

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7086563号
(P7086563)

(45)発行日 令和4年6月20日(2022.6.20)

(24)登録日 令和4年6月10日(2022.6.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 279/04 (2006.01)

C 0 8 F 279/04

C 2 3 C 18/16 (2006.01)

C 2 3 C 18/16

A

請求項の数 9 (全14頁)

(21)出願番号	特願2017-212835(P2017-212835)	(73)特許権者	322004083
(22)出願日	平成29年11月2日(2017.11.2)		株式会社E N E O Sマテリアル
(65)公開番号	特開2019-85457(P2019-85457A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 汐留
(43)公開日	令和1年6月6日(2019.6.6)		住友ビル
審査請求日	令和2年7月22日(2020.7.22)	(74)代理人	100090398
			弁理士 大淵 美千栄
		(74)代理人	100090387
			弁理士 布施 行夫
		(74)代理人	100168860
			弁理士 松本 充史
		(72)発明者	伊藤 一聡
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
			R株式会社内
		(72)発明者	飯田 雅史
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属めっき成形品用組成物に用いるための重合体及びその製造方法、金属めっき成形品用組成物、並びに金属めっき成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエン系重合体（a1）に、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、および、 α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を含む重合体鎖（b1）（ただし、塩基含有モノマーに由来する繰返し単位を含まない）がグラフトした重合体（P）であり、前記ジエン系重合体（a1）100質量部中、カルボキシ基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位を1～10質量部含有する、金属めっき成形品用組成物に用いるための重合体。

【請求項2】

前記重合体鎖（b1）は、重合体鎖100質量部中、芳香族ビニルに由来する繰返し単位55～90質量部、 α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位10～45質量部及びその他の共重合可能な繰返し単位0～35質量部からなる、請求項1に記載の金属めっき成形品用組成物に用いるための重合体。

【請求項3】

前記ジエン系重合体（a1）が重合体粒子であって、重合体粒子の数平均粒子径が50～1500nmであることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の金属めっき成形品用組成物に用いるための重合体。

【請求項4】

請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の重合体と、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、 α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を有する重合体（B）を含有

する、金属めっき成形品用組成物。

【請求項 5】

前記重合体 (B) は、重合体 100 質量部中に芳香族ビニルに由来する繰返し単位 55 ~ 90 質量部、 α , β - 不飽和ニトリルに由来する繰返し単位 10 ~ 45 質量部を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の金属めっき成形品用組成物。

【請求項 6】

組成物の重合体成分 100 質量部中、前記ジエン系重合体 (a1) が 10 ~ 60 質量部であることを特徴とする、請求項 4 または請求項 5 に記載の金属めっき成形品用組成物。

【請求項 7】

請求項 4 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の金属めっき成形品用組成物を成形してなる金属めっき成形品。

10

【請求項 8】

表面の少なくとも一部に塗装が施された、請求項 7 に記載の金属めっき成形品。

【請求項 9】

100 質量部中、カルボキシ基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも 1 種の官能基を有する繰返し単位を 1 ~ 10 質量部含有するジエン系重合体 (a1) に、塩基含有モノマーに由来する繰返し単位をグラフト重合させずに、芳香族ビニルに由来する繰返し単位および α , β - 不飽和ニトリルに由来する繰返し単位をグラフト重合させることを特徴とする、金属めっき成形品用組成物に用いるための重合体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合体、組成物、その成形品及びめっき成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

A B S 樹脂に代表されるゴム強化樹脂は、優れた加工性、耐衝撃性、機械的特性、耐薬品性を有していることから車両分野、家電分野など、広範な分野において各種構成部材の成形材料として使用されている。上記各種構成部材には、高級感、耐久性、触った時の感触を高めるために、構成部材表面に金属めっきが行われることがある。特にゴム強化樹脂の成形品は、その表面に容易に金属めっきが出来ることから着目され、金属めっきされた部材は、ドアミラー、ラジエターグリル、ノブ、ハウジング、化粧容器のキャップ等として広く使用されている。

