

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-201040

(P2017-201040A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 51/04 (2006.01)	CO8L 51/04	3D023
CO8L 25/00 (2006.01)	CO8L 25/00	4F071
CO8L 23/30 (2006.01)	CO8L 23/30	4J002
CO8L 23/06 (2006.01)	CO8L 23/06	4J026
CO8L 27/18 (2006.01)	CO8L 27/18	4J100

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-152161 (P2017-152161)	(71) 出願人	396021575 テクノポリマー株式会社
(22) 出願日	平成29年8月7日 (2017.8.7)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(62) 分割の表示	特願2015-231298 (P2015-231298) の分割	(74) 代理人	100076820 弁理士 伊丹 健次
原出願日	平成21年12月28日 (2009.12.28)	(72) 発明者	馬渡 政明 東京都港区東新橋一丁目9番2号 テクノ ポリマー株式会社内
		(72) 発明者	石賀 成人 東京都港区東新橋一丁目9番2号 テクノ ポリマー株式会社内
		Fターム(参考)	3D023 BA01 BB01 BC01 BD02 BD07 BD11 BD13 BD17 BD27 BE04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物製嵌合品

(57) 【要約】

【課題】 部品が接触し擦れあうときに発生する軋み音が著しく低減され、かつ高温下に長時間置かれても軋み音低減効果が維持され、耐衝撃性及び成形品表面外観性にも優れた熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品を提供する。

【解決手段】 (A) エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体 (A1) の存在下にビニル系単量体 (A2) を重合してなるゴム強化スチレン系樹脂 5 ~ 100 質量%、(B) 芳香族ビニル系重合体 0 ~ 95 質量%、及び上記 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、(C) 数平均分子量が 800 ~ 10,000 の低分子量酸化ポリエチレン (c1)、平均分子量が 40万 ~ 650万 の超高分子量ポリエチレン (c2)、平均粒子径が 0.1 ~ 100 μm のポリテトラフルオロエチレン (c3) から選ばれた少なくとも 1 種のエチレン系重合体が 0.1 ~ 30 質量部配合されており、更に、(D) 共役ジエン系ゴム質重合体 (D1) の存在下にビニル単量体からなるビニル系単量体 (D2) を重合してなるグラフト重合体を、上記、(A1) : (D1) = 5 ~ 95 : 95 ~ 5 の範囲で配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体 (A1) の存在下に芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体からなるビニル系単量体 (A2) を重合してなるゴム強化スチレン系樹脂 5 ~ 100 質量 %、

(B) 芳香族ビニル系重合体 0 ~ 95 質量 %、及び

上記 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、

(C) 数平均分子量 (GPC 法で測定) が 800 ~ 10,000 の低分子量酸化ポリエチレン (c1)、平均分子量 (ASTMD 4020 に準拠して溶液粘度法で測定) が、40万 ~ 650万の超高分子量ポリエチレン (c2)、平均粒子径 (パ-クロルエチレン中に分散させた分散液を光透過法により測定) が 0.1 ~ 100 μm であるポリテトラフルオロエチレン (c3) から選ばれた少なくとも 1 種のエチレン系重合体が 0.1 ~ 30 質量部配合されており、

更に、(D) ポリブタジエンの単独重合体及びスチレン・ブタジエンのランダム共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる共役ジエン系ゴム質重合体 (D1) の存在下に芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体からなるビニル系単量体 (D2) を重合してなるグラフト重合体を、エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体 (A1) と共役ジエン系ゴム質重合体 (D1) の質量比が (A1) : (D1) = 5 ~ 95 : 95 ~ 5 の範囲で配合してなる熱可塑性樹脂組成物が係る成形品であって、該熱可塑性樹脂組成物又は他の熱可塑性樹脂からなる部品と接触し擦れ合う箇所に使用されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 2】

エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体 (A1) と共役ジエン系ゴム質重合体 (D1) の質量比が (A1) : (D1) = 50 ~ 88 : 50 ~ 12 であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 3】

エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体 (A1) の量が (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量 % 中 3 ~ 40 質量 % であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 4】

低分子量酸化ポリエチレン (c1) の酸価が、10 ~ 30 (mg KOH / g) であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 5】

超高分子量ポリエチレン (c2) の平均分子量 (ASTMD 4020 に準拠して溶液粘度法で測定) が、40万 ~ 250万であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 6】

軋み音が低減されたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 7】

他の熱可塑性樹脂組成物がポリプロピレン、ABS 樹脂、AES 樹脂、ASA 樹脂、ポリカ-ボネ-ト (PC)、PC / ABS 樹脂から選ばれることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 8】

自動車内装部品であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【請求項 9】

自動車用ベンチレーターであることを特徴とする請求項 8 記載の熱可塑性樹脂組成物製

10

20

30

40

50

嵌合部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱可塑性樹脂組成物製嵌合品に関し、更に詳しくは、他の部品と接触し、擦れ合うことにより発生する軋み音を大幅に低減させた熱可塑性樹脂組成物製嵌合品に関する。

【0002】

ABS樹脂は、その優れた機械的性質、耐熱性、成形性等により自動車内装部品の製造に広範囲に使用されている。

【0003】

しかし、自動車走行時の振動に伴い、ABS樹脂製自動車内装部品同士や該部品とクロロプレンゴム、ポリウレタン、天然ゴム、ポリエステルまたはポリエチレン製の内張りシート、フォームなどの接触して擦れ合うような場合において、軋み音（擦れ音）を発生することがある。また、例えばABS樹脂製のベンチレーターには、風量を調整するためにクロロプレンゴム製フォーム等をシール材として使用したバルブシャッターが内部に装着されており、風量調整のためにバルブシャッターを回転させるとシール材とベンチレーターのケースとが互いに擦れ合う。このようにABS樹脂製自動車内装部品が機能上他の部品と擦れ合う使用状況下でも軋み音が発生する場合がある。

【0004】

また、ABS樹脂、ASA樹脂は非晶性プラスチックであるため、結晶性プラスチックであるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタールなどの樹脂と比較すると摩擦係数が高く、自動車内のエアコン吹き出し口やカーステレオのボタン等のように、他樹脂からなる部品と嵌合する場合に、スティックスリップ現象（非特許文献1）が発生し、異音（軋み音）が発生することもよく知られている。これらの軋み音は乗車時の快適性、静粛性を損ねる大きな原因となっており、軋み音の低減が強く望まれていた。

【0005】

そこで、これらの軋み音を防止するため、部品表面にテフロン（登録商標）コーティングを施す方法、テフロンテープを装着する方法、シリコンオイルを塗布する方法などが行われてきたが、装着、塗布といった工程は非常に煩雑で手間がかかるばかりでなく、高温下に置かれた場合は効果が持続しないという問題があった。

