

(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2015-61893

(P2015-61893A)

(43) 公開日 平成27年4月2日(2015.4.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08F 283/12	(2006.01)	C08F 283/12		4 J O O 2
C08L 23/00	(2006.01)	C08L 23/00		4 J O 2 6
C08L 51/08	(2006.01)	C08L 51/08		
C08K 3/34	(2006.01)	C08K 3/34		
C08K 3/26	(2006.01)	C08K 3/26		
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁)				

(21) 出願番号	特願2013-225353 (P2013-225353)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成25年10月30日 (2013.10.30)		三菱レイヨン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-171327 (P2013-171327)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(32) 優先日	平成25年8月21日 (2013.8.21)	(72) 発明者	木浦 正明
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社大竹研究所内
		(72) 発明者	野殿 光史
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社大竹研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤、ポリオレフィン樹脂組成物及びその成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ポリオレフィン樹脂に配合することにより、摺動性向上効果を発現するポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤を提供する。

【解決手段】ポリオルガノシロキサンを含むゴムに1種以上のビニル単量体をグラフトしたゴム含有グラフト共重合体(a)からなるポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤(A)。ゴム含有グラフト共重合体(a)のトルエン不溶分が10質量%以上である前記ポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤(A)。ポリオルガノシロキサンを含むゴムがポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートとからなる複合ゴムである前記ポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤(A)。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリオルガノシロキサンを含むゴムに 1 種以上のビニル単量体をグラフトしたゴム含有グラフト共重合体 (a) からなるポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A)。

【請求項 2】

ゴム含有グラフト共重合体 (a) のトルエン不溶分が 10 質量%以上である請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A)。

【請求項 3】

ポリオルガノシロキサンを含むゴムがポリオルガノシロキサンからなるゴムである請求項 1 または 2 に記載のポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A)。

【請求項 4】

ポリオルガノシロキサンを含むゴムがポリオルガノシロキサンとポリアルキル (メタ) アクリレートを含有する複合ゴムである請求項 1 または 2 に記載のポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A)。

【請求項 5】

ゴム含有グラフト共重合体 (a) 中のポリオルガノシロキサン含有量が 10 ~ 95 質量%である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A)。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A) とポリオレフィン樹脂 (B) とを含むポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 7】

ポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A) の含有量が 0.1 ~ 40 質量% (ただし、(A) と (B) の合計を 100 質量%とする) である請求項 6 に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 8】

ポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤 (A) の含有量が 0.1 ~ 7 質量% (ただし、(A) と (B) の合計を 100 質量%とする) である請求項 6 に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 9】

ポリオレフィン樹脂 (B) がポリプロピレンである請求項 6 ~ 8 いずれか一項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 10】

さらに充填材 (C) を含む請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 11】

充填材 (C) がタルク、炭酸カルシウム、マイカのいずれかである請求項 10 に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン樹脂組成物を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリオレフィン樹脂に配合されることにより、高度な摺動性を付与できるポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤、摺動性向上剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物及びその成形体に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリオレフィン樹脂は軽量で高い剛性を有し、かつ安価であることから様々な分野で使

10

20

30

40

50

用される汎用プラスチックであり、軽量・高剛性の特徴を生かし、特に自動車用部材に広く用いられている。

【0003】

近年、自動車業界ではハイブリッド化、電気自動車化が進み、室内空間の静寂化に伴う、プラスチック部材のきしみ音低減要求が急速に高まっている。このため、プラスチック部材、中でもポリオレフィン樹脂の摺動性向上に関するニーズが高まっている。樹脂材料に摺動性が付与されると耐傷付き性も改善され、元来傷つき性に問題のあるポリオレフィン樹脂向け摺動性向上剤のニーズは益々強まってきている。

【0004】

熱可塑性樹脂に摺動性を付与する技術開発は古くから行われており、シリコンオイルを熱可塑性樹脂に配合することで高い摺動性を付与できることが知られている。例えば、特許文献1には、エチレンプロピレンゴムにシリコンオイルを配合することで、高い摺動性が付与できることが記載されている。しかしながら、シリコンオイル配合による摺動性付与技術は成形体表面に低分子のシリコンオイルがブリードすることによって摺動性を付与する技術であり、経時的に過剰なブリードを招き、成形体表面にベタツキ感が出るなどの問題があるばかりでなく、表面を溶剤等で拭取ると摺動性能が低下するなどの問題を有していた。

10

【0005】

上記のような問題を起こさない摺動性向上技術としては、フッ素樹脂を熱可塑性樹脂に配合する技術が知られている。例えば、特許文献2には、ポリアミド樹脂にフッ素系樹脂を配合することにより得られる成形体に高い摺動性を付与できることが記載されている。しかしながら、近年、自動車用部材では環境問題への関心の高まりから脱ハロゲンの要求が強く、フッ素樹脂の配合は大きく制限されている。

20

【0006】

経時的ベタツキがなく、またハロゲン元素を含まない摺動性付与技術としては、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合する技術が知られている。例えば、特許文献3には、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル(メタ)アクリレートからなる複合ゴムに1種以上のビニル単量体をグラフトして得たグラフト重合体をポリカーボネート系樹脂に配合することで、ベタツキの無い摺動性に優れた樹脂組成物を得ることができる技術が記載されているが、上記グラフト共重合体をポリオレフィン系樹脂に適用した事例についての記述は無い。また、ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体をポリオレフィン樹脂に配合した技術としては、特許文献4に記述はあるものの、難燃助剤として配合されたものであって摺動性に関する記述はなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平4-275353号公報

【特許文献2】特開2005-239902号公報

【特許文献3】特開2011-26476号公報

【特許文献4】特開2000-26664号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ポリオレフィン樹脂に配合されることで高度な摺動性を付与できるポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤、当該摺動性向上剤とポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂組成物及びその成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、ポリオルガノシロキサンを含むゴムに1種以上のビニル単量体をグラフトしたゴム含有グラフト共重合体(a)からなるポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤(A)に

