

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4746184号
(P4746184)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/04 (2006.01)

C O 8 J 5/04 C F D

C O 8 K 7/14 (2006.01)

C O 8 J 5/04 C E T

C O 8 L 25/12 (2006.01)

C O 8 J 5/04 C E R

C O 8 L 51/00 (2006.01)

C O 8 K 7/14

C O 8 L 67/03 (2006.01)

C O 8 L 25/12

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-574604 (P2000-574604)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月29日 (1999.9.29)
 (65) 公表番号 特表2002-526625 (P2002-526625A)
 (43) 公表日 平成14年8月20日 (2002.8.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/007208
 (87) 国際公開番号 W02000/020500
 (87) 国際公開日 平成12年4月13日 (2000.4.13)
 審査請求日 平成18年9月27日 (2006.9.27)
 (31) 優先権主張番号 198 45 317.5
 (32) 優先日 平成10年10月1日 (1998.10.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車の内部適用のための熱可塑性ポリエステル成形材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 A ~ F (全部で 100 質量%になる) の合計に対して、

a) 成分 A として少なくとも 1 種の芳香族ポリエステル 10 ~ 97 質量%、その際、成分 A はa 1) ポリブチレンテレフタレート 60 ~ 99 質量%およびa 2) ポリエチレンテレフタレート 1 ~ 40 質量%

からなり、

b) 成分 B として 0 以下の軟相のガラス転移温度および 50 ~ 1000 nm の平均粒度
を有する少なくとも 1 種の粒子状グラフト共重合体 1 ~ 50 質量%、

c) 成分 C として次のモノマー

c 1) 成分 C 1 として少なくとも 1 種のビニル芳香族モノマー 50 ~ 90 質量%および

c 2) 成分 C 2 としてアクリルニトリルおよび / またはメタクリルニトリル 10 ~ 19
質量%

からの少なくとも 1 種の共重合体 1 ~ 50 質量%、

d) 成分 D としてガラス繊維 1 ~ 50 質量%、

e) 成分 E として成分 A および / または C と均質に混和性またはこれらに分散性の他の相
容性ポリマー 0 ~ 25 質量%、f) 成分 F として UV 安定剤、酸化遅延剤、滑剤または離型剤、染料、顔料、着色剤、核
形成剤、帯電防止剤、酸化防止剤、耐熱性改善のため、光安定性増加のため、加水分解抵

抗性または耐薬品性向上のための安定剤、熱分解に対する薬剤、成形体ないしは成形品の製造のために有効な湿潤剤／滑剤 0 ～ 10 質量％、
を含有する、ガラス繊維補強熱可塑性成形材料から製造された自動車内部用成形品。

【請求項 2】

成分 C 2 の含量が 15 ～ 19 質量％であることを特徴とする、請求項 1 記載の成形品。

【請求項 3】

成分 B が次のもの

b 1) 次のモノマー

b 1 1) 成分 B 1 1 としてアクリル酸の $C_{11} \sim C_{10}$ アルキルエステル 75 ～ 99 . 9 質量％、

b 1 2) 成分 B 1 2 として少なくとも 2 個のオレフィン性の非共役二重結合を有する少なくとも 1 個の多官能性モノマー 0 . 1 ～ 10 質量％および

b 1 3) 成分 B 1 3 として 1 種以上の他の共重合可能なモノマー 0 ～ 24 . 9 質量％、
からの粒子状グラフト基幹 B 1 50 ～ 90 質量％
および

b 2) 次のモノマー

b 2 1) 成分 B 2 1 としてビニル芳香族モノマー 50 ～ 90 質量％および

b 2 2) 成分 B 2 2 としてアクリルニトリルおよび／またはメタクリルニトリル 10 ～ 50 質量％

からなるグラフト接枝 B 2 10 ～ 50 質量％

からなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成形品。

【請求項 4】

成分 B 2 1 および／または C 1 が不飽和スチレンであることを特徴とする請求項 3 記載の成形品。

【請求項 5】

成分 B 1 が成分 B 1 1 および B 1 2 からなることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の成形品。

【請求項 6】

成分 B は 10 ～ 90 質量％が 50 ～ 200 nm の平均粒度を有する細粒子状のグラフト共重合体からなり、10 ～ 90 質量％が 250 ～ 1000 nm の平均粒度を有する粗粒子状のグラフト共重合体からなることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の成形品。

【請求項 7】

次の特徴：

P V 3 3 4 1 による炭素放出が 40 μ g 炭素 / g 未満であり；

D I N 5 0 0 1 1 / P V 3 9 0 0 による臭気試験の結果が評点 3 . 5 より良好であり；

ビカー B 軟化温度は 145 より高く；

130 における持続的熱老化 1000 時間後の I S O 1 7 9 / 1 e U による衝撃強さは 30 k J / m² より大きく；

130 における持続的熱老化 1000 時間後の D I N 5 3 4 5 7 による破断時の伸びは 2 % より大きい

を 1 個以上有する請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ガラス繊維補強熱可塑性成形材料、それからなる成形品ならびに成形品を製造するための成形材料の使用に関する。