30

【0003】

金属めっきの密着強度や対衝撃性を向上させた樹脂組成物として、例えば、ゴム強化熱可塑性樹脂及び芳香族ビニルに由来する繰返し単位、 α , β - 不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を有する共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物が提案されている (特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【文献】特開 2002 - 256043 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記の従来技術によっても、S B R 樹脂等のゴム強化熱可塑性樹脂成形品表面への金属めっきの密着強度や処理工程の短縮の更なる向上が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態

50

様または適用例として実現することができる。

【0007】

〔適用例1〕

本発明に係る重合体の一態様は、

ジエン系重合体（a1）に、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、および、 α ， β －不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を含む重合体鎖（a2）がグラフトした重合体（P）であり、

前記ジエン系重合体（a1）100質量部中、カルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位を1～10質量部含有する重合体であることを特徴とする。

10

【0008】

〔適用例2〕

上記適用例の重合体において、

前記重合体鎖（a2）は、重合体鎖100質量部中、芳香族ビニルに由来する繰返し単位55～90質量部、 α ， β －不飽和ニトリルに由来する繰返し単位10～45質量部及びその他の共重合可能な繰返し単位0～35質量部からなることができる。

【0009】

〔適用例3〕

上記適用例の重合体において、

前記ジエン系重合体（a1）が重合体粒子であって、重合体粒子の数平均粒子径が50～1500nmであることができる。

20

【0010】

〔適用例4〕

本発明に係る組成物の一態様は、

上記適用例の重合体と、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、 α ， β －不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を有する重合体（B）を含有することができる。

【0011】

〔適用例5〕

上記適用例の組成物において、

前記重合体（B）は、重合体100質量部中に芳香族ビニルに由来する繰返し単位55～90質量部、 α ， β －不飽和ニトリルに由来する繰返し単位10～45質量部を含むことができる。

30

【0012】

〔適用例6〕

上記適用例の組成物において、

組成物の重合体成分100質量部中、前記ジエン系重合体（a1）が10～60質量部であることができる。

【0013】

〔適用例7〕

本発明に係る成形品において、

上記適用例の組成物を成形してなることを特徴とする。

40

【0014】

〔適用例8〕

上記適用例の成形品において、

表面の少なくとも一部にめっき又は塗装が施されることができる。

【0015】

〔適用例9〕

本発明の重合体の製造方法において、

ジエン系重合体（a1）に、芳香族ビニルに由来する繰返し単位および α ， β －不飽和ニトリルに由来する繰返し単位をグラフト重合させることを特徴とする。

50

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る組成物によれば、SBR樹脂等のゴム強化熱可塑性樹脂成形品表面への金属めっきの密着強度や対衝撃性が向上する成形品を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。なお、本明細書における「(メタ)アクリル酸～」とは、「アクリル酸～」及び「メタクリル酸～」の双方を包括する概念である。また、「～(メタ)アクリレート」とは、「～アクリレート」及び「～メタクリレート」の双方を包括する概念である。

10

1. 組成物

本実施形態に係る組成物は、重合体(A)と、重合体(B)を含有する。本実施形態に係る組成物は、SBR樹脂等の表面への金属めっきの密着強度や対衝撃性が向上する成形品を得ることができる。以下、本実施形態に係る組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

1.1. 重合体(A)

本実施形態に係る組成物は、重合体(A)を含有する。重合体(A)は、ジエン系重合体(a1)に、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、及び α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を含む重合体鎖(b1)がグラフトした重合体(P)を含有する。

20

重合体(A)は、更に、ジエン系重合体(a1)にグラフトしていない芳香族ビニルに由来する繰返し単位、及び α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を含む重合体を含有するフリーの重合体(B1)を含むことができる。

1.1.1.1. ジエン系重合体(a1)

ジエン系重合体(a1)は、共役ジエンに由来する繰返し単位を含有する。また、重合体中に含まれる繰返し単位100質量部中、カルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位を1～10質量部含有する。カルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位を含有することで、成形品表面の親水性が向上し、めっきの際のエッチング液の馴染みが良くなり、エッチング処理速度が向上するため好ましい。また、ジエン系重合体(a1)は求められる特性に応じてその他の共重合可能な繰返し単位を含有していてもよい。

30

共役ジエンに由来する繰返し単位としては、特に限定されないが、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などを挙げることができ、これらのうちから選択される一種以上であることができる。共役ジエンとしては、上記のうち1,3-ブタジエンであることが特に好ましい。

カルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位としては、特に限定されないが、カルボキシル基を有する繰返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の、モノカルボン酸及びジカルボン酸(無水物を含む。)の不飽和カルボン酸を挙げるができる。水酸基を有する繰返し単位としては、特に限定されないが、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、等を挙げるができる。アミド基を有する繰返し単位としては、特に限定されないが、モノアミド、アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド等を挙げることができる。エポキシ基を有する繰返し単位としては、特に限定されないが、(メタ)アクリル酸グリシジル等を挙げることができる。これらから選択される1種以上を使用することができるが、不飽和カルボン酸を使用することが好ましい。

40

50

カルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位の含有割合は、重合体中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、1～10質量部である。1～9質量部であることがより好ましく、2～8質量部であることが更に好ましい。カルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位が前記範囲内にあると、処理速度の短縮とめっきの膜厚の均一性の両立が可能となる。

その他の共重合可能な繰返し単位としては、特に限定されないが、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、 α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位、芳香族多官能ビニルに由来する繰返し単位、等を含むことができる。その他の共重合可能な繰返し単位は、重合体(A)中に求められる特性に基づき任意に変更することができる。

10

また、本明細書においてその他の共重合可能な繰返し単位としては、上記共役ジエンに由来する繰返し単位、及びカルボキシル基、水酸基、アミド基、エポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する繰返し単位を除く。

芳香族ビニルに由来する繰返し単位としては、特に限定されないが、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、これらのうちから選択される一種以上であることができる。芳香族ビニルに由来する繰返し単位としては、上記のうちスチレンであることが特に好ましい。

α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位としては、特に限定されないが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどを挙げることができ、これらから選択される一種以上であることができる。これらのうち、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選択される一種以上であることが好ましく、アクリロニトリルであることがより好ましい。

20

不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位としては、特に限定されないが、(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸i-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ヘキサ(メタ)アクリル酸ジペンタエリスリトール、(メタ)アクリル酸アリルなどを挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上であることができる。

30

芳香族多官能ビニルに由来する繰返し単位としては、特に限定されないが、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン等の芳香族ジビニル化合物を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。これらの中でも、ジビニルベンゼンが好ましい。

40

ジエン系重合体(a1)としては、1種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

ジエン系重合体(a1)は、液状媒体に溶解された状態でもよいし、液状媒体中に分散されたラテックス状であってもよいが、液状媒体中にジエン系重合体(a1)の粒子が分散されたラテックス状であることが好ましい。本実施形態に係るジエン系重合体がラテックス状であると、重合体鎖をグラフトさせるのに好適である。また、エッチング処理時に成形品表面に凹凸が形成され、アンカー効果によりめっきの密着性が向上しやすい。

1. 1. 1. 2. ジエン系重合体(a1)の特性

<数平均粒子径>

50

ジエン系重合体 (a 1) が粒子である場合、該粒子の数平均粒子径の下限值としては、50 nm 以上であることが好ましく、80 nm 以上であることがより好ましく、120 nm 以上であることが特に好ましい。該粒子の数平均粒子径の上限値としては、1500 nm 以下であることが好ましく、1200 nm 以下であることがより好ましく、1000 nm 以下であることが特に好ましい。該粒子の数平均粒子径が前記範囲にあると、耐衝撃性に優れると共に、めっきの密着性が良好な成形品を得ることができる。

粒子の数平均粒子径とは、光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定し、小さい粒子から粒子を累積したときの粒子数の累積度数が50%となる粒子径 (D50) の値である。このような粒度分布測定装置としては、例えばコールター LS230、LS100、LS13320 (以上、Beckman Coulter, Inc 製) や、FPAR-1000 (大塚電子株式会社製) 等を挙げることができる。これらの粒度分布測定装置は、粒子の一次粒子だけを評価対象とするものではなく、一次粒子が凝集して形成された二次粒子をも評価対象とすることができる。従って、これらの粒度分布測定装置によって測定された粒度分布は、組成物中に含まれる (重合体) 粒子の分散状態の指標とすることができる。

