

明 細 書

発明の名称：

マレイミド系共重合体、その製造方法およびそれを用いた耐熱性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、マレイミド系共重合体、その製造方法およびそれを用いた耐熱性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来からABS樹脂等の耐熱性を改良する目的で、マレイミド系共重合体が耐熱性付与材として用いられている（特許文献1、特許文献2）。しかし、これらマレイミド系共重合体は、重合せずに残存するマレイミド系単量体の影響で色相が黄色く、それに起因してマレイミド系共重合体を含む耐熱性ABS樹脂組成物の色相も黄色味を帯び、自然色の見映えが悪いとともに着色性が劣るという問題点があった。

[0003] このような課題に対して、特許文献3には、マレイミド系共重合体を製造する際に液状ポリブタジエンを添加することにより、残存するマレイミド系単量体を低減させる方法が提案されている。また、特許文献4には、マレイミド系共重合体、AS樹脂および特定の有機リン系化合物を配合してなる耐熱付与材が提案されている。

[0004] 特許文献1：特開昭57-98536号公報

特許文献2：特開昭57-125241号公報

特許文献3：特開2006-176578号公報

特許文献4：特開2003-41080号公報

発明の概要

[0005] しかしながら、上記文献記載の従来技術は、例えば、以下のような改善の余地を有していた。

第一に、特許文献3に記載の技術では、マレイミド系共重合体は耐熱性が

高いため加工温度も高くなることが多く、そのために液状ポリブタジエンが着色したり、熱分解したりする場合があります、さらなる改善の余地があった。また、マレイミド系共重合体とABS樹脂等とを混練混合して耐熱性樹脂組成物を製造する場合、マレイミド系共重合体の熔融粘度が高すぎると均一に混合されにくく、マレイミド系共重合体の分散不良による成形不良が発生しやすく物性が低下することもあり、この点でも改善の余地があった。また、均一混合するため混練性の強いスクリュウ構成の2軸押出機を用いた場合、ABS樹脂の熱分解温度付近まで樹脂温度を上げる必要が生じる場合があります、その結果得られる耐熱性樹脂組成物の色相が悪化したり物性が低下したりする場合もあり、この点でも改善の余地があった。

[0006] 第二に、特許文献4に記載の技術では、混練混合の工程が増え、有機リン系化合物の添加が必要であることからコストアップとなったり、AS樹脂と配合することで耐熱付与効果が不十分になったりする場合もあり、さらなる改善の余地があった。

[0007] 本発明によれば、スチレン系単量体単位と、マレイミド系単量体単位と、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位と、を含むマレイミド系共重合体が提供される。そして、このマレイミド系共重合体では、スチレン系単量体単位が50～60質量%、マレイミド系単量体単位が30～50質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が0～10質量%の範囲内で含まれている。また、このマレイミド系共重合体では、マレイミド系共重合体の重量平均分子量が9～13万の範囲内である。さらに、このマレイミド系共重合体では、マレイミド系共重合体中の残存マレイミド系単量体量が300ppm以下である。

[0008] このマレイミド系共重合体を構成する、スチレン系単量体単位と、マレイミド系単量体単位と、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位と、の割合は特定の範囲内にあり、かつマレイミド系共重合体の重量平均分子量および残存マレイミド系単量体量が特定の範囲内にあるため、色相に優れ、耐熱性付与効果が高く、さらに混練性に優れたマレイミド系共重合体を得られる。

[0009] また、本発明によれば、スチレン系単量体全量と、不飽和ジカルボン酸無水物の仕込み量の一部と、を主体とする混合液に、その不飽和ジカルボン酸無水物の仕込み量の残りを分割または連続的に添加しながら重合させて、スチレンー不飽和ジカルボン酸無水物系共重合体を生成する工程と、スチレンー不飽和ジカルボン酸無水物系共重合体を第1級アミンでイミド化して、マレイミド系共重合体を生成する工程と、を含む、マレイミド系共重合体の製造方法が提供される。

[0010] この方法によれば、特定の重合方法によってスチレンー不飽和ジカルボン酸無水物系共重合体を生成した上で、さらに特定のイミド化方法によってマレイミド系共重合体を生成するため、色相に優れ、耐熱性付与効果が高く、さらに混練性に優れたマレイミド系共重合体を簡潔なプロセスによって生産性よく得ることができる。

[0011] また、本発明によれば、マレイミド系共重合体と、他の種類の樹脂、例えば、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂およびAAS樹脂からなる群から選ばれた1種または2種以上の樹脂と、を含む耐熱性樹脂組成物が提供される。

[0012] この耐熱性樹脂組成物では、本発明のマレイミド系共重合体を、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂等に添加する耐熱付与材として使用することで、色相が良好で、耐熱性、耐衝撃性、流動性の物性バランスに優れ、さらに成形品の外観が美麗である耐熱性樹脂組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0013] <用語の説明>

本願明細書において、「～」という記号は「以上」及び「以下」を意味し、「～」で示された上限値及び下限値をそれぞれ含むものとする。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。また、「を含有する」には、「から実質的になる」および「からなる」が含まれるものとする。

[0014] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0015] <マレイミド系共重合体>

本実施形態は、色相に優れるマレイミド系共重合体に関するものである。本実施形態のマレイミド系共重合体は、スチレン系単量体単位、マレイミド系単量体単位、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を、主要な単量体単位として含む共重合体である。本実施形態のマレイミド系共重合体は、これらのスチレン系単量体単位、マレイミド系単量体単位、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を、後述する特定の条件および割合を満たすように含有するため、一般的には互いにトレードオフの関係にあって同時に満足させることが困難であるとされている、色相、耐熱性付与効果、混練性にバランスよく優れるマレイミド系共重合体である。