50

関する。また、本発明は前記ポリオレフィン樹脂用摺動性向上剤（Ａ）とポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂組成物に関する。さらに本発明は前記熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる成形体に関する。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の摺動性向上剤をポリオレフィン樹脂に配合することにより、高度な摺動性を付与することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明において「（メタ）アクリレート」は「メタクリレート」又は「アクリレート」の少なくとも一方を意味する。

本発明のポリオレフィン用摺動性向上剤（Ａ）は、ポリオルガノシロキサンを含むゴムに１種以上のビニル単量体をグラフトしたゴム含有グラフト共重合体（ａ）からなる。

【００１２】

本発明において、ポリオルガノシロキサンを含むゴムは、ポリオルガノシロキサンゴム、又はポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含有する複合ゴムであることが好ましく、ポリオルガノシロキサンゴムであることが特に好ましい。ポリオルガノシロキサンゴムとしては、ポリジメチルシロキサンゴムが特に好ましい。ポリオルガノシロキサンゴムを用いることで、少量の添加でより高い摺動性向上効果を得ることができ有利である。

【００１３】

ポリオルガノシロキサンは、オルガノシロキサン単位を構成単位として含有する重合体である。ポリオルガノシロキサンゴムは、オルガノシロキサン、又は、必要に応じて使用される成分を含むオルガノシロキサン混合物を重合することにより得ることができる。必要に応じて使用される成分としては、シロキサン系架橋剤、シロキサン系グラフト交叉剤、及び末端封鎖基を有するシロキサンオリゴマー等が挙げられる。

【００１４】

オルガノシロキサンとしては、鎖状オルガノシロキサン、環状オルガノシロキサンのいずれも用いることができる。環状オルガノシロキサンは、重合安定性が高く、重合速度が速いので好ましい。環状オルガノシロキサンとしては、３～７員環のものが好ましく、例えば、以下に示す化合物等が挙げられる。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。これらのオルガノシロキサンは、１種を単独で使用できる他、２種以上を混合して用いても良い。これらのオルガノシロキサンの中でも、ポリオルガノシロキサン系ゴムの粒子径を制御しやすいことから、６０質量％以上がオクタメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【００１５】

シロキサン系架橋剤としては、シロキシ基を有するものが好ましい。シロキサン系架橋剤を用いることにより、架橋構造を有するポリオルガノシロキサンを得ることが出来る。ポリオルガノシロキサンに架橋構造を取らせることで、ポリオルガノシロキサンの経時的な成形体表面への移行を抑制でき、成形体表面のべたつき感などを抑制できる。シロキサン系架橋剤としては、例えば、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ－ｎ－プロブキシシラン、テトラブトキシシラン等の３官能又は４官能性の架橋剤を挙げることができる。中でも、４官能の架橋剤が好ましく、テトラエトキシシランが特に好ましい。シロキサン系架橋剤の含有量は特に限定されないが、オルガノシロキサン混合物１００質量％中、０．１～３０質量％であることが好ましい。

【００１６】

シロキサン系グラフト交叉剤は、シロキシ基を有すると共にビニル単量体と共重合可能な官能基を有するものである。シロキサン系グラフト交叉剤を用いることでビニル単量体と共重合可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンを得ることができる。このようなグラフト交叉剤を用いることにより、ポリオルガノシロキサンに対して、後述する複合ゴム用アルキル（メタ）アクリレート成分、又はグラフト用ビニル単量体をラジカル重合によってグラフトさせることができる。

【0017】

シロキサン系グラフト交叉剤としては、例えば、
-（メタ）アクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、
-（メタ）ア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）ア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）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、
-（メタ）ア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）ア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）ア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、メトキシジメチルビニルシラ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ロキサン；1,3-ビス（3-メタクリロイルオキシプロピル）テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス（3-メルカプトプロピル）テトラメチルジシロキサン等のジシロキサンが挙げられる。

10

20

【0018】

これらは1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。シロキサン系グラフト交叉剤の含有量としては、オルガノシロキサン混合物100質量%中、0.5～20質量%であることが好ましい。

【0019】

末端封鎖基を有するシロキサンオリゴマーとは、オルガノシロキサンオリゴマーの末端にアルキル基等を有し、ポリオルガノシロキサンの重合を停止させる役割を持つものである。末端封鎖基を有するシロキサンオリゴマーとしては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ビス（3-グリシドキシプロピル）テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、メトキシトリメチルシランが挙げられる。

30

【0020】

また、ビニル重合性官能基を有するシロキサンとして例示した1,3-ビス（3-メタクリロイルオキシプロピル）テトラメチルジシロキサンは、末端封鎖基を有するシロキサンとして用いることもできる。

【0021】

上記ポリオルガノシロキサンゴムを製造する方法は特に限定されず、以下に記述するような公知の方法で製造できる。

まず、オルガノシロキサン、必要に応じてシロキサン系グラフト交叉剤、シロキサン系架橋剤、及び必要に応じて末端封鎖基を有するシロキサンオリゴマーを含有するシロキサン混合物に、乳化剤、酸触媒及び水を添加して乳化させ、シロキサンラテックスを得る。

40

【0022】

次いで、このシロキサンラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化し、微粒子化したシロキサンラテックスを得る。微粒子化したシロキサンラテックスを得る方法としては、シリコーン系重合体の粒子径分布を小さくできることから、ホモジナイザーを使用する方法が好ましい。

【0023】

この後、微粒子化したシロキサンラテックスを、例えば80℃の高温下で重合する。重合後、アルカリ性物質により中和して、シリコーン系重合体のラテックスを得る。

【0024】

50

シリコーン系重合体のラテックスを製造する際に用いる乳化剤は特に制限されないが、アニオン系乳化剤及びノニオン系乳化剤が好ましい。

【 0 0 2 5 】

アニオン系乳化剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールが挙げられる。これらの乳化剤は 1 種を単独で又は 2 種以上を併用することができる。

