

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5363106号
(P5363106)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.		F I
CO8F 285/00	(2006.01)	CO8F 285/00
CO8F 291/02	(2006.01)	CO8F 291/02
CO8L 51/04	(2006.01)	CO8L 51/04
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
B29C 65/18	(2006.01)	B29C 65/18

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-534803 (P2008-534803)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月10日 (2008.7.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/062487
 (87) 国際公開番号 W02009/011280
 (87) 国際公開日 平成21年1月22日 (2009.1.22)
 審査請求日 平成23年7月6日 (2011.7.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-184417 (P2007-184417)
 (32) 優先日 平成19年7月13日 (2007.7.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (73) 特許権者 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 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 脇田 常希
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社中央技術研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体、熱可塑性樹脂組成物及び成形物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオルガノシロキサン(A1)及びポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)を含有する複合ゴム(A)の存在下に、(メタ)アクリル酸エステル単量体(単独重合体のガラス転移温度が0を越える)(b1)を重合し、次に、芳香族ビニル単量体(b2)及びシアン化ビニル単量体(b3)を重合して得られるグラフト共重合体(B)。

【請求項2】

請求項1記載のグラフト共重合体(B)1~99質量%と、熱可塑性樹脂(C)99~1質量%とを含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

ダイレクト蒸着による蒸着層を表面に形成する成形物用である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

熱板溶着法に使用する成形物用である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】

請求項2~4のいずれか記載の熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形物。

【請求項6】

請求項5に記載の成形物と、レンズ部材とを熱板溶着法により接合して得られる自動車用ランプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオルガノシロキサン及びポリ(メタ)アクリル酸エステルを含有する複合ゴムの存在下で、特定の単量体を重合して得られるグラフト共重合体、これを用いた熱可塑性樹脂組成物や成形物に関し、より詳しくは、ダイレクト蒸着による蒸着層を表面に形成する成形物や、熱板溶着に使用する成形する成形物に適するグラフト共重合体や、これを用いた熱可塑性樹脂組成物や成形物に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車部品や電気機器筐体等の熱可塑性樹脂成形物の表面には、意匠性や機能性を高めるために、真空蒸着法やスパッタリング法等により、厚さが数十nm～数百nmのアルミニウムやクロム等の金属層が設けられる場合がある。

10

【0003】

近年では工程簡略化のため、アンダーコート層を設けることなく、熱可塑性樹脂成形物の表面に直接、金属を蒸着させる方法、いわゆる「ダイレクト蒸着法」が採用されている。ダイレクト蒸着法による蒸着層が積層された成形物の意匠性は、蒸着層が積層される成形物の樹脂材料の種類やその表面状態によって変動することから、蒸着層を積層する前の成形物表面が、曇りがなく美しい光輝外観を有することが重要である。特にゴムを配合した成形物においては、光沢が低下し、曇りを生じることが多い。

【0004】

20

ところで、大型の成形物を射出成形する場合、樹脂をノズルから金型へ注入する際、金型のノズル付近と末端付近とでは、条件によっては樹脂の成形速度が異なってくる。大型の成形物で光沢等の外観を均一にするためには、成形物の全面、具体的には、ノズル付近から金型の末端付近に亘って、得られる成形物の表面状態に差異がないことが必須である。このため、大型成形物の成形には、成形速度依存性が低い、即ち、成形速度を変化させた場合でも表面状態の変動が小さい熱可塑性樹脂組成物が求められる。

【0005】

また、自動車用テールランプやストップランプ、ヘッドランプ等は、発光体であるバルブからの光を屈折させるポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリカーボネート(PC)等の透明樹脂からなるレンズ部材と、それを支持するハウジング部材とにより、バルブを収容するように構成されている。レンズ部材とハウジング部材との接合には、接着剤を使用せず工程数が少なく簡便であることから、熱板溶着法が多用されている。熱板溶着法は、熱可塑性樹脂成形物の接合すべき部分を、フッ素樹脂加工した金属製の熱板を数秒間押し当てて熔融状態にした後、速やかに熱板を引き離して両者を接合する方法である。熱板溶着法においては、成形物に押し当てた熱板を引き離す際に、熔融した樹脂の一部が熱板に融着し、いわゆる糸曳きが生じることがある。熱板溶着法を採用するに当たっては、接合部の外観を美しくするために、糸曳きの少ないことが非常に重要である。

30

【0006】

このような糸曳きが少ない熱板溶着法に適した成形物用の樹脂組成物としては、ポリオルガノシロキサン及びポリ(メタ)アクリル酸エステルからなる複合ゴムを用いて得られるグラフト共重合体を含有する樹脂組成物や、ジエン系ゴムを用いて得られるグラフト共重合体を含有する樹脂組成物等が報告されている(特許文献1～5)。

40

【0007】

しかしながら、ダイレクト蒸着法により形成される蒸着層には、更なる光輝性が求められている。また、熱板溶着法による接合部に対しては、より高い外観の美麗性が要求されている。更に、自動車用ランプのハウジング部材においては高レベルの耐候性が要求され、ジエン系ゴムを用いて得られるグラフト共重合体を含有する樹脂組成物を用いると、十分な耐候性が得られない場合がある。

【0008】

【特許文献1】特開2006-028393号

50

【特許文献2】特開2005-314461号

【特許文献3】特開2003-128868号

【特許文献4】特開2006-111764号

【特許文献5】特開平09-194681号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、ゴム成分を含有することにより耐衝撃性に優れるにも拘わらず、成形速度依存性が低く、特に、大型の射出成形物であってもその表面の全面に亘って曇りがなく美しい成形物を得ることができ、ダイレクト蒸着法により表面に美しい蒸着層を形成できる成形物を得ることができ、且つ、熱板溶着の際に糸曳きが少なく美しい接合部を形成することができる成形物を得ることができ、特に、耐候性が要求される自動車用ランプのハウジング部材等の成形物を得ることができるグラフト共重合体や、これを用いた熱可塑性樹脂組成物及びその成形物を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記課題に対して鋭意検討を行なった結果、ゴム成分を含有するにも拘わらず、成形速度依存性が低く、大型の射出成形においても表面を全面に亘って曇りがなく美しい状態に成形可能であると共に、熱板溶着の際、熱板との剥離性に優れ、糸曳きを抑制して美しい接合部を得ることができる成形物を得ることができるグラフト共重合体を見出した。かかる知見に基づき、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

即ち、本発明は、ポリオルガノシロキサン(A1)及びポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)を含有する複合ゴム(A)の存在下に、(メタ)アクリル酸エステル単量体(単独重合体のガラス転移温度が0を越える)(b1)を重合し、次に、芳香族ビニル単量体(b2)及びシアン化ビニル単量体(b3)を重合して得られるグラフト共重合体(B)に関する。

【0012】

また、本発明は、上記グラフト共重合体(B)1~99質量%と、熱可塑性樹脂(C)99~1質量%とを含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

30

【0013】

また、本発明は、上記熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形物に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明のグラフト共重合体は、ゴム成分を含有することにより耐衝撃性に優れるにも拘わらず、成形速度依存性が低く、特に、大型の射出成形物であってもその表面の全面に亘って曇りがなく美しい成形物を得ることができ、ダイレクト蒸着法により表面に美しい蒸着層を形成できる成形物を得ることができる。更に、熱板溶着の際に糸曳きが少なく美しい接合部を形成することができる成形物を得ることができ、耐候性を有し、自動車用ランプのハウジング部材等の成形物を得ることができる。

40

【0015】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ダイレクト蒸着法により美しい蒸着層を形成し得る表面を有する成形物を得ることができ、特に、大型の射出成形物用として好適である。また、熱板溶着の際に糸曳きが少なく美しい接合部を形成し得る成形物を得ることができ、耐候性を有し、自動車用ランプのハウジング部材等の成形物に好適である。

