

(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2015-105337
(P2015-105337A)

(43) 公開日 平成27年6月8日(2015.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00	4J002
CO8L 51/04 (2006.01)	CO8L 51/04	4J026
CO8L 51/06 (2006.01)	CO8L 51/06	
CO8F 279/02 (2006.01)	CO8F 279/02	
CO8F 265/06 (2006.01)	CO8F 265/06	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-248426 (P2013-248426)
(22) 出願日 平成25年11月29日 (2013.11.29)

(71) 出願人 396021575
テクノポリマー株式会社
東京都港区東新橋一丁目9番2号

(74) 代理人 100094190
弁理士 小島 清路

(74) 代理人 100151644
弁理士 平岩 康幸

(72) 発明者 前田 修吾
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 崎山 博史
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) 4J002 BN12X BN15X BN16Y BN23X CG01W
CG02W GQ00

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】他の部材と動的に接触した際に発生する軋み音（擦れ音）が低減され、耐衝撃性、耐熱性及び耐面衝撃性のバランスに優れた成形品を与える熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】ポリカーボネート樹脂、エチレン・ - オレフィン系ゴムからなる重合体部と、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含むビニル系共重合体部とを有するエチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体強化樹脂、並びに、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム又はシリコン系ゴムからなる重合体部と、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含むビニル系共重合体部とを有するゴム質重合体強化樹脂であって、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位の含有量の異なるゴム質重合体強化樹脂の少なくとも3種からなるゴム質重合体強化樹脂を含有し、融点（J I S K 7 1 2 1）が0 ~ 100 の範囲にある熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

〔A〕ポリカーボネート樹脂、

〔B〕ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体に由来する重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（ $m x$ ）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ $m y$ ）を含むビニル系共重合体部とを備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂、
並びに、

〔C〕エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体に由来する重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（ $n x$ ）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ $n y$ ）を含むビニル系共重合体部とを備えるエチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂、

を含有する熱可塑性樹脂組成物において、

上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂〔B〕は、（B-1）上記構造単位（ $m x$ ）の含有量が5質量%以上 t_1 質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂と、（B-2）上記構造単位（ $m x$ ）の含有量が t_1 質量%を超えて t_2 質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂と、（B-3）上記構造単位（ $m x$ ）の含有量が t_2 質量%を超えて60質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂とからなり、且つ、（ $t_2 - t_1$ ） ≤ 3 （質量%）であって、上記樹脂（B-1）、（B-2）及び（B-3）の含有割合は、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、1～98.9質量%、1～98質量%及び0.1～90質量%である混合樹脂であり、

上記熱可塑性樹脂組成物の融点（JIS K 7121-1987）が0～100の範囲にあることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

t_1 が10～30質量%であり、 t_2 が15～45質量%である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

上記ポリカーボネート樹脂〔A〕、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂〔B〕、及び、上記エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂〔C〕の含有割合は、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、5～99質量%、0.5～70質量%及び0.5～70質量%である請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

上記エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体の融点（JIS K 7121-1987）が0～100の範囲にある請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂〔B〕が、ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体の存在下、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体をグラフト重合するに際し、上記シアン化ビニル化合物及び上記芳香族ビニル化合物を、質量比で、5～25：95～75から27～60：73～40へ、又は、27～60：73～40から5～25：95～75へと、仕込み量を変化させつつ、グラフト重合して得られた樹脂である請求項1乃至4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種の上記ゴム質重合体に由来する重合体部と、上記エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体に由来する重合体部との含有割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、20～80質量%及び20～80質量%である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

更に、〔D〕シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（ d_x ）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ d_y ）を含む共重合体（但し、上記成分〔B〕及び〔C〕を除く）を含有し、

上記共重合体〔D〕は、（D-1）上記構造単位（ d_x ）を、5質量%以上 r_1 質量%以下で含む共重合体と、（D-2）上記構造単位（ d_x ）を、 r_1 質量%を超えて r_2 質量%以下で含む共重合体と、（D-3）上記構造単位（ d_x ）を、 r_2 質量%を超えて60質量%以下で含む共重合体とからなり、且つ、 $(r_2 - r_1) \leq 3$ （質量%）であって、上記共重合体（D-1）、（D-2）及び（D-3）の含有割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、1～80質量%、3～80質量%及び3～80質量%である請求項1乃至6のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

【請求項 8】

r_2 が15～45質量%である請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

他の部材と動的に接触した際に発生する軋み音が低減される成形品の形成に用いられる請求項1乃至8のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項1乃至9のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含有ことを特徴とする成形品。

【請求項 11】

上記成形品が、孔部又は凹部を有する他の部材における該孔部又は該凹部への嵌挿に用いられる部材、及び、孔部又は凹部を有する部材、の少なくとも一方である請求項10に記載の成形品。

20

【請求項 12】

車両内装部品として用いられる請求項10又は11に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐衝撃性、耐熱性及び耐面衝撃性に優れ、同一又は他の材料からなる部材と動的に接触した際に発生する軋み音（擦れ音）が低減された成形品を与える熱可塑性樹脂組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性及び機械特性に優れており、車両、OA（オフィスオートメーション）機器、家庭電化機器、電気・電子機器、建材等において利用されている。そして、ポリカーボネート樹脂を単独で用いた場合の流動性等を改良するために、他の熱可塑性樹脂とのポリマーアロイについても数多く開発されている。その中でも、例えば、特許文献1～4には、流動性（成形加工性）に優れたABS樹脂に代表されるゴム質重合体強化樹脂とのポリマーアロイが開示されており、耐衝撃性等が改良されて、車両、OA機器、電気・電子機器等への利用が期待されている。

40

【0003】

ところで、上記の分野で用いられる熱可塑性樹脂製部品（「熱可塑性樹脂組成物Xからなる部品」とする）の中には、熱可塑性樹脂組成物Xと同一の若しくは異なる材料からなる熱可塑性樹脂製部品、硬化樹脂製部品、又は、金属若しくは無機化合物からなる無機材料製部品等の他の部品と組み合わせて用いられるものがある。例えば、熱可塑性樹脂製部品と他の部品とを接触配置させたり、これらの部品を、所定の間隔をもって配置させたりするというものである。近年、特に、熱可塑性樹脂製部品どうしが隣接（単に両者が接触している若しくは一部に接着部を有しつつ両者が接触している、あるいは、両者が所定の間隔をもって配置される）している場合、振動、回転、ねじれ、摺動、衝撃等により一方若しくは両方が移動又は変形して動的に接触して、軋み音（擦れ音）が発生することが知

50

られている。例えば、自動車内に配設されたエアコン又はオーディオの筐体部品と、その周縁又は内部に配置された嵌合部品とが、振動等により擦れ合って、不快な音を発するというものである。この軋み音は、二つの物体が擦れ合った際に発生するスティックスリップ現象に起因する音であり、物体どうしの摺動性とは異なるものといわれている。

【0004】

軋み音対策が施された樹脂部品（自動車内装部品、事務用機器、住宅内装用部品等）として、例えば、特許文献5には、融点が0以上のエチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体の存在下にビニル系単量体を重合して得られたゴム強化ビニル系樹脂、及び、ポリカーボネート樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体の含有量が、熱可塑性樹脂組成物100質量%に対して、5～30質量%である接触用部品が開示されている。

10

【0005】

また、車両に配設される樹脂製部材としては、衝突、接触等の際における安全性の観点から、破壊により、尖った破片を発生させにくい材料からなるものが用いられている。このような材料に対する各種性能の評価としては、アイゾット衝撃強さ、シャルピー衝撃強さ等による「耐衝撃性」の評価だけでなく、落錘衝撃強さ等による「耐面衝撃性」、即ち、実用衝撃強度の評価が着目されてきた。特に、車両は、温暖地域から寒冷地域に至るまでの、広い温度範囲の場所で用いられるので、低い温度で脆性破壊する材料ではなく、脆性破壊が抑制されて、延性破壊されやすい材料が求められている。

【0006】

20

尚、「脆性破壊」とは、例えば、落錘試験後、重錘により材料が破壊されて破片が飛び散ることを意味する。また、「延性破壊」とは、材料の著しい伸びや絞りによる変形を伴うものの、重錘により破片が飛び散らない破壊形態を意味する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2000-26713号公報

【特許文献2】特開2000-204234号公報

【特許文献3】特開2001-288354号公報

【特許文献4】特開2006-83240号公報

【特許文献5】特開2012-46669号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ポリカーボネート樹脂及びゴム強化樹脂を含み、0以下の低い温度、例えば、-30における落錘衝撃試験で脆性破壊が抑制され、延性破壊されやすい成形品を与え、耐衝撃性、耐熱性及び耐面衝撃性に優れ、同一又は他の材料からなる部材と動的に接触した際に発生する軋み音（擦れ音）が低減された成形品を与える熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明は以下のとおりである。

1.〔A〕ポリカーボネート樹脂、〔B〕ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体に由来する重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（ m_x ）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ m_y ）を含むビニル系共重合体部とを備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂、並びに、〔C〕エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体に由来する重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（ n_x ）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ n_y ）を含むビニル系共重合体部とを備えるエチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物において、上記ゴム

50

質重合体強化ビニル系樹脂〔B〕は、(B-1)上記構造単位(m_x)の含有量が5質量%以上t₁質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂と、(B-2)上記構造単位(m_x)の含有量がt₁質量%を超えてt₂質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂と、(B-3)上記構造単位(m_x)の含有量がt₂質量%を超えて60質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂とからなり、且つ、(t₂-t₁)³(質量%)であって、上記樹脂(B-1)、(B-2)及び(B-3)の含有割合は、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、1~98.9質量%、1~98質量%及び0.1~90質量%である混合樹脂であり、上記熱可塑性樹脂組成物の融点(JIS K 7121-1987)が0~100の範囲にあることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

10

2. t₁が10~30質量%であり、t₂が15~45質量%である上記1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 上記ポリカーボネート樹脂〔A〕、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂〔B〕と、上記エチレン・オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂〔C〕との含有割合は、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、5~99質量%、0.5~70質量%及び0.5~70質量%である上記1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. 上記エチレン・オレフィン系ゴム質重合体の融点(JIS K 7121-1987)が0~100の範囲にある上記1乃至3のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. 上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂〔B〕が、ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体の存在下、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体をグラフト重合するに際し、上記シアン化ビニル化合物及び上記芳香族ビニル化合物を、質量比で、5~25:95~75から27~60:73~40へ、又は、27~60:73~40から5~25:95~75へと、仕込み量を変化させつつ、グラフト重合して得られた樹脂である上記1乃至4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

6. ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種の上記ゴム質重合体に由来する重合体部と、上記エチレン・オレフィン系ゴム質重合体に由来する重合体部との含有割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、20~80質量%及び20~80質量%である上記1乃至

30

7. 更に、〔D〕シアン化ビニル化合物に由来する構造単位(d_x)、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(d_y)を含む共重合体(但し、上記成分〔B〕及び〔C〕を除く)を含有し、上記共重合体〔D〕は、(D-1)上記構造単位(d_x)を、5質量%以上r₁質量%以下で含む共重合体と、(D-2)上記構造単位(d_x)を、r₁質量%を超えてr₂質量%以下で含む共重合体と、(D-3)上記構造単位(d_x)を、r₂質量%を超えて60質量%以下で含む共重合体とからなり、且つ、(r₂-r₁)³(質量%)であって、上記共重合体(D-1)、(D-2)及び(D-3)の含有割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、1~80質量%、3~80質量%及び3~80質量%である上記1乃至6のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

8. r₂が15~45質量%である上記7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. 他の部材と動的に接触した際に発生する軋み音が低減される成形品の形成に用いられる上記1乃至8のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10. 上記1乃至9のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含むことを特徴とする成形品。

11. 上記成形品が、孔部又は凹部を有する他の部材における該孔部又は該凹部への嵌挿に用いられる部材、及び、孔部又は凹部を有する部材、の少なくとも一方である上記10に記載の成形品。

12. 車両内装部品として用いられる上記10又は11に記載の成形品。

【0010】

50

本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルを、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートを、「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を、「(共)重合体」は、単独重合体及び共重合体を意味する。

また、JIS K 7121-1987に準ずる融点(以下、「 T_m 」と表記する)は、DSC(示差走査熱量計)を用い、1分間に20の一定昇温速度で吸熱変化を測定し、得られた吸熱パターンのピーク温度を読みとった値である。

更に、「複合体」は、少なくとも二つの部材からなるものであり、そのうちの少なくとも一つが熱可塑性樹脂組成物からなる成形品であり、二つの部材からなるものとした場合、以下の態様が挙げられる。

(a) 両者が、必要により連結具を用いて、直接接触している態様(いずれか一方又は両者が摺動等の自由な動きが可能であってもよい)

(b) 両者の界面の一部に接着層を備え、他の界面において両者が直接接触して一体化している態様

(c) 両者が、必要により連結具を用いて、一体化しているが、直接接触しておらず、且つ、他所からの力により、いずれか一方又は両方が移動又は変形して、動的に接触し得る態様

【発明の効果】

【0011】

本発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、耐衝撃性、耐熱性及び耐面衝撃性のバランスに優れ、0以下の低い温度、例えば、-30における落錘衝撃試験で脆性破壊が抑制され、延性破壊されやすい成形品を与え、車両、OA(オフィスオートメーション)機器、家庭電化機器、電気・電子機器、建材等の分野に好適に用いることができる。このような分野において、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む成形品が、特に、同一又は他の材料からなる部材に隣接(単に両者が接触している若しくは一部に接着部を有しつつ両者が接触している、あるいは、両者が所定の間隔をもって配置される)した構造を形成する場合には、振動、回転、ねじれ、摺動、衝撃等により一方若しくは両方が移動又は変形して動的に接触(面接触、線接触又は点接触)しても、発生する軋み音(擦れ音)が低減されるかあるいは軋み音の発生が抑制される。本発明の成形品は、特に、孔部又は凹部を有する他の部材における該孔部又は該凹部への嵌挿に用いられる部材、及び、孔部又は凹部を有する部材、の少なくとも一方であることが好ましく、車両内装部品として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】二つの部材を組み合わせてなる複合体の一例を示す概略断面図である。

【図2】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略断面図である。

【図3】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略断面図である。

【図4】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略断面図である。

【図5】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略断面図である。

【図6】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略断面図である。

【図7】図8の構成の複合体の形成に用いられる、一方の部材12を示す概略斜視図である。

【図8】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略図であり、(A)は平面図、(B)は側面図、(C)は、(A)におけるY-Y線断面図である。

【図9】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略図であり、(A)は平面図、(B)は側面図、(C)は、(A)におけるY-Y線断面図である。

【図10】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略図であり、(A)は平面図、(B)は側面図、(C)は、(A)におけるY-Y線断面図である。

【図11】図12の構成の複合体の形成に用いられる、一方の部材18を示す概略斜視図である。

【図12】二つの部材を組み合わせてなる複合体の他例を示す概略図であり、(A)は平

10

20

30

40

50

面図、(B)は側面図、(C)は、(A)におけるY-Y線断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記のように、〔A〕ポリカーボネート樹脂（以下、「成分〔A〕」ともいう）、〔B〕ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコーン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種のゴム質重合体に由来する重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（ m_x ）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ m_y ）を含むビニル系共重合体部（以下、「ビニル系共重合体部（ B_X ）」ともいう）とを備える、特定の三種からなるゴム質重合体強化ビニル系樹脂（以下、「成分〔B〕」ともいう）、並びに、〔C〕エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体

に由来する重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（ n_x ）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ n_y ）を含むビニル系共重合体部（以下、「ビニル系共重合体部（ C_X ）」ともいう）とを備えるエチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（以下、「成分〔C〕」ともいう）を含有する組成物である。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、他の熱可塑性樹脂や添加剤（いずれも後述）を含有してもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む成形品は、例えば、図1～図6、図8、図9、図10及び図12に示されるように、1の部材（10、12、14、16又は18）と、他の部材（20、22、24、26又は28）とから、複合体を構成する、少なくともいずれか一方の成形品として好適に用いられる。特に、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む部材と、他の部材とが動的に接触した際、又は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む部材どうしが動的に接触した際に、軋み音（擦れ音）の発生が抑制される複合体とすることができる。

【0014】

上記成分〔A〕は、主鎖にカーボネート結合を有するポリカーボネート樹脂であれば、特に限定されず、芳香族ポリカーボネートでもよいし、脂肪族ポリカーボネートでもよい。また、これらを組み合わせて用いてもよい。本発明においては、耐衝撃性、耐熱性等の観点から、芳香族ポリカーボネートが好ましい。尚、この成分〔A〕は、末端が、R-CO-基、R-O-CO-基（R及びR'は、いずれも有機基を示す。）に変性されたものであってもよい。

【0015】

上記芳香族ポリカーボネートとしては、芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを溶融によりエステル交換（エステル交換反応）して得られたもの、ホスゲンを用いた界面重縮合法により得られたもの、ピリジンとホスゲンとの反応生成物を用いたピリジン法により得られたもの等を用いることができる。

【0016】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、分子内にヒドロキシル基を二つ有する化合物であればよく、ヒドロキノ、レゾルシノール等のジヒドロキシベンゼン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（以下、「ビスフェノールA」という）、2,2'-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1,1'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、9,9'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9'-ビス(p-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、4,4'-((p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4,4'-((m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、ビス

