

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4224399号
(P4224399)

(45) 発行日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)

(24) 登録日 平成20年11月28日 (2008. 11. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 51/04	(2006. 01)	C O 8 L 51/04
C O 8 L 55/02	(2006. 01)	C O 8 L 55/02
C O 8 F 291/02	(2006. 01)	C O 8 F 291/02
C O 8 F 279/02	(2006. 01)	C O 8 F 279/02
C O 8 L 67/00	(2006. 01)	C O 8 L 67/00

請求項の数 3 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-529846 (P2003-529846)
(86) (22) 出願日	平成14年9月4日 (2002. 9. 4)
(65) 公表番号	特表2005-503465 (P2005-503465A)
(43) 公表日	平成17年2月3日 (2005. 2. 3)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/009872
(87) 国際公開番号	W02003/025061
(87) 国際公開日	平成15年3月27日 (2003. 3. 27)
審査請求日	平成17年8月10日 (2005. 8. 10)
(31) 優先権主張番号	101 45 773.1
(32) 優先日	平成13年9月17日 (2001. 9. 17)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	505422707 ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベ ーハー ドイツ・5 1 3 6 9・レーフェルクゼン (番地なし)
(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(72) 発明者	アイヘナウアー, ヘルベルト ドイツ4 1 5 3 9ドルマゲン・グスタフ ハイネマン・シュトラッセ3

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された特性の組み合わせを有する A B S 組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- A) 少なくとも 1 種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が 0 未満である少なくとも 1 種のゴム a) の存在下で、少なくとも 1 種のペルオキシ二硫酸塩化合物を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも 1 種のグラフトゴム、
- B) 少なくとも 1 種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が 0 未満である少なくとも 1 種のゴム b) の存在下で、少なくとも 1 種のレッドックス系を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも 1 種のグラフトゴム、
- C) スチレンとアクリロニトリルを、重量比 90 : 10 ~ 50 : 50 で、ゴムの存在下で、溶液、バルク又は懸濁重合させることによって得ることができる少なくとも 1 種のグラフトポリマーであって、スチレン及び / 又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドによって置き換えることができ、ゴムは 0 ~ 50 重量%の追加のビニルモノマーを共重合体の形態で含有し、そして使用されたグラフトモノマーの使用されたゴムに対する重量比が 50 : 50 ~ 97 : 3 である、グラフトポリマー

を含み、こゝでグラフトゴム A) および B) を合計で 1 ~ 50 重量部、グラフトポリマー C) を 50 ~ 99 重量部含んでなる組成物。

【請求項 2】

ビニルモノマーから合成されていない熱可塑性樹脂として、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、ポリエステル、ポリアミド又はそれらの混合物から選ばれる樹脂を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

A) 少なくとも 1 種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が 0 未満である少なくとも 1 種のゴム a) の存在下で、少なくとも 1 種のペルオキシ二硫酸塩化合物を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも 1 種のグラフトゴム、

B) 少なくとも 1 種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が 0 未満である少なくとも 1 種のゴム b) の存在下で、少なくとも 1 種のレドックス系を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも 1 種のグラフトゴム、

C) スチレンとアクリロニトリルを、重量比 90 : 10 ~ 50 : 50 で、ゴムの存在下で、溶液、バルク又は懸濁重合させることによって得ることができる少なくとも 1 種のグラフトポリマーであって、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドによって置き換えることができ、ゴムは 0 ~ 50 重量% の追加のビニルモノマーを共重合体の形態で含有し、そして使用されたグラフトモノマーの使用されたゴムに対する重量比が 50 : 50 ~ 97 : 3 である、グラフトポリマー

を、グラフトゴム A) および B) を合計で 1 ~ 50 重量部、グラフトポリマー C) を 50 ~ 99 重量部の割合で配合し、及び、場合によっては、追加の構成成分を混合し配合することを特徴とする、

組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、靱性が非常に良好であり、加工性が良好であり、表面光沢が調節可能であり、固有色が良好であり、そして不透明度が低減されている、ABS 組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

多量の ABS 成形用組成物が、多年、全ての種類の成形品の製造のために使用されてきた。これらの熱可塑性樹脂の性質の範囲は、比較的脆い樹脂から高度に強靱な樹脂まで広がっている。

【0003】

ABS 成形用組成物が使用される一つの特別な分野は、例えば自動車分野における又は包装用部材の製造のための、衝撃を受けた際の靱性並びに表面光沢の目標に合わせた調節（光沢と艶消しの間の複数の段階）の可能性に関する高度の要求基準を有する成形品の製造である。

【0004】

高い靱性と比較的高い表面光沢を有する ABS 製品は、多量のゴムを含有する通常のエマルジョン ABS を使用して製造することができる。しかしながら、この製品は、他の特性、例えば弾性率、熱安定性及び熱可塑流動性における欠点を伴っている。

【0005】

表面光沢が比較的低い ABS 製品は、例えば溶液重合又はバルク重合法を用いる重合で得ることができる。しかし、低温靱性が高い製品は、これらの方法では得ることができない。

【0006】

通常のエマルジョングレードの ABS を、溶液又はバルクグレードの ABS と混合する

10

20

30

40

50

ことによって個々の改良を達成することができる（例えば特許文献 1 参照）ことは事実であるけれども、これらの材料は、バルク - A B S に特徴的な低い表面光沢を維持しながら同時に靱性と流動性に関する高度な要求基準を満たすことはできない。

【 0 0 0 7 】

また、バルク重合によって製造された A B S ポリマーを、乳化重合によって製造された小さい粒子サイズ及び大きい粒子サイズを有する各種のグラフトゴムポリマーと混合することも知られている（特許文献 1、2、3、4、5、及びこれらに引用されている文献参照）が、得られた製品は、低温靱性が改良されていない。

【 0 0 0 8 】

特許文献 6 は、バルク又は懸濁重合によって得られた A B S ポリマーと、2 種のゴム成分を使用した乳化重合によって得られた特定のグラフトゴムとの混合物について記載している。しかし、それから製造される成型用組成物の靱性は、非常に強い応力がかかる成形品の製造には不適當である場合が多い。

【 0 0 0 9 】

上記の A B S ポリマーは、すべて、上に述べた機械的な欠点以外に、過度の不透明さと不適當な固有の色のために着色性が良好ではなく、その結果、成型用組成物を着色するのに必要な着色剤の量が増加し、それによって靱性が更に悪影響を受けることになる。

