

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6444008号
(P6444008)

(45) 発行日 平成30年12月26日(2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日(2018.12.7)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 L 25/12 (2006.01)	C O 8 L 25/12
C O 8 L 51/04 (2006.01)	C O 8 L 51/04
C O 8 L 71/02 (2006.01)	C O 8 L 71/02

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-529317 (P2017-529317)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成28年11月11日(2016.11.11)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2018-507921 (P2018-507921A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成30年3月22日(2018.3.22)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/012972	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02017/082661		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	平成29年5月18日(2017.5.18)	(72) 発明者	ハン、スン-フン
審査請求日	平成29年9月12日(2017.9.12)		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2015-0157893		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成27年11月11日(2015.11.11)		・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	チョン、テ-サン
			大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
			ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
			・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及びそれを含む成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物グラフト三元共重合体及び (b) 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物二元共重合体を含むベース樹脂 100 重量部と、

(c) ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体 1 ~ 5 重量部とを含むことを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物であって、

前記ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体は、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシド - ポリエチレンオキシドトリブロック共重合体または、ポリプロピレンオキシド - ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体であり、

前記ポリエチレンオキシド部分は、(c) ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体に関して 70 ~ 80 重量% の量で含まれ、

前記ポリプロピレンオキシド部分の数平均分子量 (Mn) は、1,000 ~ 1,750 g/mol であり、

前記(c) ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体の数平均分子量 (Mn) は、1,500 ~ 18,000 g/mol であり、

前記熱可塑性樹脂組成物は、塗装性試験 (85 のオープンで乾燥) 後にピンホール (pinhole) を示さず、

前記塗装性は、長さ 10 cm、幅 10 cm の前記熱可塑性樹脂組成物によって製造され

10

20

る試験片をイソプロピルアルコールで脱脂した後、ブラック塗料（ＫＣＣ社製、製品名ＵＴ５７８（Ａ））を噴射し、５分後、クリア塗料（ＫＣＣ社製、製品名ＵＴ５０１５－Ａ）を噴射した後、８５℃のオーブンで３０分間乾燥させた後、塗装面にピンホール（pin hole）が発生したか否かを観察することにより測定する。

【請求項２】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物－共役ジエン系化合物－ビニルシアン化合物グラフト三元共重合体は、前記共役ジエン系化合物を含む共役ジエン系ゴム質重合体に芳香族ビニル化合物及びビニルシアン化合物がグラフト重合されたグラフト共重合体であることを特徴とする、請求項１に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項３】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物－共役ジエン系化合物－ビニルシアン化合物グラフト三元共重合体の共役ジエン系化合物は、１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－エチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、イソプレン及びこれらの誘導体からなる群から選択された１種以上であることを特徴とする、請求項１または２に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項４】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物－共役ジエン系化合物－ビニルシアン化合物グラフト三元共重合体及び（ｂ）芳香族ビニル化合物－ビニルシアン化合物二元共重合体の芳香族ビニル化合物は、それぞれ、スチレン、－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－エチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、ビニルトルエン及びこれらの誘導体からなる群から選択された１種以上であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項５】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物－共役ジエン系化合物－ビニルシアン化合物グラフト三元共重合体及び（ｂ）芳香族ビニル化合物－ビニルシアン化合物二元共重合体のビニルシアン化合物は、それぞれ、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル及びこれらの誘導体からなる群から選択された１種以上であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項６】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物－共役ジエン系化合物－ビニルシアン化合物グラフト三元共重合体は、前記ベース樹脂に対して１０重量％～５０重量％含まれることを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項７】

前記（ｂ）芳香族ビニル化合物－ビニルシアン化合物二元共重合体は、前記ベース樹脂に対して５０重量％～９０重量％含まれることを特徴とする、請求項１～６のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項８】

前記熱可塑性樹脂組成物は、耐化学性が３００秒（sec）超であることを特徴とする、請求項１～７のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

前記耐化学性は、１．７％のストレイン（strain）を有する曲率ジグ（jig）に、長さ２００mm、幅１２．７mm、厚さ３．２mmの試片を固定し、シンナー（thinner）を２００μl塗布した後、前記熱可塑性樹脂組成物によって製造される試験片にクラックが発生する時間（sec、秒）によって測定されるものである。

