚物,其特征在于,该橡胶质聚合物中的上述多官能性单体单元的总量相对于100质量份丙烯酸酯系单体单元为0.3~3质量份,并且上述多官能性单体单元的总量100质量%中含有30~95质量%的具有2个不饱和键的多官能性单体单元和5~70质量%的具有3个不饱和键的多官能性单体单元。

[0033] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)中使用的橡胶质聚合物(下文中有时称为“橡胶质聚合物(a)”)以丙烯酸酯系单体单元和多官能性单体单元为必要成分。

[0034] 作为该丙烯酸酯系单体,优选具有碳原子数为1~12的烷基的丙烯酸烷基酯。作为这样的丙烯酸烷基酯,使用丙烯酸与具有碳原子数为1~12的直链或侧链的醇的酯。例如可以使用丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等,特别优选烷基的碳原子数为1~8的酯。这些酯可以单独使用或2种以上组合使用。

[0035] 作为橡胶质聚合物(a)100质量%中的丙烯酸酯系单体单元的含量,优选为75质量%以上、进一步优选为85质量%以上、特别优选为95质量%以上。丙烯酸酯系单体单元的含量小于上述下限时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的耐候性、耐冲击性、刚性、外观中的某种特性有时会下降。

[0036] 在橡胶质聚合物(a)中,多官能性单体单元的合计含量相对于丙烯酸酯系单体单元100质量份为0.3~3质量份,优选为2质量份以下、特别优选为1.5质量份以下,另一方面,优选为0.4质量份以上、特别优选为0.5质量份以上。多官能性单体单元含量超过上述上限时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的耐冲击性有时会降低,少于上述下限时,有时外观会下降。

[0037] 该多官能性单体单元仅包含具有2个不饱和键的多官能性单体单元和具有3个不饱和键的多官能性单体单元,相对于橡胶质聚合物(a)中的多官能性单体单元的总量100质量%,具有2个不饱和键的多官能性单体单元的比例为30~95质量%、具有3个不饱和键的多官能性单体单元的比例为5~70质量%,进一步优选具有2个不饱和键的多官能性单体单元为35质量%以上、具有3个不饱和键的多官能性单体单元为65质量%以下,特别优选具有2个不饱和键的多官能性单体单元为40质量%以上、具有3个不饱和键的多官能性单体单元为60质量%以下。另外,优选具有2个不饱和键的多官能性单体单元为90质量%以下、具有3个不饱和键的多官能性单体单元为10质量%以上,特别优选具有2个不饱和键的多官能性单体单元为80质量%以下、具有3个不饱和键的多官能性单体单元为20质量%以上。

[0038] 具有2个不饱和键的多官能性单体单元的比例小于上述下限、具有3个不饱和键的多官能性单体超过上述上限时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的外观有时会降低。另一方面,具有2个不饱和键的多官能性单体单元超过上述上限、具有3个不饱和键的多官能性单体单元小于上述下限时,所得到的丙烯酸类橡胶系接

枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的冲击强度和刚性有时会降低。

[0039] 作为本发明的具有2个不饱和键的多官能性单体,可以举出甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯等二醇的二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸-2-丙烯基酯、二乙烯基苯等,其中优选具有烯丙基的甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸-2-丙烯基酯等,从所得到的树脂组合物的物性改良效率的方面考虑,特别优选甲基丙烯酸烯丙酯。

[0040] 另外,作为具有3个以上不饱和键的多官能性单体,可以举出具有芳香环的异氰脲酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等,其中,优选具有三嗪环的异氰脲酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯,从聚合稳定性的方面考虑,特别优选异氰脲酸三烯丙酯。

[0041] 这些具有2个不饱和键的多官能性单体、具有3个不饱和键的多官能性单体各自可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0042] 另外,在橡胶质聚合物(a)中除了丙烯酸酯系单体和多官能性单体以外,还可以根据需要使用可与丙烯酸酯系单体共聚的其它单体。

[0043] 作为可与丙烯酸酯系单体共聚的其它单体,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等芳香族乙烯基系单体、丙烯腈、甲基丙烯腈等不饱和腈系单体、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等甲基丙烯酸酯系单体等。这些单体可以单独使用或者将2种以上组合使用。

[0044] 进一步,橡胶质聚合物(a)也可以使用复合橡胶,该复合橡胶是含有丙烯酸酯系单体单元和多官能性单体单元的橡胶质聚合物与由丙烯酸酯系单体单元以外的单体单元构成的橡胶质聚合物的复合橡胶。这种情况下,作为由丙烯酸酯系单体单元以外的单体单元构成的橡胶质聚合物,可以例示出例如乙烯-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯系橡胶(EPDM)、二烯系橡胶、聚有机硅氧烷等。作为得到复合橡胶的方法,可以使用例如,在由丙烯酸酯系单体单元以外的单体单元构成的橡胶质聚合物的存在下将丙烯酸酯系单体和多官能性单体聚合的方法;将由丙烯酸酯系单体以外的单体构成的橡胶质聚合物与含有丙烯酸酯系单体和多官能性单体的橡胶质聚合物共同肥大化的方法等公知的方法。

[0045] 本发明的橡胶质聚合物(a)优选通过将上述的单体混合物进行乳液聚合来制造。

[0046] 作为乳液聚合中使用的乳化剂,从乳液聚合时的乳液的稳定性优异、提高聚合率的方面考虑,优选阴离子系乳化剂。

[0047] 作为阴离子系乳化剂,可以举出羧酸盐(例如肌氨酸钠、脂肪酸钾、脂肪酸钠、链烯基琥珀酸二钾、松香酸皂等)、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸钠、磺基琥珀酸烷基酯钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸酯钠等,从抑制上述多官能性单体的水解的方面考虑,优选肌氨酸钠、链烯基琥珀酸二钾、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸钠、磺基琥珀酸烷基酯钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸酯钠等,这些之中,从聚合稳定性等方面出发,特别优选链烯基琥珀酸二钾。

[0048] 这些乳化剂可以单独使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0049] 在本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)中使用的橡胶质聚合物(a)优选是通过将含有丙烯酸酯系单体和多官能性单体的单体混合物进行聚合而成的共聚物乳液与含酸基共聚物乳液进行混合,由此使其肥大化而制造的,更优选在混合含酸基共聚物乳液之前添加缩合酸盐。通过如此进行肥大化,可以得到所期望的体积平均粒径的橡胶质聚合物

(a),通过添加缩合酸盐,可以抑制粒径 200nm 以下的橡胶质聚合物的产生。

[0050] 在橡胶质聚合物(a)肥大化时,作为在混合含酸基共聚物乳液之前添加的缩合酸盐,可以使用磷酸、硅酸等的缩多酸与碱金属和/或碱土金属的盐,优选焦磷酸(焦磷酸为磷酸的缩合酸)与碱金属的盐,特别优选焦磷酸钠或焦磷酸钾。对于缩合酸盐的添加量,相对于将含有丙烯酸酯系单体和多官能性单体的单体混合物聚合而成的共聚物乳液 100 质量份(以固体成分计),优选使缩合酸盐为 0.1~10 质量份,更优选为 0.5~7 质量份。缩合酸盐的添加量小于上述下限时,肥大化不会充分进行。并且,超出上述上限时,肥大化不会充分进行,或者橡胶乳液变得不稳定而有时产生大量的凝块物。

[0051] 在肥大化中使用的含酸基共聚物乳液是在水中将含有含酸基单体、(甲基)丙烯酸烷基酯系单体以及必要时添加的可与这些单体共聚的其它单体的单体混合物进行聚合而得到的含酸基共聚物的乳液。

[0052] 作为含酸基单体,优选具有羧基的不饱和化合物,作为该化合物,可以举出(甲基)丙烯酸、衣康酸、丁烯酸等,特别优选(甲基)丙烯酸。含酸基单体可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0053] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯系单体,可以举出丙烯酸和/或甲基丙烯酸与具有碳原子数为 1~12 的直链或支链的烷基的醇形成的酯,可以举出例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等,特别优选具有碳原子数为 1~8 的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯系单体可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0054] 其它单体为可与含酸基单体和(甲基)丙烯酸烷基酯系单体共聚的单体,且为除了含酸基单体和(甲基)丙烯酸烷基酯系单体以外的单体。作为其它单体,可以举出芳香族乙烯基系单体(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等)、不饱和腈系单体(例如丙烯腈、甲基丙烯腈等)、具有 2 个以上聚合性官能团的化合物(例如甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、三聚氰酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等)等。其它单体可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0055] 作为这些聚合性单体的用量,以在含酸基共聚物乳液 100 质量%中的比例计,含酸基单体单元优选为 5~40 质量%、进一步优选为 8~30 质量%,(甲基)丙烯酸烷基酯系单体单元优选为 60~95 质量%、进一步优选为 70~92 质量%,其它可共聚的单体单元优选为 0~48 质量%、进一步优选为 0~30 质量%。含酸基单体单元的比例小于上述下限的情况下,肥大化能力几乎消失。并且,含酸基单体单元的比例超过上述上限的情况下,制造含酸基共聚物乳液时生成大量的凝块物。

[0056] 含酸基共聚物乳液通常可通过乳液聚合法制造。

[0057] 作为乳液聚合所使用的乳化剂,可单独或组合 2 种以上使用从油酸、棕榈酸、硬脂酸、松香酸的碱金属盐、链烯基琥珀酸的碱金属盐等所例示的羧酸系乳化剂、烷基硫酸酯、烷基苯磺酸钠、磺基琥珀酸烷基酯钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸酯钠等中选出的阴离子系乳化剂等公知的乳化剂。

