



(21)申請案號：113103652 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08G77/442 (2006.01) C08L23/08 (2006.01)
C08L83/10 (2006.01) C08K9/06 (2006.01)
C09K21/02 (2006.01) H01B3/02 (2006.01)
H01B3/30 (2006.01) H01B3/44 (2006.01)
H01B7/02 (2006.01) H01B7/17 (2006.01)
H01B7/295 (2006.01)

(30)優先權：2023/02/01 日本 2023-014308

(71)申請人：日商日信化學工業股份有限公司 (日本) NISSIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(JP)
日本

(72)發明人：渡辺健太郎 WATANABE, KENTARO (JP)

(74)代理人：林志剛

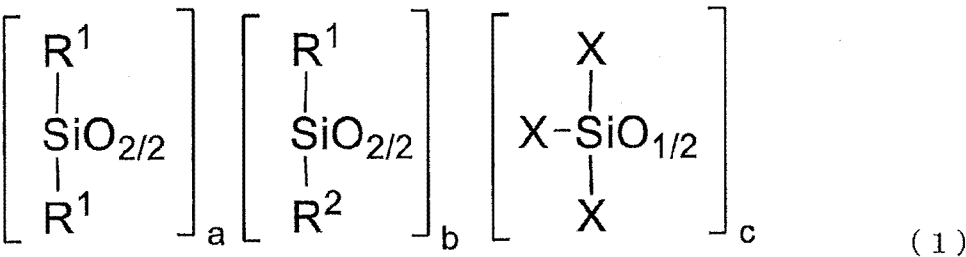
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱
難燃性樹脂組成物及使用其之成形體、電線以及電纜

(57)摘要

[課題]
本發明之目的為提供含有無機難燃劑與以少量添加即可除難燃性外亦提高滑動性之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂的聚乙烯系之難燃性樹脂組成物及使用其之成形體、電線以及電纜。

[解決手段]
一種難燃性樹脂組成物，其含有下述(I)、(II)及(III)成分；
(I)聚乙烯系樹脂：100 質量份、
(II)無機難燃劑：50~300 質量份，及
(III)聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，其為下述式(1)表示之聚有機矽氧烷，與選自丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體的至少一種單體之共聚物，該聚有機矽氧烷與丙烯酸酯單位及甲基丙烯酸酯單位的質量比為 50：50~90：10：1~20 質量份；



(式中，R¹ 係彼此獨立為取代或非取代之碳數 1~20 的 1 價烴基，R² 為具有巰基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基的碳數 1~6 之烷基，或乙烯基，X 係彼此獨立為取代或非取代之碳數 1~20 的 1 價

烴基、碳數 1~20 之烷氧基，或羥基，a 為 1~10,000 之正數，b 為 0.1~1,000 之正數，c 為 2，惟，上述式(1)中各矽氧烷單位之鍵結順序不限於上述)。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

難燃性樹脂組成物及使用其之成形體、電線以及電纜

【中文】

[課題]

本發明之目的為提供含有無機難燃劑與以少量添加即可除難燃性外亦提高滑動性之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂的聚乙烯系之難燃性樹脂組成物及使用其之成形體、電線以及電纜。

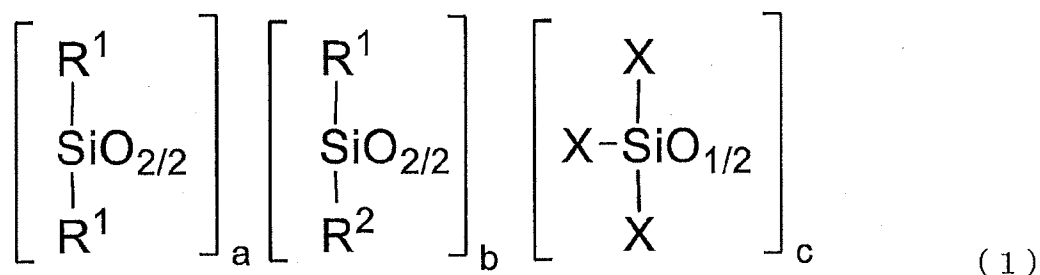
[解決手段]

一種難燃性樹脂組成物，其含有下述(I)、(II)及(III)成分；

(I)聚乙烯系樹脂：100質量份、

(II)無機難燃劑：50~300質量份，及

(III)聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，其為下述式(1)表示之聚有機矽氧烷，與選自丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體的至少一種單體之共聚物，該聚有機矽氧烷與丙烯酸酯單位及甲基丙烯酸酯單位的質量比為50：50~90：10：1~20質量份；



(式中， R^1 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基， R^2 為具有巰基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基的碳數1~6之烷基，或乙烯基， X 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基、碳數1~20之烷氧基，或烴基， a 為1~10,000之正數， b 為0.1~1,000之正數， c 為2，惟，上述式(1)中各矽氧烷單位之鍵結順序不限於上述)。

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

難燃性樹脂組成物及使用其之成形體、電線以及電纜

【技術領域】

【0001】本發明係關於難燃性樹脂組成物，詳而言之，係關於含有無機難燃劑與聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂的聚乙烯系之難燃性樹脂組成物及使用其之成形體，及電線以及電纜。

【先前技術】

【0002】自以往起，作為電線用被覆材等之難燃性材料，係使用聚氯乙烯樹脂組成物。但是，聚氯乙烯樹脂組成物，係有若於火災時或廢棄焚化時燃燒，則產生有毒之含鹵素氣體之缺點。因而，使烯烴系樹脂難燃化，而使用於電線用途等的開發正在進展。

【0003】提案有於聚烯烴系樹脂中摻合氫氧化鋁或氫氧化鎂等之金屬水合物的樹脂組成物(無鹵素難燃性材料)，例如國際公開第2013/107971號中揭示無鹵素難燃性聚乙烯樹脂，且揭示以即使於高溫高濕環境下亦可維持機械特性為目的，使用含有馬來酸酐接枝化聚乙烯，且含有乙烯-丙烯酸酯-馬來酸酐三元共聚物之偶合劑的樹脂組成物。又，日本特開2015-118817號或國際公開第2018/74233號中，使用無鹵素系樹脂，且使用脂肪族醯胺

或硬脂酸作為潤滑劑。

【0004】另一方面，作為對電線或電纜用難燃性材料所要求的難燃等級，因建物之結構相異等，在歐洲或美國等要求較日本國內更高的難燃性。無鹵素難燃性聚乙烯樹脂中，為了提高難燃性，一般而言，有必要增加金屬水合物等之填料之含量。日本特開 2012-102307 號中，揭示以即使高填充金屬氫氧化物亦得到優良耐水性為目的，而將氫氧化鎂等之金屬氫氧化物的粒子以脂肪酸系材料表面處理，並將其添加於聚烯烴系樹脂而成之難燃性樹脂組成物。

【0005】但是，無鹵素難燃性聚乙烯樹脂中，為了提高難燃性而增加無機難燃劑之含量時，於擠出成形時之流動性不足而難以確保成形加工性，又，確保切斷時拉伸強度等之機械特性亦變難。使用氫氧化鎂作為難燃劑之以往的難燃性樹脂組成物，不一定可充分稱為耐二氧化碳氣體白化性優良，且亦確保成形加工時之流動性及切斷時拉伸強度等之機械特性的材料。

【0006】日本特開 2021-147555 號中，揭示含有經脂肪酸處理之氫氧化鎂及經磷酸酯處理之氫氧化鎂的至少一者之含有經脂肪酸處理之金屬水合物與經磷酸酯處理之金屬水合物的組合之聚烯烴系之難燃性樹脂組成物，但要求開發可更簡便地提高難燃性之難燃性樹脂組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0007】