(p - ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(p - ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)エステル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(p - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)スルフィド、ビス(p - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられる。これらは、単独であるいは二つ以上を組み合わせて用いることができる。

【0017】

上記芳香族ヒドロキシ化合物のうち、二つのベンゼン環の間に炭化水素基を有する化合物が好ましい。尚、この化合物において、炭化水素基は、ハロゲン置換された炭化水素基であってもよい。また、ベンゼン環は、そのベンゼン環を構成する炭素原子に結合していた水素原子の一つ又は二つ以上がハロゲン原子に置換されたものであってもよい。従って、上記化合物としては、ビスフェノールA、2, 2 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル - 3 - メチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ブタン等が挙げられる。これらのうち、ビスフェノールAが特に好ましい。

10

【0018】

芳香族ポリカーボネートをエステル交換反応により得るために用いる炭酸ジエステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ - tert - ブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等が挙げられる。これらは、単独であるいは二つ以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0019】

上記成分〔A〕の平均分子量及び分子量分布は、組成物が、成形加工性を有する限り、特に限定されない。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは15,000~40,000、より好ましくは16,000~30,000、更に好ましくは17,000~28,000である。尚、上記重量平均分子量が大きくなるほど、ノッチ付き衝撃強さが高くなる一方、流動性が十分ではなく、成形加工性に劣る傾向にある。

30

更に、上記成分〔A〕の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、25 で測定した溶液粘度より換算した粘度平均分子量(Mv)で、好ましくは10,000~50,000、より好ましくは15,000~30,000、更に好ましくは17,500~27,000である。粘度平均分子量が10,000~50,000であると、成形加工性及び機械的強度に優れる。

また、上記成分〔A〕のMFR(温度240、荷重10kg)は、好ましくは1~70g/10分、より好ましくは2.5~50g/10分、更に好ましくは4~30g/10分である。

【0020】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記成分〔A〕を一種のみ含んでもよいし、二種以上を含んでもよい。

40

【0021】

上記成分〔B〕は、特定の三種のゴム質重合体強化ビニル系樹脂、即ち、構造単位(mx)の含有量が5質量%以上 t_1 質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-1)と、構造単位(mx)の含有量が t_1 質量%を超えて t_2 質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-2)と、構造単位(mx)の含有量が t_2 質量%を超えて60質量%以下であるビニル系共重合体部を備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-3)とからなる混合樹脂であり、三種いずれの樹脂も、ジエン系ゴム質重合体に由来する重合体部(以下、「ジエン系ゴム質重合体部」という)、アクリル系ゴム質重合体に由来する重合体部(以下、「アクリル

50

系ゴム質重合体部」という)、又は、シリコーン系ゴム質重合体に由来する重合体部(以下、「シリコーン系ゴム質重合体部」という)と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位(m x)、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(m y)を含むビニル系共重合体部とを備えるゴム質重合体強化ビニル系樹脂であり、ゴム質重合体部と、ビニル系共重合体部とが化学的に結合して複合化したものである。そして、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B - 1)、(B - 2)及び(B - 3)は、互いに、構造単位(m x)の含有量が異なる樹脂(ジエン系グラフト樹脂、アクリル系グラフト樹脂又はシリコーン系グラフト樹脂)であり、順次、構造単位(m x)の含有量が多くなっている樹脂である。

尚、本発明に係る成分[B]としては、ジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂、アクリル系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂及びシリコーン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂から選ばれた一種のみを用いてよいし、これらの中の二種又は三種の組み合わせで用いることもできる。

【0022】

上記成分[B]を構成する、ジエン系ゴム質重合体部、アクリル系ゴム質重合体部又はシリコーン系ゴム質重合体部と、ビニル系共重合体部(B X)との含有割合(平均値)は、特に限定されないが、耐衝撃性及び成形品の外観性の観点から、両者の合計を100質量%とした場合に、好ましくは10~90質量%及び10~90質量%、より好ましくは20~80質量%及び20~80質量%、更に好ましくは30~75質量%及び25~70質量%である。

【0023】

上記のジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコーン系ゴム質重合体は、25でゴム質であれば、特に限定されない。

上記のジエン系ゴム質重合体及びアクリル系ゴム質重合体は、いずれも、単独重合体であってよいし、共重合体であってもよい。また、各ゴム質重合体は、架橋重合体であってよいし、非架橋重合体であってもよい。更に、各ゴム質重合体は、それぞれ、単独であるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0024】

上記ジエン系ゴム質重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブ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・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体等のスチレン・ブタジエン系共重合体ゴム;スチレン・イソブレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・イソブレン共重合体等のスチレン・イソブレン系共重合体ゴム等が挙げられる。これらの共重合体は、ブロック共重合体でもよいし、ランダム共重合体でもよい。また、これらの共重合体は、水素添加されたものであってもよい。但し、水素添加率は、通常、50%未満、好ましくは20%未満である。本発明において、上記ジエン系ゴム質重合体は、好ましくは1,3-ブタジエン又はイソブレンに由来する構造単位を含む(共)重合体又はその水素添加重合体である。

【0025】

上記アクリル系ゴム質重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位を含む重合体であり、好ましくは、共重合体である。そして、この場合、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位を二種以上含む共重合体であってよいし、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位と、他のビニル系化合物に由来する構造単位とを含む共重合体であってもよい。

【0026】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物としては、(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)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル

10

20

30

40

50

ル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせることができる。また、これらのうち、エステル部のアルキル基の炭素原子数が 1 ~ 14 の化合物が好ましく、特に、アクリル酸 n - ブチル及びアクリル酸 2 - エチルヘキシルが好ましい。

【0027】

また、上記他のビニル系化合物は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物を除く、炭素 - 炭素二重結合を一つ有する化合物、又は、炭素 - 炭素二重結合を二つ以上有する化合物とすることができる。

10

【0028】

炭素 - 炭素二重結合を一つ有する化合物としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、アミド基含有不飽和化合物、アルキルビニルエーテル、塩化ビニリデン等が挙げられる。尚、これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせることができる。

【0029】

また、炭素 - 炭素二重結合を二つ以上有する化合物としては、2 官能性芳香族ビニル化合物、2 官能性(メタ)アクリル酸エステル、3 官能性(メタ)アクリル酸エステル、4 官能性(メタ)アクリル酸エステル、5 官能性(メタ)アクリル酸エステル、6 官能性(メタ)アクリル酸エステル、多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。尚、これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせることができる。

20

【0030】

上記 2 官能性芳香族ビニル化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等が挙げられる。

上記 2 官能性(メタ)アクリル酸エステルとしては、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、(メタ)アクリル酸アリル、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

30

上記 3 官能性(メタ)アクリル酸エステルとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート等が挙げられる。

上記 4 官能性(メタ)アクリル酸エステルとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等が挙げられる。

上記 5 官能性(メタ)アクリル酸エステルとしては、ペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールペンタメタクリレート等が挙げられる。

上記 6 官能性(メタ)アクリル酸エステルとしては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

上記多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステルとしては、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

40

その他、アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルマレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ビスフェノール A のビス(アクリロイルオキシエチル)エーテル等を用いることができる。

これらのうち、アリルメタクリレート及びトリアリルシアヌレートが好ましい。

【0031】

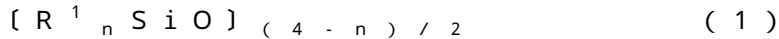
上記アクリル系ゴム質重合体としては、上記のように、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位を含む共重合体が好ましい。この場合、共重合体を構成する全ての構造単位の合計を 100 質量%とすると、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位の含有量は、好ましくは 60 ~ 99.99 質量%、より好ま

50

しくは75～99.9質量%、更に好ましくは90～99.5質量%である。

【0032】

また、上記シリコーン系ゴムは、好ましくは重合性不飽和結合（炭素-炭素二重結合）を有するポリオルガノシロキサン系重合体であり、下記一般式（1）で表される構造単位を有するオルガノシロキサン（i）の1種以上と、グラフト交叉剤（ii）とを共縮合して得られた変性ポリオルガノシロキサンゴムが特に好ましい。



（式中、 R^1 は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 n は0～3の整数を示す。 R^1 が複数ある場合、互いに同一であっても異なってもよい。）

【0033】

上記一般式（1）における R^1 、即ち、1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；及び、これら炭化水素基における炭素原子に結合した水素原子の一部がハロゲン原子、シアノ基等で置換された基；並びにアルキル基の水素原子の少なくとも1個がメルカプト基で置換された基等が挙げられる。

【0034】

上記オルガノシロキサン（i）は、直鎖状、分岐状又は環状であり、環状構造を有することが好ましい。具体的には、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。これらは、単独であるいは2つ以上を組み合わせる用いることができる。

尚、上記オルガノシロキサン（i）は、上記一般式（1）で表される化合物の1種以上を用いて、予め縮合された、例えば、重量平均分子量（Mw）が500～10,000程度のポリオルガノシロキサンであってもよい。そして、このポリオルガノシロキサンにおいて、その分子鎖末端が、ヒドロキシル基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基等の官能基で封止されたポリオルガノシロキサンであってもよい。

【0035】

上記グラフト交叉剤（ii）としては、ビニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチレンメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、1-(o-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシジシラン、アリルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の、炭素-炭素不飽和結合とアルコキシシリル基とを有する化合物； γ -メルカプトプロピルメチルメチルジメトキシシラン等の、メルカプト基（チオール基）を有するシラン化合物；アミノ基を有するシラン化合物；テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン等が挙げられる。

上記オルガノシロキサン（i）が、重合性不飽和結合を含む場合、使用するグラフト交叉剤（ii）は、重合性不飽和結合を有しても有さなくてもよい。

【0036】

上記変性ポリオルガノシロキサンゴムを製造する場合には、オルガノシロキサン（i）とグラフト交叉剤（ii）とを、アルキルベンゼンスルホン酸等の乳化剤の存在下、ホモミキサー等を用いて剪断混合し、縮合させる方法等とすることができる。上記グラフト交叉剤（ii）の使用量の上限は、上記オルガノシロキサン（i）との合計量を100質量%とした場合に、好ましくは50質量%、より好ましくは10質量%、更に好ましくは5質量%である。

上記変性ポリオルガノシロキサンゴムの製造に際して、耐衝撃性を改良するために、架橋剤を添加することもできる。架橋剤としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン等の4官能性架橋剤等が挙げられる。架橋剤を用いる場合、その使用量の上限は、オル

10

20

30

40

50

ガノシロキサン (i) 及びグラフト交叉剤 (i i) の合計量を 100 質量部とした場合に、通常、10 質量部、好ましくは 5 質量部である。

上記変性ポリオルガノシロキサンゴムの重量平均分子量 (M w) は、好ましくは 30,000 ~ 1,000,000、より好ましくは 50,000 ~ 300,000 である。この範囲であると、本発明の熱可塑性樹脂組成物における耐衝撃性及び流動性のバランスに優れる。

【 0037 】

次に、上記ビニル系共重合体部 (B X) は、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位 (m x)、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (m y) を含む樹脂部である。

【 0038 】

上記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、エタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、 α -イソプロピルアクリロニトリル等が挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせる。また、これらのうち、アクリロニトリルが好ましい。

【 0039 】

上記芳香族ビニル化合物は、少なくとも一つのビニル結合と、少なくとも一つの芳香族環とを有する化合物であれば、特に限定されない。但し、官能基等の置換基を有さないものとする。その例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 β -メチルスチレン、エチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせる。また、これらのうち、スチレン及び α -メチルスチレンが好ましく、スチレンが特に好ましい。

【 0040 】

上記ビニル系共重合体部 (B X) を構成する構造単位 (m x) 及び (m y) の合計量の割合は、特に限定されないが、その下限は、剛性及び耐薬品性の観点から、上記ビニル系共重合体部 (B X) の全体に対して、好ましくは 80 質量%、より好ましくは 90 質量%、更に好ましくは 100 質量%である。

【 0041 】

上記ビニル系共重合体部 (B X) は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記構造単位 (m x) 及び (m y) 以外に、更に他の構造単位 (以下、「構造単位 (m z) 」ともいう。) を、更に含んでもよい。上記構造単位 (m z) を与える単量体としては、(メタ)アクリル酸エステル化合物、マレイミド系化合物、不飽和酸無水物、カルボキシル基含有不飽和化合物、アミノ基含有不飽和化合物、アミド基含有不飽和化合物、ヒドロキシル基含有不飽和化合物 (但し、エステル部がヒドロキシアルキル基を含む (メタ)アクリル酸エステル化合物を除く)、エポキシ基含有不飽和化合物、オキサゾリン基含有不飽和化合物等が挙げられる。これらは、一種単独であるいは二種以上を組み合わせる。ことができる。

【 0042 】

上記 (メタ)アクリル酸エステル化合物は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば、特に限定されない。但し、カルボン酸は含まないものとする。その例としては、エステル部が炭化水素基を含む化合物、エステル部がヒドロキシアルキル基を含む化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは二種以上を組み合わせる。ことができる。

エステル部が炭化水素基を含む (メタ)アクリル酸エステル化合物としては、(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)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸 *n*-オクチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

10

20

30

40

50

また、エステル部がヒドロキシアルキル基を含む化合物としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0043】

上記マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。これらのうち、N-フェニルマレイミドが好ましい。また、これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせる用いることができる。尚、重合体鎖に、マレイミド系化合物に由来する構造単位を導入する他の方法としては、例えば、無水マレイン酸の不飽和ジカルボン酸無水物を共重合し、その後イミド化する方法でもよい。

10

【0044】

上記不飽和酸無水物としては、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る。これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせる用いることができる。

20

上記カルボキシル基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸、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る。これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせる用いることができる。

【0045】

上記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る。これらの化合物は、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

30

上記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。これらの化合物は、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0046】

上記ヒドロキシル基含有不飽和化合物としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ-メチルスチレン、m-ヒドロキシ-メチルスチレン、p-ヒドロキシ-メチルスチレン、2-ヒドロキシメチル-メチルスチレン、3-ヒドロキシメチル-メチルスチレン、4-ヒドロキシメチル-メチルスチレン、4-ヒドロキシメチル-1-ビニルナフタレン、7-ヒドロキシメチル-1-ビニルナフタレン、8-ヒドロキシメチル-1-ビニルナフタレン、4-ヒドロキシメチル-1-イソプロペニルナフタレン、7-ヒドロキシメチル-1-イソプロペニルナフタレン、8-ヒドロキシメチル-1-イソプロペニルナフタレン、p-ビニルベンジルアルコール、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-プロペン等が挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせる用いることができる。

40

50

【0047】

上記エポキシ基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-オキシシクロヘキシル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは二つ以上を組み合わせて用いることができる。

上記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、4-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4,4-ジメチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4-メチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4,4-ジメチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

10

【0048】

上記構造単位(mz)を与える単量体としては、(メタ)アクリル酸エステル化合物及びマレイミド系化合物が好ましい。

【0049】

上記成分[B]は、いずれも、構造単位(mx)及び(my)を含む三種のゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-1)、(B-2)及び(B-3)からなる混合樹脂である。これらのゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-1)、(B-2)及び(B-3)は、構造単位(mx)及び(my)を含むが、成分[B]が、他のビニル系単量体に由来する構造単位(mz)を含む場合には、この構造単位(mz)は、全てのゴム質重合体強化ビニル系樹脂に含まれていてよいし、いずれか一つ又は二つのみに含まれていてもよい。

20

【0050】

本発明において、上記成分[B]を構成するゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-1)、(B-2)又は(B-3)の好ましい例は、以下の通りである。

(1)ジエン系ゴム質重合体部、アクリル系ゴム質重合体部又はシリコン系ゴム質重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位(mx)及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(my)からなるビニル系共重合体部(BX)とを有するゴム質重合体強化ビニル系樹脂

(2)ジエン系ゴム質重合体部、アクリル系ゴム質重合体部又はシリコン系ゴム質重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位(mx)、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(my)及びマレイミド系化合物に由来する構造単位からなるビニル系共重合体部(BX)とを有するゴム質重合体強化ビニル系樹脂

30

(3)ジエン系ゴム質重合体部、アクリル系ゴム質重合体部又はシリコン系ゴム質重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位(mx)、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(my)及び(メタ)アクリル酸エステル化合物に由来する構造単位からなるビニル系共重合体部(BX)とを有するゴム質重合体強化ビニル系樹脂

【0051】

尚、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-1)、(B-2)及び(B-3)は、その二つ又は三つが、上記(1)~(3)の中の同じ態様の樹脂であってよいし、全てが異なる樹脂、即ち、上記(1)~(3)の全てを含む樹脂であってよい。また、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-1)、(B-2)及び(B-3)において、構造単位(mx)の種類は、同一であってよいし、異なってもよい。構造単位(my)の種類もまた、同一であってよいし、異なってもよい。構造単位(mz)の種類もまた、同一であってよいし、異なってもよい。

40

【0052】

上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B-1)のビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体は、構造単位(mx)を、5質量%以上 t_1 質量%以下で含み、上記のように、構造単位(mx)及び(my)からなる共重合体であってよいし、構造単位(mx)、(my)及び(mz)からなる共重合体であってよい。また、上記のように、このビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体は、構造単位(mx)の所定量を含む共重合