1. 1. 1. 3. ジエン系重合体 (a 1) の製造方法

ジエン系重合体 (a 1) は、一段重合で作製してもよく、二段重合、さらに多段重合で作製してもよく、それぞれの重合において公知の重合開始剤、分子量調整剤、乳化剤 (界面活性剤) 等の存在下で行うことができる。これら公知の重合開始剤、分子量調整剤、乳化剤 (界面活性剤) 等としては、特に限定されないが、例えば特許第5999399号公報に記載の材料を例示することができる。

上記重合開始剤の使用割合は、使用する単量体の合計100質量部に対して、0.3~3質量部とすることが好ましい。

上記分子量調整剤の使用割合は、使用する単量体の合計100質量部に対して、0.1~10質量部とすることが好ましく、1~5質量部とすることがより好ましい。

上記乳化剤の使用割合は、使用する単量体の合計100質量部に対して、0.01~10質量部とすることが好ましく、0.02~5質量部とすることがより好ましい。

ジエン系重合体 (a 1) の重合は、特に限定されるものではないが、例えば公知の乳化重合工程またはこれを適宜に組み合わせることにより容易に合成することができる。乳化重合は、適当な水系媒体中で行うことが好ましく、水中で行うことがより好ましい。この水系媒体中における単量体の合計の含有割合は、10~50質量%とすることが好ましく、20~40質量%とすることがより好ましい。

乳化重合の条件としては、重合温度40~85℃において重合時間2~24時間とすることが好ましく、重合温度50~80℃において重合時間3~20時間とすることがより好ましい。

1. 1. 2. 芳香族ビニルに由来する繰返し単位、及び α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を含む重合体鎖 (b 1)

重合体鎖 (b 1) は、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、及び α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を含む。なお、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、及び α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位としては、上述した通りであるので説明を省略する。

上記芳香族ビニルに由来する繰返し単位は、上記重合体鎖 (b 1) の繰返し単位100質量部に対して好ましくは55~90質量部、より好ましくは60~85質量部である。共重合量の下限が上記以上であると熱安定性及び成形加工性に優れる傾向にある。一方、共重合量の上限が上記以下であると成形品への塗装性に優れる傾向にある。

上記 α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位は、上記重合体鎖 (b 1) の繰返し単位100質量部に対して好ましくは10~45質量部、より好ましくは15~40質量部である。共重合量の下限が上記以上であると熱安定性及び成形加工性に優れる傾向にあり、一方、上限が上記以下であると成形品への塗装性に優れる傾向にある。

上記重合体鎖 (b 1) には、必要に応じて共重合可能なその他の繰返し単位を使用する

10

20

30

40

50

ことができる。その他の繰り返し単位としては、特に限定されないが、上述した繰り返し単位（ただし、芳香族ビニルに由来する繰り返し単位、及び α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰り返し単位は除く）等が挙げられる。

その他の共重合可能な繰り返し単位は、上記重合体鎖（b 1）の繰り返し単位 100 質量部に対して、好ましくは 0～35 質量部であることができる。

上記重合体（P）に用いられる上記ジエン系重合体（a 1）及び該ジエン系重合体（a 1）にグラフトする分を含めた上記重合体鎖（b 1）の共重合量の好ましい組み合わせは、重合体（P）100 質量部に対し、（a 1）が 5～80 質量部及び（b 1）が 20～95 質量部、より好ましくは（a 1）が 10～75 質量部及び（b 1）が 25～90 質量部である。上記ジエン系重合体（a 1）の共重合量が 5 質量部以上か又は上記重合体鎖（b 1）の共重合量が 95 質量部以下であると成形品の耐衝撃性及びめっきの密着性が良好となる傾向にあり、また、上記ジエン系重合体（a 1）の共重合量が 80 質量部以下か又は上記重合体鎖（b 1）の共重合量が 20 質量部以上であると成形品のモジュラスが良好となる傾向にある。

上記重合体（P）のグラフト率は、好ましくは 20%以上、より好ましくは 25～150%、更に好ましくは 30～120%である。重合体（P）のグラフト率が前記範囲にあると、組成物の成形性、得られる物品の耐衝撃性が良好となり好ましい。ここで、グラフト率（%）とは、ジエン系重合体（a 1）にグラフトした重合体鎖（b 1）の割合であり、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率（\%）} = 100 \times (T - S) / S$$