[專利文獻1]國際公開第2013/107971號

[專利文獻2]日本特開2015-118817號公報

[專利文獻3]國際公開第2018/74233號

[專利文獻4]日本特開2012-102307號公報

[專利文獻5]日本特開2021-147555號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】本發明係有鑑於上述實情而為者，其目的為提供含有無機難燃劑與以少量添加即可除難燃性外亦提高滑動性之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂的聚乙烯系之難燃性樹脂組成物及使用其之成形體，及電線以及電纜。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明者為了達成上述目的而深入探討的結果，發現含有無機難燃劑與聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂的聚乙烯系之難燃性樹脂組成物會解決上述課題，而完成本發明。

【0010】因此，本發明提供下述之難燃性樹脂組成物及使用其之成形體，及電線以及電纜。

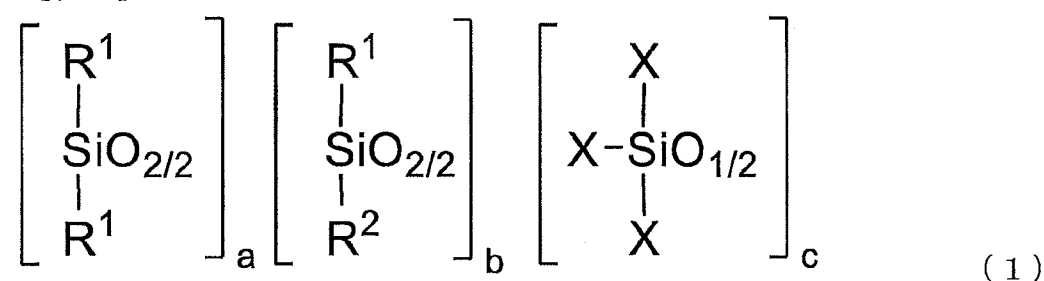
一種難燃性樹脂組成物，其含有下述(I)、(II)及(III)成分；

(I)聚乙烯系樹脂：100質量份、

(II)無機難燃劑：50~300質量份，及

(III)聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，其為下述式(1)表示之聚有機矽氧烷，與選自丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體的至少一種單體之共聚物，該聚有機矽氧烷與丙烯酸酯單位及甲基丙烯酸酯單位的質量比為50：50~90：10：1~20質量份；

【化1】



(式中， R^1 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基， R^2 為具有巰基、丙烯酸氧基或甲基丙烯酸氧基的碳數1~6之烷基，或乙烯基， X 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基、碳數1~20之烷氧基，或烴基， a 為1~10,000之正數， b 為0.1~1000之正數， c 為2，惟，上述式(1)中各矽氧烷單位之鍵結順序不限於上述)。

【發明之效果】

【0011】本發明之難燃性樹脂組成物，藉由於聚乙烯系樹脂中摻合聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，相較於僅摻合無機難燃劑者，難燃性提高，觸感亦提高。

【實施方式】

【0012】本發明為含有(I)聚乙烯系樹脂、(II)無機難燃劑，及(III)上述聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂之難燃性樹脂組成物。

以下詳述各成分。

【0013】(I)聚乙烯系樹脂，可由選自乙烯之均聚物，及以乙烯為主成分之共聚物等的1種或2種以上所構成。乙烯之均聚物，例如可列舉低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、高密度聚乙烯等，就輕量且成形性優良的觀點，較佳為密度 $0.910\sim 0.965\text{g/cm}^3$ ，且於 190°C 、荷重 2.16kg 之熔體流動率為 $0.01\sim 200\text{g}/10$ 分鐘的乙烯均聚物。於 190°C 、荷重 2.16kg 之熔體流動率若為上述範圍內，則樹脂組成物之流動性及成形體的表面外觀無產生不良狀況之虞。更佳可為於 190°C 、荷重 2.16kg 之熔體流動率為 $0.01\sim 60\text{g}/10$ 分鐘。熔體流動率係根據JIS K7210-1：2014所規定之方法，使用擠出型塑性計等來測定。又，聚乙烯系樹脂之橡膠硬度計硬度(D)較佳為 $15\sim 90$ 、更佳為 $20\sim 85$ 、又更佳為 $20\sim 70$ 。

【0014】聚乙烯系樹脂可使用市售品，可列舉日本Polyethylene製 NOVATEC L LUE320、NOVATEC LDZE4K、NOVATEC LDZF33；宇部丸善Polyethylene製UBE、聚乙烯L719、L518、L618、C410；住友化學製Sumikasen C215、G201、G109、F236-0，及F411-0等。

【0015】以乙烯為主成分之共聚物，例如可列舉乙烯與乙烯以外之1種或2種以上之 α -烯烴的隨機共聚物，及乙

烯與乙烯以外之1種或2種以上之 α -烯烴的嵌段共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物。以乙烯為主成分之共聚物當中，就輕量且成形性優良的觀點，尤佳為於190℃、荷重2.16kg之熔體流動率為0.01~200g/10分鐘的乙烯共聚物。若於190℃、荷重2.16kg之熔體流動率為上述範圍內，則無樹脂組成物之流動性及成形體的表面外觀產生不良狀況之虞，更佳為0.01~60g/10分鐘。乙烯以外之 α -烯烴，例如可列舉丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯，及1-二十烯等。

【0016】 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中，根據JIS K7210(1999)於溫度190℃、荷重2.16kg所測定的熔體流動率均較佳為50g/10分鐘以下、更佳為0.05~30g/10分鐘、又更佳為0.1~10g/10分鐘。熔體流動率過高時，機械特性降低，過低時則成形性惡化。

【0017】 乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中之(甲基)丙烯酸酯，可列舉碳數1~8的醇與(甲基)丙烯酸之酯。例如例示有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸-n-丁酯、(甲基)丙烯酸-t-丁酯，及(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等。

【0018】 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物，及乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物，含有COOR型

官能基。該共聚物具有以下特徵。

(1)熱分解時引起去碳酸反應，直接成為 CO_2 。換言之產生不燃性氣體，而不釋放燃燒能量。

(2)由於為親水性，故與無機難燃劑之金屬水合物的界面強度高，即使添加多量的無機難燃劑，物性降低之程度亦小。

(3)與乙烯共聚合之共單體為巨大(bulky)，因此無機難燃劑之接受性高，即使添加多量的無機難燃劑，物性降低的程度亦小。

上述共聚物，於具有上述特徵的這點，係有利於作為非鹵素系難燃性樹脂組成物之基材。又，本發明中，其特徵在於藉由於低溫下的熔融混練來製造交聯樹脂組成物，藉由使用此等之樹脂，可抑制組成物製造時之接著能力展現所致製造性降低的缺點。

【0019】(II)無機難燃劑，例如可列舉金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬碳酸鹽化合物、金屬粉、硼化合物，及低熔點玻璃等之難燃劑用無機粉體等。使用無機難燃劑之體積基準之 D_{50} 值作為平均粒子徑(μm)，更佳為 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 。粒子徑之測定係以雷射繞射型來進行。

【0020】金屬氫氧化物，例如可列舉氫氧化鋁、氫氧化鎂、白雲石、水滑石、氫氧化鈣、氫氧化鋇，及氫氧化銻等。較佳為氫氧化鋁、氫氧化鎂。再者，金屬氫氧化物，亦可為經硬脂酸等之高級脂肪酸或矽烷偶合劑實施過表面處理者。藉由使用如此之經表面處理之金屬氫氧化