【特許文献 1】U S - A 4 4 3 0 4 7 8

【特許文献 2】U S - A 4 7 1 3 4 2 0

【特許文献 3】E P - A 1 9 0 8 8 4

【特許文献 4】E P - A 3 9 0 7 8 1

【特許文献 5】E P - A 4 3 6 3 8 1

【特許文献 6】E P - A 8 4 5 4 9 7

【特許文献 7】E P - A 0 0 2 9 6 1 3

【特許文献 8】E P - A 0 0 0 7 8 1 0

【特許文献 9】D D - A 1 4 4 4 1 5

【特許文献 1 0】D E - A 1 2 3 3 1 3 1

【特許文献 1 1】D E - A 1 2 5 8 0 7 6

【特許文献 1 2】D E - A 2 1 0 1 6 5 0

【特許文献 1 3】U S - A 1 3 7 9 3 9 1

【特許文献 1 4】J P - A 5 5 - 1 2 5 1 0 2

【特許文献 1 5】D E - A 1 3 0 0 2 4 1

【特許文献 1 6】D E - A 2 6 5 9 1 7 5

【特許文献 1 7】E P - A 6 7 5 3 6

【特許文献 1 8】E P - A 1 0 3 6 5 7

【特許文献 1 9】E P - A 4 1 2 8 0 1

【特許文献 2 0】E P - A 5 0 5 7 9 8

【特許文献 2 1】U S - A 4 2 5 2 9 1 1

【特許文献 2 2】U S - A 4 3 6 2 8 5 0

【特許文献 2 3】U S - A 5 2 8 6 7 9 2

【特許文献 2 4】D E - A 2 4 2 0 3 5 8

【特許文献 2 5】D E - A 2 7 2 4 3 6 0

【特許文献 2 6】D E - A 1 4 9 5 6 2 6

【特許文献 2 7】D E - A 2 2 3 2 8 7 7

【特許文献 2 8】D E - A 2 7 0 3 3 7 6

【特許文献 2 9】D E - A 2 7 1 4 5 4 4

【特許文献 3 0】D E - A 3 0 0 0 6 1 0

【特許文献 3 1】D E - A 3 8 3 2 3 9 6

【特許文献 3 2】D E - A 3 0 7 7 9 3 4

【特許文献 3 3】D E - A 2 8 4 2 0 0 5

10

20

30

40

50

【特許文献34】DE - A 3 5 0 6 4 7 2

【特許文献35】DE - A 2 4 0 7 6 4 7

【特許文献36】DE - A 2 4 0 7 7 7 6

【特許文献37】DE - A 2 7 1 5 9 3 2

【特許文献38】DE - A 1 9 0 0 2 7 0

【特許文献39】US - A 3 6 9 2 7 4 4

【非特許文献1】Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Part I, p. 674 (1961), Thieme Verlag Stuttgart

【非特許文献2】Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Part I, p. 339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart

【非特許文献3】W. Scholtan, H. Lange; Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pp. 782 to 796 (1972)

【非特許文献4】Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Part I, p. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart

【非特許文献5】Kunststoff - Handbuch, Vol. VIII, p. 695 ff, Carl Hanser Verlag, Munich 1973

【非特許文献6】Anders et al., Kunststoffe 81 (1991), 4, pp. 336 ~ 340

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ここに、乳化重合によって製造された少なくとも2種の特別なグラフトゴムと、溶液、バルク又は懸濁重合によって製造された少なくとも1種のグラフトポリマーとの組み合わせが、靱性が非常に良好であり、加工性が良好であり、表面光沢が調節可能であり、固有色が良好であり、そして不透明度が低減されている、製品を与えることが見出された。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、

A) 少なくとも1種のビニルモノマーを、好ましくはスチレンとアクリロニトリル(このスチレン及び/又はアクリロニトリルは全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又はN - フェニルマレイミドによって置き換えることができる)を、特に好ましくはスチレンとアクリロニトリルを、重量比90 : 10 ~ 50 : 50で、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が0 未満である少なくとも1種のゴムa)の存在下で、好ましくはラテックスの形態で存在する、ブタジエンゴム特に好ましくはポリブタジエンの存在下で、少なくとも1種のペルオキシ二硫酸塩化合物を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも1種のグラフトゴム、

B) 少なくとも1種のビニルモノマーを、好ましくはスチレンとアクリロニトリル(このスチレン及び/又はアクリロニトリルは全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又はN - フェニルマレイミドによって置き換えることができる)を、特に好ましくはスチレンとアクリロニトリルを、重量比90 : 10 ~ 50 : 50で、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が0 未満である少なくとも1種のゴムb)の存在下で、好ましくはラテックスの形態で存在する、ブタジエンゴム特に好ましくはポリブタジエンの存在下で、少なくとも1種のレドックス系を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも1種のグラフトゴム、並びに

C) スチレンとアクリロニトリルを、重量比90 : 10 ~ 50 : 50で、ゴムの存在下で

、溶液、バルク又は懸濁重合させることによって得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーであって、スチレン及び／又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又はN - フェニルマレイミドによって置き換えることができ、ゴムは0 ~ 50重量%の追加のビニルモノマーを共重合体の形態で含有し、そして使用されたグラフトモノマーの使用されたゴムに対する比が50 : 50 ~ 97 : 3、好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5である、グラフトポリマー

を含む組成物を提供する。

【0012】

本発明による好ましい組成物は、フリーラジカル乳化重合法により製造されたグラフトゴムA)およびB)を1 ~ 50重量部、好ましくは2.5 ~ 45重量部、特に好ましくは5 ~ 40重量部、及びグラフトポリマーC)を50 ~ 99重量部、好ましくは55 ~ 97.5重量部、特に好ましくは60 ~ 95重量部含有する。

10

【0013】

フリーラジカル乳化重合法により製造されたグラフトゴムA)およびB)は、いかなる所望の割合でも存在することができるが、通常はA)が5 ~ 95重量部でB)が95 ~ 5重量部の範囲であり、好ましい割合はA)が20 ~ 90重量部でB)が10 ~ 80重量部であり、特に好ましい割合はA)が30 ~ 80重量部でB)が20 ~ 70重量部、非常に特に好ましい割合はA)が40 ~ 75重量部でB)が25 ~ 60重量部(各場合において、A + Bの100重量部に対して)である。

20

【0014】

グラフトゴムA)およびB)は、ゴム含量が、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上、最も特に好ましくは58重量%以上であり、グラフトポリマーC)のゴム含量は、好ましくは3 ~ 50重量%、非常に好ましくは5 ~ 30重量%、非常に特に好ましくは6 ~ 25重量%である。

【0015】

本発明による成形用組成物は、さらにD)成分として、少なくとも１種の、樹脂を生成するビニルモノマーの重合によって、好ましくは重量比が90 : 10 ~ 50 : 50のスチレンとアクリロニトリルの重合によって得られる、少なくとも１種の、ゴムを含んでいない熱可塑性ポリマーを含有する。このスチレン及び／又はアクリロニトリルは全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタアクリル酸メチル、又はN - フェニルマレイミドに置き換えることができる。

30

【0016】

成分D)ポリマーが、追加的に使用される場合には、その量は100重量部まで、好ましくは80重量部まで、特に好ましくは60重量部まで(各場合において、A + B + Cの100重量部に対して)である。

【0017】

本発明による組成物は、更に、ビニルモノマーを原料としない、ゴムを含んでいない熱可塑性樹脂を含有することができるが、これらの熱可塑性樹脂は、任意成分として、1000重量部まで、好ましくは700重量部まで、特に好ましくは500重量部まで(各場合において、A + B + C + Dを100重量部として)の量で使用される。

40

【0018】

ラテックスの形態で存在し、グラフトゴムA)の製造に用いられるゴムa)、並びにラテックスの形態で存在し、グラフトゴムB)の製造に用いられるゴムb)は、1峰型、2峰型、3峰型、または多峰型の粒子サイズ分布を有するラテックスの形態で存在することができる。