50

体の少なくとも一種からなるものとすることができる。例えば、二種の共重合体からなる場合であって、 $5 \leq t_{11} < t_{12} \leq t_1$ とした場合、構造単位 (m x) を t_{11} 質量% 含む共重合体と、構造単位 (m x) を t_{12} 質量% 含む共重合体と、からなるビニル系共重合体部を含むゴム質重合体強化ビニル系樹脂を用いることができる。

t_1 は、好ましくは 10 ~ 30 質量%、より好ましくは 15 ~ 30 質量%、更に好ましくは 17 ~ 28 質量%、特に好ましくは 22 ~ 28 質量% である。構造単位 (m x) の含有量が 5 質量% 以上 t_1 質量% 以下である共重合体を二種以上含む場合、「ゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B - 1) のビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体に含まれる構造単位 (m x) の含有量」として示す値は、ビニル系共重合体部を構成する各ビニル系共重合体に含まれる構造単位 (m x) の含有量から算出された平均値である。

上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B - 2) のビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体は、構造単位 (m x) を、 t_1 質量% を超えて t_2 質量% 以下で含む、構造単位 (m x) 及び (m y) を含む共重合体であり、上記のように、構造単位 (m x) 及び (m y) からなる共重合体であってよいし、構造単位 (m x)、(m y) 及び (m z) からなる共重合体であってもよい。また、上記のように、このビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体は、構造単位 (m x) の所定量を含む共重合体の少なくとも一種からなるものとすることができる。例えば、二種の共重合体からなる場合であって、 $t_1 < t_2$ 、 $t_1 < t_{21} < t_{22} \leq t_2$ とした場合、構造単位 (m x) を t_{21} 質量% 含む共重合体と、構造単位 (m x) を t_{22} 質量% 含む共重合体と、からなるビニル系共重合体部を含むゴム質重合体強化ビニル系樹脂を用いることができる。

t_2 は、好ましくは 15 ~ 45 質量%、より好ましくは 20 ~ 42 質量%、更に好ましくは 22 ~ 40 質量%、より更に好ましくは 25 ~ 35 質量%、特に好ましくは 27 ~ 33 質量% である。構造単位 (m x) の含有量が t_1 質量% を超えて t_2 質量% 以下であるビニル系共重合体を二種以上含む場合、「ゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B - 2) のビニル系共重合体部を構成する共重合体に含まれる構造単位 (m x) の含有量」として示す値は、ビニル系共重合体部を構成する各ビニル系共重合体に含まれる構造単位 (m x) の含有量から算出された平均値である。

また、本発明において、耐衝撃性及び成形品の外観性のバランスの効果が顕著となることから、 t_1 及び t_2 の関係は、 $(t_2 - t_1) \geq 3$ (質量%) であり、好ましくは $(t_2 - t_1) \geq 4$ (質量%)、より好ましくは $(t_2 - t_1) \geq 4.5$ (質量%) である。但し、通常、 $(t_2 - t_1) \geq 10$ (質量%)、好ましくは $(t_2 - t_1) \geq 9$ (質量%)、更に好ましくは $(t_2 - t_1) \geq 7$ (質量%) である。 $(t_2 - t_1) < 3$ (質量%) では、本発明の効果が十分に得られない。

上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B - 3) のビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体は、構造単位 (m x) を、 t_2 質量% を超えて 60 質量% 以下で、好ましくは t_2 質量% を超えて 60 質量% 以下で含む共重合体であり、上記のように、構造単位 (m x) 及び (m y) からなる共重合体であってよいし、構造単位 (m x)、(m y) 及び (m z) からなる共重合体であってもよい。また、上記のように、このビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体は、構造単位 (m x) の所定量を含む共重合体の少なくとも一種からなるものとすることができる。例えば、二種の共重合体からなる場合であって、 $t_2 < t_3$ 、 $t_1 < t_{31} < t_{32} \leq t_3$ とした場合、構造単位 (m x) を t_{31} 質量% 含む共重合体と、構造単位 (m x) を t_{32} 質量% 含む共重合体と、からなるビニル系共重合体部を含むゴム質重合体強化ビニル系樹脂を用いることができる。

構造単位 (m x) の含有量が t_2 質量% を超えて 60 質量% 以下であるビニル系共重合体を二種以上含む場合、「ゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B - 3) のビニル系共重合体部を構成する共重合体に含まれる構造単位 (m x) の含有量」として示す値は、ビニル系共重合体部を構成する各ビニル系共重合体に含まれる構造単位 (m x) の含有量から算出された平均値である。

【0053】

上記成分 [B] を構成するゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B - 1)、(B - 2) 及び

(B - 3)の含有割合は、耐衝撃性及び成形品の外観性の観点から、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、1～98.9質量%、1～98質量%及び0.1～90質量%であり、好ましくは3～90質量%、3～90質量%及び2～80質量%、より好ましくは7～65質量%、10～70質量%及び7～65質量%、更に好ましくは10～50質量%、15～65質量%及び10～50質量%である。

また、組成物の成形加工性(流動性)、及び、耐衝撃性が顕著となるのは、 t_1 が15～30質量%であり、 t_2 が22～40質量%であり、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B - 1)、(B - 2)及び(B - 3)の含有割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは7～65質量%、10～70質量%及び10～70質量%、より好ましくは10～50質量%、15～65質量%及び10～50質量%、更に好ましくは12～40質量%、30～62質量%及び15～40質量%の組合せである。

【0054】

また、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B - 1)、(B - 2)及び(B - 3)に含まれるビニル系共重合体部(BX)の全量に対する、構造単位(mx)の合計量の含有割合(平均値)は、剛性及び耐薬品性の観点から、好ましくは5～60質量%、より好ましくは10～45質量%、更に好ましくは15～35質量%である。

【0055】

上記成分〔B〕に含まれるビニル系共重合体部(BX)を構成する構造単位(mx)及び(my)の含有割合、即ち、上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B - 1)、(B - 2)及び(B - 3)に含まれる全てのビニル系共重合体部(BX)を構成する構造単位(mx)及び(my)の含有割合(平均値)は、組成物の成形加工性(流動性)、耐熱性、耐薬品性及び機械的強度の観点から、これらの合計を100質量%とした場合、それぞれ、好ましくは5～50質量%及び50～95質量%、より好ましくは10～40質量%及び60～90質量%、更に好ましくは15～35質量%及び65～85質量%である。

【0056】

上記成分〔B〕は、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂(B - 1)、(B - 2)及び(B - 3)からなる混合樹脂であるので、その調製に際しては、予め、準備した各樹脂を混合する方法、後述のパワーフィード法により混合樹脂を得る方法、等とすることができる。尚、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂は、ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体及びシリコン系ゴム質重合体から選ばれた少なくとも一種の存在下、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(以下、「ビニル系単量体(bm)」という)を重合(グラフト重合)することにより得られたゴム強化樹脂(以下、「ゴム強化樹脂(BR)」という)に含まれるので、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を製造する場合、通常、この方法が適用される。

【0057】

上記ゴム強化樹脂(BR)を製造するために、ゴム質重合体の存在下に、ビニル系単量体(bm)を重合(グラフト重合)する方法としては、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合、又は、これらを組み合わせた重合法とすることができる。

【0058】

乳化重合を行う場合には、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水等が用いられる。

【0059】

上記重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ系化合物、無機過酸化物、レドックス型重合開始剤等が挙げられる。

【0060】

上記有機過酸化物としては、tert - ブチルヒドロパーオキシド、tert - アミル - tert - ブチルパーオキシド、tert - ブチル - tert - ヘキシルパーオキシド、tert - アミル - tert - ヘキシルパーオキシド、ジ(tert - ヘキシル)パーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5 - トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、1,1 - ビス(

10

20

30

40

50

tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n - ブチル - 4, 4 - ビス (tert - ブチルパーオキシ)パレート、クメンヒドロパーオキシサイド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシサイド、1, 3 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) - m - イソプロピル)ベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (tert - ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキシサイド、tert - ブチルクミルパーオキシサイド、デカノイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、tert - ブチルパーオキシラウレイト、tert - ブチルパーオキシモノカーボネート、ビス (tert - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等が挙げられる。

10

【0061】

上記アゾ系化合物としては、2, 2 - アゾビス (イソブチロニトリル)、1, 1 - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、アゾクメン、2, 2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、2, 2 - アゾビスジメチルパレロニトリル、4, 4 - アゾビス (4 - シアノ吉草酸)、2 - (tert - ブチルアゾ) - 2 - シアノプロパン、2, 2 - アゾビス (2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2, 2 - アゾビス (2 - メチルプロパン)、ジメチル 2, 2 - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)等が挙げられる。

【0062】

上記無機過酸化物としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

20

また、上記レドックス型重合開始剤としては、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄等を還元剤とし、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシサイド、tert - ブチルヒドロパーオキシサイド等を酸化剤としたものを用いることができる。

【0063】

上記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 - ヘキサデシルメルカプタン、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等が挙げられる。これらは、一種単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0064】

上記乳化剤としては、アニオン系界面活性剤及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；高級脂肪族カルボン酸塩、脂肪族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、一種単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0065】

乳化重合の際の製造条件は、特に限定されない。重合開始剤又は連鎖移動剤は、反応系に一括して、又は、連続的に供給することができる。

乳化重合により得られたラテックスに対しては、通常、凝固剤による樹脂成分の凝固が行われ、粉体等とされる。その後、水洗等によって精製し、乾燥して回収される。凝固に際しては、従来、公知の凝固剤が用いられ、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；硫酸、塩酸等の無機酸；酢酸、乳酸等の有機酸等が用いられる。

【0066】

上記の各ゴム質重合体を用いたグラフト重合により製造されたゴム強化樹脂 (BR) は

50

、主として、グラフト樹脂（ジエン系グラフト樹脂、アクリル系グラフト樹脂又はシリコン系グラフト樹脂）であるジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を含み、更に、ゴム質重合体そのものや、ゴム質重合体部に化学的に結合していない、ビニル系単量体（ bm ）に由来する構造単位を含むビニル系共重合体（シアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体）とが含まれる。後者のビニル系共重合体（シアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体）は、他の熱可塑性樹脂（後述）に含まれる。

【0067】

一方、パワーフィード法を用いる場合には、ゴム質重合体の存在下、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体（ bm ）をグラフト重合するに際し、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物の仕込み量を、それぞれ、質量比で、5～25：95～75から27～60：73～40へ、又は、27～60：73～40から5～25：95～75へと変化させつつ、グラフト重合することが好ましい。この方法により得られたゴム強化樹脂は、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（ $B-1$ ）、（ $B-2$ ）及び（ $B-3$ ）を含有するので、全体として、ゴム質重合体部に対するビニル系共重合体部（ BX ）の構成（種類及び割合）が広い分布となっている。

10

【0068】

尚、上記ビニル系単量体（ bm ）が、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物以外に、更に他の単量体を含む場合、上記シアン化ビニル化合物並びに（芳香族ビニル化合物及び他のビニル系単量体の混合物）の仕込み量を、それぞれ、質量比で、5～25：95～75から27～60：73～40へ、又は、27～60：73～40から5～25：95～75へと変化させつつ、グラフト重合することが好ましい。

20

【0069】

上記グラフト重合により製造されたゴム強化樹脂（ BR ）に含まれるゴム質重合体強化ビニル系樹脂におけるグラフト率は、耐衝撃性及び成形加工性の観点から、好ましくは10～150%であり、より好ましくは25～120%、更に好ましくは35～100%である。

【0070】

上記グラフト率は、下記式により求めることができる。

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

上記式中、 S はゴム強化樹脂（ BR ）1グラムをアセトン20mlに投入し、25の温度条件下で、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1時間遠心分離し、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 はゴム強化樹脂（ BR ）1グラムに含まれるゴム質重合体の質量（ g ）である。ゴム質重合体の質量は、重合処方及び重合転化率から算出する方法、赤外分光分析、熱分解ガスクロマトグラフィー、 CHN 元素分析等により得ることができる。

30

【0071】

上記ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（ $B-1$ ）、（ $B-2$ ）及び（ $B-3$ ）は、ビニル系共重合体部（ BX ）における構造単位（ mx ）の含有割合が互いに異なるグラフト樹脂であり、ゴム強化樹脂（ BR ）の合成処方と、重合転化率、ゴム質重合体部に化学的に結合していない、ビニル系単量体（ bm ）に由来する構造単位を含むビニル系共重合体及び未反応原料の割合等を利用し、実質的にビニル系共重合体部（ BX ）と同じ構成である、ゴム質重合体部に化学的に結合していない、ビニル系単量体（ bm ）に由来する構造単位を含むビニル系共重合体を、液体クロマトグラフィーに供することにより、ビニル系共重合体部（ BX ）を構成するビニル系共重合体（構造単位（ mx ）を含む共重合体）の分布を得て、5～60質量%の間で構造単位（ mx ）の含有量 t_1 及び t_2 を設定することにより、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（ $B-1$ ）、（ $B-2$ ）及び（ $B-3$ ）の割合を決定することができる。ゴム強化樹脂（ BR ）の製造において、パワーフィード法等の、ビニル系単量体（ bm ）の多段階添加法を適用した場合には、一定時間ごとにサンプリングして、反応系の組成を把握することが好ましい。

40

50

尚、予め、ゴム質重合体部の種類により、その分解又は除去を行った後、液体クロマトグラフィーに供することもできる。

【0072】

以下、上記成分〔B〕がジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂からなる場合に、全てのビニル系共重合体部（BX）を構成するビニル系共重合体（構造単位（mx）を含む共重合体）の分布を求める方法について、説明する。

約0.4gの成分〔B〕を入れた容器に、酢酸エチル20ml及びメタノール20mlを加えて攪拌する。次いで、容器をドライアイス/エタノール中に浸漬して冷却した状態で、容器内にオゾンガスを通気して、ジエン系ゴムを分解させる。分解反応の終了は、容器内の液中における過剰のオゾンによる青色の呈色により判断することができる。その後、室温条件下、容器内の液中の青色が消失するまで窒素ガスを供給する。次いで、容器を氷水中に浸漬し、水素化ホウ素ナトリウム0.5gを加えて1時間攪拌し、酢酸を滴下する。酢酸の滴下により気泡が発生するので、気泡発生が終了するまで酢酸を添加する（約2ml）。その後、メタノール20mlを加えて1時間攪拌した後、減圧下、5ml程度にまで濃縮する。得られた濃縮液を、メチルエチルケトン100mlに溶解させ、細孔径1μmのフッ素樹脂製フィルターを用いて濾別し、沈殿物を回収する。この沈殿物を乾燥した後、秤量すると、ジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（B-1）、（B-2）及び（B-3）における各ビニル系共重合体部（BX）を構成するビニル系共重合体の合計質量が得られる。

次いで、上記沈殿物を、n-ヘプタン、1,2-ジクロロエタン、アセトニトリル等を用いた液体クロマトグラフィーのグラジエント分析に供すると、構造単位（mx）の割合を横軸とし、特定量の構造単位（mx）を含む共重合体（ビニル系共重合体部（BX）を構成するビニル系共重合体）の量を縦軸とする分布を得ることができる。

【0073】

上記のように、グラフト重合によれば、ゴム質重合体部に化学的に結合していないビニル系共重合体が形成されるので、パワーフィード法を適用した場合にも、同様のビニル系共重合体が得られる。パワーフィード法の場合には、後述する成分〔D〕（他の熱可塑性樹脂）に相当する、互いに、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合が異なる、三種のビニル系共重合体が得られることがある。

【0074】

上記成分〔C〕は、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体に由来する重合体部（以下、「エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体部」という）と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（nx）、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ny）を含むビニル系共重合体部（CX）とを有するエチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂であり、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体部と、ビニル系共重合体部（CX）とが化学的に結合して複合化したものである。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成分〔C〕を一種のみ含んでよいし、二種以上を含んでもよい。

【0075】

上記成分〔C〕を構成する、エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体部及びビニル系共重合体部（CX）の含有割合（平均値）は、特に限定されないが、軋み音の低減効果、耐衝撃性及び成形品の外観性の観点から、両者の合計を100質量%とした場合に、好ましくは10～90質量%及び10～90質量%、より好ましくは20～80質量%及び20～80質量%、更に好ましくは30～75質量%及び25～70質量%である。

【0076】

上記エチレン・ α -オレフィン系ゴム質重合体は、25でゴム質であり、エチレンに由来する構造単位と、 α -オレフィンに由来する構造単位とを含む共重合体であれば、特に限定されない。

α -オレフィンとしては、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-

10

20

30

40

50

-ヘキサデセン、1-エイコセン等が挙げられる。これらの -オレフィン、単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。 -オレフィンの炭素原子数は、軋み音の低減効果及び耐衝撃性の観点から、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。

【0077】

上記エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体部に含まれる、エチレンに由来する構造単位及び -オレフィンに由来する構造単位の含有割合は、軋み音の低減効果及び耐衝撃性の観点から、両者の合計を100質量%とした場合に、好ましくは5~95質量%及び5~95質量%、より好ましくは50~95質量%及び5~50質量%、更に好ましくは60~95質量%及び5~40質量%である。