物，可提高與基底聚合物混練時之分散性。金屬氫氧化物亦可為市售品。較佳為經矽烷偶合劑表面處理過的氫氧化鎂，市售品，例如可列舉 KISUMA 5L、KISUMA 5N、KISUMA 5P(均為商品名，協和化學股份有限公司製)，及 MAGSEEDS S 系列(商品名，神島化學股份有限公司製)等。又，無處理之氫氧化鎂，例如可列舉 KISUMA 5(商品名，協和化學股份有限公司製)，及 MAGNIFIN H5(商品名，Albemarle股份有限公司製)等。

【0021】金屬氧化物，例如可列舉鋁酸鋅、三氧化鋁、錫酸鋅、氧化錫、氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦、氧化錳、氧化鋯、氧化鋅、氧化鋁、氧化鈷、氧化鉍、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅，及氧化鎢等。

【0022】金屬碳酸鹽化合物，例如可列舉碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、鹼性碳酸鎂、碳酸鋁、碳酸鐵、碳酸鈷，及碳酸鈦等。

【0023】金屬粉，例如可列舉鋁、鐵、鈦、錳、鋅、鋁、鈷、鉍、鉻、鎳、銅、鎢，及錫等。

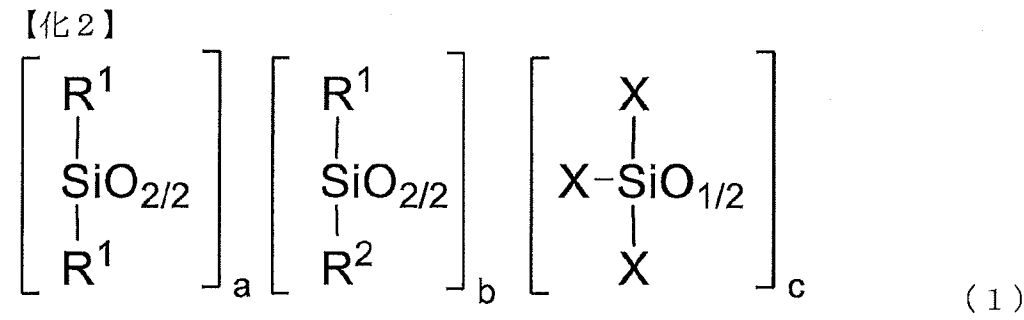
【0024】硼化合物，例如可列舉硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸，及硼砂等。

【0025】上述低熔點玻璃，例如可列舉 Sheeplee(Bokusui Brown公司)、水合玻璃 $\text{SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MgO}$ 系、 P-Sn-O-F 系、 $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系，及硼矽酸鉛系等之玻璃狀化合物。

【0026】上述無機難燃劑(II)之摻含量，相對於上述聚乙炔系樹脂(I)100質量份而言，為50~300質量份，較佳為80~250質量份、更佳為100~200質量份。上述無機難燃劑未達上述下限值時，於氧指數或難燃性試驗得不到良好的結果，超過上述上限值時，成形性變差。

【0027】本發明之(III)聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，較佳為下述式(1)表示之聚有機矽氧烷，與丙烯酸酯單體或甲基丙烯酸酯單體之共聚物。較佳為將(i)下述式(1)表示之聚有機矽氧烷與(ii)(甲基)丙烯酸酯單體之混合物，或此等上述(i)成分及(ii)成分，與含有可與(ii)成分共聚合之任意官能基的單體(iii)之混合物，予以乳化接枝聚合並乾燥所得到者。

【0028】(i)聚有機矽氧烷係以下述式(1)表示。



式中， R^1 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基， R^2 為具有巰基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基的碳數1~6之烷基，或乙炔基， X 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基、碳數1~20之烷氧基，或烴基， a 為1~10,000之正數， b 為0.1~1000之正數， c 為2。再者，上述式(1)中，矽氧烷單位之鍵結順序不限於上述，各矽氧

烷單位可形成嵌段單位、亦可隨機鍵結。

【0029】上述式中， R^1 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基，較佳為直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~20之烷基或碳數6~20之芳基。例如可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等之烷基；環戊基、環己基、環庚基等之環烷基；乙烯基、烯丙基等之烯基；苯基、甲苯基、萘基等之芳基；乙烯基苯基等之烯基芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基；乙烯基苄基、乙烯基苯基丙基等之烯基芳烷基，或此等之基之氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等之鹵素原子；丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、羧基、烷氧基、烯氧基、胺基、烷基或烷氧基或經(甲基)丙烯醯氧基取代之胺基等取代者。 R^1 較佳為甲基。

【0030】 R^2 為經巯基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基取代之碳數1~6之烷基，或乙烯基。例如較佳為巯基丙基、丙烯醯氧基丙基、甲基丙烯醯氧基丙基、乙烯基等。

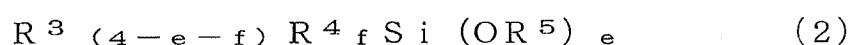
【0031】 X 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基、碳數1~20之烷氧基或羥基，非取代或取代之碳數1~20的1價烴基，可例示與 R^1 中例示者相同者。碳數1~20之烷氧基，例如可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十四烷氧基等。 X 較佳為羥基、甲基、丁基、苯基，或甲氧基。

【0032】上述式(1)中， a 為大於10,000之數時，所得

硬化物之強度變得不充分。a為1~10,000之整數，較佳為500~6000之整數。b為未達0.1之數時，硬化物之柔軟性缺乏，為大於1,000之數時，則硬化物之撕裂強度降低。b為0.1~1,000之正數，較佳為0.1~100之正數、更佳為0.5~10之正數、又更佳可為1~5之正數。c為2。

【0033】較佳為位於上述式(1)中之兩末端之X的至少2個、更佳為2~4個可為羥基或烷氧基。烷氧基較佳為碳數1~4之烷氧基、更佳為甲氧基。更佳可為於兩末端具有鍵結於矽原子之羥基的化合物。

【0034】上述(i)聚有機矽氧烷，較佳以乳化液之形態使用，可使用市售品、亦可合成。合成的情況時，只要進行公知之乳化聚合法即可。例如可藉由將可具有氟原子、(甲基)丙烯醯氧基、羧基、羥基、胺基的環狀有機矽氧烷或 α,ω -二羥基矽氧烷寡聚物、 α,ω -二烷氧基矽氧烷寡聚物、烷氧基矽烷等，與下述通式(2)表示之矽烷偶合劑，使用界面活性劑於水中乳化分散後，依需要添加酸等之觸媒進行聚合反應而容易地合成。



上述式(2)中， R^3 為具有聚合性雙鍵之1價有機基，例如為經巯基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基取代之碳數1~6之烷基，或乙烯基， R^4 為碳數1~4之烷基， R^5 為碳數1~4之烷基，e為2或3，f為0或1，e+f為2或3。

【0035】上述環狀有機矽氧烷，例示有六甲基環三矽氧烷(D3)、八甲基環四矽氧烷(D4)、十甲基環五矽氧烷

(D5)、十二甲基環六矽氧烷(D6)、1,1-二乙基六甲基環四矽氧烷、苯基七甲基環四矽氧烷、1,1-二苯基六甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四乙烯基四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四環己基四甲基環四矽氧烷、參(3,3,3-三氟丙基)三甲基環三矽氧烷、1,3,5,7-四(3-甲基丙烯醯氧基丙基)四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四(3-丙烯醯氧基丙基)四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四(3-羧基丙基)四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四(3-乙烯氧基丙基)四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四(p-乙烯基苯基)四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四[3-(p-乙烯基苯基)丙基]四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四(N-丙烯醯基-N-甲基-3-胺基丙基)四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7-四(N,N-雙(月桂醯基)-3-胺基丙基)四甲基環四矽氧烷等。較佳為使用八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷。

