

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-55152
(P2022-55152A)

(43)公開日 令和4年4月7日(2022.4.7)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/04 (2006.01)	B 3 2 B 27/04	Z 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	B 4 J 0 0 2
C 0 8 L 51/06 (2006.01)	C 0 8 L 51/06	
C 0 8 L 33/00 (2006.01)	C 0 8 L 33/00	
C 0 8 L 23/28 (2006.01)	C 0 8 L 23/28	
審査請求 有 請求項の数 10 O L (全18頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2020-162589(P2020-162589)	(71)出願人	591264072
(22)出願日	令和2年9月28日(2020.9.28)		三井物産プラスチック株式会社
(11)特許番号	特許第6845966号(P6845966)		東京都千代田区大手町1丁目3番1号
(45)特許公報発行日	令和3年3月24日(2021.3.24)		J Aビル
		(74)代理人	100141139
			弁理士 及川 周
		(74)代理人	100152272
			弁理士 川越 雄一郎
		(74)代理人	100152146
			弁理士 伏見 俊介
		(74)代理人	100181722
			弁理士 春田 洋孝
		(72)発明者	竹田 信也
			東京都千代田区大手町一丁目3番1号
			J Aビル 三井物産プラスチック株式会
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂積層体

(57)【要約】

【課題】高い強度と高い難燃性を備え、しかも、塩素原子含有量が抑制されている樹脂積層体を提供する。

【解決手段】芳香環を有する樹脂と無機強化繊維を含む強化樹脂基材の表面に塗膜が形成された樹脂積層体であって、前記塗膜は、(A)樹脂成分と(B)芳香族イソシアネート化合物と(C)非ハロゲン系難燃剤を含み、前記(A)樹脂成分は、(A1)アクリル樹脂が(A2)塩素化ポリオレフィンにグラフト重合した樹脂、及び(A1)アクリル樹脂と(A2)塩素化ポリオレフィンとが混合された樹脂、の一方又は両方であり、前記(A2)塩素化ポリオレフィン、塩素原子含有率が0.5～5質量%であることを特徴とする、樹脂積層体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

芳香環を有する樹脂と無機強化繊維を含む強化樹脂基材の表面に塗膜が形成された樹脂積層体であって、

前記塗膜は、(A)樹脂成分と(B)芳香族イソシアネート化合物と(C)非ハロゲン系難燃剤を含み、

前記(A)樹脂成分は、(A1)アクリル樹脂が(A2)塩素化ポリオレフィンにグラフト重合した樹脂、及び(A1)アクリル樹脂と(A2)塩素化ポリオレフィンとが混合された樹脂、の一方又は両方であり、

前記(A2)塩素化ポリオレフィンは、塩素原子含有率が0.5～5質量%であることを特徴とする、樹脂積層体。 10

【請求項 2】

前記(B)芳香族イソシアネート化合物の前記(A)樹脂成分に対する質量比[(B)/(A)]が10/90～30/70である、請求項1に記載の樹脂積層体。

【請求項 3】

前記(C)非ハロゲン系難燃剤の前記(A)樹脂成分に対する質量比[(C)/(A)]が15/85～40/60である、請求項1又は2に記載の樹脂積層体。

【請求項 4】

前記(A1)アクリル樹脂の前記(A2)塩素化ポリオレフィンに対する質量比[(A1)/(A2)]が40/60～80/20である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂積層体。 20

【請求項 5】

前記(A)樹脂成分の重量平均分子量が30,000～90,000である、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

【請求項 6】

前記(A1)アクリル樹脂の酸価が3.0mg以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

【請求項 7】

前記(A2)塩素化ポリオレフィンが、塩素化ポリプロピレンである、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂積層体。 30

【請求項 8】

前記(B)芳香族イソシアネート化合物が、キシレンジイソシアネートである、請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

【請求項 9】

前記(C)非ハロゲン系難燃剤が、リン系難燃剤である、請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

【請求項 10】

前記強化樹脂基材がポリフェニレンスルフィド樹脂を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】 40**【技術分野】****【0001】**

本発明は、樹脂積層体に関する。更に詳しくは、樹脂製であるにもかかわらず、優れた難燃性を有する樹脂積層体に関する。

【背景技術】**【0002】**

電気自動車のリチウムバッテリーのケースには、高い強度と高い難燃性が求められる。そのため、バッテリーケースには金属製ケースが用いられてきた。

近年、さらなるエネルギー効率の改善を目的として、電気自動車の種々の部品についても軽量化の要請がある。バッテリーの軽量化については、ケースを金属製から樹脂製に変更 50

することが考えられる。

【 0 0 0 3 】

樹脂の中でも、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、「PPS樹脂」と称する場合がある。）等のエンジニアリングプラスチックは、優れた耐熱性、剛性、寸法安定性および難燃性を有していることから、射出成形用を中心として、各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などに広く用いられている。

特に、PPS樹脂等のエンジニアリングプラスチックを無機強化繊維で強化した強化樹脂基材は、バッテリーケースに求められる高い強度を有するものと期待される。

【 0 0 0 4 】

しかし、従来、バッテリーケースに求められる高い難燃性を有する樹脂素材は存在しなかった。 10

高い強度と高い難燃性を共に備える樹脂素材とするため、PPS樹脂等のエンジニアリングプラスチックを無機強化繊維で強化した強化樹脂基材に対して、難燃剤を含有する塗膜を形成することが考えられる。