（但し、Tは重合体（P）1gをアセトン20mlに投入し、振とう機で常温、2時間振とうし、遠心分離機（回転数23,000rpm）で60分間遠心分離し、不溶分と可溶分とを分離して得られる不溶分重量、Sは重合体（P）1g中のジエン系重合体（a 1）の重量を表す。）。このゴム質重合体（a 1）の質量は、重合処方及び重合転化率から算出する方法、赤外線吸収スペクトル（IR）、熱分解ガスクロマトグラフィー、CHN元素分析等により求める方法等により得ることができる。

上記グラフト率が下限以上であると成形品へのめっきの密着性及び塗装性が良好となる傾向があり、上限以下であると成形品の表面光沢が良好となる傾向にある。

尚、上記グラフト率（%）は、重合体（P）を重合するときの、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤等の種類や量、更には重合時間、重合温度等を変えることにより制御することができる。

1. 2. 重合体（P）の製造方法

上記重合体（P）は、上記ジエン系重合体（a 1）の存在下に、芳香族ビニルに由来する繰り返し単位、及び α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰り返し単位を、好ましくは乳化重合、懸濁重合、溶液重合、バルク重合等でラジカル重合開始剤を用いてグラフト重合を行い、製造することができる。好ましい重合方法は乳化重合であり、乳化重合には、前記ラジカル重合開始剤の他に、連鎖移動剤（分子量調節剤）、乳化剤、水等が用いられる。尚、上記重合体（P）を製造するために用いられるジエン系重合体（a 1）及び重合体鎖（b 1）を構成する芳香族ビニルに由来する繰り返し単位、及び α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰り返し単位、及びその他の共重合可能な繰り返し単位は、ジエン系重合体（a 1）全量の存在下に、繰り返し単位を一括添加して重合してもよく、分割又は連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で、重合してもよい。更に、ジエン系重合体（a 1）の全量又は一部を、繰り返し単位の重合途中で添加して重合してもよい。

上記ラジカル重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等で代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方等で代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ベンゾイルパーオキシド（BPO）、ラウロイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシラウレート、 α -ブチルパーオキシモノカーボネート等の過酸化物が使用される。更に、上

記重合開始剤は、重合系に一括又は連続的に添加することができる。上記重合開始剤の使用量は、重合体鎖（b 1）を構成する全繰返し単位量に対し、通常、0.1～1.5重量%、好ましくは0.2～0.7重量%である。

上記連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類、テルピノレン、 α -メチルスチレンのダイマー等が挙げられる。これら連鎖移動剤は、単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。上記連鎖移動剤の使用量は、重合体鎖（a 2）を構成する全繰返し単位量に対して、通常、0.05～2重量%である。上記乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型等のノニオン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。上記乳化剤の使用量は、通常、重合体鎖（b 1）を構成する全繰返し単位量に対して、通常、0.3～5重量%である。

乳化重合により製造する場合、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによって精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩や、硫酸、塩酸等の酸等を使用することができる。

1. 3. 重合体（B）

本実施形態に係る組成物は、重合体（B）を含有する。重合体（B）は、重合体（P）に由来するフリーの重合体（B 1）の他に、ジエン系重合体（a 1）の非存在下、芳香族ビニルに由来する繰返し単位、及び α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位を重合して得られた重合体（成分（B 2））を使用することもできる。成分（B 2）の重合方法としては、ジエン系重合体（a 1）の製造で記載したものを使用することができる。また、必要に応じて他の共重合可能な繰返し単位を有する化合物を重合することもできる。尚、各化合物は前記に例示したものをを用いることができる。また、上記重合体（B）は、複数の重合体成分の組み合わせであってもよい。

上記重合体（B）の上記芳香族ビニルに由来する繰返し単位は、重合体（B）に含まれる繰返し単位の合計を100質量部とした際に、好ましくは50～90質量部であり、より好ましくは60～85質量部である。上記芳香族ビニルに由来する繰返し単位が下限以上であると熱安定性及び成形加工性が良好となる傾向があり、上限以下であると成形品への塗装性が良好となる傾向がある。