【 0 0 2 7 】

乳化剤の使用量としては、特に限定されないが、シロキサン混合物 1 0 0 質量 % 中、0 . 0 5 ~ 3 0 質量 % が好ましい。乳化剤の使用量がシロキサン混合物 1 0 0 質量 % 中 0 . 0 5 質量 % 以上であれば、シロキサン混合物の乳化分散状態が安定になり、3 0 質量 % 以下であれば、得られる樹脂組成物の着色を抑制することができる。

【 0 0 2 8 】

シロキサン混合物を重合する際に用いる酸触媒としては、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、硝酸等の鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は 1 種を単独で又は 2 種以上を併用することができる。

【 0 0 2 9 】

酸触媒の使用量としては、シロキサン混合物 1 0 0 質量 % 中、0 . 0 5 ~ 1 0 質量 % が好ましく、0 . 2 ~ 5 質量 % がより好ましい。酸触媒の使用量が 0 . 0 5 質量 % 以上であれば、シロキサン混合物の重合速度が適切でシリコーン系重合体の生産性が良好となり、1 0 質量 % 以下であれば、得られる樹脂組成物の着色を抑制することができる。

【 0 0 3 0 】

シリコーン系重合体を製造する際の酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物のラテックスに一括で添加する方法、シロキサン混合物のラテックスに一定速度で滴下する方法が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

シロキサン混合物の重合の停止は、例えば、反応液を冷却し、更にラテックスに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等のアルカリ性物質を添加して中和することによって行うことができる。

【 0 0 3 2 】

本発明において、ポリオルガノシロキサンを含むゴムとして、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとを含有する複合ゴム（以下、「本複合ゴム」と略す場合がある。）を用いることができる。

【 0 0 3 3 】

本複合ゴムに用いるポリアルキル（メタ）アクリレートは、架橋構造を有し、以下の F O X の式で表されるガラス転移温度が 0 以下であることが好ましい。

$$1 / (2 7 3 + T g) = (w i / (2 7 3 + T g i)) .$$

上記式中、T g は、共重合体のガラス転移温度（ ）、w i は、単量体 i の質量分率、T g i は、単量体 i を重合して得られる単独重合体のガラス転移温度（ ）である。単独重合体の T g の値は、POLYMER HANDBOOK Volume 1 (W I L E Y - I N T E R S C I E N C E) に記載の値である。

【 0 0 3 4 】

本複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン及びポリアルキル（メタ）アクリレートの他に

10

20

30

40

50

、必要に応じて、ブタジエン系ゴムや、ガラス転移温度が 0 を超える重合体を含有してもよい。

【 0 0 3 5 】

ポリアルキル（メタ）アクリレートは、アルキル（メタ）アクリレート成分を重合して得ることができる。アルキル（メタ）アクリレート成分は、アルキル（メタ）アクリレート、及び必要に応じてアクリル系架橋剤、アクリル系グラフト交叉剤を使用することが好ましい。アクリル系グラフト交叉剤を用いてグラフト重合に用いるビニル単量体と化学結合を持たせることにより、ポリオレフィン樹脂中での分散性を向上でき、成形体の外観を低下させない。

【 0 0 3 6 】

アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。上記アルキル（メタ）アクリレートの中でも、重合の安定性に優れることから、*n*-ブチルアクリレートが好ましい。これらのアルキル（メタ）アクリレートは 1 種を単独で又は 2 種以上を併用することができる。

【 0 0 3 7 】

アクリル系架橋剤としては、例えば以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリアリルトリメリテート等。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。アクリル系グラフト交叉剤としては例えば以下のものが挙げられる。アリル（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート等。これらのアクリル系グラフト交叉剤は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 8 】

本複合ゴムの製造方法としては、例えば、ポリオルガノシロキサンラテックスにアルキル（メタ）アクリレート成分を添加し、公知のラジカル重合開始剤を使用して重合して、複合ゴムのラテックスを得る方法等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

ポリオルガノシロキサンのラテックスにアルキル（メタ）アクリレート成分を添加する方法としては、例えば、ポリオルガノシロキサンのラテックスにアルキル（メタ）アクリレート成分を一括で添加する方法、ポリオルガノシロキサンのラテックスにアルキル（メタ）アクリレート成分を一定速度で滴下する方法が挙げられる。上記方法の中では、得られる成形体の耐衝撃性が向上することから、ポリオルガノシロキサンのラテックスにアルキル（メタ）アクリレート成分を一括で添加する方法が好ましい。

【 0 0 4 0 】

複合ゴムのラテックスを製造する際には、ラテックスを安定化させ、複合ゴムの体積平均粒子径を制御するために、乳化剤を追加することができる。複合ゴムのラテックスを製造する際に用いる乳化剤としては、前述のポリオルガノシロキサンのラテックスを製造する際に用いる乳化剤と同様のものが挙げられ、アニオン系乳化剤及びノニオン系乳化剤が好ましい。

【 0 0 4 1 】

アルキル（メタ）アクリレート成分の重合に用いる重合開始剤としては、過酸化物、有機過酸化物及びアゾ系開始剤から選ばれる 1 種以上の重合開始剤が挙げられる。過酸化物については、過酸化物を単独で用いる場合と、還元剤等と併用してレドックス系開始剤として用いる場合がある。有機過酸化物も同様に、有機過酸化物を単独で用いる場合と、還元

10

20

30

40

50

剤等と併用してレドックス系開始剤として用いる場合がある。アゾ系開始剤には、油溶性アゾ系開始剤と水溶性アゾ系開始剤がある。

【0042】

過酸化物としては、例えば、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

【0043】

有機過酸化物としては、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド、キュメインハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、サクシニクアシッドパーオキシド、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが挙げられる。これらの有機過酸化物は1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

10

【0044】

過酸化物又は有機過酸化物を、還元剤と組み合わせてレドックス系開始剤とする場合、上記の過酸化物又は有機過酸化物と、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、L-アスコルビン酸、フルクトース、デキストロース、ソルボース、イノシトール等の還元剤と、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩を組み合わせて用いることが好ましい。これらの還元剤は1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

