

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6769547号
(P6769547)

(45) 発行日 令和2年10月14日 (2020. 10. 14)

(24) 登録日 令和2年9月28日 (2020. 9. 28)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 L 83/04	(2006. 01)	C O 8 L 83/04
C O 8 L 51/08	(2006. 01)	C O 8 L 51/08
C O 8 F 285/00	(2006. 01)	C O 8 F 285/00
C O 8 F 283/12	(2006. 01)	C O 8 F 283/12
C O 8 L 101/00	(2006. 01)	C O 8 L 101/00

請求項の数 6 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-519205 (P2019-519205)

(86) (22) 出願日 平成30年5月10日 (2018. 5. 10)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2018/018101

(87) 国際公開番号 W02018/212062

(87) 国際公開日 平成30年11月22日 (2018. 11. 22)

審査請求日 令和1年8月27日 (2019. 8. 27)

(31) 優先権主張番号 特願2017-98449 (P2017-98449)

(32) 優先日 平成29年5月17日 (2017. 5. 17)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006035
三菱ケミカル株式会社
東京都千代田区丸の内1-1-1

(74) 代理人 100165179
弁理士 田▲崎▼ 聡

(74) 代理人 100152146
弁理士 伏見 俊介

(74) 代理人 100140774
弁理士 大浪 一徳

(72) 発明者 下中 綾子
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
菱ケミカル株式会社内

(72) 発明者 新納 洋
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
菱ケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄元素の含有量が110ppm以下であり、

ポリオルガノシロキサン含有量がポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体10質量%に対して、5質量%以上90質量%以下であり、

リン元素の含有量が30ppm以上3,000ppm以下である、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

【請求項 2】

さらに硫黄を含む乳化剤の含有量が硫黄換算量で、80ppm以下である請求項1に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

【請求項 3】

ポリオルガノシロキサン含有量が30質量%以上85質量%以下である請求項1または2に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

【請求項 4】

リン元素の含有量が30ppm以上750ppm以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

【請求項 5】

硫黄元素の含有量が50ppm以下である請求項1～4のいずれか一項に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

【請求項 6】

10

20

硫黄を含む乳化剤の含有量が硫黄換算量で1 ppm以下である請求項1～5のいずれか一項に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

【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含有ゴムラテックス及びその製造方法、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体及びその粉体、前記粉体を含む樹脂組成物、並びに前記樹脂組成物を成形して得られる成形体に関する。

本願は、2017年5月17日に、日本に出願された特願2017-098449号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

樹脂組成物の耐衝撃性を改善する目的で、ゴムにビニル重合体をグラフト重合したゴムグラフト重合体とした耐衝撃改質剤が幅広く用いられている。

【0003】

近年市場において樹脂組成物の薄肉化が進んでいる。耐熱性の高いエンジニアリングプラスチックにてその傾向は顕著である。エンジニアリングプラスチックの代表例として芳香族ポリカーボネート樹脂や芳香族ポリエステル等が挙げられるが、これを薄肉化するには成形温度を高温にする必要がある。また、エンジニアリングプラスチックは応力集中（ノッチ衝撃強度等）に弱くゴムを配合することが多いが、ゴム成分がブタジエンである耐衝撃改質剤が添加されているエンジニアリングプラスチック含有樹脂組成物では成形温度を高くするとブタジエン由来の着色が観測され、しばしば強度の低下が観測される。また、得られた樹脂組成物の成形品は、使用温度環境下（例えば120℃環境下で数十時間保持後や85℃、85%相対湿度環境下で数百時間保持後）でも劣化が進行しやすく、機械的特性の低下や変色による外観欠陥が発生することが多い。

【0004】

ブタジエンゴムに匹敵する衝撃強度を有するゴムとしてポリオルガノシロキサンが挙げられる。ポリオルガノシロキサン自身は、ポリブタジエンと比べ熱に対する耐性は高い。

【0005】

一般的にエンジニアリングプラスチック樹脂組成物に好適なポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を製造する手法として、乳化重合法が好適に用いられる。特許文献1及び2には、具体例として、スルホン酸塩系の重合乳化剤を用いて製造されたポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体が開示されている。しかしながら、これら先行技術で開示された耐衝撃改質剤を含有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、特に高温域にて成形した場合は、必ずしも熱安定性（湿熱試験後の機械特性保持、変色、難燃性）や耐衝撃性の発現が十分ではなかった。また、過酷な使用温度環境下（例えば120℃環境下で数十時間保持後や85℃、85%相対湿度環境下で数百時間保持後）での品質保持性についても十分満足できるものではなかった。