【0019】

グラフトゴムA)およびB)の好ましい組み合わせは、その製造に用いられるゴムラテックスa)およびb)の少なくとも１つが2峰型または3峰型の粒子サイズ分布を有するような組み合わせである。

50

【 0 0 2 0 】

グラフトゴム A) および B) の特に好ましい組み合わせは、その製造に用いられるゴムラテックス a) が 1 峰型の粒子サイズ分布を有していて、用いられるゴムラテックス b) が 2 峰型の粒子サイズ分布を有している組み合わせ、又は、その製造に用いられるゴムラテックス a) が 1 峰型の粒子サイズ分布を有していて、用いられるゴムラテックス b) が 3 峰型の粒子サイズ分布を有している組み合わせ、又は、その製造に用いられるゴムラテックス a) が 2 峰型の粒子サイズ分布を有していて、用いられるゴムラテックス b) が 2 峰型の粒子サイズ分布を有している組み合わせ、又は、その製造に用いられるゴムラテックス a) が 2 峰型の分布サイズ分布を有していて、用いられるゴムラテックス b) が 3 峰型の粒子サイズ分布を有している組み合わせ、又はその製造に用いられるゴムラテックス a) が 2 峰型の粒子サイズ分布を有していて、用いられるゴムラテックス b) が 1 峰型の粒子サイズ分布を有している組み合わせである。

10

【 0 0 2 1 】

グラフトゴム A) および B) の非常に特に好ましい組み合わせは、その製造に用いられるゴムラテックス a) が 1 峰型の粒子サイズ分布を有しており、用いられるゴムラテックス b) が 2 峰型の粒子サイズ分布を有している組み合わせ、又はその製造に用いられるゴムラテックス a) が 2 峰型の粒子サイズ分布を有しており、用いられるゴムラテックス b) が 2 峰型の粒子サイズ分布を有している組み合わせである。

【 0 0 2 2 】

グラフトゴム A) および B) の製造用に用いられる 1 峰型、2 峰型、3 峰型、又は多峰型のゴムラテックス a) および b) の平均粒子径 (d_{50} 値) は、広い範囲に亘って変化することができる。適切な粒子径は、例えば 50 ~ 600 nm の間、好ましくは 80 ~ 550 nm の間で、特に好ましくは 100 ~ 500 nm の間である。

20

【 0 0 2 3 】

使用されるゴムラテックス a) の平均粒子径 (d_{50}) は、使用されるゴムラテックス b) の平均粒子径 (d_{50}) より小さいのが好ましく、そして使用されるゴムラテックス a) と b) の平均粒子径の間に少なくとも 40 nm の、特に好ましくは少なくとも 80 nm の差があるのが特に好ましい。

【 0 0 2 4 】

成分 A) 及び成分 B) グラフトゴムの製造のために適切な、ラテックス形態で存在する、ゴム a) と b) は、原則的には、ガラス転移温度が 0 未満であればいかなるゴムポリマーでもよい。このようなゴムポリマーの例として、例えばポリブタジエン又はポリイソプレンのようなポリジエン、例えばポリアクリル酸 n - ブチルのような 1 ~ 8 個の炭素原子を持つアルキル基を有するアクリル酸アルキルをベースとしたアクリル酸アルキルゴム、及び例えばポリジメチルシロキサンをベースとした製品のようなポリシロキサンゴムが挙げられる。

30

【 0 0 2 5 】

グラフトゴム A) 及び B) の製造のための好ましいゴム a) 及び b) は、ブタジエンの乳化重合で製造されるブタジエンポリマーラテックスである。この重合工程は公知で、例えば非特許文献 1 に記載されている。モノマーとして、ブタジエンと共重合可能な 1 種以上のモノマーを 50 重量%まで、好ましくは 30 重量%まで (ブタジエンポリマー製造に用いられるモノマーの総量に対して) 使用することができる。

40

【 0 0 2 6 】

そのようなモノマーの好ましい例として、イソプレン、クロロプレン、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、1 ~ 4 個の炭素原子を持つアルキル基を有するアルキルスチレン類、1 ~ 8 個の炭素原子を持つアルキル基を有するアクリル酸アルキル類、1 ~ 8 個の炭素原子を持つアルキル基を有するメタクリル酸アルキル類、アルキレングリコールジアクリレート類、アルキレングリコールジメタクリレート類及びジビニルベンゼンが挙げられるが、ブタジエンを単独で使用するのが好ましい。a) 及び b) の製造においては、まず第一に細かく分割されたブタジエン重合体を公知の方法で製造し、次いでこ

50

の重合体を公知の方法で凝集させて必要な粒子サイズに調節することも可能である。そのような技術が記載されている（特許文献 7、特許文献 8、特許文献 9、特許文献 10、特許文献 11、特許文献 12、特許文献 13 を参照）。

【0027】

原則的には、ゴムラテックス a) 及び b) は、細かく分割されたゴム重合体を水性媒体中で乳化することによっても製造することができる（特許文献 14 参照）。

【0028】

2 峰型、3 峰型又は多峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックス a) 及び / 又は b) は、好ましくは平均粒子サイズが異なった狭い粒子サイズ分布を持つ 1 峰型のゴムラテックスと一緒に混合することにより製造される。

10

【0029】

狭い粒子サイズ分布を持つ 1 峰型のゴムラテックスとは、本発明の目的のためには、粒子サイズ分布の幅（全粒子サイズ分布から $d_{90} - d_{10}$ として測定された）が $30 \sim 150 \text{ nm}$ 、好ましくは $35 \sim 100 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $40 \sim 80 \text{ nm}$ であるラテックスを意味している。

【0030】

2 峰型、3 峰型又は多峰型の粒子サイズ分布の好ましい製造における混合用に用いられるゴムラテックスの平均粒子径（全粒子サイズ分布からの d_{50} ）の差は、少なくとも 30 nm であることが好ましく、特に好ましくは少なくとも 60 nm 、非常に特に好ましくは少なくとも 80 nm である。

20

【0031】

狭い粒子サイズ分布を有する 1 峰型のゴムラテックスは、適切なモノマー、好ましくはブタジエン含有モノマー混合物、特に好ましくはブタジエンの、いわゆるシード重合技術、即ち、先ず最初に微細な粒子状のポリマー、好ましくはゴムポリマー、特に好ましくはブタジエンポリマーをシードラテックスとして製造し、次に、ゴム形成用モノマー、好ましくはブタジエン含有モノマーと更に反応させてより大きい粒子を生成させる技術（例えば非特許文献 2 を参照）を用いて乳化重合によって製造するのが好ましい。

【0032】

この目的のために、シードバッチ法（seed batch process）又はシードフィード法（seed feed process）を使用するのが好ましい。

30

【0033】

グラフトゴム A) 及び B) の製造に使用されるゴムラテックス a) 及び b) のゲル含量は、一般的には、臨界的ではなく広い範囲で変えることができる。通常値は約 30 重量%と 98 重量%の間であり、好ましくは 40 重量%と 95 重量%の間である。