10

【0078】

本発明において、好ましいエチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体部は、 T_m が0~100の範囲にあるエチレン・ -オレフィン系共重合体由来し、その限りにおいて、他の単量体由来する構造単位を含んでもよい。他の単量体としては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類等の非共役ジエン化合物が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン及びジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。他の単量体由来する構造単位の含有割合の上限は、上記エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体部の全体に対して、好ましくは10質量%、より好ましくは5質量%、更に好ましくは3質量%である。

20

【0079】

T_m が0~100の範囲にあるエチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体を用いることにより、軋み音の低減効果を得ることができる。尚、上記エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体の T_m は、より好ましくは10~90、更に好ましくは20~80であり、 T_m が20~80であるエチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体を含む場合は、軋み音の低減効果がより一層優れると共に、耐衝撃性が更に優れて好ましい。エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体の T_m が0~100の範囲に存在することは、エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体が結晶性成分を有することを意味する。エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体中に結晶性部分が存在すると、スティックスリップ現象の発生が抑制されるため、発生する軋み音が低減されるものと考えられる。

30

【0080】

上記エチレン・ -オレフィン系ゴム質重合体部は、軋み音低減の観点から、エチレンに由来する構造単位と、 -オレフィンに由来する構造単位とからなるエチレン・ -オレフィン共重合体由来することが好ましい。中でも、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体が好ましく、エチレン・プロピレン共重合体が特に好ましい。

【0081】

次に、上記ビニル系共重合体部(CX)は、シアン化ビニル化合物由来する構造単位(n_x)、及び、芳香族ビニル化合物由来する構造単位(n_y)を含む樹脂部である。

【0082】

上記ビニル系共重合体部(CX)を構成する構造単位(n_x)及び(n_y)の合計量の割合は、特に限定されないが、その下限は、剛性及び耐薬品性の観点から、上記ビニル系共重合体部(CX)の全体に対して、好ましくは80質量%、より好ましくは90質量%、更に好ましくは100質量%である。

40

【0083】

上記ビニル系共重合体部(CX)は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記構造単位(n_x)及び(n_y)以外に、更に他の構造単位(以下、「構造単位(n_z)」ともいう。)を、更に含んでもよい。上記構造単位(n_z)を与える単量体としては、(メタ)アクリル酸エステル化合物、マレイミド系化合物、不飽和酸無水物、カルボキシル基含有不飽和化合物、アミノ基含有不飽和化合物、アミド基含有不飽和化合物、ヒドロキシ

50

ル基含有不飽和化合物（但し、エステル部がヒドロキシアルキル基を含む（メタ）アクリル酸エステル化合物を除く）、エポキシ基含有不飽和化合物、オキサゾリン基含有不飽和化合物等が挙げられる。これらは、一種単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0084】

上記ビニル系共重合体部（CX）の形成に用いられるビニル系単量体としては、上記ビニル系共重合体部（BX）の形成に用いられる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化合物、マレイミド系化合物、不飽和酸無水物、カルボキシル基含有不飽和化合物、アミノ基含有不飽和化合物、アミド基含有不飽和化合物、ヒドロキシル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有不飽和化合物、オキサゾリン基含有不飽和化合物等において、例示した化合物を用いることができる。各化合物は、一種単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

上記シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリルが好ましく、芳香族ビニル化合物としては、スチレンが好ましい。

また、上記構造単位（nz）を与える単量体としては、（メタ）アクリル酸エステル化合物及びマレイミド系化合物が好ましい。

【0085】

上記成分〔C〕に含まれるビニル系共重合体部（CX）は、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（nx）と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ny）とからなることが好ましい。これらの構造単位の含有割合（平均値）は、組成物の成形加工性（流動性）、耐熱性、耐薬品性及び機械的強度の観点から、これらの合計を100質量%とした場合、それぞれ、好ましくは5～50質量%及び50～95質量%、より好ましくは10～40質量%及び60～90質量%、更に好ましくは15～35質量%及び65～85質量%である。

【0086】

上記成分〔C〕の好ましい例は、以下の通りである。

（1）エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（nx）及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ny）からなるビニル系共重合体部とを有するエチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂

（2）エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（nx）、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ny）及びマレイミド系化合物に由来する構造単位からなるビニル系共重合体部とを有するエチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂

（3）エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体部と、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（nx）、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（ny）及び（メタ）アクリル酸エステル化合物に由来する構造単位からなるビニル系共重合体部とを有するエチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂

【0087】

上記成分〔C〕の調製方法は、特に限定されないが、エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体の存在下に、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体（以下、「ビニル系単量体（cm）」という）を重合（グラフト重合）する方法等とすることができる。この成分〔C〕は、グラフト重合により得られたゴム強化樹脂（以下、「ゴム強化樹脂（CR）」という）に含まれるエチレン・ - オレフィン系グラフト樹脂であることが好ましい。

【0088】

上記ゴム強化樹脂（CR）をグラフト重合により製造する場合、上記ゴム強化樹脂（BR）と同様の方法を適用することができる。

【0089】

上記グラフト重合により製造されたゴム強化樹脂（CR）は、上記ゴム強化樹脂（BR）と同様に、主として、エチレン・ - オレフィン系グラフト樹脂であるエチレン・ -

10

20

30

40

50

オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を含み、更に、エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体そのものや、エチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体部に化学的に結合していない、ビニル系単量体 (c m) に由来する構造単位を含むビニル系共重合体 (シアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体) とが含まれる。後者のビニル系共重合体 (シアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体) は、他の熱可塑性樹脂 (後述) に含まれる。

【 0 0 9 0 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、上記成分 [B] に由来するゴム質重合体部 (ジエン系ゴム質重合体部、アクリル系ゴム質重合体部又はシリコン系ゴム質重合体部) と、上記成分 [C] に由来するエチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体部との含有割合は、100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは20~80質量%及び20~80質量%、より好ましくは30~70質量%及び30~70質量%、更に好ましくは40~65質量%及び35~60質量%である。

10

【 0 0 9 1 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、上記成分 [A]、[B] 及び [C] の含有割合は、耐衝撃性、耐熱性及び耐面衝撃性に優れ、同一又は他の材料からなる部材と動的に接触した際に発生する軋み音 (擦れ音) が低減された成形品が得られることから、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは5~99質量%、0.5~70質量%及び0.5~70質量%、より好ましくは20~95質量%、2~55質量%及び2~55質量%、更に好ましくは35~90質量%、5~45質量%及び4~40質量%、特に好ましくは50~85質量%、7~30質量%及び5~25質量%である。

20

【 0 0 9 2 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記成分 [A]、[B] 及び [C] を含有し、 T_m が 0 ~ 100 の範囲にあることにより、他の部材と動的に接触した際に発生する軋み音が低減される成形品を与えることができるが、用途等により、更に、他の熱可塑性樹脂を含有してもよい。

他の熱可塑性樹脂としては、上記成分 [B] と異なる構成のゴム質重合体強化ビニル系樹脂、上記成分 [C] と異なる構成のエチレン・ - オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂、ビニル系単量体に由来する構造単位を含む (共) 重合体 (芳香族ビニル系 (共) 重合体、アクリル系 (共) 重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂等)、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【 0 0 9 3 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が、他の熱可塑性樹脂を含有する場合、その含有量の上限は、上記成分 [A]、[B] 及び [C] の合計100質量部に対して、好ましくは150質量部、より好ましくは80質量部である。

【 0 0 9 4 】

他の熱可塑性樹脂は、好ましくはシアン化ビニル化合物に由来する構造単位 (d x)、及び、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (d y) を含み、これらの化合物と共重合可能な他のビニル系単量体に由来する構造単位 (d z) を更に含んでもよい共重合体、即ち、シアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体である。このシアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体は、上記のように、成分 [B] 及び [C] の製造時に副生した共重合体由来のものであってよいし、別途、準備したものをを用いてもよい。

40

本発明において、特に好ましい他の熱可塑性樹脂は、以下の共重合体 (D - 1)、(D - 2) 及び (D - 3) からなる混合樹脂 (以下、「成分 [D] 」という) である。

(D - 1) 構造単位 (d x) を、5質量%以上 r_1 質量%以下で含む共重合体

(D - 2) 構造単位 (d x) を、 r_1 質量%を超えて r_2 質量%以下で含む共重合体

(D - 3) 構造単位 (d x) を、 r_2 質量%を超えて60質量%以下で含む共重合体

尚、($r_2 - r_1$) 3 (質量%) である。また、上記の構成において、構造単位 (d x) は、上記構造単位 (m x) 又は (n x) と同じ、シアン化ビニル化合物に由来する構

50

造単位に由来するものであるが、構造単位 (d x) と、構造単位 (m x) 又は (n x) とは、互いに同一であってよいし、異なってもよい。更に、構造単位 (d y) は、上記構造単位 (m y) 又は (n y) と同じ、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位に由来するものであるが、構造単位 (d y) と、構造単位 (m y) 又は (n y) とは、互いに同一であってよいし、異なってもよい。

【0095】

上記共重合体 (D - 1)、(D - 2) 及び (D - 3) は、互いに、構造単位 (d x) の含有量が異なる共重合体であり、順次、構造単位 (d x) の含有量が多くなっているシアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体である。

上記成分 [D] が、上記構成を有する共重合体 (D - 1)、(D - 2) 及び (D - 3) からなることにより、成分 [A] と、成分 [B] 及び [C] との間の相溶性の向上効果が高く、更に、軋み音の低減効果、耐熱性及び耐衝撃性のバランスに優れた成形品を効率よく製造することができる。

【0096】

上記共重合体 (D - 1) は、構造単位 (d x) を、5 質量% 以上 r_1 質量% 以下で含む共重合体であり、上記のように、構造単位 (d x) 及び (d y) からなる共重合体であってよいし、構造単位 (d x)、(d y) 及び (d z) からなる共重合体であってよい。また、上記のように、この共重合体 (D - 1) は、構造単位 (d x) の所定量を含む共重合体の少なくとも一種からなるものとして示すことができる。例えば、二種の共重合体からなる場合であって、 $5 < r_{11} < r_{12} < r_1$ とした場合、構造単位 (d x) を r_{11} 質量% 含む共重合体と、構造単位 (d x) を r_{12} 質量% 含む共重合体と、からなる共重合体 (D - 1) を用いることができる。

r_1 は、好ましくは 10 ~ 30 質量%、より好ましくは 15 ~ 30 質量%、更に好ましくは 17 ~ 28 質量%、特に好ましくは 22 ~ 27 質量% である。構造単位 (d x) の含有量が 5 質量% 以上 r_1 質量% 以下である共重合体を二種以上含む場合、「共重合体 (D - 1) に含まれる構造単位 (d x) の含有量」として示す値は、各共重合体に含まれる構造単位 (d x) の含有量から算出された平均値である。

上記共重合体 (D - 2) は、構造単位 (d x) を、 r_1 質量% を超えて r_2 質量% 以下で含む、構造単位 (d x) 及び (d y) を含む共重合体であり、上記のように、構造単位 (d x) 及び (d y) からなる共重合体であってよいし、構造単位 (d x)、(d y) 及び (d z) からなる共重合体であってよい。また、上記のように、この共重合体 (D - 2) は、構造単位 (d x) の所定量を含む共重合体の少なくとも一種からなるものとして示すことができる。例えば、二種の共重合体からなる場合であって、 $r_1 < r_{21} < r_{22} < r_2$ とした場合、構造単位 (d x) を r_{21} 質量% 含む共重合体と、構造単位 (d x) を r_{22} 質量% 含む共重合体と、からなる共重合体 (D - 2) を用いることができる。

r_2 は、好ましくは 15 ~ 45 質量%、より好ましくは 20 ~ 42 質量%、更に好ましくは 22 ~ 40 質量%、より更に好ましくは 25 ~ 35 質量%、特に好ましくは 27 ~ 33 質量% である。構造単位 (d x) の含有量が r_1 質量% を超えて r_2 質量% 以下である共重合体を二種以上含む場合、「共重合体 (D - 2) に含まれる構造単位 (d x) の含有量」として示す値は、各共重合体に含まれる構造単位 (d x) の含有量から算出された平均値である。

本発明において、 r_2 が 15 ~ 45 質量% であると、本発明の組成物において、特に、成分 [B] 及び [C] と、共重合体 (D - 2) との間の相溶性が向上し、更に、成分 [A] と、共重合体 (D - 1) 及び (D - 3) との間の相溶性も向上するため、結果として、成分 [A] と、成分 [B] 及び [C] との間の相溶性に優れたものとなり、得られる成形品において、耐衝撃性及び耐熱性のバランスが優れる。

また、本発明において、耐熱性及び耐衝撃性のバランスの効果が顕著となる r_1 及び r_2 の関係は、 $(r_2 - r_1) > 3$ (質量%) であり、好ましくは $(r_2 - r_1) > 4$ (質量%)、より好ましくは $(r_2 - r_1) > 4.5$ (質量%) である。但し、通常、 $(r_2 - r_1) > 10$ (質量%)、好ましくは $(r_2 - r_1) > 9$ (質量%)、更に好ましくは

10

20

30

40

50

($r_2 - r_1$) 7 (質量%)である。($r_2 - r_1$) < 3 (質量%)では、本発明の効果が十分に得られない。

上記共重合体 (D - 3) は、構造単位 (dx) を、 r_2 質量%を超えて60質量%以下で含む共重合体であり、上記のように、構造単位 (dx) 及び (dy) からなる共重合体であってよいし、構造単位 (dx)、(dy) 及び (dz) からなる共重合体であってもよい。また、上記のように、この共重合体 (D - 3) は、構造単位 (dx) の所定量を含む共重合体の少なくとも一種からなるものとすることができる。例えば、二種の共重合体からなる場合であって、 $r_2 < r_{31} < r_{32}$ 60とした場合、構造単位 (dx) を r_{31} 質量%含む共重合体と、構造単位 (dx) を r_{32} 質量%含む共重合体と、からなる共重合体 (D - 3) を用いることができる。

構造単位 (dx) の含有量が r_2 質量%を超えて60質量%以下である共重合体を二種以上含む場合、「共重合体 (D - 3) に含まれる構造単位 (dx) の含有量」として示す値は、各共重合体に含まれる構造単位 (dx) の含有量から算出された平均値である。

【0097】

上記成分 [D] を構成する共重合体 (D - 1)、(D - 2) 及び (D - 3) の含有割合は、耐衝撃性及び成形品の外観性の観点から、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは1~80質量%、3~80質量%及び3~80質量%、より好ましくは5~70質量%、10~70質量%及び10~70質量%、更に好ましくは8~50質量%、15~60質量%及び15~60質量%、特に好ましくは10~40質量%、20~55質量%及び20~55質量%である。

また、組成物の流動性、並びに、得られる成形品の耐熱性及び耐衝撃性のバランス、の効果が顕著となるのは、 r_1 が10~30質量%であり、 r_2 が20~40質量%であり、上記共重合体 (D - 1)、(D - 2) 及び (D - 3) の含有割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは5~70質量%、10~70質量%及び10~70質量%、より好ましくは8~50質量%、15~60質量%及び15~60質量%、更に好ましくは10~40質量%、20~55質量%及び20~55質量%、特に好ましくは15~35質量%、30~50質量%及び25~55質量%である。

【0098】

上記共重合体 (D - 1) は、好ましくは、構造単位 (dx) 及び (dy) からなる共重合体であり、この共重合体は、構造単位 (dx)、(dy) 及び (dz) からなる共重合体と併用してもよい。構造単位 (dz) を形成する単量体としては、N - フェニルマレイミド等のマレイミド系化合物、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。

上記共重合体 (D - 2) は、好ましくは、構造単位 (dx) 及び (dy) からなる共重合体であり、この共重合体は、構造単位 (dx)、(dy) 及び (dz) からなる共重合体と併用してもよい。構造単位 (dz) を形成する単量体としては、N - フェニルマレイミド等のマレイミド系化合物、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。

また、上記共重合体 (D - 3) は、好ましくは、構造単位 (dx) 及び (dy) からなる共重合体であり、この共重合体は、構造単位 (dx)、(dy) 及び (dz) からなる共重合体と併用してもよい。構造単位 (dz) を形成する単量体としては、N - フェニルマレイミド等のマレイミド系化合物、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。

【0099】

上記成分 [D] の極限粘度 [] (メチルエチルケトン中、30) は、成形加工性及び耐衝撃性の観点から、好ましくは0.2~0.9 dl/g、より好ましくは0.25~0.85 dl/g、更に好ましくは0.3~0.8 dl/gである。尚、シアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体の極限粘度 [] は、所定の構造単位を有する共重合体をメチルエチルケトンに溶解させ、濃度の異なるものを5点調製し、ウペローデ粘度管を用いて、30 で各濃度の還元粘度を測定することにより、求めることができる。

【0100】

上記成分〔D〕は、共重合体（D-1）、（D-2）及び（D-3）からなる混合樹脂であるので、その調製に際しては、予め、準備した各共重合体を混合する方法、後述のパワーフィード法により混合樹脂を得る方法、等とすることができる。尚、シアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体は、通常、ゴム質重合体の非存在下、ビニル系単量体を、乳化重合、溶液重合、塊状重合等に供することにより製造することができる。