20

【0045】

油溶性アゾ系開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

【0046】

水溶性アゾ系開始剤としては、例えば、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシメチル)-2-メチルプロピオナミジン]ハイドレート、2, 2'-アゾビス-(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩等の水溶性アゾ系開始剤が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

30

【0047】

本複合ゴム(100質量%)中の、ポリオルガノシロキサン含有率は、特に限定されないが、1質量%以上であることが好ましい。本複合ゴム中のポリオルガノシロキサンの含有率が1質量%以上であれば、得られる成形体の摺動性を付与することができる。ポリオルガノシロキサン含有量として、30~99質量%が好ましく、50~95質量%が更に好ましく、70~90質量%が特に好ましい。

【0048】

本発明のポリオルガノシロキサンを含むゴム(ポリオルガノシロキサンゴム又は複合ゴム)のラテックスの体積平均粒子径は、特に限定されないが、50~1000nmの範囲であることが好ましい。体積平均粒子径が50nm以上であれば、ラテックス安定性に優れ、1000nm以下であれば、得られる成形体に優れた摺動性を付与することができる。

40

【0049】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(a)は、ポリオルガノシロキサンを含むゴムに対して、1種以上のビニル単量体をグラフト重合することによって、得ることができる。グラフト成分は、ポリオルガノシロキサンゴムを被覆し、粉体回収した際に粉体取扱い性を付与すると共に、ポリオレフィン樹脂に混ぜる際に、ポリオルガノシロキサンを分散させる役割を果たす。

【0050】

グラフト重合に用いるビニル単量体は特に限定されず、任意の単量体を用いることがで

50

きる。グラフト重合用ビニル単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等の芳香族ビニル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類等が挙げられる。上記ビニル単量体は1種を単独で使用する他、2種以上を併用して使用できる。

【0051】

グラフト単量体成分（グラフト重合用ビニル単量体の重合方法としては、例えば、ポリオルガノシロキサンを含むゴムのラテックスにグラフト単量体成分を添加し、1段又は多段で重合する方法が挙げられる。ポリオルガノシロキサングラフト単量体成分を重合する場合、アクリル系グラフト交叉剤を用いてグラフト単量体成分と化学結合を持たせることが好ましい。グラフト重合体とゴム層に化学結合を持たせることによりポリオレフィン樹脂中での分散性を向上でき、成形体の外観を低下させない。

10

【0052】

多段で重合する場合は、ポリオルガノシロキサンを含むゴムのラテックスの存在下で、グラフト単量体成分を分割添加又は連続添加して重合することが好ましい。このような重合方法により良好な重合安定性が得られ、且つ所望の粒子径及び粒子径分布を有するラテックスを安定に得ることができる。

20

【0053】

グラフト単量体成分の重合に用いる重合開始剤としては、前述のアルキル（メタ）アクリレート成分の重合に用いる重合開始剤と同様のものが挙げられる。

【0054】

グラフト単量体成分を重合する際には、ラテックスを安定化させ、本重合体の平均粒子径を制御するために、乳化剤を添加することができる。グラフト単量体成分を重合する際に用いる乳化剤としては、前述のポリオルガノシロキサンのラテックスを製造する際に用いる乳化剤と同様のものが挙げられ、アニオン系乳化剤及びノニオン系乳化剤が好ましい。

【0055】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体（a）100質量％中の、ポリオルガノシロキサン含有量は、特に限定されないが、10質量％～95質量％の範囲であることが好ましい。ポリオルガノシロキサンの含有率が10質量％以上であれば、得られる成形体に高い摺動性を付与することができる。ポリオルガノシロキサン含有量として、30質量％以上が好ましく、50質量％以上が更に好ましく、70質量％以上が特に好ましい。ポリオルガノシロキサンの含有率が95％以下であれば、得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体（a）に十分な粉体取扱い性を付与できる。

30

【0056】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体（a）の体積平均粒子径としては、ラテックス安定性及び得られる成形体の摺動性及び表面外観が良好となることから、50～1000nmが好ましい。体積平均粒子径が50nm以上であれば、得られるラテックスの重合安定性が確保できる。また体積平均粒子径が1000nm以下であれば、得られる成形体に高い摺動性と表面外観が良好となる。

40

【0057】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体（a）100質量％中のグラフト成分の含有量は、特に限定されないが、1～99質量％の範囲であることが好ましい。グラフト成分の含有量が1質量％以上であれば、得られるグラフト共重合体に高い粉体取扱い性を付与できる。また、グラフト成分の含有量が99質量％未満であれば、得られる成形体に高い摺動性を付与できる。グラフト成分の含有量として3～80質量％が好ましく、5～50質量％が更に好ましい。

50

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (a) のトルエン不溶分の量は特に限定されないが、10質量%以上であることが好ましい。トルエン不溶分の量が10質量%以上あれば、低分子量シロキサンの経時的なブリードアウトによる成形体表面のベタツキ感や成形体の摺動性能の経時変化を抑制することができる。トルエン不溶分の量として30質量%以上が好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、70質量%以上が特に好ましく、85質量%以上が最も好ましい。トルエン不溶分を10質量%以上に制御するには、シロキサン系架橋剤、シロキサン系グラフト交叉剤等を使用し、ポリオルガノシロキサンに架橋構造を取らせること、またはビニル単量体をグラフトする際にアクリル系グラフト交叉剤を使用することで達成できる。

【0058】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (a) を乳化重合して得られる。

【0059】

得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) の回収方法は特に限定されず、凝固回収、噴霧乾燥 (スプレードライ) 回収、凍結乾燥回収、遠心分離回収など公知の方法で回収できる。これらの回収方法の中でも、得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) の粉体の均一性の観点から、凝析法、スプレードライ法であることが好ましい。

【0060】

凝固回収法を用いてポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) の粉体回収を行う場合、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) のラテックスを30~90で凝析剤に接触させ、攪拌しながら凝析させてスラリーとし、脱水乾燥することで、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) の粉体を回収することができる。凝固回収法における凝析剤としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、磷酸等の無機酸類；蟻酸、酢酸等の有機酸類；硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の無機塩類；酢酸カルシウム等の有機塩類が挙げられる。

