

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4866560号  
(P4866560)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int.Cl.

C08J 9/32 (2006.01)  
B60R 13/06 (2006.01)

F 1

C08J 9/32 CES  
B60R 13/06

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2005-78313 (P2005-78313)  
 (22) 出願日 平成17年3月18日 (2005.3.18)  
 (65) 公開番号 特開2006-257313 (P2006-257313A)  
 (43) 公開日 平成18年9月28日 (2006.9.28)  
 審査請求日 平成20年2月21日 (2008.2.21)

(73) 特許権者 000158840  
 鬼怒川ゴム工業株式会社  
 千葉県千葉市稲毛区長沼町330番地  
 (74) 代理人 100096459  
 弁理士 橋本 剛  
 (74) 代理人 100086232  
 弁理士 小林 博通  
 (74) 代理人 100092613  
 弁理士 富岡 潔  
 (72) 発明者 野中 良子  
 千葉県千葉市稲毛区長沼町330番地 鬼怒川ゴム工業株式会社内  
 (72) 発明者 真中 将一  
 千葉県千葉市稲毛区長沼町330番地 鬼怒川ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子成形体および自動車用ウェザーストリップ

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも、エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体を100phrと、算術平均粒径60nm以上のカーボンブラックを60phr~120phrと、軟化剤を100phr以下と、熱膨張マイクロカプセルを1phr~10phrと、シリコーン化合物を30phr以下と、を配合した高分子材料組成物を押し出し成形加硫して成る高分子成形体であって、

前記高分子成形体の表面に熱膨張由来凹凸面が形成されると共に、その熱膨張由来凹凸面の表面にカーボン由来粗面が形成されたことを特徴とする高分子成形体。

## 【請求項 2】

少なくとも、エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体を100phrと、算術平均粒径60nm以上のカーボンブラックを60phr~120phrと、軟化剤を100phr以下と、熱膨張マイクロカプセルを1phr~10phrと、シリコーン化合物を30phr以下と、を配合した高分子材料組成物を押し出し成形加硫して成る自動車用ウェザーストリップであって、

前記高分子成形体の表面に熱膨張由来凹凸面が形成されると共に、その熱膨張由来凹凸面の表面にカーボン由来粗面が形成されたことを特徴とする自動車用ウェザーストリップ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

**【0001】**

本発明は、高分子材料組成物、高分子成形体、および自動車用ウェザーストリップに関するものであって、例えば自動車用のドアパネルやガラス等に適用されるものである。

**【背景技術】****【0002】**

ゴム材料等の高分子材料が配合された高分子材料組成物から成る加硫成形体（以下、高分子成形体と称する）は、種々の用途に適用されており、その用途に応じた特性を満たすことができるよう研究開発されている。例えば、ウェザーストリップに適用される高分子成形体の軽量化を図る技術として、熱膨張性マイクロカプセル（以下、熱膨張カプセルと称する）を配合した高分子材料組成物を用い、その組成物の加硫時に該熱膨張カプセルを熱膨張（微発泡化）させる手段が知られており、前記の高分子成形体の比重を低くすると共に十分な硬度を得る試みがなされている（例えば、特許文献1等）。

【特許文献1】特開平6-183305号公報（段落【0004】～【0006】、図1等）。

**【0003】**

また、前記の高分子成形体は、その高分子成形体が使用される対象（以下、被使用対象と称する；例えば、自動車用ウェザーストリップの場合にはドアパネルやガラス等）に対する滑性や耐貼り付き性が低いため、これら特性を要する場合には例えば高分子弹性材料から成る表面処理剤を、該高分子成形体の表面（少なくとも、諸特性を要する箇所の表面）に対して塗布する手段が採られている。

**【0004】**

前記の表面処理剤に求められる特性としては、被使用対象に対する高分子成形体表面の滑性（例えば、高分子成形体が被使用対象に対して摺動するように用いられる場合には、スティックスリップによる低級音が発生しないようにする特性），耐貼り付き性（例えば、高分子成形体と被使用対象との張り付きによる該高分子成形体の機能低下が起こらないようにする特性），撥水性（例えば、高分子成形体の凍結を防止する特性）等の向上が挙げられる。

**【0005】**

例えば、自動車用ドア（ドアパネル）に用いられシール部（例えば、スポンジゴムから成るシール部）を構成したウェザーストリップの場合は、そのシール部に表面処理剤を塗布しておくことにより、ドア開閉時におけるシール部とドアパネルとの張り付きを防止して該ドア開閉が困難にならないようにし、たとえ寒冷地であっても該シール部が凍結されないようにしている。また、前記の高分子成形体の表面がガラスやドアパネル等と摺動する用途の場合には、前記の表面処理剤により該高分子成形体表面の滑性を高めてスティックスリップによる低級音の発生を防止している。

**【0006】**

前記の表面処理剤としては、例えば硬化性のポリウレタンにジオルガノポリシロキサンを添加して成るものが知られており、その表面処理剤を高分子成形体に塗布し滑性、耐貼り付き性、撥水性等を向上させることが知られている。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかしながら、前記のように高分子成形体に表面処理剤を塗布する場合には、その塗布条件（例えば、塗布する際の表面処理剤の温度、粘度等や、被塗布対象である高分子成形体の温度等）に応じて塗布斑が生じたり（例えば、表面処理剤が均一に塗布されず塗布斑が生じたり）、その塗布された表面処理剤による層（以下、表面処理層と称する）の厚さが不十分になる恐れがあった。