[0058] 作为乳化剂的使用方法,可以在聚合初期将全部量一次性加入,也可以在聚合初

期使用一部分,剩余部分在聚合中间歇或连续地追加。根据乳化剂的量及其使用方法的不同,对含酸基共聚物乳液的粒径甚至发生粒径肥大化的橡胶质聚合物(a)乳液的粒径带来影响,因此需要选择适当的量和使用方法。

[0059] 聚合中使用的聚合引发剂可以使用热分解型引发剂、氧化还原型引发剂等。作为热分解型引发剂,可以举出过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等,作为氧化还原型引发剂,可以例示出枯烯过氧化氢所代表的有机过氧化物-甲醛次硫酸钠-铁盐等的组合。这些可以单独使用或将2种以上合用。

[0060] 除了这些聚合引发剂以外,还可以使用用于调整分子量的叔十二烷基硫醇、正辛基硫醇等硫醇类、蒎品油烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等链转移剂,或者还可以添加用于调节pH的碱或酸、作为减粘剂的电解质。

[0061] 对于含酸基共聚物乳液的添加量,相对于将含有丙烯酸酯系单体和多官能性单体的单体混合物进行聚合而成的共聚物乳液100质量份(以固体成分计),优选为0.1~10质量份(以固体成分计)、更优选为0.3~7质量份。含酸基共聚物乳液的添加量小于上述下限时,肥大化不会充分进行,并且还会产生大量凝块物。含酸基共聚物乳液的添加量超出上述上限时,肥大化乳液的pH降低,乳液趋于不稳定。

[0062] 需要说明的是,在将含有丙烯酸酯系单体和多官能性单体的单体混合物进行聚合而成的共聚物乳液中添加含酸基共聚物乳液之前加入了缩合酸盐的阶段,混合液的pH优选为7以上。pH小于7时,肥大化不会充分进行。为了使pH为7以上,可使用氢氧化钠、氢氧化钾等通常的碱性化合物。

[0063] 缩合酸盐的添加优选在混合含酸基共聚物乳液之前将缩合酸盐一次性添加的方法。

[0064] 另外,含酸基共聚物乳液的添加优选一次性添加、或通过滴加来断续地添加的方法。

[0065] 肥大化时的搅拌需要适度控制。搅拌不充分的情况下,进行局部肥大化,从而残留未肥大的橡胶质聚合物,并且,进行过度搅拌时,肥大化乳液变得不稳定,有时会产生大量凝块物。进行肥大化时的温度优选为20~90℃、更优选为30~80℃。若温度在该范围外,则肥大化有时不会充分进行。

[0066] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)中使用的橡胶质聚合物(a)优选如上所述使用含酸基共聚物乳液进行肥大化后,进一步追加包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合。通过进行该操作,可进一步提高所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的外观。

[0067] 以制造橡胶质聚合物(a)时使用的包括丙烯酸酯系单体在内的单体的总量为100质量%,追加的包括丙烯酸酯系单体在内的单体的量优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、特别优选为30质量%以下,并且优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上、特别优选为15质量%以上。追加的包括丙烯酸酯系单体在内的单体的量超出上述上限时,会生成粒径为200nm以下的橡胶质聚合物,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的耐冲击性或外观有时会降低。追加的包括丙烯酸酯系单体在内的单体的量小于上述下限时,外观改善效果不充分。

[0068] 包括丙烯酸酯系单体在内的单体的追加方法可以使用一次性添加、分批添加、连

续添加等任意方法,从抑制因粒径为 200nm 以下的橡胶质聚合物的生成所致的耐冲击性降低或外观降低的意义上来说,更优选连续添加。

[0069] 需要说明的是,在此含有丙烯酸酯系单体的多官能性单体是指,丙烯酸酯系单体、多官能性单体、和根据需要使用的可与上述那些单体共聚的其它单体,只要至少含有丙烯酸酯系单体即可,可以仅为丙烯酸酯系单体,也可以包括丙烯酸酯系单体和多官能性单体,还可以包括丙烯酸酯系单体、多官能性单体和其它单体。特别优选包括丙烯酸酯系单体和多官能性单体。

[0070] 在追加这样的包括丙烯酸酯系单体在内的单体的情况下,对于如下单体,也可以改变各自的多官能性单体和根据需要使用的其它单体的使用比例:肥大化前的将包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合的阶段使用的多官能性单体和根据需要使用的其它单体、以及肥大化后将追加的包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合的阶段使用的多官能性单体和根据需要使用的其它单体。但是,在终止作为橡胶质聚合物的聚合的阶段,多官能性单体和根据需要使用的其它单体的总用量需要在上述范围内。通过减少肥大化前的将包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合的阶段使用的多官能性单体、增加肥大化后的将追加的包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合的阶段使用的多官能性单体,可使所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的耐冲击性、刚性、外观平衡趋于提高。这种情况下,例如,相对于丙烯酸酯系单体的总用量 100 质量%,将肥大化前使用的丙烯酸酯系单体设为 X 质量%时,相对于多官能性单体的总用量 100 质量%,可以使肥大化前使用的多官能性单体为 X 质量%以下、例如为 $0.3X \sim X$ 质量%,使肥大化后将追加的包括丙烯酸酯系单体在内的单体进行聚合的阶段使用的多官能性单体为 $(100-X)$ 质量%以上、例如为 $(100-X) \sim 2 \times (100-X)$ 质量%。

[0071] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)中使用的橡胶质聚合物(a)的体积平均粒径优选为 300nm 以上、更优选为 350nm 以上。体积平均粒径小于上述下限时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的耐冲击性有时会降低。并且,橡胶质聚合物(a)的体积平均粒径优选为 600nm 以下、更优选为 550nm 以下。体积平均粒径超出上述上限时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的外观有时会降低。

[0072] 进一步,相对于橡胶质聚合物(a) 100 质量%,粒径为 200nm 以下的橡胶质聚合物的含量优选为 20 质量%以下、更优选为 10 质量%以下。粒径为 200nm 以下的橡胶质聚合物的含量超出上述上限时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的耐冲击性有时会降低。

[0073] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)通过在这样的橡胶质聚合物(a)的存在下将乙烯基系单体接枝聚合而得到。

[0074] 用于该接枝聚合的乙烯基系单体优选包括不饱和腈系单体和芳香族乙烯基系单体以及必要时使用的其它单体。

[0075] 作为不饱和腈系单体,可以举出例如丙烯腈、甲基丙烯腈等。这些可以单独使用或组合 2 种以上使用。

[0076] 作为芳香族乙烯基系单体,可以举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。这些可以单独使用或组合 2 种以上使用。

[0077] 其它单体为可与不饱和腈系单体和芳香族乙烯基系单体共聚的单体,且为除了不饱和腈系单体和芳香族乙烯基系单体以外的单体。作为其它单体,可以举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、N-取代马来酰亚胺等。关于其它单体,同样可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0078] 作为与橡胶质聚合物(a)接枝聚合的乙烯基系单体,从所得到的成型品的耐冲击性优异的方面考虑,优选苯乙烯等芳香族乙烯基系单体与丙烯腈等不饱和腈系单体的单体混合物,特别优选苯乙烯与丙烯腈的混合物。

[0079] 对于与橡胶质聚合物(a)接枝聚合的单体混合物中的不饱和腈系单体的比例,优选在单体混合物(100质量%)中,不饱和腈系单体的比例为3~50质量%、更优选为10~40质量%。不饱和腈系单体的比例为上述下限以上时,所得到的成型品的耐冲击性良好。不饱和腈系单体的比例为上述上限以下时,所得到的成型品因热所致的变色得到抑制。

[0080] 并且,在单体混合物(100质量%)中,芳香族乙烯基系单体的比例优选为20~97质量%、更优选为30~80质量%。芳香族乙烯基系单体的比例为上述下限以上时,所得到的成型性良好。芳香族乙烯基系单体的比例为上述上限以下时,所得到的成型品的耐冲击性良好。

[0081] 在单体混合物(100质量%)中,其它单体的比例优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下。其它单体的比例为上述上限以下时,耐冲击性与外观的平衡良好。

[0082] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)优选在橡胶质聚合物(a)乳液的存在下将上述的单体混合物进行乳液聚合而制造。

[0083] 作为乳液聚合中使用的乳化剂,与上述橡胶质聚合物(a)的制造时同样,优选阴离子系乳化剂,从抑制上述多官能性单体的水解之类的方面考虑,优选链烯基琥珀酸二钾。

[0084] 作为乳液聚合中使用的聚合引发剂,可以举出过氧化物、偶氮系引发剂、将氧化剂与还原剂组合成的氧化还原系引发剂等。

[0085] 乳液聚合时,可以使用用于控制接枝率、接枝成分的分子量的链转移剂。

[0086] 作为乳液聚合中的芳香族乙烯基系单体、不饱和腈系单体等单体的添加方法,可以使用全部量一次性添加、分批添加、连续添加等方法,也可以将一部分一次性添加、剩余量连续添加等这样的将上述方法进行组合使用。另外也可以使用在添加单体后保持片刻,其后添加聚合引发剂引发聚合的方法。