[0016] このマレイミド系共重合体の構造は、特に限定されず、スチレン系単量体単位、マレイミド系単量体単位、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を含む任意の構造の共重合体を用いることができる。すなわち、共重合体には、大きく分類して、ランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、ブロック共重合体の4種類の構造があり、ブロック共重合体の一種にグラフト系共重合体（幹となる高分子鎖に、異種の枝高分子鎖が結合した枝分かれ構造の共重合体）があるが、いずれの構造の共重合体であってもよい。

[0017] (i) スチレン系単量体単位

本実施形態で用いられるスチレン系単量体単位は、特に限定されず、任意の公知のスチレン系単量体単位を用いることができるが、入手の容易性、ABS樹脂等との相溶性および混練性などの観点からは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系単量体単位が挙げられ、これらの中でも、ABS樹脂等との相溶性および混練性の観点からは、特にスチレンが好ましい。また、これらのスチレン系単量体は2種以上の混合であってもよい。これらのスチレン系単量体単位については、例えば、対応する単量体からなる、あるいは含んでなる原料を用いて製造す

ることができる。

[0018] (i i) マレイミド系単量体単位

本実施形態で用いられるマレイミド系単量体単位は、特に限定されず、任意の公知のマレイミド系単量体単位を用いることができるが、入手の容易性、耐熱性付与効果などの観点からは、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-トリブロモフェニルマレイミド等のN-アリールマレイミド等のマレイミド系単量体単位が挙げられ、これらの中でも、耐熱性付与効果の観点からは、特にN-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドが好ましい。また、これらのマレイミド系単量体単位は2種以上の混合であってもよい。これらのマレイミド系単量体単位については、例えば、対応する単量体からなる、または含んでなる原料を用いて、あるいは、対応する不飽和ジカルボン酸単量体単位を第1級アミンでイミド化することによって、製造することができる。

[0019] (i i i) 不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位

本実施形態で用いられる不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位は、特に限定されず、任意の公知の不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位を用いることができるが、入手の容易性、ABS樹脂等との相溶性などの観点からは、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等の無水物が挙げられ、これらの中でも、ABS樹脂等との相溶性の観点からは、特にマレイン酸無水物が好ましい。また、これらの不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位は2種以上の混合であってもよい。これらの不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位については、例えば、対応する単量体からなる、あるいは含んでなる原料を用いて製造することができる。

[0020] (i v) その他の単量体単位

本実施形態のマレイミド系共重合体には、共重合可能なビニル系単量体単

位、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 2 エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 2 エチルヘキシル等の単量体単位を、マレイミド系共重合体の質量全体を 100 質量%とした場合に 5 質量%未満であれば含有してもよい。これらのビニル系単量体単位が 5 質量%未満であれば本願発明の効果を損なわないからである。

[0021] (v) 単量体単位の割合

本実施形態のマレイミド系共重合体の構成単位は、スチレン系単量体単位 50~60 質量%、マレイミド系単量体単位 30~50 質量%、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 0~10 質量%であることが好ましく、特に好ましくはスチレン系単量体単位 50~59 質量%、マレイミド系単量体単位 35~49.5 質量%、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 0.5~6 質量%である。

[0022] スチレン系単量体単位が 60 質量%または 59 質量%以下であれば耐熱付与効果が向上し、マレイミド系単量体単位が 50 質量%または 49.5 質量%以下であれば熔融粘度が高くなり過ぎず混練性を良好に維持できるため好ましい。また、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が 10 質量%または 6 質量%以下であれば熱安定性を良好に維持することができ、熱加工時に分解ガスの発生を抑制できるため好ましい。

[0023] 一方、スチレン系単量体単位が 50 質量%以上であれば熔融粘度が高くなり過ぎず混練性を良好に維持できるため好ましく、マレイミド系単量体単位が 30 質量%または 35 質量%以上であれば良好な耐熱付与効果が得られるため好ましい。また、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が 0 質量%または 0.5 質量%以上であれば ABS 樹脂等との相溶性が向上し、物性バランスに優れた耐熱性樹脂組成物が得られるため好ましい。

[0024] (vi) ガラス転移温度

本実施形態のマレイミド系共重合体の構成単位が上記の範囲内にあって、

さらにそのガラス転移温度が $175 \sim 190^{\circ}\text{C}$ の範囲内である場合、耐熱付与効果と混練性が特に優れるため、より好ましい。なお、本実施形態のポリイミド共重合体のガラス転移温度はDSCにて測定されるものであり、下記記載の測定条件で測定した。

装置名：セイコーインスツルメンツ(株)社製 R o b o t D S C 6 2

0 0

昇温速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$

[0025] (viii) 重量平均分子量 (Mw)

本実施形態のポリイミド系共重合体は、重量平均分子量 (Mw) が $9 \sim 1$

3万の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは $10 \sim 13$ 万である。

このMwが9万以上であれば、ABS樹脂等と混練して得られる耐熱性樹脂

の衝撃強度が向上するため好ましい。このMwが13万以下に収まれば、溶

融粘度が高くなりすぎず混練性が良好に維持できるため好ましい。

[0026] なお、本実施形態のポリイミド系共重合体のMwは、GPCにて測定され

るポリスチレン換算のMwであり、下記記載の測定条件で測定した。

装置名：SYSTEM-21 S h o d e x (昭和電工社製)

カラム：P L g e l M I X E D - B を3本直列

温度： 40°C

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、Mw

はポリスチレン換算値で表した。

[0027] (viii) 残存ポリイミド系単量体量

本実施形態のポリイミド系共重合体に含まれる残存ポリイミド系単量体量

は、 300 ppm 以下であり、好ましくは 250 ppm 以下であり、さらに

好ましくは 200 ppm 以下である。この残存ポリイミド系単量体量が 30

0 ppm 以下であれば、色相が良好に維持できるので好ましい。

[0028] なお、本実施形態のマレイミド系共重合体に含まれる残存マレイミド系単量体量は、下記記載の測定条件で測定した。

装置名：GC-2010（島津製作所製）

カラム：キャピラリーカラム DB-5MS（フェニルアレンポリマー）

温度：注入口280℃、検出器280℃

カラム温度80℃（初期）で昇温分析を行う。

（昇温分析条件） 80℃：ホールド12分

80～280℃：20℃/分で昇温10分

280℃：ホールド10分

検出器：FID

手順：試料0.5gをウンデカン（内部標準物質）入り1, 2-ジクロロエタン溶液（0.014g/L）5mLに溶解させる。その後、n-ヘキサン5mLを加えて振とう器で10～15分間振とうし、析出させる。ポリマーを析出・沈殿させた状態で上澄み液のみをGCに注入する。得られたマレイミド系単量体のピーク面積から、内部標準物質より求めた係数を用いて、定量値を算出する。