上記重合体（B）の上記 α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位は、重合体（B）に含まれる繰返し単位の合計を100質量部とした際に、好ましくは10～50質量部とすることができ、より好ましくは15～40質量部である。上記 α ， β -不飽和ニトリルに由来する繰返し単位が下限以上であると成形品への塗装性が良好となる傾向があり、一方、上限以下であると熱安定性及び成形加工性が良好となる傾向がある。

上記必要に応じて他の共重合可能な単量体化合物の使用量は、重合体（B）に含まれる繰返し単位の合計を100質量部とした際に、好ましくは0～35質量部とすることができ、より好ましくは0～20質量部である。

上記重合体（B）は、例えば、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等により得ることができる。

本発明の組成物が上記重合体（A）と上記重合体（B）の混合物からなる場合は、ジエン系重合体（a 1）の含有量は、上記成分（A）中の（a 1）の含有量と、上記重合体（B）の配合量により決められる。組成物の重合体成分100質量部中、ジエン系重合体（a 1）の含有量は、10～60質量部であることが好ましく、15～55質量部であることが更に好ましい。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の組成物には各種添加剤、例えば、滑剤、難燃助剤、カップリング剤、抗菌剤、防カビ剤、酸化防止剤、耐候（耐光）剤、可塑剤、着色剤（顔料、染料等）、帯電防止剤、シリコンオイル等を、要求される性能を損なわない範囲で配合することができる。

【0019】

また、本発明の組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛、ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー等の充填材を、1種単独で又は2種以上併用することができる。これらの充填材を配合することで、剛性を付与することができる。また、タルク等を配合することで、艶消し性を付与することができる。

【0020】

更に、本発明の組成物には、要求される性能に応じて、他の（共）重合体を配合することができる。ここで、他の重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の単独重合体；スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体等のブタジエン系共重合体；スチレン・イソプレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・イソプレン共重合体等のイソプレン系共重合体等が挙げられる。これらは、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。芳香族ビニルに由来する繰り返し単位、及び α 、 β -不飽和ニトリルに由来する繰り返し単位を含む重合体鎖がグラフトしていてもよい。また、これらは、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これら重合体は、架橋重合体であってよいし、未架橋重合体であってもよい。

【0021】

本発明の組成物は、各種押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール、フィーダー、ローダー等を用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、押出機、バンバリーミキサーを用いる方法である。また、各成分を混練りする際には、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。混練りは、押出機を用い多段添加式で混練りしてもよく、またバンバリーミキサー、ニーダー等で混練りし、その後、押出機でペレット化することもできる。

【0022】

本発明の組成物は、射出成形、シート押出、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形等によって各種成形品を作ることができる。

上記成形方法によって得られる各種成形品は、耐衝撃性、めっき密着性及び塗装性に優れており、車両外装部品分野、車両内装部品分野及び電気・OA機器部品分野等に好適に使用することができる。

上記成形方法によって得られた各種成形品は、更に塗装、めっき、スパッタリング、イオンプレATING、真空蒸着等の二次加工をすることができる。特に、めっきを施した場合には密着性が優れ、塗装を施した場合には塗膜の密着性及び塗装外観性の優れた二次加工成形品を得ることができる。

【0023】

2. 実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例、比較例中の「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。

2. 1. 評価方法

本実施例において用いられる評価方法は以下の通りである。

（1）重合体の粒子径

ラテックス状の重合体の粒子径をレーザードップラー／周波数解析で測定した。測定機器は、日機装社製、マイクロトラックUPA150粒度分析計MODEL No. 9340を使用した。尚、組成物中の分散重合体粒子の粒子径は、ほぼラテックス中の重合体の粒子径を示すことが確認された。