**【0008】**

このため、目的とする高分子成形体の生産性（加工性、製品歩留まり等）が低下すると共に、十分な滑性、耐貼り付き性、撥水性等が得られず、高分子成形体の機能等を発揮で

10

20

30

40

50

きない恐れがあった。

【0009】

本発明は、前記課題に基づいてなされたものであり、表面処理剤の塗布等を行わなくとも、生産性を損うことなく高分子成形体の滑性、耐貼り付き性、撥水性等を高め、目的とする高分子成形体の機能を十分に発揮する高分子材料組成物、高分子成形体、および自動車用ウェザーストリップを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、前記課題の解決を図るために、請求項1記載の発明は、少なくとも、エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体を100phrと、算術平均粒径60nm以上のかーボンブラックを60phr~120phrと、軟化剤を100phr以下と、熱膨張マイクロカプセルを1phr~10phrと、シリコーン化合物を30phr以下と、を配合した高分子材料組成物を押し出し成形加硫して成る高分子成形体であって、前記高分子成形体の表面に熱膨張由来凹凸面（すなわち、熱膨張カプセルの配合量、熱膨張度合い等に応じた凹凸面）が形成されると共に、その熱膨張由来凹凸面の表面にカーボン由来粗面（すなわち、カーボンブラックの粒径、配合量等に応じた表面粗度の面）が形成されたことを特徴とする。

【0013】

請求項2記載の発明は、少なくとも、エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体を100phrと、算術平均粒径60nm以上のかーボンブラックを60phr~120phrと、軟化剤を100phr以下と、熱膨張マイクロカプセルを1phr~10phrと、シリコーン化合物を30phr以下と、を配合した高分子材料組成物を押し出し成形加硫して成る自動車用ウェザーストリップであって、前記高分子成形体の表面に熱膨張由来凹凸面が形成されると共に、その熱膨張由来凹凸面の表面にカーボン由来粗面が形成されたことを特徴とする。

【0014】

本発明のように、少なくともエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体100phr、算術平均粒径60nm以上のかーボンブラック50phr超~120phr、軟化剤100phr以下、熱膨張マイクロカプセル1phr~10phr配合した高分子材料組成物により、表面処理剤等を塗布しないため、その塗布条件等を考慮する必要がなくなる。

【0015】

また、前記の高分子材料組成物を押し出し成形加硫して成る高分子成形体は、加硫時に前記の熱膨張マイクロカプセルが膨張するため、該高分子成形体の表面には熱膨張カプセルの配合量、熱膨張度合いに応じた形状の熱膨張由来凹凸面が形成される。さらに、算術平均粒径60nm以上のかーボンブラック50phr超~120phr配合したことにより、前記の高分子成形体内において局所的にエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体成分の多い部分が形成され、その部分で収縮等を起こすため、前記の熱膨張由来凹凸面にはカーボンブラックの粒径、配合量等に応じた表面粗度のカーボン由来粗面が形成される。これにより、前記の高分子成形体と被使用対象との接触面積は小さくなる。

【0016】

前記のエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体、カーボンブラック、軟化剤、熱膨張マイクロカプセル、シリコーン化合物の配合量は、それぞれの配合量は目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度とすることが好ましい。

【0017】

例えば、前記のエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体、カーボンブラック、軟化剤、熱膨張マイクロカプセルの配合量において、本発明に示す範囲外では、高分子材料組成物の加工性や高分子成形体の特性（滑性、耐貼り付き性、撥水性等）が低下する可能性がある。

【0018】

10

20

30

40

50

前記のシリコーン化合物が過剰に配合されている場合には、前記の高分子成形体を被使用対象に溶融接着（例えば、熱可塑性エラストマーとの溶融接着や、ゴム部材と射出成形等する際の溶融接着）することが困難になる可能性がある。

【0019】

また、前記の各材料の他に、例えば一般的な押出し成形加硫による高分子成形体の技術分野で扱われている各種材料を適宜配合しても良いが、それぞれの配合量は目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度とすることが好ましい。

【0020】

例えば、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等を用いる場合、それらの配合量が少なすぎると加硫進行が緩慢となり、該配合量が多すぎるとブルーム現象等を引き起こす可能性がある。

【発明の効果】

【0021】

以上示したように本発明によれば、熱膨張由来凹凸面にカーボン由来粗面が形成された高分子成形体が得られ、その高分子成形体表面と被使用対象との接触面積が小さくなるため、例えば表面処理剤の塗布等を行う必要がなく、生産性を損うことなく十分良好な滑性、耐貼り付き性、撥水性等が得られる。したがって、本発明のような高分子成形体を自動車用ウェザーストリップ等に適用することにより、そのウェザーストリップに要求される機能を十分に発揮できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明の実施の形態における高分子材料組成物、高分子成形体、自動車用ウェザーストリップを図面等に基づいて詳細に説明する。

【0023】

本実施の形態は、ゴム材料（例えば、エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体）等の高分子材料を配合し押出し成形加硫による高分子成形体に係るものであり、少なくとも前記の高分子材料、カーボンブラック、軟化剤、熱膨張カプセルをそれぞれ所定量配合し、前記のカーボンブラックには比較的粒径の大きいものを少量（一般的な押出し成形加硫による高分子成形体の技術分野で扱われている量（例えば、140 phr以上）よりも少量）用いるものである。

【0024】

一般的な押出し成形加硫においては、高分子材料組成物を押出し成形機のダイから吐出した後、その吐出物（押出し成形物）をフリーな状態（型成形とは異なり、吐出物に対する圧力が殆どからない状態）にて架橋反応させることにより、目的とする高分子成形体を得るものである。したがって、例えば一般的な高分子成形体として、エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体に平均粒径60nm未満のカーボンブラックを配合した場合、または、60nm以上であっても120phrより多く配合した場合には、その高分子材料組成物を押出し成形加硫して成る高分子成形体は、図1Aの構造モデル図に示すように該高分子成形体（図中では符号10）の表面は比較的平坦なものとなる。

【0025】

また、前記エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体に平均粒径60nm以上のカーボンブラックが120phr以下配合された高分子材料組成物を押出し成形加硫して成る高分子成形体の場合には、図1B、図1C（図1Bの部分拡大図）の構造モデル図に示すように高分子成形体の表面に対して表面粗度の小さいカーボン由来粗面10aが形成される。これは、粒径の大きなカーボンブラックの配合量が比較的少量であるため、前記の高分子成形体内において局所的にエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体成分の多い部分が形成され、その部分で収縮等を起こし易くなるためと考えられる。

【0026】

ここで、前記エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体に対し背景技術の欄に記載した熱膨張カプセルが配合された高分子材料組成物を押出し成形加硫して成る高分