【請求項９】

請求項１乃至８のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含むことを特徴とする、成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

〔関連出願との相互引用〕

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

本出願は、2015年11月11日付けの韓国特許出願第10-2015-0157893号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【 0 0 0 3 】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、より詳細には、同等以上の衝撃強度、流動性及び耐熱性を有しながらも、耐化学性及び塗装性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びそれを含む成形品に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 4 】

アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (Acrylonitrile - Butadiene - Styrene、以下、ABSという) 樹脂は、アクリロニトリルの剛性及び耐薬品性、ブタジエンとスチレンの加工性、機械的強度及び美しい外観特性によって自動車用品、電気・電子製品及び事務用機器などに多様に使用されている。

【 0 0 0 5 】

このようなABS樹脂は、一般的に後加工工程を経る場合が多く、代表的な後加工工程としては塗装工程がある。前記塗装工程では、ABS樹脂上に塗料を適切にコーティングするために、シンナー (thinner) のような化学溶剤が使用される。しかし、このような化学溶剤を使用する場合、化学溶剤がABS樹脂を化学的に攻撃してしまい、ABS樹脂にクラックを誘発させるなどの問題が発生し、このように発生した微細なクラックは、結局、ピンホール (pinhole) 及びムラなどの塗装の外観不良を誘発するという問題がある。

【 0 0 0 6 】

そこで、化学溶剤に対する耐化学性を強化するために、ゴムの含量の増大、ゴムの大きさの増大、アクリロニトリルの含量の増大、及び樹脂の分子量の増大などの方法が主に用いられているが、これは、結局、ABS樹脂の流動性を低下させ、これによる塗装前の成形品の残留応力の増加により、結局、塗装にピンホールが発生するなどの問題が依然として存在するため、ABS樹脂の耐化学性の増加及び塗装性の改善が切望されているのが現状である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 J P 1 9 9 5 - 0 3 0 2 3 0 B 2

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、より詳細には、同等以上の衝撃強度、流動性及び耐熱性を有しながらも、耐化学性及び塗装性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物を含む成形品を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

本発明の上記目的及びその他の目的は、以下で説明する本発明によって全て達成することができる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

上記目的を達成するために、本発明は、(a) 芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物共重合体及び (b) 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体を含むベース樹脂 100重量部；及び (c) ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体 0.05超 ~ 11未満重量部；を含む熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、前記熱可塑性樹脂組成物を含む成形品を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、同等以上の衝撃強度、流動性及び耐熱性を有しながらも、耐化学性及び塗装性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びそれを含む成形品を提供する効果がある。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、熱可塑性樹脂組成物内にポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体を一定の含量で含む場合、熱可塑性樹脂組成物の耐化学性が増加することはもちろん、塗装性が改善されることを確認し、これに基づいて本発明を完成するようになった。

【 0 0 1 6 】

本発明による熱可塑性樹脂組成物を詳細に説明すると、次の通りである。

【 0 0 1 7 】

前記熱可塑性樹脂組成物は、(a)芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物共重合体及び(b)芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体を含むベース樹脂100重量部；及び(c)ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体0.05超～11未満重量部；を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

前記(a)の共役ジエン系化合物は、前記共重合に使用できるものであれば特に制限されないが、一例として、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソブレン及びこれらの誘導体からなる群から選択された1種以上であってもよく、好ましくは、1,3-ブタジエンを使用することができ、この場合、機械的強度及び物性バランスに優れるという効果がある。

【 0 0 1 9 】

前記(a)の共役ジエン系化合物は、一例として、前記(a)共重合体に対して40～80重量%、45～65重量%、あるいは50～60重量%含まれてもよく、この範囲内で、機械的物性が非常に優れるという効果がある。

【 0 0 2 0 】

前記(a)及び(b)の芳香族ビニル化合物は、一例として、それぞれ、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、ビニルトルエン及びこれらの誘導体からなる群から選択された1種以上であってもよく、好ましくは、スチレンまたは-メチルスチレンを使用することができ、スチレンを使用する場合に衝撃強度、流動性及び耐化学性に優れるという効果があり、-メチルスチレンを使用する場合に耐熱性に優れるという効果がある。

