(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3712094号

(P3712094)

(45)発行日　平成17年11月2日(2005.11.2)　(24)登録日　平成17年8月26日(2005.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 29/04	C08L 29/04	B
B29C 45/00	B29C 45/00	
C08L 23/08	C08L 23/08	
C08L 23/26	C08L 23/26	
C08L 77/00	C08L 77/00	

請求項の数 4　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-243188
(22)出願日　平成9年9月8日(1997.9.8)
(65)公開番号　特開平11-80482
(43)公開日　平成11年3月26日(1999.3.26)
審査請求日　平成15年3月28日(2003.3.28)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　結城　健
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　下　浩幸
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　梅村　芳海
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　松浦　新司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水溶性かつ熱溶融成形可能なポリビニルアルコール系重合体（Ａ）、ポリアミド樹脂（Ｂ）、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体またはそのアイオノマー（Ｃ）及びポリオレフィン系樹脂（Ｄ）からなる樹脂組成物。

【請求項２】

請求項１記載の樹脂組成物からなる樹脂成形物。

【請求項３】

請求項１記載の樹脂組成物からなる射出成形物。

【請求項４】

成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）を予め溶融混練した後、成分（Ｄ）を溶融混練することを特徴とする請求項１記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は改質された熱可塑性樹脂組成物およびそれよりなる成形物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂は、機械強度に優れ、加工性が良好であることから、フィルム、繊維、その他成形物に多量に用いられている。

しかし、これらの樹脂は疎水性が強いため静電気を帯びやすく、その成形物にほこりが吸着し汚れやすいという問題がある。また、表面が非極性であるため、塗料ビヒクルとの接着性（密着性）が悪く、プライマー処理を行うことにより密着性を保持している。このため、塗装コストが高くなるという問題がある。さらには近年、環境汚染回避の観点より、塗料も有機溶剤ベースから水性塗料へと移行する流れとなっているが、水性塗料の場合には溶剤系よりもさらに塗料の密着性が低いため、水性化の促進が阻害されている。この塗装性改良が成形物に求められている。

帯電性の問題に関しては、いくつかの提案がなされている。例えば、特公昭４６－３７６６８号には、ポリオレフィンにポリビニルアルコール系樹脂を配合する方法が示されている。帯電性のみに着目すればそれなりに改良されてはいるが、ポリオレフィン系樹脂とポリビニルアルコールは本来相溶性が悪く、単にブレンドしただけでは透明性だけでなく機械的強度物性が著しく低下するという問題が生じている。また、塗装性も不満足なレベルであった。この相溶性を改良するという観点から、特開平３－２６７３６号には、ポリオレフィンにポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン－ビニルエステル共重合体のけん化物の３成分組成物が提案されている。機械的強度低下を損ねることなく、帯電性等の改良がなされているが、塗装性に関しては満足できるものではなかった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、機械的強度特性に優れ、かつ良好な塗装性を有する樹脂組成物を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、水溶性かつ熱溶融成形可能なポリビニルアルコール系重合体（Ａ）、ポリアミド樹脂（Ｂ）、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体またはそのアイオノマー（Ｃ）及びポリオレフィン系樹脂（Ｄ）からなる樹脂組成物を提供することによって達成される。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明に使用するポリビニルアルコール系重合体（Ａ）は、ビニルエステル重合体のけん化物またはビニルエステルと共重合可能な他のビニルモノマーとの共重合体のけん化物である。ビニルエステル（単独）重合体けん化物の場合には、けん化度が高過ぎると融点と熱分解温度とが接近するので好ましくなく、１０～９９モル％の範囲から選ばれ、５０～９８モル％が好ましい。ビニルエステルと他のビニルモノマーとの共重合体けん化物の場合には、ビニルモノマーの含有量にもよるがビニルエステル（単独）重合体けん化物より融点が低下するため、けん化度は１０～１００モル％の範囲から選ばれ、５０～１００モル％が好ましい。重合度は５０～８０００、好ましくは１００～１０００の範囲から選ばれる。

【０００６】

ここでビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表例として挙げられるが、その他にプロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステルも挙げられる。これらのビニルエステルは一種あるいは二種以上混合して使用してもよい。ビニルエステルと共重合可能なビニルモノマーとしてはエチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド系単量体；メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体；アリルアルコール；ビニルトリメトキシシラン；Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、イソプロペニルアルコール、７－オクテン－１－オール、アリルアセテート、イソプロペニルアセテート等が挙げられる。またポリビニルアルコール系重合体は、これらのコモノマーの種類や量