10

20

30

40

50

子成形体の場合には、図 1 D の構造モデル図に示すように高分子成形体の表面に対し熱膨張力カプセル 10 c の熱膨張によりカプセルの高分子成形体の外側の殻壁（詳細説明後出）が破壊焼失した形状の熱膨張由来凹凸面 10 b が形成される。なお、前記の熱膨張力カプセル 10 c の替わりに有機発泡剤等が配合された高分子材料組成物を押し出し成形加硫した場合、高分子成形体の表面には先に皮膜が形成され、大きく皮膜表面が粗くなる。ただし、前記のように大きく粗くなるのみであれば、本発明の課題である滑性、耐貼り付き性を達成することはできない。

#### 【 0 0 2 7 】

一方、本実施の形態に基づいて、前記エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体に対し平均粒径 60 nm 以上のカーボンブラックが 120 phr 以下配合されると共に、熱膨張力カプセルが配合された高分子材料組成物を用い、その高分子材料組成物を押し出し成形加硫して成る高分子成形体の場合には、図 1 E の構造モデル図に示すように高分子成形体の表面に対し熱膨張由来凹凸面 10 b が形成されると共に、その熱膨張由来凹凸面 10 b に対してカーボン由来粗面 10 a が形成される。

#### 【 0 0 2 8 】

本実施の形態の高分子材料組成物および高分子材料組成物から成る成形体においては、以下に示すようなエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体、カーボンブラック、軟化剤、熱膨張力カプセルだけでなく、例えば使用目的に応じて発泡剤、シリコーン化合物、加硫剤、加硫促進助剤、加工助剤、無機充填剤等の各種添加剤が適宜配合されたものであっても良い。

#### 【 0 0 2 9 】

[ エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体 ]  
エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体の オレフィンとしては、例えばプロピレン、1 プテン、1 ペンテン、1 ヘキセン、4 メチル 1 ペンテン、1 オクテン、1 デセン等が挙げられ、好ましくはプロピレンとする。もちろん、前記の オレフィン群のなかから複数のものを選択し、例えばプロピレンと 1 プテンの如く組み合わせて使用しても良い。

#### 【 0 0 3 0 】

また、ポリエン共重合体が 5 エチリデン 2 ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5 ビニル 2 ノルボルネン、ノルボルナジエン、メチルテトラヒドロインデン等の環状の非共役ポリエンであるものや、1,4 ヘキサジエン、7 メチル 1,6 オクタジエン、4 エチリデン 8 メチル 1,7 ノナジエン、4 エチリデン 1,7 ウンデカジエン、4,8 ジメチル 1,4,8 デカトリエン等の鎖状の非共役ポリエンであるものが挙げられる。これら各非共役ポリエンは、単独、または 2 種類以上組み合わせたものでも良く、その構成単位（エチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体における非共役ポリエンの含有比率）は例えば 1 wt % ~ 20 wt % とし、好ましくは 1 wt % ~ 15 wt %、より好ましくは 5 wt % ~ 11 wt % である。このようなエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体としては、例えば D S M · E l a s t o m e r s 社製の K e l t a n 7341 A を適用することができる。

#### 【 0 0 3 1 】

[ カーボンブラック ]  
前記のカーボンブラックには、例えば高分子成形体の技術分野で適用されているもので、平均粒径（算術平均粒径）60 nm 以上、好ましくは 70 nm ~ 90 nm のものを用いる。また、このカーボンブラックの配合量は、50 phr 以下であると混練加工が困難となるため、50 phr 超 ~ 120 phr 以下、好ましくは 60 phr 以上 ~ 120 phr 以下とする。このようなカーボンブラックとしては、例えば旭カーボン社製の旭カーボンブラック・旭 50 や旭カーボンブラック・旭 55 において算術平均粒径 60 nm 以上のロットを選定して適用することができる。

#### 【 0 0 3 2 】

[ 热膨張カプセル ]

10

20

30

40

50

前記の熱膨張カプセルには、例えば加熱により気体を発生し得る液体（例えば、低沸点の炭化水素、塩素化炭化水素）を熱可塑性樹脂の殻壁（例えば、球状の殻壁）内に充填したもの（熱膨張性の熱可塑性樹脂粒子）で、真比重0.1以下、粒径（メディアン径）5μm～100μmであって、その液体が膨張開始温度（例えば、100～200）以上の温度の加熱（例えば、加硫温度での加熱）により膨張し、目的とする高分子成形体内にて例えば30μm～300μmの熱膨張セルを形成する液体封入熱可塑性樹脂粒子が挙げられる。

#### 【0033】

前記の熱膨張カプセルの殻壁を構成する熱可塑性樹脂の成分として、好ましくは（メタ）アクリルニトリル重合体や、（メタ）アクリルニトリルを多く含有する重合体が挙げられ、それら重合体に対するモノマー（いわゆる相手側のモノマー；コモノマー）として、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン系モノマー、（メタ）アクリレート系モノマー、酢酸ビニル、ブタジエン、ビニルピリジン、クロロブレン等のモノマーが挙げられる。

#### 【0034】

なお、前記の殻壁は、未架橋であることが好ましいが、例えば一般的なジビルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の架橋剤により架橋されたものであっても良い。また、熱膨張カプセル内に充填される液体としては、例えばn-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ブタン、イソブタン、ヘキサン、石油エーテル等の炭化水素類や、塩化メチル、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロルエチレン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。

#### 【0035】

熱膨張カプセルとしては、大日精化工業社製のダイフォームH750Dの他、同シリーズであるH770D、H850D、M430を好適に使用することができる。また、例えば、松本油脂社製のマツモトマイクロスフェアーフ85D、F100Dや、スウェーデン国・エクスパンセル社製のEXPANCEL 091DU-80、092DU-120等を適用することもできる。熱膨張カプセルの配合量は、1.0phr～10phr、好ましくは2phr～6phrとする。