上記のように、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体を用いて上記成分〔B〕又は〔C〕を製造した際に副生したシアン化ビニル・芳香族ビニル系共重合体（ゴム強化樹脂に含まれる未グラフト重合体）が、重合体（D-1）、（D-2）又は（D-3）に含まれることがあるので、その場合には、この未グラフト重合体を、適宜、利用することができる。

10

【0101】

一つの反応系において、上記重合体（D-1）、（D-2）及び（D-3）のうち二種又は三種の重合体を製造する場合には、反応系に対する各単量体（シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物等）の仕込み量（供給量、供給速度）を変化させながら重合を進める方法（例えば、特開昭50-63085号公報に開示されているパワーフィード法）等を適用することができる。このパワーフィード法によれば、複数の単量体が逐次異なる割合で重合を進めることができるので、全ての単量体の仕込み量（供給量、供給速度）を変化させる中で、例えば、上記シアン化ビニル化合物を連続的に又は間欠的に反応系に供給し続けることにより、構造単位（dx）の含有割合が、5～60質量%の広い範囲にある共重合体の集合体からなるものとして行うことができる。このパワーフィード法により得られた共重合体の集合体は、上記重合体（D-1）、（D-2）及び（D-3）が、それぞれ、所定割合で含まれるようにすることが可能であることから、成分〔D〕用の共重合体として好適である。

20

【0102】

上記成分〔D〕としては、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物の仕込み量を、質量比で5～25：95～75から25～60：75～40へと変化させつつ重合して得られた共重合体の集合体、並びに/又は、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物の仕込み量を、質量比で25～60：75～40から5～25：95～75へと変化させつつ重合して得られた共重合体の集合体を用いることが好ましい。尚、仕込み量を変化させるということは、シアン化ビニル化合物又は芳香族ビニル化合物の供給量を増加又は減少させることを意味し、途中の使用量を変化させて、25：75～25：75とする手法は含まない。

30

【0103】

尚、シアン化ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物以外の単量体（他の単量体）が用いられる場合、上記シアン化ビニル化合物並びに（芳香族ビニル化合物及び他の単量体の混合物）の仕込み量を、質量比で5～25：95～75から25～60：75～40へと変化させつつ重合して得られた共重合体の集合体、及び/又は、上記シアン化ビニル化合物並びに（芳香族ビニル化合物及び他の単量体の混合物）の仕込み量を、質量比で25～60：75～40から5～25：95～75へと変化させつつ重合して得られた共重合体の集合体を用いることが好ましい。

40

【0104】

上記共重合体（D-1）、（D-2）及び（D-3）からなる成分〔D〕から、構造単位（dx）を含む共重合体の分布を求める場合、上記成分〔B〕におけるビニル系共重合体部を構成するビニル系共重合体の場合と同様の方法を適用することができる。即ち、n-ヘプタン、1,2-ジクロロエタン、アセトニトリル等を用いた液体クロマトグラフィーのグラジエント分析を行った後、5～60質量%の間で構造単位（dx）の含有量 r_1 及び r_2 を設定することにより、共重合体（D-1）、（D-2）及び（D-3）を決定することができる。

【0105】

50

本発明の熱可塑性樹脂組成物が、上記成分〔D〕を含有する場合、その含有量は、上記成分〔A〕、〔B〕及び〔C〕の合計100質量部に対して、好ましくは5～150質量部、より好ましくは10～100質量部、更に好ましくは15～85質量部、特に好ましくは20～80質量部である。

【0106】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、目的、用途等に応じて、更に、充填剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、難燃剤、滑剤、安定剤、耐候剤、光安定剤、熱安定剤、帯電防止剤、離型剤、抗菌剤、防腐剤、着色剤（顔料、染料等）、蛍光増白剤、導電性付与剤等を含有したものとすることができる。

【0107】

上記充填剤としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カーボンブラック、クレイ、タルク、フュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、カオリン、珪藻土、ゼオライト、酸化チタン、生石灰、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、硫酸アルミニウム、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスパルーン、シラスパルーン、サランパルーン、フェノールパルーン等が挙げられる。これらは、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0108】

上記可塑剤としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、脂肪族一塩基酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、リン酸エステル、多価アルコールのエステル、エポキシ系可塑剤、高分子型可塑剤、塩素化パラフィン等が挙げられる。これらは、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0109】

上記酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系化合物、ヒドロキノン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、含硫黄化合物、含リン化合物等が挙げられる。これらは、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0110】

上記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。これらは、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0111】

上記老化防止剤としては、ナフチルアミン系化合物、ジフェニルアミン系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、キノリン系化合物、ヒドロキノン誘導体系化合物、モノフェノール系化合物、ビスフェノール系化合物、トリスフェノール系化合物、ポリフェノール系化合物、チオビスフェノール系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イミダゾール系化合物、ジチオカルバミン酸ニッケル塩系化合物、リン酸系化合物等が挙げられる。これらは、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0112】

上記難燃剤としては、含ハロゲン化合物、含リン化合物、グアニジン系化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。これらは、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

その他、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ジルコニウム系化合物、モリブデン系化合物、スズ酸亜鉛等を用いることができる。

【0113】

上記離型剤としては、オレフィン系ワックス、シリコンオイル、高級脂肪酸、1価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステル、蜜蝋等の天然動物系ワックス、カルナバワックス等の天然植物系ワックス、パラフィンワックス等の天然石油系ワックス、モンタンワックス等の天然石炭系ワックス等が挙げられる。これらは、単独であるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

10

20

30

40

50

【0114】

上記オレフィン系ワックスは、通常、オレフィンに由来する構造単位を含む（共）重合体である。また、オレフィン系ワックスの構造は、特に限定されず、線状及び分岐状のいずれでもよい。

上記オレフィン系ワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、オレフィン共重合体ワックス（例えば、エチレン共重合体ワックス）等が挙げられ、これらは、部分酸化物であってもよい。尚、上記オレフィン系ワックスが共重合体である場合、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、4-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等のオレフィンに由来する構造単位を二つ以上含む共重合体；オレフィンに由来する構造単位の少なくとも一つと、オレフィンと共重合可能な単量体（不飽和カルボン酸又はその酸無水物、（メタ）アクリル酸アルキルエステル等）に由来する構造単位とからなる共重合体等が挙げられる。これらの共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体及びグラフト共重合体のいずれでもよい。

【0115】

上記オレフィン系ワックスの数平均分子量は、離型性の観点から、好ましくは100～10,000、より好ましくは1,000～6,000、更に好ましくは1,200～5,500である。

また、上記オレフィン系ワックスの粘度（140）は、離型性の観点から、好ましくは100～10,000 c p s、より好ましくは100～5,000 c p sである。

【0116】

上記シリコーンオイルは、好ましくはポリオルガノシロキサン構造を有するものであり、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル等の未変性シリコーンオイルであってもよいし、ポリオルガノシロキサン構造中の側鎖の一部及び/又はポリオルガノシロキサン構造の片末端部分、あるいは、ポリオルガノシロキサン構造の両末端部分に各種有機基が導入された変性シリコーンオイル等が挙げられる。

上記変性シリコーンオイルとしては、アルキル変性シリコーンオイル、アルキル・アラキル変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸変性シリコーンオイル、メチルスチリル変性シリコーンオイル、メチル塩素化フェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、アクリル変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルピノール変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0117】

上記シリコーンオイルの動粘度（25）は、離型性の観点から、好ましくは10～100,000 c S t、より好ましくは、10～50,000 c S t、更に好ましくは15～50,000 c S t、特に好ましくは20～30,000 c S tである。尚、上記動粘度は、ASTM D445-46T（JIS 8803でも可）によるウペローデ粘度計により測定することができる。

【0118】

上記高級脂肪酸は、好ましくは、炭素原子数10～30の化合物であり、例えば、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等が挙げられる。

【0119】

上記高級脂肪酸エステルは、好ましくは、炭素原子数1～20の1価又は多価アルコールと炭素原子数10～30の飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルであり、例えば、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ステアリン酸ステアリル、ベヘニン酸モノグリセリド、ベヘニン酸ベヘニル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート、プロピレングリコ

10

20

30

40

50

ールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、ビフェニルビフェネート、ソルビタンモノステアレート、2-エチルヘキシルステアレート等が挙げられる。

【0120】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、上記成分〔B〕及び〔C〕に由来するゴム質重合体の合計含有量は、成形加工性及び成形品の耐衝撃性の観点から、組成物全体に対して、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～25質量%、更に好ましくは1.5～20質量%である。特に、上記成分〔C〕に由来するゴム質重合体は、軋み音の低減効果の観点から、エチレン・オレフィン系ゴムであり、このエチレン・オレフィン系ゴムに由来する重合体部の含有量は、組成物の全体に対して、好ましくは0.5～25質量%、より好ましくは1.5～18質量%、更に好ましくは3～12質量%である。

10

【0121】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の T_m は、軋み音の低減効果及び機械的強度の観点から、0～100の範囲にあり、好ましくは10～80、より好ましくは20～70の範囲にある。尚、上記のように、 T_m は、JIS K 7121-1987に準じて得られるが、0～100の範囲における吸熱パターンのピークの数、一つに限定されず、二つ以上でもよい。また、0～100の範囲に見られる T_m は、上記成分〔B〕及び〔C〕のいずれに由来するものであってもよく、必要に応じて配合される他の熱可塑性樹脂や、ポリオレフィンワックス等の離型剤等に由来するものであってもよい。

20

【0122】

本発明の組成物は、押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を用い、原料成分を混練することにより、製造することができる。混練に際しては、原料成分を一括して混練してよいし、多段添加方式で混練してもよい。混練温度は、好ましくは230～280、より好ましくは240～270である。

【0123】

本発明の成形品は、上記本発明の熱可塑性樹脂組成物、又は、その構成成分を形成することとなる原料成分を、射出成形装置、シート押出成形装置、異形押出成形装置、中空成形装置、圧縮成形装置、真空成形装置、発泡成形装置、ブロー成形装置、射出圧縮成形装置、ガスアシスト成形装置、ウォーターアシスト成形装置等、公知の成形装置で加工することにより製造することができる。即ち、本発明の成形品は、上記本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む。

30

【0124】

上記成形装置を用いて、成形品を製造する場合、成形温度及び金型温度は、使用する原料成分（他の熱可塑性樹脂等を含む）の種類等によって、適宜、選択される。

【0125】

本発明の成形品の形状は、特に限定されず、板状、線状、球状、環状、管状、網状又はこれらの変形物、更には、不定形状とすることができ、中実体又は中空体のいずれでもよい。また、成形品は、目的、用途等に応じて、任意の位置に、貫通孔、溝、凹部、凸部等を備えてもよい。

40

【0126】

本発明の成形品は、0以下の低い温度、例えば、-30における落錘衝撃試験で脆性破壊が抑制され、延性破壊されやすいだけでなく、同一又は他の材料からなる部材（他の部材）と動的に接触した際に軋み音（擦れ音）の発生が抑制されるという性質を有する。この性質は、 T_m が0～100の範囲にある熱可塑性樹脂組成物を含む成形品と、他の部材とが動的に接触した際に、スティックスリップ現象の発生が抑制されるため、軋み音の発生が低減されるものと考えられる。

他の部材は、本発明の熱可塑性樹脂組成物と同一であってよいし、それと異なる他の材料からなるものであってもよい。後者の場合、他の熱可塑性樹脂組成物、硬化樹脂組成物、架橋ゴム（加硫ゴムを含む）、繊維集合体（木材を含む）、金属（合金を含む）、ガラス、セラミックス等が挙げられ、これらを単独で又は二種以上の組み合わせで含むものと

50

することができる。

他の熱可塑性樹脂組成物としては、上記成分〔A〕～〔C〕のうちの一つ又は二種を含む組成物や、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、PMMA、ポリスチレン、EVA、ポリアミド、ポリエステル、ポリ乳酸等を含む組成物等とすることができる。

硬化樹脂組成物としては、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等の硬化性樹脂を含む原料組成物を、熱、光等により硬化させたもの等とすることができる。

架橋ゴム（加硫ゴム）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、SEBS、SBS、SIS等の合成ゴム、天然ゴム等を含む原料組成物を用いて得られた架橋ゴム組成物（加硫ゴム組成物）等とすることができる。

10

【0127】

図1～図6、図8～図10及び図12に、二つの部材を組み合わせて複合体を形成した例（断面図）を示す。このうち、図1～図5、図8～図10及び図12は、1の部材（10、12、14、16又は18）及び他の部材（20、22、24、26又は28）が接触（部分接着を含む）している態様であり、図6は、1の部材10及び他の部材20を非接触とした態様である。本発明においては、1の部材及び他の部材の少なくとも一方が、上記本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるものである。

図1は、1の部材10と、他の部材20とが隣接している態様である。図2及び図3は、1の部材10が、他の部材20に形成された凹部に嵌挿されている態様である。図4は、他の部材20が、1の部材10に形成された凹部に嵌挿されている態様である。図5は、1の筒状部材10の内壁面に密着するように他の部材20が配設されている態様である。

20

また、図6は、1の部材10と、他の部材20とが、所定の空隙をもって配置されている態様であり、このような場合、振動、ねじれ、衝撃等により一方若しくは両方が移動又は変形して動的に接触（面接触、線接触又は点接触）しても、軋み音の発生が抑制される。

【0128】

図8は、図7に示すように、1面側及び他面側に、それぞれ、孔部を有する部材22にスナップフィットさせるための凸部13を有する部材12を用いて、複合体を形成した態様である。この複合体に対して、例えば、図8（C）の左右両側に示した矢印の方向に負荷がかけられて、変形することになっても、動的接触による軋み音の発生は抑制される。尚、負荷の方向は、矢印の方向に限定されるものではない。また、図8は、図7の部材12における矩形の凸部13によりスナップフィットさせた例であるが、凸部13の断面形状及び部材22における孔部の形状等を変更して、プレスフィットさせた例とすることもできる。

30

図9は、図7のように図示していない部材14の外表面と、部材24の内表面とを接着剤を用いて形成された部分接着層25により接合させてなる複合体である。尚、この図9に類似する態様として、部材14の外表面の一部が部材24に対して溶着している態様とすることもできる。部材24が熱可塑性樹脂組成物からなる場合も同様である。

図10は、図7のように図示していない部材16の外表面の一部と、部材26の内表面とを、両者に形成した貫通孔を利用してボルト27により固定し一体化させてなる複合体である。尚、連結具としてボルト以外のものを用いることもでき、ネジ、ピン、ビス、リベット、ブッシュ、ブラケット、ヒンジ、釘等を利用することができる。

40

【0129】

更に、図12は、図11に示すように、外形が板状であり、その長手方向における両端面の中央付近に、それぞれ、断面が円形の突起部19を有する部材18を用いて、突起部19を、孔部を有する部材28における孔部に嵌挿させて、複合体を形成した態様である。突起部19を軸として部材18を回転させた際には、突起部19と部材28における孔部の内表面とから発生する軋み音が抑制される。

図12（A）及び（B）から分かるように、部材28は、複数の開口部29を備えるの

50

で、図12の複合体は、例えば、気体を、所望の方向へ供給又は排出する際に、その方向（角度）を調節する機能を有する。従って、例えば、図11の部材を、エアコン、空気清浄機、送風機等におけるフィンとして用いることができ、図12に示すような構成を備える装置用の部材として好適である。

【0130】

本発明の成形品は、上記図示した態様又はそれを応用した態様等により、同一又は他の材料からなる部材（他の部材）とからなる、軋み音の発生しにくい複合体の形成に好適である。特に、孔部又は凹部を有する形状体として用い、この孔部又は凹部に、凸部等を有する他の部材を嵌挿させて複合体とすること、あるいは、凸部を有する形状体として用い、孔部又は凹部を有する他の部材に嵌挿させて複合体とすることも好ましい態様である。そして、0 以下の低い温度、例えば、-30 における落錘衝撃試験で脆性破壊が抑制され、延性破壊されやすい性質を有するので、用途によって、他の材料が広く選択される。本発明の成形品は、車両、OA（オフィスオートメーション）機器、家庭電化機器、電気・電子機器、建材等を構成する複合体製品の一部材として好適である。

10

【0131】

以下、成形品の具体例を示す。

車両用成形品としては、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、ダクト、エアコン、メーターバイザー、インパネアップガーニッシュ、インパネロアガーニッシュ、A/Tインジケータ、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、マスクラジオ等）、グローブボックス、ポケット類（ポケットデッキ、ポケットカード等）、ステアリングホイールホーンパッド、スイッチ、カーナビゲーション機器の筐体等が挙げられる。

20

【0132】

OA機器用成形品としては、複合プリンター、インクジェットプリンター、レーザービームプリンター、複写機、FAX等を構成する筐体、構造部材（可動部品等）、スイッチ等が挙げられる。

電気・電子機器用成形品としては、コネクタ、スイッチ、リレー、プリント配線板、電子部品用の筐体、コンセント等が挙げられる。

30

建材用成形品としては、机、整理棚等に配設された引き出し、デスクロック部品、シェルフ扉、チェアダンパー、テーブル折りたたみ脚可動部品、扉開閉ダンパー、引き戸レール、カーテンレール等が挙げられる。