【0002】

自動車の室内において適用されるポリマー材料からなる成形品は、その機械的性質、その表面性質、その老化挙動ならびに臭気挙動に関する高度の要求を満足しなければならない

10

20

30

40

50

。自動車の内部適用のための成形品の製造のためには、従来種々のポリマー材料が使用される。

【0003】

使用される1つの材料は、ガラス繊維補強のABS/PC（アクリルニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマーおよびポリカーボネートからなるポリマーブレンド）である。しかしこの材料は、不十分なUV安定性、不良な熱老化挙動（熱老化後の靱性および破断時の伸び）、不利な表面性質ならびに殊に不良なにおい特性を有するにすぎない。におい挙動は、確定期間の温度および気候貯蔵後に、知覚しうる臭気を有する揮発性成分を放出する材料の傾向を意味する。

【0004】

他の材料としては、ガラス繊維補強の耐衝撃性改良SMA（スチレン/無水マレイン酸コポリマー）が使用される。SMAも不十分な表面性質、不良な耐熱老化性ならびに不良な臭気挙動を有するにすぎない。

【0005】

さらに、上述した材料はたんに低いビカーB軟化温度（ビカーB < 130）で示される不良な熱形状不変性を有するにすぎない。しかし、使用した材料の良好な熱形状不変性および耐熱老化性は、自動車の内部が、殊に太陽光線の作用下に、著しく加熱されうるので必須である。

【0006】

上述した欠点は、PBT/ASA/PSANを基礎とするポリマー材料（ポリブチレンテレフタレート、アクリルニトリル/スチレン/アクリル酸エステルコポリマーおよびポリスチレン/アクリルニトリルコポリマーからなるポリマーブレンド）で除去することができる。このような材料は、ドイツ特許出願公開第3911828号明細書に一般的に開示されている。実施例は、高いアクリルニトリル含量を有する、PSANコポリマーの成形材料に関する。しかし、これらの成形材料からなる成形品は同様に不良な放出挙動を有する。

【0007】

本発明の課題は、自動車の内部で使用される成形品の製造のために、その機械的、光学および感覚的性質に関し有利な性質ならびに殊に良好な熱形状不変性、耐熱老化性および良好な放出挙動および/またはに臭気挙動を有する適当な成形材料を提供することである。

【0008】

この課題は、成分A～Dおよび場合によりEおよびFの合計（全体で100質量%である）に対して、

- a) 成分Aとして少なくとも1種の芳香族ポリエステル10～97質量%、
- b) 成分Bとして0以下の軟化相のガラス転移温度および50～1000nmの平均粒度を有する少なくとも1種の粒子状グラフト共重合体1～50質量%、
- c) 成分Cとして次のモノマー
 - c1) 成分C1として少なくとも1種のビニル芳香族モノマー50～90質量%および
 - c2) 成分C2としてアクリルニトリルおよび/またはメタクリルニトリル10～25質量%

からなる少なくとも1種の共重合体1～50質量%、

d) 成分Dとしてガラス繊維1～50質量%、

e) 成分Eとして、成分Aおよび/またはCと均質に混和性またはこれらに分散性の他の相容性ポリマー0～25質量%、

f) 成分FとしてUV安定剤、カーボンブラック、顔料、酸化遅延剤、滑剤および離型剤のような通常の添加剤0～10質量%、

を含有する、ガラス繊維補強の熱可塑性成形材料により解決される。

【0009】

本発明による成形材料は、成分Aとして芳香族ポリエステル10～97質量%、好ましく

10

20

30

40

50

は20～75質量%、特に好ましくは30～60質量%を含有する。本発明による成形材料中に含有されるポリエステルは自体公知である。

【0010】

ポリエステルの製造は、テレフタル酸、そのエステルまたは他のエステル形成誘導体と1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオールないしは1,2-エタンジオールとの反応により自体公知の方法で行うことができる。

【0011】

テレフタル酸の20モル%までは、他のジカルボン酸により代えることができる。たんに例として、ここでナフタリンジカルボン酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸およびシクロヘキサジカルボン酸、これらカルボン酸の混合物およびそのエステル形成誘導体が挙げられる。

10

【0012】

ジヒドロキシ化合物1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオールないしは1,2-エタンジオールの20モル%までも、他のジヒドロキシ化合物、たとえば1,6-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、これらジオールの混合物ならびにそのエステル形成誘導体により代えることができる。

【0013】

好ましい芳香族ポリエステルは、専らテレフタル酸および相応するジオール1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールから形成されているポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)および殊にポリブチレンテレフタレート(PBT)である。芳香族ポリエステルは、全部または部分的に、ビン材料からまたはビン製造の廃物からのポリエステルリサイクル物、例えばPET粉砕物の形で使用することもできる。