【0036】矽烷偶合劑例如可列舉乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三丙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷等之乙烯基矽烷類； γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三丙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三異丙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三丁氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基

丙基甲基二異丙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二丁氧基矽烷等之丙烯酸矽烷類； γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷等之巰基矽烷類等。或將此等縮聚合而得的寡聚物係有抑制醇的產生而更佳的情況。此處，(甲基)丙烯醯氧基，係表示丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。矽烷偶合劑，相對於環狀有機矽氧烷、 α,ω -二羥基矽氧烷寡聚物、 α,ω -二烷氧基矽氧烷寡聚物或烷氧基矽烷 100 質量份而言，較佳為 0.01~20 質量份、更佳為 0.01~5 質量份。

【0037】藉由使上述環狀有機矽氧烷等與上述通式(2)表示之矽烷偶合劑進行共聚合，可得到具有 $(R^2(R^1)SiO_{2/2})$ 單位之上述式(1)表示之聚有機矽氧烷，且可得到使(ii)或(iii)成分之單體接枝的效果。

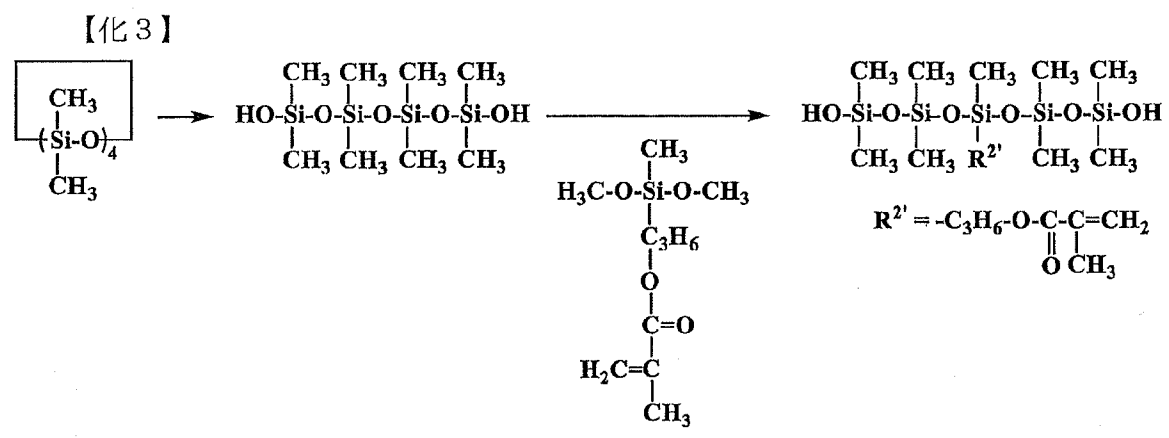
【0038】上述反應中，聚合所用之觸媒，只要使用公知之聚合觸媒即可。其中尤佳為強酸，例示有鹽酸、硫酸、十二烷基苯磺酸、檸檬酸、乳酸、抗壞血酸。較佳為具備乳化能力之十二烷基苯磺酸。酸觸媒之量，相對於環狀有機矽氧烷、 α,ω -二羥基矽氧烷寡聚物、 α,ω -二烷氧基矽氧烷寡聚物或烷氧基矽烷 100 質量份而言，較佳為 0.01~10 質量份、更佳為 0.2~2 質量份。

【0039】聚合時之界面活性劑，就陰離子系界面活性劑而言，可列舉月桂基硫酸鈉、十二烷基聚氧乙醚硫酸鈉(sodium laureth sulfate)、N-醯基胺基酸鹽、N-醯基牛磺酸鹽、脂肪族皂、烷基磷酸鹽等。其中尤以易溶於水，且不

具備聚環氧乙烷鏈者為佳。又更佳為N-醯基胺基酸鹽、N-醯基牛磺酸鹽、脂肪族皂，及烷基磷酸鹽。特佳為月桂醯基甲基牛磺酸鈉、肉豆蔻醯基甲基牛磺酸鈉、月桂基硫酸鈉。陰離子系界面活性劑之量，相對於環狀有機矽氧烷、 α,ω -二羥基矽氧烷寡聚物、 α,ω -二烷氧基矽氧烷寡聚物或烷氧基矽烷100質量份而言，較佳為0.1~20質量份、更佳為0.5~10質量份。

【0040】聚合溫度較佳為50~75℃，聚合時間較佳為10小時以上、更佳為15小時以上。進一步地，特佳於聚合後於5~30℃熟成10小時以上。又，所得之聚合溶液之pH較佳為6~8。

【0041】上述聚合反應中，例如，作為環狀有機矽氧烷之八甲基四矽氧烷，與作為矽烷偶合劑之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷的共聚合，係如以下所示。



【0042】本發明中，(ii)丙烯酸酯單體或甲基丙烯酸酯單體(以下有時稱為丙烯酸成分，或(甲基)丙烯酸酯單體)，為不具備羥基、醯胺基、羧基等之官能基的丙烯酸

酯單體或甲基丙烯酸酯單體。較佳為具有碳數1~10之烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、更佳為丙烯酸成分之聚合物的玻璃轉移溫度(以下有時稱為T_g)為40℃以上、較佳為60℃以上的單體，該單體例如可列舉丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸環己酯等。再者，T_g之上限較佳為200℃以下、更佳為150℃以下。玻璃轉移溫度可基於JIS K7121測定。

【0043】上述含有可與(ii)成分共聚合之官能基的單體(iii)，為包含羧基、醯胺基、羥基、乙烯基、烯丙基等之具有不飽和鍵之單體，例如可列舉甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯，藉由使此等共聚合，可提高相容性。

【0044】本發明之(II)聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液，係使如上述般所得的(i)聚有機矽氧烷，與(ii)(甲基)丙烯酸酯單體，較佳為上述(ii)成分與含有可與其共聚合之官能基的單體(iii)之混合物，進行乳化接枝聚合。

【0045】接枝聚合時的式(1)之聚有機矽氧烷與(甲基)丙烯酸酯單體的質量比(式(1)之聚有機矽氧烷與(甲基)丙烯酸單位的質量比)為50：50~90：10，較佳為70：30~90：10。聚矽氧成分少於上述質量比之下限值時，有時得不到充分的難燃性。

【0046】上述(i)成分及(ii)成分之摻合比，相對於(i)成分100質量份而言，較佳使用(ii)成分1~100質量份、更佳使用10~100質量份、又更佳使用40~100質量份。又，使用上述(i)成分及(ii)成分與(iii)成分時，相對於(i)成分100質量份而言，較佳使用(ii)成分1~100質量份、(iii)成分0.01~20質量份；更佳使用(ii)成分10~100質量份、(iii)成分0.01~20質量份；又更佳使用(ii)成分40~100質量份、(iii)成分0.01~5質量份。此時，相對於(i)成分的質量而言，較佳使(ii)成分及(iii)成分之合計的質量比成為50：50~90：10。

【0047】上述反應亦可使用自由基起始劑。該自由基起始劑，可列舉過硫酸鉀、過硫酸銨等之過硫酸鹽；過硫酸氫水、t-丁基氫過氧化物、過氧化氫。亦可依需要使用併用了酸性亞硫酸鈉、吊白塊(甲醛次硫酸氫鈉)、L-抗壞血酸、酒石酸、糖類、胺類等之還原劑的氧化還原系。自由基起始劑之量，較佳為(ii)成分及(iii)成分之合計量的0.1~5質量%、更佳為0.5~3質量%。