【0016】

また、本発明の成形物は、ダイレクト蒸着法により美しい蒸着層を形成し得る表面を有し、また、熱板溶着の際に糸曳きが少なく美しい接合部を形成することができ、耐候性を有し、自動車用ランプのハウジング部材等の成形物に好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 1 7 】

本発明のグラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン (A 1) 及びポリ (メタ) アクリル酸エステル (A 2) を含有する複合ゴム (A) の存在下に、 (メタ) アクリル酸エステル単量体 (単重合体のガラス転移温度が 0 を越える) (b 1) を重合し、次に、芳香族ビニル単量体 (b 2) 及びシアン化ビニル単量体 (b 3) を重合して得られる。

【 0 0 1 8 】

本発明のグラフト共重合体に用いる複合ゴム (A) は、ポリオルガノシロキサン (A 1) 及びポリ (メタ) アクリル酸エステル (A 2) を含有するものであり、ポリオルガノシロキサン (A 1) の存在下での (メタ) アクリル酸エステル単量体混合物の重合、又はポリ (メタ) アクリル酸エステル (A 2) の存在下でのオルガノシロキサン混合物の重合によって得られる。

10

【 0 0 1 9 】

これらの内では、複合ゴム (A) を安定して製造できることから、ポリオルガノシロキサン (A 1) の存在下で (メタ) アクリル酸エステル単量体混合物を重合する方法が好ましい。

【 0 0 2 0 】

上記ポリオルガノシロキサン (A 1) としては、環状オルガノシロキサンがグラフト交叉剤を介して連なったものが好ましい。かかるポリオルガノシロキサン (A 1) としては、オルガノシロキサン (a 1) 、ポリオルガノシロキサン用グラフト交叉剤 (以下、「シロキサン交叉剤」という。) 、及び必要に応じてポリオルガノシロキサン用架橋剤 (以下、「シロキサン架橋剤」という。) を含有するオルガノシロキサン混合物を、乳化重合して得られるものが好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

上記オルガノシロキサン (a 1) としては、3員環以上の環状オルガノシロキサンが好ましく、3 ~ 6員環のものがより好ましい。環状オルガノシロキサンとしては、例えば、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を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【 0 0 2 2 】

上記シロキサン交叉剤としては、上記オルガノシロキサン (a 1) とシロキサン結合を介して結合し、複合ゴム (A) 成分のポリ (メタ) アクリル酸エステル (A 2) や、 (メタ) アクリル酸エステル単量体 (b 1) 等との結合を形成し得るものが好ましい。オルガノシロキサンとの反応性をよくするためにビニル基を有するアルコキシシラン化合物が好ましい。

【 0 0 2 3 】

上記シロキサン交叉剤としては、例えば、 - メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 - メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシラン；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン；p - ビニルフェニルジメトキシメチルシラン等のビニルフェニルシラン； -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシランを挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【 0 0 2 4 】

上記シロキサン架橋剤としては、上記オルガノシロキサン (a 1) と結合し得る官能基を3つ又は4つ有するものが好ましい。

50

【 0 0 2 5 】

上記シロキサン架橋剤としては、例えば、トリメトキシメチルシラン等のトリアルコキシアシルシラン；トリエトキシフェニルシラン等のトリアルコキシアリールシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n - プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシランを挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では、テトラアルコキシシランが好ましく、テトラエトキシシランがより好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記オルガノシロキサン (a 1)、シロキサン交叉剤、シロキサン架橋剤の使用量の比率は、これら3成分をオルガノシロキサン混合物としたとき、オルガノシロキサン混合物 100質量%中、オルガノシロキサン (a 1) が 60 ~ 99.9質量%の範囲であることが好ましく、70 ~ 99.9質量%の範囲であることがより好ましい。シロキサン交叉剤は 0.1 ~ 10質量%の範囲であることが好ましく、シロキサン架橋剤が 0 ~ 30質量%の範囲であることが好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

上記オルガノシロキサン混合物の乳化重合は以下の方法によることができる。オルガノシロキサン混合物に乳化剤と水とを添加してラテックスを得て、ラテックスの微粒子化を行なった後、これと酸触媒とを混合して反応させる方法、又は、オルガノシロキサン混合物に乳化剤と水と共に酸触媒を添加してラテックスとし、ラテックスの微粒子化を行ない反応させる方法等である。

20

【 0 0 2 8 】

使用する乳化剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム等のアニオン系乳化剤を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸系の乳化剤が好ましい。

【 0 0 2 9 】

乳化剤の使用量は、ラテックスの安定した分散状態を保持するため、オルガノシロキサン混合物 100質量部に対して 0.05質量部以上であることが好ましい。また、乳化剤それ自体に起因する着色や、熱可塑性樹脂組成物の劣化による着色の影響を回避するため、オルガノシロキサン混合物 100質量部に対して 15質量部以下であることが好ましい。

30

【 0 0 3 0 】

ラテックスの微粒子化は、ラテックス中の疎水性物質を高速回転による剪断力で微粒子とするホモキサナーや、高圧発生機による噴出力で微粒子とするホモジナイザー等を使用することができる。ホモジナイザー等の高圧乳化装置を使用すると、オルガノシロキサン混合物の粒子径分布幅が小さいラテックスが得られるため好ましい。

【 0 0 3 1 】

酸触媒の混合は、ラテックスの微粒子化前に混合する場合は、水溶液として又は固体をそのまま、オルガノシロキサン混合物、乳化剤及び水に添加し、混合する方法であってもよい。微粒子化後のラテックスと混合する場合は、酸触媒を水溶液とし、高温の酸水溶液中に微粒子化後のラテックスを一定速度で滴下し、重合反応を進行させながら添加する方法が、得られるポリオルガノシロキサンの粒子径を制御しやすいことから好ましい。

40

【 0 0 3 2 】

上記酸触媒としては、例えば、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸類；硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸類を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が、ポリオルガノシロキサンのラテックスの安定化作用に優れていることから好ましく、n - ドデシルベンゼンスルホン酸がより好ましい。

50

【 0 0 3 3 】

酸触媒の使用量は、オルガノシロキサン混合物 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 1 5 質量部の範囲であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

重合時間は、高温の酸水溶液中に微粒子化後のラテックスを一定速度で滴下する方法では、ラテックスの滴下終了後、1 時間程度が好ましい。酸触媒添加後にラテックスを微粒子化する方法では、重合反応を 2 時間以上行なうことが好ましく、5 時間以上がより好ましい。また、重合温度は、5 0 以上が好ましく、8 0 以上がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

重合の停止は、反応液を冷却し、更に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性物質で中和することにより行なう。

10

【 0 0 3 6 】

得られるポリオルガノシロキサン粒子の大きさは、ダイレクト蒸着後の成形物の光輝性を高める目的から、質量平均粒子径 1 0 0 nm 以下が好ましく、8 0 nm 以下がより好ましい。

【 0 0 3 7 】

ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A 2)としては、上記ポリオルガノシロキサン(A 1)の存在下で、(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 2)、ポリ(メタ)アクリル酸エステル用グラフト交叉剤(以下、「アクリル交叉剤」という。)、及び必要に応じてポリ(メタ)アクリル酸エステル用架橋剤(以下、「アクリル架橋剤」という。)を含有する(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物を重合して得られるものが好ましい。

20

【 0 0 3 8 】

ここで、(メタ)アクリルは、アクリル又はメタクリルを示し、(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【 0 0 3 9 】

上記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 2)としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート；ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート等のアルキルメタクリレートを挙げることができる。これらは、1 種又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中では、n - ブチルアクリレート又は 2 - エチルヘキシルアクリレートが好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