【0006】

また、自動車内装部品に用いられる材料自体を改質する方法として、例えば、ポリカーボネート樹脂およびABS樹脂からなる樹脂に有機ケイ素化合物を配合する技術（特許文献1）が、またABS樹脂に難燃剤、難燃助剤およびシリコンオイルを配合する技術（特許文献2）が、またABS樹脂、MBS樹脂およびHIPS（ハイインパクトポリスチレン）樹脂にシリコンオイルを配合する技術（特許文献3）が、またABS樹脂にアルカンシルホネート系界面活性剤を配合する技術（特許文献4）が、さらにABS樹脂にエポキシ基、カルボキシル基および酸無水物基から選ばれる少なくとも1種の反応基を有する変性ポリオルガノシロキサンを配合し、撥水性を高め浴室やトイレ内の水廻り部品に使用する技術（特許文献5）が開示されている。

【0007】

しかしながら、これらの方法による軋み音の低減効果は十分とはいえず、成形直後にはある程度の軋み音防止効果を示しても効果の持続性に乏しく、特に、高温下に長時間置かれた場合にはその効果が低下するという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特公昭63-56267号公報

【特許文献2】特許第2798396号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特許第2688619号公報
 【特許文献4】特許第2659467号公報
 【特許文献5】特開平10-316833号公報
 【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】表面科学Vol.24, No.6, P328-333, 2003.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、かかる実情に鑑み、部品が擦れ合うときに発生する軋み音が著しく低減され、かつ高温下に長時間置かれた場合においても軋み音低減効果が低下せず維持され、さらには耐衝撃性及び成形品表面外観性に優れた熱可塑性樹脂組成物製嵌合品の提供を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定のゴム強化スチレン系樹脂に特定の添加剤を特定量配合することにより、軋み音の発生が著しく低減され、かつ高温下に長時間置かれた場合においても軋み音低減効果が低下せずに良好な軋み音低減効果が維持されることを見出し、本発明の完成に至った。

【0012】

20

すなわち、本発明によれば、下記の如き特徴を有する熱可塑性樹脂組成物製嵌合品が提供される。

(1) (A) エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)の存在下に芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体からなるビニル系単量体(A2)を重合してなるゴム強化スチレン系樹脂5~100質量%、

(B) 芳香族ビニル系重合体0~95質量%、及び

上記(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、

(C) 数平均分子量(GPC法で測定)が800~10,000の低分子量酸化ポリエチレン(c1)、平均分子量(ASTM D4020に準拠して溶液粘度法で測定)が、40万~650万の超高分子量ポリエチレン(c2)、平均粒子径(バククロルエチレン中に分散させた分散液を光透過法により測定)が0.1~100 μ mであるポリテトラフルオロエチレン(c3)から選ばれた少なくとも1種のエチレン系重合体が0.1~30質量部配合されており、

30

更に、(D) ポリブタジエンの単独重合体及びスチレン・ブタジエンのランダム共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の存在下に芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体からなるビニル系単量体(D2)を重合してなるグラフト重合体を、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)と共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の質量比が(A1):(D1)=5~95:95~5の範囲で配合してなる熱可塑性樹脂組成物が係る成形品であって、該熱可塑性樹脂組成物又は他の熱可塑性樹脂からなる部品と接触し擦れ合う箇所に使用されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

40

(2) エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)と共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の質量比が(A1):(D1)=50~88:50~12である上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

(3) エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)の量が(A)成分と(B)成分の合計100質量%中3~40質量%である上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

(4) 低分子量酸化ポリエチレン(c1)の酸価が、10~30(mg KOH/g)である上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

50

(5) 超高分子量ポリエチレン(c2)の平均分子量(ASTM D 4020に準拠して溶液粘度法で測定)が、40万~250万である上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

(6) 軋み音が低減された上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

(7) 他の熱可塑性樹脂組成物がポリプロピレン、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、ポリカ-ボネ-ト(PC)、PC/ABS樹脂から選ばれる上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

(8) 自動車内装部品である上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

(9) 自動車用ベンチレーターである上記熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、(A)成分と(B)成分及び(C)成分からなる熱可塑性樹脂組成物、更に(D)成分を配合した熱可塑性樹脂組成物からなる、耐衝撃性及び成形品表面外観性に優れるとともに、部品が擦れ合うときに発生する軋み音が著しく低減され、かつ高温下に長時間置かれた場合においても軋み音低減効果が低下せず、良好な軋み音低減効果が維持される熱可塑性樹脂組成物製嵌合部品が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書において、「(共)重合」とは、単独重合および共重合を意味し、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及び/またはメタクリルを意味する。

【0015】

本発明の(A)成分は、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)の存在下に芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体からなるビニル系単量体(A2)を重合してなるゴム強化スチレン系樹脂である。ここで使用されるエチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体があり、 α -オレフィンとしては、炭素数3~20の α -オレフィンが使用され、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。 α -オレフィンの炭素数は、好ましくは3~20、より好ましくは3~12、更に好ましくは3~8である、炭素数が20を超えると共重合性が低下し、成形品の表面外観が十分でなくなる場合がある。エチレン： α -オレフィンの質量比は、耐衝撃性、成形品表面外観性及び軋み音低減の面から通常5~95：95~5、好ましくは50~90：50~10、更に好ましくは60~88：40~12であり、特に好ましくは70~85：30~15である。

これらのうち、軋み音低減の観点から、エチレン-プロピレン共重合体が好ましく、更にエチレン連鎖に基づく融点を有するものが好ましい。

【0016】

非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエンは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。非共役ジエンのゴム質重合体(A1)全量に対する割合は、通常0~30質量%、好ましくは0~20質量%、より好ましくは0~10質量%である。非共役ジエンの割合が30質量%を超えると、成形外観および耐候性が劣る傾向にある。上記不飽和基量は、ヨウ素価に換算して40以下の範囲が好ましく、ヨウ素価が40を超えると成形品の表面外観及び耐候性が十分でなくなる場合がある。

【0017】

本発明の(A1)成分の η_{sp}/c 粘度(ML₁₊₄、100；JISK 6300に準拠)は、通常5~80、好ましくは10~65、更に好ましくは15~45である。 η_{sp}/c

10

20

30

40

50

—粘度が80を超えると、得られるゴム強化スチレン系樹脂の流動性が劣り、5未満では得られる成形品の耐衝撃性が不十分となる場合がある。

【0018】

上記エチレン・*isoprene*-オレフィン系ゴム質重合体(A1)の存在下に重合されるビニル系単量体(A2)は、芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体である。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*isoprene*-メチルスチレン、*ortho*-メチルスチレン、*para*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*isoprene*-メチルスチレン、エチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、フルオロスチレン等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ

10

【0019】

芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体としては、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド化合物、及びカルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、オキサゾリン基等の官能基を1種以上有する官能基含有不飽和化合物等があり、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド化合物、及びカルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基含有不飽和化合物が好ましい。

20

【0020】

シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、アクリロニトリルが好ましい。

【0021】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうちメタクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルが好ましい。

30

【0022】

マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、N-シクロヘキシルマレイミド及びN-フェニルマレイミドが好ましい。

40

尚、このマレイミド化合物からなる単量体を重合体に導入する方法としては、予め、無水マレイン酸を共重合させ、その後、イミド化する方法も好ましく使用される。

【0023】

カルボキシル基含有不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうちアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0024】

酸無水物基含有不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができ

50

る。これらのうち無水マレイン酸が好ましい。

【0025】

ヒドロキシル基含有不飽和化合物としては、ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。これらのうちメタクリル酸2-ヒドロキシエチル及びアクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0026】