【0061】

スプレードライ法を用いてポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) の粉体回収を行う場合、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) のラテックスを、入口温度120~220、出口温度40~90の条件で、スプレードライヤーにより噴霧乾燥することで、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) の粉体を回収することができる。出口温度としては、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) の粉体の1次粒子への解砕性の観点から、40~80であることが好ましく、40~70であることが更に好ましい。

【0062】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) は、同一の重合体を単独で用いてもよく、組成、粒子径等の異なる重合体を2種以上併用してもよい。

【0063】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) はポリオレフィン樹脂に配合されることにより、高い摺動性付与能を発現する。

【0064】

本発明におけるポリオレフィン樹脂とは、オレフィン系単量体の単独重合体又はオレフィン系単量体を50質量%以上含有する共重合体を言い、オレフィン系単量体としては、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、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンが挙げられる。オレフィン系単量体の単独重合体又はオレフィン系単量体を主成分とする共重合体の具体例としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン、及びこれらの混合樹脂が挙げられる。これらのポリオレフィン樹脂の中でも、本発明の摺動性向上剤 (A) 配合による摺動性向上効果の点でポリプロピレン及びポリエチレンが好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0065】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、摺動性向上剤（A）とポリオレフィン樹脂（B）を含む。本発明のポリオレフィン樹脂組成物中の摺動性向上剤（A）の割合は、ポリオレフィン樹脂組成物を成形して得られる成形体の摺動性能に合わせて自由に設定できる。摺動性向上剤（A）の割合として、ポリオレフィン樹脂組成物の全量を100質量%とした時、0.1～40質量%であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂組成物中の摺動性向上剤（A）の濃度が0.1質量%以上であれば、十分な摺動性向上効果を発現する。摺動性向上剤（A）の濃度が40質量%以下であれば、得られる成形体において弾性率等の物性の変化が軽微である。摺動性向上剤（A）の濃度として、0.2～25質量%がより好ましく、0.5～15質量%であることがさらに好ましく、0.5～7質量%であることが特に好ましい。

10

【0066】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、摺動性向上剤（A）とポリオレフィン樹脂（B）の他に、その他の添加剤を配合しても良い。その他の添加剤としては、充填剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定化剤、滑剤、発泡剤等が挙げられる。

【0067】

充填剤（C）としては、例えば、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス繊維、炭素繊維、炭酸マグネシウム、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタンホワイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック等が挙げられる。これらの充填剤は1種を単独で使用できる他、2種以上を組み合わせ使用できる。これらの充填剤の中でもタルク、炭酸カルシウム、マイカは自動車用部材として好適に使用される。充填剤の量は特に限定されず、摺動性向上剤（A）とポリオレフィン樹脂（B）の合計を100質量部とした場合、1～100質量部の範囲であることが好ましい。

20

【0068】

難燃剤としては、例えば、「FR-1025M」、「FR-1524」、「FR-2124」、「F-2016」、「F-2300」、「F-2310」、「F-2300H」（商品名、ICL-IPジャパン（株）製）；「フレームカット 120G」、「フレームカット 121K」、「フレームカット 122K」（商品名、東ソー（株）製）；「SAYTEX RB-100」、「SAYTEX BT-93」、「SAYTEX BT-93W」、「SAYTEX 8010」、「SAYTEX HP-7010P」（商品名、アルベマール日本（株））等の臭素系難燃剤；「アデカスタブ FP-2100J」、「アデカスタブ FP-2200」、「アデカスタブ FP-2200S」（商品名、（株）ADEKA）；「ファイアカットP770」（商品名、鈴裕化学（株））等のリン酸塩系難燃剤；「TPP」、「TCP」、「TXP」、「CDP」、「CR-733S」、「CR-741」、「PX-200」、「TMCPP」、「CR-900」、「CR-509」、「CR-530」、「CR-504L」（商品名、大八化学工業（株））；「アデカスタブ PFR」、「アデカスタブ FP-500」、「アデカスタブ FP-600」（商品名、（株）ADEKA）等のリン酸エステル系難燃剤；水酸化マグネシウムを主成分とした難燃剤、水酸化アルミニウムを主成分とした難燃剤、これらの混合物が挙げられる。これらの難燃剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。難燃剤の量は特に限定されず、摺動性向上剤（A）とポリオレフィン樹脂（B）の合計を100質量部とした場合、1～200質量部の範囲であることが好ましい。

30

40

【0069】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等の公知の酸化防止剤を用いることができる。これらの酸化防止剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。酸化防止剤の量は特に規定されず、摺動性向上剤（A）とポリオレフィン樹脂（B）の合計を100質量部とした場合、0.1～2質量部の範囲であることが好ましい。酸化防止剤の量がこの範囲であれば、酸化防止能が付与できる。

【0070】

50

光安定剤としては、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤等の公知の光安定剤を用いることができる。これらの光安定剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。光安定剤の量は特に規定されず、摺動性向上剤（Ａ）とポリオレフィン樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部とした場合、０．１～２質量部の範囲であることが好ましい。光安定剤の量がこの範囲であれば、光安定化機能を付与できる。

【００７１】

滑剤としては、例えば、ラウリル酸、パルミチン酸、オレイン酸又はステアリン酸のナトリウム、カルシウム又はマグネシウム塩が挙げられる。これらの滑剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。滑剤の量は特に規定されず、摺動性向上剤（Ａ）とポリオレフィン樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部とした場合、０．１～３質量部の範囲であることが好ましい。滑剤の量がこの範囲であれば、押出時の滑性を付与できる。

10

【００７２】

発泡剤としては、無機発泡剤、揮発性発泡剤、分解型発泡剤等の公知の発泡剤を用いることができる。

無機発泡剤としては、例えば、二酸化炭素、空気、窒素が挙げられる。

揮発性発泡剤としては、例えば、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素；シクロブタン、シクロペンタン等の環式脂肪族炭化水素；トリクロロフロロメタン、ジクロロジフロロメタン、ジクロロテトラフロロエタン、メチルクロリド、エチルクロリド、メチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