上記アクリル交叉剤としては、上記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 2)等と結合を形成し得る不飽和基を 2 つ以上有するものであって、これらの基において(メタ)アクリル酸エステル単量体(a 2)との反応性が異なることが好ましい。このような反応性が異なる基を有することにより、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A 2)に結合されたアクリル交叉剤が、不飽和基を温存し、後工程におけるビニル単量体(b)と結合しグラフト共重合体(B)の形成を可能とする。

【 0 0 4 1 】

かかるアクリル交叉剤としては、例えば、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートを挙げることができる。これらは、1 種又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【 0 0 4 2 】

アリルメタクリレートは、反応性が高いメタクリル基と反応性がメタクリル基より低いアリル基を有し、(メタ)アクリル酸エステル単量体の重合過程でメタクリル基と共にアリル基も一部重合して、架橋剤として機能する。しかし、アリル基の総てが重合反応に授かることはなく、その一部はポリ(メタ)アクリル酸エステル(A 2)中に温存される。ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A 2)中のアリル基は、その後のビニル単量体(b)の重合工程において、グラフト重合起点として作用し、グラフト共重合体(B)を形成す

50

るものである。

【0043】

トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートは、3つのアリル基のうち1つが、(メタ)アクリル酸エステル単量体の重合過程で重合すると、他の2つのアリル基は反応性が異なるものとなり、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)中に温存される。ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)中のアリル基は、その後のビニル単量体(b)の重合工程において、グラフト重合起点として作用し、グラフト共重合体(B)を形成するものである。

【0044】

上記アクリル架橋剤としては、上記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a2)と結合し得る官能基を2つ以上有し、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)中で架橋を形成するものが好ましい。

10

【0045】

上記アクリル架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンを挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせ用

20

【0046】

上記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a2)、アクリル交叉剤、アクリル架橋剤の使用量の比率は、これら3成分を(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物としたとき、(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物100質量%中、(メタ)アクリル酸エステル単量体(a2)が80~99.99質量%の範囲であることが好ましく、90~99.99質量%の範囲であることがより好ましく、アクリル交叉剤が0.01~10質量%の範囲であることが好ましく、アクリル架橋剤が0~10質量%であることが好ましい。

【0047】

(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物100質量%中、アクリル交叉剤の使用量の比率が0.01質量%以上であれば、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)が十分なグラフト重合起点を有するものとなり、10質量%以下であれば、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)のゴム弾性を維持することができる。

30

【0048】

(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物100質量%中、アクリル架橋剤の使用量の比率が10質量%以下であれば、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)のゴム弾性を維持することができる。

【0049】

上記(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物の重合は以下の方法によることができる。上記ポリオルガノシロキサン(A1)ラテックスに(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物を添加して重合する。ポリオルガノシロキサン(A1)ラテックスへの(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物の添加は、一回又は分割して行なってもよく、また、連続滴下によってもよい。(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物の重合では、必要に応じて、水、乳化剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を添加して乳化重合することができる。(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物に乳化剤と水とを添加してラテックスを得て、上記と同様の方法によりラテックスを微細粒子化して、ポリオルガノシロキサン(A1)ラテックスに添加することもできる。

40

【0050】

上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩、有機過酸化物、アゾ化合物、前記過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス系開始剤、前記有機過酸化物と還元剤

50

の組み合わせによるレドックス系開始剤等を挙げることができる。これらの中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第一鉄・ピロリン酸ナトリウム・ブドウ糖・ヒドロパーオキシドや、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたレドックス系開始剤が好ましい。

【0051】

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン系化合物、テルペン系化合物、 α -メチルスチレン二量体を挙げることができる。

【0052】

乳化剤としては、例えば、サルコシン酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹼等の各種カルボン酸塩；アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム等のアニオン系乳化剤を挙げることができる。これらは乳化重合時のラテックスを安定に保持し、重合率を高めることができ、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの乳化剤はポリオルガノシロキサン(A1)の重合に用いた乳化剤を代用することもできる。

10

【0053】

オルガノシロキサン混合物は、複合ゴム(A)の製造に用いるオルガノシロキサン混合物と(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物の合計を100質量%としたときに、1~20質量%の範囲で使用することが好ましく、5~10質量%の範囲で使用することがより好ましい。

20

【0054】

(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物は、複合ゴム(A)の製造に用いるオルガノシロキサン混合物と(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物の合計を100質量%としたときに、80~99質量%の範囲で使用することが好ましく、90~95質量%の範囲で使用することがより好ましい。

【0055】

得られる複合ゴム(A)の大きさは、ダイレクト蒸着後の成形物の光輝性を高める目的から、質量平均粒子径140nm以下が好ましく、105nm以下がより好ましい。

【0056】

本発明における複合ゴム(A)は、ポリオルガノシロキサン(A1)の存在下で(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物を重合して得られるラテックス中に含まれる固形分を含むものとするのが好ましい。

30

【0057】

このラテックス中には、(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物の重合の進行に伴い、シロキサン交叉剤の存在により、ポリオルガノシロキサン(A1)にポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)がグラフト重合したグラフト共重合体や、更に、ポリオルガノシロキサン(A1)とポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)の界面において、相互に絡み合った架橋網目が形成され、実質上相互に分離できないグラフト共重合体の他、ポリオルガノシロキサン(A1)とのグラフト共重合体を形成せずホモポリマー又はコポリマーとして存在するポリ(メタ)アクリル酸エステル(A2)も含まれる。

40

【0058】

本発明のグラフト共重合体(B)を得るために、(メタ)アクリル酸エステル単量体(b1)、芳香族ビニル単量体(b2)、シアン化ビニル単量体(b3)の3種のビニル単量体(b)を用いる。

【0059】

(メタ)アクリル酸エステル単量体(b1)は、単独重合体のガラス転移温度(以下、「Tg」という。)が0を越えるものである。(メタ)アクリル酸エステル単量体(b1)は、複合ゴム(A)との相溶性が低く、芳香族ビニル単量体(b2)及びシアン化ビニル単量体(b3)との重合に先行して複合ゴム(A)に重合されることにより、芳香族ビニル単量体(b2)及びシアン化ビニル単量体(b3)が複合ゴム(A)に含浸するの

50

を抑制する機能を有する。

【0060】

(メタ)アクリル酸エステル単量体(b1)としては、例えば、メチルメタクリレート(Tg:105)、エチルメタクリレート(Tg:65)、n-ブチルメタクリレート(Tg:20)、i-ブチルメタクリレート(Tg:60)等のアルキルメタクリレート；メチルアクリレート(Tg:10)等のアルキルアクリレートを挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0061】

上記単独重合体のTgは、POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION(WILEY INTERSCIENCE)に記載の数値を用いることができる。

10

【0062】

上記芳香族ビニル単量体(b2)は、グラフト共重合体(B)のマトリクス樹脂に対する相溶性を向上させるために使用される。芳香族ビニル単量体(b2)としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンを挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では、スチレンが好ましい。

【0063】

上記シアン化ビニル単量体(b3)は、グラフト共重合体(B)のマトリクス樹脂に対する相溶性を向上させるために使用される。シアン化ビニル単量体(b3)としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルを挙げることができる。これらは、1種又は2種を組み合わせて用いることができる。これらの中では、アクリロニトリルが好ましい。

20

【0064】

上記(メタ)アクリル酸エステル単量体(b1)、芳香族ビニル単量体(b2)、シアン化ビニル単量体(b3)の使用量の比率は、これら3種のビニル単量体(b)の合計を100質量%としたとき、(メタ)アクリル酸エステル単量体(b1)が40~60質量%の範囲であることが好ましい。

【0065】

3種のビニル単量体(b)の合計100質量%中、(メタ)アクリル酸エステル単量体(b1)の使用量の比率が40質量%以上であれば、成形物の熱板溶着の際の糸曳きを抑制することができ、60質量%以下であれば、成形物に光輝性に優れたダイレクト蒸着層を形成することができる。