[0087] 作为从利用乳液聚合得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的乳液中回收丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的方法,可以举出下述的方法。

[0088] 将接枝共聚物乳液投入到溶解有凝固剂的热水中,使接枝共聚物固化。接下来,将固化的接枝共聚物再分散至水或温水中制成浆料,使接枝共聚物中残存的乳化剂残渣溶出至水中,进行清洗。接下来,将浆料用脱水机等进行脱水,用气流干燥机等对所得到的固体进行干燥,由此接枝共聚物以粉体或颗粒的形式被回收。

[0089] 需要说明的是,也可以将丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)乳液和后述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)乳液、必要时使用的其它聚合物乳液预先混合后,进行上述回收操作。

[0090] 作为凝固剂,可以举出无机酸(硫酸、盐酸、磷酸、硝酸等)、金属盐(氯化钙、乙酸钙、硫酸铝等)等。凝固剂根据乳化剂的种类进行适宜选定。例如,作为乳化剂仅使用羧酸盐(脂肪酸盐、松香酸皂等)的情况下,可以使用任意的凝固剂。作为乳化剂使用烷基苯磺酸钠这样的在酸性区域也显示出稳定乳化力的乳化剂的情况下,使用无机酸则不充分,需要使用金属盐。

[0091] 对于丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A),相对于丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)100质量份,橡胶质聚合物(a)的含量优选为10~90质量份、进一步优选为20~80质量份、特别优选为30~70质量份。橡胶质聚合物(a)的含量为上述下限以上时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物的耐冲击性进一步提高,橡胶质聚合物(a)的含量为上述上限以下时,所得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物可保持良好的外观。

[0092] 另外,丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的接枝率优选为30~90%、特别优选为50~80%。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的接枝率若为上述范围内,则可维持良好的外观。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的接枝率可通过后述的实施例的项中记载的方法求出。

[0093] 进一步,丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的丙酮可溶物的比浓粘度优选为0.40~1.00g/dL、特别优选为0.50~0.80g/dL。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的丙酮可溶物的比浓粘度为上述下限以上时,冲击强度进一步提高,该比浓粘度为上述上限以下时,可保持良好的外观和成型性。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的丙酮可溶物的比浓粘度可通过后述的实施例的项中记载的方法求出。

[0094] [热塑性树脂组合物]

[0095] 本发明的热塑性树脂组合物的特征在于,其含有上述的本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A),优选含有本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和体积平均粒径为70~200nm的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)(下文中有时称为“本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)”),该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)为在含有丙烯酸酯系单体单元的橡胶质聚合物(下文中有时称为“橡胶质聚合物(b)”)的存在下将乙烯基系单体聚合而成的。

[0096] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)中使用的橡胶质聚合物(b)以丙烯酸酯系单体单元为必要成分。

[0097] 作为丙烯酸酯系单体,优选具有碳原子数为1~12的烷基的丙烯酸烷基酯。作为这样的丙烯酸烷基酯,可使用丙烯酸与具有碳原子数为1~12的直链或侧链的醇形成的酯。例如可使用丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等,特别优选烷基的碳原子数为1~8。这些物质可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0098] 并且,橡胶质聚合物(b)除了丙烯酸酯系单体单元以外,还可以含有多官能性单体单元,在该情况下,对橡胶质聚合物(b)中使用的多官能性单体没有特别限制,可以使用公知的多官能性单体。作为公知的多官能性单体,可以举出例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯等二醇的二(甲基)丙烯酸酯、三聚氰酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等。这些可以单

独使用或将 2 种以上组合使用。

[0099] 另外,橡胶质聚合物 (b) 中根据需要使用可与丙烯酸酯系单体共聚的其它单体。作为可与丙烯酸酯系单体共聚的其它单体,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等芳香族乙烯基系单体、丙烯腈、甲基丙烯腈等不饱和腈系单体、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等甲基丙烯酸酯系单体等。这些可以单独使用或将 2 种以上组合使用。

[0100] 进一步,本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 中使用的橡胶质聚合物 (b) 也可以使用复合橡胶,该复合橡胶为含有丙烯酸酯系单体单元的橡胶质聚合物与由丙烯酸酯系单体单元以外的单体单元构成的橡胶质聚合物的复合橡胶。作为由丙烯酸酯系单体单元以外的单体单元构成的橡胶质聚合物,可例示出例如乙烯-丙烯橡胶 (EPR)、乙烯-丙烯-二烯系橡胶 (EPDM)、二烯系橡胶、聚有机硅氧烷等。作为得到复合橡胶的方法,可以使用例如,在由丙烯酸酯系单体单元以外的单体单元构成的橡胶质聚合物的存在下将丙烯酸酯系单体聚合的方法等公知的方法。

[0101] 相对于橡胶质聚合物 (b) 100 质量%,丙烯酸酯系单体单元的含量优选为 75 质量%以上、进一步优选为 85 质量%以上、特别优选为 95 质量%以上。丙烯酸酯系单体单元的含量小于上述下限时,所得到的热塑性树脂组合物的耐候性、耐冲击性、刚性、外观中的某种特性有时会降低。

[0102] 相对于丙烯酸酯系单体单元 100 质量份,橡胶质聚合物 (b) 的多官能性单体单元的含量优选为 3 质量份以下、进一步优选为 2 质量份以下、特别优选为 1 质量份以下,另一方面,优选为 0.05 质量份以上、进一步优选为 0.1 质量份以上、特别优选为 0.15 质量份以上。橡胶质聚合物 (b) 中的多官能性单体单元的含量超出上述上限时,所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性有时会降低,小于上述下限时,外观有时会降低。

[0103] 并且,橡胶质聚合物 (b) 含有可与丙烯酸酯系单体共聚的其它单体单元的情况下,其含量以在橡胶质聚合物 (b) 中的比例计优选为 25 质量%以下、进一步优选为 15 质量%以下、特别优选为 5 质量%以下。其它单体单元的含量超出上述上限时,所得到的热塑性树脂组合物的耐候性、耐冲击性、刚性、外观中的任一项有时会降低。

[0104] 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的橡胶质聚合物乳液 (b) 优选通过乳液聚合制造。特别是,优选利用将丙烯酸酯系单体一次性添加的间歇式乳液聚合法进行制造,该制造中,相对于橡胶质聚合物 (b) 的制造中使用的全部丙烯酸酯系单体 100 质量%,其聚合速度为 3 质量%/分钟以上、特别优选为 3.5 质量%/分钟以上。聚合速度小于上述下限时,所得到的热塑性树脂组合物的外观有时会降低。需要说明的是,对该聚合速度的上限没有特别限制,在工业制造的情况下,聚合速度越快,越难以除去所产生的聚合热,因此,聚合速度通常为 20 质量%/分钟以下、更优选为 10 质量%/分钟以下。

[0105] 关于利用上述聚合速度可提高外观的理由,由于不能分析出橡胶质聚合物 (b) 的详细结构,因此详细理由不清楚,据认为该橡胶质聚合物 (b) 的交联结构发生了变化。

[0106] 作为乳液聚合中使用的聚合引发剂,优选将氧化剂与还原剂组合成的氧化还原系引发剂。若为过氧化物、偶氮系引发剂等热分解性引发剂,则调整上述的聚合速度时使用大量的引发剂或者需要在高温下进行聚合,因此在工业上不利。使用氧化还原系引发剂的情

况下,可以利用作为催化剂的金属离子、以及氧化剂、还原剂的量来调整聚合速度。

[0107] 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 中使用的橡胶质聚合物 (b) 的体积平均粒径优选为 70nm 以上、更优选为 80nm 以上,另一方面,优选为 200nm 以下、更优选为 170nm 以下、特别优选为 150nm 以下。橡胶质聚合物 (b) 的体积平均粒径小于上述下限时,所得到的热塑性树脂组合物的机械强度有时会降低。另一方面,体积平均粒径超出上述上限时,外观有时会降低。

[0108] 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 为在上述橡胶质聚合物 (b) 的存在下将乙烯基系单体接枝聚合而得到的。

[0109] 作为该乙烯基系单体,可以使用与丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 中所用的乙烯基系单体同样的物质,关于其适合的乙烯基系单体的种类、使用比例也是同样的。

[0110] 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 可以使用乳液聚合法、连续聚合法等公知的制造法进行制造。这些方法中,特别优选乳液聚合法。乳液聚合法中使用的乳化剂、引发剂、链转移剂等可以使用与丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 的制造中所用的乳化剂、引发剂、链转移剂等同样的公知的物质。

[0111] 从乳液聚合中得到的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的乳液中回收丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 可以与上述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 的回收方法同样地进行。

[0112] 如上所述,也可以将丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 乳液和丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 乳液、必要时使用的其它聚合物乳液预先混合后进行上述回收操作。

[0113] 丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 中,相对于丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 100 质量份,橡胶质聚合物 (b) 的含量优选为 10 ~ 90 质量份、进一步优选为 20 ~ 80 质量份、特别优选为 30 ~ 70 质量份。橡胶质聚合物 (b) 的含量为上述下限以上时,所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性进一步提高,橡胶质聚合物的含量为上述上限以下时,所得到的热塑性树脂组合物可保持良好的外观。

[0114] 另外,丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的接枝率优选为 30 ~ 90%、特别优选为 35 ~ 70%。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的接枝率为上述范围内时,可维持良好的外观。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的接枝率可通过后述的实施例的项中记载的方法求出。