20

【0014】

特に好ましい実施形において、成分Aは

a1) ポリブチレンテレフタレート60～99質量%、好ましくは80～95質量%および

a2) ポリエチレンテレフタレート1～40質量%、好ましくは5～20質量%からなる。

30

【0015】

本発明による成形材料は、成分Bとして0以下の軟相のガラス転移温度および50～1000nmの平均粒度を有する、少なくとも1種の粒子状グラフト共重合体1～50質量%、好ましくは1～25質量%、特に好ましくは2～15質量%、殊に2～10質量%を含有する。

【0016】

好ましくは、成分Bは次のもの

b1) 0以下のガラス転移温度を有する粒子状グラフト基幹B1 50～90質量%および

b2) 次のモノマー

40

b21) 成分B21としてビニル芳香族モノマー50～90質量%および

b22) 成分B22としてアクリルニトリルおよび/またはメタクリルニトリル10～49質量%

からなるグラフト接枝B2 10～50質量%

からなるグラフト共重合体である。

【0017】

粒子状グラフト基幹B1は、共役ジエン70～100質量%および2個のオレフィン性の非共役二重結合を有する二官能性モノマー0～30質量%からなっているもよい。このようなグラフト基幹は、たとえば成分BとしてABSポリマーまたはMBSポリマーの場合に使用される。

50

【0018】

本発明の好ましい実施形により、グラフト基幹 B 1 は次のモノマー

b 1 1) 成分 B 1 1 としてアクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエステル 75 ~ 99.9 質量%、

b 1 2) 成分 B 1 2 として少なくとも 2 個のオレフィン性の非共役二重結合を有する少なくとも 1 種の多官能性モノマー 0.1 ~ 10 質量%および

b 1 3) 成分 B 1 3 として 1 種以上の他の共重合性モノマー 0 ~ 24.9 質量%からなる。

【0019】

グラフト基幹 B 1 は、好ましくは -20 以下、特に好ましくは -30 以下のガラス転移温度を有するエラストマーである。

10

【0020】

エラストマーの製造のために、主モノマー B 1 1 としてアルコール成分中に 1 ~ 10 個の C 原子、殊に 4 ~ 8 個の C 原子を有するアクリル酸のエステルが使用される。特に好ましいモノマー B 1 1 は、イソブチルアクリレートおよび n - ブチルアクリレートならびに 2 - エチルヘキシルアクリレートであり、そのうち最後に挙げた 2 つのものが特に好ましい。

【0021】

アクリル酸のエステルの外に、架橋モノマー B 1 2 として少なくとも 2 個のオレフィン性の非共役二重結合を有する多官能性モノマー 0.1 ~ 10 質量%、好ましくは 0.1 ~ 5 質量%、特に好ましくは 1 ~ 4 質量%が使用される。例としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリシクロデセニルアクリレートおよびジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレートであり、そのうち最後に挙げた 2 つのものが特に好ましい。

20

【0022】

モノマー B 1 1 および B 1 2 の外に、グラフト基幹 B 1 の構成になお、他の共重合性モノマー、好ましくはブタジエン - 1, 3、スチレン、 - メチルスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリルおよびメタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステルまたはこれらモノマーの混合物 24.9 質量%まで、好ましくは 20 質量%までが関与していてもよい。特に好ましい実施形において、グラフト基幹 B 1 はブタジエン - 1, 3 を含有せず、殊にグラフト基幹 B 1 は専ら成分 B 1 1 および B 1 2 からなる。

30

【0023】

グラフト基幹 B 1 に対し、次のモノマー

b 2 1) 成分 B 2 1 としてビニル芳香族モノマー 50 ~ 90 質量%、好ましくは 60 ~ 90 質量%、特に好ましくは 65 ~ 80 質量%および

b 2 2) アクリルニトリルまたはメタクリルニトリルまたはその混合物 10 ~ 50 質量%、好ましくは 10 ~ 40 質量%、特に好ましくは 20 ~ 35 質量%

からなるグラフト接枝 B 2 がグラフトされている。

【0024】

ビニル芳香族モノマーの例は、非置換スチレンおよび - メチルスチレン、p - クロロスチレンおよび p - クロロ - - メチルスチレンのような置換スチレンである。非置換スチレンおよび - メチルスチレンが好ましく、非置換スチレンが特に好ましい。

40

【0025】

本発明の 1 実施形により、成分 B の平均粒度は 50 ~ 200 nm、好ましくは約 100 nm である。

【0026】

本発明の他の 1 実施形により、成分 B の平均粒度は 200 ~ 1000 nm、好ましくは約 500 nm である。

【0027】

本発明の特に好ましい 1 実施形により、成分 B の粒度分布は双峰性 (bimodal) で

50

あり、その際成分 B は 10 ～ 90 質量%、好ましくは 30 ～ 90 質量%、特に好ましくは 50 ～ 75 質量% が 50 ～ 200 nm、好ましくは約 100 nm の平均粒度を有する細粒子状グラフト共重合体からなり、10 ～ 90 質量%、好ましくは 10 ～ 70 質量%、特に好ましくは 25 ～ 50 質量% が 250 ～ 1000 nm、好ましくは約 500 nm の平均粒度を有する粗粒子状グラフト共重合体からなる。