30

【0066】

芳香族ビニル単量体(b2)とシアン化ビニル単量体(b3)の使用量の比率(b3/b2)は、質量比として0.2~0.5の範囲であることが好ましい。(b3/b2)が0.2以上であれば、成形物の熱板溶着の際の糸曳きを抑制し、外観に優れた接合部を形成することができる。(b3/b2)が0.5以下であれば、グラフト重合反応を容易に行なうことができる。

【0067】

上記複合ゴム(A)は、グラフト共重合体(B)の製造に用いる複合ゴム(A)とビニル単量体(b)の合計を100質量%としたときに、30~90質量%の範囲で使用することが好ましく、50~85質量%の範囲で使用することがより好ましく、70~80質量%の範囲で使用することが特に好ましい。

40

【0068】

複合ゴム(A)とビニル単量体(b)の合計を100質量%としたときに、複合ゴム(A)を30質量%以上使用すれば、成形物の熱板溶着の際の糸曳きが抑制され外観に優れた接合部が得られ、90質量%以下使用すれば、成形物に光輝性に優れたダイレクト蒸着層を形成することができる。

【0069】

上記ビニル単量体(b)は、グラフト共重合体(B)の製造に用いる複合ゴム(A)と

50

ビニル単量体 (b) の合計を 100 質量%としたときに、10 ~ 70 質量%の範囲で使用することが好ましく、15 ~ 50 質量%の範囲で使用することがより好ましく、20 ~ 30 質量%の範囲で使用することが特に好ましい。

【0070】

複合ゴム (A) とビニル単量体 (b) の合計を 100 質量%としたときに、ビニル単量体 (b) を 10 質量%以上使用すれば、成形物に光輝性に優れるダイレクト蒸着層を形成することができ、70 質量%以下使用すれば、成形物の熱板溶着の際の糸曳きが抑制され外観に優れた接合部が得られる。

【0071】

本発明のグラフト共重合体 (B) を得るために、これらのビニル単量体のうち、まず、(メタ)アクリル酸エステル単量体 (b1) を上記複合ゴム (A) の存在下で重合する。複合ゴム (A) としては、ポリオルガノシロキサン (A1) の存在下で(メタ)アクリル酸エステル単量体混合物を乳化重合して得られたポリ(メタ)アクリル酸エステル (A2) を含む反応系であるラテックスを使用することが好ましい。

10

【0072】

(メタ)アクリル酸エステル単量体 (b1) の重合は、複合ゴム (A) ラテックスに(メタ)アクリル酸エステル単量体 (b1) を添加して行なうことが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体 (b1) の重合では、必要に応じて、水、乳化剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を添加して乳化重合することができる。また、(メタ)アクリル酸エステル単量体 (b1) の特性を損なわない範囲で、他の単量体を併用することもできる。

20

【0073】

乳化剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等は、上記ポリ(メタ)アクリル酸エステル (A2) の重合に用いるものとして、例示したものと同様のものを挙げるができる。

【0074】

(メタ)アクリル酸エステル単量体 (b1) の重合により得られるラテックス中に、複合ゴム (A) にポリ(メタ)アクリル酸エステル (B1) がグラフト重合したグラフト共重合体を得られる。

【0075】

次いで行なわれる芳香族ビニル単量体 (b2) 及びシアン化ビニル単量体 (b3) の重合は、ポリ(メタ)アクリル酸エステル (B1) のグラフト共重合体を含むラテックスにこれらの単量体を添加して行なうことが好ましい。これらの単量体の重合では、必要に応じて、水、乳化剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を添加して乳化重合することができる。また、芳香族ビニル単量体 (b2) 及びシアン化ビニル単量体 (b3) の特性を損なわない範囲で、他の単量体を併用することもできる。

30

【0076】

乳化剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤は、上記ポリ(メタ)アクリル酸エステル (A2) の重合に用いるものとして、例示したものと同様のものを挙げるができる。

【0077】

芳香族ビニル単量体 (b2) 及びシアン化ビニル単量体 (b3) の重合により、複合ゴム (A) とポリ(メタ)アクリル酸エステル (B1) と、芳香族ビニル/シアン化ビニル共重合体 (B2/B3) がグラフト重合したグラフト共重合体 (B) が得られる。

40

【0078】

本発明のグラフト共重合体 (B) の質量平均粒子径は、得られる成形物のダイレクト蒸着後の光輝性外観が優れていることから、40 nm以上であることが好ましい。また、150 nm以下であることが好ましく、110 nm以下であることがより好ましい。

【0079】

グラフト共重合体 (B) は、反応系であるラテックスを乾燥し粉体として得ることができる。

【0080】

50

ラテックスの乾燥方法としては、例えば、噴霧乾燥装置を用いてラテックスを直接乾燥する方法や、ラテックスを硫酸、塩酸、リン酸等の酸や、塩化カルシウム、酢酸カルシウム等の塩等の凝析剤を適宜使用して凝析させ、熱処理して凝固させた後、濾過、洗浄、脱水を経て、粉体として回収する方法が挙げられる。粉体として回収する際、取扱いが容易なことから、噴霧乾燥装置を用いて直接乾燥する方法が好ましい。

【0081】

噴霧乾燥装置は、ラテックスを微小液滴状に噴霧し、これに熱風を当てて乾燥する装置である。液滴を発生させる方法としては、回転円盤型式、圧力ノズル式、二流体ノズル式、加圧二流体ノズル式等のいずれも採用することができる。噴霧乾燥装置の容量も特に制限がなく、実験室で使用するような小規模なスケールから、工業的に使用するような大規模なスケールまでのいずれでも使用することができる。装置内に導入する熱風温度（熱風入口温度）の最高温度は、200以下が好ましく、120～180の範囲がより好ましい。

10

【0082】

また、酸化防止剤等所望の添加剤を含有するラテックスを、グラフト共重合体（B）のラテックスと混合して噴霧乾燥し、又は混合せずに同時に噴霧乾燥し、所望の物質を含有するグラフト共重合体（B）の粉体を得ることができる。その他、噴霧乾燥時のブロッキング、嵩比重等の粉末特性を向上させるために、シリカ、タルク、炭酸カルシウム等の無機質充填剤や、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等を添加して噴霧乾燥を行なうこともできる。

20

【0083】

粉体として得られるグラフト共重合体（B）には、反応系のラテックス中に含有される、複合ゴム（A）にビニル単量体（b）がグラフト重合したグラフト共重合体の他、複合ゴム（A）にグラフト化していない、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（B1）、芳香族ビニル/シアン化ビニル共重合体（B2/B3）が含まれる。本発明のグラフト共重合体（B）は、これらのグラフト化されていない重合体を含むものとすることが好ましい。

【0084】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記グラフト共重合体（B）1～99質量%と、熱可塑性樹脂（C）99～1質量%とを含有することを特徴とする（（B）と（C）の合計は100質量%）。

30

【0085】

本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いる熱可塑性樹脂（C）としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT樹脂）、ポリエチレンテレフタレート（PET樹脂）、ポリエチレンナフタレート（PEN樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE樹脂）、ポリアミド、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-メチルスチレン共重合体（SAN樹脂）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体（MS樹脂）、アクリロニトリル-スチレン-N-置換マレイミド三元共重合体、スチレン-無水マレイン酸-N-置換マレイミド三元共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体が好ましく用いられる。

40

【0086】

その他、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）、スチレン-ブタジエン（SBR）、水素添加SBS、スチレン-イソプレン-スチレン（SIS）等のスチレン系エラストマー；各種オレフィン系エラストマー、各種ポリエステル系エラストマー、ポリアセタール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、PPS樹脂、PES樹脂、PEEK樹脂、ポリアリレート、液晶ポリエステル樹脂も利用可能である。