特許文献3では、スルホン酸塩系の重合乳化剤由来の乳化重合における残渣をメタノール等で洗浄する方法が記載されている。その残渣はメタノール等で確かに取り除かれているが、ある程度取り除いた段階で物性は改良しないとされている。

芳香族ポリカーボネート樹脂や芳香族ポリエステル等に5価のリンを配合することで、熱分解に伴う熱着色並びに機械的強度の低下や難燃性を改良することは一般的に知られている。

特許文献4では、スルホン酸塩系の重合乳化剤のような酸性度の高い乳化剤ではなく、リン酸系乳化剤を活用することで耐湿熱性を改良するブタジエン系ゴム含有グラフト重合体を開示している。

特許文献5では、ポリオルガノシロキサンの重合で一般的に用いられているスルホン酸または／あるいは硫酸系の触媒でなく、リン酸で重合している例を開示している。しかしながらリン酸等では、広くポリオルガノシロキサンの原料として用いられているオクタメ

10

20

30

40

50

チルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンの重合率は十分ではなくさらなる重合率改善が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2010/024311号

【特許文献2】国際公開第2013/129709号

【特許文献3】特開2005-255961号公報

【特許文献4】国際公開第2013/157569号

【特許文献5】特開2015-110738号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、熱可塑性樹脂、特にエンジニアリングプラスチックの耐衝撃性及び熱安定性（機械特性保持、変色、難燃性）をより高いレベルで両立するのに有用なポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を提供する点にある。本発明は、ポリカーボネート等の樹脂組成物を高温成形して得られる成形体に耐衝撃性を付与し、さらに熱安定性（湿熱試験後の機械特性保持、変色、難燃性）に優れる耐衝撃改質剤およびこれを含む熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

本発明者らは、検討を行なった結果、ポリオルガノシロキサン含有ゴムのラテックスを製造する工程で用いるオルガノシロキサン、乳化剤及び酸触媒の種類・量を最適化し、そのポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの存在下で、ビニル単量体を重合して得られたポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体をポリカーボネート等の樹脂に配合した場合に、耐衝撃性を向上させ、高温成形して得られる成形体に熱安定性を付与し、さらに長期の耐湿熱老化性や難燃性を付与しうるポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を見出した。

【0009】

前記課題は以下の本発明〔1〕～〔18〕のいずれかによって解決される。

30

【0010】

〔1〕 固形分にリン元素が含まれる、ポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックス。

〔2〕 固形分100g中に含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量が2.4mmol以下である〔1〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックス。

〔3〕 固形分に含まれるリン元素の含有量が100ppm以上10,000ppm以下である〔1〕または〔2〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックス。

〔4〕 固形分に含まれる硫黄元素の含有量が750ppm以下である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックス。

〔5〕 硫黄元素の含有量が110ppm以下であり、

ポリオルガノシロキサン含有量がポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体100質量%に対して、5質量%以上90質量%以下であり、

40

リン元素の含有量が30ppm以上3,000ppm以下である、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔6〕 さらに硫黄を含む乳化剤の含有量が硫黄換算量で、80ppm以下である〔5〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔7〕 ポリオルガノシロキサン含有量が30質量%以上85質量%以下である〔5〕または〔6〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔8〕 リン元素の含有量が30ppm以上750ppm以下である〔5〕～〔7〕のいずれかに記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔9〕 硫黄元素の含有量が50ppm以下である〔5〕～〔8〕のいずれかに記載の

50

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔10〕 硫黄を含む乳化剤の含有量が硫黄換算量で1ppm以下である〔5〕～〔9〕のいずれかに記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔11〕 オルガノシロキサン、水、有機酸触媒、及び乳化剤を含む水性媒体中でオルガノシロキサンを重合するポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの製造方法であって、有機酸触媒が、リン元素を含む有機酸触媒であるポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの製造方法。