アミノ基含有不飽和化合物としては、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジエチルアミノメチル、アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノメチル、メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、p-アミノスチレン、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アクリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。

【0027】

アミド基含有不飽和化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。これらのうちアクリルアミドが好ましい。

【0028】

エポキシ基含有不飽和化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。これらのうちグリシジルメタクリレートが好ましい。

【0029】

オキサゾリン基含有不飽和化合物としては、ビニルオキサゾリン等が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0030】

上記したビニル系単量体(A2)は、上記芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と上記共重合可能な他のビニル単量体の組み合わせで使用されるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体との組み合わせである。更に好ましい組み合わせは、芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物/マレイミド化合物であり、特に好ましくはスチレン/アクリロニトリル(60~90/10~40;質量比)、スチレン/メタクリル酸メチル(10~90/10~90;質量比)、スチレン/フェニルマレイミド(50~95/5~50;質量比)である。

【0031】

また、上記した好ましい単量体の組み合わせに対して官能基含有不飽和化合物を組み合わせる場合、単量体全量100質量%に対して、通常0~30質量%、好ましくは0~20質量%、更に好ましくは0~15質量%である。

【0032】

本発明の(A)成分は、前記エチレン・オレフィン系ゴム質重合体(A1)の存在下に前記ビニル系単量体(A2)をグラフト重合して得られるゴム強化スチレン系樹脂であるが、ここで、通常は、ビニル系単量体成分(A2)の(共)重合体が(A1)成分にグラフトしているグラフト共重合体と、(A1)成分にグラフトしていない(A2)成分の(共)重合体が含まれる。ただし、このグラフト共重合体に、(A2)成分の(共)重

10

20

30

40

50

合体がグラフトしていない(A1)成分が含まれていてもよい。

【0033】

本発明の(A)成分は、公知の重合法である乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合及びこれ等の組み合わせの方法で製造することができ、いずれの方法においても、ゴム質重合体(A1)の存在下に、ビニル系単量体成分(A2)を一括添加して重合してもよく、分割または連続添加して重合してもよい。また、ゴム質重合体(A1)は、全量または一部を、ビニル系単量体(A2)との重合の途中で添加し重合してもよい。

また、エチレン・オレフィン系ゴム質重合体(A1)の使用量は、(A1)成分とビニル系単量体成分(A2)の合計100質量%中、通常5~80質量%であり、乳化重合の場合10~70質量%が好ましく、その他の重合法の場合5~40質量%が好ましい。

10

【0034】

本発明の(A)成分を乳化重合で得る場合、(A1)成分が固形状であるため、乳化する必要があるが、乳化の方法としては特開2002-265772号公報記載に従って、(A1)成分を溶剤に溶解し、乳化剤・水等を添加攪拌後、溶剤を留去し(A1)成分のラテックスを得、その後(A1)成分に架橋反応を行い得た架橋ゴムラテックスを本発明の(A)成分の製造に用いる方法、及び特開2006-45467号公報記載に従って、押出機に(A1)成分、乳化剤、水等を添加混練後、温水中に添加しラテックスを得、その後(A1)成分に架橋反応を行い得た架橋ゴムラテックスを本発明の(A)成分の製造に用いる方法等が使用できる。

20

【0035】

上記等の方法で得た(A1)成分の架橋ゴムラテックス存在下で(A)成分を乳化重合で製造する際に重合開始剤、連載移動剤、乳化剤、水等が用いられるが、ここで使用される重合開始剤としては、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物と、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重合開始剤；過硫酸カリウム等の過硫酸塩等が用いられる。上記重合開始剤は、通常、反応系に一括添加または連続添加される。

【0036】

連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、tert-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類；ターピノーレン類、メチルスチレンのダイマー、テトラエチルチウラムスルフィド、アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0037】

乳化剤としては、アニオン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤が挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、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；ステアリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、ラウリル酸カリウム等の脂肪族カルボン酸塩；ロジン酸塩、リン酸塩等が挙げられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型化合物、アルキルエーテル型化合物等が挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0038】

乳化重合は、用いる単量体成分、重合開始剤等の種類に応じて、公知の条件で行うことができる。この乳化重合により得られたラテックスは、通常、凝固・洗浄・乾燥法、噴霧乾燥法等で重合体成分を粉末状として回収できる。前記凝固に使用される凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化ナトリウム等の無機塩；硫酸、塩酸等の無機酸；酢酸、乳酸、クエン酸等の有機酸等が用いら

50

れる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、要求される性能に応じて、凝固後にアルカリ成分または酸成分を添加して中和処理した後、洗浄してもよい。

【0039】

本発明の(A)成分を溶液重合で製造する場合には、通常、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤等が用いられる。

溶媒としては、公知のラジカル重合で使用される不活性重合溶媒、例えば、エチルベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類；ジクロロエチレン、四塩化炭素等のハロゲン系炭化水素；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を用いることができる。これらは単独でまたは2種以上を

10

【0040】

重合開始剤としては、ケトンパーオキシド、ジアリルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシモノカーボネート等の有機過酸化物；2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)等のアゾ系重合開始剤等が挙げられる。また、連鎖移動剤としては、メルカプタン類、ターピノーレン類、メチルスチレンのダイマー等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0041】

溶液重合は、公知の条件で行うことができるが、通常80~140の範囲で行われる。

20

【0042】

塊状重合及び懸濁重合による場合も、公知の方法を適用することができる。これらの方法において用いられる重合開始剤、連鎖移動剤等は、溶液重合において例示した化合物を用いることができる。

【0043】

このようにして得られたゴム強化スチレン系樹脂(A)のグラフト率は、通常10~150質量%、好ましくは20~120質量%である。このグラフト率が10質量%未満及び150質量%を超えると、耐衝撃性が低下する場合がある。

30

【0044】

グラフト率は、下記式により求めることができる。

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

【0045】

上記式中、Sはゴム強化スチレン系樹脂(A)1グラムをアセトン20mlに投入し、25の温度条件で、振とう機により2時間振とうした後、5の温度条件下で、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の質量(g)であり、Tはゴム強化スチレン系樹脂(A)1グラムに含まれるゴム質重合体(A1)の質量(g)である。このゴム質重合体(A1)の質量は、重合処方及び重合転化率から算出する方法または赤外線吸収スペクトル(IR)により求める方法等で得ることができる。

40

【0046】

また、上記ゴム強化スチレン系樹脂(A)のアセトン可溶分の極限粘度〔 〕(メチルエチルケトン中、30で測定)は、いずれも、通常0.1~1.5dl/g、好ましくは0.2~1.0dl/gである。極限粘度〔 〕が上記範囲内であれば、成形加工性及び耐衝撃性の物性バランスに優れる。極限粘度は、製造時に用いる連鎖移動剤の種類及び使用量、重合開始剤の種類および使用量、重合温度等を適宜選択することにより調整することができる。

【0047】

本発明の(B)成分であるビニル系重合体は、1種または2種以上のビニル系単量体を

50

重合してなる単独重合体又は共重合体であり、ここで使用されるビニル系単量体としては、(A)成分の単量体(A2)で記載した芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体が全て使用できる。