【0034】

使用されるゴムラテックス a) のゲル含量は、使用されるゴムラテックス b) のゲル含量より高いのが好ましく、使用されるゴムラテックス a) 及び b) のゲル含量は、少なくとも 5 % の差があるのが特に好ましく、少なくとも 10 % の差があるのが非常に特に好ましい。

【0035】

40

ゴムラテックス a) 及び b) のゲル含量は、原則的には、適切な反応条件（例えば高ゲル含量を達成するための、高い反応温度及び / 又は高転化率までの重合、そして場合によっては架橋作用を有する物質の添加、あるいは低ゲル含量を達成するための、例えば低い反応温度及び / 又は過剰に高い架橋が行われる前の重合反応停止、そして場合によっては例えば n - ドデシルメルカプタン又は t - ドデシルメルカプタンのような連鎖移動剤（chain transfer agents）の添加）を用いることによって公知の方法で調節することができる。乳化剤としては、アルキル硫酸塩（alkyl sulfate）、アルキルスルホン酸塩（alkyl sulfonate）、アラキルスルホン酸塩（aralkyl sulfonate）、飽和または不飽和の脂肪酸並びにアルカリ不均化又は水素化アビエチン酸又はトール油酸の石鹸のような通常のアニオン乳化剤を用いるこ

50

とができ、カルボキシル基を有する乳化剤（例えば、10～18個の炭素原子を有する脂肪酸及び不均化アピエチン酸の塩）が好ましく用いられる。

【0036】

平均粒子径（ d_{50} ）及び、 d_{10} 及び d_{90} 値は、超遠心分離測定法（非特許文献3を参照）により測定することができる。ゲル含量の値は、トルエン中での金網法（非特許文献4を参照）に従う測定によるものである。

【0037】

グラフトゴムA)およびB)の製造に際してのグラフト重合は、モノマー混合物をゴムラテックスa)又はゴムラテックスb)に間歇的に又は連続的に添加して重合させる方法で行うことが出来る。

10

【0038】

上記の工程の間、特定のモノマー：ゴムの比率を維持することが好ましい。

【0039】

本発明によるグラフトゴムA)を製造するためには、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム又はこれらの混合物から選ばれた無機過塩を使用しなければならない。

【0040】

本発明によるグラフトゴムA)の製造中の反応温度は、広い範囲で変えることが出来る。この温度は、一般的に25～160、好ましくは40～100で、特に好ましくは50～90であり、反応開始時と終了時の間の温度差は少なくとも10、好ましくは少なくとも15で特に好ましくは少なくとも20である。

20

【0041】

本発明によるグラフトゴムB)の製造のためには、少なくとも1種のレドックス系を開始剤として使用しなければならない。

【0042】

本発明に従う適切なレドックス開始系は、一般的に、有機酸化剤及び還元剤から成り、それに加えて重金属イオンが反応系中に存在してもよい。反応は、重金属イオンなしに行うのが好ましい。

【0043】

本発明に従う適切な有機酸化剤の好ましい例は、過酸化ジ-t-ブチル、クメンヒドロペルオキシド、過炭酸ジシクロヘキシル、t-ブチルヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド又はそれらの混合物であり、クメンヒドロペルオキシド及びt-ブチルヒドロペルオキシドが特に好ましい。 H_2O_2 も使用することができる。

30

【0044】

本発明に従って使用できる還元剤は、好ましくは、還元作用を持つ水溶性の、好ましくは、スルフィン酸塩、亜硫酸塩、亜二チオン酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸及びその塩、Rongalit（登録商標）C（ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム）、モノ-及びジヒドロキシアセトン、蔗糖（例えば、グルコース又はデキストロース）から成る群から選ばれる化合物である。また、例えば硫酸鉄(II)のような鉄(II)塩、例えば塩化スズ(II)のようなスズ(II)塩、硫酸チタン(III)のようなチタン(III)塩も、原則的には使用することができるが、そのような金属塩を使用しないのが好ましい。

40

【0045】

特に好ましい還元剤は、デキストロース、アスコルビン酸（塩）又はホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム（Rongalit（登録商標）C）である。

【0046】

レドックス開始剤成分の量は、酸化剤と還元剤の間で次のように分割される。

【0047】

使用される酸化剤の量は、一般的には0.05～2.0重量%、好ましくは0.1～1.5重量%、そして特に好ましくは0.2～1.2重量%である。還元剤の量は、一般的

50

には 0.05 ~ 1.5 重量%、好ましくは 0.08 ~ 1.2 重量%、そして特に好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量%である。

【0048】

レドックス開始剤成分は、通常、水溶液、水性エマルジョン、水性懸濁液又はその他の水性分散液の形態で使用される。

【0049】

本発明のグラフトゴム B) の製造における反応温度は、広い限界内で変えることができる。この温度は、一般的に 25 ~ 120、好ましくは 35 ~ 100 で特に好ましくは 40 ~ 85 で、反応の開始時と終了時の温度差は、少なくとも 10、好ましくは少なくとも 15 で、特に好ましくは少なくとも 20 である。

10

【0050】

本発明によるグラフトゴム A) は、好ましくは 20 ~ 60 重量部、特に好ましくは 25 ~ 50 重量部の少なくとも 1 種のビニルモノマー、好ましくはスチレンとアクリロニトリルとの混合物を、好ましくは 40 ~ 80 重量部、特に好ましくは 50 ~ 75 重量部（各々の場合において、固形分に対して）のゴムラテックス a) の存在下で重合させることによって製造する。この場合、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタアクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドで置換することができる。

【0051】

本発明によるグラフトゴム B) は、好ましくは 25 ~ 70 重量部、特に好ましくは 30 ~ 60 重量部の少なくとも 1 種のビニルモノマー、好ましくはスチレンとアクリロニトリルとの混合物を、好ましくは 30 ~ 75 重量部、特に好ましくは 40 ~ 70 重量部（各々の場合において、固形分に対して）のゴムラテックス b) の存在下で重合させることによって製造する。この場合、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタアクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドで置換することができる。

20

【0052】

これらのグラフト重合で使用されるモノマーは、好ましくは、スチレンとアクリロニトリルの、重量比 90 : 10 ~ 50 : 50 特に好ましくは重量比 80 : 20 ~ 65 : 35 の混合物である。

30

【0053】

更に、上記のグラフト重合において、連鎖移動剤を、好ましくは 0.05 ~ 2 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 1 重量%（各々の場合において、グラフト重合段階での総モノマー量に対して）の量で用いることができる。

【0054】

適した連鎖移動剤は、例えば、n - ドデシルメルカプタン及び t - ドデシルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン、 - メチルスチレン二量体並びにテルピノーレンである。

【0055】

グラフトポリマー C) の製造は公知である（例えば特許文献 15、特許文献 16、特許文献 17、特許文献 18、特許文献 19、特許文献 20、特許文献 21、特許文献 22、特許文献 23 並びにこれらの刊行物で引用された文献を参照）。

40

【0056】

例えば、スチレンとアクリロニトリルは、重量比 90 : 10 ~ 50 : 50、好ましくは重量比 65 : 35 ~ 75 : 25 で、可溶性ゴムの存在下で、公知の、溶液、バルク又は懸濁重合法によって重合することができる。この場合、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に、共重合可能モノマー、好ましくは - メチルスチレン、メタアクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドにより置き換えることができる。