[0029] <マレイミド系共重合体の製造方法>

本実施形態のマレイミド系共重合体の重合様式においては、特に限定がなく、例えば溶液重合、塊状重合などの公知の方法で製造できるが、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所望のマレイミド系共重合体を得ることが出来るという観点からは溶液重合がより好ましい。また、本実施形態のマレイミド系共重合体の溶液重合で用いる溶剤は、副生成物が出来難く、悪影響が少ないという観点からは非重合性であることが好ましい。さらに、本実施形態のマレイミド系共重合体の重合プロセスは回分式重合法、半回分式重合法、連続重合法のいずれの方式であっても差し支えない。

[0030] 本実施形態のマレイミド系共重合体の重合方法は、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という観点か

らは、ラジカル重合により得られることが好ましい。また、本実施形態のマレイミド系共重合体の重合反応に用いられる重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、入手容易性、反応制御のし易さなどの観点からは、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ピオニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等の公知のアゾ化合物や、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*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*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、エチルー3, 3-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ブチレート等の公知の有機過酸化物を用いることができる。これらの重合開始剤は2種以上を併用しても差し支えない。また、重合の反応速度や重合率制御の観点からは、従来のスチレン系樹脂の製造において常用されているもの、例えば10時間半減期温度が70~120℃であるアゾ化合物や有機過酸化物を用いるのが好ましい。

[0031] これらの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質量部に対して0.1~1.5質量部使用する事が好ましく、さらに好ましくは0.1~1.0質量部である。これらの重合開始剤の使用量が0.1質量部以上であれば、十分な重合速度が得られるため好ましい。一方、これらの重合開始剤の使用量が1.5質量部以下に抑えられれば重合速度が抑制できるため反応制御が容易になり、マレイミド系共重合体の目標分子量を得ることが簡単になる。

[0032] 本実施形態のマレイミド系共重合体の製造には、連鎖移動剤を使用することが出来る。使用される連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、入手容易性、分子量制御のし易さなどの観点からは、例えば*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンや2, 4-ジフェニルー4-メチルー1-ペンテン等の公知の連鎖移動剤を用いることが出来る。これらの連鎖移動剤の使用量は、マレイミド系共重合体の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 質量部に対し 0.1 ~ 0.8 質量部使用することが好ましく、更に好ましくは 0.15 ~ 0.5 質量部である。これらの連鎖移動剤の使用量が 0.1 質量部以上かつ 0.8 質量部以下であれば、マレイミド系共重合体の目標分子量を容易に得ることができる。

[0033] 本実施形態のマレイミド系共重合体の溶液重合で用いる非重合性溶剤の種類としては、特に限定されるものではないが、例えば、入手容易性、共重合体の溶解性などの観点からは、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-ピロリドン等の溶剤があり、マレイミド系共重合体の脱揮回収時における溶剤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特に好ましい。

[0034] ここで、マレイミド単量体単位の導入方法としては、マレイミド系単量体とスチレン系単量体とを共重合する方法（直接法）、或いは不飽和ジカルボン酸無水物とスチレン系単量体とを予め共重合しておき、更に第1級アミンで不飽和ジカルボン酸無水物基を反応させる事により不飽和ジカルボン酸無水物基をマレイミド単量体単位に変換する方法（後イミド化法）がある。後イミド化法の方が、共重合体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。

[0035] 後イミド化法に使用される第1級アミンとしては、特に限定されるものではないが、入手容易性の観点からは、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ル又はブロム置換アルキルアミン、アニリン、トリイジン、ナフチルアミン等の芳香族アミンが挙げられるが、耐熱付与性、反応性、取り扱い易さなどの観点からは、これ

らの中でアニリン、シクロヘキシルアミンが特に好ましい。また、これらの第1級アミンは単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても差し支えない。なお、これらの第1級アミンの添加量は特に限定されるものではないが、不飽和ジカルボン酸無水物基に対して好ましくは0.7～1.1モル当量、さらに好ましくは0.85～1.05モル当量である。これらの第1級アミンの添加量が0.7モル当量または0.85モル当量以上であれば、マレイミド系共重合体中の不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が10質量%以下に抑制でき、熱安定性が良好に維持される。また、1.1モル当量または1.05モル当量以下であれば、マレイミド系共重合体中に残存する第1級アミン量が少なくなるので好ましい。

[0036] マレイミド単量体単位を後イミド化法で導入する際、第1級アミンと不飽和ジカルボン酸無水物基との反応、特に不飽和ジカルボン酸無水物基からマレイミド基に変換する反応において、脱水閉環反応を向上させる目的で必要に応じて触媒を使用する事ができる。触媒の種類は特に限定されるものではないが、例えば第3級アミンを使用する事ができる。第3級アミンとしては、特に限定されるものではないが、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が挙げられる。

[0037] 第3級アミンの添加量は、特に限定されるものではないが、生産性向上の観点からは、不飽和ジカルボン酸無水物基に対し、0.01モル当量以上が好ましい。

[0038] 本実施形態におけるイミド化反応の温度は、好ましくは100～250℃であり、さらに好ましくは120～200℃である。このイミド化反応の温度が100℃以上であれば反応速度が向上するので反応完結までに長時間を要せず生産性の面から好ましい。一方、このイミド化反応の温度が250℃以下に抑えられる場合には、マレイミド系樹脂の熱劣化による物性低下をきたしにくいので好ましい。