【0048】

本発明の(B)成分で好ましいビニル系単量体の組み合わせは、芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体との組み合わせである。更に好ましい組み合わせは、芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物/マレイミド化合物であり、特に好ましくはスチレン/アクリロニトリル(60~90/10~40;質量比)、スチレン/メタクリル酸メチル(10~90/10~90;質量比)、スチレン/フェニルマレイミド(50~95/5~50;質量比)、 α -メチルスチレン/アクリロニトリル/スチレン(50~80/20~40/0~10;質量比)、スチレン/アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチル(0~40/5~30/30~95;質量比)である。ここで芳香族ビニル化合物/マレイミド化合物からなる共重合体には、芳香族ビニル化合物/無水マレイン酸共重合体の酸無水物をアミン化合物(例えばアニリン等)でイミド化したものも含まれる。その際、完全にイミド化されず酸無水物が一部残る場合があるが、このものも芳香族ビニル化合物/マレイミド化合物共重合体に含まれる。

10

【0049】

また、上記した好ましい単量体の組み合わせに対して官能基含有不飽和化合物を組み合わせる場合、単量体全量100質量%に対して、通常0~30質量%、好ましくは0~20質量%、更に好ましくは0~15質量%である。

20

【0050】

上記本発明のビニル系重合体(B)は、公知の重合法である乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合及びこれらを組み合わせた重合法で製造することができる。

上記各種製造法で使用される重合開始剤、連鎖移動剤、溶剤及び乳化剤等は、前記(A)成分で記載したものが全て使用できるし、また、溶液重合及び塊状重合において、重合開始剤を使用せずに、熱重合で製造されたものも使用できる。

【0051】

本発明の(B)成分の極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン中、30℃で測定)は、通常0.1~1.5dl/g、好ましくは0.2~1.0dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であれば、成形加工性と耐衝撃性のバランスに優れる。本極限粘度は、製造時に用いる連鎖移動剤の種類及び使用量、重合開始剤の種類および使用量、重合温度等を適宜選択することにより調整することができる。

30

【0052】

本発明の(C)成分は、低分子量酸化ポリエチレン(c1)、超高分子量ポリエチレン(c2)及びポリテトラフルオロエチレン(c3)から選ばれた少なくとも1種のエチレン系重合体である。

【0053】

低分子量酸化ポリエチレン(c1)とは、カルボン酸基及び/または酸無水物基で変性された数平均分子量(GPC法で測定)が800~10,000、好ましくは800~6,000、更に好ましくは1,000~5,000、特に好ましくは1,200~4,000のものである。また、酸成分の付加量を表わす酸価は、通常1~40(mg KOH/g)、好ましくは10~40(mg KOH/g)、更に好ましくは10~35(mg KOH/g)、特に好ましくは10~30(mg KOH/g)である。分子量が800未満では軋み音の改良効果が少なくなり、一方、10,000を超えると耐衝撃性が劣る場合がある。また、酸価が1未満では軋み音の改良効果が少なく、40を超えると成形時にシルバーストリーク等の外観不良を起すことがあり好ましくない。

40

【0054】

低分子量酸化ポリエチレン(c1)は、公知の方法である(1)低分子量ポリエチレン

50

を空気酸化してカルボン酸基を生成させる方法、(2)エチレンとカルボン酸基含有不飽和化合物及び/または酸無水物基含有不飽和化合物を共重合させる方法、及び(3)低分子量ポリエチレンの溶融状態でカルボン酸基含有不飽和化合物及び/または酸無水物基含有不飽和化合物及び有機過酸化物を添加して不飽和化合物を付加させる方法等で製造することができる。

【0055】

このような低分子量酸化ポリエチレン(c1)は、三洋化成工業社製サンワックスE-310、E-330、E-250P、LEL-400P(EX)(いずれも商品名)、ユーマックス(商品名)2000、クラリアント社製リコルプH12、H22(いずれも商品名)、リコワックス(商品名)PED521、PED522、PED153、PED191、PED821、PED822(いずれも商品名)として市販品を入手することができる。

10

低分子量酸価ポリエチレン(c1)は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0056】

超高分子量ポリエチレン(c2)としては、ASTMD4020に準拠して溶液粘度法で測定した平均分子量が40万~650万のポリエチレンであり、好ましい平均分子量は40万~350万、更に好ましくは40万~250万である。本発明の(A)成分及び(B)成分に配合し溶融混練した場合でも本発明の超高分子量ポリエチレン(c2)は未溶融状態で存在することから、形態として粉体のものを用いることが好ましく、コールター

20

【0057】

超高分子量ポリエチレン(c2)は、三井化学社製のハイゼックスミリオンC30S、145M、240S、240M、320M、340M、530M(いずれも商品名)、更に平均粒子径を小粒子化したミペロン(商品名)XM-220、XM-221U(いずれも商品名)等があり、市販品として入手できる。

超高分子量ポリチレン(c2)は、単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0058】

ポリテトラフルオロエチレン(c3)としては、通常乾性の潤滑剤として使用されるものである。好ましくは、微粉末状であり、微粉末の粒子径は、パークロルエチレン中に分散させた分散液を光透過法により測定する方法で平均粒子径0.1~100µmのものである。また、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の融点は、DSC測定法で320以上のものが好ましい。ポリテトラフルオロエチレン微粉末は再凝集しやすいので再凝集し難くするために焼成処理等の処理を施したものもあり、これらも好ましく使用できる。このようなポリテトラフルオロエチレンは、ダイキン工業社製ルブロンL-5、L-2(いずれも商品名)、旭アイシーアイフロロポリマーズ社製L150J、L169J、L170J、L172J(いずれも商品名)、三井・デュボンフロロケミカル社製テフロンTLP-10F-1(商品名)として市販品を入手することができる。

30

40

ポリテトラフルオロエチレン(c3)は、単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0059】

本発明の(C)成分である低分子量酸化ポリエチレン(c1)、超高分子量ポリエチレン(c2)及びポリテトラフルオロエチレン(c3)は単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができるが、組み合わせて使用する場合の好ましい組み合わせは、低分子量酸化ポリエチレン(c1)とポリテトラフルオロエチレン(c3)の組み合わせ、低分子量酸化ポリエチレン(c1)と超高分子量ポリエチレン(c2)の組み合わせである。

【0060】

50

本発明の熱可塑性樹脂組成物における上記ゴム強化スチレン系樹脂(A)成分の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、5~100質量部であり、好ましくは7~90質量部、更の好ましくは10~80質量部、特に好ましくは15~70質量部の範囲であり、その使用量が5質量部未満では軋み音が低減されず、また耐衝撃性が劣る。

【0061】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における上記ビニル系重合体(B)成分の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0~95質量部。好ましくは10~93質量部、更に好ましくは20~90質量部、特に好ましくは30~85質量部である。その使用量が95質量部を超えると、軋み音が低減されず、また耐衝撃性が劣る。

10

【0062】

本発明の上記(A)成分と(B)成分の合計100質量部におけるエチレン・オレフィン系ゴム質重合体(A1)の量は、耐衝撃性、成形品表面外観性及び軋み音低減効果の観点から3~40質量部であることが好ましい。