【0028】

積分質量分布から決められた量が、平均粒度ないしは粒度分布として記載される。すべての事例において、本発明による平均粒度はショルタン (W. Scholtan) およびランゲ (H. Lange) (Kolloid-Z. und Z.-polymer 250 巻 (1972 年)、782 ～ 796 ページ) の方法による超遠心分析を用いて決定されたような粒度の質量平均である。超遠心測定は、試料の粒径の積分質量分布を生じる。これから、どれ程の質量%の粒子が決定された大きさに等しいかまたはより小さい直径を有するかを推定することができる。その際、積分質量分布の d_{50} 値としても表示される平均粒径は、粒子の 50 質量% が d_{50} 値に一致する直径よりも小さい直径を有する粒径として定義されている。その場合、同様に粒子の 50 質量% は d_{50} 値よりも大きい直径を有する。ゴム粒子の粒度分布の幅を特性化するために、 d_{50} 値 (平均粒径) の外に、積分質量分布から生じる d_{10} 値および d_{90} 値が利用される。その際、積分質量分布の d_{10} 値ないしは d_{90} 値は、粒子の 10 質量% ないしは 90 質量% にもとづくという相違はあるが、 d_{50} 値に応じて定義されている。商

【0029】

【数 1】

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

【0030】

は、粒度の分布幅の程度を表す。成分 A として、本発明により使用できる乳化重合体 A は、好ましくは 0.5 より小さい、殊に 0.35 より小さい Q 値を有する。

【0031】

グラフト共重合体 B は、一般に 1 段または多段状に、つまり 1 個の核 (kern) および 1 個以上の殻 (Hülle) から構成された重合体である。この重合体は、1 個の基礎段 (グラフト核) B1 および 1 個、または - 好ましくは - 数個のそれにグラフトされた段 B2 (グラフト接枝)、いわゆるグラフト段またはグラフト殻からなる。

【0032】

単一グラフトまたは多重グラフトにより、1 個または数個のグラフト殻をゴム粒子上に被覆することができ、その際各グラフト殻は他の組成を有することができる。グラフトすべきモノマーに対して付加的に、多官能性架橋モノマーまたは反応性基含有モノマーと一緒にグラフトすることができる (たとえば EP-A 0230282 号、DE-A 2601419 号、EP-A 0269861 号参照)。

【0033】

本発明の 1 実施形により、グラフト基幹 B1 として 0 以下のガラス転移温度を有する架橋アクリル酸エステル重合体を使用される。架橋アクリル酸エステル重合体は、好ましくは -20 以下、殊に -30 以下のガラス転移温度を有するべきである。

【0034】

原則的に、グラフト共重合体の多殻構成も可能であり、その際少なくとも 1 個の内側殻は 0 以下のガラス転移温度を有し、最外側殻は 23 以上のガラス転移温度を有すべきである。

【0035】

好ましい 1 実施形において、グラフト接枝 B2 は少なくとも 1 個のグラフト殻からなり、その最外側殻は 30 以上のガラス転移温度を有し、その際グラフト接枝 B2 のモノマーから形成されたポリマーは 80 以上のガラス転移温度を有する。

【0036】

グラフト共重合体Bの適当な製造方法は、乳化重合、溶液重合、塊状重合または懸濁重合である。好ましくは、グラフト共重合体Bはラジカル乳化重合により、ペルオキシ二硫酸塩またはベンジルペルオキシドのような水溶性および/または油溶性開始剤の使用下にまたはレドックス開始剤を用いて、20～90の温度で製造される。レドックス開始剤は、20以下の重合のためにも適当である。

【0037】

適当な乳化重合方法は、DE-A2826925号、DE-A3149358号およびDE-C1260135号に記載されている。

【0038】

グラフト殻の形成は、好ましくはDE-A3227555号、3149357号、3149358号、3414118号に記載されているような乳化重合方法において行われる。本発明による50～1000nmの粒度の定義された調節は、好ましくはDE-C1260135号およびDE-A2826925号ないしはApplied Polymer Science、9巻(1965年)、2929ページに記載されている方法に従って行われる。異なる粒度を有する重合体の使用は、たとえばDE-A2826925号およびUS5196480号から公知である。

【0039】

本発明による成形材料は、成分Cとして次のモノマー

c1) 成分C1として少なくとも1種のビニル芳香族モノマー75～90質量%、好ましくは77～90質量%、特に好ましくは81～90質量%および

c2) 成分C2としてアクリルニトリルおよび/またはメタクリルニトリル10～25質量%、好ましくは10～23質量%、特に好ましくは10～19質量%、殊に15～19質量%、