【0057】

10 以下のガラス転移温度を有するゴムが使用され、ポリブタジエン、スチレン/ブ

50

タジエン共重合体（例えばランダム共重合体、ブロック共重合体、スター共重合体）、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体及びポリイソプレンが好ましい。

【0058】

グラフトポリマーC)の製造に特に好ましいゴムは、ポリブタジエン及びブタジエン/スチレン共重合体である。

【0059】

本発明によるグラフトポリマーC)のゴム含量は、3～50重量%、好ましくは5～30重量%そして特に好ましくは6～25重量%である。

【0060】

ゴムは、グラフトポリマーC)中に、平均粒子径が約100nmから10000nmを超えるまでのゴム相の形態で存在し、好ましくは、平均粒子径が、好ましくは200nm～5000nm、特に好ましくは400nm～2000nm、特に500～1500nm、のゴム相を有するABSポリマーが使用される。

10

【0061】

好ましく使用される、ゴムを含有しない熱可塑性樹脂D)は、スチレンとアクリロニトリルとの、重量比95:5～50:50の共重合体であり、このスチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタアクリル酸メチル又はN-フェニルマレイミドにより置き換えることができる。

【0062】

包含されたアクリロニトリル単位の含量が30重量%未満である共重合体D)が特に好ましい。

20

【0063】

これらの共重合体は、好ましくは、重量平均分子量Mwが20000～200000であり、又は、固有粘度[]が20～110ml/g（ジメチルホルムアミド中25℃で測定）である。

【0064】

これらの樹脂の製造に関する詳細は、例えば特許文献24及び特許文献25に記載されている。バルク又は溶液重合で製造されたビニル樹脂が、特に適していることが分かった。その共重合体を、単独で又はいかなる所望の混合物の状態でも加えることができる。

【0065】

本発明による組成物中のゴムを含有しない共重合体として、ビニルモノマーから合成される熱可塑性樹脂の外に、例えば芳香族ポリカーボネート類、芳香族ポリエステルカーボネート類、ポリエステル類又はポリアミド類のような重縮合生成物を用いることも可能である。

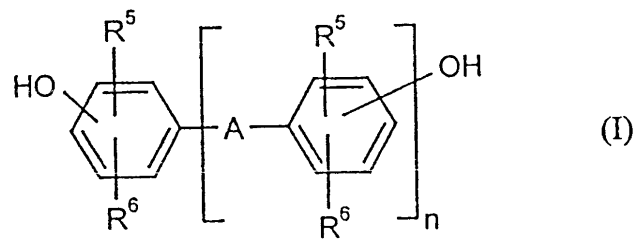
30

【0066】

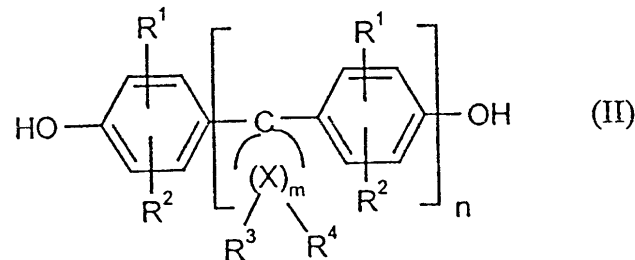
適切な熱可塑性ポリカーボネート類及びポリエステルカーボネート類が公知（特許文献26、特許文献27、特許文献28、特許文献29、特許文献30、特許文献31、特許文献32を参照）であり、例えば式(I)及び(II)：

【0067】

【化 1】



10



【 0 0 6 8 】

20

(式中、

A は、単結合、 $C_1 \sim C_5$ アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ アルキリデン、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 SO_2 - 又は $-CO-$ を表わし、

R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、メチル又はハロゲン、特に水素、メチル、塩素又は臭素を表わし、

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、水素、ハロゲン好ましくは塩素又は臭素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル好ましくはメチル、エチル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル好ましくはシクロヘキシル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール好ましくはフェニル、又は $C_7 \sim C_{12}$ アラルキル好ましくはフェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキル、特にベンジルを表わし、

m は、4 ~ 7 の整数で、好ましくは 4 又は 5 であり、

30

n は、0 又は 1 であり、

R^3 及び R^4 は、各 X に対して個別に選択することができ、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルを表し、

X は、炭素を意味する)

を有するジフェノール類を、炭酸ハライド類、好ましくはホスゲンと、及び/又は芳香族ジカルボン酸ジハライド類、ベンゼンジカルボン酸ジハライド類と界面重縮合によって反応させるか、又はホスゲンと均一相重縮合(いわゆるピリジン法)によって反応させることにより製造することができ、上記の場合、分子量は適量の公知の連鎖停止剤によって公知の方法で調節できる。

【 0 0 6 9 】

40

式(I)を有する適切なジフェノール類及び(II)を有する適切なジフェノール類は、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 4 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - プロパン、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル) - プロパン、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジブromoフェニル) - プロパン、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5, 5 - テトラメチルシクロヘキサン又は1, 1 - ビス - (4 - ヒ

50

ドロキシフェニル) - 2, 4, 4 - トリメチルシクロペンタンである。

【0070】

式(I)を有する好ましいジフェノール類は、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン及び1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサンの、式(II)を有する好ましいフェノールは、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンである。

【0071】

ジフェノール類の混合物を用いることもできる。

【0072】

適切な連鎖停止剤は、例えば、フェノール、p - t - ブチルフェノール、特許文献33に記載されている4 - (1, 3 - テトラメチルブチル) - フェノールのような長鎖のアルキルフェノール、及び特許文献34に記載されている、p - ノニルフェノール、2, 4 - ジ - t - ブチルフェノール、p - t - オクチルフェノール、p - ドデシルフェノール、2 - (3, 5 - ジメチルヘプチル) - フェノール 及び4 - (3, 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールのような、置換基全体で8 ~ 20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノール及びジアルキルフェノールである。連鎖停止剤の必要量は、通常、ジフェノール(I)及び(II)の合計に対して0.5 ~ 10モル%である。

【0073】

適切なポリカーボネート及びポリエステルカーボネートは、直鎖であっても分岐していてもよい。分岐した生成物は、3基以上の官能基を有する化合物、例えば3基以上のフェノール性OH基を有する化合物を、使用したジフェノールの合計を基準として0.05 ~ 2.0モル%組み入れることによって得るのが好ましい。

【0074】

適切なポリカーボネート及びポリエステルカーボネートは、芳香族に結合したハロゲン、好ましくは臭素及び/又は塩素を含んでいてもよいが、ハロゲンを含まないのが好ましい。

【0075】

上記のポリマーは、例えば超遠心分離法又は光散乱測定法によって測定した平均分子量(Mw、重量平均)が、10000 ~ 200000、好ましくは20000 ~ 80000である。