【 0 0 2 1 】

前記(a)芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物共重合体に含まれる芳香族ビニル化合物は、一例として、前記(a)共重合体に対して10～40重量%、20～40重量%、あるいは20～35重量%含まれてもよく、この範囲内で、流動性及び物性バランスに優れるという効果がある。

【 0 0 2 2 】

前記(b)芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体に含まれる芳香族ビニル化合物は、一例として、前記(b)共重合体に対して10～90重量%、50～90重量%、あるいは60～80重量%含まれてもよく、この範囲内で、機械的物性及び物性バランスに優れるという効果がある。

【 0 0 2 3 】

前記(a)及び(b)のビニルシアン化合物は、一例として、それぞれ、アクリロニト

10

20

30

40

50

リル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル及びこれらの誘導体からなる群から選択された１種以上であってもよい。

【００２４】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物共重合体に含まれるビニルシアン化合物は、一例として、前記（ａ）共重合体に対して１～２０重量％、５～２０重量％、あるいは５～１５重量％含まれてもよく、この範囲内で、耐化学性及び耐熱性に優れるという効果がある。

【００２５】

前記（ｂ）芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体に含まれるビニルシアン化合物は、一例として、前記（ｂ）共重合体に対して１０～９０重量％、１０～５０重量％、あるいは２０～４０重量％含まれてもよく、この範囲内で、機械的物性及び耐化学性に優れるという効果がある。

10

【００２６】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物共重合体は、一例として、乳化重合、塊状重合、溶液重合または懸濁重合されたものであってもよく、好ましくは乳化重合されたものであってもよく、この場合、反応の制御が容易であるため、望み通りの分子量分布が得られるという優れた効果がある。

【００２７】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物共重合体は、一例として、前記共役ジエン系化合物を含む共役ジエン系ゴム質重合体に芳香族ビニル化合物及びビニルシアン化合物がグラフト重合されたグラフト共重合体であってもよい。

20

【００２８】

前記共役ジエン系ゴム質重合体は、一例として、平均粒径が５０～５００ｎｍ、好ましくは９０～４００ｎｍ、より好ましくは１００～３５０ｎｍ、最も好ましくは１００～３００ｎｍであり、この範囲内で、機械的強度及び物性バランスに優れるという効果がある。

【００２９】

他の例として、前記共役ジエン系ゴム質重合体は、平均粒径が５０～１５０ｎｍである共役ジエン系ゴム質重合体（ｓ）と、平均粒径が１５０超～５００以下ｎｍである共役ジエン系ゴム質重合体（ｂ）との混合であってもよく、好ましくは、平均粒径が８０～１５０ｎｍである共役ジエン系ゴム質重合体（ｓ）と、平均粒径が１５０超～４００以下ｎｍである共役ジエン系ゴム質重合体（ｂ）との混合であり、より好ましくは、平均粒径が９０～１５０ｎｍである共役ジエン系ゴム質重合体（ｓ）と、平均粒径が２００～４００ｎｍである共役ジエン系ゴム質重合体（ｂ）との混合であり、この範囲内で、特に耐熱性に優れるという効果がある。

30

【００３０】

前記共役ジエン系ゴム質重合体（ｓ）と前記共役ジエン系ゴム質重合体（ｂ）は、一例として、重量比（ｓ：ｂ）が１：０．５～１：１．５、１：０．８～１：１．２、１：０．８～１：１、または１：０．８以上～１未満であってもよく、この範囲内で、特に耐熱性に優れるという効果がある。

40

【００３１】

本記載において、平均粒径は、動的レーザー光散乱（Dynamic Laser Light Scattering）法でNicomp 370 HPL 機器（米国、Nicomp社）を用いて測定した。

【００３２】

前記（ａ）芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン系化合物 - ビニルシアン化合物共重合体は、一例として、前記ベース樹脂に対して１０～５０重量％、１５～３５重量％、あるいは２０重量％以上～３５重量％未満含まれてもよく、この範囲内で、衝撃強度及び流動性に優れるという効果がある。