(2) グラフト率

本文中に記載した。

(3) めっき密着性

組成物を東芝機械製 IS 170FA 射出成形機によりシリンダ温度 230℃、射出圧力 50 MPa、金型温度 50℃にて成形し、縦 150 mm、横 90 mm、厚さ 3 mm の射出成形プレートを作成し試験片として用いた。この試験片を 50℃の脱脂液に 5 分間浸漬させた後、68℃の硫酸と無水クロム酸の混合液（98%硫酸／無水クロム酸 = 400 g/L／400 g/L）を用い、エッチング時間を 3、5、7 分間の 3 水準で試験片を処理した。得られた試験片をそれぞれ 25℃の 10%塩酸水溶液に 2 分間浸漬した。次いで、25℃に加温した塩化パラジウム、塩化スズ及び塩酸からなる混合水溶液に 2 分間浸漬させ、35℃の 10%硫酸水溶液に 3 分間浸漬させた。さらに硫酸ニッケル、クエン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、塩化アンモニウム及びアンモニア水からなる水溶液を 60℃に加温し、試験片を 5 分間浸漬させ無電解めっきを施し、硫酸銅、硫酸及び光沢剤からなる水溶液を 25℃とし、3 A/dm²で 120 分間電気めっきを施した。無電解めっきの膜厚は約 0.6 μm、電気めっきの膜厚は約 80 μm であった。この試験片に形成されためっき被膜を一定の幅（10 mm）に切削した後、試験片から 90 度の角度で剥離するときの強度を測定した。

密着性が 1.0 (kN/m) 以上であれば密着性良好であり、1.5 (kN/m) 以上であればさらに良好であり、2.0 (kN/m) 以上であれば特に良好であると判断できる。

(4) 塗装性

組成物を成形して縦 160 mm、横 100 mm、厚さ 3 mm の試験片を作製した。この試験片にウレタン系塗料（商品名「ソフレックス」、関西ペイント社製）を乾燥後の膜厚が 50～75 μm となるようにスプレー塗装、乾燥を行った後、塗装表面の外観及び塗膜の密着性を評価した。

【0024】

塗装外観は、表面に生じる色ムラを目視で次の 3 段階で評価した。即ち、表 3 中、「○」は色ムラがなく、「△」は若干色ムラがあり、「×」は色ムラが著しいことを示す。塗膜の密着性は、カッターナイフで 1 mm×1 mm のクロスカットを行い、これを 200 kg/cm² の圧力で 2 m の距離から噴射するウォータージェットを用いて水洗し、試験片に残存する塗膜の面積を計量して、密着性を残存する面積の割合で評価した。

(5) 耐衝撃性（シャルピー衝撃強度）

ISO 179 に準じて測定した（ノッチ付き、厚さ 2 mm）。単位は kJ/m² である。

2.2. 合成例 1

<ジエン系重合体（a1）の合成>

攪拌機を備えたオートクレーブに、イオン交換水 70 質量部および過硫酸カリウム 0.3 質量部をそれぞれ仕込み、気相部を 15 分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別容器で表 1 に示す成分と乳化剤ドデシルベンゼンスルホン酸 0.2 質量部を混合し、15 時間かけて前記オートクレーブに滴下した。滴下中は、80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに 85℃で 5 時間攪拌した後反応を終了させた。25℃に冷却後、水酸化カリウムで pH を 7 に調整し、その後スチームを導入して残留モノマーを除去し、次いで濃縮してジエン系重合体の水分散体（固形分換算 40%）を得た。上記で得られた重合転化率は 86% であった。得られた重合体粒子の粒度分布を測定した。その粒度分布から求めた数平均粒子径は 100 nm であった。

<重合体（P）の製造>

滴下ビン、コンデンサー、窒素導入口及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、上記で得たジエン系重合体（a1）を固形分換算で 40 部、乳化剤としてロジン酸カリウム 0.5 部、及び水 100 部を混合し、スチレン 10 部、アクリロニトリル 2 部、分子量調整剤として t-ドデシルメルカプタン 0.1 部、重合開始剤としてクメンハイドロパーオキサイド 0.2 部を加えた。70℃まで昇温した後、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部

、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、ブドウ糖 0.25 部、硫酸第一鉄 0.01 部を加え、重合を行った。1 時間後、スチレン 16 部、アクリロニトリル 8 部、 α -ブチルメルカプタン 0.05 部、水 40 部、クメンハイドロパーオキシド 0.05 部の混合物を 4 時間にわたって滴下した。その 1 時間後、スチレン 16.5 部、アクリロニトリル 7.5 部、 α -ブチルメルカプタン 0.3 部、水 40 部、クメンハイドロパーオキシド 0.05 部の混合物を 4 時間にわたって滴下した。その後、クメンハイドロパーオキシド 0.1 部、ピロリン酸ナトリウム 0.1 部、ブドウ糖 0.13 部、硫酸第一鉄 0.005 部を添加し、更に 1 時間重合反応を行った。重合終了後、冷却した。重合転化率は 98 %であった。