【 0 0 0 5 】

ところが、一般にPPS樹脂等は他材料との密着性に劣り、塗膜の形成が困難である。難燃剤を含有する塗膜を形成しても、PPS樹脂等に対する密着性が不十分であれば難燃性を向上させることはできない。

PPS樹脂に対して、塗膜形成可能な塗料として、特許文献1では、塩素原子含有率が20～45質量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含有する塗料が提案されている。 20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献1 】再公表WO2007/001036号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかし、特許文献1の塗料のように、塩素原子含有量が高い樹脂を用いると、樹脂から脱離した塩素ガスが周囲雰囲気を変化させる場合がある。また、塩素原子等のハロゲン原子含有量の高い化合物は、環境に与える負荷が大きくなりがちである。 30

また、特許文献1の塗料に難燃剤を入れたとしても、どの程度の難燃性が達成できるか不明であった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、高い強度と高い難燃性を備え、しかも、塩素原子含有量が抑制されており、環境負荷の小さい樹脂積層体を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

上記の課題を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

[1] 芳香環を有する樹脂と無機強化繊維を含む強化樹脂基材の表面に塗膜が形成された樹脂積層体であって、 40

前記塗膜は、(A)樹脂成分と(B)芳香族イソシアネート化合物と(C)非ハロゲン系難燃剤を含み、

前記(A)樹脂成分は、(A1)アクリル樹脂が(A2)塩素化ポリオレフィンにグラフト重合した樹脂、及び(A1)アクリル樹脂と(A2)塩素化ポリオレフィンとが混合された樹脂、の一方又は両方であり、

前記(A2)塩素化ポリオレフィンには、塩素原子含有率が0.5～5質量%であることを特徴とする、樹脂積層体。

[2] 前記(B)芳香族イソシアネート化合物の前記(A)樹脂成分に対する質量比[(B)/(A)]が10/90～30/70である、[1]に記載の樹脂積層体。

[3] 前記(C)非ハロゲン系難燃剤の前記(A)樹脂成分に対する質量比[(C)/(50

A)] が 15 / 85 ~ 40 / 60 である、[1] 又は [2] に記載の樹脂積層体。

[4] 前記 (A 1) アクリル樹脂の前記 (A 2) 塩素化ポリオレフィンに対する質量比 [(A 1) / (A 2)] が 40 / 60 ~ 80 / 20 である、[1] ~ [3] のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

[5] 前記 (A) 樹脂成分の重量平均分子量が 30,000 ~ 90,000 である、[1] ~ [4] のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

[6] 前記 (A 1) アクリル樹脂の酸価が 3.0 mg 以下である、[1] ~ [5] のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

[7] 前記 (A 2) 塩素化ポリオレフィンが、塩素化ポリプロピレンである、[1] ~ [6] のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

[8] 前記 (B) 芳香族イソシアネート化合物が、キシレンジイソシアネートである、[1] ~ [7] のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

[9] 前記 (C) 非ハロゲン系難燃剤が、リン系難燃剤である、[1] ~ [8] のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

[10] 前記強化樹脂基材がポリフェニレンスルフィド樹脂を含む、[1] ~ [9] のいずれか一項に記載の樹脂積層体。

【発明の効果】

【0009】

本発明の樹脂積層体は、高い強度と高い難燃性を備える。しかも、塩素原子含有量が抑制されており、環境負荷が小さい。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書及び特許請求の範囲における以下の用語の定義は以下のとおりである。

重合体を構成する「単位」とは単量体の重合により形成された原子団を意味する。

塩素含有量とは、塩素化ポリオレフィン全体に占める塩素原子の質量割合であり、試料を燃焼させて生成した燃焼生成ガスを電解液に捕集し、塩素ガスと反応して消費された電解液中のイオン量を電量滴定により求めることによって算出することができる。例えば、三菱化学アナリティック社製 TOX-100 を使用することができる。

重量平均分子量（以下、「Mw」と記す。）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を使用し、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて検量線を作成して測定したポリスチレン換算分子量である。

酸価は、試料 1 g 中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数である。

「（メタ）アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

本発明の樹脂積層体は、強化樹脂基材の表面に塗膜が形成された樹脂積層体である。

【0011】

<強化樹脂基材>

強化樹脂基材は、芳香環を有する樹脂と無機強化繊維を含む。

芳香環を有する樹脂としては、PPS樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。中でも、耐薬品性の観点から、PPS樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂が好ましく、耐熱性と機械的物性値が高いことから、PPS樹脂が特に好ましい。

PPS樹脂は、芳香族環と硫黄原子とが結合した構造を繰り返し単位とする樹脂構造を有するものであり、具体的には、下記構造式（1）で表される構造部位を繰り返し単位とする樹脂である。

【0012】

10

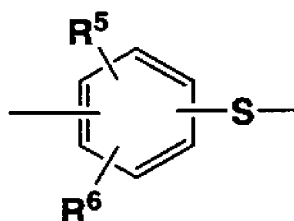
20

30

40

50

【化 1】



構造式(1)