【0076】

適切な熱可塑性ポリエステルは、好ましくはポリアルキレンテレフタレート、即ち、芳香族ジカルボン酸又はそれらの反応性誘導体(例えばジメチルエステル又は無水物)と脂肪族、環状脂肪族又はアリアル基置換脂肪族の各ジオールから得られた反応生成物、及びそのような反応生成物の混合物である。

【0077】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸(又はそれらの反応性誘導体)及び2 ~ 10個の炭素原子を有する脂肪族又は環状脂肪族ジオールから、公知の方法(非特許文献4)を用いて製造することができる。

【0078】

好ましいポリアルキレンテレフタレートにおいては、ジカルボン酸残基の80 ~ 100モル%好ましくは90 ~ 100モル%がテレフタル酸残基であり、そしてジオール残基の80 ~ 100モル%、好ましくは90 ~ 100モル%がエチレングリコール及び/又は1, 4 - ブタンジオール残基である。

【0079】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、エチレングリコール又は1, 4 - ブタンジオール残基の他に、3 ~ 12個の炭素原子を有するその他の脂肪族ジオール残基又は6 ~ 12個の炭素原子を有する環状脂肪族ジオール残基、例えば、1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、3 - メ

10

20

30

40

50

チルペンタン - 1, 3 - ジオール及び 3 - メチルペンタン - 1, 6 - ジオール、2 - エチルヘキサン - 1, 3 - ジオール、2, 2 - ジエチルプロパン - 1, 3 - ジオール、ヘキサン - 2, 5 - ジオール、1, 4 - ジ(- ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパン、2, 4 - ジヒドロキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルシクロブタン、2, 2 - ビス - (3 - - ヒドロキシエトキシフェニル) - プロパン及び 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシプロポキシフェニル) - プロパンの残基(特許文献 35、36、37)、0 ~ 20 モル%を含んでいてもよい。

【0080】

ポリアルキレンテレフタレートは、比較的少量の、特許文献 38 及び 39 に記載された 3 価又は 4 価アルコール、又は 3 価又は 4 価カルボン酸を組み入れることによって分岐化

10

【0081】

テレフタル酸及びその反応性誘導体(例えばそのジアルキルエステル)とエチレングリコール及び / 又は 1, 4 - ブタンジオールだけを使用して製造されたポリアルキレンテレフタレート並びにこれらのポリアルキレンテレフタレートの混合物が、特に好ましい。

【0082】

少なくとも 2 種の前記のアルコール成分から製造された共重合エステルもまた好ましいポリアルキレンテレフタレートであり、特に好ましい共重合エステルはポリ - (エチレングリコール・ブタンジオール - 1, 4) - テレフタレートである。

20

【0083】

好ましく適切なポリアルキレンテレフタレートは、一般に、固有粘度が、それぞれフェノール / o - ジクロロベンゼン(1 : 1 重量部)中で 25 で測定して、0.4 ~ 1.5 dl / g、好ましくは 0.5 ~ 1.3 dl / g、特に 0.6 ~ 1.2 dl / g である。

【0084】

適切なポリアミドは、公知の、単独重合ポリアミド、共重合ポリアミド及びこれらのポリアミドの混合物である。これらは、部分的に結晶性の及び / 又は無定形のポリアミドを含んで成ることができる。

【0085】

30

適切な部分的に結晶性のポリアミドは、ポリアミド - 6、ポリアミド - 6, 6、これらの成分の混合物及び対応するコポリマーである。その他の、適切と考えられる、部分的に結晶性のポリアミドは、それらの酸成分が、全体的に又は部分的に、テレフタル酸及び / 又はイソフタル酸及び / 又はスベリン酸及び / 又はセバシン酸及び / 又はアゼライン酸及び / 又はアジピン酸及び / 又はシクロヘキサジカルボン酸からなり、そして、それらのジアミン成分が、全体的に又は部分的に、m - キシリレンジアミン及び / 又は p - キシリレンジアミン及び / 又はヘキサメチレンジアミン及び / 又は 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン及び / 又は 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン及び / 又はイソフォロンジアミンから成り、そして、それらの組成が基本的に公知であるポリアミドである。

40

【0086】

その他の挙げることができるポリアミドは、環中に 7 ~ 12 個の炭素原子を有するラクタムから、場合によっては 1 種以上の前述の出発成分と一緒に、全体的又は部分的に、製造されるポリアミドである。

【0087】

特に好ましい部分的に結晶性のポリアミドは、ポリアミド - 6 及びポリアミド - 6, 6 及びそれらの混合物である。公知の生成物を無定形のポリアミドとして使用することができる。これらは、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2, 2, 4 - 及び / 又は 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、m - 及び / 又は p - キシリレンジアミン、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) - メタン、ビス -

50

(4 - アミノシクロヘキシル) - プロパン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 - アミノメチル - 3, 5, 5' - トリメチルシクロヘキシルアミン、2, 5 - 及び/又は2, 6 - ビス - (アミノメチル) - ノルボルナン及び/又は1, 4 - ジアミノメチルシクロヘキサンのようなジアミンと、シュウ酸、アジピン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、2, 2, 4 - 及び/又は2, 4, 4 - トリメチルアジピン酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のようなジカルボン酸との重縮合によって得られる。

【0088】

2種以上の単量体の重縮合によって得られる共重合体は、 - アミノカプロン酸、 - アミノウンデカン酸又は - アミノラウリン酸のようなアミノカルボン酸又はそれらのラクタムを添加しながら製造される共重合体と同様に適切である。

10

【0089】

特に適切な無定形のポリアミドは、イソフタル酸、ヘキサメチレンジアミン、及び追加のジアミン、たとえば4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソフォロンジアミン、2, 2, 4 - 及び/又は2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5 - 及び/又は2, 6 - ビス - (アミノメチル) - ノルボルネンのようなジアミンから、又はイソフタル酸、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン及び - カプロラクタムから、又はイソフタル酸、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン及びラウロラクタムから、又は、テレフタル酸及び2, 2, 4 - 及び/又は2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物から製造されるポリアミドである。

20

【0090】

純粋の4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタンの代わりに、
4, 4' - ジアミノ異性体70 ~ 99モル%
2, 4' - ジアミノ異性体1 ~ 30モル%
2, 2' - ジアミノ異性体0 ~ 2モル%、及び
場合によっては、テクニカルグレードのジアミノジフェニルメタンの水素化によって得られる、対応するより高縮合のジアミンから成るジアミノジシクロヘキシルメタンの位置異性体の混合物を使用することもできる。イソフタル酸は、テレフタル酸で30%の量まで置換することができる。

【0091】

ポリアミドは、相対粘度(25 でm - クレゾール中1重量%溶液で測定)が2.0 ~ 5.0であるのが好ましく、特に好ましくは、相対粘度が2.5 ~ 4.0である。

30

【0092】

本発明による組成物に対しては、その製造中、加工中、2次加工中、そして最終成形中に、必要な又は有利な添加剤、例えば、酸化防止剤、UV安定剤、過氧化物除去剤、静電気防止剤、潤滑剤、離型剤、難燃剤、充填剤、又は強化剤(ガラス繊維、カーボン繊維等)及び着色剤を添加することができる。