#### 【0036】

このような熱膨張カプセルをエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体等の高分子材料に添加する場合、その熱膨張カプセルの飛散の防止や分散性の向上を図るために、あらかじめ他の使用材料（例えば、高分子弹性体・熱可塑性樹脂、軟化剤、無機充填材等の何れか、または複数のもの）と混合してから用いても良い。熱膨張カプセルを他の使用材料と混合してから用いる場合には、該発泡剤の混合比率を10wt%～99wt%、好ましくは10wt%～50wt%に調整する。また、前記のような熱膨張カプセルは何れか1種類を用いても良く、複数の種類のものを組み合わせて用いても良い。

#### 【0037】

##### 〔軟化剤〕

前記の軟化剤としては、例えばプロセスオイル、パラフィン系オイル、潤滑油、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤や、コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤や、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤が挙げられる。これら各軟化剤のうち、好ましくは石油系軟化剤が挙げられ、より好ましくはパラフィン系オイルが挙げられる。また、前記のような軟化剤は、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度の配合量で用い、例えば100phr以下とする。

#### 【0038】

##### 〔発泡剤〕

前記の発泡剤としては、例えば4,4'オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラジド(OBSH)、アゾジカルボンアミド(ADCA)、ジニトロソベンタメチレンテトラミン(DPT)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、パラトルエンスルホニルヒドラ

10

20

30

40

50

ジド (T S H) 、ヒドラゾジカルボンアミド (H D C A) 、バリウムアゾカルボキシレート等が挙げられる。

【0039】

なお、前記の発泡剤は、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度 ( 例えは、0 ~ 10 p h r ) に用いる。また、前記の発泡剤と共に、尿素系誘導体、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸等の発泡助剤を用いても良い。

【0040】

〔シリコーン化合物〕

前記のシリコーン化合物としては、シリコーンゲル系、シリコーンオイル系、シリコーンパウダー系、シリコーン含有ポリマー系、シリコーングラフトポリマー系のものやシリコーン含有有機樹脂等が挙げられ ( 例えは、信越化学社製の K E 7 6 B S , K F 9 9 , K F 9 6 や、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製の E 5 0 0 , E 6 0 0 , B Y 2 7 シリーズ ( 好ましくは、B Y 2 7 - 0 0 1 , B Y 2 7 - 0 0 2 , B Y 2 7 - 2 0 1 , B Y 2 7 - 2 0 1 C , B Y 2 7 - 2 0 2 , S P - 3 0 0 , S P - 3 1 0 ) 等 ) 、その他一般的に販売されているシリコーン化合物であっても好適に用いることができる。

10

【0041】

前記のようなシリコーン化合物は、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度の配合量 ( 例えは、0 ~ 30 p h r ) で用いる。また、前記の各シリコーン化合物は、何れか 1 種類を用いても良く、複数の種類のものを組み合わせて用いても良い。

20

【0042】

〔加硫剤〕

前記の加硫剤としては、硫黄が挙げられ、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度の配合量で用い、好ましくは 0.5 p h r ~ 2 p h r 程度とする。

【0043】

〔加硫促進剤〕

前記の加硫促進剤としては、チアゾール系、チウラム系、スルフェンアミド系、グアニジン系、チオウレア系、ジチオカルバミン酸系のものが挙げられ、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度の配合量で用い、好ましくは 2 p h r ~ 8 p h r 程度とする。

30

【0044】

〔加硫促進助剤〕

前記の加硫促進助剤としては、酸化亜鉛 ( 亜鉛華 ) 、炭酸亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、一酸化亜鉛等が挙げられ、好ましくは酸化亜鉛、酸化マグネシウムが挙げられる。これら加硫促進助剤は、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度の配合量で用い、好ましくは 5 p h r 程度とする。

【0045】

〔加工助剤〕

前記の加工助剤としては、ステアリン酸、リシノール酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸や、その高級脂肪酸のエステル類や、ステアリン酸等の高級脂肪酸の塩が挙げられ、その他の高分子成形体の技術分野で加工助剤として扱われている化合物を用いても良い。これら加工助剤は、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体の特性を損わない程度の配合量で用い、好ましくは 5 p h r 程度とし、より好ましくは 3 p h r 以下とする。

40

【0046】

〔無機充填剤〕

前記の無機充填剤としては、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、カオリン、マイカ、ゼオライト等が挙げられ、何れか 1 種類を用いても良く、複数の種類のものを組み合わせて用いても良い。また、前記のような無機充填剤は、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体

50

の特性を損わない程度の配合量で用い、例えば0～100phr程度とする。

【0047】

[ その他の添加剤 ]

前記の各種添加剤の他には、脱水剤、酸化防止剤、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、防雲剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、分散剤、難燃剤、帯電防止剤、導電性付与剤、粘着付与剤、架橋剤、架橋助剤、金属不活性剤、分子量調整剤、防菌・防黴剤、蛍光増白剤、摺動性向上剤、着色剤（酸化チタン等）、金属粉末（フェライト等）、ガラス纖維、無機纖維（金属纖維等）、炭素纖維、有機纖維（アラミド纖維等）、複合纖維、ガラスバルーン、ガラスフレーク、グラファイト、カーボンナノチューブ、フラーん、硫酸バリウム、フッ素樹脂、充填剤ポリオレフィンワックス（ポリマービーズ等）、セルロースパウダー、ゴム紛、再生ゴム等が挙げられ、何れか1種類または複数の種類のものを組み合わせ、目的とする高分子材料組成物や高分子成形体に応じて適宜使用して良い。

【0048】

[ 製法 ]

前記のエチレン オレフィン・非共役ポリエン共重合体、カーボンブラック、軟化剤、熱膨張カプセル、各種添加剤等を混練して目的とする高分子材料組成物を得る場合、例えば接線式ミキサー、噛み合い式ミキサー、ニーダー等の各種密閉式混練機や、混練式の二軸押出成形機やオープンロール等を適宜使用する。また、前記の高分子材料組成物を押出し成形加硫して目的とする高分子成形体を得る場合には、例えば連続熱風加硫槽（H A V）、高周波加硫装置（UHF）、流動床加硫機（PCM）等を適宜使用することができ、好ましくは連続熱風加硫槽と高周波加硫装置とを組み合わせた構成を使用する。