、けん化度、重合度のうち少なくともひとつが異なるポリビニルアルコール系重合体を混合して使用してもよい。

【０００７】

本発明に使用するポリビニルアルコール系重合体としては、水溶性でかつ熱可塑性であることが重要である。水溶性とは少なくとも０℃～１００℃の範囲のいずれかの温度で溶解することを意味し、いわゆる曇点を持っているポリビニルアルコール系重合体も使用できる。また熱溶融成形可能（熱可塑性）なポリビニルアルコール系重合体とは、熱成形時において著しい劣化やゲル化等の変質をきたさないような成形条件を設定し得るものであって、ポリビニルアルコール系重合体にグリセリン、その誘導体、ポリエチレングリコール、水等の可塑剤が添加されているものも包含される。ポリビニルアルコール系重合体に他の添加剤（熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラーなど）を本発明の目的が阻害されない範囲で使用できる。

【０００８】

本発明で用いられるポリアミド樹脂（Ｂ）は、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド（ナイロン－６）、ポリウンデカンアミド（ナイロン－１１）、ポリラウリルラクタム（ナイロン－１２）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン－６，６）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン－６，１２）の如き単独重合体、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン－６／１２）、カプロラクタム／アミノウンデカン酸重合体（ナイロン－６／１１）、カプロラクタム／ω－アミノノナン酸重合体（ナイロン－６，９）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン－６／６，６）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン－６／６，６／６，１２）、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとの重合体、あるいはヘキサメチレンジアミンとｍ，ｐ－フタル酸との重合体である芳香族系ナイロンなどが挙げられる。これらのポリアミド系樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、２種以上を混合して用いることもできる。また、ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）との相容性の点から、これらのポリアミド樹脂（Ｂ）のうち、 ナイロン６成分を含むポリアミド（例えば、ナイロン－６，１２、ナイロン－６／１２、ナイロン－６／６，６等）が好ましく、更には、ナイロン６成分を含むポリアミドが好ましい。ポリビニルアルコール系重合体とナイロンは溶融過程で反応／ゲル化するため、ブレンド組成物の熱劣化を抑制する点から、ナイロンの融点は２４０℃以下、好ましくは２３０℃以下の物を用いるのが好ましい。

【０００９】

本発明で用いられるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体またはアイオノマー（Ｃ）は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体あるいはその金属塩であり、不飽和カルボン酸含有量は、好ましくは２～１５モル％、更に好ましくは３～１２モル％である。不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタアクリル酸が好ましい。また、共重合体に含有されても良い他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などが例示される。

【００１０】

アイオノマーにおける金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属が例示され、特に亜鉛を用いた場合が好ましい。アイオノマーにおける中和度は５～１００％、好ましくは１０～９０％、更に好ましくは３０～７０％である。また、本発明に用いるアイオノマーの好適なメルトインデックス（ＭＩ）（１９０℃、２１６０ｇ荷重下）は、好ましくは０．０５～５０ｇ／１０分、更に好ましくは０．５～３０ｇ／１０分である。