【0087】

本発明の熱可塑性樹脂組成物中に含まれる上記グラフト共重合体（B）は1～99質量%であり、好ましくは18～60質量%である。熱可塑性樹脂組成物（100質量%）中

50

の、グラフト共重合体(B)の含有率が1質量%以上であれば、得られる成形物の熱板溶着の際の糸曳きを抑制することができ、99質量%以下であれば、得られる成形物にダイレクト蒸着により光輝性に優れた蒸着層を形成することができる。

【0088】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記含有物の機能を阻害しない範囲で、必要に応じて公知の安定剤、補強剤、充填材、難燃剤、発泡剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、耐候剤、UV吸収剤等の添加剤を配合してもよい。

【0089】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法としては、例えば、グラフト共重合体(B)、熱可塑性樹脂(C)、必要に応じて添加される添加剤を、V型ブレンダーやヘンシェルミキサー等により混合分散して混合物とし、この混合物を押し出し機又はバンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロール等の混練機等を用いて熔融混練する方法を挙げることができる。

【0090】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ダイレクト蒸着による蒸着層を表面に形成する成形物用であることが好ましい。ダイレクト蒸着法は、アンダーコート層を設けることなく、成形物の表面に直接、真空蒸着法やスパッタリング法等により、金属等の蒸着層を形成する方法である。ダイレクト蒸着法としては、具体的には、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa程度に減圧した容器に、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて成形した成形物を設置し、これと離れた位置に載置した蒸着材料を加熱し気化又は昇華させて、成形物の表面に付着させ、蒸着層を形成する方法を挙げることができる。加熱方法は、蒸着材料、成形物の種類により、抵抗加熱、高周波誘導等公知の方法を適宜選択して採用することができる。蒸着材料は、アルミニウム、クロム、亜鉛、金、銀、プラチナ、ニッケル等の金属の他、金属酸化物等を使用することができる。また、成形物は蒸着前にRFプラズマやイオン銃照射により密着性を向上させる処理を行なってもよい。

【0091】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱板溶着に使用する成形物用であることが好ましい。熱板溶着法は、成形物の接合面に加熱した熱板を押し当てて熔融させ、熔融した部分を相互に接合することにより生じる分子結合を利用して、接合を行なう方法である。具体的には、表面をフッ素樹脂加工した金属板を成形物の融点以上、例えば、200~260に加熱し、これを成形物の接合を行なう部分に、8~15秒間押し当て、表面を熔融する。成形物表面から熱板を引き離し、熔融部分を接合させ、例えば、沈み代0.3~1.5mmで熔融部分を押し込み、5~15秒間保持する方法を挙げることができる。

【0092】

本発明の成形物は、上記熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる。成形方法としては、例えば、射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法を採用することができる。

【0093】

本発明の成形物は、アンダーコート処理層の形成等の特殊な前処理を行なうことなく、表面に真空蒸着法やスパッタリング法等のダイレクト蒸着法による金属化処理を施すことが可能である。

【0094】

金属化処理された成形物の光輝な表面はそのままでもよいが、例えば埃等によるキズの発生や酸化劣化から保護するために、塗装等のトップコート処理やプラズマ重合等により、シリコン系等の被膜を形成させることがより好ましい。

【0095】

本発明の成形物は、自動車用テールランプやストップランプ、ヘッドランプ等のハウジング部材；照明機器ハウジング部材、OA機器ハウジング部材等の電気・家電部品；ピックアップレンズ、LED等の電子部品；機械部品；住宅・建材部品；日用雑貨等の広い分野で好適に用いられる。また、2分割以上の部品を溶着接合して得られる燃料タンク等の容器、各種産業用のホースコネクター、カットオフバルブ、燃料ポンプケーシング、イン

10

20

30

40

50

レットパイプ等にも好適に用いられる。

【 0 0 9 6 】

自動車用テールランプやストップランプ、ヘッドランプ等は、主として、P M M A や P C 等の透明樹脂からなるレンズ部材と、それを支持するハウジング部材とから構成されている。このような自動車用ランプは、レンズ部材とハウジング部材とを、熱板溶着法により接合することによって製造される。

【 0 0 9 7 】

自動車用ランプのハウジング部材は、屋外で日光に曝されることが多いため、耐候性に優れた樹脂が望まれている。

【 0 0 9 8 】

また、熱板溶着法において、両材料それぞれの一部が高温の熱板に融着し、熱板を引き離す際に糸曳きが生じることがあり、これらの材料を使用するにあたっては、この糸曳き性が少ないことも重要である。更に、表面に曇りのない美しい光輝外観を得ることも重要である。

【 0 0 9 9 】

近年、自動車用ランプのハウジング部材は大型化と形状の複雑化が進んでいる。成形速度依存性が低く、大型の成形物で均質な外観を得ることができる本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱板溶着工程での糸曳きが少ないため、自動車用ランプのハウジング部材用に好適である。

【 実施例 】

【 0 1 0 0 】

以下に、本発明のグラフト共重合体 (B)、熱可塑性樹脂組成物、成形物について、具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。以下、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

【 0 1 0 1 】

[質量平均粒子径の測定]

ラテックス中の重合体の質量平均粒子径は、ラテックスを蒸留水で希釈したものを試料とし、粒度分布計 (米国 M A T E C 社製、C H D F 2 0 0 0 型) を用いて測定した。

【 0 1 0 2 】

測定条件は、M A T E C 社が推奨する標準条件を採用した。具体的には、専用の粒子分離用キャピラリー式カートリッジ、及びキャリア液を用い、液性をほぼ中性、流速 1 . 4 m L / 分、圧力を約 4 0 0 0 p s i、温度 3 5 の条件で、濃度約 3 % に希釈したラテックス 0 . 1 m l を測定に用いた。

【 0 1 0 3 】

標準粒子径物質として、米国 D U K E 社製の粒子径既知の単分散ポリスチレンを 2 0 ~ 8 0 0 n m の範囲内で合計 1 2 点用いた。

【 0 1 0 4 】

[製造例 1] ポリオルガノシロキサンラテックス (S L x - 1) の製造

- メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン 1 . 9 6 部及びオルガノシロキサン 9 8 . 0 4 部を混合し、オルガノシロキサン混合物 1 0 0 部を得た。

【 0 1 0 5 】

これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 6 8 部を溶解した脱イオン水 3 1 3 部を添加し、ホモミキサ - にて 1 0 , 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌した後、3 0 0 k g / c m ² の圧力でホモジナイザーに 2 回通し、オルガノシロキサンラテックスを微粒子化した。

【 0 1 0 6 】

温度計、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、ドデシルベンゼンスルホン酸 1 3 部と脱イオン水 9 2 部とを投入し、1 2 . 4 % のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を 8 5 に加熱した状態で、微粒子化したオルガノシロキサンラテックスを 8 時間に亘って滴下し、滴下終了後、温度を 2 時間維持し、冷却した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

次いでこの反応物を水酸化ナトリウム水溶液で中和して重合を完結し、ポリオルガノシロキサンラテックス (S L x - 1) を得た。ポリオルガノシロキサンの質量平均粒子径は 6 0 n m であった。

【 0 1 0 8 】

得られたラテックスを 1 7 0 ℃ で 3 0 分間乾燥して固形分を求めたところ、 1 8 . 7 % であった。

【 0 1 0 9 】

[製造例 2] ポリオルガノシロキサンラテックス (S L x - 2) の製造

温度計、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、ドデシルベンゼンスルホン酸 1 0 部と脱イオン水 9 2 部とを投入し、 9 . 8 % のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を 8 5 ℃ に加熱した状態で、製造例 1 と同様にして得た微粒子化したオルガノシロキサンラテックスを 4 時間に亘って滴下し、滴下終了後、温度を 2 時間維持し、冷却した。