からなる共重合体1～50質量%、好ましくは10～25質量%、特に好ましくは12～20質量%を含有する。

【0040】

ビニル芳香族モノマーとしては、上記に挙げたモノマーC1および上記に成分B21として挙げたビニル芳香族モノマーが適当である。好ましくは、成分Cは、上記にグラフト接枝B2として記載したような無定形重合体である。本発明の1実施形により、成分Cとしてスチレンおよび/または -メチルスチレンとアクリルニトリルとの共重合体を使用される。その際、成分Cのこれら共重合体中のアクリルニトリル含量は25質量%以上ではなく、一般に10～25質量%、好ましくは10～22質量%、特に好ましくは10～19質量%、殊に15～19質量%である。成分Cには、成分Bの製造のためのグラフト共重合において生じる遊離の非グラフトスチレン-アクリルニトリル共重合体も数えられる。グラフト共重合体Aの製造のためのグラフト共重合において選択される条件に応じて、グラフト共重合の際既に成分Cの十分な分量が形成していることも可能でありうる。しかし一般に、グラフト共重合において得られる生成物を、別個に製造された付加的成分Cと混和することが必要である。

【0041】

この別個に製造された付加的成分Cは、好ましくはスチレン/アクリルニトリル共重合体、 -メチルスチレン/アクリルニトリル共重合体または -メチルスチレン/スチレン/アクリルニトリル三元共重合体であってもよい。共重合体C中のアクリルニトリル含量は25質量%、殊に19質量%を上回らないことが重要である。共重合体は単独かまたは混合物として成分Cに使用することができ、それで本発明による成形材料の別個に製造された付加的成分Cは、たとえばスチレン/アクリルニトリル共重合体(PSAN)および -メチルスチレン/アクリルニトリル共重合体であってもよい。成分Cの種々の共重合体のアクリルニトリル含量も異なってもよい。しかし、好ましくは成分Cはたんに1種以上のスチレン/アクリルニトリル共重合体からなり、その際共重合体は異なるアクリルニトリル含量を有することができる。特に好ましい1実施形において、成分Cはたんに

10

20

30

40

50

スチレン/アクリルニトリル共重合体からなる。

【0042】

本発明による成形材料は、成分Dとしてガラス繊維1～50質量%、好ましくは5～50質量%、特に好ましくは7～45質量%、殊に10～40質量%を含有する。これは、市場で入手できる製品である。

【0043】

これらのガラス繊維は、一般に0.1～0.5mm、好ましくは0.1～0.4mmの平均長さおよび6～20μmの範囲内の直径を有する。Eガラスからなるガラス繊維が特に好ましい。良好な付着を達成するために、ガラス繊維はオルガノシラン、エポキシシランまたは他のポリマー被膜で被覆されていてもよい。

【0044】

本発明による成形材料は、成分Eとして成分Aおよび/またはCと均質混和性またはこれに分散性の他のポリマー0～25質量%を含有しうる。たとえばエチレン-ビニルアセテートゴム、シリコーンゴム、ポリエーテルゴム、水素添加ジエンゴム、ポリアルケナマーゴム、アクリレートゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムおよびブチルゴム、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)ゴム、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレンゴムのような当該通常の(グラフト)ゴムも、これらが成分ABおよびCから形成される混合相と混和性ないしはこれに分散性である限り、使用することができる。好ましくは、アクリレートゴム、エチレン-プロピレン(EP)ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン(EPR)ゴムが使用される。さらに、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、殊にPMMA、ポリフェニレンエーテルまたはシンジオタクチックポリスチレンのような、成分BおよびCから形成される混合相と相容性ないしは混和性のポリマーまたはコポリマーも該当する。さらに、ポリエステル(成分A)に共有結合を介して結合する反応性ゴム、たとえば無水マレイン酸のような酸無水物またはグリシジルメタクリレートのようなエポキシ化合物でグラフトされたポリオレフィンゴムおよび/または個々のアクリレートゴムも該当する。最後に、成分Bおよび/またはCから形成される無定形相および成分Aから形成される結晶性または部分結晶性相の間の境界面に存在し、こうして両方の相の良好な結合を配慮する1種以上のポリマーないしはコポリマーの使用も可能である。このようなポリマーの例は、PBTおよびPSANからなるグラフトコポリマーまたは $M_w > 1000$ を有するPBTからなる少なくとも1種のセグメントおよびPSANからなる少なくとも1種のセグメントまたは $M_w > 1000$ を有する、PSANと相容性/混和性の少なくとも1種のセグメントからなるブロックコポリマーまたはマルチブロックコポリマーのようなセグメント化コポリマーである。