【００１２】
ポリオレフィン系樹脂（Ｄ）をポリビニルアルコール系重合体（Ａ）と均一に混合することは通常困難を伴い、優れた耐衝撃性を有する成形体を得ることは難しいが、本発明では、特にポリビニルアルコール系重合体（Ａ）と相溶性の良くない成分（Ｄ）をポリビニルアルコール系重合体（Ａ）に配合した場合であっても、耐衝撃性の優れたポリビニルアルコール系重合体成形品を得ることができる。また成分（Ｄ）の有している特性を付加することもできる。本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂（Ｄ）としては、主として高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン－１などのα－オレフィンの単独重合体、エチレン、プロピレン、ブテン－１、ヘキセン－１などから選ばれたα－オレフィン同士の共重合体である。また、以下の成分を共重合したものも含まれる。α－オレフィンとの共重合成分として、ジオレフィン、Ｎ－ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテルなどのビニル化合物、ヒドロキシル基またはエポキシ基を付加したものなどが挙げられる。また、グラフト可能なモノマーとオレフィンとの共重合体などのα－オレフィンの含有量が５０重量％以上の共重合体などが挙げられる。
【００１３】
また、前記樹脂組成物には必要に応じて添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、あるいは他の高分子化合物が挙げられる。これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。
【００１４】
酸化防止剤：２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキシン、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、４，４′－チオビス－（６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２′－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、オクタデシル－３－（３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、４，４′－チオビス－（６－ｔ－ブチルフェノール）等。
紫外線吸収剤：エチレン－２－シアノ－３，３′－ジフェニルアクリレート、２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′－ｔ－ブチル－５′－メチルフェニル）５－クロロベンゾトリアゾール、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２′－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オキトキシベンゾフェノン等。
可塑性：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル、ポリエチレングリコール、グリセリン等。
帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。
滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。
着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。
充填剤：グラスファイバー、アスベスト、パラストナイト、ケイ酸カルシウム等。
また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。
【００１５】
本発明における成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）の各成分の組成比率は、成分（Ａ）０．５～３０重量％、成分（Ｂ）０．０５～３０重量％（好適には０．０５～１０重量％）、成分（Ｃ）０．０５～３０重量％（好適には０．０５～１０重量％）、成分（Ｄ）４０～９９．５重量％である。ここで重要なのは、成分（Ｂ）と成分（Ｃ）との比率であり、成分（Ｂ）：成分（Ｃ）は重量比で２：９８～９０：１０、好ましく

は３：９７～８０：２０、さらに好ましくは５：９５～７０：３０である。ポリアミド樹脂（Ｂ）の配合比率が低くなると、組成物中のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）との相溶性が低下し、また高くなりすぎると、ポリアミド樹脂（Ｂ）とポリビニルアルコール系重合体（Ａ）との反応を生じ、組成物の熱安定性が低下する。一般に成分（Ａ）と成分（Ｄ）を均一に混ぜることは困難であるが、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）が０．０５重量％以上含まれる場合には均一な分散が得られる。

これらの各成分のブレンドの方法には、バンバリミキサーによるブレンド方法、単軸あるいは二軸スクリュー押出機による溶融ブレンド方法など公知の方法が採用できる。またその際マスターバッチ方式によりブレンドすることもできるが、成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）を溶融混練した後、成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）の混練物に成分（Ｄ）を溶融混練する方法が好ましい。また、成分（Ｂ）と成分（Ｃ）を予め溶融混練したものを成分（Ａ）と溶融混練後、さらに成分（Ｄ）を溶融混練することも有効である。

【００１６】

本発明の樹脂組成物は、周知の溶融成形方法（Ｔ－ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、射出成形、プレス成形）で容易に成形可能であり、フィルム、シート、カップ、チューブ、ボトル、繊維、棒、管、バンパー等の自動車用部品など任意の成形品に成形することができる。

【００１７】

【実施例】

次に、本発明を、合成例、実施例、及び比較例にてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【００１８】

実施例１

表１に示すように、ポリビニルアルコール系重合体（重合度５００、けん化度７３ｍｏｌ％、メルトフローレート５ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、以下「ＰＶＡ－１」と略す）と、６，１２－ナイロン（融点２００℃、以下「Ｎｙ」と略す）、アイオノマー（エチレン・メタクリル酸共重合体、メタクリル酸含有量７．５モル％、融点９８℃、イオン種：Ｚｎ、中和度４０％、以下「ＩＯ」と略す）を３０ｍｍφの２軸押出機を用いて、２１０℃にて溶融混練しペレット化を行った。次いで、３０ｍｍφの２軸押出機を用いて、ポリプロピレン（メルトフローレート１５ｇ／１０分（２１０℃、２１６０ｇ荷重）、以下「ＰＰ」と略す）と前記ペレットとを２１０℃で溶融混練して、ＰＰ／Ｎｙ／ＩＯ／ＰＶＡ－１のペレットを得た。