【００３３】

50

前記 (b) 芳香族ビニル化合物 - ビニルシアン化合物共重合体は、一例として、前記ベース樹脂に対して 50 ~ 90 重量%、65 ~ 85 重量%、あるいは 64 重量%超 ~ 80 重量%以下含まれてもよく、この範囲内で、機械的物性及び物性バランスに優れるという効果がある。

【0034】

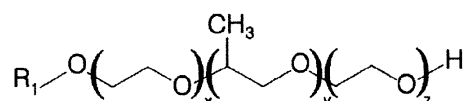
前記 (c) ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体は、一例として、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体であってもよく、この場合、化学溶剤が樹脂の内部に浸透することを遅延させることで、耐化学性に優れるという効果がある。

【0035】

前記ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体は、一例として、下記化学式 1 又は 2 で表されてもよい。

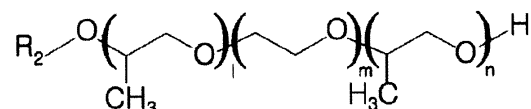
【0036】

【化 1】



【0037】

【化 2】



【0038】

前記化学式 1 及び 2 において、前記 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 30 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基または炭素数 6 ~ 30 のアルキルアリール基であり、前記 x 、 y 、 z 、 l 、 m 及び n は、それぞれ独立に、1 ~ 200 の整数である。

【0039】

前記 R_1 及び R_2 は、一例として、水素であってもよく、前記 x 、 y 、 z 、 l 、 m 及び n は、それぞれ独立に、1 ~ 150、あるいは 1 ~ 100 の整数であってもよい。

【0040】

前記ポリエチレンオキシドは、一例として、前記ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体に対して 10 ~ 85 重量%、10 ~ 80 重量%、20 ~ 80 重量%、30 ~ 80 重量%、45 ~ 80 重量%、60 ~ 80 重量%、または 70 ~ 80 重量%含まれてもよく、この範囲内で、耐化学性及び塗装性に優れるという効果がある。

【0041】

前記ポリプロピレンオキシドは、数平均分子量 (M_n) が、一例として、1,000 ~ 15,000 g/mol、4,000 ~ 13,000 g/mol、5,000 ~ 12,000 g/mol、または 8,000 ~ 10,000 g/mol であり、この範囲内で、耐熱性、耐化学性及び塗装性に優れるという効果がある。

【0042】

前記ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体は、一例として、数平均分子量 (M_n) が 1,500 ~ 20,000 g/mol、1,500 ~ 18,000 g/mol、あるいは 1,500 ~ 5,000 g/mol であってもよく、この範囲内で、耐熱性、耐化学性及び塗装性に優れるという効果がある。

【0043】

本記載において、数平均分子量は GPC 分析で測定することができる。

【0044】

10

20

30

40

50

前記ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体は、一例として、前記熱可塑性樹脂組成物に対して0.05超～11未満重量部、0.1～10重量部、あるいは1～5重量部含まれてもよく、この範囲内で、耐熱性、耐化学性及び塗装性に優れるという効果がある。

【0045】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、耐化学性が300秒(sec)超、330秒以上、あるいは330～600秒であってもよく、この範囲内で、化学溶剤に対する耐化学性に優れるため、塗装時にピンホールが発生しないという効果がある。

【0046】

前記熱可塑性樹脂組成物は、一例として、塗装性試験(85のオープンで乾燥)によるピンホール(pin hole)がないものであってもよい。

10

【0047】

本発明の成形品は、前記熱可塑性樹脂組成物を含むことを特徴とする。

【0048】

前記成形品は、一例として、射出成形品であってもよく、具体例として、自動車内装材又は外装材であってもよい。

【0049】

以下、本発明の理解を助けるために好適な実施例を提示するが、以下の実施例は、本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは当業者にとって明らかであり、このような変更及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然である。