[0115] 进一步,丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的丙酮可溶物的比浓粘度优选为 0.40 ~ 1.00g/dL、特别优选为 0.50 ~ 0.80g/dL。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的丙酮可溶物的比浓粘度为上述下限以上时,冲击强度进一步提高,比浓粘度为上述上限以下时,可保持良好的外观和成型性。丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 的丙酮可溶物的比浓粘度可通过后述的实施例的项中记载的方法求出。

[0116] [热塑性树脂 (C)]

[0117] 本发明的热塑性树脂组合物也可以含有除了丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 和丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 以外的其它热塑性树脂 (C)。这种情况下,作为热塑性树脂 (C),可以举出苯乙烯系树脂、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物 (MS 树脂)、(甲基)丙烯酸系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS)、苯乙烯-丁二烯 (SBR)、氢化 SBS、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS) 等苯乙烯系弹性体、各种

烯烃系弹性体、各种聚酯系弹性体、聚缩醛、改性聚苯醚（改性 PPE 树脂）、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚苯硫醚（PPS）、聚醚砜（PES）、聚醚醚酮（PEEK）、聚芳酯、液晶聚酯树脂、聚酰胺（尼龙）等。这些热塑性树脂可以单独使用 1 种，也可以合用两种以上。

[0118] 这些之中，从提高耐化学药品性的方面考虑，优选聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT），从提高成型加工性的方面考虑，优选聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、苯乙烯系树脂，从提高耐热性的方面考虑，优选改性聚苯醚（改性 PPE）、聚酰胺。并且，从耐冲击性和成型性的平衡的方面考虑，特别优选苯乙烯系树脂，从提高耐候性的方面考虑，特别优选（甲基）丙烯酸系树脂，从耐冲击性和耐热性平衡的方面考虑，特别优选聚碳酸酯树脂。

[0119] 苯乙烯系树脂是以芳香族乙烯基单体单元为必要成分，根据需要可将乙烯基氰等不饱和腈系单体、不饱和羧酸酐、N 取代马来酰亚胺等其它单体进行共聚而得到的树脂。这些单体单元可以单独使用，也可以合用两种以上。

[0120] 作为苯乙烯系树脂，特别优选丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈- α -甲基苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-N 苯基马来酰亚胺共聚物、丙烯腈-苯乙烯- α -甲基苯乙烯-N 苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-N 苯基马来酰亚胺共聚物。

[0121] 在制造苯乙烯树脂时使用的单体混合物（100 质量 %）中，苯乙烯系树脂所含有的芳香族乙烯基系单体单元的比例优选为 20 ~ 100 质量 %、进一步优选为 30 ~ 90 质量 %、特别优选为 50 ~ 80 质量 %。芳香族乙烯基系单体的比例为上述下限以上时，所得到的热塑性树脂组合物的成型性良好。

[0122] 并且，在制造苯乙烯树脂时使用的单体混合物（100 质量 %）中，苯乙烯系树脂所含有的不饱和腈系单体单元的比例优选为 0 ~ 50 质量 %、更优选为 10 ~ 40 质量 %。不饱和腈系单体的比例小于上述上限时，可抑制所得到的成型品受热所致的变色。

[0123] 而且，在制造苯乙烯树脂时使用的单体混合物（100 质量 %）中，苯乙烯系树脂所含有的其它单体的比例优选为 55 质量 % 以下、更优选为 40 质量 % 以下。其它单体的比例为上述上限以下时，所得到的成型品的耐冲击性和外观的平衡良好。

[0124] （甲基）丙烯酸系树脂是由甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯系单体的聚合成分构成的树脂；或者，是由甲基丙烯酸酯系单体以及丙烯酸甲酯等丙烯酸酯系单体和 / 或甲基丙烯酸酯系单体以及可与丙烯酸酯系单体共聚的其它单体这些共聚成分构成的树脂，构成（甲基）丙烯酸系树脂的甲基丙烯酸酯系单体和丙烯酸酯系单体的质量比例优选为 100/0 ~ 50/50、进一步优选为 99/1 ~ 80/20 的范围。丙烯酸酯系单体的比例多于该范围时，所得到的热塑性树脂组合物的热稳定性和耐热性趋于受损。

[0125] 需要说明的是，优选使用甲基丙烯酸甲酯作为甲基丙烯酸酯系单体，使用丙烯酸甲酯作为丙烯酸酯系单体。

[0126] 作为（甲基）丙烯酸系树脂的具体例，可以举出例如作为市售品的三菱丽阳株式会社制造的“ACRYPET VHS”、“ACRYPET MD”；（株）KURARAY 制造的“Parapet G”等。

[0127] 作为聚碳酸酯树脂（PC），粘均分子量（Mv）优选处于 10,000 ~ 45,000 的范围、特别优选处于 13,000 ~ 40,000 的范围。聚碳酸酯树脂的粘均分子量低于该范围时，耐冲击性趋于降低，超过该范围时，流动性变差，成型性劣化，从而制品的外观趋于变差。

[0128] 作为聚碳酸酯树脂（PC）的具体例，可以举出例如，作为市售品的三菱工程塑料株式会社制造的“Iupilon 系列”、“NOVAREX 系列”；出光兴产株式会社制造的“タフロンシリ

ーズ”等。

[0129] 其它热塑性树脂 (C) 可通过乳液聚合法、悬浮聚合法、连续本体聚合法等公知的制造法进行制造。

[0130] [树脂成分]

[0131] 本发明的热塑性树脂组合物必须含有上述的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 作为树脂成分,进一步优选含有丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B),根据需要含有其它热塑性树脂 (C)。

[0132] 本发明的热塑性树脂组合物所含有的橡胶质聚合物的总量相对于热塑性树脂组合物中的树脂成分 100 质量份优选为 5 ~ 30 质量份、更优选为 7 ~ 25 质量份。热塑性树脂组合物中的橡胶质聚合物的含量为上述下限以上时,所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性进一步提高,橡胶质聚合物的含量为上述上限以下时,可保持所得到的热塑性树脂组合物良好的外观和流动性。

[0133] 另外,在本发明的热塑性树脂组合物中,以热塑性树脂组合物中所含有的橡胶质聚合物的总量为 100 质量%,优选丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 所含有的橡胶质聚合物 (a) 为 20 ~ 70 质量%、丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 所含有的橡胶质聚合物 (b) 为 30 ~ 80 质量%,更优选丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 所含有的橡胶质聚合物 (a) 为 30 ~ 60 质量%、丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 所含有的橡胶质聚合物 (b) 为 40 ~ 70 质量%。若丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 所含有的橡胶质聚合物 (a) 为上述下限以上、丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 所含有的橡胶质聚合物 (b) 为上述上限以下,则所得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性进一步提高,若丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 所含有的橡胶质聚合物 (a) 为上述上限以下、丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B) 所含有的橡胶质聚合物 (b) 为上述下限以上,则可保持所得到的热塑性树脂组合物良好的外观。

[0134] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物含有其它热塑性树脂 (C) 的情况下,其含量相对于本发明的热塑性树脂组合物中的树脂成分 100 质量份优选为 0 ~ 70 质量份、更优选为 10 ~ 65 质量份。其它热塑性树脂 (C) 的用量为上述上限以下时,可维持良好的外观。

[0135] [其它成分]

[0136] 本发明的热塑性树脂组合物中根据需要可以含有颜料、染料等着色剂、热稳定剂、光稳定剂、增强剂、填充材料、阻燃剂、发泡剂、润滑剂、增塑剂、抗静电剂、加工助剂等。

[0137] [热塑性树脂组合物的制造方法]

[0138] 本发明的热塑性树脂组合物例如通过下述方式进行制造:将丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A) 和丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B)、根据需要使用的其它热塑性树脂 (C) 及其它成分在 V 型搅拌机或亨舍尔混合机等混合装置中进行混合,将利用该混合装置得到的混合物进行熔融混炼。该熔融混炼时,可使用单螺杆或双螺杆挤出机、班伯里混炼机、加热捏合机、辊等混炼机等。

[0139] [热塑性树脂成型品]

[0140] 将本发明的热塑性树脂组合物成型而成的本发明的热塑性树脂成型品可在各种用途中使用。

[0141] 作为本发明的热塑性树脂组合物的成型方法,可以举出例如注射成型法、挤出成型法、吹塑成型法、挤压成型法、压延成型法、吹胀成型法等。

[0142] 本发明的热塑性树脂组合物也可以作为用于在由其它树脂或金属等构成的基材上形成被覆层的材料进行使用。

[0143] 该情况下,对于要形成被覆层(该被覆层是由本发明的热塑性树脂组合物形成的)的基材的构成材料,作为其它树脂,可以举出例如上述的其它热塑性树脂(C);ABS树脂或高抗冲聚苯乙烯树脂(HIPS)等橡胶改性热塑性树脂;酚树脂或三聚氰胺树脂等热固性树脂等。

[0144] 通过将本发明的热塑性树脂组合物被覆成型在由上述的其它树脂或金属构成的基材上,可赋予耐候性、具有良好外观的美观性。

[0145] 这样的成型品可在各种用途中使用。例如,作为工业用途,可适合用于车辆部件、特别是以无涂装的形式使用的各种外装及内装部件、壁材、窗框等建材部件、食器、玩具、清扫机外壳、电视机外壳、空调外壳等家电部件、室内装饰部件、船舶部件和通信机器外壳、笔记本电脑外壳、携带端末外壳、液晶投影仪外壳等电机机器外壳等。