[0039] 後イミド化法で重合する場合、不飽和ジカルボン酸無水物とスチレン系単

量体とを重合初期に全量仕込んで重合することも出来るが、不飽和ジカルボン酸無水物とスチレン系単量体とは交互共重合性が強いため、重合初期には不飽和ジカルボン酸無水物とスチレン系単量体のモル比が1 : 1の組成をもつ交互共重合体が生成する。本実施形態のマレイミド系共重合体の構成単位を得るには、スチレン系単量体を不飽和ジカルボン酸無水物より高いモル比に仕込む必要があることから、初期に全量仕込んで重合した場合、重合後期にはスチレン系単量体単位の多い共重合体が生成し易くなり、その結果組成分布の大きくなり、ABS樹脂等と混練混合した際、相溶性が欠如して物性上好ましくないものとなる場合がある。そのため組成分布が小さい共重合体を得るには、スチレン系単量体全量と不飽和ジカルボン酸無水物の仕込み量の一部を重合初期に仕込み、不飽和ジカルボン酸無水物の仕込み量の残りを分割または連続的に添加しながら重合させることが好ましい。不飽和ジカルボン酸無水物の重合初期に仕込む量と分割または連続添加する量との比率は5 / 95 ~ 50 / 50が好ましく、更に好ましくは10 / 90 ~ 25 / 75である。不飽和ジカルボン酸無水物の重合初期に仕込む量と分割または連続添加する量との比率がこれらの範囲内にあれば、組成分布が小さく、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂等と相溶性が極めて良好なマレイミド系共重合体を得られるため、これらの樹脂に耐熱付与材として使用すれば、特に物性バランスに優れ、成形品の外観が美麗である耐熱性樹脂組成物を得ることが出来るという利点がある。

[0040] 重合の反応速度と重合率の制御は、重合温度、重合時間、重合開始剤量、単量体の添加速度等により制御することが出来る。本実施形態のマレイミド系共重合体中の残存マレイミド系単量体量は300ppm以下であることから、直接法においてはマレイミド系単量体の重合率が99.9%以上、後イミド化法においては、不飽和ジカルボン酸無水物の重合率が99.9%以上となるように適宜条件を調整することが好ましい。例えば、後イミド化法の場合であれば、初期の重合温度は80 ~ 110℃が好ましく、重合後期には重合率を向上させるため110℃ ~ 150℃とすることが好ましい。また、

不飽和ジカルボン酸の添加速度は、スチレン系単量体の重合率が80～95%となる時点で添加が終了するように調整することが好ましい。さらに重合時間、重合開始剤量を調整することで不飽和ジカルボン酸無水物の重合率を99.9%以上にすることが出来る。そして、本実施形態のマレイミド系共重合体中の残存マレイミド系単量体量が300ppm以下（重合率99.9%以上に相当）の場合には、色相に優れたマレイミド系共重合体を得られ、また、これを耐熱性付与材としてABS樹脂等に使用して得られる耐熱性樹脂組成物においても色相が良好なものが得られるという利点がある。

[0041] そして、重合に用いた非重合性の溶剤や未反応の単量体などの揮発成分を取り除く方法については、特に限定はなく公知の方法を用いることが出来るが、工業的な規模で採用できる方法としてベントタイプスクリー式押出機を用いる方法が好ましい。ベントタイプスクリー式押出機を用いる場合の脱揮条件としては、樹脂温度を310～340℃とし、かつ -92 kPa G以下の減圧下で脱揮することが好ましい。真空減圧下で樹脂温度を高くする事により非重合性の溶剤や未反応の単量体は揮発しやすくなるが、樹脂温度が340℃以下に抑えられればマレイミド系共重合体が熱劣化による解重合をしにくいため、マレイミド系単量体量の残存量が増加しにくく、色相に優れ、耐熱性付与効果が高く、さらに混練性に優れたマレイミド系共重合体を得るという目的を達成できなくなる場合がある。なお、樹脂温度の調整方法については、押出機のスクリー回転数やシリンダー温度の調整により行うことが出来る。

[0042] また本実施形態では、熱劣化によるマレイミド系単量体の発生量を抑える目的で、ラジカル補足剤を用いてもよい。本実施形態で使用されるラジカル捕捉剤は特に限定されるものではないが、フェノール系化合物、有機リン系化合物、有機硫黄系化合物、アミン系化合物等の酸化防止剤が挙げられる。これらのラジカル捕捉剤は単独で用いても良く、2種類以上を併用して用いても良い。これらのラジカル捕捉剤は、ベントタイプスクリー式押出機でマレイミド系共重合体中の揮発性成分を脱揮する工程で著しい熱履歴を受け

る事から、ラジカル捕捉剤としての機能を維持するためには耐熱性や熱安定性を有する化合物が特に好ましい。例えば、1%加熱減量温度が300℃を超えるラジカル捕捉剤がさらにいっそう好ましい。本実施形態で使用されるラジカル捕捉剤は、重合後の重合生成物に対して添加する事が好ましい。重合前あるいは重合中に添加すると、重合速度が低下する場合がある。

[0043] <耐熱性樹脂組成物>

本実施形態は、そのマレイミド系共重合体と、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂およびAAS樹脂からなる群から選ばれた1種または2種以上の樹脂とを混練混合して得られる耐熱性樹脂組成物に関するものである。

[0044] 上記のマレイミド系共重合体の製造方法によって得られるマレイミド系共重合体は、各種樹脂の耐熱付与剤として用いることができるが、その中でもスチレンーアクリロニトリル共重合樹脂（AS樹脂）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合樹脂（ABS樹脂）、アクリロニリルーアクリル系ゴムースチレン共重合樹脂（AAS樹脂）、アクリロニトリルーエチレン・プロピレン系ゴムースチレン共重合樹脂（AES樹脂）とは優れた相溶性を有していることから、これらの樹脂と混練混合して得られる樹脂組成物は特に高い耐熱効果を奏する。また、本実施形態のマレイミド系共重合体とこれらの樹脂とを混練混合する際に、さらに安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、ガラス繊維、無機充填剤、着色剤、帯電防止剤等を添加しても差し支えない。