【0048】以上述聚有機矽氧烷乳化液中所含的界面活性劑即可充分進行接枝聚合，但為了提高安定性，可添加月桂基硫酸鈉、十二烷基聚氧乙醚硫酸鈉、N-醯基胺基酸鹽、N-醯基牛磺酸鹽、脂肪族皂、烷基磷酸鹽等，作為陰離子系界面活性劑。又，亦可添加聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十三烷基醚等之非離子系乳化劑。添加界面活性劑時之使用量，較佳為(ii)成分及(iii)成分之合計量的0.1~5

質量 %。

【0049】進一步地，為了調整接枝聚合物之分子量、接枝率，可添加鏈轉移劑。

【0050】上述接枝聚合溫度較佳為 25~55℃、更佳為 25~40℃。又，聚合時間較佳為 2~8 小時、更佳為 3~6 小時。

【0051】如上述般所得之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，為(ii)成分或(iii)成分隨機地接枝於(i)成分的聚合物。

【0052】本發明之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，就乳化液之固體成分而言，較佳為 30~50 質量 %。又，該乳化液之黏度(25℃)較佳為 10~5,000mPa·s 以下、更佳為 50~1,000mPa·s。黏度可藉由旋轉黏度計測定。該乳化液之平均粒子徑較佳為 1μm 以下、更佳為 0.1μm(100nm)~0.3μm(300nm)。pH 較佳為 6~8。再者，平均粒子徑可藉由雷射繞射/散射式粒子徑分布測定裝置測定。

【0053】由於所得之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂為乳化液之形態，故例如藉由加熱脫水、過濾、離心分離、傾析等之方法將分散液濃縮後，依需要進行水洗，進一步藉由於常壓或減壓下之加熱乾燥、對氣流中噴霧分散液之噴霧乾燥、使用流動熱介質之加熱乾燥等進行水分的去除，一時乾燥而進行粉體化。再者，乾燥溫度較佳為 60~105℃。所得之粉體產生若干凝集時，可適當使用噴射磨機、球磨機、鎚磨機等之粉碎機來進行裂解。

【0054】為了去除所得之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹

脂中所殘存的環狀有機矽氧烷及界面活性劑，亦可進行洗淨。洗淨所使用之溶劑，較佳為醇系有機溶劑、烴系有機溶劑，例如可列舉碳數1~4之低級醇、碳數5~20之脂肪族烴。詳細而言，更佳為甲醇、乙醇、異丙醇、己烷、異十二烷。洗淨方法不特別限制，例如係採取100質量份之粉體於燒杯中，添加其質量之5倍以上之上述溶劑，攪拌數小時後，吸引過濾。之後，以相同溶劑清洗，或以醇系等會溶解於水的溶劑進行水洗則更有效果。洗淨通常於室溫(25℃)進行，依情況亦可加熱。

【0055】洗淨後，係再乾燥而進行粉體化，經過濾之粉體可單純以乾燥機於40℃以上且200℃以下之溫度乾燥數小時，或使用流動乾燥機等。

【0056】如此地經粉體化之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，係具有平均粒子徑150μm以下、較佳具有10~120μm、更佳具有10~100μm為佳。平均粒子徑係如上述，使用雷射繞射/散射式粒子徑分布測定裝置來測定。又，聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂之重量平均分子量，較佳為5萬~50萬。未達5萬時，有對橡膠摻合物表面之析出變得激烈的可能性，超過50萬亦可能有摩擦減低效果不充分的情況。

再者，重量平均分子量，係將乳化液與異丙醇(IPA)混合，以油(有機聚矽氧烷)萃取乾燥後，將其1g溶解於甲苯100mL，測定25℃之動黏度，由其值藉由二甲基聚矽氧之分子量換算而算出。更詳細而言，係由以烏別洛特黏度

計所測定之黏度值，使用二甲基聚矽氧油脂黏度與重量平均分子量之相關圖而算出。

【0057】聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂之玻璃轉移溫度(以下有時稱為T_g)為40℃以上、較佳為60℃以上，上限較佳為200℃以下、更佳為150℃以下。玻璃轉移溫度可基於JIS K7121測定。

【0058】(II)聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂之摻合量，相對於(I)聚乙烯系樹脂100質量份而言，為1~20質量份，較佳為1~15質量份。未達上述下限值時，見不到成形體之難燃性改善，超過上述上限值時，可能有大幅降低成形體之難燃性的情況。

【0059】在不損及本發明之目的之範圍內，本發明之難燃性樹脂組成物中，可適當摻合一般所使用的各種添加劑例如抗氧化劑、金屬不活性劑、填充劑、潤滑劑、著色劑、紫外線吸收劑、光安定化劑、抗靜電劑等。

【0060】抗氧化劑可列舉4,4'-二辛基·二苯基胺、N,N'-二苯基-p-苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉之聚合物等之胺系抗氧化劑；季戊四醇基-肆(3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)、十八烷基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)苯等之酚系抗氧化劑；雙(2-甲基-4-(3-n-烷硫基丙醯氧基)-5-t-丁基苯基)硫醚、2-巰基苯并咪唑及其鋅鹽、季戊四醇-肆(3-月桂基-硫代丙酸酯)等之硫系抗氧化劑等。

【0061】金屬不活性劑，可列舉N,N'-雙(3-(3,5-二-t-

丁基-4-羥基苯基)丙醯基)肼、3-(N-水楊醯基)胺基-1,2,4-三唑、2,2'-草醯胺雙-(乙基3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)等。

【0062】填充劑，可列舉碳、黏土、白碳等。

【0063】潤滑劑，可列舉烴系、脂肪酸系、脂肪酸醯胺系、酯系、醇系、金屬皂系等，其中尤可列舉Wax E、Wax OP(均為商名，Hoechst公司製)等之同時顯示內部潤滑性與外部潤滑性之酯系、醇系、金屬皂系等。其中尤其是硬脂酸鋅或硬脂酸鎂、硬脂酸鈣，具有絕緣電阻提高之效果，硬脂酸鋅或硬脂酸鎂，具有防止結塊之效果。進一步地，藉由合併使用脂肪酸醯胺作為潤滑劑，可簡單地控制與導體之密著性。

【0064】本發明之難燃性樹脂組成物，可將上述各成分以二軸混練擠出機、班布里混合器、捏合機、輥等通常使用之混練裝置熔融混練而得到。熔融混練時之攪拌數較佳為20~60rpm，成形溫度較佳為120℃至140℃。由本發明之難燃性樹脂組成物所得之成形體，具有以根據JIS K 7201-2：2007之方法所測定的氧指數為超過34、較佳為超過35。氧指數係指材料持續燃燒所必要的最低氧濃度，氧指數之值越大，難燃性越優良。由本發明之難燃性樹脂組成物所得之成形體可具有優良的燃燒性。

【0065】本發明之樹脂成形體可成形為電線/電纜、空洞之管、薄片等之各種形狀。電線的情況，導體直徑或導體之材質等並無特別限制，可依用途適當決定。於導體

周邊所形成的樹脂組成物之被覆層的厚度亦無特別限制，較佳為0.15~1mm。又，絕緣層可為多層結構，除了以本發明之絕緣樹脂組成物所形成的被覆層以外，亦可具有中間層等。電纜的情況，可使用本樹脂組成物被覆於導體、光纖等之外側，然後將數條予以集束後，進行撚合後於外側被覆本樹脂組成物；可使用其他樹脂組成物被覆於導體、光纖等之外側，然後將數條予以集束後，進行撚合後於外側被覆本樹脂組成物；亦可使用本樹脂組成物被覆於導體、光纖等之外側，然後將數條予以集束後，進行撚合後於外側被覆其他樹脂組成物。