【実施例】

【0133】

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、下記において、部及び%は、特に断らない限り、質量基準である。

【0134】

1. 製造原料

熱可塑性樹脂組成物の製造に用いた原料（樹脂成分及び重合体成分）は、以下の通りである。尚、グラフト率、極限粘度[]等の測定は、上記記載の方法に準じて行った。

40

【0135】

1-1. 原料〔P〕

ポリカーボネート樹脂（P1）として、三菱エンジニアリングプラスチックス社製ポリカーボネート「NOVAREX 7022P」（商品名）を用いた。粘度平均分子量（M_v）は、22,000であり、MFR（温度240、荷重98N）は、9g/10分である。

【0136】

1-2. 原料〔Q〕

50

原料〔Q〕は、下記の合成例 1～6 により得られた、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を含むゴム強化樹脂であり、いずれも、ジエン系ゴム質重合体、アクリル系ゴム質重合体又はシリコン系ゴム質重合体からなる部分と、シアン化ビニル化合物（アクリロニトリル）に由来する構造単位及び芳香族ビニル化合物（スチレン）に由来する構造単位を含むビニル系共重合体（アクリロニトリル・スチレン共重合体）からなる部分とを含むゴム質重合体強化グラフト樹脂、並びに、未グラフトのビニル系共重合体（アクリロニトリル・スチレン共重合体）からなる樹脂混合物である。合成例 1～4 は、ジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（ジエン系グラフト樹脂）を主とする樹脂混合物の合成例であり、合成例 5 は、アクリル系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（アクリル系グラフト樹脂）を主とする樹脂混合物の合成例、合成例 6 は、シリコン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂（シリコン系グラフト樹脂）を主とする樹脂混合物の合成例である。

10

【0137】

合成例 1（原料 Q 1 の合成）

攪拌機を備えたガラス製フラスコに、窒素気流中で、イオン交換水 92 部、ロジン酸カリウム 0.3 部、tert-ドデシルメルカプタン 0.18 部、平均粒子径 300 nm のポリブタジエンゴム（ゲル含有率 80%）40 部を含むラテックス 70 部、スチレン 9.6 部及びアクリロニトリル 5.4 部を収容し、攪拌しながら昇温した。内温が 38 に達したところで、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、硫酸第一鉄 7 水和物 0.004 部及びブドウ糖 0.25 部を、イオン交換水 8 部に溶解した溶液を加えた。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.066 部を加えて重合を開始した。

20

1 時間重合させた後、イオン交換水 21.6 部、ロジン酸カリウム 0.7 部、スチレン 3.6 部、アクリロニトリル 9 部、tert-ドデシルメルカプタン 0.12 部及びクメンハイドロパーオキサイド 0.11 部を、3 時間かけて連続的に添加した。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.1 部を加えて更に 1 時間重合を継続し、重合を完結させた。

次いで、反応生成物を含むラテックスに、硫酸水溶液を添加して、樹脂成分を凝固、水洗した。その後、乾燥し、ゴム強化樹脂（Q 1）を得た。この樹脂（Q 1）に含まれるジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂のグラフト率は 76% であり、このジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を構成するビニル系共重合体部における、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位（mx）及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（my）の含有割合（平均値）は、両者の合計を 100% とした場合に、それぞれ、24% 及び 76% であり、未グラフトのビニル系共重合体（以下、「アセトン可溶分」という）の含有率は 30% であり、このアセトン可溶分の極限粘度 []（メチルエチルケトン中、30 ）は、0.36 dl/g であった。尚、このゴム強化樹脂（Q 1）の Tm は観測されなかった。

30

【0138】

合成例 2（原料 Q 2 の合成）

攪拌機を備えたガラス製フラスコに、窒素気流中で、イオン交換水 92 部、ロジン酸カリウム 0.3 部、tert-ドデシルメルカプタン 0.18 部、平均粒子径 300 nm のポリブタジエンゴム（ゲル含有率 80%）40 部を含むラテックス 70 部、スチレン 10.95 部及びアクリロニトリル 4.05 部を収容し、攪拌しながら昇温した。内温が 38 に達したところで、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、硫酸第一鉄 7 水和物 0.004 部及びブドウ糖 0.25 部を、イオン交換水 8 部に溶解した溶液を加えた。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.066 部を加えて重合を開始した。

40

1 時間重合させた後、イオン交換水 21.6 部、ロジン酸カリウム 0.7 部、スチレン 3.6 部、アクリロニトリル 9 部、tert-ドデシルメルカプタン 0.12 部及びクメンハイドロパーオキサイド 0.11 部を、3 時間かけて連続的に添加した。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.1 部を加えて更に 1 時間重合を継続し、重合を完結させた。

次いで、反応生成物を含むラテックスに、硫酸水溶液を添加して、樹脂成分を凝固、水洗した。その後、乾燥し、ゴム強化樹脂（Q 2）を得た。この樹脂（Q 2）に含まれるジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂のグラフト率は 74% であり、このジエン系ゴム質

50

重合体強化ビニル系樹脂を構成するビニル系共重合体部における、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位 (m x) 及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (m y) の含有割合 (平均値) は、両者の合計を 100% とした場合に、それぞれ、22% 及び 78% であり、アセトン可溶分の含有率は 30% であり、このアセトン可溶分の極限粘度 [] (メチルエチルケトン中、30) は、0.35 dl / g であった。尚、このゴム強化樹脂 (Q 2) の T m は観測されなかった。

【0139】

合成例 3 (原料 Q 3 の合成)

攪拌機を備えたガラス製フラスコに、窒素気流中で、イオン交換水 92 部、ロジン酸カリウム 0.3 部、tert - ドデシルメルカプタン 0.18 部、平均粒子径 300 nm のポリブタジエンゴム (ゲル含有率 80%) 40 部を含むラテックス 70 部、スチレン 8.25 部及びアクリロニトリル 6.75 部を収容し、攪拌しながら昇温した。内温が 38 に達したところで、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、硫酸第一鉄 7 水和物 0.004 部及びブドウ糖 0.25 部を、イオン交換水 8 部に溶解した溶液を加えた。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.066 部を加えて重合を開始した。

1 時間重合させた後、イオン交換水 21.6 部、ロジン酸カリウム 0.7 部、スチレン 24.75 部、アクリロニトリル 20.25 部、tert - ドデシルメルカプタン 0.13 部及びクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部を、3 時間かけて連続的に添加した。その後、更に 1 時間重合を継続し、重合を完結させた。

次いで、反応生成物を含むラテックスに、硫酸水溶液を添加して、樹脂成分を凝固、水洗した。その後、水酸化カリウム水溶液を用いて、洗浄・中和し、更に、水洗した後、乾燥し、ゴム強化樹脂 (Q 3) を得た。この樹脂 (Q 3) に含まれるジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂のグラフト率は 80% であり、このジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を構成するビニル系共重合体部における、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位 (m x) 及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (m y) の含有割合 (平均値) は、両者の合計を 100% とした場合に、それぞれ、45% 及び 55% であり、アセトン可溶分の含有率は 28% であり、このアセトン可溶分の極限粘度 [] (メチルエチルケトン中、30) は、0.40 dl / g であった。尚、このゴム強化樹脂 (Q 3) の T m は観測されなかった。

【0140】

合成例 4 (原料 Q 4 の合成)

攪拌機を備えたガラス製フラスコに、窒素気流中で、イオン交換水 92 部、ロジン酸カリウム 0.3 部、tert - ドデシルメルカプタン 0.18 部、平均粒子径 300 nm のポリブタジエンゴム (ゲル含有率 80%) 40 部を含むラテックス 70 部、スチレン 12 部及びアクリロニトリル 3 部を収容し、攪拌しながら昇温した。内温が 38 に達したところで、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、硫酸第一鉄 7 水和物 0.004 部及びブドウ糖 0.25 部を、イオン交換水 8 部に溶解した溶液を加えた。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.066 部を加えて重合を開始した。

1 時間重合させた後、イオン交換水 21.6 部、ロジン酸カリウム 0.7 部、スチレン 36 部、アクリロニトリル 9 部、tert - ドデシルメルカプタン 0.12 部及びクメンハイドロパーオキサイド 0.11 部を、3 時間かけて連続的に添加した。その後、クメンハイドロパーオキサイド 0.1 部を加えて更に 1 時間重合を継続し、重合を完結させた。

次いで、反応生成物を含むラテックスに、硫酸水溶液を添加して、樹脂成分を凝固、水洗した。その後、乾燥し、ゴム強化樹脂 (Q 4) を得た。この樹脂 (Q 4) に含まれるジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂のグラフト率は 59% であり、このジエン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を構成するビニル系共重合体部における、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位 (m x) 及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (m y) の含有割合 (平均値) は、両者の合計を 100% とした場合に、それぞれ、20% 及び 80% であり、アセトン可溶分の含有率は 36% であり、このアセトン可溶分の極限粘度 [] (メチルエチルケトン中、30) は、0.32 dl / g であった。尚、このゴム強化樹脂

(Q4)のT_mは観測されなかった。

【0141】

合成例5(原料Q5の合成)

攪拌機を備えたガラス製フラスコに、窒素気流中で、イオン交換水85部、ロジン酸カリウム0.7部、炭酸水素ナトリウム0.45部、炭酸ナトリウム0.15部、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合のナトリウム塩0.5部、亜二チオン酸ナトリウム0.03部を添加した。単量体として、n-ブチルアクリレート5部を加え、攪拌しながら昇温した。内温75で過硫酸カリウム0.12部を添加し、重合を開始した。

1時間重合させた後、過硫酸カリウム0.06部、n-ブチルアクリレート44.5部、アリルメタクリレート0.5部を3時間かけて連続的に添加し、更に1時間重合を継続し、アクリル系ゴムを含むラテックスを得た。次いで、このラテックスを65まで冷却し、イオン交換水33部、ロジン酸カリウムを0.8部、tert-ブチルヒドロパーオキサイド0.07部を加え、更にピロリン酸ナトリウム0.4部、硫酸第一鉄7水和物0.01部、ブドウ糖0.3部をイオン交換水15部に溶解した溶液、スチレン9.6部、アクリロニトリル5.4部を加え、75まで昇温した。1時間重合させた後、スチレン28部、アクリロニトリル7部、tert-ドデシルメルカプタン0.1部及びtert-ブチルヒドロパーオキサイド0.2部を4時間かけて連続的に添加した。そして、更に1時間重合を継続し、重合を完結させた。

次いで、反応生成物を含むラテックスに、硫酸マグネシウム水溶液を添加して、樹脂成分を凝固、水洗した。その後、乾燥し、ゴム強化樹脂(Q5)を得た。この樹脂(Q5)に含まれるアクリル系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂のグラフト率は42%であり、このアクリル系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を構成するビニル系共重合体部における、シアニ化ビニル化合物に由来する構造単位(m_x)及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(m_y)の含有割合(平均値)は、両者の合計を100%とした場合に、それぞれ、25%及び75%であり、未グラフトのビニル系共重合体(アセトン可溶分)の含有率は29%であり、このアセトン可溶分の極限粘度[](メチルエチルケトン中、30)は、0.45dl/gであった。尚、このゴム強化樹脂(Q5)のT_mは観測されなかった。

【0142】

合成例6(原料Q6の合成)

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン1.5部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部の混合物を、ドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を蒸留水に溶解させた水溶液300部の中に投入し、ホモキサールにより3分間攪拌して乳化分散させた。この乳化分散液を、コンデンサー、窒素ガス導入口及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌下、90で6時間加熱して縮合反応させ、5で24時間冷却することで反応を完了させた。これにより、縮合率92.8%で変性ポリオルガノシロキサンゴムを含むラテックスを得た。その後、このラテックスに、炭酸ナトリウム水溶液を添加してpH7に中和した。尚、変性ポリオルガノシロキサンゴムの体積平均粒子径は280nmであった。

次に、攪拌機を備えたガラス製フラスコに、上記変性ポリオルガノシロキサンゴム40部、イオン交換水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、tert-ドデシルメルカプタン0.1部、スチレン12.8部及びアクリロニトリル7.2部を収容し、攪拌しながら45まで昇温した。その後、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄・7水和物0.004部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキレート・2水和物0.2部及びイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、並びに、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド0.1部を添加し、重合を開始した。そして、1時間後、イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、tert-ドデシルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド0.2部、スチレン32部及びアクリロニトリル8部からなるインクレメンタル重合成分を3時間に渡って連続的に添加し、重合を続けた。添加終了後、更に攪拌を1時間続けた。

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停止し、シリコーン系ゴム強化樹脂(Q6)を含むラテックスを得た。次いで、このラテックスに塩化カルシウム2部の水溶液を添加して、樹脂成分を凝固させ、その後、水洗及び乾燥(80)を行い、シリコーン系ゴム強化樹脂(Q6)からなる白色粉末を得た。このシリコーン系ゴム強化樹脂(Q6)に含まれるシリコーン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂のグラフト率は90%であり、このシリコーン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を構成するビニル系共重合体部における、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位(mx)及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(my)の含有割合(平均値)は、両者の合計を100%とした場合に、それぞれ、25%及び75%であり、未グラフトのビニル系共重合体(アセトン可溶分)の含有率は24%であり、このアセトン可溶分の極限粘度[](メチルエチルケトン中、30)は、0.47dl/gであった。尚、このゴム強化樹脂(Q6)のTmは観測されなかった。

【0143】

1-3. 原料〔R〕

原料〔R〕は、下記の合成例7により得られた、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を含むゴム強化樹脂(R1)であり、エチレン・-オレフィン系ゴム質重合体からなる部分と、シアン化ビニル化合物(アクリロニトリル)に由来する構造単位及び芳香族ビニル化合物(スチレン)に由来する構造単位を含むビニル系共重合体からなる部分とを含むゴム質重合体強化グラフト樹脂、並びに、未グラフトのビニル系共重合体(アクリロニトリル・スチレン共重合体)からなる樹脂混合物である。尚、エチレン・-オレフィン系ゴム質重合体として、エチレン単位及びプロピレン単位の含有割合が、それぞれ、78%及び22%であり、Tmが40であり、ガラス転移温度が-50であり、ムーニー粘度(M_{L1+4}, 100)が20である、エチレン・プロピレン共重合体ゴムを用いた。

【0144】

合成例7(ゴム強化樹脂(R1)の合成)

リボン型攪拌翼、助剤連続添加装置、温度計等を装備したステンレス製オートクレーブに、エチレン・プロピレン共重合体ゴム2.2部、スチレン5.5部、アクリロニトリル2.3部、tert-ドデシルメルカプタン0.5部及びトルエン11.0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。次いで、tert-ブチルパーオキシ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とした。その後、内温を100に保持しながら、回転数100rpmにて攪拌下、重合を行った。重合を開始してから4時間経過後、内温を120に昇温し、更に2時間の重合を行った。このときの重合転化率は98%であった。

次に、反応液を冷却して100とし、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部及びジメチルシリコーンオイル(信越シリコーン社製「KF-96-100cSt」)0.02部を添加した。その後、反応液をオートクレーブから抜き出し、水蒸気蒸留により、未反応物及び溶媒を留去した。そして、更に、40mm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気させて、エチレン・-オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂を含むゴム強化樹脂(R1)からなるペレットを得た。この樹脂(R1)に含まれるエチレン・-オレフィン系ゴム質重合体強化ビニル系樹脂のグラフト率は70%であり、ビニル系共重合体部を構成するシアン化ビニル化合物に由来する構造単位(nx)及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(ny)の含有割合は、両者の合計を100%とした場合に、それぞれ、30%及び70%であり、エチレン・プロピレン共重合体ゴムに由来するエチレン・-オレフィン系ゴム質重合体部の含有量は22%(重合処方及び重合転化率から計算)であった。また、アセトンを用いて抽出した、ゴム強化樹脂(R1)に含まれる未グラフトのビニル系共重合体(アセトン可溶分)の極限粘度[](メチルエチルケトン中、30)は0.47dl/gであった。その後、このペレットを用いてゴム強化樹脂(R1)のTmを測定したところ、40であった。

【0145】

1 - 4 . 原料〔S〕

原料〔S〕として、下記の合成例 8 及び 9 により得られた、いずれも、複数のアクリロニトリル・スチレン共重合体からなる樹脂混合物（原料 S 1 ~ S 2）を用いた。各原料は、シアン化ビニル化合物（アクリロニトリル）に由来する構造単位の含有割合が広い範囲にあるアクリロニトリル・スチレン共重合体を複数含む。

【0146】

合成例 8（原料 S 1 の合成）

リボン翼を備えたジャケット付き重合用反応器を、2 基連結した合成装置を用いた。各反応器内に、窒素ガスをパージした後、1 基目の反応器に、スチレン 76 部、アクリロニトリル 24 部及びトルエン 25 部からなる混合物と、分子量調節剤である tert - ドデシルメルカプタン 0.40 部をトルエン 5 部に溶解した溶液と、重合開始剤である 1, 1 - アゾビス（シクロヘキサン - 1 - カーボニトリル）0.1 部をトルエン 5 部に溶解した溶液とを連続的に供給し、110 で重合を行った。供給した単量体等の平均滞留時間は 2 時間であり、2 時間後の重合転化率は 56% であった。