【0093】

本発明の組成物の製造は、通常の混合機器中で、好ましくは、多段式ロールミル、混合押出し機又は密閉式混練機中で、A) + B) + C) 及び場合によっては追加の構成成分を混合することによって行なう。

40

【0094】

従って、本発明は、更に、本発明による組成物の製造方法であって、成分A) + B) + C) 及び場合によっては追加の構成成分を混合しそして高温で、一般的には150 ~ 300 の温度で、配合し、そして押し出す方法を提供する。

【0095】

最終成形は、通常の市販の加工装置中で行うことができ、その成形加工法の例として、射出成型加工、シート押出し後場合によっては熱間成形を行う方法、冷間成形、パイプや異形断面の押し出し、及びカレンダー加工を挙げることができる。

【実施例】

50

【0096】

以下の実施例においては、特に記載のない限り記載した部は重量部であり、記載した%は重量%である。

使用成分

A) 開始剤としてペルオキシ二硫酸塩化合物を使用して製造されたグラフトゴム

A 1) 平均粒子径 d_{50} が 244 nm (196 nm 及び 291 nm に粒子サイズのピーク) であり、ゲル含量が 66 重量%である、2 峯型のポリブタジエンラテックス 70 重量部 (固形物として計算) を、水で、約 20 重量%の固形物含量に調整する。次いでラテックスを 59 に加熱して、 $K_2S_2O_8$ (水に溶解) 0.45 重量部を加える。次いで、単量体の混合物 (スチレン: アクリロニトリルの重量比 = 73:27) 30 重量部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.08 重量部及びアルカリ性にした水に溶解した樹脂酸混合物のナトリウム塩 (Dresinate (登録商標) 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen) 1.0 重量部を、6 時間以内の時間をかけて、平行して添加する。

10

【0097】

反応温度を 6 時間以内に 80 に上げ、その後この温度で 2 時間、反応混合物の後反応を行う。フェノール系酸化防止剤を約 1 重量部添加した後、反応混合物を硫酸マグネシウム / 酢酸混合物で凝固させ、そして得られた粉体を水で洗浄した後、70 で乾燥する。

A 2) A 1) で記載した手法を繰り返すが、その際、A 1) 記載のポリブタジエンラテックス 60 重量部 (固形物として計算)、単量体の混合物 (スチレン: アクリロニトリルの重量比 = 73:27) 40 重量部及び *t*-ドデシルメルカプタン 0.12 重量部を使用する。他の量 ($K_2S_2O_8$ 、樹脂酸混合物のナトリウム塩) 並びに反応及び加工条件は同一のままである。

20

B) レドックス開始剤系を使用して製造されたグラフトゴム

B 1) 平均粒子径 d_{50} が 355 nm (291 nm 及び 415 nm に粒子サイズのピーク) であり、ゲル含量が 65 重量%である、2 峯型のポリブタジエンラテックス 60 重量部 (固形物として計算) を、水で、約 20 重量%の固形物含量に調整する。次いで混合物を 75 に加熱して、*t*-ブチルヒドロペルオキシド 0.26 重量部及びアスコルビン酸ナトリウム 0.22 重量部を、8 時間以内の時間をかけて平行して、4 時間以内の時間をかける単量体の混合物 (スチレン: アクリロニトリルの重量比 = 73:27) 40 重量部と一緒に添加する。温度は、最初の 4 時間は 75 に維持し次いで 80 に上昇させる。

30

【0098】

モノマーと並行して、樹脂酸混合物のナトリウム塩 (Dresinate (登録商標) 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen) 1.72 重量部 (固形物として計算) を、4 時間かけて添加する。

【0099】

後反応を、反応温度 80 で 1 時間行った後、フェノール系酸化防止剤を約 1 重量部添加し、混合物を硫酸マグネシウム / 酢酸混合物で凝固させ、得られた粉体を、水で洗浄した後 70 で乾燥する。

40

B 2) B 1) で記載した手順を繰り返すが、その際、平均粒子径 d_{50} が 298 nm (粒子サイズのピークは 196 nm、291 nm 及び 415 nm) でありゲル含量が 66 重量%である 3 峯型ポリブタジエンラテックス 60 重量部 (固形物として計算) を使用する。他の量 (モノマー、開始剤、乳化剤) 並びに反応及び加工条件は同一のままである。

C) 溶液、バルク又は懸濁重合で製造されたグラフトゴム

C 1) バルク ABS Magnum 3504 (Dow Chemical Europe S.A., Horgen, Switzerland)。

50

成形用組成物の試験

上記のポリマー成分を、密閉式混練機中で、表1に記載した割合で、エチレンジアミンビスステアリルアミド2重量部、及びシリコンオイル0.1重量部と共に混合し、一旦ペレット化し、試験片及び平坦なシートに加工する（表面及び隠蔽率（contrast ratio）の評価のため、寸法：60×40×2mm）。

以下のデータを測定する。

ISO180/1Aに記載された、ノッチ付試験片の室温での 衝撃強度（ a_k （RT））（単位： kJ/m^2 ）、

反射角20°における、DIN67530に記載された表面光沢（反射計値）、

ASTM 標準 D 1925（光源：C、オブザーバー：2°、測定孔：大面積値（large area value））に記載された、式： $YI = (128X - 106Z) / Y$ （式中、X、Y、Zは、DIN5033による色座標を表す）による黄色度（YI）、

ある試料を黒色を背景とした場合と白色を背景とした場合で測定することによって得られ、そして次の式：

$$CR = Y(\text{黒色の背景に対する}) / Y(\text{白色の背景に対する}) \times 100$$

〔式中、Yは、CIE Lab色空間からの、光源D65及び10°のオブザーバー（DIN5033、Ulbricht球（sphere）参照）を用いての標準3刺激値である〕で表現される、材料の不透明性の尺度としての隠蔽度（CR）。測定は、Data flash SF 600 プラス CT 分光光度計を使用して行った。

【0100】

成形組成物の加工性は、240 における必要な充填圧力を測定して評価した（単位：bar）（非特許文献6及びその中で引用された文献参照）。

【0101】

結果の概要を表2に示す。

表2から、本発明による成形用組成物は、不透明性の値及び黄色度が（YI）値が明白に低減していることは明らかである。一方、例えばノッチ付試験片の衝撃強度又は熔融加工性のような他の重要な物性は、これもまた改良されているか、又は低下していない。

【0102】

【表1】

表1 試験した成型用組成物の組成

実施例	A1 pbw	A2 pbw	B1 pbw	B2 pbw	C1 pbw
1	-	5	5	-	90
2	-	10	10	-	80
3	4.3	-	-	5	90.7
4	8.6	-	-	10	81.4
5（比較実施例）	-	10	-	-	90
6	-	-	10	-	90
7（比較実施例）	-	-	-	-	100

【0103】

【表 2】

表2 研究された組成物に対する試験データ

実施例	a _k RT (kJ/m ²)	射出圧力(バー)	光沢	YI	CR (%)
1	36	217	64	24	73
2	41	226	61	25	77
3	38	217	75	22	74
4	43	223	62	25	77
5 (比較実施例)	39	220	63	29	80
6 (比較実施例)	37	234	48	27	78
7 (比較実施例)	24	226	59	20	80