20

分解型発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、重炭酸ナトリウムが挙げられる。

これらの発泡剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。発泡剤の量は特に規定されず、所望の発泡倍率に応じて任意に設定できる。発泡剤の量として、摺動性向上剤（Ａ）とポリオレフィン樹脂（Ｂ）の合計を１００質量部とした場合、０．１～１０質量部の範囲であることが好ましい。発泡剤の量がこの範囲であれば、得られる成形体の外観を悪化させることなく、発泡成形体を得ることができる。

【００７３】

摺動性向上剤（Ａ）、ポリオレフィン樹脂、必要に応じその他の添加剤を混合する方法は、押出混練、ロール混練等の公知の溶融混練を用いることができる。

【００７４】

30

溶融混練方法は、特に限定されるものではなく、本発明の摺動性向上剤（Ａ）、ポリオレフィン樹脂（Ｂ）を同時に溶融混練してもよく、摺動性向上剤（Ａ）の全量とポリオレフィン樹脂（Ｂ）の一部とを溶融混練してマスターバッチを製造した後、前記マスターバッチ及びポリオレフィン樹脂（Ｂ）の残部を溶融混練してもよい。マスターバッチ作成後に溶融混練する場合、マスターバッチ作成時のポリオレフィン樹脂（Ｂ）とマスターバッチを添加するポリオレフィン樹脂（Ｂ）は同一のものをを用いても良いし、異なる種類のポリオレフィン樹脂を用いても良い。

【００７５】

マスターバッチ中の摺動性向上剤（Ａ）の含有量は特に規定されず、任意の割合で配合できる。マスターバッチ１００質量％中の摺動性向上剤（Ａ）の含有量は、１～７０質量％が好ましい。摺動性向上剤（Ａ）の濃度が１質量％以上であれば、得られる成形体に十分な摺動性を付与できる。摺動性向上剤（Ａ）の濃度が７０質量％以下であれば、安定にマスターバッチを押出することができる。尚、摺動性向上剤（Ａ）を含むマスターバッチ中に、充填剤、難燃剤などのその他の改質剤を添加することも自由である。

40

【００７６】

溶融混練温度は、ポリオレフィン樹脂の種類に応じて、適宜設定することができ、１６０～２８０であることが好ましく、１８０～２４０であることがより好ましい。

【００７７】

本発明の成形体は、本発明のポリオレフィン樹脂組成物を成形して得られる。

成形方法は、公知の成形方法を用いることができ、例えば、押出成形、射出成形、カレ

50

ンダー成形、ブロー成形、熱成形、発泡成形、真空成形、溶融紡糸が挙げられる。

【0078】

本発明の成形体は、成形体表面の摺動性と耐傷つき性に優れるため、自動車用部材、家電用部材、医療用部材、建築部材に好適である。

【実施例】

【0079】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中の「部」及び「%」は、「質量部」及び「質量%」を示す。

【0080】

(1) 摺動性

得られた成形体について、室温23℃、湿度50%の雰囲気中で以下の測定条件にて動摩擦係数の測定を行い、下記の基準で評価を行った。

荷重：30N

走行速度：2mm/min

測定距離：10cm

往復回数：30回

尚、動摩擦係数(μ)は、次式により求められる成形体の摺動性を示す代表的評価値であり、値が小さいほど、高い摺動性を示す。

$$\mu = f \times r / L \times R \quad [-]$$

μ：動摩擦係数

f：ロードセルで検出した摩擦力

R：試料平均半径

r：軸中心ロードセル長さ

L：荷重

<評価基準>

：動摩擦係数が0.1以下

：動摩擦係数が0.1より大きく、0.2以下

：動摩擦係数が0.2より大きく、0.25以下

x：動摩擦係数が0.25より大きい

【0081】

(2) 耐傷付き性

上記、摺動性評価後の試験の状態を目視で確認し、以下の基準で評価を行った。

<評価基準>

：ほぼ傷が入っていない

：十分に確認すれば傷が確認できる

x：明らかな傷が確認できる

【0082】

(3) 曲げ弾性率

得られた成形体について、JIS K-7171に準じて曲げ弾性率を測定した。

尚、成形体は長さ：80mm、厚さ：10mm、幅：4mmの成形体である。

【0083】

(4) 体積平均粒子径(dv)

粒子を含有するラテックスを蒸留水で希釈して濃度約3%の希釈ラテックスの試料0.1mLを作製し、キャピラリー式粒度分布測定器(CHDF2000型(商品名)、MATTEC社(米国)製)を用いて体積平均粒子径(dv)を測定した。測定条件は、流速1.4mL/分、圧力約2.76MPa(約4,000psi)、温度35℃とした。また、測定には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、液性はほぼ中性にした。測定前には、粒子径既知の単分散ポリスチレン(DUKE社(米国)製)を標準粒子径物質とし、20~800nmの合計12点の粒子径を測定して、検量線を作成した。

体積平均粒子径 (d_v) については、前記粒子径測定結果の体積分布における解析値を体積平均粒子径 (d_v) とした。

(5) トルエン不溶分

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) を 0.5 g 精秤し、室温にてトルエン 80 mL に 24 時間浸漬し、12,000 rpm にて 60 分間遠心分離し、分離したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a) を再度精秤することにより、トルエン不溶分の質量分率 (質量%) を算出した。

【0084】

< 摺動性及び耐傷付き性評価用試験片の作成 >

摺動性向上剤 (A) と、ポリオレフィン樹脂 (B) として「ノバテック PP FY-4」(商品名、日本ポリプロ社製 ホモポリプロピレン MFR = 5 g / 10 min) を、表 21 記載の比率にてハンドブレンドにて混合し、ついで 30 mm 同方向二軸押出機 (機種名「BT-30」(株) プラスチック工学研究所製、L/D = 30) を用い、スクリー回転数: 200 rpm、シリンダー温度: 200 の条件にてポリオレフィン樹脂組成物を得た。得られたポリオレフィン樹脂組成物を 100 t 射出成形機 (機種名「SE-100DU」住友重機械工業 (株) 製) を用い、成型温度: 200、金型温度: 80 の条件にて幅: 100 mm、高さ: 100 mm、厚さ: 3 mm の成形体を作製し、評価に供した。