【0045】

本発明による成形材料は、成分Fとして通常の添加剤0～10質量%を含有する。このような添加剤としてたとえば次のものが挙げられる：UV安定剤、酸化遅延剤、滑剤および離型剤、染料、顔料、着色剤、核形成剤、帯電防止剤、酸化防止剤、耐熱性改善のため、光安定性増加のため、加水分解抵抗性および耐薬品性向上のための安定剤、成形体ないしは成形品の製造のために有効な熱分解および殊に湿潤剤/滑剤に対する薬剤。これら他の添加剤の適量投入は、製造工程の各段階で行うことができるが、好ましくは早期に添加剤の安定化効果(または他の特殊効果)を利用するため、早い時点で行なわれる。熱安定剤ないしは酸化抑制剤は、通常元素の周期表I属の金属(たとえばLi、Na、K、Cu)から誘導される金属ハロゲン化物(塩化物、臭化物、ヨウ化物)である。

【0046】

適当な安定剤は通常のヒンダードフェノールであるが、ビタミンEないしは類似構成の化合物も適当である。HALS安定剤(封鎖アミン光安定剤)、ベンゾフェノン、レゾルシン、サリチレート、ベンゾトリアゾールおよび他の化合物(たとえばIrganox^(R)、Tinuvin^(R)770(HALS吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート)またはTinuvin^(R)P(UV吸収剤-(2H

10

20

30

40

50

- ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - メチルフェノール) のような T i n u v i n (^R)、T o p a n o l (^R) も適当である。これらは、通常 2 質量 % まで (全混合物に対して) の量で使用される。

【 0 0 4 7 】

適当な滑剤および離型剤は、ステアリン酸、ステアリルアルコール、ステアリン酸エステルないしは一般に高級脂肪酸、その誘導体および 1 2 ~ 3 0 個の炭素原子を有する相応する脂肪酸混合物である。これら添加剤の量は、0 . 0 5 ~ 1 質量 % の範囲内である。

【 0 0 4 8 】

シリコン油、オリゴマーのイソブチレンまたは類似物質も添加剤として問題になる ; 通常量は 0 . 0 5 ~ 5 質量 % である。ウルトラマリンブルー、フタロシアニン、二酸化チタン、硫化カドミウム、ペリレンテトラカルボン酸の誘導体のような顔料、染料および明色剤 (F a r b h e l l e r) も同様に使用できる。さらに、添加剤としてカーボンブラックは純品ならびにマスターバッチとして使用することができる。

【 0 0 4 9 】

UV 安定剤、滑剤および帯電防止剤のような加工助剤および安定剤は、全成形材料に対して、通常 0 . 0 1 ~ 5 質量 % の量で使用される。

【 0 0 5 0 】

タルク、フッ化カルシウム、フェニルホスフィン酸ナトリウム、酸化アルミニウムまたは微細なポリテトラフルオロエチレンのような核形成剤も、全成形材料に対して、たとえば 5 質量 % までの量で使用することができる。フタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジベンジルエステル、フタル酸ブチルベンジルエステル、炭化水素油、N - (n - ブチル) ベンゼンスルホンアミド、o - および p - トルエンエチルスルホンアミドのような可塑剤は、成形材料に対して、有利に約 5 質量 % までの量で添加される。染料および顔料のような着色剤は、成形材料に対して、約 5 質量 % までの量で添加することができる。

【 0 0 5 1 】

成分 A、B、C、D および場合により E および F の混合は、すべての公知方法に従い各任意の方法により行うことができる。混合する場合、成分 A ~ D および場合により E および F はそのものとしてまたは一方の成分と 1 種以上の他方の成分との混合物の形で使用することができる。たとえば成分 B は成分 C の一部または全部および場合により成分 E および F と予備混合し、引き続き残りの成分と混合することができる。成分 B および C がたとえば乳化重合によって製造されている場合、得られるポリマー分散液を互いに混合し、その後重合体を一緒に沈殿させ、重合体混合物を後処理することが可能である。しかし、好ましくは成分 B および C の混合は成分を同時押出、混練りまたは圧延することによって行われ、その際成分 B および C は、必要である限り、予め重合の際に得られる溶液または水性分散液から単離される。本発明による熱可塑性成形材料はたとえば、成分 A をその都度成分 B および C またはこれらからなる混合物、および場合により成分 E および F と混合し、押出機中で熔融し、ガラス繊維を押出機に入口を経て供給することにより製造することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明による成形材料は、熱可塑性プラスチック加工の公知方法により成形品に加工することができる。殊にその製造は、熱成形、押出、射出成形、カレンダーリング、吹込成形、圧縮成形、プレス焼結、熱成形または焼結により、好ましくは射出成形により行うことができる。本発明による成形材料から製造できる成形品は、同様に本発明の対象である。