【0063】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における上記(C)成分の使用量は、上記(A)成分と上記(B)成分の合計100質量部に対して0.1~30質量部であり、好ましくは、0.2~25質量部であり、低分子量酸化ポリエチレン(c1)を用いる場合、更に好ましくは0.3~5質量部、特に好ましくは0.3~3質量部である。超高分子量ポリエチレン(c2)を用いる場合、更に好ましくは1~20質量部、特に好ましくは5~20質量部である。またポリテトラフルオロエチレン(c3)を用いる場合、更に好ましくは1~25質量部、特に好ましくは3~20質量部である。(C)成分の使用量が0.1質量部未満では軋み音が低減されず、30質量部を超えると耐衝撃性及び成形品表面外観性が劣る。

20

【0064】

本発明の(D)成分は、共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の存在下に、芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物と芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体からなるビニル系単量体(D2)を重合してなるグラフト重合体であり、ここで使用される共役ジエン系ゴム質重合体(D1)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・ブタジエンランダム共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、アクリロニトリル・ブタジエンランダム共重合体等のブタジエン系共重合体；スチレン・イソプレンランダム共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック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、単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本ジエン系ゴム質重合体(D1)は、架橋重合体であってもよいし、未架橋重合体であってもよい。特に好ましい(D1)成分は、ポリブタジエンの単独重合体及びスチレン・ブタジエンのランダム共重合体である。

30

【0065】

ビニル系単量体(D2)として使用される芳香族ビニル化合物、または芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル化合物は、前記(A)成分に記載したビニル系単量体(A2)が全て使用できる。また、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

40

【0066】

ビニル系単量体(D2)として好ましいものは、芳香族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体との組み合わせである。更に好ましい組み合わせは、芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物/(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物/マレイミド化合物であり、特に好ましくはスチレン/アクリロニトリル(60~90/10~40；質量比)、スチレン/メタクリル酸メチル(10~90/10~90；質量比)、スチレン/フェニルマレイミド(50~95/5~50；質量比)である。

50

【0067】

また、上記した好ましい単量体の組み合わせに対して官能基含有不飽和化合物を組み合わせる場合、単量体全量100質量%に対して、通常0～30質量%、好ましくは0～20質量%、更に好ましくは0～15質量%である。

【0068】

本発明の(D)成分は、前記共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の存在下に前記ビニル系単量体(D2)をグラフト重合して得られるグラフト重合体であるが、ここで、通常は、単量体成分(D2)の(共)重合体が(D1)成分にグラフトしているグラフト共重合体と、(D1)成分にグラフトしていない(D2)成分の(共)重合体が含まれる。ただし、このグラフト共重合体に、(D2)成分の(共)重合体がグラフトしていない(D1)成分が含まれていてもよい。

10

【0069】

本発明の(D)成分は、公知の重合法である乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合及びこれ等の組み合わせの方法で製造することができ、いずれの方法においても、ゴム質重合体の存在下に、ビニル系単量体成分(D2)を一括添加して重合してもよく、分割または連続添加して重合してもよい。また、ゴム質重合体(D1)は、全量または一部を、ビニル系単量体(D2)との重合の途中で添加し重合してもよい。

また、共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の使用量は、(D1)成分とビニル系単量体成分(D2)の合計100質量%中、通常5～70質量%であり、乳化重合の場合10～70質量%が好ましく、その他の重合法の場合5～40質量%が好ましい。

20

【0070】

本発明の(D)成分の製造方法としては、得られた熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性及び成形品表面外観性の観点から乳化重合で得られたものが特に好ましい。ここで使用される共役ジエン系ゴム質重合体(D1)ラテックスのゴム粒子径は、体積平均粒子径で50～800nm、好ましくは100～700nmのものを用いることが好ましい。

【0071】

(D)成分を乳化重合で製造する際に重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、水等が用いられるが、(A)成分で記載したものが全て使用できる。

【0072】

乳化重合は、用いる単量体成分、重合開始剤等の種類に応じて、公知の条件で行うことができる。この乳化重合により得られたラテックスは、通常、凝固・洗浄・乾燥法、噴霧乾燥法等で重合体成分を粉末状として回収できる。前記凝固に使用される凝固剤としては、前記したものが全て使用できる。また、要求される性能に応じて、凝固後にアルカリ成分または酸成分を添加して中和処理した後、洗浄してもよい。

30

【0073】

本発明の(D)成分を溶液重合で製造する場合には、通常、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤等が用いられるが、前記(A)成分で記載したものが全て使用できる。

溶液重合は、公知の条件で行うことができるが、通常80～140の範囲で行われる。

【0074】

塊状重合及び懸濁重合による場合も、公知の方法を適用することができる。これらの方法において用いられる重合開始剤、連鎖移動剤等は、溶液重合において例示した化合物を用いることができる。

40

【0075】

このようにして得られたグラフト重合体(D)のグラフト率は、通常30～200質量%、好ましくは40～100質量%である。このグラフト率が30質量%未満及び200質量%を超えると、耐衝撃性が低下する場合がある。またグラフト率は、前記した式で求めることができる。

【0076】

上記グラフト重合体(D)のアセトン可溶分の極限粘度〔 〕(メチルエチルケトン中

50

、30 で測定)は、いずれも、通常0.1~1.5dl/g、好ましくは0.2~1.0dl/gである。極限粘度〔 〕が上記範囲内であれば、成形加工性及び耐衝撃性の物性バランスに優れる。極限粘度は、製造時に用いる連鎖移動剤の種類及び使用量、重合開始剤の種類および使用量、重合温度等を適宜選択することにより調整することができる。

【0077】

本発明の(A)成分と(D)成分を併用する場合、エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体(A1)と共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の質量比が(A1):(D1)=5~95:95~5の範囲で使用することが耐衝撃性、成形品表面外観及び軋み音低減効果の観点から好ましく、更に好ましくは40~90:60~10、特に好ましくは50~88:50~12である。また、(A)成分、(B)成分、(D)成分の合計100質量部におけるエチレ・ -オレフィン系ゴム質重合体(A1)と共役ジエン系ゴム質重合体(D1)の合計の量は3~40質量部であることが、特に耐衝撃性の面から好ましい。

10

【0078】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、充填剤、造核剤、滑剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、老化防止剤、可塑剤、抗菌剤、着色剤(顔料、染料等)、帯電防止剤等の各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含有することができる。

【0079】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、公知の無機または有機充填材を配合することができる。ここで使用される充填材としては、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラス繊維のミルドファイバー、ガラス粉、ガラスピース、中空ガラスピース、炭素繊維、炭素繊維のミルドファイバー、銀、銅、黄銅、鉄等の粉体あるいは繊維状物質、カーボンブラック、錫コート酸化チタン、錫コートシリカ、ニッケルコート炭素繊維、タルク、炭酸カルシウム、炭酸カルシウムウイスキー、ワラストナイト、マイカ、カオリン、モンモリロナイト、ヘキトライト、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、板状アルミ、板状シリカ及び有機処理されたスメクタイト、アラミド繊維、フェノール樹脂、ポリエステル繊維等があり、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。