10

【 0 1 1 0 】

次いでこの反応物を水酸化ナトリウム水溶液で中和して重合を完結し、ポリオルガノシロキサンラテックス (S L x - 2) を得た。ポリオルガノシロキサンの質量平均粒子径は 8 2 n m であった。

【 0 1 1 1 】

得られたラテックスを 1 7 0 ℃ で 3 0 分間乾燥して固形分を求めたところ、 1 8 . 7 % であった。

20

【 0 1 1 2 】

[実施例 1] グラフト共重合体 (S I M - 1) の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、ポリオルガノシロキサンラテックス (S L x - 1) 2 8 . 1 部を投入した。脱イオン水 2 0 6 部を加えた後、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 0 . 4 部、n - ブチルアクリレート 6 7 . 7 部、アリルメタクリレート 2 . 1 部、t - ブチルヒドロパーオキシド 0 . 2 8 部の混合液を仕込み、3 0 分間攪拌して、ポリオルガノシロキサン粒子に含浸させた。

【 0 1 1 3 】

セパラブルフラスコに窒素気流を通じて窒素置換を行ない、5 5 ℃ まで昇温した。液温が 5 5 ℃ となった時点で硫酸第一鉄 0 . 0 0 0 1 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0 . 0 0 0 3 部、ロンガリット 0 . 3 部を脱イオン水 3 . 3 部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始させた。n - ブチルアクリレート混合液の重合により液温は 9 2 ℃ 迄上昇した。この状態を 1 時間維持し、n - ブチルアクリレートの重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。得られた複合ゴムの質量平均粒子径は 8 4 n m であった。

30

【 0 1 1 4 】

液温が 7 5 ℃ に低下した後、この複合ゴムラテックスに、t - ブチルヒドロパーオキシド 0 . 0 6 2 5 部とメチルメタクリレート 1 2 . 5 部の混合液を 2 0 分間に亘って滴下し、この状態を 3 0 分間維持した。

【 0 1 1 5 】

その後、t - ブチルヒドロパーオキシド 0 . 0 6 2 5 部、スチレン 9 . 4 部、アクリロニトリル 3 . 1 部の混合液を 2 5 分間に亘って滴下し、7 5 ℃ で 1 時間維持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。

40

【 0 1 1 6 】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は 9 2 n m であった。ラテックスを 1 7 0 ℃ で 3 0 分間乾燥して固形分を求めたところ、 2 9 . 9 % であった。

【 0 1 1 7 】

グラフト共重合体のラテックスは噴霧乾燥装置を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧しながら、熱風入り口付近から、疎水性シリカ (R - 9 7 2、日本アエロジル (株) 製) をグラフト共重合体 1 0 0 部に対して、0 . 0 5 部の割合で同時添加し、熱風入口温度

50

180 にて乾燥して、グラフト共重合体 (SIM-1) の粉体を得た。

【0118】

[実施例2] グラフト共重合体 (SIM-2) の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、ポリオルガノシロキサンラテックス (SLx-1) 18.7部を投入した。脱イオン水206部を加えた後、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム0.4部、n-ブチルアクリレート45.1部、アリルメタクリレート1.4部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.19部の混合液を仕込み、30分間攪拌して、ポリオルガノシロキサン粒子に含浸させた。

【0119】

セパラブルフラスコに窒素気流を通じて窒素置換を行ない、60 まで昇温した。液温が60 となった時点で硫酸第一鉄0.0001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0003部、ロンガリット0.3部を脱イオン水3.3部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始させた。n-ブチルアクリレート混合液の重合により液温は92 迄上昇した。この状態を1時間維持し、n-ブチルアクリレートの重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。得られた複合ゴムの質量平均粒子径は81nmであった。

【0120】

液温が75 に低下した後、この複合ゴムラテックスに、t-ブチルヒドロパ-オキシド0.125部とメチルメタクリレート25部の混合液を40分間に亘って滴下し、この状態を30分間維持した。

【0121】

その後、t-ブチルヒドロパ-オキシド0.125部、スチレン18.8部、アクリロニトリル6.2部の混合液を50分間に亘って滴下し、75 で1時間維持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。

【0122】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は89nmであった。ラテックスを170 で30分間乾燥して固形分を求めたところ、29.5%であった。

【0123】

実施例1と同様にして噴霧乾燥を行ない、グラフト共重合体 (SIM-2) の粉体を得た。

【0124】

[実施例3] グラフト共重合体 (SIM-3) の製造

2回のt-ブチルヒドロパ-オキシドの使用量0.0625部をそれぞれ0.03125部とした他は実施例1と同様にしてグラフト重合を完了し、グラフト共重合体 (SIM-3) の粉体を得た。

【0125】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は95nmであった。ラテックスを170 で30分間乾燥して固形分を求めたところ、30.1%であった。

【0126】

[実施例4] グラフト共重合体 (SIM-4) の製造

2回のt-ブチルヒドロパ-オキシドの使用量0.0625部をそれぞれ0.1875部とした他は実施例1と同様にしてグラフト重合を完了し、グラフト共重合体 (SIM-4) の粉体を得た。

【0127】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は93nmであった。ラテックスを170 で30分間乾燥して固形分を求めたところ、30.0%であった。

【0128】

[実施例5] グラフト共重合体 (SIM-5) の製造

ポリオルガノシロキサンラテックス (SLx-1) を、ポリオルガノシロキサンラテックス (SLx-2) に変更した以外は、実施例1と同様にして、グラフト共重合体 (SIM-5) を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

得られた複合ゴムの質量平均粒子径は 1 1 2 nm、グラフト共重合体の質量平均粒子径は 1 2 3 nmであった。ラテックスを 1 7 0 で 3 0 分間乾燥して固形分を求めたところ、2 9 . 5 %であった。

【 0 1 3 0 】

[比較例 1] グラフト共重合体 (S I M - 6) の製造

実施例 1 と同様にして複合ゴムラテックスを得て、液温が 7 5 に低下した後、この複合ゴムラテックスに、t - ブチルヒドロパ - オキサイド 0 . 5 部とメチルメタクリレート 2 5 . 0 部の混合液を 4 0 分間に亘って滴下し、7 5 で 1 時間維持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。実施例 1 と同様にして噴霧乾燥を行ない、グラフト共重合体 (S I M - 6) の粉体を得た。

10

【 0 1 3 1 】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は 9 4 nmであった。ラテックスを 1 7 0 で 3 0 分間乾燥して固形分を求めたところ、2 9 . 7 %であった。

【 0 1 3 2 】

[比較例 2] グラフト共重合体 (S I M - 7) の製造

実施例 1 と同様にして複合ゴムラテックスを得て、液温が 7 5 に低下した後、この複合ゴムラテックスに、t - ブチルヒドロパ - オキサイド 0 . 1 2 5 部、スチレン 1 8 . 8 部、アクリロニトリル 6 . 2 部の混合液を 5 0 分間に亘って滴下し、7 5 で 1 時間維持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。実施例 1 と同様にして噴霧乾燥を行ない、グラフト共重合体 (S I M - 7) の粉体を得た。

20

【 0 1 3 3 】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は 9 1 nmであった。ラテックスを 1 7 0 で 3 0 分間乾燥して固形分を求めたところ、2 9 . 9 %であった。

【 0 1 3 4 】

[比較例 3] グラフト共重合体 (S I M - 8) の製造

実施例 1 と同様にして複合ゴムラテックスを得て、液温が 7 5 に低下した後、この複合ゴムラテックスに、t - ブチルヒドロパ - オキサイド 0 . 1 2 5 部、メチルメタクリレート 1 2 . 5 部、スチレン 9 . 4 部、アクリロニトリル 3 . 1 部の混合液を 4 5 分間に亘って滴下し、7 5 で 1 時間維持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。実施例 1 と同様にして噴霧乾燥を行ない、グラフト共重合体 (S I M - 8) の粉体を得た。