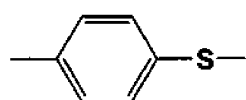
【0013】

構造式(1)において、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立的に水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、ニトロ基、アミノ基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基を表す。 R^5 及び R^6 は、強化樹脂基材の強度を得やすい点から、水素原子であることが好ましい。 R^5 及び R^6 が水素原子である場合、構造式(1)は、硫黄原子がパラ位で結合する下記構造式(2)で表されるもの、及び硫黄原子がメタ位で結合する下記構造式(3)で表されるものが挙げられる。PPS樹脂の耐熱性や結晶性の面で下記構造式(2)で表されるものが好ましい。

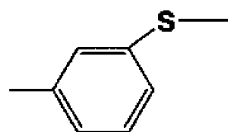
10

【0014】

【化 2】



構造式(2)



構造式(3)

20

【0015】

PPS樹脂は、構造式(1)で表される構造部位に加えて、下記の構造式(4)~(7)で表される構造部位から選択される少なくとも一つを、前記構造式(1)で表される構造部位との合計モル数の30モル%以下、好ましくは10モル%以下の範囲で含んでもよい。

下記の構造式(4)~(7)で表される構造部位から選択される少なくとも一つを含む場合、それらの結合様式としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体の何れであってもよい。

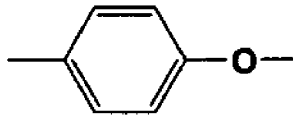
30

【0016】

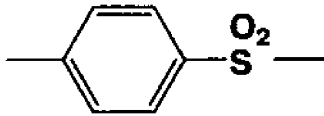
40

50

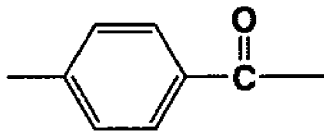
【化 3】



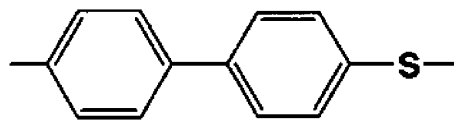
構造式(4)



構造式(5)



構造式(6)



構造式(7)

10

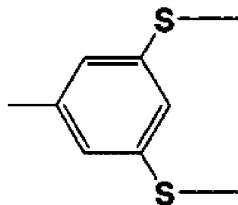
20

【0017】

P P S 樹脂は、また、下記の構造式(8)で表される構造部位を、全構造部位の合計モル数に対して、3モル%以下、好ましくは1モル%以下の範囲で含んでいてもよい。

【0018】

【化 4】



構造式(8)

30

【0019】

無機強化繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、酸化亜鉛ウイスカ、アスベスト繊維、シリカ繊維、ほう酸アルミウイスカ、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化珪素繊維、チタン酸カリウム繊維および加工無機繊維、またはステンレス、アルミニウム、チタン、銅および真ちゅう等の金属繊維が挙げられる。これらの中でも、混練した際に樹脂成型性への影響が少なく、材料調達が容易であることから、ガラス繊維及び炭素繊維が特に好ましい。

これらの無機強化繊維は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0020】

芳香環を有する樹脂100質量部に対する無機強化繊維の含有量は、10～50質量部であることが好ましく、20～40質量部であることがより好ましい。無機強化繊維の含有量が上記好ましい範囲の下限値以上であることにより、強化樹脂基材の機械的物性値を上昇させやすい。無機強化繊維の含有量が上記好ましい範囲の上限値以下であることにより、樹脂としての成型性が損なわれず生産性に優れる。

【0021】

強化樹脂基材には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の成分を含有させてもよい。他の成分としては、エチレン、ブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレ

50

ン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル等の単量体の単独重合体または共重合体、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、シリコン樹脂、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリアリールエーテル等の単独重合体、ランダム高重合体またはブロック共重合体、グラフト共重合体等の樹脂、着色顔料、着色染料、紫外線吸収剤等が挙げられる。

強化樹脂基材に占める他の成分の割合は、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

【0022】

強化樹脂基材の形状・大きさに特に限定はなく、用途に応じて、種々の形状・大きさに成形したものを使用できる。例えば、リチウムバッテリーのケースとする場合は、厚さ0.8～3.0mmのケース状の成型品とすることができる。

【0023】

<塗膜>

塗膜は、(A)樹脂成分と(B)芳香族イソシアネート化合物と(C)非ハロゲン系難燃剤を含む。塗膜は、強化樹脂基材の表面の一部又は全部に形成される。

【0024】

[(A)樹脂成分]

(A)樹脂成分は、(A1)アクリル樹脂が(A2)塩素化ポリオレフィンにグラフト重合した樹脂、及び(A1)アクリル樹脂と(A2)塩素化ポリオレフィンとが混合された樹脂、の一方又は両方である。

【0025】

(A1)アクリル樹脂は、アクリル酸又はメタクリル酸若しくはそのエステルに由来する単位を含有する。

アクリル酸又はメタクリル酸若しくはそのエステルの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸や、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルコール残基の炭素数が1～18個の(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラシクロドデシル(メタ)アクリレートなどの環状(メタ)アクリレート等が挙げられる。

この内、シクロヘキシル(メタ)アクリレートや、イソボルニル(メタ)アクリレート等の環状(メタ)アクリレートが強化樹脂基材との密着性の観点から好ましい。

【0026】

(A1)アクリル樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル酸又はメタクリル酸若しくはそのエステルと共重合可能な他の単量体に由来する単位を含有していてもよい。