20

【実施例】

【0050】

実施例 1

ブタジエンゴムの平均粒径が300nmであるABSグラフト共重合体(LG化学社製、製品名DP270)27重量%及びAMSAN共重合体(LG化学社製、製品名100UH)73重量%からなるベース樹脂100重量部と、ポリプロピレンオキシドの数平均分子量が1,750g/molであり、ポリエチレンオキシドの含量が80重量%であるポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体(1)1重量部とを押出機に投入し、250で熔融及び混練して、ペレット状の樹脂組成物を製造し、製造されたペレット状の樹脂組成物を射出して、物性を測定するための試片を作製した。

30

【0051】

実施例 2

前記実施例1において、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体(1)を2重量部投入した以外は、前記実施例1と同様の方法で行った。

【0052】

実施例 3

前記実施例1において、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体(1)を5重量部投入した以外は、前記実施例1と同様の方法で行った。

【0053】

40

実施例 4

前記実施例1において、ABSグラフト共重合体30重量%及びAMSAN共重合体70重量%からなるベース樹脂を使用した以外は、前記実施例1と同様の方法で行った。

【0054】

実施例 5

ABSグラフト共重合体(LG化学社製、製品名DP270)30重量%及びSAN共重合体(LG化学社製、製品名92HR)70重量%からなるベース樹脂100重量部と、ポリプロピレンオキシドの数平均分子量が1,750g/molであり、ポリエチレンオキシドの含量が80重量%であるポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体(1)1重量部とを押出機に投入し、250で熔融及び混練して、ペ

50

レット状の樹脂組成物を製造し、製造されたペレット状の樹脂組成物を射出して、物性を測定するための試片を作製した。

【 0 0 5 5 】

実施例 6

前記実施例 5 において、ABS グラフト共重合体 25 重量% 及び SAN 共重合体 75 重量% からなるベース樹脂を使用した以外は、前記実施例 5 と同様の方法で行った。

【 0 0 5 6 】

実施例 7

ブタジエンゴムの平均粒径が 300 nm である ABS グラフト共重合体 (LG 化学社製、製品名 DP270) 14 重量%、ブタジエンゴムの平均粒径が 100 nm である ABS グラフト共重合体 (LG 化学社製) 13 重量%、及び AMSAN 共重合体 (LG 化学社製、製品名 100UH) 73 重量% からなるベース樹脂 100 重量部と、ポリプロピレンオキシドの数平均分子量が 1,750 g/mol であり、ポリエチレンオキシドの含量が 80 重量% であるポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体 (1) 1 重量部とを押出機に投入し、250 で溶融及び混練して、ペレット状の樹脂組成物を製造し、製造されたペレット状の樹脂組成物を射出して、物性を測定するための試片を作製した。

10

【 0 0 5 7 】

実施例 8

前記実施例 1 において、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体 (1) を 0.5 重量部投入した以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行った。

20

【 0 0 5 8 】

実施例 9

ABS グラフト共重合体 (LG 化学社製、製品名 DP270) 27 重量%、AMSAN 共重合体 (LG 化学社製、製品名 100UH) 50 重量% 及び SAN 共重合体 (LG 化学社製、製品名 92HR) 23 重量% からなるベース樹脂 100 重量部と、ポリプロピレンオキシドの数平均分子量が 1,750 g/mol であり、ポリエチレンオキシドの含量が 80 重量% であるポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体 (1) 0.5 重量部とを押出機に投入し、250 で溶融及び混練して、ペレット状の樹脂組成物を製造し、製造されたペレット状の樹脂組成物を射出して、物性を測定するための試片を作製した。

30

【 0 0 5 9 】

比較例 1

前記実施例 1 において、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を投入しなかった以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行った。

【 0 0 6 0 】

比較例 2

前記実施例 1 において、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を 0.01 重量部投入した以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行った。

【 0 0 6 1 】

比較例 3

前記実施例 1 において、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を 0.05 重量部投入した以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行った。

40

【 0 0 6 2 】

比較例 4

前記実施例 1 において、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を 11 重量部投入した以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行った。