【実施例】

【0049】

次に、本実施の形態に基づいて種々の高分子材料組成物（後述のゴム配合物S1～S13（実施例）、P1～P11（比較例））を作製し、それら高分子材料組成物の加工性および高分子成形体（後述の試料G S 1～G S 13（実施例）、G P 1～G P 11（比較例））の物性等を調べた。

【0050】

まず、高分子材料としてエチレン プロピレン 5 エチリデン 2 ノルボルネン（DSM・Elastomers社製のKeltan 7341A）を100phr用い、密閉式ミキサーにて素練した。その後、前記の素練物に対し、算術平均粒径が80nm、60nm、45nmのカーボンブラック（以下、それぞれカーボン80nm、60nm、45nmと称する）のうち1種類以上を50phr～140phr、軟化剤（JOMO社製のプロセスオイルP-300）を80phr～120phr、シリコーン化合物（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のBY27-002）を0～40phr加え、所定時間混練した。

【0051】

なお、本実施例においては、前記のカーボン80nm、60nm、45nmとして、旭カーボン社製の旭カーボンブラック・旭50、旭55、60の材料ロットから、それぞれ算術平均粒径80nm、60nm、45nmに該当するものを選定して用いた。また、前記の各種材料の他に、加工助剤としてステアリン酸、ポリエチレングリコールを1phr、無機充填剤として炭酸カルシウムを30phr、加硫促進助剤として活性亜鉛化を3phr加えてから、所定時間混練した。

【0052】

その後、前記の密閉式ミキサーで得た混練物を取り出し、オープンロール機で混練しながら、熱膨張カプセル（大日精化工業社製のダイフォームH750D）を0～20phr、発泡剤として4,4'オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラジド系のものを0～3.5phr加え（混練物をロールに巻きつけてから加え）、所定時間混合（ブレンド）することにより、後述の表1に示すように種々の組成のゴム配合物（リボン状またはシート状

で未加硫のゴム配合物) S 1 ~ S 13, P 1 ~ P 11を得た。

【0053】

なお、本実施例では、前記の各種材料の他に、加硫剤として硫黄を1 p h r、加硫促進剤としてチウラム系、チアゾール系、スルフェンアミド系、ジチオカルバミン酸系のものを合わせて5 p h r加え、所定時間混合した。

【0054】

次に、前記の各ゴム配合物において、それぞれ高分子成形体用の押出成形機を用いて押出成形(後述の図2に示す成形体が得られるような口金形状を有し押出成形機で、スクリュー回転数を調整して押出成形)した後、その押出成形物を連続熱風加硫槽にて加硫(温度200, 10分間で加硫)することにより、図2に示すように略平板状の基部(厚さ2 mm, 幅25 mmの基部)21に対し横断面略円状のチューブ部(肉厚2 mmのチューブ)22が設けられた高分子成形体(高さ20 mmの高分子成形体)の試料G S 1 ~ G S 13, G P 1 ~ G P 11(図中では符号20)をそれぞれ作製した。

10

【0055】

なお、前記の試料G P 4, G P 5の表面には、ウレタンポリオール85 p h r, ポリイソシアネート15 p h r, ジオルガノシロキサン40 p h r, 硬化性シリコーンオイル40 p h r, 触媒4 p h r, つや消し剤15 p h r, 溶剤1500 p h rを配合して成る表面処理剤を塗布したものとする。

【0056】

【表1】

		ゴム配合物												
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
主な成分	カーボン80nm	60	100	120	100	100	100	100	100	—	100	120	100	100
	カーボン60nm	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
	カーボン45nm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	軟化剤	80	80	80	100	80	80	80	80	80	80	100	80	80
	熱膨張カプセル	2	2	2	2	6	10	2	2	2	2	2	6	2
	シリコーン化合物	20	20	20	20	20	20	2	10	20	—	—	20	40
主な成分	有機発泡剤	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		ゴム配合物												
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11		
カーボン80nm	140	100	100	140	140	140	50	120	100	—	—			
カーボン60nm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	140			
カーボン45nm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—		
主な成分	軟化剤	110	80	80	110	110	80	80	120	80	80	80	80	
	熱膨張カプセル	—	—	—	—	—	2	2	2	20	20	2	2	
	シリコーン化合物	—	—	20	—	—	20	20	20	20	—	—	—	
	有機発泡剤	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	

(単位: phr)

10

20

30

40

## 【0057】

前記のように作製した各ゴム配合物の加工性（混練加工性，押出成形性）、および各試料の表面状態（表面粗度），耐貼り付き性（貼付力），滑性（摩擦係数）撥水性（水の接

50

触角)を、それぞれ以下に示す方法により測定し、それら測定結果を後述の表2に示した。なお、後述の表2の総合評価の項目において、記号「\_」、「\_」、「x」は、それぞれ自動車用ウェザーストリップ等に高分子成形体として良好に適用できる場合、十分適用できる場合、適用困難な場合を示すものとする。

#### 【0058】

##### [混練加工性]

前記の各ゴム配合物において、14インチロールを備え各ロール間の距離が5mmに設定されたオープンロール機により混練し、前記の各ロールに対するゴム配合物の巻き付き性を観測した。なお、後述の表2の混練加工性の項目において、記号「\_」はゴム配合物が各ロール間へ容易に浸入し該ロールに密着するよう巻き付いた場合を示し、記号「x」はゴム配合物が各ロールに密着せずに垂れ下がったり途中で切断された場合を示すものとする。また、記号「\_」はゴム配合物が各ロール間へ浸入し難いが、時間経過と共に該ロールに密着するよう巻き付いた場合を示す。

#### 【0059】

##### [押出成形性]

直径75mmの押出機で、回転数が15rpmに設定された押出成形機により、前記の各ゴム配合物(押出成形時の温度60±5に調整されたゴム配合物)において1分間の押出成形を行い、図2に示した形状の高分子成形体(試料20)をそれぞれ得た。