30

【 0 1 3 5 】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は 9 8 nmであった。ラテックスを 1 7 0 で 3 0 分間乾燥して固形分を求めたところ、2 9 . 5 %であった。

【 0 1 3 6 】

[比較例 4] グラフト共重合体 (S I M - 9) の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、ポリオルガノシロキサンラテックス (S L x - 2) 1 0 . 7 部を投入した。脱イオン水 1 4 9 . 1 部を加えた後、アルケニルコハク酸ジカリウム 0 . 7 部、n - ブチルアクリレート 4 5 . 7 部、アリルメタクリレート 2 . 3 部、t - ブチルヒドロパ - オキサイド 0 . 1 1 部の混合液を仕込み、3 0 分間攪拌して、ポリオルガノシロキサン粒子に含浸させた。

40

【 0 1 3 7 】

セパラブルフラスコに窒素気流を通じて窒素置換を行ない、6 0 まで昇温した。液温が 6 0 となった時点で硫酸第一鉄 0 . 0 0 0 0 7 5 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0 . 0 0 0 2 2 5 部、ロンガリット 0 . 2 部を脱イオン水 1 0 部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始させた。n - ブチルアクリレート混合液の重合により液温は 7 8 迄上昇した。この状態を 1 時間維持し、n - ブチルアクリレートの重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。得られた複合ゴムの質量平均粒子径は 1 5 0 nmであった。

【 0 1 3 8 】

50

液温が70 に低下した後、この複合ゴムラテックスに、ロンガリット0.25部と脱イオン水10部からなる水溶液を添加し、t-ブチルヒドロパ-オキサイド0.05部とn-ブチルアクリレート0.6部、スチレン7部、アクリロニトリル2.4部の混合液を120分間に亘って滴下し、この状態を1時間維持した。

【0139】

その後、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部、アルケニルコハク酸ジカリウム0.2部、脱イオン水10部からなる水溶液を添加し、t-ブチルヒドロパ-オキサイド0.2部、n-ブチルアクリレート2.4部、スチレン28.2部、アクリロニトリル9.4部の混合液を120分間に亘って滴下し、60 で30分間維持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。実施例1と同様にして噴霧乾燥を行ない、グラフト共重合体(SIM-9)の粉体を得た。

10

【0140】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は170nmであった。ラテックスを170 で30分間乾燥して固形分を求めたところ、34.7%であった。

【0141】

[比較例5]グラフト共重合体(SIM-10)の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、ポリオルガノシロキサンラテックス(SLx-2)42.8部を投入した。脱イオン水150.9部を加えた後、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム0.2部、n-ブチルアクリレート41.6部、アリルメタクリレート0.3部、1,3-ブチレンジリコールジメタクリレート0.1部、t-ブチルヒドロパ-オキサイド0.11部の混合液を仕込み、30分間攪拌して、ポリオルガノシロキサン粒子に含浸させた。

20

【0142】

セパラブルフラスコに窒素気流を通じて窒素置換を行ない、60 まで昇温した。液温が60 となった時点で硫酸第一鉄0.000075部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.000225部、ロンガリット0.2部を脱イオン水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始させた。n-ブチルアクリレート混合液の重合により液温は78 迄上昇した。この状態を1時間維持し、n-ブチルアクリレートの重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。得られた複合ゴムの質量平均粒子径は150nmであった。

30

【0143】

液温が70 に低下した後、この複合ゴムラテックスに、ロンガリット0.25部と脱イオン水10部からなる水溶液を添加し、t-ブチルヒドロパ-オキサイド0.1部とスチレン15部、アクリロニトリル5部の混合液を120分間に亘って滴下し、この状態を1時間維持した。

【0144】

その後、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム0.2部、脱イオン水10部からなる水溶液を添加し、t-ブチルヒドロパ-オキサイド0.15部、メチルアクリレート1.5部、メチルメタクリレート28.5部の混合液を120分間に亘って滴下し、60 で30分間維持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。実施例1と同様にして噴霧乾燥を行ない、グラフト共重合体(SIM-10)の粉体を得た。

40

【0145】

得られたグラフト共重合体の質量平均粒子径は170nmであった。ラテックスを170 で30分間乾燥して固形分を求めたところ、32.8%であった。

【0146】

得られたグラフト共重合体(SIM-1)~(SIM-10)の重合方法、質量平均粒子径、グラフト共重合体中の複合ゴムの使用量を表1に示した。

【0147】

50

【表 1】

表1

	グラフト 共重合体	ポリオルガノ シロキサン ラテックス	複合ゴム 使用量 [部]	ビニル単量体 : 使用量 [部] []内は開始剤使用量 [部]		質量平均 粒子径 [nm]
				グラフト重合 1段目	グラフト重合 2段目	
実施例1	SIM-1	SLx-1	75	(b-1) MMA : 12.5 [0.0625]	(b-2) + (b-3) St : 9.4 AN : 3.1 [0.0625]	92
実施例2	SIM-2	SLx-1	50	(b-1) MMA : 25 [0.125]	(b-2) + (b-3) St : 18.8 AN : 6.2 [0.125]	89
実施例3	SIM-3	SLx-1	75	(b-1) MMA : 12.5 [0.03125]	(b-2) + (b-3) St : 9.4 AN : 3.1 [0.03125]	95
実施例4	SIM-4	SLx-1	75	(b-1) MMA : 12.5 [0.1875]	(b-2) + (b-3) St : 9.4 AN : 3.1 [0.1875]	93
実施例5	SIM-5	SLx-2	75	(b-1) MMA : 12.5 [0.0625]	(b-2) + (b-3) St : 9.4 AN : 3.1 [0.0625]	123
比較例1	SIM-6	SLx-1	75	(b-1) MMA : 25 [0.125]	—	94
比較例2	SIM-7	SLx-1	75	(b-2) + (b-3) St : 18.8 AN : 6.2 [0.125]	—	91
比較例3	SIM-8	SLx-1	75	(b-1) + (b-2) + (b-3) MMA : 12.5 St : 9.4 AN : 3.1 [0.125]	—	98
比較例4	SIM-9	SLx-2	50	BA + (b-2) + (b-3) BA : 0.6 St : 7.0 AN : 2.4 [0.05]	BA + (b-2) + (b-3) BA : 2.4 St : 28.2 AN : 9.4 [0.2]	170
比較例5	SIM-10	SLx-2	50	(b-2) + (b-3) St : 15.0 AN : 5.0 [0.1]	(b-1) MMA : 28.5 MA : 1.5 [0.15]	170

開始剤 : t - ブチルヒドロパーオキシド

MMA : メチルメタクリレート

St : スチレン

AN : アクリロニトリル

BA : n - ブチルアクリレート

MA : メチルアクリレート

【 0 1 4 8 】

[実施例 6 ~ 1 2、比較例 6 ~ 1 0]

グラフト共重合体 (SIM-1) ~ (SIM-10) と AS 樹脂 (サンレックス SAN-C : テクノポリマー (株) 製) とを、表 2 に示す比率で配合してヘンシェルミキサーに投入し、3 分間混合した。その後、2 軸押出機 (BT-40 : (株) プラスチック工学研究所製) を用いて加工温度 240 で溶融混練し、樹脂ペレットを得た。

【 0 1 4 9 】

得られた樹脂ペレットを用いて、以下のようにサンプルを調製し、熱板溶着性及びダイレクト蒸着性の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 0 】