【 0 0 6 3 】

比較例 5

前記比較例 1 において、ABS グラフト共重合体 27 重量% の代わりに 35 重量%、A

50

M S A N 共重合体 7 3 重量 % の代わりに 6 5 重量 % を投入した以外は、前記比較例 1 と同様の方法で行った。

【 0 0 6 4 】

比較例 6

前記実施例 5 において、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を投入しなかった以外は、前記実施例 5 と同様の方法で行った。

【 0 0 6 5 】

[試験例]

前記実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 6 で収得した熱可塑性樹脂組成物の試片の物性を、下記の方法で測定し、その結果を、下記の表 1 に示す。

10

【 0 0 6 6 】

測定方法

【 0 0 6 7 】

* 衝撃強度 (Notched Izod Impact Strength, kJ/m^2) : 厚さ 6 . 4 mm の試片を用いて、標準測定 A S T M D 2 5 6 に準拠して測定した。

【 0 0 6 8 】

* 流動性 (M I、 g/10min) : 試片を用いて、標準測定 A S T M D 1 2 3 8 (2 2 0 、 10kg の条件) に準拠して測定した。

【 0 0 6 9 】

20

* 熱変形温度 (H D T、) : 厚さ 6 . 3 5 mm の試片を用いて、A S T M D 6 4 8 (18.6kgf/cm^2 の条件) に準拠して測定した。

【 0 0 7 0 】

* 耐化学性 : 1 . 7 % のストレイン (strain) を有する曲率ジグ (jig) に、長さ 2 0 0 mm、幅 1 2 . 7 mm、厚さ 3 . 2 mm の試片を固定し、シンナー (thinner) を $200\mu\text{l}$ 塗布した後、試片にクラックが発生する時間 (sec、秒) を測定した。

【 0 0 7 1 】

* 塗装性 : 長さ 1 0 cm、幅 1 0 cm の試片をイソプロピルアルコールで脱脂した後、ブラック塗料 (K C C 社製、製品名 U T 5 7 8 (A)) を噴射し、5 分後、クリア塗料 (K C C 社製、製品名 U T 5 0 1 5 - A) を噴射した後、8 5 ° のオーブンで 3 0 分間乾燥させた後、塗装面にピンホール (pinhole) が発生したか否かを観察した。ピンホールが発生しなかった場合を、試片の角部位に 1 ~ 5 個のピンホールが発生した場合を、試片の角部位に 6 個以上のピンホールが発生した場合を x でそれぞれ示す。

30

【 0 0 7 2 】

【表 1】

[表 1]

区分		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ABS	ゴムの 粒径 300nm	27	27	27	30	30	25	14	27	27
	ゴムの 粒径 100nm							13		
AMSAN		73	73	73	70	-	-	73	73	50
SAN		-	-	-	-	70	75			23
Triblock copolymer		1	2	5	1	1	1	1	0.5	0.5
衝撃強度		<u>21.57</u>	<u>21.28</u>	<u>20.10</u>	<u>24.90</u>	<u>26.28</u>	<u>21.57</u>	<u>17.16</u>	<u>20.89</u>	<u>23.05</u>
流動性		7	7.1	7.4	6	12.0	14.0	6.5	7.0	10.0
熱変形温度		101.6	101.3	100.8	99.0	90.5	92.0	102.5	101.7	96.0
耐化学性		350	500	600	450	550	500	400	300	500
塗装性		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 0 7 3 】

【表 2】

[表 2]

区分	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ABS	27	27	27	27	35	30
AMSAN	73	73	73	73	65	-
SAN	-	-	-	-	-	70
Triblock copolymer	-	0.01	0.05	11	-	-
衝撃強度	<u>21.57</u>	<u>21.87</u>	<u>21.57</u>	<u>17.16</u>	<u>26.48</u>	<u>26.48</u>
流動性	7.0	7.0	7.0	7.9	6.0	11.8
熱変形温度	101.7	101.5	101.6	99.5	98.0	90.8
耐化学性	18	20	50	300	200	250
塗装性	×	×	×	Δ	×	×

【 0 0 7 4 】

前記表 1 に示したように、本発明によって製造された実施例 1 ~ 4 の場合、衝撃強度、流動性及び熱変形温度のいずれも優れ、耐化学性に優れ、塗装にピンホールが発生していないことが確認できた。また、耐熱 AMSAN 共重合体ではなく SAN 共重合体を含む実施例 5 及び 6 の場合にも、耐化学性が著しく改善され、塗装にピンホールが発生していないことが確認できた。