#### 【0060】

この押出成形を各ゴム配合物毎に100回繰り返し、その押出成形毎に押出成形機から吐出された押出成形物(未加硫物)の質量(g)をそれぞれ吐出量として秤量した。そして、各ゴム配合物毎に、吐出量のばらつき(%)を下記(1)式により算出した。

#### 【0061】

$$\text{吐出量のばらつき(%)} = ((\text{「最大吐出量」} - \text{「最小吐出量」}) / \text{平均吐出量}) \times 100 \dots \dots (1)$$

##### [表面粗度]

前記の試料20を矩形平板状(5mm×100mm×2mm)に打ち抜いて試料片を作製し、その試料片の表面の汚れをアルコールで拭き取った後、表面粗さ計(小坂研究所社製のサーフコーダSE30D)を用いた十点平均法(JIS-B0601; 1982年版に準拠した方法)により該試料片の表面粗度(十点平均粗さ)を測定した。なお、前記表面粗さ計の触針には、カーボン由来粗面、熱膨張由来凹凸面をそれぞれ高感度で測定するために、触針先端半径2μm(カーボン由来粗面用)、250μm(熱膨張由来凹凸面用)のものを使用した。

#### 【0062】

##### [耐貼り付き性]

図3A(平面図)、B(側面図)、C(動作図)に示すように、前記の試料20を矩形平板状(5mm×50mm×2mm)に打ち抜いて2個の試料片30を作製し、それら各試料片30の表面の汚れをアルコールで拭き取った後、矩形平板状(2mm×110mm×70mm)のステンレス板31上に対しそれぞれ60mm隔てて両面接着テープ、接着剤により固定(5mm×50mmの面を固定)した。

#### 【0063】

さらに、前記の各試料片30を覆うように、該試料片30上に矩形平板状(ステンレス板31と同様の形状で、厚さ1.0mm~1.5mm)の自動車用塗装板(ホワイトカラーメラミン板)32を載置し、その塗装板32上に錐部材33を2個載置して49N(24.5N×2個)の荷重を加えながら(塗装板32における試料片30が位置する部分に荷重を加えながら)、恒温槽中(温度80の雰囲気下)にて24時間放置した。

#### 【0064】

そして、前記の錐部材33を取り除き(測定直前に取り除き)、前記のステンレス板31を固定しながら、前記の塗装板32を水平方向(固定された各試料片30の長手方向; 図示矢印方向)に対して速度50mm/分で引張ることにより、その塗装板32と試料片

10

20

30

40

50

30とが完全に剥離した際に生じる最大荷重（単位；N / 5 cm<sup>2</sup>）を貼付力として測定した。なお、ここで使用したN / 5 cm<sup>2</sup>は、2個の試料片30の総接触面積に対する剥離荷重を数値化するために発明者が規定した単位である。

#### 【0065】

##### [摩擦係数]

図4に示すように、前記の試料20を矩形平板状(5mm × 100mm × 2mm)に打ち抜いて試料片40を作製し、その試料片40の表面の汚れをアルコールで拭き取った後、摩擦係数測定機（新東科学製のHEIDON-14D）の支持台（試験台）41上に載置した。そして、0.98Nの荷重を加えR50球面ガラスを構成した錐部材42を前記の試料片40上に載置（R50球面側を載置）し、その錐部材42を水平方向（試料片40の長手方向；図示矢印方向）に対して速度1000mm/分で摺動（試料片40に接触しながら摺動）させることにより、静摩擦係数（μs）、動摩擦係数（μd）を測定した。  
10

#### 【0066】

##### [水の接触角]

図5に示すように、前記の試料20を矩形平板状(5mm × 100mm)に打ち抜いて試料片50を作製し、その試料片50の表面の汚れをアルコールで拭き取り水平な指示台52上に載置し、その試料片50表面に対し水1.5mlを垂直に滴下して10秒間放置した後、その滴下された水滴51と試料片50との接触角θを接触角計（協和界面科学社製のFACE・CONTACT-ANGLEMETER・CA-D型）により測定した。  
20

#### 【0067】

【表2】

		試験料												
目標		GS1	GS2	GS3	GS4	GS5	GS6	GS7	GS8	GS9	GS10	GS11	GS12	GS13
表面処理膜の厚さ(μm)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
混練加工性	◎または○	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎	○	
押出成形性(吐出量のばらつき(%))	3以下	2.8	2.0	1.2	2.2	2.0	2.1	1.6	1.8	1.3	1.2	0.6	2.0	
表面粗度(μm)	触針先端半径2μm	—	25.1	21.9	20.2	22.3	23.7	23.5	21.3	22.0	19.3	21.2	18.9	
	触針先端半径250μm	—	17.0	16.3	15.8	16.5	18.2	22.3	16.0	16.0	15.7	15.8	15.4	
貼付力(N/5cm <sup>2</sup> )	49.0以下	19.6	22.5	35.3	41.2	20.6	19.6	31.4	26.5	45.1	37.2	47.0	24.5	
摩擦係数	静摩擦係数	2.0以下	1.45	1.49	1.78	1.74	1.33	1.28	1.83	1.57	1.79	1.95	1.12	
	動摩擦係数	1.0以下	0.63	0.71	0.98	0.92	0.68	0.66	0.82	0.79	0.89	0.98	0.65	
水の接触角(°)	100以上	111	112	110	111	104	102	101	108	110	93	95	110	
総合評価	◎または○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

		試験料										
目標		GP1	GP2	GP3	GP4	GP5	GP6	GP7	GP8	GP9	GP10	GP11
表面処理膜の厚さ(μm)	無	無	無	有	有	無	無	無	無	無	無	無
混練加工性	◎または○	○	◎	○	◎	○	○	×	○	○	○	○
押出成形性(吐出量のばらつき(%))	3以下	1.5	1.2	2.0	1.5	1.5	0.8	3.5	1.5	2.0	0.9	0.8
表面粗度(μm)	触針先端半径2μm	—	17.0	20.3	19.8	—	—	18.3	26.7	20.9	23.3	13.5
	触針先端半径250μm	—	10.3	10.3	11.9	—	—	14.0	18.1	15.6	25.2	13.8
貼付力(N/5cm <sup>2</sup> )	49.0以下	196.0	94.1	55.9	147.0	8.8	54.9	19.6	54.9	15.7	122.5	127.4
摩擦係数	静摩擦係数	2.0以下	3.50	2.53	2.50	3.20	1.62	2.13	1.42	2.13	1.23	3.70
	動摩擦係数	1.0以下	1.70	1.86	1.83	1.50	0.58	1.07	0.61	1.03	0.62	2.00
水の接触角(°)	100以上	90	90	110	103	107	110	112	108	94	110	109
総合評価	◎または○	×	×	×	○	×	×	○	×	○	×	○