10

次いで、得られた重合体溶液を、1 基目の反応器の外部に設けられたポンプにより、連続的に取り出して、2 基目の反応器に供給した。連続的に取り出す量は、1 基目の反応器に供給する量と同じである。尚、2 基目の反応器においては、140 で 2 時間重合を行い、2 時間後の重合転化率は 83% であった。

その後、2 基目の反応器から、重合体溶液を回収し、これを、2 軸 3 段ベント付き押出機に導入した。そして、直接、未反応単量体及びトルエン（重合用溶媒）を脱揮し、組成の異なる複数のアクリロニトリル・スチレン共重合体を含むアクリロニトリル・スチレン共重合体（S 1）を回収した。

20

このアクリロニトリル・スチレン共重合体（S 1）を構成するシアン化ビニル化合物に由来する構造単位（dx）及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（dy）の含有割合（平均値）は、両者の合計を 100% とした場合に、それぞれ、24% 及び 76% であり、極限粘度 []（メチルエチルケトン中、30）は、0.42 dl / g であった。尚、この原料 S 1 の Tm は観測されなかった。

【0147】

合成例 9（原料 S 2 の合成）

本合成例では、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0.1 部、tert - ドデシルメルカプタン 0.13 部、スチレン 36.5 部及びアクリロニトリル 13.5 部の混合物からなる第 1 単量体（重合開始時には、第 1 供給源に収容）と、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0.1 部、tert - ドデシルメルカプタン 0.13 部、スチレン 40 部及びアクリロニトリル 10 部の混合物からなる第 2 単量体（重合開始時には、第 2 供給源に収容）と、を用いて、以下の要領で重合を行った。

30

攪拌機を備えたガラス製フラスコに、窒素気流中で、イオン交換水 184 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0 部及び炭酸水素ナトリウム 0.5 部を収容し、攪拌しながら昇温した。内温が 45 に達したところで、エチレンジアミン四酢酸・四ナトリウム・二水塩 0.06 部、硫酸第一鉄 7 水和物 0.002 部及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.12 部を、イオン交換水 16 部に溶解した溶液を添加した。その後、更に昇温し、内温が 50 に達したところで、第 1 供給源から反応系に対して、1 時間あたり 33.3 部の速度で、第 1 単量体の連続的な供給を開始し、重合を行った。そして、この第 1 単量体の供給と同時に、第 2 単量体を、第 2 供給源から第 1 供給源に、1 時間あたり 16.7 部の速度で連続的に供給した。その結果、経時とともに、第 1 供給源における単量体の組成が変化し、この第 1 供給源から反応系に供給される単量体の組成も、逐次的に変化するようにした。すべての単量体の供給に要した時間は、約 3 時間である。

40

上記単量体の供給終了と同時に、重合を完結させ、組成の異なる複数のアクリロニトリル・スチレン共重合体を主とした重合体混合物を含むラテックスを得た。

その後、上記ラテックスに、硫酸マグネシウム溶液を添加して、重合体を凝固し、水洗

50

した。その後、乾燥し、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (S2) を回収した。

このアクリロニトリル・スチレン共重合体 (S2) を構成するシアン化ビニル化合物に由来する構造単位 (dx) 及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (dy) の含有割合 (平均値) は、両者の合計を 100% とした場合に、それぞれ、23.5% 及び 76.5% であり、極限粘度 [] (メチルエチルケトン中、30) は、0.51 dl/g であった。尚、この原料 S2 の Tm は観測されなかった。

【0148】

上記の合成例 8 及び 9 により得られた原料 S1 及び S2 は、成分 [D] の構成を満たすかもしれないので、構造単位 (dx) の含有割合が 5 ~ 60% の範囲にある共重合体については、構造単位 (dx) を、5% 以上 r_1 % 以下で含む重合体 (D-1) と、構造単位 (dx) を、 r_1 % を超えて r_2 % 以下で含む重合体 (D-2) と、構造単位 (dx) を、 r_2 % を超えて 60% 以下で含む重合体 (D-3) からなることとして $r_1 = 25$ 及び $r_2 = 30$ を選択し、重合体 (D-1)、(D-2) 及び (D-3) の合計を 100% とした場合の各重合体の含有割合を下記の方法により分析した。

10

【0149】

<原料 [S] に含まれる重合体 (D-1)、(D-2) 及び (D-3) の組成分析>

各原料 [S] の 10 mg を、アセトニトリル・1, 2-ジクロロエタン混合液 (体積比 6:4) 10 ml に投入し、振とう機により、25 で 2 ~ 3 時間、振とうを行った。その後、不溶分 (夾雑物) を除去し、可溶分を液体クロマトグラフィーに供した。装置は、東ソー社製スーパーシステムコントローラ「SC8020」(型式名) であり、カラムとして、東ソー社製「TSK Silica-60」(商品名) を用いた。n-ヘプタン・1, 2-ジクロロエタン混合液 (体積比 7:3) からアセトニトリル・1, 2-ジクロロエタン混合液 (体積比 6:4) へ勾配をかけた移動相により、試料を展開し、UV 検出器で波長 260 nm の吸収値から組成の分布を測定した。カラム温度は 35 である。尚、試料中の重合体組成及び分布の決定は、予め、種類及び含有量が既知の構造単位を含む、アクリロニトリル・スチレン共重合体を用いて検量線を作製しておき、それを利用した。

20

【0150】

2. 熱可塑性樹脂組成物の製造及び評価

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4

原料 [P]、[Q]、[R] 及び [S] を、表 1 ~ 表 3 に記載の割合で用いて、ヘンシェルミキサーにより混合した後、この混合物を、日本製鋼社製 2 軸押出機「TEX44 II」(型式名) に供給して溶融混練し、各熱可塑性樹脂組成物 (X1) ~ (X11) からなるペレットを得た。尚、溶融混練の際のシリンダー設定温度は、180 ~ 260 とした。そして、これらの熱可塑性樹脂組成物 (X1) ~ (X11) について、Tm を測定した。

30

原料 [Q] は、その合成方法によって、本発明に係る成分 [B] を構成するゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B-1)、(B-2) 及び (B-3) の中の一部又は全てを含む場合がある。そこで、 $t_1 = 25$ 及び $t_2 = 30$ を選択し、ゴム質重合体強化ビニル系樹脂 (B-1)、(B-2) 及び (B-3) の合計を 100% とした場合の各ゴム質重合体強化ビニル系樹脂の割合、並びに、ビニル系共重合体部 (BX) を構成する構造単位 (mx) 及び (my) の割合を、上記に記載の方法により求めて、その値を各表に示した。液体クロマトグラフィーによる測定条件は、上記における <原料 [S] に含まれる重合体 (D-1)、(D-2) 及び (D-3) の組成分析> と同じである。

40

更に、原料 [Q] として用いるゴム強化樹脂 (Q1) ~ (Q4) 及び原料 [R] として用いるゴム強化樹脂 (R1) は、いずれも、各ゴム質重合体強化ビニル系樹脂以外に、アクリロニトリルに由来する構造単位の含有量が 5 ~ 60% の範囲にあるアクリロニトリル・スチレン共重合体を含むので、各ゴム質重合体強化ビニル系樹脂におけるグラフト率、アセトン可溶分 (アクリロニトリル・スチレン共重合体) の組成等を用いて、本発明に係る成分 [A]、[B] 及び [C] の合計量に対する、これら各成分の含有割合を算出し、その値を各表に示した。そして、上記原料 [Q] 及び [R] におけるアセトン可溶分 (ア

50

クリロニトリル・スチレン共重合体)や、アクリロニトリル・スチレン共重合体である原料〔S〕は、他の熱可塑性樹脂に相当するが、複数のアクリロニトリル・スチレン共重合体の中には、成分〔D〕の構成を満たすものがあるかもしれないので、構造単位(dx)の含有割合が5~60%の範囲にある共重合体については、重合体(D-1)、(D-2)及び(D-3)により構成されることから、 $r_1 = 25$ 及び $r_2 = 30$ を選択し、これらの合計を100%とした場合の各重合体の割合を下記の方法により分析した。また、この成分〔D〕について、成分〔A〕、〔B〕及び〔C〕の合計量に対する割合を算出した。

尚、各表の原料〔Q〕及び〔R〕についても、それぞれ、ゴム強化樹脂(Q1)~(Q4)のアセトン可溶分及びゴム強化樹脂(R1)におけるアセトン可溶分(アクリロニトリル・スチレン共重合体)に対して、下記分析を行い、 $r_1 = 25$ 及び $r_2 = 30$ とした場合の重合体(D-1)、(D-2)及び(D-3)の割合を併記した。

【0151】

<重合体(D-1)、(D-2)及び(D-3)の組成分析>

熱可塑性樹脂組成物に含まれる成分〔D〕(アクリロニトリル・スチレン共重合体)10mgを、アセトニトリル・1,2-ジクロロエタン混合液(体積比6:4)10mlに投入し、振とう機により、25で2~3時間、振とうを行った。その後、不溶分(夾雑物)を除去し、可溶分を液体クロマトグラフィーに供した。装置は、東ソー社製スーパーシステムコントローラ「SC8020」(型式名)であり、カラムとして、東ソー社製「TSK Silica-60」(商品名)を用いた。n-ヘプタン・1,2-ジクロロエタン混合液(体積比7:3)からアセトニトリル・1,2-ジクロロエタン混合液(体積比6:4)へ勾配をかけた移動相により、試料を展開し、UV検出器で波長260nmの吸収値から組成の分布を測定した。カラム温度は35である。尚、試料中の重合体組成及び分布の決定は、予め、種類及び含有量が既知の構造単位を含む、スチレン・アクリロニトリル共重合体を用いて検量線を作製しておき、それを利用した。

【0152】

その後、下記項目について、評価を行った。尚、組成物の評価に際しては、予め、評価項目に応じた添加剤を含む物性評価用組成物を調製し、これを利用した。

<物性評価用組成物>

上記のように、表1~表3に記載の割合で、原料〔P〕、〔Q〕、〔R〕及び〔S〕を、ヘンシェルミキサーに供給した後、これらの合計100部に対して、酸化防止剤であるトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(商品名「アデカスタブ2112」、ADEKA社製)0.2部と、安定剤である2[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート(商品名「スミライザーGS(F)」、住友化学社製)0.2部とを添加し、25で混合した。次いで、この混合物を、日本製鋼社製2軸押出機「TEX44II」(型式名)に供給して溶融混練し、ペレット(物性評価用組成物)を得た。尚、溶融混練の際のシリンダー設定温度は、180~260とした。

その後、上記ペレットを十分に乾燥した後、シリンダーの設定温度を240~260、金型温度を60とした東芝機械社製射出成形機「EC60」(型式名)又は「J35AD」(型式名)を用いて、評価項目に適した試験片を作製し、評価に供した。

(1)耐衝撃性

ISO 179に準じて、シャルピー衝撃強さを、温度23及び-30で測定した。単位は「kJ/m²」である。

(2)耐熱性

ISO 75に準じて、荷重たわみ温度を、曲げ応力1.8MPaで測定した。単位は「」である。

(3)流動性

ISO 1133に準じて、メルトフローレートを、温度240、荷重98Nで測定した。単位は「g/10分」である。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 3 】

(4) 耐面衝撃性

大きさが 8 0 m m × 5 5 m m × 2 . 4 m m の試験片を、島津製作所社製高速衝撃試験機「HITS - P 1 0」（型式名）にセットし、落錘試験（重錘のポンチ先端直径：1 2 . 7 m m、受け台穴径：4 3 m m、試験速度：6 . 7 m / 秒、試験温度：- 3 0 ）に供し、試験片の衝撃部を目視観察した。試験を 5 回行い、観察結果から点数の合計を算出した。

「 3 点 」：延性破壊し、陥没した。

「 2 点 」：延性破壊し、配向割れを起こした（樹脂の流れ方向にひびが入った）。

「 1 点 」：脆性破壊し、尖った破片が飛散した。

10

合計点から平均点を算出し、耐面衝撃性を、下記基準で判定した。

「 A 」：平均点が 2 . 8 点以上である。

「 B 」：平均点が 2 . 0 ~ 2 . 7 点である。

「 C 」：平均点が 1 . 9 点以下である。

【 0 1 5 4 】

(5) 軋み音評価 I（異音リスク指数）

熱可塑性樹脂組成物を、東芝機械社製射出成形機「IS - 1 7 0 F A」（型式名）を用いて射出成形（シリンダー温度：2 5 0 、射出圧力：5 0 M P a、金型温度：6 0 ）に供し、板状成形品を得た。次いで、この成形品を、ディスクソーを用いて切削加工し、6 0 m m × 1 0 0 m m × 4 m m 及び 5 0 m m × 2 5 m m × 4 m m の二種の試験片を切り出した。その後、番手 # 1 0 0 のサンドペーパーで試験片の端部を面取りし、細かいバリを除去し、大小 2 枚の軋み音評価用試験片を作製した。

20

次に、これらの軋み音評価用試験片を、8 0 ± 5 に調整したオープン内に 3 0 0 時間放置した後、取り出して、2 5 で 2 4 時間静置し、熱老化（エージング）させた試験片を得た。そして、ジグラー（ZIEGLER）社製スティックスリップ試験機「SSP - 0 2」（型式名）に、大小 2 枚の軋み音評価用試験片をセットし、両者を 3 回擦り合わせて、異音リスク指数を測定した。測定条件は、温度：2 3 、湿度：5 0 % R H、荷重：4 0 N、速度：1 0 m m / 秒、振幅：2 0 m m である。

異音リスク指数が小さいほど、軋み音の発生リスクが低くなる。

【 0 1 5 5 】

30

(6) 軋み音評価 II（実用評価）

熱可塑性樹脂組成物を、日本製鋼所社製射出成形機「J - 1 0 0 E」（型式名）を用いて射出成形に供し、ISOダンベル試験片 1 0 枚を得た。そして、これらのうち、5 枚の試験片を 8 0 に調整したギアオープン内に 4 0 0 時間放置した。

次に、熱処理した試験片と、熱処理をしていない試験片とを交互に重ね合わせて複合体とし、この両端を手でひねって、軋み音の発生の有無を確認した。この試験を 5 回行い、下記基準に基づき判定した。

「 」：5 回の評価全てにおいて、軋み音の発生はわずかであった。

「 」：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なものは除く）。

40

「 x 」：5 回の評価全てにおいて、軋み音の発生が顕著であった。

【 0 1 5 6 】

【表 1】

表1

種類			実施例					
			1	2	3	4		
熱可塑性樹脂組成物	配合量 (部)	原料[P]	P1	50	50	40	60	
		原料[Q]	Q1	15	15	15	15	
		原料[R]	R1	20	20	20	20	
		原料[S]	S1	15		25	5	
			S2		15			
	原料[P]、[Q]、[R]及び[S]の合計			100	100	100	100	
	原料[Q]に含まれる成分[B]に係るビニル系共重合体部の構成 (t1=25, t2=30)	B-1 (%)		15	15	15	15	
		B-2 (%)		50	50	50	50	
		B-3 (%)		35	35	35	35	
	原料[Q]に係るアセトン可溶分の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)		25	25	25	25	
		D-2 (%)		57	57	57	57	
		D-3 (%)		18	18	18	18	
	原料[R]に係るアセトン可溶分の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)		0	0	0	0	
		D-2 (%)		37	37	37	37	
		D-3 (%)		63	63	63	63	
	原料[S]の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)		42	20	42	42	
		D-2 (%)		50	31	50	50	
		D-3 (%)		8	49	8	8	
	構成	成分[A] * 1 (%)			73.5	73.5	69.0	73.5
		成分[B] * 1 (%)			16.2	16.2	19.0	16.2
成分[C] * 1 (%)			10.3	10.3	12.0	10.3		
成分[D] * 2 (部)			47.1	47.1	72.4	47.1		
成分[D] * 2 (r1=25) (r2=30)		D-1 (%)		23	13	28	15	
		D-2 (%)		46	37	47	44	
		D-3 (%)		31	50	25	41	
ゴム質重合体の含有量 (%) * 3		原料[Q]由来		6	6	6	6	
	原料[R]由来		4	4	4	4		
組成物のTm (°C)				40	40	40	40	
評価	シャルピー衝撃強さ(23°C) (kJ/m ²)			40	42	35	45	
	シャルピー衝撃強さ(-30°C) (kJ/m ²)			37	38	30	40	
	耐熱性 (°C)			100	100	96	103	
	流動性 (g/10分)			24	22	25	17	
	耐面衝撃性(-30°C)			A	A	B	A	
	軋み音評価 I (異音リスク指数)			2	2	2	2	
	軋み音評価 II (実用評価)			○	○	○	○	