10

20

30

40

50

〔熱板溶着性〕

上記樹脂ペレットを、成形機（IS-25EP：東芝機械（株）製）に投入して、温度220～250で溶融し、長さ60mm、幅30mm、厚さ3mmの熱板溶着用試験片を成形した。この試験片を、温度23、相対湿度50%で3時間状態調節し、その後、熱板溶着機（熱板テストピース溶着試験機：（有）イダ製作所製）により、下記条件で熱板に押し当て、熱板から試験片を引き離す際の、糸曳きの本数を数えた。この試験を3度繰り返し、糸曳き本数の平均値を求め、以下の基準により「熱板溶着性」として評価した。

【0151】

熱板溶着の条件

熱板の表面処理	テフロンコートあり	10
熱板の温度	280	
サーボモータの移動速度	200mm/秒	
試験片が熱板に接触する時間	15秒	
試験片の溶け量	0.5mm	

【0152】

判定基準

：糸曳き本数が3本以下であった。

【0153】

×：糸曳き本数が3本を超えた。

【0154】

〔ダイレクト蒸着性〕

上記樹脂ペレットを、成形機（IS-170FA：東芝機械（株）製）に投入して、温度220～260で溶融し、表面磨き#8000相当の金型へ充填し、長さ120mm、幅120mm、厚さ2mmのダイレクト蒸着用試験片を成形した。成形速度依存性を評価するため、試験片を、高速射出速度（50mm/秒）及び低速射出速度（20mm/秒）で成形した。

【0155】

上記のダイレクト蒸着用試験片の表面に、真空成膜装置（VRSP350MD：新明和工業（株）製）により、下記条件でスパッタリングを行ない、アルミニウムの蒸着膜を形成した。この蒸着膜の表面に、下記条件でHMDS（1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン）のプラズマ重合膜を形成した。

【0156】

スパッタリング条件

粗引き終了後の圧力	5.0Pa	
本引き終了後の圧力	5.0 × 10 ⁻³ Pa	
導入ガス	アルゴンガスを100	SCCM (Standard cc/min)
成膜時の真空度	0.7Pa	
アルミニウム膜厚	120nm	

【0157】

プラズマ重合条件

導入ガス	HMDSを30	SCCM (Standard cc/min)	40
重合時の真空度	1.5Pa		

【0158】

プラズマ重合膜を形成した試験片の表面に、デジタル反射率計（TR-1100AD：東京電色（有）製）を用いて光を照射し、拡散反射率を測定した。

【0159】

低速射出速度で成形した試験片の拡散反射率（イ）と、高速射出速度で成形した試験片の拡散反射率（ロ）を測定し、拡散反射率の比率（イ/ロ）を求めた。比率（イ/ロ）は、成形速度依存性の指標となる値である。

【0160】

比率（イ/ロ）が小さいほど、成形速度の依存性が低いことを示す。拡散反射率（ロ）の値が小さく、且つ、比率（イ/ロ）が小さいほど、大型で複雑な形状を有する成形物でも均一な成形品外観が得られ、ダイレクト蒸着に好適であることを示す。

【0161】

拡散反射率（ロ）の値は、好ましくは4.0%以下であり、より好ましくは3.5%以下である。

【0162】

比率（イ/ロ）は、好ましくは2.5以下であり、より好ましくは2.0以下であり、特に好ましくは1.5以下である。

【0163】

試験片のダイレクト蒸着性の評価は、以下の判定基準に従って行なった。結果を表2に示す。

【0164】

判定基準

○：拡散反射率（ロ）が4.0%以下であり、比率（イ/ロ）が2.5以下。

【0165】

×：拡散反射率（ロ）が4.0%を超える、又は、比率（イ/ロ）が2.5を超える

。

【0166】

【表 2】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
AS樹脂 [部]	80	66.7	47	50	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	50
SIM-1	20	33.3	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SIM-2	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
SIM-3	-	-	-	-	33.3	-	-	-	-	-	-	-
SIM-4	-	-	-	-	-	33.3	-	-	-	-	-	-
SIM-5	-	-	-	-	-	-	33.3	-	-	-	-	-
SIM-6	-	-	-	-	-	-	-	33.3	-	-	-	-
SIM-7	-	-	-	-	-	-	-	-	33.3	-	-	-
SIM-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33.3	-	-
SIM-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
SIM-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
複合ゴム含有率 [%]	15	25	40	25	25	25	25	25	25	25	25	25
熱板溶着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
低速成形物の 拡散反射率 (イ) [%]	3.2	3.8	4.8	4.0	3.5	3.1	4.4	15.7	4.2	12.5	4.2	15.4
高速成形物の 拡散反射率 (ロ) [%]	2.7	2.9	3.4	3.1	2.9	2.7	3.4	2.9	3.2	3.2	3.2	3.5
成形速度依存性 比率(イ/ロ)	1.2	1.3	1.4	1.3	1.2	1.1	1.3	5.4	1.3	3.9	1.3	4.4
判定	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	×

表2

表中、複合ゴム含有率は熱可塑性樹脂組成物（AS樹脂 + グラフト共重合体）に対する複合ゴムの含有率を示す。

【0167】

結果から、実施例1～5のグラフト共重合体を配合した実施例6～12の成形物においては熱板溶着性及びダイレクト蒸着性に優れることが明らかである。

【0168】

10

20

30

40

50

これに対し複合ゴムにメチルメタクリレートを重ねたのみの比較例 1 のグラフト共重合体 (S I M - 6) を配合した比較例 6 の成形物では、低速射出速度で成形した試験片の拡散反射率 (イ) が大きく、拡散反射率の比率 (イ / ロ) が大きかった。これより、比較例 6 の成形物は成形速度依存性が高く、ダイレクト蒸着性に劣ることが分かる。

【 0 1 6 9 】

複合ゴムにスチレン及びアクリロニトリルを重ねたのみの比較例 2 のグラフト共重合体 (S I M - 7) を配合した比較例 7 の成形物では、熱板溶着性に劣る。

【 0 1 7 0 】

複合ゴムにメチルメタクリレート、スチレン及びアクリロニトリルを、2 段階でなく、一括添加して重ねた比較例 3 のグラフト共重合体 (S I M - 8) を配合した比較例 8 の成形物では、低速射出速度で成形した試験片の拡散反射率 (イ) が大きく、拡散反射率の比率 (イ / ロ) が大きかった。これより、比較例 8 の成形物は成形速度依存性が高く、ダイレクト蒸着性に劣ることが分かる。

10

【 0 1 7 1 】

複合ゴムに、n - ブチルアクリレート (単独重合体の T g が 0 を超えない (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体)、スチレン及びアクリロニトリルを、2 段階で重ねた比較例 4 のグラフト共重合体 (S I M - 9) を配合した比較例 9 の成形物では、熱板溶着性に劣る。

【 0 1 7 2 】

複合ゴムにスチレン及びアクリロニトリルを重ねた後、メチルメタクリレート及びメチルアクリレートを重ねた比較例 5 のグラフト共重合体 (S I M - 1 0) を配合した比較例 1 0 の成形物では、低速射出速度で成形した試験片の拡散反射率 (イ) が大きく、拡散反射率 (イ / ロ) が大きかった。これより、比較例 1 0 の成形物は成形速度依存性が高く、ダイレクト蒸着性に劣ることが分かる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 31/30 (2006.01) B 2 9 L 31:30

(72)発明者 笠井 俊宏
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 前田 征希
東京都中央区新富二丁目15番5号 テクノポリマー株式会社内

(72)発明者 金子 康信
東京都中央区新富二丁目15番5号 テクノポリマー株式会社内

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開2003-128868(JP,A)
特開2006-28393(JP,A)
特開2005-314461(JP,A)
特開2004-346189(JP,A)
特開2006-111764(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 5 1 / 0 0 - 2 9 7 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 2 9 C 6 5 / 0 0 - 6 5 / 8 2