[0045] なお、上記態様及び実施形態により説明されるマレイミド系共重合体等は、本発明を限定するものではなく、例示することを意図して開示されているものである。本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載により定められるものであり、当業者は、特許請求の範囲に記載された発明の技術的範囲において種々の設計的变化が可能である。

実施例

[0046] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0047] [実施例 1]

攪拌機を備えた容積約 25 リットルのオートクレーブ中にスチレン 65 質量部、無水マレイン酸 7 質量部、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン 0. 2 質量部、メチルエチルケトン 25 質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を 92℃に昇温し、マレイン酸無水物 28 質量部と *tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0. 18 質量部をメチルエチルケトン 100 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 *tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0. 03 質量部を添加して 120℃に昇温し、更に 1 時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は 99. 93%であった。その後、粘調な樹脂液にアクリン 32 質量部、トリエチルアミン 0. 6 質量部を加え 140℃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ゾトタイプスクリーナ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。脱揮時の樹脂温度は 328℃、ベント圧力は -97 kPa G であった。得られたマレイミド系共重合体 A-1 の分析結果を表 1 に示す。

[0048] [実施例 2]

攪拌機を備えた容積約 25 リットルのオートクレーブ中にスチレン 65 質量部、無水マレイン酸 7 質量部、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン 0. 3 質量部、メチルエチルケトン 25 質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を 92℃に昇温し、マレイン酸無水物 28 質量部と *tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0. 18 質量部をメチルエチルケトン 100 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 *tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0. 03 質量部を添加して 120℃に昇温し、更に 1 時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液

攪拌機を備えた容積約25リットルのオートクレーブ中にスチレン68質量部、無水マレイン酸7質量部、2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン0.2質量部、メチルエチルケトン25質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を93℃に昇温し、マレイン酸無水物28質量部とt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.18質量部をメチルエチルケトン100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0.03質量部を添加して120℃に昇温し、更に1時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は99.94%であった。その後、粘調な樹脂液にアクリン24質量部、トリエチルアミン0.6質量部を加え140℃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ナ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。脱揮時の樹脂温度は324℃、ベント圧力は-97kPaであった。得られたマレイミド系共重合体A-3の

量部、無水マレイン酸6質量部、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン-0, 2質量部、メチルエチルケトン25質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を94℃に昇温し、マレイン酸無水物24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. 18質量部をメチルエチルケトン100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. 03質量部を添加して120℃に昇温し、更に1時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は99. 95%であった。その後、粘調な樹脂液にアクリン21質量部、トリエチルアミン0. 6質量部を加え140℃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ナ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-4を得た。脱揮時の樹脂温度は322℃、ベント圧力は-97kPaであった。得られたマレイミド系共重合体A-4の分析結果を表1に示す。

[0051] [実施例5]

攪拌機を備えた容積約25リットルのオートクレーブ中にスチレン65質量部、無水マレイン酸7質量部、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン-0, 5質量部、メチルエチルケトン25質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を92℃に昇温し、マレイン酸無水物28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. 18質量部をメチルエチルケトン100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. 03質量部を添加して120℃に昇温し、更に1時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は99. 90%であ

[0052]

〔実施例 6〕

分析結果を表 1 に示す。

つた。その後、粘調な樹脂液にアニリン 3.2 質量部、トリエチルアミン 0.6 質量部を加え 140℃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ゾトタイズスクリュー式押出機に投入し、揮発分を除去してペレット状のワレイミド系共重合体 A-5 を得た。脱揮時の樹脂温度は 325℃、ベント圧力は 97 kPa G であった。得られたワレイミド系共重合体 A-5 の

[0053]

分析結果を表 1 に示す。

攪拌機を備えた容積約 25 リットルのオートクレーブ中にスチレン 6.5 質量部、無水ワレイン酸 7 質量部、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン 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 92℃に昇温し、ワレイン酸無水物 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 0.18 質量部をメチルエチルケトン 10.0 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 0.03 質量部を添加して 120℃に昇温し、更に 1 時間反応させてスチレン-無水ワレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水ワレイン酸の定量を行い、無水ワレイン酸の重合率を算出した。無水ワレイン酸の重合率は 99.93% であった。その後、粘調な樹脂液にアニリン 3.2 質量部、トリエチルアミン 0.6 質量部を加え 140℃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ゾトタイズスクリュー式押出機に投入し、揮発分を除去してペレット状のワレイミド系共重合体 A-6 を得た。脱揮時の樹脂温度は 330℃、ベント圧力は 90 kPa G であった。得られたワレイミド系共重合体 A-6 の

[表1]

スレイミド系共重合体		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
重合仕込み	スレイン系単量体	[質量部]	65	65	68	70	65
	不飽和ジカルボク酸無水物単量体	[質量部]	7	7	7	7	7
	非重合性溶媒	[質量部]	25	25	25	25	25
	不飽和ジカルボク酸無水物単量体	[質量部]	28	28	25	24	28
比	添加	非重合性溶媒	[質量部]	100	100	100	100
	未反応の不飽和ジカルボク酸無水物単量体	[ppm]	110	120	90	70	150
不飽和ジカルボク酸無水物単量体の重合率		[%]	99.93	99.92	99.94	99.95	99.90
脱揮時の樹脂温度		[°C]	328	327	324	322	325
ベント圧力		[kPaG]	-97	-97	-97	-97	-97
構成	スレイン系単量体単位	[質量%]	51.1	51.0	56.6	59.9	51.0
	スレイミド系単量体単位	[質量%]	48.1	48.2	38.7	33.4	48.2
	不飽和ジカルボク酸無水物単量体単位	[質量%]	0.8	0.8	4.7	6.7	0.8
重量平均分子量(Mw)		万	12.7	10.5	12.8	12.9	9.3
残存スレイミド系単量体		[ppm]	170	180	150	130	200
ガラス転移温度		[°C]	188	188	180	170	188
黄色度		—	1.6	1.6	1.7	1.9	2.2
溶解粘度		poise	1400	1200	1100	800	1500