【 0 0 5 3 】

本発明による成形材料から製造した成形品は、知覚しうる臭気を有する揮発性成分の僅かな放出を有するにすぎない。ポリマー材料の揮発性成分の臭気挙動は D I N 5 0 0 1 1 / P V 3 9 0 0 により評価され、自動車内部の構成部品に適用される。この規格による臭気試験の結果は、本発明による成形品の場合、一般に評点 5 より良好で、好ましくは評点 4 より良好、特に好ましくは評点 3 . 5 より良好である。P V 3 3 4 1 による成形品の炭素放出は、一般に 5 0 μ g / g 未満、好ましくは 4 0 μ g / g 未満、特に好ましくは 3 0 μ

10

20

30

40

50

g / g 未満である。

【 0 0 5 4 】

さらに本発明による成形品は、良好な耐熱性を有する。ビカー B 軟化温度は、一般に 1 3 0 より高く、好ましくは 1 4 0 より高く、特に好ましくは 1 5 0 より高い。

【 0 0 5 5 】

さらに本発明による成形品は、良好な耐熱老化性を有する。それで、1 3 0 における持続的熱老化 1 0 0 0 時間後の I S O 1 7 9 / 1 e U による本発明による成形品の衝撃強さは、一般に $25 \text{ kJ} / \text{m}^2$ より大きく、好ましくは $30 \text{ kJ} / \text{m}^2$ より大きい。1 3 0 における持続的熱老化 1 0 0 0 時間後の本発明による成形品の破断時の伸びは、一般に 1 . 5 % より高く、好ましくは 2 % より高い。

10

【 0 0 5 6 】

さらに本発明による成形品は、良好な機械的性質を有する。それで、その弾性率は一般に 6000 MPa より大きく、好ましくは 6500 MPa より大きく、その降伏応力は 100 MPa より大きく、好ましくは 110 MPa より大きく、I S O 1 7 9 / 1 e U によるその衝撃強さは一般に $40 \text{ kJ} / \text{m}^2$ より大きく、好ましくは $45 \text{ kJ} / \text{m}^2$ より大きく、I S O 1 7 9 / 1 e A による先行する熱老化なしのその衝撃強さは一般に $6 \text{ kJ} / \text{m}^2$ より大きく、その H D T B (I S O 7 5 により測定、実施形 B) は一般に 1 9 0 より高く、好ましくは 2 0 0 より高く、その流動性 (M V R 2 5 0 / 1 0 k p の荷重下) は $20 \text{ g} / \text{cm}^3$ より高く、好ましくは $40 \text{ g} / \text{cm}^3$ より高い。

【 0 0 5 7 】

本発明による成形品は、1 3 0 における持続的熱老化の 1 0 0 0 時間後も、- 3 0 における貫通試験 (シートの直径 2 mm および 3 mm、I S O 6 6 0 3 / 2 による) において脆性破損を有しない。

20

【 0 0 5 8 】

本発明による成形品は、その高い熱形状不変性、その良好な耐熱老化性、その良好な機械的性質ならびにその良好な表面性質に基づき、多数の適用のために適当である。たんに例として次ぎのものが挙げられる：カメラケーシング、双眼鏡用鏡筒、蒸気抽出フード用蒸気導管、加圧釜用部品、熱気グリル用ハウジングおよびポンプハウジング。

【 0 0 5 9 】

上記に挙げた性質に基づき、本発明による成形品は殊に自動車における適用のために適当である。

30

【 0 0 6 0 】

従って、本発明による成形品は殊にライトスイッチハウジング、電灯ハウジング、中央電気系統用ハウジング、マルチポイントコネクタ、A B S 制御用ハウジング、および識別プレート用支持物ならびに車のルーフラックのような本発明による成形材料から製造された部品である。

【 0 0 6 1 】

本発明による成形品は、その良好な放出挙動に基づき殊に自動車内部における適用のために適当である。従って本発明による成形品は、殊に本発明による成形材料から製造された保護覆い、積荷用コンパートメント、ダッシュボード支持物、ドア張出部、センターコンソール用部品、およびラジオおよび空調システム用保持部品、センターコンソール用カバー、ラジオ、空調装置系統および灰皿用カバー、センターコンソールの延長部、積荷用ポケット、運転手側ドアおよび前方の乗客側ドア用収納部分、センターコンソール用収納部分、シートカバーのような運転手および乗客のシート用部品、霜取り装置ダクト、室内ミラーハウジング、サンルーフフレームのようなサンルーフ部品、計器保護囲繞物、計器ソケット、かじ取り柱用上部シェルおよび下部シェル、空気輸送ダクト、送風機および個人用風量調節装置および霜取り装置ダクト用アダプタ、ドア側面覆い、エルボ範囲における覆い、空気出口ノズル、霜取り装置開口、スイッチおよびレバーである。これらの適用形は、正に自動車内部における可能な適用形の若干の例である。