## [ 热膨張カプセルを含まない比較例 ]

まず、前記の表2に示すように、カーボン80nm, 軟化剤, 発泡剤を配合し熱膨張カプセルを配合しないゴム配合物P1～P5は、それぞれ加工性が良好であった。しかしながら、前記の各ゴム配合物を用いて成る試料のうち、シリコーン化合物を含まないゴム配合物P1, P2を用いた試料GP1, GP2は、たとえカーボン80nmや軟化剤の添加量を調整しても耐貼り付き性, 滑性, 摥水性が低くなることを読み取れる。

## 【 0069 】

また、ゴム配合物P2と同様の組成でシリコーン化合物を配合したゴム配合物P3を用いた試料GP3は、十分な摥水性が得られるが、耐貼り付き性, 滑性は低いことが読み取れる。さらに、ゴム配合物P1と同様の組成のゴム配合物P4, P5を用い表面処理剤を塗布した試料GP4(表面処理層の膜厚2μm), GP5(表面処理層の膜厚5μm)は、表面処理層の効果により十分な摥水性が得られるが、試料GP5のように前記の表面処理層の厚さが十分でなければ耐貼り付き性, 滑性が低くなることを読み取れる。

10

## 【 0070 】

## [ 热膨張カプセルを含む比較例 ]

ゴム配合物P3と同様の組成で熱膨張カプセルを配合しカーボン80nmの配合量が一般的であるゴム配合物P6は加工性が良好であり、該ゴム配合物P6を用いて成る試料GP6において十分な摥水性は得られるが、耐貼り付き性, 滑性は低いことが読み取れる。

## 【 0071 】

また、前記のゴム配合物P6と同様の組成でカーボン80nmの添加量が極めて少ないゴム配合物P7は加工性が最も悪いものの、該ゴム配合物P7を用いて成る試料GP7の耐貼り付き性, 滑性は良好であることが読み取れる。

20

## 【 0072 】

## [ 热膨張カプセルまたは軟化剤の添加量を多くした比較例 ]

ゴム配合物P6と同様の組成でカーボン80nmの添加量が比較的少なく軟化剤の添加量が比較的多いゴム配合物P8の加工性は良好であり、該ゴム配合物P8を用いた試料GP8において良好な摥水性が得られるものの、耐貼り付き性, 滑性が低くなることを読み取れる。

## 【 0073 】

また、ゴム配合物P6と同様の組成でカーボン80nmの配合量が比較的少なく熱膨張カプセルの配合量が比較的多いゴム配合物P9の加工性は良好であり、該ゴム配合物P9を用いた試料GP9において良好な耐貼り付き性, 滑性が得られるものの、摥水性が低くなることを読み取れる。

30

## 【 0074 】

## [ カーボンブラックの粒径を調整した比較例 ]

ゴム配合物P3と同様の組成でカーボン45nmまたはカーボン60nmを配合したゴム配合物P10, P11の加工性は良好であり、該ゴム配合物P10, P11を用いた試料GP10, GP11において良好な摥水性が得られるものの、耐貼り付き性, 滑性が低くなることを読み取れる。

## 【 0075 】

40

## [ 热膨張カプセルを含み大きい粒径のカーボンブラックを用いた実施例 ]

カーボン80nmまたはカーボン60nmを60phr～120phr, 軟化剤80phr～100phr, 热膨張カプセル2phr～10phr, シリコーン化合物2phr～20phr, 発泡剤を配合したゴム配合物S1～S9はそれぞれ加工性が良好であり、該ゴム配合物S1～S9を用いて成る試料GS1～GS9は良好な摥水性, 耐貼り付き性, 滑性が得られるなどを読み取れる。

## 【 0076 】

また、ゴム配合物S3, S5またはS5と同様の組成でシリコーン化合物または有機発泡剤を配合しないゴム配合物S10～S12においては、それぞれ加工性が良好であり、該ゴム配合物S10～S12を用いて成る試料GS10～GS12は良好な耐貼り付き性

50

、滑性が得られることを読み取れる。さらに、シリコーン化合物を含まない試料G S 1 0 , G S 1 1においては、試料G S 1 2と比較すると、撥水性が劣っていることが読み取れる。

#### 【0077】

さらにまた、ゴム配合物S 2と同様の組成でシリコーン化合物4 0 p h r配合したゴム配合物S 1 3においては加工性が低下するものの、該ゴム配合物S 1 3を用いて成る試料G S 1 3は良好な撥水性、耐貼り付き性、滑性が得られることを読み取れる。

#### 【0078】

ここで、軟化剤、熱膨張カプセルの配合量がそれぞれ8 0 p h r , 2 p h rであるゴム配合物を用いた試料G P 6 , G P 7 , G S 1 ~ G S 3において、表面粗度の測定結果を図6のカーボン8 0 n mの配合量に対する表面粗度特性図に示した。この図6に示す特性図から、前記の各試料G S 1 ~ G S 3 , G P 6 , G P 7の表面に熱膨張由来凹凸面が形成されると共に、その熱膨張由来凹凸面の表面にカーボン由来粗面が形成され、カーボン8 0 n mの配合量とカーボン由来粗面の粗度には相関があることを判明した。

10

#### 【0079】

また、軟化剤、カーボン8 0 n mの配合量がそれぞれ8 0 p h r , 1 0 0 p h rであるゴム配合物を用いた試料G P 3 , G P 9 , G S 2 , G S 5 , G S 6において、表面粗度の測定結果を図7の熱膨張カプセルの配合量に対する表面粗度特性図に示した。この図7に示す特性図から、熱膨張カプセルの配合量と熱膨張由来凹凸面の粗度には相関があることを判明した。