【0085】

< 曲げ弾性率評価用試験片の作成 >

上記摺動性評価用試験片と同様の方法でポリオレフィン樹脂組成物を得た。得られたポリオレフィン樹脂組成物を、100 t 射出成形機 (機種名「SE-100DU」住友重機械工業 (株) 製) を用い、成型温度: 200、金型温度: 80 の条件にて長さ: 80 mm、厚さ: 10 mm、幅: 4 mm の成形体を作製し、曲げ弾性率の評価に供した。

【0086】

< ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の製造 >

[製造例 1 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a-1) の製造]

テトラエトキシシラン 2 部、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン 0.5 部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン 97.5 部を混合し、シロキサン混合物 100 部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ 1 部溶解した蒸留水 200 部に、上記シロキサン混合物 100 部を加え、ホモミキサーにて 10,000 rpm で予備攪拌した後、ホモジナイザーにより 300 kg / cm² の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサー及び攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら 80 で 5 時間加熱した後、20 で放置し、48 時間後に 5% 水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスの pH を 7.4 に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンラテックス (S-1) を得た。得られたポリオルガノシロキサンの体積平均粒子径は 160 nm であった。

【0087】

上記ポリオルガノシロキサンラテックス (S-1) を 243 部 (ポリオルガノシロキサンとして 81 部) 採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水 100 部を加え、窒素置換をしてから 50 に昇温し、n-ブチルアクリレートが 8.9 部、アリルメタクリレートが 0.1 部及び tert-ブチルヒドロペルオキシドが 0.56 部の混合液を仕込み 30 分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第 1 鉄が 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩が 0.006 部、ロンガリットが 0.26 部及び蒸留水が 5 部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後、内温 70 で 2 時間保持し重合を完了してポリオルガノシロキサン / n-ブチルアクリレート複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、ポリオルガノシロキサン / n-ブチルアクリレート複合ゴム (以下、単に「複合ゴム」ともいう) の体積平均粒子径を測定したところ 220 nm であった。

【 0 0 8 8 】

上記複合ゴムラテックスに、tert - ブチルヒドロペルオキシドが 0 . 0 6 部とメチルメタクリレートが 1 0 部の混合液を 7 0 にて 1 5 分間にわたり滴下し、その後、7 0 で 4 時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム 1 . 5 % の熱水 2 0 0 部中に適下し、凝固、分離し洗浄した後、7 5

で 1 6 時間乾燥し、粉末状のポリオルガノシロキサン / n - ブチルアクリレート複合ゴム含有グラフト共重合体 (a - 1) を得た。これを撹動性向上剤 (A - 1) とした。

【 0 0 8 9 】

[製造例 2 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a - 2) の製造]

テトラエトキシシラン 2 部、 - メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン 2 部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン 9 6 部を混合し、シロキサン混合物 1 0 0 部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 部を溶解した蒸留水 1 5 0 部に、上記シロキサン混合物 1 0 0 部を加え、ホモミキサーにて 1 0 , 0 0 0 r p m で予備撹拌した後、ホモジナイザーにより 3 0 0 k g / c m² の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。

次いで、コンデンサー及び撹拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、オルガノシロキサンラテックスを 8 0 に加熱した後、硫酸 0 . 2 部と蒸留水 4 9 . 8 部との混合物を 3 分間に渡り、連続的に投入した。温度 8 0 の状態で 7 時間保持して重合反応させた後、2 5 に冷却して 6 時間保持した。その後、5 % 水酸化ナトリウム水溶液で p H 7 . 0 になるまで中和し、ポリオルガノシロキサンゴムラテックス (S - 2) を得た。得られたポリオルガノシロキサンの体積平均粒子径は 4 0 0 n m であった。

【 0 0 9 0 】

上記ポリオルガノシロキサンラテックスを 3 0 部 (ポリオルガノシロキサンとして 1 0 部) 採取し、撹拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水 2 0 0 重量部を加え、窒素置換をしてから 5 0 に昇温し、n - ブチルアクリレートが 5 9 . 1 部、アリルメタクリレートが 0 . 9 部及び tert - ブチルヒドロペルオキシドが 1 . 8 0 . 1 8 部の混合液を仕込み 3 0 分間撹拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第 1 鉄が 0 . 0 1 0 . 0 0 1 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩が 0 . 0 3 0 . 0 0 3 部、ロンガリットが 1 . 8 0 . 1 8 部及び蒸留水が 5 部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後、内温 6 5 で 2 時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの体積平均粒子径を測定したところ 4 2 0 n m であった。

【 0 0 9 1 】

さらに、上記複合ゴムラテックスを 6 5 に保持した状態で、メチルメタクリレートを 3 0 部、tert - ブチルヒドロペルオキシドが 0 . 1 4 部の混合液を 1 時間に渡ってフラスコ内に滴下した。滴下終了後、6 5 の温度を 1 時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。

【 0 0 9 2 】

得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム 1 . 5 % の熱水 2 0 0 部中に適下し、凝固、分離し洗浄した後、7 5 で 1 6 時間乾燥し、粉末状のポリオルガノシロキサンゴム / n - ブチルアクリレート複合ゴム含有グラフト共重合体 (a - 2) を得た。これを撹動性向上剤 (A - 2) とした。

[製造例 3 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (a - 3) の製造]

製造例 1 記載のポリオルガノシロキサンラテックス (S - 1) を 2 4 1 部 (ポリオルガノシロキサンとして 8 0 部) 採取し、撹拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水 1 0 0 部を加え、窒素置換をしてから 5 0 に昇温し、アリルメタクリレートが 3 . 0 部及び tert - ブチルヒドロペルオキシドが 0 . 2 部の混合液を仕込み 3 0 分間撹拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第 1 鉄が 0 . 0 0 1 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩が 0 . 0 0 3 部、ロンガリットが 0 . 2 6 部及び蒸