(A1)アクリル樹脂に占める他の単量体に由来する単位の割合は、25%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましい。

【0027】

(A1)アクリル樹脂は、水酸基を実質的に含まないことが好ましい。具体的には、酸価が3.0mg以下であることが好ましく、2.5mg以下であることが好ましく、0mgであることが特に好ましい。

(A1)アクリル樹脂の重量平均分子量は、30,000～90,000であることが好ましく、40,000～70,000であることがより好ましい。

【0028】

(A2)塩素化ポリオレフィンは、オレフィン及びオレフィンの水素原子の一部又は全部が塩素に置換された塩素化オレフィンに由来する単位を含有する。

オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン等から選択される1以

上が挙げられる。

(A2) 塩素化ポリオレフィンとしては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化ポリブタジエン等が挙げられる。中でも強化樹脂基材との良好な密着性、コストの観点、汎用性の点から、塩素化ポリプロピレンが好ましい。

【0029】

(A2) 塩素化ポリオレフィンの塩素含有量は、0.5～5質量%であり1～4質量%であることがより好ましい。

塩素含有量が0.5質量%以上であることにより、(A1) アクリル樹脂との親和性を得やすい。塩素含有量が5質量%以下であることにより、環境負荷が小さい。

10

【0030】

(A2) 塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量は、40,000～120,000であることが好ましく、60,000～100,000であることがより好ましい。

(A2) 塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量が好ましい範囲であれば、強化樹脂基材との高い密着性を得やすい。

【0031】

((A) 樹脂成分全体の重量平均分子量は、30,000～90,000であることが好ましく、40,000～70,000であることがより好ましい。

【0032】

(A1) アクリル樹脂の前記(A2) 塩素化ポリオレフィンに対する質量比[(A1)/(A2)]は40/60～80/20であることが好ましく、50/50～60/40であることがより好ましい。

20

【0033】

(A) 樹脂成分は、樹脂の均一性を保ちやすいことから、一部又は全部が(A1) アクリル樹脂が(A2) 塩素化ポリオレフィンにグラフト重合した樹脂であることが好ましく、全部が(A1) アクリル樹脂が(A2) 塩素化ポリオレフィンにグラフト重合した樹脂であることがより好ましい。

【0034】

(A1) アクリル樹脂が(A2) 塩素化ポリオレフィンにグラフト重合した樹脂は、(A2) 塩素化ポリオレフィンに、(A1) アクリル樹脂を構成する単体をラジカル重合させることにより得られる。

30

ラジカル重合は、溶液で行うことが望ましい。そのようなラジカル溶液重合に使用される溶剤としては、アクリルモノマー等のビニル重合性のモノマーの重合に使用される公知の溶剤を制限なく使用することができるが、塩素化ポリオレフィンの溶解性の観点からは、芳香族系の溶剤が好ましい。このような溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ソルベッソ100(エクソン社製)、ソルベッソ150(エクソン社製)、アノン、メチルシクロヘキサン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0035】

ラジカル溶液重合に使用されるラジカル反応開始剤としては、ラジカル重合において使用される公知の反応開始剤を制限なく使用することができる。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物や、アゾビスバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)等のアゾ化合物を挙げることができる。

40

【0036】

[(B) 芳香族イソシアネート化合物]

(B) 芳香族イソシアネート化合物としては、有毒性、揮発性の化合物の使用を避ける観点から、芳香族ポリイソシアネート化合物が好ましく、人体、環境への影響が少ないことから、芳香族ジイソシアネート化合物がより好ましい。

【0037】

50

芳香族ジイソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、及びこれらのアダクト体やイソシアヌレート体が挙げられる。これらは、２種以上を併用してもよい。

中でも、強化樹脂基材との良好な密着性を得やすいことから、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、から選択される１種以上が好ましく、密着性が高いことから、トルエンジイソシアネートが特に好ましい。

【００３８】

(Ｂ)芳香族イソシアネート化合物の(Ａ)樹脂成分に対する質量比[(Ｂ)/(Ａ)]は、１０／９０～３０／７０であることが好ましく、１５／８５～２５／７５であることが好ましい。

10

質量比[(Ｂ)/(Ａ)]が好ましい範囲であれば強化樹脂基材に対する塗膜の密着性を確保しやすい。

【００３９】

なお、一般にイソシアネート化合物は樹脂の硬化剤として使用される場合が多いが、(Ａ)樹脂成分の(Ａ１)アクリル樹脂は実質的に水酸基を含まないことを好ましい態様としている。すなわち、(Ｂ)芳香族イソシアネート化合物は、(Ａ)樹脂成分の硬化剤として配合される訳ではない。

(Ｂ)芳香族イソシアネート化合物は、強化樹脂基材との密着性を高めるための成分として配合される。

20

【００４０】

なお、(Ａ)樹脂成分の(Ａ１)アクリル樹脂等が若干の水酸基を有する場合、(Ｂ)芳香族イソシアネート化合物は、その若干の水酸基と反応する限りにおいて、硬化剤としても機能する。

また、若干の水酸基と反応することにより、塗膜中の(Ｂ)芳香族イソシアネート化合物の均一性を保ちやすくなる。

【００４１】

[(Ｃ)非ハロゲン系難燃剤]

(Ｃ)非ハロゲン系難燃剤としては、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤等が挙げられる。中でも多樹脂への適応性が高いことから、リン系難燃剤が好ましい。