[0146] 实施例

[0147] 下面使用实施例对本发明进行更具体地说明,但本发明并非是通过这些实施例来限定其范围。需要说明的是,下述例中的“份”只要没有特别记载则为质量基准。

[0148] 需要说明的是,在下述中,橡胶质聚合物和丙烯酸类橡胶系接枝共聚物的物性、所得到的成型品的特性按照以下的方法进行测定和评价。

[0149] <固体成分>

[0150] 对于乳液的固体成分,精确称量乳液 1g,在 200℃下用 20 分钟蒸发挥发分,对蒸发后的残渣物进行计量,通过下述式求出乳液的固体成分。

[0151] 固体成分(%) = 残渣物质量 / 乳液质量 × 100

[0152] <聚合转化率>

[0153] 聚合转化率是对上述固体成分进行测定通过下述式求出的。

[0154] 聚合转化率(%) =

[0155] $\{S \div 100 \times \text{总投料质量} - \text{除单体和水以外的投料质量}\} / \text{单体总质量} \times 100$

[0156] 式中, S 表示上述固体成分(%),总投料质量表示单体、水等投入到反应器中的物质的总质量。

[0157] <接枝率>

[0158] 接枝共聚物的接枝率通过下述方法进行计算。

[0159] 在接枝共聚物 2.5g 中加入丙酮 80mL,在 65℃的温水浴中回来 3 小时,进行丙酮可溶分的提取。通过离心分离将残留的丙酮不溶物分离出,对干燥后的重量进行测定,算出接枝共聚物中的丙酮不溶物的质量比例。使用下式由所得到的接枝共聚物中的丙酮不溶物的质量比例算出接枝率。

[0160] [数 1]

[0161]

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{\text{丙酮不溶物的质量比例} - \text{橡胶状聚合物的质量比例}}{\text{橡胶状聚合物的质量比例}} \times 100$$

[0162] <比浓粘度>

[0163] 对 0.2g/dL 的共聚物的 N,N-二甲基甲酰胺溶液使用乌氏粘度计在 25℃测定比浓

粘度。需要说明的是,接枝共聚物的比浓粘度使用在测定接枝率时进行了丙酮提取后的丙酮可溶物进行测定。

[0164] < 粘均分子量 >

[0165] 对聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液使用乌氏粘度计测定 20℃ 的特性粘度 $[\eta]$, 通过下式算出粘均分子量 (Mv)。

[0166] $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0.83}$

[0167] < 体积平均粒径、粒径 200nm 以下的颗粒的比例 >

[0168] 使用日机装社制造的 Nanotracer UPA-EX150 通过动态光散射法求出。

[0169] < 熔体体积流动速率 >

[0170] 热塑性树脂组合物的熔体体积流动速率利用基于 ISO1133 的方法, 在机筒温度 220℃、负荷 98N 的条件下进行测定。熔体体积流动速率是热塑性树脂组合物的流动性的基准。

[0171] < 却贝冲击强度 >

[0172] 成型品的却贝冲击强度利用基于 ISO 179 的方法, 对在 23℃ 气氛下放置 12 小时以上的具有 V 缺口的试验片进行测定。

[0173] < 弯曲模量 >

[0174] 成型品的弯曲模量利用基于 ISO 试验法 178 的方法, 以测定温度为 23℃、试验片厚度为 4mm 进行测定。

[0175] < 负荷变形温度 >

[0176] 成型品的负荷变形温度基于 ISO 试验法 75, 以 1.83MPa、4mm、平拉法 (フラットワイズ法) 进行测定。

[0177] < 光泽度 >

[0178] 对于成型品表面的光泽度, 将热塑性树脂组合物通过注射成型 (注射速度: 40g/sec.) 制成 100mm×100mm×3mm 的成型板, 使用 Suga 试验器社制造的数字变角光泽计 UGV-5D, 由入射角 60°、反射角 60° 条件下的反射率来求出成型品表面的光泽度。

[0179] 但是, 实施例 11 ~ 28、比较例 3 ~ 5 中, 对以注射速度 10g/sec. 和 40g/sec. 进行注射成型得到的 100×100×2mm 的平板试验片表面分别与上述同样地求出光泽度。

[0180] < 显色性 >

[0181] 将热塑性树脂组合物通过注射成型 (注射速度: 40g/sec.) 制成 100mm×100mm×3mm 的成型板, 使用美能达制造的测色计 CM-508D, 测定 L*。L* 的数值越小, 表示显色性越良好。

[0182] 但是, 实施例 11 ~ 28、比较例 3 ~ 5 中, 对以注射速度 10g/sec. 和 40g/sec. 进行注射成型得到的 100×100×2mm 的平板试验片表面分别与上述同样地测定显色性。

[0183] (合成例 1: 含酸基共聚物乳液 (K) 的制造)

[0184] 在氮气吹扫下向具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内投入:

[0185] 去离子水 (以下仅记为水) 200 份、

[0186] 油酸钾 2 份、

[0187] 二辛基磺化琥珀酸钠 4 份、

- [0188] 七水硫酸亚铁 0.003 份、
- [0189] 乙二胺四乙酸二钠 0.009 份、
- [0190] 甲醛次硫酸钠 0.3 份、
- [0191] 升温至 60℃。达到 60℃的时刻起,用 120 分钟连续滴加由
- [0192] 丙烯酸正丁酯 82 份、
- [0193] 甲基丙烯酸 18 份、
- [0194] 氢过氧化枯烯 0.5 份
- [0195] 构成的混合物。滴加结束后,进一步在 60℃下熟化 2 小时,得到固体成分为 33%、聚合转化率为 96%、含酸基共聚物的体积平均粒径为 150nm 的含酸基共聚物乳液 (K)。
- [0196] (合成例 2:橡胶质聚合物乳液 (a-1) 的制造)
- [0197] < 第 1 段 >
- [0198] 在搅拌下向具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内中投入:
- [0199] 水 310 份、
- [0200] 链烯基琥珀酸二钾 (花王社制造、ラテムル ASK) 1 份、
- [0201] 丙烯酸正丁酯 80 份、
- [0202] 甲基丙烯酸烯丙酯 0.48 份、
- [0203] 异氰脲酸三烯丙酯 0.4 份、
- [0204] 过氧化氢叔丁基 0.2 份、
- [0205] 对反应器内氮气置换后,将内容物升温。在内温 55℃,添加由
- [0206] 甲醛次硫酸钠 0.3 份、
- [0207] 七水硫酸亚铁 0.0001 份、
- [0208] 乙二胺四乙酸二钠 0.0003 份、
- [0209] 水 10 份
- [0210] 构成的水溶液,开始聚合。确认到聚合放热后,使夹套温度为 75℃,继续聚合直至确认到不再聚合放热为止,进一步保持 1 小时。所得到的橡胶质聚合物的体积平均粒径为 100nm。向其中添加以固体成分计为 1 份的 5% 焦磷酸钠水溶液 (混合液的 pH 为 9.1),控制夹套温度以使得内温为 70℃。
- [0211] 在内温 70℃下,添加以将固体成分计为 3 份的含酸基共聚物乳液 (K),在保持内温为 70℃的状态下搅拌 30 分钟,进行肥大化。肥大化后的体积平均粒径为 420nm。
- [0212] < 第 2 段 >
- [0213] 在内温 70℃下添加由
- [0214] 甲醛次硫酸钠 0.03 份、
- [0215] 七水硫酸亚铁 0.002 份、
- [0216] 乙二胺四乙酸二钠 0.006 份、
- [0217] 水 80 份
- [0218] 构成的水溶液,接下来用 1 小时滴加由
- [0219] 丙烯酸正丁酯 20 份、
- [0220] 甲基丙烯酸烯丙酯 0.12 份、

[0221] 异氰脲酸三烯丙酯 0.1 份、

[0222] 过氧化氢叔丁基 0.02 份

[0223] 构成的混合液。滴加结束后,将温度 70℃的状态保持 1 小时后进行冷却,得到固体成分为 18%、橡胶质聚合物的体积平均粒径为 450nm 的橡胶质聚合物乳液 (a-1)。聚合转化率为 97%、粒径 200nm 以下的颗粒的比例为 10%。

[0224] (合成例 3:橡胶质聚合物乳液 (a-2) ~ (a-5) 和橡胶质聚合物乳液 (x-1) ~ (x-2) 的制造)

[0225] 使甲基丙烯酸烯丙酯和异氰脲酸三烯丙酯的用量为表 1 中记载的量,除此以外与合成例 2 相同,得到橡胶质聚合物乳液 (a-2) ~ (a-5) 和橡胶质聚合物乳液 (x-1) ~ (x-2)。

[0226] (合成例 4:橡胶质聚合物乳液 (a-6) 的制造)

[0227] 将在肥大化时添加的 5% 焦磷酸钠水溶液变更为以固体成分计的 2 份、将含酸基共聚物乳液 (K) 变更为以固体成分计的 3 份,除此以外,通过与合成例 2 同样的方法得到橡胶质聚合物乳液 (a-6)。肥大化后的体积平均粒径为 510nm,并且聚合丙烯酸正丁酯 20 份后的体积平均粒径为 550nm。

[0228] (合成例 5:橡胶质聚合物乳液 (a-7) 的制造)