10

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. A) 少なくとも1種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が0 未満である少なくとも1種のゴムa)の存在下で、少なくとも1種のペルオキシ二硫酸塩化合物を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも1種のグラフトゴム、
- B) 少なくとも1種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が0 未満である少なくとも1種のゴムb)の存在下で、少なくとも1種のレドックス系を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも1種のグラフトゴム、
- C) スチレンとアクリロニトリルを、重量比90:10~50:50で、ゴムの存在下で、溶液、バルク又は懸濁重合させることによって得ることができる少なくとも1種のグラフトポリマーであって、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又はN - フェニルマレイミドによって置き換えることができ、ゴムは0~50重量%の追加のビニルモノマーを共重合体の形態で含有し、そして使用されたグラフトモノマーの使用されたゴムに対する重量比が50:50~97:3である、グラフトポリマー

20

30

を含む組成物。

2. ゴムを含有しない、成分D)としての熱可塑性ビニルポリマー及び/又はビニルモノマーから合成されていない熱可塑性樹脂を更に含む、上記1に記載の組成物。

3. ビニルモノマーから合成されていない熱可塑性樹脂として、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、ポリエステル、ポリアミド又はそれらの混合物から選ばれる樹脂を含む、上記2に記載の組成物。

40

4. 1~50重量部のA)とB)及び50~99重量部のC)を含む、上記1~3のいずれかに記載の組成物。

5. 2.5~4.5重量部のA)とB)及び5.5~97.5重量部のC)を含む、上記1~4のいずれかに記載の組成物。

6. A) スチレンとアクリロニトリルを、重量比90:10~50:50で、ラテックスの形態で存在する少なくとも1種のブタジエンゴムの存在下で、少なくとも1種のペルオキシ二硫酸塩化合物を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造され、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又はN - フェニルマレイミドによって置き換えることができる、少なくとも1種のグラフトゴム、

50

B) スチレンとアクリロニトリルを、重量比 90 : 10 ~ 50 : 50 で、ラテックスの形態で存在する少なくとも 1 種のブタジエンゴムの存在下で、少なくとも 1 種のレドックス系を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造され、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドによって置き換えることができる、少なくとも 1 種のグラフトゴム、

C) スチレンとアクリロニトリルを、重量比 90 : 10 ~ 50 : 50 で、ゴムの存在下で、溶液、バルク又は懸濁重合させることによって得ることができる少なくとも 1 種のグラフトポリマーであって、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドによって置き換えることができ、ゴムは、0 ~ 50 重量%の共重合した他のビニルモノマーを含有し、そして使用されたグラフトモノマーの使用されたゴムに対する重量比が 70 : 30 ~ 95 : 5 である、グラフトポリマー、及び、場合によっては、

D) スチレンとアクリロニトリルを、重量比 90 : 10 ~ 50 : 50 で、重合させることによって得られる、少なくとも 1 種の熱可塑性でありゴムを含有しないポリマーであって、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又は N - フェニルマレイミドによって置き換えることができる、ポリマー

を含む上記 1 に記載の組成物。

7. 成分 B) が、レドックス系を用いる開始反応によって製造され、酸化剤が、過酸化ジ - t - ブチル、クメンヒドロペルオキシド、ジシクロヘキシルペルカーボネート、t - ブチルヒドロペルオキシド、過酸化 p - メタン、 H_2O_2 又はそれらの混合物の群から選ばれ、そして、還元剤が、スルフィン酸の塩、亜硫酸の塩、亜二チオン酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸及びその塩、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム、モノ - 及びジ - ヒドロキシアセトン、砂糖、グルコース、デキストロース、鉄 (II) 塩、スズ (II) 塩及びチタン (II) 塩又はそれらの混合物から成る群から選ばれる、上記 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

8. グラフトゴム A) 及び B) が、それぞれ、1 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造される、上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

9. グラフトゴム A) 及び B) が、それぞれ、2 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造される、上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

10. グラフトゴム A) が、1 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造され、そしてグラフトゴム B) が、2 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造される、上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

11. グラフトゴム A) が、1 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造され、そしてグラフトゴム B) が、3 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造される、上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

12. グラフトゴム A) が、2 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造され、そしてグラフトゴム B) が、3 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造される、上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

13. グラフトゴム A) が、2 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造され、そしてグラフトゴム B) が、1 峰型の粒子サイズ分布を有するゴムラテックスを使用して製造される、上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

14. グラフトゴム A) 及び B) が、平均粒子径 (d_{50}) が 50 ~ 600 nm であるゴムラテックスを使用して製造されることを特徴とする、上記 1 ~ 13 のいずれかに記載の組成物。

15. グラフトゴム A) 及び B) が、平均粒子径 (d_{50}) が 100 ~ 500 nm であるゴムラテックスを使用して製造されることを特徴とする、上記 1 ~ 14 のいずれかに記載の組成物。

10

20

30

40

50

16. グラフトゴムA)を製造するために使用されるゴムラテックスの平均粒子径(d_{50})が、グラフトゴムB)を製造するために使用されるゴムラテックスの平均粒子径(d_{50})より小さいことを特徴とする、上記14又は15に記載の組成物。
17. 成分C)のゴムは、平均粒子径が100nm~10,000nmである、上記1~16のいずれかに記載の組成物。
18. 成分C)のゴムは、平均粒子径が200nm~5,000nmである、上記1~17のいずれかに記載の組成物。
19. 成分C)のゴムは、平均粒子径が400nm~2,000nmである、上記1~18のいずれかに記載の組成物。
20. A)少なくとも1種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が0未満である少なくとも1種のゴムa)の存在下で、少なくとも1種のペルオキシ二硫酸塩化合物を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも1種のグラフトゴム、
B)少なくとも1種のビニルモノマーを、ラテックスの形態で存在しガラス転移温度が0未満である少なくとも1種のゴムb)の存在下で、少なくとも1種のレッドックス系を開始剤として使用して、フリーラジカル乳化重合させることによって製造される、少なくとも1種のグラフトゴム、
C)スチレンとアクリロニトリルを、重量比90:10~50:50で、ゴムの存在下で、溶液、バルク又は懸濁重合させることによって得ることができる少なくとも1種のグラフトポリマーであって、スチレン及び/又はアクリロニトリルは、全面的に又は部分的に - メチルスチレン、メタクリル酸メチル又はN - フェニルマレイミドによって置き換えることができ、ゴムは0~50重量%の追加のビニルモノマーを共重合体の形態で含有し、そして使用されたグラフトモノマーの使用されたゴムに対する重量比が50:50~97:3である、グラフトポリマー、
及び、場合によっては、追加の構成成分を混合し配合することを特徴とする、組成物の製造方法。
21. 上記1~19のいずれかに記載の組成物の、成形品の製造のための使用。
22. 上記1~19のいずれかに記載の組成物から得ることができる成形品。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 69/00	(2006.01)	C 0 8 L 69/00
C 0 8 L 77/00	(2006.01)	C 0 8 L 77/00

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 4 8 1 5 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 4 0 8 3 8 (J P , A)
特開昭 5 1 - 0 0 6 2 4 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 8 6 5 8 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 5 3 5 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L1/00-101/16