得られたペレットを日精樹脂工業製の射出成形機ＦＳ　８０Ｓで２２０℃にて、射出成形を行い、各種強度測定用試験片と塗装試験用試験片を作成し、測定を行った。

なお測定は以下の方法で行った。

【００１９】

（１）引張強度（ｋｇ／ｃｍ^2）：ＡＳＴＭ　Ｄ６３８により室温で測定。

（２）引張破断伸度（％）：ＡＳＴＭ　Ｄ６３８により室温で測定。

（３）曲げ弾性率（ｋｇ／ｃｍ^2）：ＡＳＴＭ　Ｄ７９０により室温で測定。

（４）曲げ強度（ｋｇ／ｃｍ^2）：ＡＳＴＭ　Ｄ７９０により室温で測定。

（５）アイゾット衝撃強度（ｋｇ・ｃｍ／ｃｍ）：ＡＳＴＭ　Ｄ２５６により３．２ｍｍ厚試験片を用いて、ノッチ付きにて２０℃で測定した。

（６）塗装試験：試験片をイソプロピルアルコールを含ませたガーゼで拭き、プライマーを使用せず固形分３０％に調整したウレタン系二液型塗料を塗布し、８０℃で３０分間焼き付けることにより塗膜を形成した。得られた塗装成形体を２３℃、湿度５０％の条件下に２４時間以上放置した後の密着強度（一次密着強度）をＪＩＳ　Ｄ０２０２　４．１５に準拠して、コバン目剥離試験により評価した。また４０℃の温水に２４０時間浸漬した後の塗膜についても同様に密着強度（二次密着強度）を評価した。評価結果を下記の記号で示す。

Ａ：表面光沢が良好でかつ剥離を全く生じない。
Ｂ：剥離は全く生じないが表面光沢が微かに低下した。
Ｃ：剥離は全く生じないが表面光沢がかなり低下した。
Ｄ：剥離を生じた。
【００２０】
実施例２
ＰＶＡ－１、Ｎｙ、ＩＯ、ＰＰの組成を変えた以外は、実施例１と同様の条件でペレット化した後、試験片を作成して評価した。結果を表１に示す。
【００２１】
実施例３
実施例１のＰＶＡ－１に代えて、イソブチレン含有量２．０モル％の変性ＰＶＡ（重合度５００、けん化度９８モル％、以下「ＰＶＡ－２」と略す）を用いる以外は、実施例１と同様の条件でペレット化した後、試験片を作成して評価した。結果を表１に示す。
【００２２】
実施例４、比較例１～３
表１に示す組成に変えて、実施例１と同様の条件で試験片を作成して評価した。結果を表１に示す。
【００２３】
実施例５
実施例１のＰＶＡ－１に代えて、エチレン含有量が８．５モル％の変性ＰＶＡ（重合度４００、けん化度９９モル％、以下「ＰＶＡ－３」と略す）を用いた以外は、実施例１と同様の条件でペレット化した後、試験片を作成して評価した。結果を表１に示す。
【００２４】
実施例６
実施例３と同一の組成で、４成分の混練を同時に行ってペレット化した以外は、実施例３と同様の条件で試験片を作成して評価した。結果を表１に示す。
【００２５】
【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
組成物	PVA	PVA-1 15部	PVA-1 10部	PVA-2 15部	PVA-2 10部	PVA-3 15部	PVA-2 15部	PVA-1 15部	PVA-2 10部	— 0部
	Ny	2.5部	0.5部	2部	0.4部	2部	2部	0部	0部	0部
	IO	2.5部	0.5部	3部	0.6部	3部	3部	0部	0部	0部
	PP	80部	89部	80部	89部	80部	80部	85部	90部	100部
引張強度 (kg/cm^2)		360	350	370	360	365	340	350	340	360
引張破断伸度 (%)		90	85	95	90	90	80	10	8	100
曲げ弾性率 (kg/cm^2)		18500	17900	19000	16800	18100	19300	20000	19000	17300
曲げ強度 (kg/cm^2)		540	530	560	545	530	530	620	590	530
アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)		4.4	4.5	4.3	4.5	4.2	3.3	1.5	2.0	4.5
塗装試験	一次密着強度	A	A	A	A	A	A	A	A	D
	二次密着強度	A	A	A	A	A	B	D	D	D

【００２６】

【発明の効果】

本発明によれば、機械的強度物性を持った塗装性に優れた樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
// Ｂ２９Ｋ 23:00	Ｂ２９Ｋ 23:00
Ｂ２９Ｋ 29:00	Ｂ２９Ｋ 29:00
Ｂ２９Ｋ 77:00	Ｂ２９Ｋ 77:00

(56)参考文献 特開昭６４－０８７６５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０７５０５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L29/00～31/08