20

#### 【0080】

なお、前記のゴム配合物S 1 ~ S 1 3と同様に、少なくとも他の高分子弹性体ポリマー、カーボンブラック、軟化剤、熱膨張カプセルを配合したゴム配合物であって、該カーボンブラックの算術平均粒径が6 0 n m以上(例えば、カーボン6 0 n m , 8 0 n m)で配合量が5 0 p h r超~1 0 0 p h r、該軟化剤の配合量が1 0 0 p h r以下、熱膨張カプセルの配合量が1 p h r~1 0 p h rであれば十分な加工性が得られ、そのゴム配合物を用いて成る試料の撥水性、耐貼り付き性、滑性も良好であったことを確認した。

#### 【0081】

以上、本発明において、記載された具体例に対してのみ詳細に説明したが、本発明の技術思想の範囲で多彩な変形および修正が可能であることは、当業者にとって明白なことであり、このような変形および修正が特許請求の範囲に属することは当然のことである。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0082】

【図1】高分子材料組成物を押出し成形加硫して成る高分子成形体の構造モデルを示す説明図。

【図2】実施例で用いた高分子成形体の試料(G S 1 ~ G S 1 3 , G P 1 ~ G P 1 1)の概略説明図。

【図3】実施例における耐貼り付き性の測定方法を示す説明図。

【図4】実施例における摩擦係数の測定方法を示す説明図。

【図5】実施例における水の接触角の測定方法を示す説明図。

40

【図6】実施例におけるカーボン8 0 n mの配合量に対する表面粗度特性図。

【図7】実施例における熱膨張カプセルの配合量に対する表面粗度特性図。

#### 【符号の説明】

#### 【0083】

1 0 ...高分子成形体

1 0 a ...カーボン由来粗面

1 0 b ...熱膨張由来凹凸面

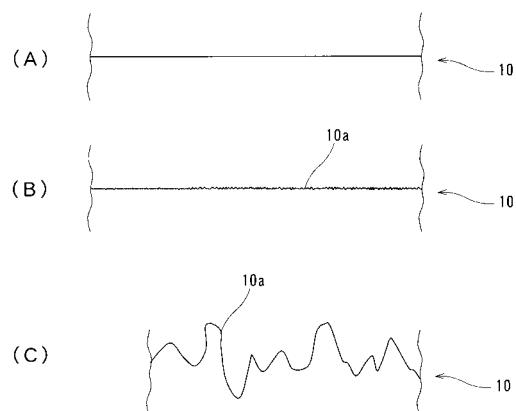
1 0 c ...熱膨張カプセル

2 0 ...試料

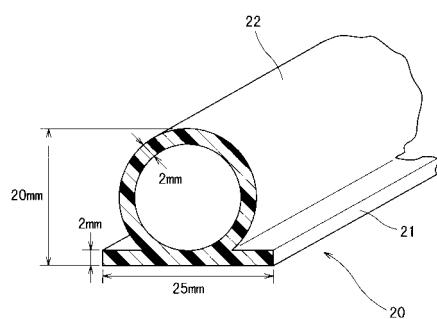
3 0 , 4 0 , 5 0 ...試料片

50

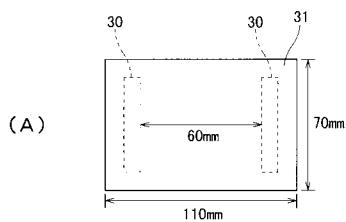
【図1】



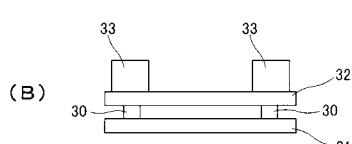
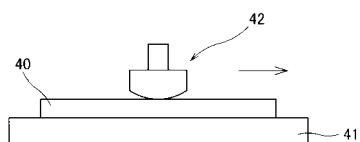
【図2】



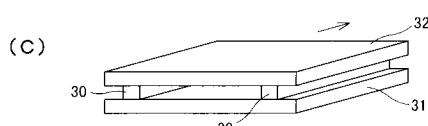
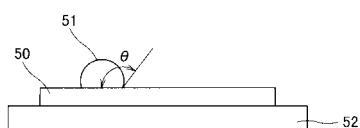
【図3】



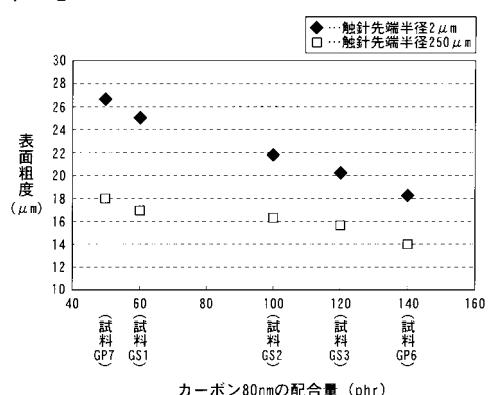
【図4】



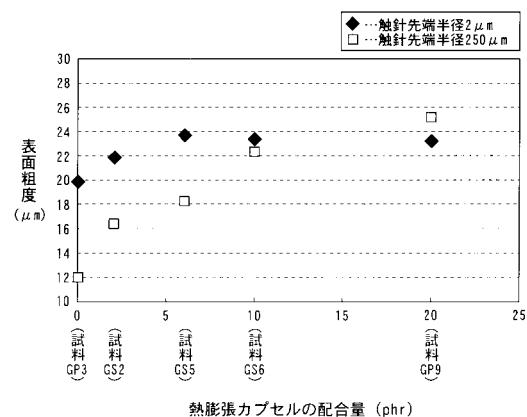
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平08-269248 (JP, A)  
特開平11-166065 (JP, A)  
特開2001-040129 (JP, A)  
特開2000-017140 (JP, A)  
特開昭59-001541 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00 - 9/42  
B60R 13/00 - 15/04  
B60J 1/02  
B60J 10/00 - 10/12