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

特許第5220250号
(P5220250)

(45)発行日　平成25年6月26日(2013.6.26)　(24)登録日　平成25年3月15日(2013.3.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 77/00	(2006.01)	C08L	77/00	
C08L 25/04	(2006.01)	C08L	25/04	
C08J 5/00	(2006.01)	C08J	5/00	CFG
		C08J	5/00	CET

請求項の数 7　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2001-276409 (P2001-276409)
(22)出願日　平成13年9月12日 (2001.9.12)
(65)公開番号　特開2002-302603 (P2002-302603A)
(43)公開日　平成14年10月18日 (2002.10.18)
審査請求日　平成20年4月1日 (2008.4.1)
(31)優先権主張番号　特願2001-21201 (P2001-21201)
(32)優先日　平成13年1月30日 (2001.1.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　501041528
ダイセルポリマー株式会社
東京都港区港南２丁目１８番１号
(74)代理人　100087642
弁理士　古谷　聡
(74)代理人　100063897
弁理士　古谷　馨
(74)代理人　100076680
弁理士　溝部　孝彦
(74)代理人　100091845
弁理士　持田　信二
(74)代理人　100098408
弁理士　義経　和昌

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】
（Ａ）ポリアミド系樹脂６０～８０重量％と（Ｂ）スチレン系樹脂４０～２０重量％を含有しており、
（Ｂ）スチレン系樹脂が、（Ｂ－１）ＪＩＳ　Ｋ６７６０に準じて測定される２５０℃、１０ｋｇ荷重でのメルトインデックス（ＭＩ）が１０ｇ／１０ｍｉｎ以下のスチレン系樹脂と、（Ｂ－２）前記ＭＩが１００ｇ／１０ｍｉｎ以上のスチレン系樹脂とを含むものである熱可塑性樹脂組成物。
【請求項２】
（Ｂ－１）のスチレン系樹脂が、ＭＩが５ｇ／１０ｍｉｎ以下のものである請求項１記載の熱可塑性樹脂組成物。
【請求項３】
（Ｂ－２）のスチレン系樹脂が、ＭＩが４００ｇ／１０ｍｉｎ以上のものである請求項１又は２記載の熱可塑性樹脂組成物。
【請求項４】
（Ａ）ポリアミド系樹脂の数平均分子量が１０，０００以上である請求項１～３のいずれか１記載の熱可塑性樹脂組成物。
【請求項５】
（Ｂ－１）成分と（Ｂ－２）成分の配合重量比〔（Ｂ－１）／（Ｂ－２）〕が１／１～６／１である請求項１～４のいずれか１記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項６】
請求項１～５のいずれか１記載の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品。
【請求項７】
請求項１～５のいずれか１記載の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品を塗装した塗装成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、塗装性の良い成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物、前記組成物から得られる成形品、前記組成物から得られる成形品を塗装した塗装成形品に関する。
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
【０００２】
ポリアミド樹脂から得られる成形品は、機械的強度、電気的特性、耐薬品性等が優れているため、ＯＡ機器、電気・電子機器、自動車、建築等における材料として汎用されている。
【０００３】
しかし、ポリアミド樹脂から得られる成形品は、塗装性が悪く、ウレタン系塗料等の限られた塗料でしか塗装が困難であり、他の汎用塗料であると、塗膜の密着性が劣るという問題がある。よって従来では、塗料によっては、成形品表面に下塗り層を設けたり、成形品に対して表面粗し処理をしたりする必要があった。
【０００４】
特開平３－２０３９５９号公報には、塗装性を改善したものとして、ポリアミド樹脂、無機強化材及びＡＢＳ樹脂を含む組成物が提案されており、これはＡＢＳ樹脂が塗料との密着性が良いことを利用したものである。
【０００５】
本発明は、各種塗料による塗装性の良い成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物、それから得られた成形品及び塗装成形品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】
【０００６】
本発明は、上記課題の解決手段として、（Ａ）ポリアミド系樹脂と（Ｂ）スチレン系樹脂を含有しており、（Ｂ）スチレン系樹脂が、（Ｂ－１）ＪＩＳ　Ｋ６７６０に準じて測定される２５０℃、１０ｋｇ荷重でのメルトインデックス（ＭＩ）が１０ｇ／１０ｍｉｎ以下のスチレン系樹脂と、（Ｂ－２）前記ＭＩが１０ｇ／１０ｍｉｎを超えるスチレン系樹脂とを含むものである熱可塑性樹脂組成物を提供する。
【０００７】
また、本発明は、他の解決手段として、上記熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品及び塗装成形品を提供する。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
本発明で用いる（Ａ）のポリアミド系樹脂としては、ジアミンとジカルボン酸とから形成されるポリアミド樹脂及びそれらの共重合体、具体的にはナイロン６６、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン６・１０）、ポリヘキサメチレンドデカナミド（ナイロン６・１２）、ポリドデカメチレンドデカナミド（ナイロン１２１２）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンＭＸＤ６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン４６）及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン６／６６、６Ｔ成分が５０モル％以下であるナイロン６６／６Ｔ（６Ｔ：ポリヘキサメチレンテレフタラミド）、６Ｉ成分が５０モル％以下であるナイロン６６／６Ｉ（６Ｉ：ポリヘキサメチレンイソフタラミド）、ナイロン６Ｔ／６Ｉ／６６、ナイロン６Ｔ／６Ｉ／６１０等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン６Ｔ）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン６Ｉ）、ポリ（２－メチルペンタメチレン）テレフタルアミド（ナイロンＭ５Ｔ）、ポリ（２－メチ