30

リン系難燃剤としては、無機リン系難燃剤、有機リン系難燃剤が挙げられる。中でも粉体でも取り扱いでき、リン含有量が多く樹脂分に対し低添加量で済み、高い難燃性を発揮できることから、有機リン系難燃剤が好ましい。

【００４２】

(Ｃ)非ハロゲン系難燃剤の(Ａ)樹脂成分に対する質量比[(Ｃ)/(Ａ)]は、１５／８５～４０／６０であることが好ましく、２０／８０～３５／６５であることが好ましい。

質量比[(Ｃ)/(Ａ)]が好ましい下限値以上であれば十分な難燃性を得やすい。質量比[(Ｃ)/(Ａ)]が好ましい上限値以下であれば成型性や物性面での樹脂成分への影響が少なく、より高い難燃性を得られる。

40

【００４３】

塗膜には、本発明の効果を損なわない範囲で、(Ａ)樹脂成分、(Ｂ)芳香族イソシアネート化合物、及び(Ｃ)非ハロゲン系難燃剤以外の他の成分を含有させてもよい。他の成分としては、顔料、染料、紫外線吸収剤、レベリング剤、消泡剤、分散剤、沈降防止剤、タルク、シリカ、ワックスが挙げられる。

塗膜(乾燥固形分)に占める他の成分の割合は、４質量％以下が好ましく、２質量％以下がより好ましい。

塗膜の厚さは、５～３０μmであることが好ましく、１５～２０μmであることがより好ましい。

塗膜の厚さが好ましい下限値以上であれば、十分な難燃性を得やすい。塗膜の厚さが好ま

50

しい上限値以下であることにより、製品コストを抑えつつ、十分な難燃性を得ることができる。

【0044】

塗膜を形成するための塗液は、(A)樹脂成分、(B)芳香族イソシアネート化合物、(C)非ハロゲン系難燃剤、及び必要に応じて他の成分を溶剤に溶解又は分散させることにより得られる。

溶剤としては、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルシクロヘキサノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

塗液は、予め溶剤に溶解又は分散させた(A)樹脂成分と、予め溶剤に溶解又は分散させた(B)芳香族イソシアネート化合物と、(C)非ハロゲン系難燃剤と追加の溶剤とを混合することによって得ることが好ましい。

10

【0045】

塗液を強化樹脂基材に塗布する方法に特に限定はなく、例えばスプレー塗装、フローコート、ディップ塗装を利用できる。

塗液の塗布量は、固形分換算で20～80g/m²であることが好ましく、40～60g/m²であることがより好ましい。

塗液の塗布量が好ましい下限値以上であることにより、十分な難燃性を得やすい。塗液の塗布量が好ましい上限値以下であることにより、塗装後の液タレ、縁だまり等を抑制でき、良好な外観が得られる。

20

塗液を塗布した後の乾燥方法に特に限定はないが、例えば、60～100℃で10～50分間乾燥することにより、塗膜とすることができる。

【0046】

<作用>

本発明の樹脂積層体は、強化樹脂基材が、強度に優れる芳香環を有する樹脂を、さらに無機強化繊維で強化したものであるため、高い強度を得やすい。

また、本発明の樹脂積層体は、難燃性に優れる芳香環を有する樹脂を含む強化樹脂基材の表面に、さらに難燃剤を含む塗膜が形成されているため、高い難燃性を発揮する。

難燃剤を含む塗膜を形成しても基材に対する密着性が低ければ、難燃性を向上させることはできないが、本発明の樹脂積層体は、強化樹脂基材に対して、塗膜が十分に密着している。

30

本発明の樹脂積層体は、塗膜中の塩素原子含有量が低いため、環境に与える負荷も小さい。

【0047】

塗膜の密着性は、塗膜中の(B)芳香族イソシアネート化合物の芳香環が、基材を構成する樹脂の芳香環と相互作用することによって向上しているものと考えられる。

また、特許文献1と同様に、塗膜中の(A2)塩素化ポリオレフィンの塩素原子が基材を構成する樹脂の芳香環と相互作用することによっても向上しているものと考えられる。

ただし、本発明における(A2)塩素化ポリオレフィンは(A)樹脂成分一部であり、しかもその塩素原子含有率は、0.5～5質量%と低い。従って、密着性には、(B)芳香族イソシアネート化合物による寄与が大きいものと考えられる。

40

【実施例】

【0048】

<強化樹脂基材>

以下の三種の強化樹脂基材を用意した。

[基材X1]

ポリフェニレンスルフィド樹脂をガラス繊維で強化した厚さ約1.6mmの強化樹脂基材。ポリフェニレンスルフィド樹脂に対するガラス繊維の割合は30質量%。UL94規格に基づく燃焼性グレードはV0。

【0049】

50

〔基材 X 2〕

ポリフェニレンスルフィド樹脂をガラス繊維で強化した厚さ約 1 . 6 m m の強化樹脂基材。ポリフェニレンスルフィド樹脂に対するガラス繊維の割合は 5 0 質量 %。U L 9 4 規格に基づく燃焼性グレードは V 0。

【 0 0 5 0 〕

〔基材 X 3〕

ポリフェニレンスルフィド樹脂を炭素繊維で強化した厚さ約 1 . 6 m m の強化樹脂基材。ポリフェニレンスルフィド樹脂に対する炭素繊維の割合は 1 5 質量 %。U L 9 4 規格に基づく燃焼性グレードは V 0。