[0054] [比較例1]

攪拌機を備えた容積約25リットルのオートクレーブ中にスチレン60質量部、無水マレイン酸8質量部、2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン0.2質量部、メチルエチルケトン25質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を92℃に昇温し、マレイン酸無水物32質量部とt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.18質量部をメチルエチルケトン100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0.03質量部を添加して120℃に昇温し、更に1時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は99.82%であった。その後、粘調な樹脂液にアニソール37質量部、トリエチルアミン0.6質量部を加え140℃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ナー式押出機に投入し、揮発分を除去してペレット状のスレイミド系共重合体A-7を得た。脱揮時の樹脂温度は335℃、ベン

ト圧力は−97kPaであった。得られたマレイミド系共重合体A-7の

分析結果を表2に示す。

[0055]

[比較例2]

攪拌機を備えた容積約25リットルのオートクレーブ中にマチレン75質

量部、無水マレイン酸5質量部、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘ

ンテン0.2質量部、メチルエチルケトン25質量部を仕込み、系内を窒素

ガスで置換した後、温度を96℃に昇温し、マレイン酸無水物20質量部と

ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.18質量部をメチル

エチルケトン100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、さらにト-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120℃に昇温し、更に1時間反応させてマチレン-無

水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液

体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マ

レイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は99.96%であ

った。その後、粘調な樹脂液にアニリン22質量部、トリエチルアミン0.

6質量部を加え140℃で7時間反応させた。反応終了後のイミド化反応液

をベントタイズクリュ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-8を得た。脱揮時の樹脂温度は320℃、ベン

ト圧力は−97kPaであった。得られたマレイミド系共重合体A-8の

分析結果を表2に示す。

[0056]

[比較例3]

攪拌機を備えた容積約25リットルのオートクレーブ中にマチレン65質

量部、無水マレイン酸7質量部、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘ

ンテン0.2質量部、メチルエチルケトン25質量部を仕込み、系内を窒素

ガスで置換した後、温度を92℃に昇温し、マレイン酸無水物28質量部と

ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.18質量部をメチル

エチルケトン100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、さらにト-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120℃に昇温し、更に1時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は9.93%であった。その後、粘調な樹脂液にアニリン16質量部、トリエチルアミン0.6質量部を加え140℃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ツトタイズクリュ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-9を得た。脱揮時の樹脂温度は328℃、ベント圧力は-97kPaであった。得られたマレイミド系共重合体A-9の分析結果を表2に示す。

[0057] [比較例4]

攪拌機を備えた容積約25リットルのオートクレーブ中にスチレン65質量部、無水マレイン酸7質量部、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ヘプテン1.0質量部、メチルエチルケトン25質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を92℃に昇温し、マレイン酸無水物28質量部とト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.18質量部をメチルエチルケトン100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、さらにト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.03質量部を添加して120℃に昇温し、更に1時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は9.88%であった。その後、粘調な樹脂液にアニリン32質量部、トリエチルアミン0.6質量部を加え140℃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ツトタイズクリュ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-10を得た。脱揮時の樹脂温度は325℃、ベント圧力は-97kPaであった。得られたマレイミド系共重合体A-10の分析結果を表2に示す。

[0058] [比較例 5]

攪拌機を備えた容積約 25 リットルのオートクレーブ中にスチレン 65 質

量部、無水マレイン酸 7 質量部、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 0.1 質量部、メチルエチルケトン 25 質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を 92℃に昇温し、マレイン酸無水物 28 質量部と

ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.18 質量部をメチルエチルケトン 100 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、さらにト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.03 質量部を添加して 120℃に昇温し、更に 1 時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーにより未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は 99.93%であった。その後、粘調な樹脂液にアクリン 32 質量部、トリエチルアミン 0.6 質量部を加え 140℃で 7 時間反応させた。反応終了後のイミド化反応液

をベンゾトタイプスクリーナ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ンミド系共重合体 A-11 を得た。脱揮時の樹脂温度は 345℃、ペント圧力は -97 kPa G であった。得られたマレインミド系共重合体 A-11 の分析結果を表 2 に示す。

[0059] [比較例 6]

攪拌機を備えた容積約 25 リットルのオートクレーブ中にスチレン 65 質量部、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 0.3 質量部、メチルエチルケトン 25 質量部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を 92℃に昇温し、マレイン酸無水物 35 質量部とト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.18 質量部をメチルエチルケトン 100 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、さらにト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.03 質量部を添加して 120℃に昇温し、更に 1 時間反応させてスチレン-無水マレイン酸共重合体を得た。粘調な樹脂液の一部をサンプリングして、液体クロマトグラフィーによ

り未反応の無水マレイン酸の定量を行い、無水マレイン酸の重合率を算出した。無水マレイン酸の重合率は97.9%であった。その後、粘調な樹脂液にアニリン32質量部、トリエチルアミン0.6質量部を加え140℃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-12を得た。脱揮時の樹脂温度は327℃、ベント圧力は-97kPaGであった。得られたマレイミド系共重合体A-12の分析結果を表2に示す。