20

【0080】

更に、上記充填材の分散性を向上させる目的から、公知のカップリング剤、表面処理、集束剤等で処理したものをを用いることができ、公知のカップリング剤、表面処理剤、集束剤等で処理したものをを用いることができる。公知のカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等がある。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

上記無機または有機充填材は、本発明の熱可塑性樹脂組成物100質量部に対して、1~200質量部の範囲で通常使用される。

【0081】

更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、要求される性能に応じて、他の重合体、例えば他のポリオレフィン樹脂、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂、熱可塑性脂肪族ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタンエラストマー等を適宜配合することができる。

40

【0082】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各成分を所定の配合比で、タンブラーミキサーやヘンシェルミキサーなどで混合した後、一軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、ロール、フィーダー等々の混合機を用いて、適当な条件下で熔融混練して製造することができる。好ましい混練方法は、押出機を用いる方法である。さらに、それぞれの成分を混練するに際しては、それぞれの成分を一括して混練しても、多段、分割配合して混練してもよい。尚、バンパリーミキサー、ニーダー等で混練した後、押出機によりペレット化することもできる。また、充填材のうち繊維状のものは、混練中での切断を防

50

止するためにサイドフィーダー等の添加方法を用いて押出機の途中から供給する方が好ましい。溶融混練温度は、通常180～300の範囲である。

【0083】

本発明の成形品は、上記の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる。該熱可塑性樹脂組成物からなる本発明の成形品を製造する方法には何等制限はなく、射出成形、射出圧縮成形、ガスアシスト成形、プレス成形、カレンダー成形、Tダイ押出成形、異形押出成形、フィルム成形等の公知の方法により製造することができる。

【0084】

本発明の成形品が接触する他の部材に特に制限はなく、例えば、本発明のゴム強化スチレン系樹脂を含む熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム、有機質材料、無機質材料、金属材料等が挙げられる。

10

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド(PA)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート(PC)、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル、PC及びまたはPBT/ABS樹脂、PC及びまたはPBT/AES樹脂、PA/ABS樹脂、PA/AES樹脂等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0085】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性ポリウレタン等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0086】

ゴムとしては、クロロプレンゴム、ポリブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、スチレン・ブタジエン系ブロック共重合体、水素添加スチレン・ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン・イソプレン系ブロック共重合体、水素添加スチレン・イソプレン系ブロック共重合体等の各種合成ゴム、天然ゴム等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0087】

有機質材料としては、例えば、インシュレーションボード、MDF(中質繊維板)、ハードボード、パーティクルボード、ランバーコア、LVL(単板積層板)、OSB(配向性ボード)、PSL(パララム)、WB(ウエハーボード)、硬質繊維板、軟質繊維板、ランバーコア合板、特殊コア合板、ベニアコア-ベニア板、タッブ樹脂を含浸させた紙の積層シート・板、(古)紙等を砕いた細かい小片・線状体に接着剤を混合して加熱圧縮したボード、各種の木材等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0088】

無機質材料としては、例えば、珪酸カルシウムボード、フレキシブルボード、ホモセメントボード、石膏ボード、シージング石膏ボード、石膏ラスボード、化粧石膏ボード、複合石膏ボード、各種セラミック、ガラス等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

更に、金属材料としては、鉄、アルミニウム、銅、各種の合金等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記した本発明の成形品が接触する他の部材において、本発明の目的である軋み音低減の効果が特に大きいものは、上記熱可塑性樹脂、上記熱硬化性樹脂、上記ゴムが好ましく、更に好ましくは、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、及びPCとの組成物である。

【0089】

本発明の成形品は、他材からなる部品と接触し、擦れ合うことにより発生する軋み音を大幅に低減させることが可能で、ドアトリム、ドアライニング、ピラーガーニッシュ、コンソール、ドアポケット、ベンチレーター、メーターバイザー、インパネアッパーガーニ

50

ッシュ、インパネロアガーニッシュ、A/T インジケーター、オンオフスイッチ類（スライド部、スライドプレート）、グリルフロントデフロスター、グリルサイドデフロスター、リッドクラスター、カバーインストロアー、マスク類（マスクスイッチ、マスクラジオなど）、グローブボックス、ポケット類（ポケットデッキ、ポケットカードなど）、ステアリングホイールホーンパッド等自動車内装部品に使用することができる。その中でも、自動車用ベンチレーターとして好適に用いることができ、自動車用ベンチレーターの板状羽根、バルクシャッター等として特に好適に用いることができる。このような他の部材との嵌合部を有する部品に好適である。

【実施例】

【0090】

以下に実施例を挙げ本発明を更に詳細に説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明はかかる実施例に限定されるものではない、尚、実施例中において部および%は、特に断らない限り質量基準である。

【0091】

(1) 評価方法：

実施例、比較例中の各種物性の評価及び測定は、下記の方法に拠った。

【0092】

(1-1) 軋み音評価

株式会社日本製鋼所製の射出成形機「J-100E」（型式名）を用い、表1に記載の熱可塑性樹脂組成物およびテクノポリマー株式会社製のPC/ABS樹脂「CK43」（商品名）からなる、ISOダンベル試験片を射出成形し、表1に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるISOダンベル試験片5枚と、「CK43」からなるISOダンベル試験片5枚を交互に重ね合わせ、この両端を手でひねって軋み音の発生の状況の評価し、軋み音評価-1とした。評価は5回行い、下記評価基準に基づき判定を行った。その後、試験片を80のギアオープンに600時間放置し、上記と同様の評価を行い、軋み音評価-2とした。

：5回の評価全てにおいて、軋み音の発生はなかった。

○：5回の評価全てにおいて、軋み音の発生は僅かであった。

：5回の評価において、軋み音の発生が顕著な場合が含まれていた。

×：5回の評価全てにおいて、軋み音の発生が顕著であった。

【0093】

(1-2) 耐衝撃性（落錘衝撃強さ）：

日精樹脂工業株式会社製の電動射出成形機「エルジェクトNEX30」（型式）を用い、表1に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる、80mm×55mm×1.6mmの平板型の試験片を射出成形した。成形機のシリンダー温度を240、金型温度は80で行った。

次に、株式会社島津製作所の島津ハイドロショット・高速パンクチャー衝撃試験機「HITS-P10」（型式名）を用い、下記条件で上記試験片を打ち抜いて破壊エネルギー（J）を測定した。

測定温度：23

打ち抜き速度：5.6mm/s

打ち抜き試験用治具のストライカ先端r：12.7mm

【0094】

(1-3) 成形品表面外観性：

上記落錘衝撃強さ測定用試験片の表面状態を目視観察し、下記判断基準で評価した。

○：フローマーク等の外観不良がなく良好である。

×：フローマーク等の外観不良が顕著であり外観性が劣る。

【0095】

(2) (A) 成分

(2-1) 製造例1：重合体A-1（エチレン・プロピレンゴム質重合体/スチレン/ア

10

20

30

40

50

クリロニトリル共重合体)