【 0 0 5 1 〕

〔基材 X 4〕

ポリブチレンテレフタレート樹脂を炭素繊維で強化した厚さ約 1 . 6 m m の強化樹脂基材。ポリフェニレンスルフィド樹脂に対する炭素繊維の割合は 3 0 質量 %。U L 9 4 規格に基づく燃焼性グレードは V 0。

【 0 0 5 2 〕

< 塗液 >

以下の塗液を用意した。

〔塗液 Y 1〕

下記 (A - 1) の 9 0 質量部、(B - 1) の 1 0 質量部、(C - 1) の 1 0 質量部、(D - 1) の 8 0 質量部を配合した塗液。

(B) 芳香族イソシアネート化合物の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(B) / (A)] は 2 0 / 8 0。(C) 非ハロゲン系難燃剤の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(C) / (A)] は 3 0 / 7 0。

【 0 0 5 3 〕

(A - 1)

以下を含む樹脂溶液。

・アクリル樹脂 (M M A (メタクリル酸メチル)、E M A (エチレンーアクリル酸メチル)、t - B M A (ターシャリーブチルーアクリル酸メチル)、M A A (メタクリル酸)、2 - H E M A (メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルの共重合体、M M A / その他 (質量比) = 8 8 . 3 / 1 1 . 7、酸価 2 . 1 m g) が塩素化ポリオレフィン (塩素原子含有率 2 質量 %) にグラフト重合した樹脂 (アクリル樹脂の塩素化ポリオレフィンに対する質量比 [(A 1) / (A 2)] は 5 6 / 4 4、M w = 6 5 , 0 0 0) : 2 6 . 2 7 質量 %

・カーボンブラック : 2 . 9 7 質量 %

・酸化チタン : 0 . 1 8 質量 %

・含水硅酸アルミニウム : 9 . 1 6 質量 %

・酢酸ブチル : 3 0 . 5 0 質量 %

・メチルイソブチルケトン : 7 . 4 1 質量 %

・酢酸イソブチル : 7 . 2 3 質量 %

・メチルシクロヘキサン : 5 . 7 8 質量 %

・シクロヘキサノン : 5 . 5 2 質量 %

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 0 . 5 9 質量 %

・添加剤 (紫外線吸収剤、レベリング剤等) : 4 . 3 9 質量 %

【 0 0 5 4 〕

(B - 1)

以下を含むイソシアネート化合物溶液。

・1, 3 キシレンジイソシアネート : 5 9 . 7 6 質量 %

・2, 6 - ジ - ターシャリーブチル - 4 - クレゾール : 0 . 2 4 質量 %

・酢酸エチル : 4 0 . 0 0 質量 %

【 0 0 5 5 〕

(C - 1)

10

20

30

40

50

有機リン化合物。

【 0 0 5 6 】

(D - 1)

以下を含む溶剤。

- ・シクロヘキサノン： 4 0 . 0 0 質量 %
- ・メチルイソブチルケトン： 2 5 . 0 0 質量 %
- ・酢酸イソブチル： 2 5 . 0 0 質量 %
- ・メチルシクロヘキサン： 1 0 . 0 0 質量 %

【 0 0 5 7 】

[塗液 Y 2]

上記 (A - 1) の 9 0 質量部、下記 (B - 2) の 1 0 質量部、上記 (C - 1) の 1 0 質量部、上記 (D - 1) の 8 0 質量部を配合した塗液。

(B) 芳香族イソシアネート化合物の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(B) / (A)] は 2 0 / 8 0 。 (C) 非ハロゲン系難燃剤の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(C) / (A)] は 3 0 / 7 0 。

【 0 0 5 8 】

(B - 2)

以下を含むイソシアネート化合物溶液。

- ・トルエンジイソシアネート： 5 8 . 2 9 質量 %
- ・酢酸エチル： 2 1 . 7 1 質量 %
- ・酢酸ブチル： 2 0 . 0 0 質量 %

【 0 0 5 9 】

[塗液 Y 3]

上記 (A - 1) の 9 0 質量部、上記 (C - 1) の 1 0 質量部、上記 (D - 1) の 8 0 質量部を配合した塗液。

(B) 芳香族イソシアネート化合物の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(B) / (A)] は 0 / 1 0 0 。 (C) 非ハロゲン系難燃剤の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(C) / (A)] は 3 0 / 7 0 。

【 0 0 6 0 】

[塗液 Y 4]

下記 (A - 2) の 9 0 質量部、上記 (B - 1) の 1 0 質量部、上記 (C - 1) の 1 0 質量部、下記 (D - 2) の 8 0 質量部を配合した塗液。

(B) 芳香族イソシアネート化合物の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(B) / (A)] は 2 5 / 7 5 。 (C) 非ハロゲン系難燃剤の (A) 樹脂成分に対する質量比 [(C) / (A)] は 3 5 / 6 5 。

【 0 0 6 1 】

(A - 2)

以下を含む樹脂溶液。

・アクリル樹脂 (M M A (メタクリル酸メチル)、 E M A (エチレンーアクリル酸メチル)、 n - B M A (ノルマルーアクリル酸ブチル)、スチレン、シクロヘキシルメタクリレート) の共重合体、 M M A / その他 (質量比) = 8 0 / 2 0 、 M w = 5 0 , 0 0 0) : 2 1 . 9 9 質量 %