[0060] [表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
マレイミド系共重合体			A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	
重合仕込み比	初期	スチレン系単量体	[質量部]	60	75	65	65	65	65
		不飽和ジカルボン酸無水物単量体	[質量部]	8	5	7	7	7	0
	分添	非重合性溶媒	[質量部]	25	25	25	25	25	25
		不飽和ジカルボン酸無水物単量体	[質量部]	32	20	28	28	28	35
		非重合性溶媒	[質量部]	100	100	100	100	100	100
未反応の不飽和ジカルボン酸無水物単量体量			[ppm]	320	40	110	190	110	3200
不飽和ジカルボン酸無水物単量体の重合率			[%]	99.82	99.96	99.93	99.88	99.93	97.94
脱揮時の樹脂温度			[℃]	335	320	328	325	345	327
ベント圧力			[kPaG]	-97	-97	-97	-97	-97	-97
構成単位	スチレン系単量体単位		[質量%]	46.0	62.3	57.6	50.9	51.1	51.6
	マレイミド系単量体単位		[質量%]	53.1	36.2	26.3	48.3	48.1	47.6
	不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位		[質量%]	0.9	1.5	16.1	0.8	0.8	0.8
重量平均分子量(Mw)			万	12.5	12.9	11.1	8.1	14.5	10.6
残存マレイミド系単量体量			[ppm]	530	80	160	320	340	1200
ガラス転移温度			[℃]	199	155	182	187	187	185
黄色度			—	3.2	1.2	2.9	2.4	2.5	6.3
熔融粘度			poise	2200	400	1200	800	2000	1200

[0061] 各分析値の測定方法は以下の通りである。

(1) 未反応の不飽和ジカルボン酸無水物単量体量の定量

装置名：LC-10（島津製作所製）

検出器及び分析波長：UV 230nm

カラム：YMC YMC-PACK ODS-A A-312（150mm×6mm 5μm）

移動相：H₂O/CH₃OH 50/50（pH3.3 H₃PO₄）

流量：1ml/min

注入量：20μl

手順：試料約0.2 gを50 ml三角フラスコに秤量し、1, 2-ジクロロエタンを5 ml添加して溶解する。次にn-ヘキサン5 mlを加えて振とう器で10～15分間振とうし、ポリマーを析出させ、上澄み液を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過する。10 mlのメス試験管に上澄み液と純水をそれぞれ3 mlずつ添加し、1時間振とうを行い、30分放置後、下層液を上記装置にて測定する。なお、定量方法は無水マレイン酸標準液より、絶対検量線法によって算出する。

[0062] (2) 不飽和ジカルボン酸無水物単量体の重合率計算

未反応の不飽和ジカルボン酸無水物単量体量 = a (ppm)

不飽和ジカルボン酸無水物単量体の仕込み濃度 = b (%)

スチレン系単量体仕込み量 = c (質量部)

不飽和ジカルボン酸無水物単量体仕込み量 = d (質量部)

非重合性溶媒仕込み量 = e (質量部)

$$b = d / (c + d + e) \times 100$$

$$\text{不飽和ジカルボン酸無水物単量体の重合率} = (b - a / 10000) / b \times 100$$

[0063] (3) マレイミド系共重合体の構成単位

下記記載の測定条件でNMRを測定し、イミド基のカルボニル炭素の積分値と未反応ジカルボン酸無水物基およびイミド化反応中間体のマレアミド酸中間体のカルボニル炭素の積分値の比等からマレイミド系共重合体の構成単位を求めた。

[0064] 装置名：AVANCE-300 (BRUKER社製)

測定核種： ^{13}C

温度：110℃

濃度：10質量%

溶媒：DMSO- d_6

積算回数：1万回

[0065] (4) 重量平均分子量 (M_w)

本発明のMwは、GPCにて測定されるポリスチレン換算のMwであり、下記記載の測定条件で測定した。

[0066] 装置名：SYSTEM-21 Shodex (昭和電工社製)

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、Mwはポリスチレン換算値で表した。

[0067] (5) 残存スレイミド系単量体量

装置名：GC-2010 (島津製作所製)

カラム：キャピラリーカラム DB-5MS (フェニルメチルポリマー)

温度：注入口280℃、検出器280℃

カラム温度80℃ (初期) で昇温分析を行う。

(昇温分析条件) 80℃：ホールド12分

80～280℃：20℃/分で昇温10分

280℃：ホールド10分

検出器：FID

手順：試料0.5gをウンデカン (内部標準物質) 入り1, 2-ジクロロエタン溶液 (0.014g/L) 5mLに溶解させる。その後、n-ヘキサンを析出・沈殿させた状態で上澄み液のみをGCに注入する。得られたスレイミド系単量体のピーク面積から、内部標準物質より求めた係数を用いて、定量値を算出した。

[0068] (6) ガラス転移温度

装置名：セイコーインスツルメンツ(株)社製 Rôbot DSC620

昇温速度：10℃/分

JIS K-7121に従い、上記装置により測定した。

[0069] (7) 黄色度

装置名：SZ-11280 測色色差計（日本電色社製）

手順：試料1gを25mlのテトラヒドロフランに溶解させる。溶解後、

測定用の角セルに移す。透過法により、テトラヒドロフラン溶液の角セルを

ブランクとして色差を求め、その値を黄色度とした。

[0070] (8) 溶融粘度

下記記載の測定条件にて溶融粘度を測定した。

装置名：キャピラリーレオメーター（東洋精機製作所製）

温度：280℃

せん断速度：100sec⁻¹

[0071] <実施例7～14、比較例7～13（アレイミド系共重合体とABS樹脂

との混練混合）>

アレイミド系共重合体A-1～A-12と、一般に市販されているABS

樹脂「GR-3000」（電気化学工業社製）とを表3および表4に示した

配合割合でブレンドした後、二軸押出機（TEX-30α、日本製鋼社製）

を用いて、表3および表4に示す条件にて押出しペレット化した。このペレ

ットを使用し、射出成形機により試験片を作成して、各物性値の測定を行っ

た。結果を表3および表4に示す。

[0072]