ルペンタメチレン）イソフタルアミド（ナイロンＭ５Ｉ）、ナイロン６Ｔ／６Ｉ、ナイロン６Ｔ／Ｍ５Ｔ等の共重合体が挙げられ、そのほかアモルファスナイロンのような共重合ナイロンでもよく、アモルファスナイロンとしてはテレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンの重縮合物等を挙げることができる。

【０００９】

更に、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、具体的には、ナイロン６、ポリ－ω－ウンデカナミド（ナイロン１１）、ポリ－ω－ドデカナミド（ナイロン１２）等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体、ジアミン、ジカルボン酸とからなるポリアミドとの共重合体、具体的にはナイロン６Ｔ／６、ナイロン６Ｔ／１１、ナイロン６Ｔ／１２、ナイロン６Ｔ／６Ｉ／１２、ナイロン６Ｔ／６Ｉ／６１０／１２等及びこれらの混合物を挙げることができる。

【００１０】

（Ａ）ポリアミド系樹脂の数平均分子量は、分子量が低すぎると結晶化し易く、塗装性を損なうため、好ましくは１０，０００以上、より好ましくは１２，０００以上、更に好ましくは１４，０００以上である。

【００１１】

（Ｂ）のスチレン系樹脂としては、スチレン及びα置換、核置換スチレン等のスチレン誘導体の重合体を挙げることができる。また、これら単量体を主として、これらとアクリロニトリル、アクリル酸並びにメタクリル酸のようなビニル化合物及び／又はブタジエン、イソプレンのような共役ジエン化合物の単量体から構成される共重合体も含まれる。例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）樹脂、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、スチレン－メタクリレート共重合体（ＭＳ樹脂）、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＳ樹脂）等を挙げることができる。

【００１２】

また、スチレン系樹脂として、（Ａ）ポリアミド系樹脂との相溶性をあげるためのカルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体を含んでもよい。カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体は、ゴム質重合体の存在下に、カルボキシル基含有不飽和化合物及び必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体である。成分を具体的に例示すると、

1)カルボキシル基含有不飽和化合物を共重合したゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルモノマーを必須成分とする単量体あるいは芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を重合して得られたグラフト重合体、

2)ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を共重合して得られたグラフト共重合体、

3)カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されていないゴム強化スチレン系樹脂とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須成分とする単量体の共重合体との混合物、

4)上記1),2)とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須とする共重合体との混合物、

5)上記1)、2)、3)、4)と芳香族ビニルを必須成分とする共重合体との混合物がある。

【００１３】

上記1)～5)において、芳香族ビニルとしてはスチレンが好ましく、また芳香族ビニルと共重合する単量体としてはアクリロニトリルが好ましい。カルボキシル基含有不飽和化合物は（Ａ）成分中、好ましくは０．１～８重量％であり、より好ましくは０．２～７重量％である。

【００１４】

本発明では、（Ｂ）スチレン系樹脂として、（Ｂ－１）ＪＩＳ　Ｋ６７６０に準じて測定される２５０℃、１０ｋｇ荷重でのＭＩが１０ｇ／１０ｍｉｎ以下のスチレン系樹脂と、（Ｂ－２）ＭＩが１０ｇ／１０ｍｉｎを超えるスチレン系樹脂とを併用する。ＭＩは、