[0229] 将肥大化时添加的 5% 焦磷酸钠水溶液变更为以固体成分计的 1 份、将含酸基共聚物乳液 (K) 变更为以固体成分计的 4 份,除此以外通过与合成例 2 同样的方法得到橡胶质聚合物乳液 (a-7)。肥大化后的体积平均粒径为 325nm,并且聚合丙烯酸正丁酯 20 份后的体积平均粒径为 350nm。

[0230] (合成例 6:橡胶质聚合物乳液 (a-8) 的制造)

[0231] 将初期投入的单体等的量设定为表 1 中记载的量,在肥大化后不进行丙烯酸正丁酯等的聚合反应,除此以外通过与合成例 2 同样的方法得到橡胶质聚合物乳液 (a-8),肥大化后的体积平均粒径为 430nm。

[0232] (合成例 7:橡胶质聚合物乳液 (a-9) 的制造)

[0233] 将肥大化时添加的 5% 焦磷酸钠水溶液变更为以固体成分计的 3 份、将含酸基共聚物乳液 (K) 变更为以固体成分计的 3 份,除此以外通过与合成例 2 同样的方法得到橡胶质聚合物乳液 (a-9)。肥大化后的体积平均粒径为 600nm,并且聚合丙烯酸正丁酯 20 份后的体积平均粒径为 650nm。

[0234] (合成例 8:橡胶质聚合物乳液 (a-10) 的制造)

[0235] 将肥大化时添加的 5% 焦磷酸钠水溶液变更为以固体成分计的 1 份、将含酸基共聚物乳液 (K) 变更为以固体成分计的 5 份,除此以外通过与合成例 2 同样的方法得到橡胶质聚合物乳液 (a-10)。肥大化后的体积平均粒径为 280nm,并且聚合丙烯酸正丁酯 20 份后的体积平均粒径为 300nm。

[0236] 将橡胶质聚合物乳液 (a-1) ~ (a-10) 和 (x-1) ~ (x-2) 的合成条件、所得到的橡胶质聚合物的粒径等一并示于表 1。

[0237] [表 1]

[0238]

橡胶 质 聚 合 物	第 1 段				肥大化后 粒 径 (nm)	第 2 段				橡胶质聚合物		多官能性 单体 单元总量 (※1)	AMA:TAIC 比 例 (质量%) (※2)
	BA (质量 份)	AMA (质量 份)	TAIC (质量 份)	BDMA (质量 份)		BA (质量 份)	AMA (质量 份)	TAIC (质量 份)	BDMA (质量 份)	体积平均 粒 径 (nm)	200nm 以下的颗 粒比例 (体积%)		
(a-1)	80	0.48	0.40	-	100	20	0.12	0.10	-	450	10	1.10	54.5 : 45.5
(a-2)	80	0.96	0.08	-	100	20	0.24	0.02	-	450	9	1.30	92.3 : 7.7
(a-3)	80	0.24	0.40	-	100	20	0.06	0.10	-	450	8	0.80	37.5 : 62.5
(a-4)	80	0.96	0.40	-	100	20	0.24	0.10	-	450	10	1.70	70.6 : 29.4
(a-5)	80	0.24	0.08	-	100	20	0.06	0.02	-	450	7	0.40	75.0 : 25.0
(a-6)	80	0.48	0.40	-	100	20	0.12	0.10	-	550	4	1.10	54.5 : 45.5
(a-7)	80	0.48	0.40	-	100	20	0.12	0.10	-	350	18	1.10	54.5 : 45.5
(a-8)	100	0.48	0.50	-	100	-	-	-	-	430	5	0.98	49.0 : 51.0
(a-9)	80	0.48	0.40	-	100	20	0.12	0.10	-	650	1	1.10	54.5 : 45.5
(a-10)	80	0.48	0.40	-	100	20	0.12	0.10	-	300	29	1.10	54.5 : 45.5
(x-1)	80	-	0.40	-	100	20	-	0.10	-	450	8	0.50	0 : 100
(x-2)	80	0.24	-	0.08	100	20	0.06	-	0.02	450	10	0.40	-

[0239] BA :丙烯酸正丁酯

[0240] AMA :甲基丙烯酸烯丙酯

- [0241] TAIC:异氰脲酸三烯丙酯
- [0242] BDMA:1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯
- [0243] ※1:相对于100质量份丙烯酸酯系单体的质量份
- [0244] ※2:相对于多官能性单体总量100质量%的质量%
- [0245] (实施例1:接枝共聚物(A-1)的制造)
- [0246] 向具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器中投入:
- [0247] 水(含有橡胶质聚合物乳液中的水)230份、
- [0248] 橡胶质聚合物乳液(a-1)50份(以固体成分计)、
- [0249] 链烯基琥珀酸二钾(花王社制造、ラテムルASK)0.5份、
- [0250] 甲醛次硫酸钠0.3份,
- [0251] 将反应器内充分进行氮气置换后,在搅拌下将内温升温至70℃。
- [0252] 接下来,用100分钟滴加由
- [0253] 丙烯腈15份、
- [0254] 苯乙烯35份、
- [0255] 过氧化氢叔丁基0.5份
- [0256] 构成的混合液的同时,升温至80℃。
- [0257] 滴加结束后,将温度80℃的状态保持30分钟后,进行冷却,得到接枝共聚物(A-1)乳液。
- [0258] 接下来,将1.5%硫酸水溶液100份加热至80℃,搅拌该水溶液的同时向该水溶液中慢慢滴加接枝共聚物(A-1)乳液100份,使接枝共聚物固化,进一步升温至95℃保持10分钟。
- [0259] 接下来,将固化物脱水、清洗、干燥,得到粉末状的接枝共聚物(A-1)。
- [0260] (实施例2~10、比较例1~2)
- [0261] 将所用的橡胶质聚合物乳液变更为表2中记载的物质,除此以外与实施例1同样地得到粉末状的接枝共聚物(A-2)~(A-10)和(X-1)~(X-2)。
- [0262] 将接枝共聚物(A-2)~(A-10)、(X-1)~(X-2)的合成条件和物性的评价结果一并示于表2。
- [0263] [表2]

[0264]

	接枝共聚物	橡胶质聚合物	接枝率 (%)	丙酮可溶物 比浓粘度 (dL/g)
实施例 1	(A-1)	(a-1)	52	0.69
实施例 2	(A-2)	(a-2)	70	0.60
实施例 3	(A-3)	(a-3)	45	0.76
实施例 4	(A-4)	(a-4)	73	0.59
实施例 5	(A-5)	(a-5)	41	0.79
实施例 6	(A-6)	(a-6)	50	0.72
实施例 7	(A-7)	(a-7)	54	0.68
实施例 8	(A-8)	(a-8)	60	0.66
实施例 9	(A-9)	(a-9)	50	0.72
实施例 10	(A-10)	(a-10)	55	0.68
比较例 1	(X-1)	(x-1)	34	0.85
比较例 2	(X-2)	(x-2)	53	0.70

[0265] (合成例 9 :接枝共聚物 (B-1) 的制造)

[0266] 在搅拌下向具备试剂注入容器、冷却管、夹套加热机和搅拌装置的反应器内投入：

[0267] 水 240 份、

[0268] 链烯基琥珀酸二钾（花王社制造、ラテムル ASK）0.7 份、

[0269] 丙烯酸正丁酯 50 份、

[0270] 甲基丙烯酸烯丙酯 0.15 份、

[0271] 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯 0.05 份、

[0272] 过氧化氢叔丁基 0.1 份、

[0273] 将反应器内氮气置换后,将内容物进行升温。

[0274] 在内温 55℃下添加由

[0275] 甲醛次硫酸钠 0.2 份、

[0276] 七水硫酸亚铁 0.00015 份、

[0277] 乙二胺四乙酸二钠 0.00045 份、

[0278] 水 10 份

[0279] 构成的水溶液,开始聚合。在确认到聚合放热后,使夹套温度为 75℃,继续聚合直至确认到不再聚合放热为止,进一步保持 1 小时。从确认到聚合放热起至确认到不再放热为止的时间为 20 分钟,确认到不再放热的时刻的聚合转化率为 92%,聚合速度为 4.6%/分钟。所得到的橡胶质聚合物的体积平均粒径为 105nm。