リボン型攪拌翼、助剤連続添加装置、温度計などを装備した容積20リットルのステンレス製オートクレーブに、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)として、エチレン・プロピレンゴム(エチレン/プロピレン=78/22(%))、ムーニー粘度(M_{L₁₊₄}、100)20)22部、ビニル系単量体(A2)として、スチレン55部、アクリロニトリル23部、更にtert-ドデシルメルカプタン0.5部、トルエン110部を仕込み、内温を75に昇温して、オートクレーブ内容物を1時間攪拌して均一溶液とした。その後、十分に窒素置換を行った後、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート0.45部を添加し、内温を更に昇温して110に達した後は、この温度を保持しながら、攪拌回転数100rpmとして重合反応を行った。重合反応開始後4時間目から、内温を120に昇温し、この温度を保持しながら更に2時間反応を行って重合反応を終了した。その後、内温を100まで冷却し、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)-プロピオネート0.2部を添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により未反応物と溶媒を留去し、さらに、スクリー径40mmのベント付き押出機(シリンダー温度220、真空度760mmHg)を用いて揮発分を実質的に脱揮させペレット化し重合体A-1を得た。本重合体A-1のグラフト率は70%、アセトン可溶分の極限粘度〔 η 〕は0.47dl/g、エチレン・プロピレンゴム含有量は23%であった。

10

【0096】

(2-2)製造例2;重合体A-2(エチレン・プロピレンゴム質重合体/スチレン/アクリロニトリル共重合体)

20

製造例1で用いたステンレス製オートクレーブに、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体(A1)として、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンゴム(エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン=63/32/5(%))ムーニー粘度(M_{L₁₊₄}、100)33)30部、ビニル系単量体(A2)として、スチレン49部、アクリロニトリル21部、更にtert-ドデシルメルカプタン0.5部、トルエン140部を仕込み、内温を75に昇温して、オートクレーブ内容物を1時間攪拌して均一溶液とした。オートクレーブ内を十分に窒素置換した後、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート0.45部を添加し、内温を更に昇温して、100に達した後は、この温度を保持しながら、攪拌回転数100rpmで重合反応を行った。重合反応開始後4時間目から、内温を120に昇温し、この温度を保持しながら更に2時間反応を継続し重合反応を終了した。その後、内温を100まで冷却し、オクタデシル-3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)-プロピオネート0.2部を添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、製造例1と同様の方法で重合体A-2のペレットを得た。本重合体A-2のグラフト率は60%、アセトン可溶分の極限粘度〔 η 〕は0.45dl/g、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンゴム含有量は32%であった。

30

【0097】

(2-3)製造例3;エチレン・プロピレンゴム質重合体ラテックス

製造例2で使用したエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合ゴム100部をn-ヘキサン566部に溶解した後、三井化学社製酸変性ポリエチレン(ハイワックス2203A)10部を添加し、さらにオレイン酸4.5部を加え、完全に溶解した。別に水700部に水酸化カリウム0.9部を溶解した水溶液にエチレングリコール0.6部を加え60に保ち、これに先に調製した上記重合体溶液を少しずつ加えて乳化した後、ホモミキサーで攪拌した。次いで、溶剤と水の一部を留去して粒子径400~600nmのラテックスを得た。このラテックスにゴム成分100部に対して、ジビニルベンゼン1.5部、ジ-tert-ブチルパーオキシトリメチルシクロヘキサン1.0部を添加して、120で1時間反応させて、EPDM含有架橋ラテックスを得た。

40

【0098】

(2-4)製造例3;重合体A-3(エチレン・プロピレンゴム質重合体/スチレン/ア

50

クリロニトリル共重合体)

製造例 1 で用いたステンレス製オートクレーブを窒素置換した後、窒素気流中で、エチレン・オレフィン系ゴム質重合体 (A 1) として、製造例 3 で調製した EPDM ラテックス 50 部 (固形分)、水 170 部、水酸化ナトリウム 0.01 部、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、硫酸第一鉄 7 水和物 0.01 部、ブドウ糖 0.2 部からなる水溶液を仕込んだ。重合温度 80 で一定温度として、ビニル系単量体 (A 2) として、アクリロニトリル 9 部、スチレン 21 部、更に tert - ドデシルメルカプタン 0.05 部からなる溶液とクメンハイドロパーオキシド 0.1 部を 3 時間かけて連続的に添加しながら重合を行い、その後、重合温度を維持したまま 1 時間重合を継続し重合体 A - 3 のラテックスを得た。得られたラテックスの重合体転化率は、98%であった。このラテックスに、2, 2 - メチレン - ビス (4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール) 0.2 部を添加して重合を終了させた。この反応生成物のラテックスを硫酸水溶液で凝固、水洗した後、乾燥して重合体 A - 3 を得た。この重合体 A - 3 のグラフト率は 63%、アセトン可溶分の極限粘度 [η] は、0.42 dl / g であった。

10

【0099】

(3) (B) 成分

(3 - 1) 製造例 4 ; 重合体 B - 1 (スチレン・アクリロニトリル共重合体)

内容積 30 リットルのリボン翼を備えたステンレス製オートクレーブを 2 基連結し、窒素置換した後、1 基目の反応容器にスチレン 70 部、アクリロニトリル 30 部、トルエン 20 部を連続的に添加した。分子量調節剤として tert - ドデシルメルカプタン 0.1 2 部およびトルエン 5 部の溶液、および重合開始剤として、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カーボニトリル) 0.1 部、およびトルエン 5 部の溶液を連続的に供給した。1 基目の重合温度は 110 にコントロールし、平均滞留時間 2.0 時間、重合転化率 57% であった。得られた重合体溶液は、1 基目の反応容器の外部に設けられたポンプによりスチレン、アクリロニトリル、トルエン、分子量調節剤及び重合開始剤の供給量と同量を連続的に取り出し 2 基目の反応容器に供給した。2 基目の反応容器の重合温度は、130 で行い、重合転化率は 75% であった。2 基目の反応容器で得られた共重合体溶液は、2 軸 3 段ベント付き押出機を用いて、直接未反応単量体と溶剤を脱揮し、極限粘度 [η] 0.48 dl / g の重合体 B - 1 を得た。

20

【0100】

(4) (C) 成分

本発明の (C) 成分として下記のものを用いた。

(4 - 1) 低分子量酸化ポリエチレン

C - 1 三洋化成工業社製サンワックス EP - 250P (商品名)

酸価 20 mg KOH / g、平均分子量 2000

(4 - 2) 超高分子量ポリエチレン

C - 2 三井化学社製ミペロン XM - 221U (商品名)

平均分子量 200 万、平均粒径 25 μm

(4 - 3) ポリテトラフルオロエチレン

C - 3 ダイキン工業社製ルブロン L - 5 (商品名)

平均粒子径約 7 μm

30

40

【0101】

(5) (D) 成分

(5 - 1) 製造例 5 ; 重合体 D - 1 (ポリブタジエンゴム質重合体 / スチレン / アクリロニトリル共重合体)

攪拌翼を備えた内容積 7 リットルのガラス製フラスコに窒素気流中で、イオン交換水 95 部、ロジン酸カリウム 0.5 部、tert - ドデシルメルカプタン 0.1 部、共役ジエン系ゴム質重合体 (D 1) として、ポリブタジエンラテックス (体積平均粒子径 200 nm、ゲル含率 85%) 30 部 (固形分)、ブタジエン・スチレンランダム重合体ラテックス (体積平均粒子径 600 nm、スチレン含量 25%) 10 部 (固形分)、ビニル系単量