得られた重合体を硫酸で凝固させ、水酸化ナトリウムで中和し、スラリーの pH を 2 に調整した。この凝固物を十分に水洗した後、乾燥させ、粉末状の重合体 (P) を得た。この重合体 (P) のグラフト率は 55 %、重合体 (a1) 含有量は 40.5 重量%であった。結果を表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12
BD	10	30	60	80	60	5	60	60	60	33	100	10
ST	80	55	23	10	35	90	23	23	40	55		69.5
MMA		8	10	5	4		10	10				10
AN		2		2								
AA	7	2	5	2	1	2	5	5		7		
TA	3	2	2				2	2		5		0.5
MA		1		1		1						
重合(nm)	100	50	300	70	150	510	35	1400	940	350	270	1600
BD	42	35	42	35	30	42	35	30	42	35	30	32
ST					10			10				
MMA						18	15	10	18	15	10	18
AN												7
AA												3
TA												
重合体(a1)率(%)	40.1	35.2	40.3	50.2	40.1	60.2	40.1	49.9	50.1	49.8	38.2	45.1
グラフト率(%)	55	60	57	51	70	52	63	72	58	62	72	68

10

20

30

40

50

【0026】

表1および表2における単量体の略称は、それぞれ以下の単量体を表す。

- ・BD：1，3－ブタジエン
- ・ST：スチレン
- ・MMA：メタクリル酸メチル
- ・AN：アクリロニトリル
- ・AA：アクリル酸
- ・TA：イタコン酸
- ・MA：メタクリル酸

2.3. 合成例2～12

ジエン系重合体(a1)を合成するための単量体の種類及び量、重合体鎖(a2)の種類及び量を、それぞれ表1に記載の通りとし、また必要に応じて乳化剤量を調整した以外は、合成例1と同様にして固形分濃度40質量%の重合体粒子を含有する水系分散体を調製した。結果を表1に示す。

＜重合体(B)の製造＞

2.4. 合成例13

重合体(B-1)として、スチレン単量体単位70質量部、アクリロニトリル単量体単位30質量部、Mwが8600であるアクリロニトリル・スチレン共重合体を用いた。結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

	合成例13	合成例14	合成例15
重合体(B)	重合体(B-1)	重合体(B-2)	重合体(B-3)
BD			
ST	70	64	60
MMA			20
AN	30	36	20
AA			
TA			
MA			
Mw	8600	17600	15000

【0028】

同様にして、重合体(B-2)及び重合体(B-3)として、表2に記載の重合体を用いた。

2.5. 実施例1～8、比較例1～4

表3に示す配合割合で、ヘンシェルミキサーにより3分間混合した後、ナカタニ機械社製のNVC型50mmベント付き押出機を用いてシリンダ温度180～220℃で押出して、本願組成物からなるペレットを得た。このペレットを十分に乾燥し、日本製鋼所社製のJ100E-C5型射出成形機を用いてシリンダ温度200℃、金型温度50℃で射出成形し、各種評価用試験片を得た。この試験片を用い、上記のアイゾット衝撃強度測定、めっき密着性試験、塗装性試験を行った。その評価結果を表3に示す。

【0029】

10

20

30

40

50

【表 3】

[illegible]

【 0 0 3 0 】

表3より明らかなように、実施例1～8に示した組成物を用いて得られた成形体は、耐衝撃性に優れ、短いエッチング時間においても良好な密着性を示すことが分かった。また、塗装性についても良好であった。一方、比較例1～4では、耐衝撃性、短いエッチング時間においても良好な密着性、塗装性のいずれも良好である成形体は得られなかった。

本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を包含する。また本発明は、上記の実施形態で説明した構成の本質的でない部分を他の構成に置き換えた構成を包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成をも包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成をも包含する。

フロントページの続き

R株式会社内

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開平04-225010 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0036593 (US, A1)
特公昭43-006063 (JP, B1)
特開昭53-012980 (JP, A)
特開平06-228246 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 279/04
C23C 18/16