[0280] 将内温控制为 70℃,添加由

[0281] 链烯基琥珀酸二钾（花王社制造、ラテムル ASK）0.2 份、

[0282] 甲醛次硫酸钠 0.3 份、

[0283] 七水硫酸亚铁 0.001 份、

[0284] 乙二胺四乙酸二钠 0.003 份、

[0285] 水 10 份

- [0286] 构成的水溶液。接下来,用 80 分钟滴加由
- [0287] 丙烯腈 12 份、
- [0288] 苯乙烯 28 份、
- [0289] 过氧化氢叔丁基 0.2 份
- [0290] 构成的混合液的同时升温至 80℃。
- [0291] 滴加结束后,将温度 80℃的状态保持 30 分钟后,冷却至 75℃,用 20 分钟滴加由
- [0292] 丙烯腈 3 份、
- [0293] 苯乙烯 7 份、
- [0294] 正辛基硫醇 0.02 份、
- [0295] 过氧化氢叔丁基 0.05 份
- [0296] 构成的混合液。滴加结束后,在 75℃下保持 60 分钟后进行冷却,得到接枝共聚物 (B-1) 乳液。
- [0297] 接下来,将 2.0% 硫酸水溶液 100 份加热至 40℃,搅拌该水溶液的同时,向该水溶液中慢慢滴加接枝共聚物 (B-1) 乳液 100 份,使接枝共聚物固化,进一步升温至 95℃,保持 10 分钟。
- [0298] 接下来,将固化物脱水、清洗、干燥,得到粉末状的接枝共聚物 (B-1)。
- [0299] (合成例 10 :接枝共聚物 (B-2) 的制造)
- [0300] 将聚合丙烯酸正丁酯时添加的链烯基琥珀酸二钾变更为 0.3 份,除此以外通过与合成例 9 同样的方法得到粉末状的接枝共聚物 (B-2)。
- [0301] 从确认到丙烯酸正丁酯的聚合放热起至确认到不再放热为止的时间为 22 分钟,在确认到不再放热的时刻的聚合转化率为 94%,聚合速度为 4.3%/ 分钟。橡胶质聚合物的体积平均粒径为 155nm。
- [0302] (合成例 11 :接枝共聚物 (B-3) 的制造)
- [0303] 将聚合丙烯酸正丁酯时添加的七水硫酸亚铁变更为 0.0000375 份、将乙二胺四乙酸二钠变更为 0.0001125 份,除此以外通过与合成例 9 同样的方法得到粉末状的接枝共聚物 (B-3)。
- [0304] 从确认到丙烯酸正丁酯的聚合放热起至确认到不再放热为止的时间为 40 分钟,在确认到不再放热的时刻的聚合转化率为 91%,聚合速度为 2.3%/ 分钟。体积平均粒径为 130nm。
- [0305] 将接枝共聚物 (B-1) ~ (B-3) 的合成条件和物性的评价结果一并示于表 3。
- [0306] [表 3]

[0307]

接枝 共聚物	橡胶质聚合物构成			接枝率 (%)	丙酮可溶物 比浓粘度 (dL/g)
	AMA(※1) (质量份)	BDMA(※1) (质量份)	体积平均粒径 (nm)		
(B-1)	0.15	0.05	105	35	0.66
(B-2)	0.15	0.05	155	39	0.68
(B-3)	0.15	0.05	130	36	0.68

[0308] AMA:甲基丙烯酸烯丙酯

[0309] BDMA:1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯

[0310] ※1:相对于100质量份丙烯酸酯系单体的质量份

[0311] (合成例12:热塑性树脂(C-1)、(C-2)的制造)

[0312] 通过公知的悬浮聚合法,得到具有表4记载的组成和比浓粘度的共聚物(C-1)、(C-2),制成热塑性树脂(C-1)、(C-2)。

[0313] (合成例13:热塑性树脂(C-3)的制造)

[0314] 通过公知的连续溶液聚合法,得到具有表4记载的组成和比浓粘度的共聚物(C-3),制成热塑性树脂(C-3)。

[0315] (合成例14:热塑性树脂(C-4)的制造)

[0316] 通过公知的悬浮聚合法,得到具有表4记载的组成和比浓粘度的共聚物(C-4),制成热塑性树脂(C-4)。

[0317] 另外,制成热塑性树脂(C-5),使用聚碳酸酯树脂(Iupilon S-3000(粘均分子量(Mv):21,000)、三菱工程塑料株式会社制造)。

[0318] 将共聚物(C-1)~(C-4)的单体组成和比浓粘度一并示于表4。

[0319] [表4]

[0320]

共聚物	AN	ST	AMS	PMID	MMA	MA	比浓粘度 (dL/g)
(C-1)	32	68					0.51
(C-2)	28	26	36	10			0.49
(C-3)	15	55		30			0.62
(C-4)					98	2	

[0321] AN:丙烯晴

[0322] ST:苯乙烯

[0323] AMS:α-甲基苯乙烯

[0324] PMID:N-苯基马来酰亚胺

[0325] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0326] MA:丙烯酸甲酯

[0327] (实施例11:热塑性树脂组合物的制造)

[0328] 将接枝共聚物(A-1)16份、接枝共聚物(B-1)24份、热塑性树脂(C-1)30份、热塑性树脂(C-2)30份、乙撑双硬脂基酰胺0.5份、ADKSTAB LA-63PK(旭电化工业社制造)0.5

份、和作为着色剂的炭黑 # 960 (三菱化学社制造) 1 份利用亨舍尔混合机进行混合, 利用机筒温度加热至 240℃ 的脱挥式双螺杆挤出机 ((株) 日本制钢制造, TEX30 α) 对该混合物进行赋形, 制作颗粒。对该颗粒测定熔体体积流动速率。结果列于表 5。

[0329] 利用 4 安士注射成型机 ((株) 日本制钢制造) 在 220 ~ 260℃ 下将该树脂颗粒成型, 制成所需的试样, 测定却贝冲击强度、弯曲模量、负荷变形温度。并且, 对以注射速度 10g/sec. 和 40g/sec. 进行注射成型得到的 100×100×2mm 的平板试验片表面分别测定光泽度、显色性。这些结果列于表 5。

[0330] (实施例 12 ~ 28、比较例 3 ~ 5 : 热塑性树脂组合物的制造)

[0331] 使丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (A)、丙烯酸类橡胶系接枝共聚物 (B)、接枝共聚物 (X) 和热塑性树脂 (C) 的配比为表 5 所示的配比, 除此以外通过与实施例 11 同样的方法得到热塑性树脂组合物的颗粒。各种物性的评价结果列于表 5。

[0332] [表 5]

[0333]

	接枝共聚物 (A)或(X)		接枝共聚物 (B)		热塑性树脂 (C)				橡胶质 聚合物 总量	橡胶质 聚合物 (A)或 (X):(B) (质量%)	熔体体积流动 速率 [cm ³ /10 分钟]	冲击强度 [kJ/m ²]	弯曲 模量 [GPa]	负荷 变形 温度 [°C]	光泽度[%]		显色性 L*	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份							10g/sec.	40g/sec.	10g/sec.	40g/sec.
实施例 11	(A-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4.8	14.3	2.5	87	79	91	7.5	7.0
实施例 12	(A-2)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4.5	10.0	2.4	87	87	93	6.8	6.5
实施例 13	(A-3)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5.0	12.2	2.5	87	64	85	10.3	9.1
实施例 14	(A-4)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4.4	9.5	2.5	87	91	94	6.4	6.2
实施例 15	(A-5)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5.2	15.1	2.5	87	60	85	11.1	9.3
实施例 16	(A-6)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5.3	14.8	2.5	87	68	84	11.4	10.0
实施例 17	(A-7)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4.3	10.5	2.5	87	86	90	7.6	7.3
实施例 18	(A-8)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4.5	15.4	2.5	87	71	90	9.9	8.3
实施例 19	(A-1)	16	(B-2)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5.0	11.0	2.5	87	83	87	8.6	8.5
实施例 20	(A-1)	16	(B-3)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4.8	11.7	2.5	87	82	90	8.1	7.8
实施例 21	(A-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	60			20	40:60	15.0	14.0	2.4	82	92	93	6.7	6.3
实施例 22	(A-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	45	(C-3)	15	20	40:60	5.4	12.8	2.5	86	79	90	9.0	7.8
实施例 23	(A-1)	13.2	(B-1)	19.8	(C-1)	37	(C-2)	30	16.5	40:60	7.0	10.2	2.5	86	93	95	6.0	5.9
实施例 24	(A-1)	22.4	(B-1)	33.6	(C-1)	14	(C-2)	30	28	40:60	2.8	18.7	2.0	81	59	84	16.5	14.0
实施例 25	(A-1)	28	(B-1)	12	(C-1)	30	(C-2)	30	20	70:30	5.8	9.2	2.5	87	82	90	8.3	8.0
实施例 26	(A-1)	8	(B-1)	32	(C-1)	30	(C-2)	30	20	20:80	4.3	8.5	2.5	87	67	88	7.9	6.7
实施例 27	(A-9)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	6.0	13.0	2.5	87	48	73	20.9	18.0
实施例 28	(A-10)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	4.0	7.8	2.5	87	84	90	7.8	7.3
比较例 3	(X-1)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	3.0	13.6	2.5	87	31	55	21.1	16.3
比较例 4	(X-2)	16	(B-1)	24	(C-1)	30	(C-2)	30	20	40:60	5.4	9.0	2.5	87	39	64	14.7	11.8
比较例 5	-	-	(B-1)	40	(C-1)	30	(C-2)	30	20	0:100	4.0	4.7	2.4	87	55	84	9.1	6.8

[0334] (考察)

[0335] 由表 5 可知以下事项。

[0336] 即,使用了丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-1)的比较例3的光泽度和显色性差、外观差,该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-1)不含有作为本发明中必要成分的具有2个不饱和键的多官能性单体的甲基丙烯酸烯丙酯单元。并且,使用了丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-2)的比较例4的冲击强度、光泽度和显色性的平衡差,该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-2)不含有具有3个不饱和键的多官能性单体的异氰脲酸三烯丙酯单元。而且,不含有本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的比较例5的冲击强度和弯曲模量的平衡差。另外,所有比较例的低速成型时和高速成型时的光泽和显色性的差均很大,表明注射速度依赖性高。

[0337] 相对于此,对于含有本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的实施例11~28的本发明的热塑性树脂组合物,在冲击强度、弯曲模量等机械强度以及光泽度、显色性等外观上可得到良好的特性。