スチレン系樹脂の平均分子量を調整すること等によって、調整することができる。

【００１５】

（Ｂ－１）のスチレン系樹脂としては、ＭＩが５ｇ／１０ｍｉｎ以下のものが好ましく、ＭＩが３ｇ／１０ｍｉｎ以下のものがより好ましい。

【００１６】

（Ｂ－２）のスチレン系樹脂としては、ＭＩが１０ｇ／１０ｍｉｎ以上のものが好ましく、ＭＩが１００ｇ／１０ｍｉｎ以上のものがより好ましい。

【００１７】

本発明の組成物においては、（Ｂ－１）のＭＩと（Ｂ－２）のＭＩの次式：（Ｂ－２）のＭＩ／（Ｂ－１）のＭＩ、から求められるＭＩ比が２～１００００であるものが好ましく、ＭＩ比が４～１００００であるものがより好ましく、ＭＩ比が８～１００００であるものが更に好ましい。

【００１８】

本発明の組成物では、（Ａ）ポリアミド系樹脂の含有量は８０～２０重量％が好ましく、７０～３０重量％がより好ましく、（Ｂ）スチレン系樹脂の含有量は２０～８０重量％が好ましく、３０～７０重量％がより好ましい。

【００１９】

本発明の組成物では、（Ｂ）スチレン系樹脂において、（Ｂ－１）成分と（Ｂ－２）成分の配合重量比〔（Ｂ－１）／（Ｂ－２）〕は、１／１～６／１が好ましく、１／１～５／１がより好ましい。

【００２０】

本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、更に他の添加剤を配合することができる。他の添加剤としては、ステアリン酸、エチレンビスステアリルアミド等の可塑剤、赤リン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、リン酸エステル等のリン系難燃剤、メラミンシアヌレート、メラミン、シアヌール酸等のトリアジン系難燃剤、金属水和物、ホウ酸塩類、金属酸化物等に代表される難燃剤、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の難燃助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、染料、顔料等を挙げることができる。更に、その他にも、ガラス繊維、炭素繊維、ウォスラナイト、炭酸カルシウム、タルク、雲母、木粉、スレート粉、繊維質アスベスト等の充填剤も配合することができる。

【００２１】

本発明の成形品は、上記した熱可塑性樹脂組成物を用い、押出成形や射出成形等の公知の各種成形手段を適用して得ることができる。

【００２２】

また、本発明の塗装成形品は、押出成形や射出成形等の公知の各種成形手段を適用して得た成形品の表面に対し、フェノール樹脂塗料、アルキルド樹脂塗料、アミノアルキド樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、塩化ビニル樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、不飽和樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料等の各種塗料によって塗装することにより得ることができる。

【００２３】

本発明の熱可塑性樹脂組成物、成形品及び塗装成形品は、耐熱性容器、電子レンジ部品、炊飯器部品等に代表される電子・電気部品、自動車、オートバイ等の車両関連部品、家庭・事務電気製品部品、コンピューター関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品等に使用することができる。

【実施例】

【００２４】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、樹脂組成物の各成分及び評価法は下記のとおりである。（Ｂ）成分の組成は原料基準である。

【００２５】

（Ａ）ポリアミド系樹脂

（Ａ－１）：標準分子量ポリアミド６（数平均分子量１６，０００）
（Ａ－２）：低分子量ポリアミド６（数平均分子量１１，０００）
（Ａ－３）：ポリアミド６／６６（数平均分子量１６，０００）
（Ｂ）スチレン系樹脂
（Ｂ－１）ＭＩ≦１０ｇ／１０ｍｉｎ
(B-1-1)：スチレン量４５重量％、アクリロニトリル量１５重量％、ゴム量４０重量％、ＭＩ＝５ｇ／１０ｍｉｎ
(B-1-2)：スチレン量４０重量％、アクリロニトリル量１５重量％、ゴム量４０重量％、カルボン酸量５重量％、ＭＩ＝３ｇ／１０ｍｉｎ
（Ｂ－２）ＭＩ＞１０ｇ／１０ｍｉｎ
(B-2-1)：スチレン量７１重量％、アクリロニトリル量２６重量％、カルボン酸量３重量％、ＭＩ＝１２００ｇ／１０ｍｉｎ
(B-2-2)：スチレン量７０重量％、アクリロニトリル量２５重量％、カルボン酸量５重量％、ＭＩ＝８００ｇ／１０ｍｉｎ
(B-2-3)：スチレン量６８重量％、アクリロニトリル量２５重量％、カルボン酸量７重量％、ＭＩ＝４００ｇ／１０ｍｉｎ
(B-2-4)：スチレン量７６重量％、アクリロニトリル量２４重量％、ＭＩ＝１００ｇ／１０ｍｉｎ
(B-2-5)：スチレン量６０．８重量％、アクリロニトリル量１９．２重量％、ゴム量２０重量％、ＭＩ＝１４０ｇ／１０ｍｉｎ。