- ・硝化綿： 1 . 6 2 質量 %
- ・カーボンブラック： 2 . 4 2 質量 %
- ・硫酸バリウム： 1 3 . 2 5 質量 %
- ・酢酸イソブチル： 2 0 . 0 8 質量 %
- ・酢酸エチル： 1 5 . 1 5 質量 %
- ・N - ブタノール： 6 . 2 6 質量 %
- ・イソプロピルアルコール： 5 . 8 7 質量 %
- ・イソブタノール： 3 . 1 0 質量 %

10

20

30

40

50

- ・酢酸ブチル：４．２３質量％
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル：１．８１質量％
- ・ジアセトアルコール：３．４３質量％
- ・アセトン０．０３質量％
- ・添加剤（紫外線吸収剤、レベリング剤等）：０．７５質量％

【００６２】

（Ｄ－２）

以下を含む溶剤。

- ・アセトン：４０．００質量％
- ・メチルイソブチルケトン：２０．００質量％
- ・ジイソブチルケトン：４０．００質量％

【００６３】

[塗液Ｙ５]

上記（Ａ－２）の９０質量部、上記（Ｂ－２）の１０質量部、上記（Ｃ－１）の１０質量部、上記（Ｄ－２）の８０質量部を配合した塗液。

（Ｂ）芳香族イソシアネート化合物の（Ａ）樹脂成分に対する質量比〔（Ｂ）／（Ａ）〕は２５／７５。（Ｃ）非ハロゲン系難燃剤の（Ａ）樹脂成分に対する質量比〔（Ｃ）／（Ａ）〕は３５／６５。

【００６４】

[塗液Ｙ６]

上記（Ａ－２）の９０質量部、上記（Ｃ－１）の１０質量部、下記（Ｄ－３）の８０質量部を配合した塗液。

（Ｂ）芳香族イソシアネート化合物の（Ａ）樹脂成分に対する質量比〔（Ｂ）／（Ａ）〕は０／１００。（Ｃ）非ハロゲン系難燃剤の（Ａ）樹脂成分に対する質量比〔（Ｃ）／（Ａ）〕は３５／６５。

【００６５】

（Ｄ－３）

以下を含む溶剤。

- ・Ｎ－ブタノール：１５．００質量％
- ・イソプロピルアルコール：２０．００質量％
- ・ダイアセトンアルコール：５．００質量％
- ・ブチルセロソルブ：１５．００質量％
- ・酢酸エチル：３５．００質量％
- ・酢酸ブチル１０．００質量％

【００６６】

<難燃性の評価>

以下の樹脂積層体を作成した。

[積層体Ｚ１]

基材Ｘ１に対して、塗液Ｙ１を膜厚が１５～２０μｍとなるように手塗りにより塗布し、８０℃で３０分乾燥することにより塗膜を形成した樹脂積層体。

[積層体Ｚ２]

基材Ｘ２に対して、塗液Ｙ１を膜厚が１５～２０μｍとなるように手塗りにより塗布し、８０℃で３０分乾燥することにより塗膜を形成した樹脂積層体。

[積層体Ｚ３]

基材Ｘ３に対して、塗液Ｙ１を膜厚が１５～２０μｍとなるように手塗りにより塗布し、８０℃で３０分乾燥することにより塗膜を形成した樹脂積層体。

【００６７】

[試料の作成]

各積層体から、以下の大きさに試料を切り出し、短冊試料（各積層体について５枚）と平板試料（各積層体について３枚）を得た。

- ・短冊試料：125 mm × 13 mm
- ・平板試料：150 mm × 150 mm

【0068】

[試験方法]

(厚さの確認)

各試料の厚さを確認するため、マイクロメーターを用いて厚さを測定した。結果を表1、2に示す。

【0069】

(短冊試験)

垂直に保持した短冊試料の下端に5秒間ガスバーナーの炎を接炎させた後に5秒間離す操作を5回繰り返す。5回目の接炎後の有炎燃焼時間と無炎燃焼時間の合計を求めた。また、試料の下方においた脱脂綿に対する落下物の有無及び落下物による脱脂綿の着火の有無を確認した。結果を表1に示す。

【0070】

(平板試験)

塗膜側を下側の面とし水平に保持した平板試料の下面中央端に5秒間ガスバーナーの炎を接炎させた後に5秒間離す操作を5回繰り返す。5回目の接炎後に穴の有無を確認した。結果を表2に示す。

【0071】

[判定]

以下の条件を総て満たす積層体を、UL94規格のランク5VAと判断した。

・短冊試験の総ての試料において、5回目の接炎後の有炎燃焼時間と無炎燃焼時間の合計が60秒以上とならない。

・短冊試験の総ての試料において、脱脂綿に対する落下物が生じない、又は落下物が生じても脱脂綿を着火させない。

・平板試験の総ての試料において、穴が開かない。

【0072】

【表1】

積層体	No.	厚さ (mm)	燃焼時間			滴下物の 有無
			有炎(s)	無炎(s)	合計(s)	
Z1	1-1	1.58	1	0	1	無
	1-2	1.58	0	0	0	無
	1-3	1.58	3	0	3	無
	1-4	1.62	1	0	1	無
	1-5	1.63	2	0	2	無
Z2	2-1	1.58	12	0	12	無
	2-2	1.57	9	0	9	無
	2-3	1.63	13	0	13	無
	2-4	1.58	9	0	9	無
	2-5	1.55	8	0	8	無
Z3	3-1	1.55	0	0	0	無
	3-2	1.56	5	0	5	無
	3-3	1.57	2	0	2	無
	3-4	1.55	4	0	4	無
	3-5	1.56	3	0	3	無