[實施例]

【0066】以下示出製造例、實施例及比較例，而更詳細說明本發明，但本發明不限制於下述實施例。再者，下述例子中，份及%分別表示質量份、質量%。

【0067】下述製造例及比較製造例中使用的測定方法係如下所述。

<固體成分之測定>

將各例之樹脂乳化液(試樣)約1g正確秤量至鋁箔製之皿中，置入保持在約105℃之乾燥器中，1小時加熱後，從乾燥器取出，於乾燥器中放冷，測量試樣乾燥後之重量，藉由下式算出蒸發殘留量。

【數1】

$$R = \frac{T - L}{W - L} \times 100$$

R：蒸發殘留量(%)

W：置入有乾燥前的試樣之鋁箔皿的質量(g)

L：鋁箔皿的質量(g)

T：置入有乾燥後的試樣之鋁箔皿的質量(g)

鋁箔皿之尺寸：70 ϕ × 12h(mm)

【0068】

<乳化液之平均粒子徑之測定>

使用(股)堀場製作所製雷射繞射/散射式粒子徑分布測定裝置(LA950V2)，測定各例之樹脂乳化液的粒子徑。

【0069】

<玻璃轉移溫度T_g之測定>

玻璃轉移溫度T_g，係針對經噴霧乾燥而粉體化的聚矽氧丙烯酸共聚合樹脂約1g，使用島津製作所製流動測試器(flow tester)，施加5kgf之荷重，藉由每分鐘上昇5℃的昇溫法測定T_g。

【0070】

<粉體之粒子徑之測定方法>

上述實施例及比較例中之平均粒子徑之測定方法係如下所述。

平均粒子徑之測定，係使用雷射繞射型之粒子徑測定機(堀場製作所製LA-950V2)。製造例1~5中，係使用樹脂

折射率 1.45、甲醇折射率 1.329 之設定，將製造例 1~5 所得之粉體直接投入機器內之攪拌中的甲醇，測定樹脂之體積基準的平均粒子徑。

<重量平均分子量之測定方法>

有機聚矽氧烷之重量平均分子量，係將充分乾燥的有機聚矽氧烷 1g 溶解於甲苯 100mL，由以烏別洛特黏度計所測定之值，使用有機聚矽氧烷之動黏度與重量平均分子量之相關圖算出。

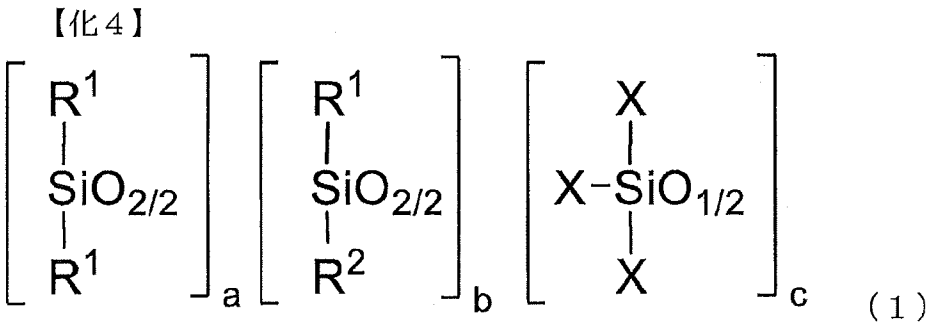
【0071】

<聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂之製造例及比較製造例>

[製造例 1]

將使八甲基四環矽氧烷 600g、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製「KBM-502」)0.48g、月桂基硫酸鈉 6g 溶解於離子交換水 54g 者，及使十二烷基苯磺酸 6g 溶解於純水 54g 者給入 2L 之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機 homomixer 均勻乳化後，慢慢添加水 490g 進行稀釋，於壓力 300kgf/cm² 通過高壓均質機 2 次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之 2L 的玻璃燒瓶中，於 55℃ 進行 10~20 小時聚合反應後，於 10~20℃ 熟成 10~20 小時後，以 10% 碳酸鈉水溶液 12g 將 pH 中和至中性附近。所得之聚矽氧乳化液於 105℃ 3 小時乾燥後之不揮發成分係有 45.0%，乳化液中之有機聚矽氧烷為非流動性之軟凝膠狀者。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有下述式(1)之結構，



R¹為甲基，R²為γ-甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之X中的二個為甲基，剩餘的一個X為羥基或甲氧基。a、b、c之構成示於表1。重量平均分子量為25萬左右。於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費3~5小時滴下甲基丙烯酸甲酯(MMA)226g同時於30℃使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分(有機聚矽氧烷成分)進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分45.2%之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將該乳化液以市售之噴霧乾燥器裝置進行噴霧乾燥(入口溫度150℃)，使揮發至成為揮發成分1.0%，得到樹脂粉體。

【0072】

[製造例2]

將使八甲基四環矽氧烷600g、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製「KBM-502」)0.48g、六甲基二矽氧烷0.96g、月桂基硫酸鈉6g溶解於離子交換水54g者，及使十二烷基苯磺酸6g溶解於純水54g者給入2L之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機

homomixer均勻乳化後，慢慢添加水490g進行稀釋，於壓力300kgf/cm²通過高壓均質機2次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之2L的玻璃燒瓶中，於55℃進行10~20小時聚合反應後，於10~20℃熟成10~20小時後，以10%碳酸鈉水溶液12g將pH中和至中性附近。該乳化液於105℃3小時乾燥後之不揮發成分(固體成分)為45.0%，乳化液中之有機聚矽氧烷為非流動性之軟凝膠狀者。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有上述式(1)之結構，R¹為甲基，R²為γ-甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之X為甲基。a、b、c之構成示於表1。重量平均分子量為12萬左右。

於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費3~5小時滴下甲基丙烯酸甲酯(MMA)226g同時於30℃使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分(有機聚矽氧烷成分)進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分45.0%之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將該乳化液進行噴霧乾燥(入口溫度150℃)，使揮發至成為揮發成分1.0%，得到樹脂粉體。

【0073】

[製造例3]

將使八甲基四環矽氧烷600g、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製「KBM-502」)0.48g、月桂基硫酸鈉6g溶解於離子交換水54g者，

及使十二烷基苯磺酸 6g 溶解於純水 54g 者給入 2L 之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機 homomixer 均勻乳化後，慢慢添加水 490g 進行稀釋，於壓力 300kgf/cm² 通過高壓均質機 2 次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之 2L 的玻璃燒瓶中，於 55℃ 進行 10~20 小時聚合反應後，於 5~10℃ 熟成 10~20 小時後，以 10% 碳酸鈉水溶液 12g 將 pH 中和至中性附近。該乳化液於 105℃ 3 小時乾燥後之不揮發成分(固體成分)為 45.0%，乳化液中之有機聚矽氧烷為非流動性之軟凝膠狀者。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有上述式(1)之結構，R¹為甲基，R²為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之 X 中的二個為甲基，剩餘的一個 X 為羥基或甲氧基。a、b、c 之構成示於表 1。重量平均分子量為 40 萬左右。

於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費 3~5 小時滴下甲基丙烯酸甲酯(MMA)226g 同時於 30℃ 使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分(有機聚矽氧烷成分)進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分 45.3% 之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將該乳化液進行噴霧乾燥(入口溫度 150℃)，使揮發至成為揮發成分 1.0%，得到樹脂粉體。

【0074】

[製造例 4]