50

体(D2)として、スチレン14.6部、アクリロニトリル5.4部を加え、攪拌しながら昇温した。内温が45に達した時点で、ピロリン酸ナトリウム0.2部、硫酸第一鉄7水和物0.01部及びブドウ糖0.2部をイオン交換水20部に溶解した溶液を加えた。その後、クメンヒドロパーオキシド0.07部を加えて重合を開始した。1時間重合させた後、更にイオン交換水50部、ロジン酸カリウム0.7部、スチレン29.2部、アクリロニトリル10.8部、tert-ドデシルメルカプタン0.05部及びクメンヒドロパーオキシド0.01部を3時間かけて連続的に添加し、更に1時間重合を継続させた後の重合体転化率は98%であった。その後、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)0.2部を添加して重合を完結させた。重合体D-1のラテックスを硫酸水溶液で凝固、水洗した後、乾燥して重合体D-1を得た。

10

この重合体D-1のグラフト率は68%、アセトン可溶分に極限粘度[]は0.45 dl/gであった。

【0102】

実施例1~17、比較例1~5

上記成分(A)、(B)、(C)及び(D)を用い、表1記載の配合割合で各構成成分をヘンシェルミキサーにより混合した後、ベント付き二軸押出機(日本製鋼所社製、TEX44、バレル設定温度240)を用いて熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを十分に乾燥したのち、このペレットを用いて前記方法で試験片を成形し、そして得られた試験片を用いて、前記方法で評価した。評価結果を表1に示した。

表1から明らかなように、実施例1~17で代表される本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の目的とする軋み音が低減され、更に、耐衝撃性と成形品表面外観性をバランスよく備えた成形品を提供する。

20

これに対して、比較例1は、本発明の(A)成分の使用量が本発明の範囲外で少なく、(B)成分の使用量が本発明の範囲外で多く、グラフト重合体(D)が配合されていない例であり、軋み音が大きく、更に耐衝撃性及び成形品表面外観性が劣る。

比較例2は、本発明の(C)成分のうちの低分子量酸化ポリエチレン(C-1)の使用量が、本発明の範囲外で少なく、グラフト重合体(D)が配合されていない例であり、軋み音が発生する。

比較例3は、本発明の(C)成分のうちの低分子量酸化ポリエチレン(C-1)の使用量が本発明の範囲外で多く、グラフト重合体(D)が配合されていない例であるが、射出成形機にペレットが滑って喰い込まず、成形ができなかった。

30

比較例4は、本発明の(C)成分のうちの超高分子量ポリエチレン(C-2)の使用量が本発明の範囲外で多く、グラフト重合体(D)が配合されていない例であり、耐衝撃性及び成形品表面外観性が劣る。

比較例5は、本発明の(C)成分のうちポリテトラフルオロエチレン(C-3)の使用量が本発明の範囲外で多く、グラフト重合体(D)が配合されていない例であり、耐衝撃性及び成形品表面外観性が劣る。

【0103】

【表 1】

	熱可塑性樹脂組成物										評価結果				
	(A)成分		(B)成分		(C)成分		(D)成分		(A1)配合量	(A1)/(D1)	軋み音 評価-1	軋み音 評価-2	耐衝撃性 (J)	成形品 表面外観性	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%							
1	A-1	65	B-1	35	C-1	1	-	-	15	100/0	◎	◎	14	○	
2	A-2	47	B-1	53	C-1	1	-	-	15	100/0	○	○	14	○	
3	A-3	30	B-1	70	C-1	1	-	-	15	100/0	○	○	13	○	
4	A-1	43	B-1	57	C-1	1	-	-	10	100/0	◎	◎	8	○	
5	A-1	100	-	-	C-1	1	-	-	23	100/0	◎	◎	18	○	
6	A-1	65	B-1	35	C-1	0.5	-	-	15	100/0	◎	◎	14	○	
7	A-1	65	B-1	35	C-1	2	-	-	15	100/0	◎	◎	12	○	
8	A-1	65	B-1	35	C-2	5	-	-	15	100/0	◎	◎	10	○	
9	A-1	65	B-1	35	C-2	10	-	-	15	100/0	◎	◎	8	○	
10	A-1	65	B-1	35	C-3	5	-	-	15	100/0	◎	◎	11	○	
11	A-1	65	B-1	35	C-3	10	-	-	15	100/0	◎	◎	8	○	
12	A-1	65	B-1	35	C-1	1	D-1	12.5	15	75/25	◎	◎	22	○	
13	A-1	65	B-1	35	C-2	5	D-1	12.5	15	75/25	◎	◎	12	○	
14	A-1	65	B-1	35	C-3	5	D-1	12.5	15	75/25	◎	◎	13	○	
15	A-1	53	B-1	47	C-1	1	D-1	25	12	55/45	◎	◎	24	○	
16	A-1	34	B-1	66	C-1	1	D-1	45	8	30/70	○	○	26	○	
17	A-2	38	B-1	62	C-1	1	D-1	25	12	55/45	○	○	24	○	
1	A-1	1	B-1	99	C-1	1	-	-	0.2	100/0	x	x	2	x	
2	A-1	65	B-1	35	C-1	0.05	-	-	15	100/0	○	△	14	○	
3	A-1	65	B-1	35	C-1	40	-	-	15	100/0	成形できず	成形できず	成形できず	成形できず	
4	A-1	65	B-1	35	C-2	40	-	-	15	100/0	◎	○	3	x	
5	A-1	65	B-1	35	C-3	40	-	-	15	100/0	◎	○	2	x	

実施例

比較例

【 0 1 0 4 】

本発明の特定の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品は、部品が擦れ合うときに発生する軋み音が著しく低減され、且つ高温下に長時間置かれた場合においても軋み音低減効果が低下せずに長時間維持され、さらには、耐衝撃性及び成形品表面外観性に優れ、自動車用ベンチレーター等に好適に使用することができる。特に、他の部材との嵌合部を有する部品に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 8 J	5/00	(2006.01)	C 0 8 J	5/00	C E Q
C 0 8 F	279/02	(2006.01)	C 0 8 J	5/00	C E T
C 0 8 F	212/08	(2006.01)	C 0 8 F	279/02	
B 6 0 R	13/02	(2006.01)	C 0 8 F	212/08	
			B 6 0 R	13/02	Z

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA14X AA15 AA15X AA20X AA22X AA27 AA34X AA77X AA78
AA80 AA81 AF23 AF28 BA01 BB05
4J002 BB03Y BB25Y BC04X BC06X BC07X BC09X BD15Y BG03X BN06W BN14Z
BN15Z FD010 GQ00
4J026 AA12 AA13 AA66 AA68 AC00 AC01 AC02 AC10 AC11 AC18
AC32 BA05 BA31 BB03 DB02 DB04 DB08 DB09 DB13 DB16
DB23 DB40 EA04 EA05 GA08
4J100 AB02P AM02Q CA04