* 1 成分[A]、[B]及び[C]の合計を100%としたときの値である。

* 2 成分[A]、[B]及び[C]の合計を100部としたときの値である。

* 3 組成物の全体を100%としたときの値である。

【表2】

表2

			実 施 例			
			5	6	7	
種 類			X5	X6	X7	
配 合 量 (部)	原料[P]	P1	50	50	50	
	原料[Q]	Q2	15			
		Q5		15		
		Q6			15	
	原料[R]	R1	20	20	20	
	原料[S]	S1	15	15	65	
原料[P]、[Q]、[R]及び[S]の合計			100	100	100	
熱 可 塑 性 樹 脂 組 成 物	原料[Q]に含まれる 成分[B]に係るビニル系 共重合体部の構成 (t1=25, t2=30)	B-1 (%)	35	15	19	
		B-2 (%)	60	50	59	
		B-3 (%)	5	35	26	
	原料[Q]に係る アセトン可溶分の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)	40	25	31	
		D-2 (%)	57	57	54	
		D-3 (%)	3	18	15	
	原料[R]に係る アセトン可溶分の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)	0	0	0	
		D-2 (%)	37	37	37	
		D-3 (%)	63	63	63	
	原料[S]の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)	42	42	42	
		D-2 (%)	50	50	50	
		D-3 (%)	8	8	8	
	構 成	成分[A] * 1	(%)	73.5	73.5	73.5
		成分[B] * 1	(%)	16.2	16.2	16.2
		成分[C] * 1	(%)	10.3	10.3	10.3
		成分[D] * 2 (r1=25) (r2=30)	(部)	47.1	47.1	45.6
			D-1 (%)	25	24	24
			D-2 (%)	46	45	45
ゴム質重合体の 含有量 (%) * 3		原料[Q]由来	6	8	6	
		原料[R]由来	4	4	4	
組成物のTm (°C)		40	40	40		
評 価	シャルピ-衝撃強さ(23°C)	(kJ/m ²)	38	35	35	
	シャルピ-衝撃強さ(-30°C)	(kJ/m ²)	35	31	28	
	耐熱性	(°C)	100	101	101	
	流動性	(g/10分)	27	24	20	
	耐面衝撃性(-30°C)		A	A	B	
	軋み音評価Ⅰ(異音リスク指数)		2	2	2	
	軋み音評価Ⅱ(実用評価)		○	○	○	

* 1 成分[A]、[B]及び[C]の合計を100%としたときの値である。

* 2 成分[A]、[B]及び[C]の合計を100部としたときの値である。

* 3 組成物の全体を100%としたときの値である。

【表 3】

表3

			比較例				
			1	2	3	4	
種類			X8	X9	X10	X11	
配合量 (部)	原料[P]	P1	50	50	50		
	原料[Q]	Q1			35	15	
		Q3	15				
		Q4		15			
	原料[R]	R1	20	20		20	
	原料[S]	S1	15	15	15	65	
原料[P]、[Q]、[R]及び[S]の合計			100	100	100	100	
熱可塑性樹脂組成物	原料[Q]に含まれる成分[B]に係るビニル系共重合体部の構成 (t1=25, t2=30)	B-1 (%)	0	85	15	15	
		B-2 (%)	0	15	50	50	
		B-3 (%)	100	0	35	35	
	原料[Q]に係るアセトン可溶分の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)	0	87	25	25	
		D-2 (%)	0	13	57	57	
		D-3 (%)	100	0	18	18	
	原料[R]に係るアセトン可溶分の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)	0	0	0	0	
		D-2 (%)	37	37	37	37	
		D-3 (%)	63	63	63	63	
	原料[S]の構成 (r1=25) (r2=30)	D-1 (%)	42	42	42	42	
		D-2 (%)	50	50	50	50	
		D-3 (%)	8	8	8	8	
	構成	成分[A] * 1 (%)		73.5	74.6	66.7	0
		成分[B] * 1 (%)		16.2	14.3	33.3	61.1
		成分[C] * 1 (%)		10.3	11.0	0	38.9
		成分[D] * 2 (部) (r1=25) (r2=30)		47.1	47.1	33.3	455.6
			D-1 (%)	20	35	36	35
			D-2 (%)	38	40	54	48
ゴム質重合体の含有量 (%) * 3		原料[Q]由来	6	6	14	6	
		原料[R]由来	4	4	0	4	
組成物のTm (°C)			40	40	-	40	
評価	シャルピー衝撃強さ(23°C) (kJ/m ²)		25	30	48	10	
	シャルピー衝撃強さ(-30°C) (kJ/m ²)		22	26	43	5	
	耐熱性 (°C)		101	100	100	85	
	流動性 (g/10分)		20	22	15	50	
	耐面衝撃性(-30°C)		C	C	A	C	
	軋み音評価 I (異音リスク指数)		2	2	10	1	
	軋み音評価 II (実用評価)		○	○	×	○	

* 1 成分[A]、[B]及び[C]の合計を100%としたときの値である。

* 2 成分[A]、[B]及び[C]の合計を100部としたときの値である。

* 3 組成物の全体を100%としたときの値である。

【 0 1 5 9 】

表 3 から、以下のことが明らかである。即ち、比較例 1 は、本発明に係る成分 [B] を

10

20

30

40

50

構成するゴム質重合体強化ビニル系樹脂（B - 1）及び（B - 2）を含まないので、耐衝撃性及び耐面衝撃性に劣る。比較例 2 は、本発明に係る成分〔B〕を構成するゴム質重合体強化ビニル系樹脂（B - 3）を含まないので、耐衝撃性及び耐面衝撃性に劣る。比較例 3 は、本発明に係る成分〔C〕を含まず、また、T_mが見られないので、軋み音の低減効果が得られなかった。また、比較例 4 は、本発明に係る成分〔A〕を含まないので、耐衝撃性、耐熱性及び耐面衝撃性に劣る。

一方、表 1 及び表 2 から、本発明の構成を有する組成物である実施例 1 ~ 7 は、耐衝撃性、耐熱性及び耐面衝撃性のバランスに優れ、軋み音が発生しにくい構成を有することが明らかである。

【0160】

3. 成形品の製造

実施例 8

実施例 1 で得た熱可塑性樹脂組成物（X 1）を射出成形に供し、図 7 に示される部材 1 2 を得た。この部材 1 2 は、外形が直方体（30 mm × 60 mm × 15 mm）であって、図 7 において下面側の全てが開口し、上面側の中央付近が開口した構造体であり、且つ、側面の 1 面側及び他面側のそれぞれ中央付近に断面が正方形の凸部 1 3 を形成させたものである。この部材 1 2 においては、片手で変形ができる程度に、肉厚を 1.5 mm とした。

一方、テクノポリマー社製 ABS / PC アロイ樹脂「エクセロイ CK 20」（商品名）を用いて、図 8 に示される部材 2 2 を得た。この部材 2 2 は、外形が直方体であって、大面積の面の一方の全てが開口した構造体であり、且つ、側面の 1 面側及び他面側のそれぞれ中央付近に断面が正方形の貫通孔を形成させたものである。この部材 2 2 もまた、片手で変形ができる程度に、肉厚を 1.5 mm とした。

次に、部材 1 2 を、凸部 1 3 が部材 2 2 の貫通孔に嵌挿されるように、部材 2 2 の凹部の中に収容してスナップフィットさせ、複合体を得た（図 8 参照）。

その後、複合体を変形させて、軋み音が発生するかどうかを確認した。即ち、図 8（C）に示す要領で、2 つの凸部 1 3 の外側から内側に向かって、矢印の方向に負荷をかけて変形させたところ、軋み音は確認されなかった。

【0161】

実施例 9 ~ 1 4

熱可塑性樹脂組成物（X 1）に代えて、実施例 2 ~ 7 で得た熱可塑性樹脂組成物（X 2）~（X 7）を用いた以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、いずれの実施例においても、軋み音は確認されなかった。

【0162】

実施例 1 5

実施例 8 で作製した部材 1 2 及び部材 2 2 の材料を、それぞれ、上記 ABS / PC アロイ樹脂及び熱可塑性樹脂組成物（X 1）に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【0163】

実施例 1 6

実施例 8 で作製した部材 1 2 及び部材 2 2 の材料を、それぞれ、上記 ABS / PC アロイ樹脂及び熱可塑性樹脂組成物（X 2）に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【0164】

実施例 1 7

実施例 8 で作製した部材 1 2 及び部材 2 2 の材料を、それぞれ、上記 ABS / PC アロイ樹脂及び熱可塑性樹脂組成物（X 3）に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【0165】

実施例 1 8

10

20

30

40

50

実施例 8 で作製した部材 1 2 及び部材 2 2 の材料を、それぞれ、上記 A B S / P C アロイ樹脂及び熱可塑性樹脂組成物 (X 4) に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 6 6 】

実施例 1 9

実施例 8 で作製した部材 1 2 及び部材 2 2 の材料を、それぞれ、上記 A B S / P C アロイ樹脂及び熱可塑性樹脂組成物 (X 5) に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 6 7 】

実施例 2 0

実施例 8 で作製した部材 1 2 及び部材 2 2 の材料を、それぞれ、上記 A B S / P C アロイ樹脂及び熱可塑性樹脂組成物 (X 6) に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 6 8 】

実施例 2 1

実施例 8 で作製した部材 1 2 及び部材 2 2 の材料を、それぞれ、上記 A B S / P C アロイ樹脂及び熱可塑性樹脂組成物 (X 7) に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 6 9 】

実施例 2 2

実施例 8 で作製した部材 2 2 の材料を、熱可塑性樹脂組成物 (X 1) に変更した以外は、実施例 8 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 7 0 】

実施例 2 3

実施例 9 で作製した部材 2 2 の材料を、熱可塑性樹脂組成物 (X 2) に変更した以外は、実施例 9 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 7 1 】

実施例 2 4

実施例 1 0 で作製した部材 2 2 の材料を、熱可塑性樹脂組成物 (X 3) に変更した以外は、実施例 1 0 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 7 2 】

実施例 2 5

実施例 1 1 で作製した部材 2 2 の材料を、熱可塑性樹脂組成物 (X 4) に変更した以外は、実施例 1 1 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 7 3 】

実施例 2 6

実施例 1 2 で作製した部材 2 2 の材料を、熱可塑性樹脂組成物 (X 5) に変更した以外は、実施例 1 2 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 7 4 】

実施例 2 7

実施例 1 3 で作製した部材 2 2 の材料を、熱可塑性樹脂組成物 (X 6) に変更した以外は、実施例 1 3 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【 0 1 7 5 】

実施例 2 8

10

20

30

40

50

実施例 14 で作製した部材 22 の材料を、熱可塑性樹脂組成物 (X7) に変更した以外は、実施例 14 と同様にして、複合体を製造した。その後、軋み音の発生確認を行ったが、軋み音は確認されなかった。

【産業上の利用可能性】

【0176】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む成形品は、その周辺に、接触又は所定の間隔をもって他の部材が配設された場合、振動、回転、ねじれ、摺動、衝撃等により一方若しくは両者が移動又は変形して、両者が動的に接触（面接触、線接触又は点接触）しても、発生する軋み音を低減させることができる。従って、本発明の成形品は、車両、OA 機器、家庭電化機器、電機・電子機器又は建材を構成する部材だけでなく、船舶、日用雑貨、スポーツ用品、文具等を構成する部材とすることもできる。本発明においては、0 以下の低い温度、例えば、-30 における落錘衝撃試験で脆性破壊が抑制され、延性破壊されやすい性質を有することから、車両内装部品が特に好ましく、なかでも、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、コンソールボックス、センターパネル、ドアポケット、ベンチレータ、ダクト、エアコン、メーターバイザー、インパネアッパーガーニッシュ、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）、スイッチベゼル、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、カバーインストロアー、マスク類（マスクスイッチ、マスクラジオ等）、グローブボックス等に好適である。

10

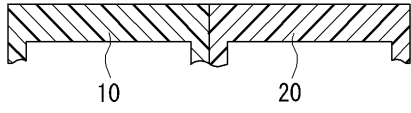
【符号の説明】

20

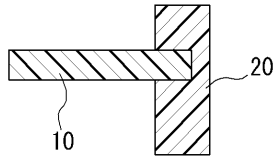
【0177】

- 10、12、14、16、18：1の部材
- 13：凸部
- 19：突起部
- 20、22、24、26、28：他の部材
- 25：（部分）接着層
- 27：ボルト
- 29：開口部

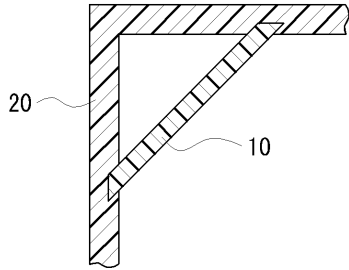
【図 1】



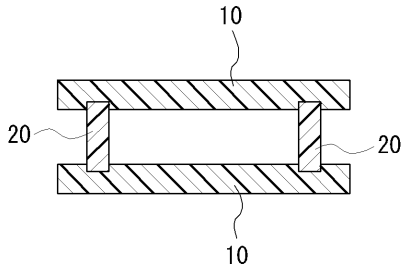
【図 2】



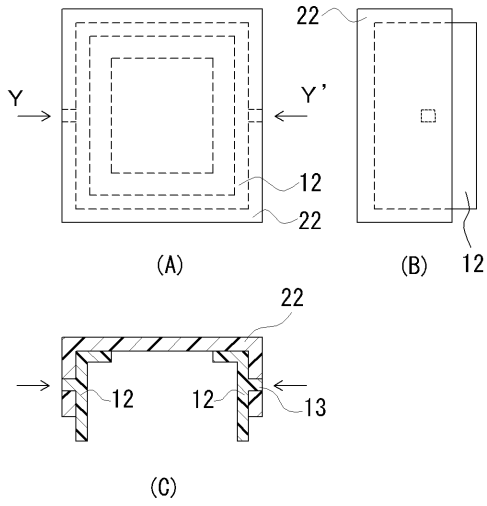
【図 3】



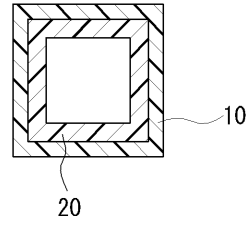
【図 4】



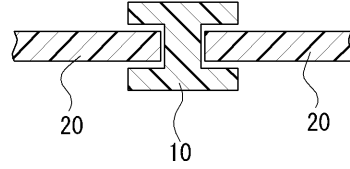
【図 8】



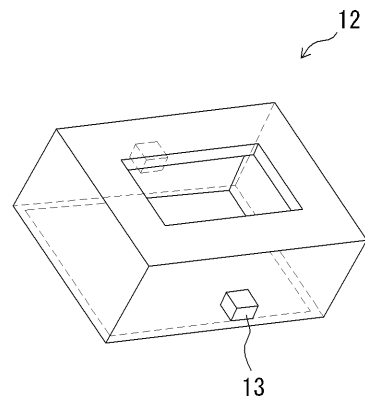
【図 5】



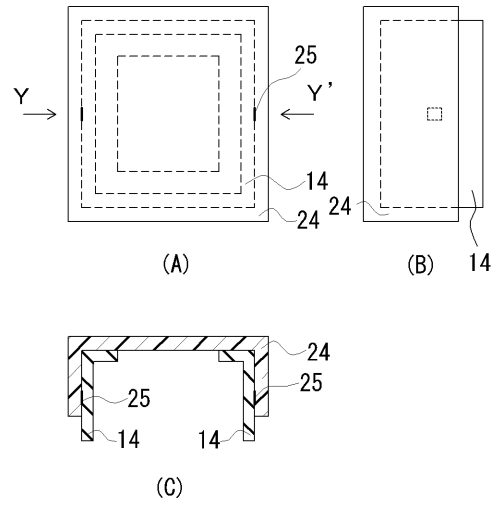
【図 6】



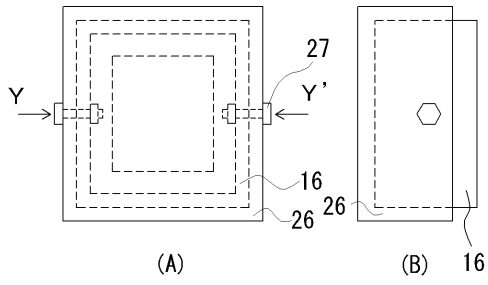
【図 7】



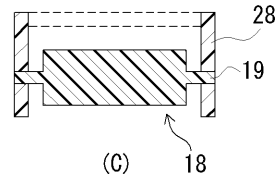
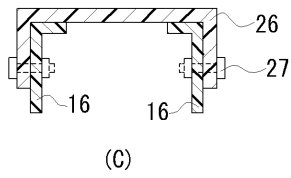
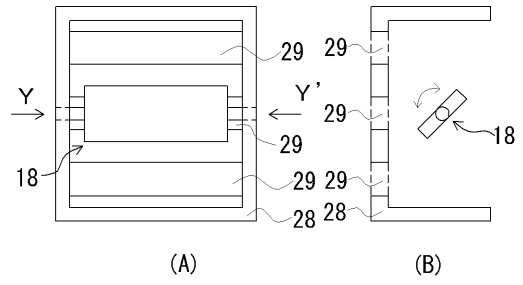
【図 9】



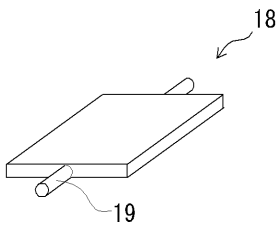
【図 10】



【図 12】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 0 8 F 283/12

(2006.01)

F I

C 0 8 F 283/12

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4J026 AA11 AA12 AA45 AA68 AB44 AC01 BA05 BA31 DB04 DB16
DB24 FA04 GA09