【００２６】
（塗料の密着性試験）
１００×１００×２mmの試験片を作成し、カシュー（株）製ＣＶ－１（１液型アクリルラッカー）又はストロン１００（２液型アクリルウレタン）で塗装し、８０℃で２時間乾燥した後、ＪＩＳ　Ｋ５４００－１９９０規格に規定されている碁盤目テープ法によって、塗料の密着試験を行い、計１００個の升目の内の残った升目の個数により評価した。

【００２７】
実施例１～３０、比較例１～１２
表１、表２、表３に示した配合割合〔（Ａ）、（Ｂ）は重量％、他は（Ａ）、（Ｂ）の合計１００重量部に対する重量部〕で、タンブラーを使って混合した後、二軸押出機（シリンダー温度２５０℃）を用いて溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを、シリンダー温度２５０℃、金型温度５０℃で射出成形して得られた成形品について、各評価を行った。結果を表１、表２、表３に示す。

【００２８】

【表１】

		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(A)	(A−1)	70	70	70	70	70	60	60	60	60	60					
	(A−2)											70	70	70	70	70
	(A−3)															
(B−1)	(B-1-1)	10	10	10	10	10	20	20	20	20	20	10	10	10	10	10
	(B-1-2)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(B−2)	(B-2-1)	10					10					10				
	(B-2-2)		10					10					10			
	(B-2-3)			10					10					10		
	(B-2-4)				10					10					10	
	(B-2-5)					10					10					10
硫黄系酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
フェノール系酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
密着性(CV−1)		95	90	90	88	88	100	100	100	100	100	90	85	85	80	80
密着性(ストロン100)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【００２９】

【表２】

		実施例														
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
(A)	(A−1)															
	(A−2)	60	60	60	60	60										
	(A−3)						70	70	70	70	70	60	60	60	60	60
(B−1)	(B-1-1)	20	20	20	20	20	10	10	10	10	10	20	20	20	20	20
	(B-1-2)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(B−2)	(B-2-1)	10					10					10				
	(B-2-2)		10					10					10			
	(B-2-3)			10					10					10		
	(B-2-4)				10					10					10	
	(B-2-5)					10					10					10
硫黄系酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
フェノール系酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
密着性(CV−1)		90	90	90	90	90	95	90	90	88	88	100	100	100	100	100
密着性(ストロング100)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【００３０】

【表３】

		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)	(A−1)	100			70			70			60		
	(A−2)		100			70			70			60	
	(A−3)			100			70			70			60
(B−1)	(B-1-1)				30	30	30	15	15	15	40	40	40
	(B-1-2)							15	15	15			
(B−2)	(B-2-1)												
	(B-2-2)												
	(B-2-3)												
	(B-2-4)												
	(B-2-5)												
硫黄系酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
フェノール系酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
密着性(CV−1)		0	0	0	5	0	5	5	0	5	10	5	10
密着性(ストロン100)		20	10	20	30	20	30	35	25	35	35	25	35

【発明の効果】

【００３１】

本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られた成形品は、塗装後における塗膜の密着性が優れているので、各種成形品とした場合には、下塗り等の前処理が不要となる。更に、汎用塗料が使用できるようになるため、本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られた塗装成形品の利用分野を拡大できる。

フロントページの続き

(72)発明者　田井　利弘
大阪府堺市常盤町１－１－２　浅香山グリーンマンション５２０号

審査官　内田　靖恵

(56)参考文献　特開２０００－２１２４３１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２８６５８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２５６４３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２４０１５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　７７／００　－　７７／１２
Ｃ０８Ｌ　２５／００　－　２５／１８
Ｃ０８Ｊ　５／００　－　５／０２
Ｃ０８Ｊ　５／１２　－　５／２２