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

積層体	No.	厚さ (mm)	穴の 有無
Z1	1-6	1.61	無
	1-7	1.60	無
	1-8	1.61	無
Z2	2-6	1.58	無
	2-7	1.57	無
	2-8	1.59	無
Z3	3-6	1.59	無
	3-7	1.60	無
	3-8	1.58	無

10

【 0 0 7 4 】

表 1 に示すように、総ての積層体が、短冊試験の総ての試料において、5 回目の接炎後の有炎燃焼時間と無炎燃焼時間の合計が 6 0 秒に満たなかった。また、短冊試験の総ての試料において、脱脂綿に対する落下物が生じなかった。

20

また、表 2 に示すように、総ての積層体が、平板試験の総ての試料において、穴が開かなかった。

したがって、総ての積層体が、UL 9 4 規格のランク 5 V A を満たしていることが確認できた。

【 0 0 7 5 】

< 密着性の評価 >

表 3 に示す基材に、表 3 に示す塗料を膜厚が 1 5 ~ 2 0 μ m となるように手塗りにより塗布し、8 0 で 3 0 分乾燥することにより塗膜を形成して、各例の樹脂積層体を得た。

各例の樹脂積層体の塗膜に対して、J I S K 5 4 0 0 - 8 . 5 に準拠して碁盤目試験を行った。

30

すなわち、1 m m 幅に縦 1 1 本、横 1 1 本、カッターで切れ目を入れ、1 0 0 マスの碁盤目を作り、碁盤目を作成した塗膜上に、セロテープ（登録商標）を貼り付け、斜め 4 5 度の方向に引くようにして当該セロテープを引き剥がした。評価基準は以下に従った。結果を表 3 に示す。

： 1 0 0 マス総てにおいて、塗膜の乖離が見られなかった。

： 1 マスの面積の 5 0 % 未満の範囲で塗膜が乖離したマスが、1 0 0 マスのうち 1 マス以上見られた。

×： 1 マスの面積の 5 0 % 以上の範囲で塗膜が乖離したマスが、1 0 0 マスのうち、1 マス以上見られた。

40

【 0 0 7 6 】

50

【表 3】

NO.	塗液	樹脂溶液	イソシアネート 化合物溶液	基材	密着性
1	Y1	A-1	B-1	X1	△
2				X2	○
3				X3	○
4	Y2	A-1	B-2	X1	○
5				X2	○
6				X3	○
7	Y3	A-1	無し	X1	×
8				X2	△
9				X3	△
10	Y4	A-2	B-1	X1	×
11				X2	×
12				X3	△
13	Y5	A-2	B-2	X1	△
14				X2	△
15				X3	○
16	Y6	A-2	無し	X1	△
17				X2	×
18				X3	△
19	Y1	A-1	B-1	X4	○
20					○
21	Y2	A-1	B-2	X4	○
22					○
23	Y3	A-1	無し	X4	△
24					○
25	Y4	A-2	B-1	X4	○
26					○
27	Y5	A-2	B-2	X4	○
28					○
29	Y6	A-2	無し	X4	○
30					×

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

表 3 に示すように、塗液 Y 1、Y 2 を用い場合、良好な密着性が得られた。特に、イソシアネート化合物溶液として、トルエンジイソシアネートを含む (B - 2) を用いた場合の密着性が高かった。

これに対して、イソシアネート化合物溶液を用いない塗液 Y 3、Y 6 では密着性が低かった。

また、塗液 Y 4、Y 5 のようにイソシアネート化合物溶液を用いた塗液であっても、樹脂溶液に含まれる樹脂が塩素化ポリオレフィン樹脂成分として含まないアクリル樹脂である (A - 2) を用いた場合には、密着性が低かった。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 7 8 】

本発明の樹脂積層体の用途としては、電気自動車のリチウムバッテリーのバッテリーケース、サイドマッドガード、バンパー、ホイールキャップ、モール、各種センサーなどの自動車外装部品、携帯電話機やノートパソコン等の携帯電気電子機器の筐体等を含む構造部品、その他コネクタ、スイッチ、センサー、抵抗器、リレー、コンデンサー、ソケット、ジャック、ヒューズホルダー、コイルボビン、ＩＣやＬＥＤのハウジング等の電子部品が挙げられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 K	5/49 (2006.01)	C 0 8 K	5/49	
C 0 8 K	5/29 (2006.01)	C 0 8 K	5/29	

社内

F ターム (参考)	4F100	AA01A AD11A AG00A AH03B AK01A AK10B AK25B AK57A AL04B AL05B
		BA02 CA08B DG01A DH02A EH46 EJ86 GB41 JA07B JJ07 JK06 YY00B
	4J002	BB24W BG00X BN10W ER007 EW006 FD136 FD207 GF00 GQ00