將使八甲基四環矽氧烷 600g、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製「KBM-

502」)0.48g、月桂基硫酸鈉6g溶解於離子交換水54g者，及使十二烷基苯磺酸6g溶解於純水54g者給入2L之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機homomixer均勻乳化後，慢慢添加水490g進行稀釋，於壓力300kgf/cm²通過高壓均質機2次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之2L的玻璃燒瓶中，於55℃進行10~20小時聚合反應後，於10~20℃熟成10~20小時後，以10%碳酸鈉水溶液12g將pH中和至中性附近。該乳化液於105℃3小時乾燥後之不揮發成分(固體成分)為45.0%，乳化液中之有機聚矽氧烷為非流動性之軟凝膠狀者。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有上述式(1)之結構，R¹為甲基，R²為γ-甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之X中的二個為甲基，剩餘的一個X為羥基或甲氧基。a、b、c之構成示於表1。重量平均分子量為25萬左右。

於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費3~5小時滴下甲基丙烯酸甲酯(MMA)528g同時於30℃使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分(有機聚矽氧烷成分)進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分45.5%之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將該乳化液進行噴霧乾燥(入口溫度150℃)，使揮發至成為揮發成分1.0%，得到樹脂粉體。

【0075】

[製造例5]

將使八甲基四環矽氧烷600g、γ-甲基丙烯醯氧基丙基

甲基二乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製「KBM-502」)0.48g、月桂基硫酸鈉6g溶解於離子交換水54g者，及使十二烷基苯磺酸6g溶解於純水54g者給入2L之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機homomixer均勻乳化後，慢慢添加水490g進行稀釋，於壓力300kgf/cm²通過高壓均質機2次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之2L的玻璃燒瓶中，於55℃進行10~20小時聚合反應後，於10~20℃熟成10~20小時後，以10%碳酸鈉水溶液12g將pH中和至中性附近。該乳化液於105℃3小時乾燥後之不揮發成分(固體成分)為45.0%，乳化液中之有機聚矽氧烷為非流動性之軟凝膠狀者。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有上述式(1)之結構，R¹為甲基，R²為γ-甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之X中的二個為甲基，剩餘的一個X為羥基或甲氧基。a、b、c之構成示於表1。重量平均分子量為25萬左右。

於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費3~5小時滴下甲基丙烯酸甲酯(MMA)144g同時於30℃使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分(有機聚矽氧烷成分)進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分44.3%之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將該乳化液進行噴霧乾燥(入口溫度150℃)，使揮發至成為揮發成分1.0%，得到樹脂粉體。

【0076】

[製造例6]

將使八甲基四環矽氧烷 600g、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製「KBM-502」)0.48g、月桂基硫酸鈉 6g溶解於離子交換水 54g者，及使十二烷基苯磺酸 6g溶解於純水 54g者給入 2L之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機 homomixer 均勻乳化後，慢慢添加水 490g 進行稀釋，於壓力 300kgf/cm² 通過高壓均質機 2 次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之 2L 的玻璃燒瓶中，於 55℃ 進行 10~20 小時聚合反應後，於 10~20℃ 熟成 10~20 小時後，以 10% 碳酸鈉水溶液 12g 將 pH 中和至中性附近。該乳化液於 105℃ 3 小時乾燥後之不揮發成分(固體成分)為 45.0%，乳化液中之有機聚矽氧烷為非流動性之軟凝膠狀者。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有上述式(1)之結構， R^1 為甲基， R^2 為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之 X 中的二個為甲基，剩餘的一個 X 為羥基或甲氧基。a、b、c 之構成示於表 1。重量平均分子量為 25 萬左右。

於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費 3~5 小時滴下甲基丙烯酸甲酯(MMA)113g、丙烯酸丁酯(BA)113g，同時於 30℃ 使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分(有機聚矽氧烷成分)進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分 44.9% 之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將其進行噴霧乾燥(入口溫度 150℃)，使揮發至成為揮發成分 1.0%，得到樹脂粉體。

【0077】

[比較製造例 1]

將使八甲基環四矽氧烷 600g、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製「KBM-502」)0.6g、月桂基硫酸鈉 6g 溶解於純水 54g 者，及使十二烷基苯磺酸 6g 溶解於純水 54g 者給入 2L 之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機 homomixer 均勻乳化後，慢慢添加水 470g 進行稀釋，於壓力 300kgf/cm² 通過高壓均質機 2 次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之 2L 的玻璃燒瓶中，於 55℃ 進行 24 小時聚合反應後，於 0℃ 熟成 24 小時後，以 10% 碳酸鈉水溶液 12g 中和至中性附近，得到聚矽氧乳化液。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有上述式 (1) 之結構， R^1 為甲基， R^2 為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之 X 中的二個為甲基，剩餘的一個 X 為羥基或甲氧基。a、b、c 之構成示於表 1。重量平均分子量為 25 萬左右。

於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費 3~5 小時滴下甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 792g 同時於 30℃ 使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分 45% 之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將其進行噴霧乾燥，使揮發至成為揮發成分 1.2%，可得到樹脂粉體。

【0078】

[比較製造例 2]

將使八甲基環四矽氧烷 600g、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基

甲基二乙氧基矽烷 0.6g(信越化學工業股份有限公司製「KBM-502」)、月桂基硫酸鈉 6g 溶解於純水 54g 者，及使十二烷基苯磺酸 6g 溶解於純水 54g 者給入 2L 之聚乙烯製燒杯中，以高速乳化機 homomixer 均勻乳化後，慢慢添加水 470g 進行稀釋，於壓力 300kgf/cm² 通過高壓均質機 2 次，得到均勻的白色乳化液。將該乳化液移至附有攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器之 2L 的玻璃燒瓶中，於 55℃ 進行 24 小時聚合反應後，於 0℃ 熟成 24 小時後，以 10% 碳酸鈉水溶液 12g 中和至中性附近，得到聚矽氧乳化液。

上述乳化液中之有機聚矽氧烷具有上述式 (1) 之結構，R¹ 為甲基，R² 為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基，於各末端之 X 中的二個為甲基，剩餘的一個 X 為羥基或甲氧基。a、b、c 之構成示於表 1。重量平均分子量為 25 萬左右。

於上述所得之聚矽氧乳化液中，耗費 3~5 小時滴下甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 28g 同時於 30℃ 使過氧化物與還原劑進行氧化還原反應，藉以對聚矽氧樹脂成分進行丙烯酸接枝共聚合，得到不揮發成分 44.2% 之聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂乳化液。藉由將其進行噴霧乾燥，使揮發至成為揮發成分 1.2%，可得到樹脂粉體。

【0079】於表 1 記載上述製造例及比較製造例中，乳化液中之有機聚矽氧烷的構成及物性、乳化液之物性，及所得聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂之物性。

【表 1】

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	比較 製造例 1	比較 製造例 2
聚矽氧丙烯烯酸接枝共聚合樹脂之原料構成								
(a1)聚有機矽氧烷 (質量份)	70	70	70	50	80	70	40	95
(a2)甲基丙烯酸甲酯 (質量份)	30	30	30	50	20	20	60	5
(a2)丙烯酸丁酯 (質量份)						10		
乳化液之特性								
平均粒子徑(nm)	240	230	240	300	230	250	320	210
固體成分(%)	45.2	45	45.3	45.5	44.3	44.9	45	44.2
聚矽氧丙烯烯酸接枝共聚合樹脂之特性								
T g (°C)	110	100	110	123	83	65	140	未檢出
平均粒子徑(μm)	88	92	80	83	98	85	87	120
(a1)聚有機矽氧烷之構成								
a	3200	1550	5150	3200	3200	3200	3200	3200
b	1	0.5	2	1	1	1	1	1
c	2	2	2	2	2	2	2	2