[0338] (实施例29~44、比较例6~8:热塑性树脂组合物的制造)

[0339] 将实施例11中的热塑性树脂(C-1)和(C-2)变更为作为(甲基)丙烯酸系树脂的热塑性树脂(C-4),使丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)、丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)、接枝共聚物(X)和热塑性树脂(C)的配比为表5所示的配比,除此以外通过与实施例11同样的方法得到热塑性树脂组合物的颗粒。各种物性的评价结果列于表6。

[0340] [表6]

[0341]

	接枝共聚物(A) 或(X)		接枝共聚物 (B)		热塑性树脂 (C)		橡胶质聚 合物总量 (质量份)	橡胶质聚合 物(A)(或 (X):(B) (质量%)	熔体体积流动速 率 [cm ³ /10 分钟]	冲击 强度 [kJ/ m ²]	弯曲模量 [GPa]	负荷变形 温度 [°C]	光泽度 [%]	显色性 L*
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份								
实施例 29	(A-1)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6.1	11.5	2.0	75	89	6.5
实施例 30	(A-2)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5.7	10.3	2.0	75	92	6.0
实施例 31	(A-3)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6.4	11.7	2.0	75	86	7.7
实施例 32	(A-4)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5.6	10.0	2.0	75	93	5.9
实施例 33	(A-5)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6.6	12.3	2.0	75	84	8.0
实施例 34	(A-6)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6.8	12.5	2.0	75	84	8.2
实施例 35	(A-7)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5.5	10.4	2.0	75	89	6.6
实施例 36	(A-8)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5.7	12.0	2.0	75	89	7.2
实施例 37	(A-1)	17	(B-2)	25	(C-4)	58	21	40:60	6.3	11.5	2.0	75	87	7.0
实施例 38	(A-1)	17	(B-3)	25	(C-4)	58	21	40:60	6.2	11.8	2.0	75	88	6.8
实施例 39	(A-1)	15	(B-1)	23	(C-4)	62	19	40:60	7.4	9.8	2.3	77	94	5.7
实施例 40	(A-1)	19	(B-1)	29	(C-4)	52	24	40:60	3.7	16.8	1.8	73	85	8.4
实施例 41	(A-1)	29.4	(B-1)	12.6	(C-4)	58	21	70:30	7.1	9.0	2.0	75	91	7.0
实施例 42	(A-1)	8.4	(B-1)	33.6	(C-4)	58	21	20:80	5.5	8.5	2.0	75	84	6.2
实施例 43	(A-9)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	7.5	11.6	2.0	75	78	10.8
实施例 44	(A-10)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	5.1	8.2	2.0	75	95	5.6
比较例 6	(X-1)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	3.6	11.0	2.0	75	57	14.0
比较例 7	(X-2)	17	(B-1)	25	(C-4)	58	21	40:60	6.7	8.1	2.0	75	71	10.3
比较例 8	-	-	(B-1)	42	(C-4)	58	21	0:100	3.6	4.7	2.1	76	91	4.6

[0342] (考察)

[0343] 由表 6 可知以下事项。

[0344] 即,使用了丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-1)的比较例6的光泽度和显色性差、外观差,该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-1)不含有作为本发明中必要成分的具有2个不饱和键的多官能性单体的甲基丙烯酸烯丙酯单元。并且,使用了丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-2)的比较例7的冲击强度、光泽度和显色性的平衡差,该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-2)不含有具有3个不饱和键的多官能性单体的异氰脲酸三烯丙酯单元。而且,不含有本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的比较例8的冲击强度和弯曲模量的平衡差。

[0345] 相对于此,对于含有本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的实施例29~44的本发明的热塑性树脂组合物,作为热塑性树脂(C)即使使用(甲基)丙烯酸系树脂(C-4)的情况下,在冲击强度、弯曲模量等机械强度以及光泽度、显色性等外观上也可得到良好的特性。

[0346] (实施例45:热塑性树脂组合物的制造)

[0347] 使用亨舍尔混合机将接枝共聚物(A-1)6份、接枝共聚物(B-1)9份、热塑性树脂(C-1)45份、热塑性树脂(C-5)40份、固体石蜡0.5份、ADKSTAB LA-63PK(旭电化工业社制造)0.5份、和作为着色剂的炭黑#960(三菱化学社制造)1份进行混合,利用机筒温度加热至250℃的脱挥式双螺杆挤出机((株)日本制钢制造,TEX30α)对该混合物进行赋形,制作颗粒。对该颗粒测定熔体体积流动速率。结果列于表7。

[0348] 利用4安士(オンス)注射成型机((株)日本制钢制造)在250~270℃下将该树脂颗粒成型,制成所需的试样,测定却贝冲击强度、弯曲模量、负荷变形温度、光泽度、显色性。这些结果列于表7。

[0349] (实施例46~63、比较例9~12:热塑性树脂组合物的制造)

[0350] 使丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)、丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(B)、接枝共聚物(X)、热塑性树脂(C-1)和(C-5)的配比为表7所示的配比,除此以外通过与实施例45同样的方法得到热塑性树脂组合物的颗粒。各种物性的评价结果列于表7。

[0351] [表7]

[0352]

	接枝共聚物 (A)或(X)		接枝共聚物 (B)		热塑性树脂 (C)			橡胶质聚 合物总量	橡胶质聚 合物(A)或(X): (B)	熔体体积流动 速率	冲击 强度	弯曲模 量	负荷变 形温度	光泽度	显色性
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份							
实施例 45	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	42.2	2.7	95	91	9.1
实施例 46	(A-2)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	38.8	2.6	95	95	7.0
实施例 47	(A-3)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	42.5	2.7	95	84	10.0
实施例 48	(A-4)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	38.1	2.7	95	97	6.3
实施例 49	(A-5)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	43.9	2.7	95	83	10.8
实施例 50	(A-6)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	44.2	2.7	95	82	11.3
实施例 51	(A-7)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	38.6	2.7	95	89	9.2
实施例 52	(A-8)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	43.3	2.7	95	85	9.8
实施例 53	(A-1)	6	(B-2)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	42.5	2.7	95	88	9.5
实施例 54	(A-1)	6	(B-3)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	43.1	2.7	95	89	9.2
实施例 55	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	65	(C-5)	20	7.5	40:60	17.4	2.9	89	86	9.8
实施例 56	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	25	(C-5)	60	7.5	40:60	67.7	2.5	103	96	8.5
实施例 57	(A-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	5	(C-5)	80	7.5	40:60	59.2	2.2	115	95	8.4
实施例 58	(A-1)	10	(B-1)	15	(C-1)	35	(C-5)	40	12.5	40:60	71.6	2.4	91	85	10.0
实施例 59	(A-1)	13.2	(B-1)	19.8	(C-1)	27	(C-5)	40	16.5	40:60	84.8	2.3	90	82	11.1
实施例 60	(A-1)	10.5	(B-1)	4.5	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	70:30	43.4	2.7	95	90	9.0
实施例 61	(A-1)	3	(B-1)	12	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	20:80	39.7	2.7	95	94	8.7
实施例 62	(A-9)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	42.3	2.7	95	80	12.1
实施例 63	(A-10)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	27.1	2.7	95	91	9.3
比较例 9	(X-1)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	44.0	2.7	95	38	17.8
比较例 10	(X-2)	6	(B-1)	9	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	40:60	34.9	2.7	95	73	12.6
比较例 11	-	-	(B-1)	15	(C-1)	45	(C-5)	40	7.5	0:100	9.8	2.8	94	97	6.3
比较例 12	(A-1)	2.4	(B-1)	3.6	(C-1)	54	(C-5)	40	3.0	40:60	5.1	2.9	97	98	4.5

[0353] (考察)

[0354] 由表 7 可知以下事项。

[0355] 即,使用了丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-1)的比较例9的光泽度和显色性差、外观差,该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-1)不含有作为本发明中必要成分的具有2个不饱和键的多官能性单体的甲基丙烯酸烯丙酯单元。并且,使用了丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-2)的比较例10的冲击强度、光泽度和显色性的平衡差,该丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(X-2)不含有具有3个不饱和键的多官能性单体的异氰脲酸三烯丙酯单元。而且,不含有本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的比较例11的冲击强度和弯曲模量的平衡差。另外,对于热塑性树脂组合物中的橡胶质聚合物总量低的比较例12,其冲击强度的降低显著。

[0356] 相对于此,对于含有本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)的实施例45~63的本发明的热塑性树脂组合物,作为热塑性树脂(C)即使使用苯乙烯系树脂(C-1)和聚碳酸酯树脂(C-5)的情况下,在冲击强度、弯曲模量等机械强度以及光泽度、显色性等外观上也可得到良好的特性。

[0357] 工业实用性

[0358] 本发明的丙烯酸类橡胶系接枝共聚物(A)和热塑性树脂组合物具有优异的耐冲击性、刚性、外观的平衡。并且,耐候性也优异,因此,适合用于近年来使用的汽车材料用途、建材用途、家电品用途。

[0359] 使用特定的方式详细地说明了本发明,在没有脱离本发明的意图和范围的前提下可以进行各种变形这对于本领域技术人员来说是显然的。

[0360] 需要说明的是,本申请基于2011年3月29日提交的日本专利申请(日本特愿2011-072129)以引用的方式援用其全部内容。