[表3]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
配合比	マレイミド系共重合体A-1	15	15						
	マレイミド系共重合体A-2			15	15				
	マレイミド系共重合体A-3					15			
	マレイミド系共重合体A-4						15		
	マレイミド系共重合体A-5							15	
	マレイミド系共重合体A-6								15
	ABS樹脂(GR-3000)	85	85	85	85	85	85	85	85
押出条件	シリンダー温度	°C	250	250	250	250	250	250	250
	スクリュウ回転数	rpm	350	350	350	350	350	350	350
	吐出量	kg/hr	40	60	40	60	60	60	60
	樹脂温度	°C	283	278	284	276	276	276	278
シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	24	24	23	23	23	21	23
メルトマスフローレート		g/10分	5.5	5.4	6.3	6.2	6.3	7.4	5.9
ピカット軟化点		°C	110	110	110	110	109	107	109
色相(黄色度YI)		—	8	7	8	7	9	11	10
混練性および成形品外観		—	○	○	○	○	○	○	○

[0073] [表4]

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
配合比	マレイミド系共重合体A-7	15	15					
	マレイミド系共重合体A-8			15				
	マレイミド系共重合体A-9				15			
	マレイミド系共重合体A-10					15		
	マレイミド系共重合体A-11						15	
	マレイミド系共重合体A-12							15
	ABS樹脂(GR-3000)	85	85	85	85	85	85	85
押出条件	シリンダー温度	°C	250	280	250	250	250	250
	スクリュウ回転数	rpm	350	350	350	350	350	350
	吐出量	kg/hr	40	40	60	60	60	60
	樹脂温度	°C	285	298	273	278	275	285
シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	19	21	18	22	18	20
メルトマスフローレート		g/10分	4.6	5.1	7.7	6.5	8.1	4.8
ピカット軟化点		°C	108	111	105	107	110	109
色相(黄色度YI)		—	17	24	5	29	15	16
混練性および成形品外観		—	×	○	○	×	○	×

[0074] 各物性値の測定方法は以下の通りである。

(1) シャルピー衝撃強度

J I S K-7111に準拠して、ノッチ付きシャルピー衝撃強度を相対湿度50%、雰囲気温度23℃で測定した。

[0075] (2) メルトマスフローレート

J I S K-7210に準拠して、温度220℃、98N荷重にて測定し

た。

[0076] (3) ビカット軟化点

J I S K-7206に準拠して、50N荷重にて測定した。

[0077] (4) 色相

射出成形機（I S-50EP、東芝機械社製）により、プレート（9cm×5cm）を成形温度220℃で成形し、色差計（COLOR-7e2、倉敷紡績社製）により黄色度YIを測定した。

[0078] (5) 混練性および成形品外観

射出成形機（I S-50EP、東芝機械社製）により、プレート（9cm×5cm）を成形温度220℃で成形し、以下のように判定した。

○：成形不良が無く、成形品の外観が美麗である。

×：分散不良または分解ガスによるヘアライン状のシルバーが発生している。

[0079] <結果の考察>

上記の表1～表4の結果から以下のことがわかる。すなわち、実施例1～6のマレイミド系共重合体は、残存マレイミド系単量体量が極めて少なく、黄色度が小さい。さらに、重量平均分子量、ガラス転移温度、および熔融粘度が特定の数値範囲にあることで、これらのマレイミド系共重合体とABS樹脂とを混練混合した実施例7～14の耐熱性樹脂組成物は、色相が良好で、耐熱性、耐衝撃性、流動性の物性バランスに優れ、かつ混練性が良好であることから成形品の外観が美麗であった。また、ABS樹脂のマトリックス樹脂はAS樹脂であることから、AS樹脂や、AS樹脂をマトリックス樹脂としているAES樹脂およびAAS樹脂においても、実施例1～6のマレイミド系共重合体は同様の効果を与えることが期待できる。

[0080] 一方、比較例1～6のマレイミド系共重合体は、上記の特定の数値範囲のうち単量体単位の構成、重量平均分子量、残存マレイミド系単量体量のいずれかの項目から外れており、そのためこれらのマレイミド系共重合体とABS樹脂とを混練混合した比較例7～13の耐熱性樹脂組成物は、色相が不十

分であったり、耐熱性、耐衝撃性、流動性の物性バランスに劣っていたり、混練性に劣っていたりするという欠点を有していた。

[0081] 以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

請求の範囲

- [請求項1] スチレン系単量体単位50～60質量%、マレイミド系単量体単位30～50質量%、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位0～10質量%を含有し、重量平均分子量（M_w）が9～13万であり、かつ残存マレイミド系単量体量が300ppm以下であるマレイミド系共重合体。
- [請求項2] スチレン系単量体単位50～59質量%、マレイミド系単量体単位35～49.5質量%、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位0.5～6質量%を含有する、請求項1記載のマレイミド系共重合体。
- [請求項3] ガラス転移温度が175～190℃の範囲内である、請求項1または2記載のマレイミド系共重合体。
- [請求項4] スチレン系単量体全量と、不飽和ジカルボン酸無水物の仕込み量の一部と、を主体とする混合液に、不飽和ジカルボン酸無水物の仕込み量の残りを分割または連続的に添加しながら重合させて、スチレンー不飽和ジカルボン酸無水物系共重合体を生成する工程と、
スチレンー不飽和ジカルボン酸無水物系共重合体を第1級アミンでイミド化して、マレイミド系共重合体を生成する工程と、
を含む、請求項1乃至3いずれかに記載のマレイミド系共重合体の製造方法。
- [請求項5] スチレンー不飽和ジカルボン酸無水物系共重合体が、非重合性溶剤中で溶液重合させることにより得られ、かつ不飽和ジカルボン酸無水物単量体の重合率が99.9%以上である、請求項4記載のマレイミド系共重合体の製造方法。
- [請求項6] ベントタイプスクリュース式押出機を用いて樹脂温度310～340℃、かつ -92 kPa 以下の減圧下でマレイミド系共重合体を含む反応終了後の混合溶液を脱揮する工程をさらに含む、請求項4または5記載のマレイミド系共重合体の製造方法。

[請求項7] 請求項1乃至3いずれかに記載のマレイミド系共重合体と、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂およびAAS樹脂からなる群から選ばれた1種または2種以上の樹脂と、を含む耐熱性樹脂組成物。