【 0080】

<成形方法>

實施例 1~7、比較製造例 1~2

將乙烯/丙烯酸乙酯共聚物(EEA樹脂、製品名：NUC-6520、ENEOS NUC公司製)、氫氧化鎂(製品名：MAGSEEDS S、神島化學工業公司製)，及實施例或比較例所得之樹脂粉體，以下表所示之量以捏合機約於120℃、50rpm進行混練，藉由加壓而成形為厚度約4mm之板狀，藉由切削加工抽出試驗片。針對所得之成形品評價氧指數、外觀、靜動摩擦係數，及觸感。結果示於表2及3。

實施例及比較例所用之EEA樹脂的密度為0.94g/cm³，根據JIS K7210-1：2014所測定之於190℃、荷重2.16kg的熔體流動率為1.6g/10分鐘，丙烯酸乙酯含量為24質量%，橡膠硬度計硬度(D)為85。

實施例及比較例所用之氫氧化鎂，為經矽烷偶合劑表面處理過的難燃劑用氫氧化鎂，具有平均粒徑1.0μm。

【 0081】 實施例及比較例中使用的測定方法係如下所述。

<氧指數試驗>

針對上述試驗片，藉由根據JIS K 7201-2：2007之方法測定成形體之氧指數。

試樣形狀：I形80×10×4mm

試驗條件：A法

測定裝置：使用蠟燭燃燒試驗機 AC2 型

藉由所得之氧指數評價燃燒性。氧指數之值越大，難燃性越優良。

【0082】

<外觀>

以目視觀察成形片之外觀。

○：為無凝集物之乾淨的成形片。

x：可見凝集物

【0083】

<靜動摩擦係數測定>

以 HEIDON TYPE-38(新東科學公司製)使 200g 之金屬壓頭垂直接觸於上述各例之塗膜，測定以 3cm/分鐘移動時之摩擦力，由摩擦力算出靜摩擦係數、動摩擦係數。

【0084】

<觸感>

藉由上述靜動摩擦係數測定所得之靜摩擦係數為未達 0.55，動摩擦係數為未達 0.50，且靜摩擦係數與動摩擦係數之差為 0.05 以下時，將成形體之觸感之評價判定為○。觸感之評價為○的成形體，相較於 x 的成形體，表面之滑動性良好。

【0085】

【表 2】

(質量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
EEA樹脂	100	100	100	100	100	100	100
氫氧化鎂	150	150	150	150	150	150	150
製造例 1	2.5						13.2
製造例 2		2.5					
製造例 3			2.5				
製造例 4				2.5			
製造例 5					2.5		
製造例 6						2.5	
比較製造例 1							
比較製造例 2							
外觀	○	○	○	○	○	○	○
觸感	○	○	○	○	○	○	○
靜摩擦係數	0.50	0.52	0.51	0.53	0.49	0.53	0.42
動摩擦係數	0.46	0.47	0.46	0.48	0.44	0.48	0.37
氧指數	37.3	36.9	36.3	35.4	37.5	36.4	40

【 0086】

【表 3】

(質量份)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
EEA樹脂	100	100	100	100
氫氧化鎂	150	150	150	150
製造例 1		27.8		
製造例 2				
製造例 3				
製造例 4				
製造例 5				
製造例 6				
比較製造例 1			2.5	
比較製造例 2				2.5
外觀	○	○	○	○
觸感	×	×	×	×
靜摩擦係數	0.60	0.65	0.61	0.72
動摩擦係數	0.51	0.52	0.50	0.55
氧指數	31.7	35	33	32.3

[產業上之可利用性]

【0087】如上所述，由本發明之難燃性樹脂組成物所構成的成形體，其難燃性及觸感優良。由本發明之難燃性樹脂組成物所構成的成形體，可成形為空洞之管、薄片等之各種形狀，適於電線以及電纜之被覆膜等。

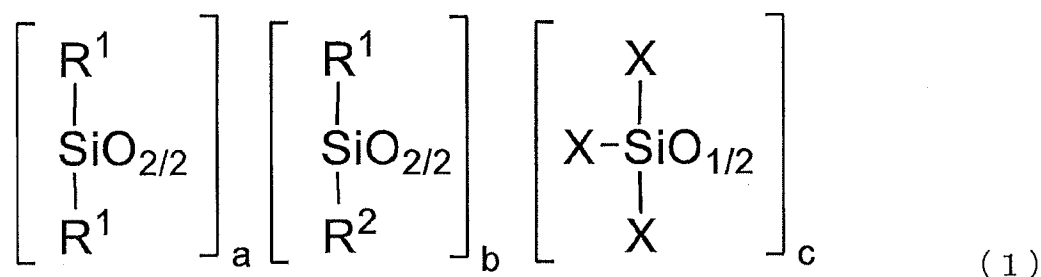
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種難燃性樹脂組成物，其含有下述(I)、(II)及(III)成分；

(I)聚乙烯系樹脂：100質量份、

(II)無機難燃劑：50~300質量份，及

(III)聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，其為下述式(1)表示之聚有機矽氧烷，與選自丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體的至少一種單體之共聚物，該聚有機矽氧烷與丙烯酸酯單位及甲基丙烯酸酯單位的質量比為50：50~90：10：1~20質量份；



(式中， R^1 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基， R^2 為具有巰基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基的碳數1~6之烷基，或乙烯基， X 係彼此獨立為取代或非取代之碳數1~20的1價烴基、碳數1~20之烷氧基，或烴基， a 為1~10,000之正數， b 為0.1~1,000之正數， c 為2，惟，上述式(1)中各矽氧烷單位之鍵結順序不限於上述)。

【請求項2】如請求項1之難燃性樹脂組成物，其中上述式(1)中， R^1 及位於兩末端之 X 的至少一個，係彼此獨立為碳數1~20的直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數6~20之

芳基。

【請求項3】如請求項1或2之難燃性樹脂組成物，其中上述式(1)中之X中的至少2個，為羥基或烷氧基。

【請求項4】如請求項1之難燃性樹脂組成物，其中前述聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂具有平均粒子徑 $150\mu\text{m}$ 以下。

【請求項5】如請求項1之難燃性樹脂組成物，其中前述聚矽氧丙烯酸接枝共聚合樹脂，為

- (i)上述式(1)表示之聚有機矽氧烷、
- (ii)丙烯酸酯單體或甲基丙烯酸酯單體，與任意的含有可與前述(ii)成分共聚合之官能基的單體
- (iii)的共聚物。

【請求項6】如請求項1之難燃性樹脂組成物，其中聚乙烯系樹脂，為選自乙烯聚合物、乙烯與乙烯以外之1種或2種以上之 α -烯烴的隨機共聚物、乙烯與乙烯以外之1種或2種以上之 α -烯烴的嵌段共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物，及乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的至少一者。

【請求項7】如請求項1之難燃性樹脂組成物，其中無機難燃劑，係選自金屬氫氧化物、經表面處理之金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬碳酸鹽化合物、金屬粉、硼化合物，及低熔點玻璃。

【請求項8】如請求項7之難燃性樹脂組成物，其中前

述無機難燃劑，為經高級脂肪酸或矽烷偶合劑表面處理之金屬氫氧化物。

【請求項9】一種管狀或薄片狀成形體，其係由如請求項1~8中任一項之難燃性樹脂組成物所構成。

【請求項10】一種電線，其具有由如請求項1~8中任一項之難燃性樹脂組成物所構成之層。

【請求項11】一種電纜，其具有由如請求項1~8中任一項之難燃性樹脂組成物所構成之層。