留水が5部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後、内温70で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの体積平均粒子径を測定したところ190nmであった。

上記複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシドが0.12部とメチルメタクリレートが17部、n-ブチルアクリレートが2部の混合液を70にて15分間にわたり滴下し、その後、70で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に適下し、凝固、分離し洗浄した後、75で16時間乾燥し、粉末状のポリオルガノシロキサンゴム含有グラフト共重合体(a-3)を得た。これを摺動性向上剤(A-3)とした。

10

上記摺動性向上剤「A-1」～「A-3」について、表1に組成と評価結果をまとめて示す。

【表1】

複合ゴム系グラフト共重合体		製造例1	製造例2	製造例3
		A-1	A-2	A-3
ポリオルガノシロキサン (固形分)【質量%】	S-1	81		80
	S-2		10	
ゴム用単量体混合物【質量%】	n-BA	8.9	59.1	
グラフト交叉剤【質量%】	AMA	0.1	0.9	3
グラフト用単量体混合物 【質量%】	MMA	10	30	16
	n-BA			1
ゴム種		複合ゴム	複合ゴム	シリコーンゴム
ポリオルガノシロキサン含有量(%)		81	10	80
トルエン不溶分(%)		88	90	88

20

n-BA：n-ブチルアクリレート

AMA：アリルメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート

【0093】

[実施例1]

摺動性向上剤(A)として、上記(A-1)を1部、ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン樹脂「ノバテックFY-4」(商品名、日本ポリプロ(株)、製)99部を混合して、30mm同方向二軸押出機((株)プラスチック工学研究所製、L/D=30)を用いて、スクリー回転数200rpm、シリンダー温度200の条件で押出し、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物を80で12時間乾燥させ、射出成形機(機種名「SE-100DU」、住友重機械工業(株)製)にて上記評価用成形体を成形した。得られた成形体について、上記評価方法にて摺動性、耐傷つき性、曲げ弾性率について評価した。評価結果を表21に示した。

30

【0094】

[実施例2]

摺動性向上剤(A-1)の量を5部に変更した以外は、実施例1と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表21に示した。

【0095】

[実施例3]

摺動性向上剤(A-1)の量を30部に変更した以外は、実施例1と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表21に示した。

40

【0096】

[実施例4]

摺動性向上剤(A)を(A-2)に変更し、その量を表21記載の割合とした以外は、実施例1と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表21に示した。

【0097】

[実施例5]

充填剤として、タルク(日本タルク(株)製「タルクMS」)を20部加えた以外は実

50

施例 2 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 1 に示した。

【 0 0 9 8 】

[実施例 6]

充填剤として、炭酸カルシウム（白石工業（株）製「白艶華 CC - R」）を 2 0 部加えた以外は実施例 2 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 1 に示した。

[実施例 7]

摺動性向上剤（A）を（A - 3）に変更し、その量を表 2 記載の割合とした以外は、実施例 1 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 に示した。

10

[実施例 8]

摺動性向上剤（A - 3）の量を 5 部に変更した以外は、実施例 7 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 に示した。

[実施例 9]

ポリオレフィン樹脂をポリエチレン樹脂「ノバテック HD HJ - 3 6 2 N」（商品名、日本ポリエチレン（株）、製）に変更した以外は実施例 2 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 9 】

[比較例 1]

摺動性向上剤（A）を加えなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 に示した。

20

【 0 1 0 0 】

[比較例 2]

摺動性向上剤（A）を加えなかった以外は、実施例 5 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 に示した。

【 0 1 0 1 】

[比較例 3]

摺動性向上剤（A）を加えなかった以外は、実施例 6 と同様の方法で配合、成形を行い、評価を実施した。結果を表 2 に示した。

30

【 0 1 0 2 】

【 表 2 】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
摺動性向上剤(A)	A-1	1	5	30		5	5			5				
	A-2				5									
	A-3							1	5					
	PP	99	95	70	95	95	95	99	95		100	100	100	
ポリオレフィン樹脂(B)	PE									95				100
	タルク					20						20		
充填剤(C)	炭酸Ca						20						20	
評価結果	摺動性	0.20	0.03	0.02	0.11	0.08	0.05	0.07	0.04	0.03	0.33	0.27	0.24	0.06
	動摩擦係数[-]	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	○
	摺動性判定	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	○
	耐傷付き性	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	△
	曲げ弾性率[MPa]	1267	1244	940	1270	1910	1491	1264	1253	600	1360	2460	1670	621

【 0 1 0 3 】

PP：日本ポリプロ（株）製 ノバテック PP FY - 4

40

PE：日本ポリエチレン（株）製 ノバテック HD HJ - 3 6 2 N

タルク：日本タルク（株）製 タルク MS

炭酸 Ca：白石工業（株）製 白艶華 CC - R

【 0 1 0 4 】

表 2 から明らかなように、本発明の摺動性向上剤（A）を配合した成形体は、弾性率を大きく変化させることなく、動摩擦係数を低下させ、摺動性を向上できる。また、摺動性向上に伴い、耐傷付き性も向上している。一方、本発明の摺動性向上剤（A）を含まない比較例 1 ～ 3 は、摺動性、耐傷付き性が低い。

以上のことから、本発明の摺動性向上剤（A）を用いることで、得られる成形体の摺動性を向上できることは明らかである。

50

【産業上の利用可能性】**【0105】**

本発明の摺動性向上剤を用いることで、ポリオレフィン樹脂成形体の摺動性、耐傷付き性を改善でき、自動車用部材、家電用部材、医療用部材、建築部材、シート材、フィルム材、等に好適である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BB031 BB041 BB121 BB141 BB152 BB161 BB171 BN172 DA016 DA036
DE136 DE236 DG046 DG056 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DL006 FA046
FD016 FD040 FD070 FD130 FD170 FD172 FD202 FD320 GB01 GL00
GN00
4J026 AB44 AC32 AC34 AC36 BA07 BA27 BA28 BA40 BB03 BB04
DA04 DA07 DA11 DB04 DB08 DB15