40

【 0 0 6 2 】

50

記述した成形品を製造するための本発明による成形材料の使用も、本発明の対象である。

【 0 0 6 3 】

本発明を下記の例により詳説する：

例：

例 1 ～ 4 および比較例

下記の第 1 表における記載に応じて、記載量のポリブチレンテレフタレート（ P B T ）、標準ないしはリサイクルポリエチレンテレフタレート（ P E T ）

、ガラス繊維、グラフトゴム P 1 および P 2、共重合体 P S A N 1、P S A N 2 および P S A N 3 および添加剤を、スクリュウ押出機中 2 5 0 ～ 2 7 0 の温度で混合する。これにより形成した成形材料から、当該 D I N 規格に一致する試験体を射出成形する。

10

【 0 0 6 4 】

P 1 は、約 1 0 0 n m の平均粒度を有する S A N グラフト殻中にアクリルニトリル 2 5 質量 % を有する細粒子状 A S A グラフトゴムである。

【 0 0 6 5 】

P 2 は、約 5 0 0 n m の平均粒度を有する粗粒子状 A S A グラフトゴムである。

【 0 0 6 6 】

P S A N 1 は、アクリルニトリル 2 5 質量 % を有するスチレン / アクリルニトリル共重合体である。

【 0 0 6 7 】

P S A N 2 は、アクリルニトリル 1 9 質量 % を有するスチレン / アクリルニトリル共重合体である。

20

【 0 0 6 8 】

P S A N 3 は、アクリルニトリル 3 5 質量 % を有するスチレン / アクリルニトリル共重合体である。

【 0 0 6 9 】

放出挙動の評価は、D V 3 3 4 1 ならびに D I N 5 0 0 1 1 / P V 3 9 0 0 C 3 により行った。

【 0 0 7 0 】

D I N 5 0 0 1 / P V 3 9 0 0 C 3 による臭気放出の測定は次のように行った：

無臭ガセットおよび蓋を有する 1 l の容器中に、5 0 c m ³ の試験体量を気密に密閉し、空気循環を有する予熱した加熱室中に 8 0 で 2 時間貯蔵した。加熱室から試験容器を取り出した後、少なくとも 3 つの試験により評価する前に、試験容器を 6 0 に冷却した。臭気の評価は、1 ～ 6 の評点を有する評価目盛りにつき行い、その際中間の半評点が可能である。

30

評価目盛り：

評点 1 知覚できない

評点 2 知覚できるが、不快ではない

評点 3 明らかに知覚できるが、まだ不快ではない

評点 4 不快

評点 5 非常に不快

40

評点 6 耐えられない

第 2 表は、臭気試験の結果ならびにさらに実施した機械的試験の結果を含有する。

【 0 0 7 1 】

【 表 1 】

第 1 表：

使用物質 [質量%]	比較例	例 1	例 2	例 3
PBT	46.62	46.62	46.62	46.62
ガラス繊維	20	20	20	20
PET	9	9	9	
P 1	12	3	3	
P 2		2	2	12
PSAN 1		17		
PSAN 2			16	10
PSAN 3	10			
Loxiol	0.58	0.58	0.58	0.58
カーボン ブラック	1.8	1.8	1.8	1.8

10

20

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

第2表：

	比較例	例 1	例 2	例 3
MVR 250/10 による流動性 [cm ³ /10 min]	18	16	58	25
密度 [g/cm ³]	1,391	1,388	1,367	1,372
ISO 179/1eU に よる衝撃強さ	49	48	52	53
ISO 179/1eA による ノッチ付衝撃強さ [kJ/m ²]	6.7	7.0	7.2	7.6
DIN 53457 [MPa] による弾性率	6850	7600	7600	6800
DIN 53457 [MPa] による破断応力	103	118	120	103
DIN 53457 [%] による破断時の 伸び	2.4	2.3	2.5	2.4
ISO 6603/2 [Nm] に よる貫通エネルギー	2.5	2	3	3
ISO 75 B [°C] による HDT	208	207	205	203
PV 3900 C3 [評価] による臭気試験	4	3.5	3	3.5
PV 3341 による 炭素放出 [μg C/g]	70	38	28	38

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 67/03

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ミヒャエル フィッシャー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン パーター - パロッフィオ - ヴェーク 2 9

(72)発明者 マーティン ヴェーバー

ドイツ連邦共和国 マイカマー ディーデスフェルダー シュトラーセ 2 6

(72)発明者 クリストフ ジンス

フランス国 ヴォルクスハイム リュ プリンシパル 1 3

(72)発明者 シュテファン ベルツ

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン シュヴァルトツバッハシュトラーセ 7 ベー

(72)発明者 ノルベルト クレス

ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン ヴァインブレナーシュトラーセ 8

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 特開平 0 2 - 2 9 4 3 5 6 (J P , A)

特開平 0 8 - 2 2 5 7 2 3 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 7 3 3 6 3 (J P , A)

特開昭 6 0 - 0 3 6 5 5 8 (J P , A)

特開平 0 1 - 1 4 4 4 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/04- 5/10

C08J 5/24

B29B 11/16

B29B 15/08- 15/14

C08K 3/00- 13/08

C08L 1/00-101/14