【 0 0 7 5 】

また、小粒径の ABS グラフト共重合体を適用した実施例 7 の場合、熱変形温度に優れ、一般の SAN と AMSAN 樹脂を混用した実施例 9 は、少ない含量のトリブロック共重合体の量にもかかわらず、耐化学性、衝撃強度、流動性に優れることが確認できた。

【 0 0 7 6 】

反面、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を投入していない比較例 1、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を微量投入した比較例 2 及び 3 の場合はいずれも、耐化学性が非常に劣悪であり、ピン

ホールが多数発生したことが確認できた。ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を過量投入した比較例 4 の場合、衝撃強度、熱変形温度、耐化学性及び塗装性がいずれも低下したことが確認できた。また、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を投入する代わりに、ゴムの含量を増大させた比較例 5 の場合にも、流動性及び熱変形温度が低下し、耐化学性が劣悪であり、ピンホールが多数発生したことが確認できた。

【 0 0 7 7 】

また、耐熱 AMSAN 共重合体ではなく SAN 共重合体を含み、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を含んでいない比較例 6 の場合にも、全体的な物性が低下し、塗装性が非常に劣悪であることが確認できた。

【 0 0 7 8 】

< 参考例 >

【 0 0 7 9 】

参照例 1

前記実施例 1 において、ポリプロピレンオキシドの数平均分子量が $1,750 \text{ g/mol}$ であり、ポリエチレンオキシドの含量が 80 重量%であるポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体の代わりに、ポリプロピレンオキシドの数平均分子量が 850 g/mol であり、ポリエチレンオキシドの含量が 10 重量%であるポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体を同一の含量で投入した以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行った結果、衝撃強度 21.67 kJ/m^2 、流動性 7.4 g/10 min 、熱変形温度 100.0 、耐化学性 40 秒、塗装性 の結果を示した。

【 0 0 8 0 】

参照例 2

前記実施例 1 において、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体をポリエチレンオキシドの含量 20%、数平均分子量 3,440 であるポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドトリブロック共重合体 (2) に変更して投入した以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行った結果、衝撃強度 21.87 kJ/m^2 、流動性 7.4 g/10 min 、熱変形温度 101.5 、耐化学性 45 秒、塗装性 x の結果を示した。

【 0 0 8 1 】

前記参照例 1、2 の結果から、ポリプロピレンオキシドの数平均分子量及びポリエチレンオキシドの含量が、本記載の熱可塑性樹脂組成物の物性にかなりの影響を及ぼすことが確認できた。

【 0 0 8 2 】

結論的に、本発明者らは、熱可塑性樹脂組成物の製造時に、ポリオレフィンオキシド系トリブロック共重合体を一定の含量で含む場合、同等以上の衝撃強度、流動性及び耐熱性を有しながらも、塗装時に使用される化学溶剤に対する耐化学性に優れ、これによって、塗装時にピンホールが発生しないため、塗装性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びそれを含む成形品を具現できることが確認できた。

フロントページの続き

- (72)発明者 キム、ソン リョン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チュ、ヒョン ホ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 イ、ス キョン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 松浦 裕介

- (56)参考文献 特表2003 - 535182 (JP, A)
特表2002 - 509970 (JP, A)
米国特許出願公開第2004 / 0054078 (US, A1)
米国特許出願公開第2003 / 0158335 (US, A1)
米国特許出願公開第2003 / 0171472 (US, A1)
米国特許第06596811 (US, B1)
特表2008 - 519884 (JP, A)
米国特許出願公開第2008 / 0260955 (US, A1)
米国特許第06228920 (US, B1)
中国特許出願公開第102884125 (CN, A)
特表2004 - 531611 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC	C08L	1 / 00	-	101 / 14
	C08K	3 / 00	-	13 / 08
	C09D	1 / 00	-	10 / 00
	C09D	101 / 00	-	201 / 10
	C09D	11 / 00	-	13 / 00