〔12〕 前記オルガノシロキサンが、ヘキサメチルシクロトリシロキサンである〔11〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの製造方法。

〔13〕 前記オルガノシロキサンが、末端ジヒドロキシポリジメチルシロキサンである〔11〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの製造方法。

〔14〕 〔1〕～〔4〕のいずれかに記載されたポリオルガノシロキサン含有ゴムに、ビニル単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔15〕 前記ポリオルガノシロキサンが、ポリオルガノシロキサン及びポリアルキル(メタ)アクリレートを含有する複合ゴムである、〔14〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体。

〔16〕 〔14〕または〔15〕に記載されたポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体のラテックスを凝固回収、又は噴霧回収した粉体。

〔17〕 〔16〕に記載のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体と樹脂を含む樹脂組成物。

〔18〕 〔17〕に記載の樹脂組成物を成形して得られる成形体。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、従来困難であった熱可塑性樹脂の耐衝撃性及び熱安定性（機械特性保持、変色、難燃性）をより高いレベルで両立するのに有用なポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

＜ポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックス＞

本発明に用いることができるポリオルガノシロキサンは、ビニル重合性官能基を有することが好ましい。ポリオルガノシロキサンがビニル重合性官能基を有することにより、ポリオルガノシロキサンと、後述するビニル単量体からなる重合体を含有する複合ゴム成分、又はグラフト単量体成分との間に、化学的な結合を導入することが可能となる。

【0013】

ビニル重合性官能基を有するポリオルガノシロキサンとしては、ジメチルシロキサン、ビニル重合性官能基を有するシロキサン、必要に応じてシロキサン系架橋剤、及び必要に応じて水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを重合することにより得られる。

【0014】

ジメチルシロキサンとしては、例えば、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、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が挙げられる。これらの中でも乳化剤及び酸触媒の種類や量を最適化した条件でも容易に重合するという点でオクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサンが好ましく、ヘキサメチルシクロトリシロキサンがより好ましい。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。

【0015】

また、平均分子量が300以上の末端ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを使用することもできる。末端ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの好ましい平均分子量は300以上100,000以下であり、500以上50,000以下がさらに好ましく、1,0

10

20

30

40

50

00以上15, 000以下が特に好ましい。平均分子量が300以上であると未反応の低分子量オルガノシロキサンが多く残存することを抑制でき、製造過程や得られる成形品において揮発性有機物として問題となることを防ぐことができる。また、平均分子量が100, 000以下である場合は、末端ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの粘度が低くなるため、ハンドリング性が良好になる。

【0016】

ビニル重合性官能基を有するシロキサンは、ビニル重合性官能基を有し、シロキサン結合を介してジメチルシロキサンと結合し得るシロキサン化合物である。ジメチルシロキサンとの反応性を考慮すると、ビニル重合性官能基を有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。なお、ビニル重合性官能基を有するシロキサンは、シリコーン系重合体の側鎖又は末端にビニル重合性官能基を導入するための成分である。

10

【0017】

ビニル重合性官能基を有するシロキサンとしては、例えば、 β -（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、 γ -（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、 γ -（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、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -（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、 δ -（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； γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -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；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。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。

20

【0018】

シロキサン系架橋剤は、シリコーン系重合体に架橋構造を導入してゴムとするための成分であり、3官能性又は4官能性のシラン系架橋剤が挙げられる。シロキサン系架橋剤としては、例えば、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などの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1, 3-ビス〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1, 4-ビス〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1, 4-ビス〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1-〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕-3-〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1-〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕-4-〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用すること、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。この架橋剤の添加量は、ポリオルガノシロキサンに対して0.01質量%以上10質量%以下が好ましく、更に好ましくは0.1質量%以上3.0質量%以下を使用する。0.01質量%以上10質量%以下であると、ポリオルガノシロキサンの柔軟性が損なわれず、最終成形体の耐衝撃性が低下することを抑制することができる。

30

40

【0019】

水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンは、特開2001-288269号公報、特開平11-222554号公報などに開示されるように公知の方法で得ることができる。末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンの質量平均分子量は300以上10,000以下が好ましく、500以上5,000以下がより好ましく、更に好ましくは1,000以上3,000以下である。

【0020】

本発明において、ポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの製造法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

50

まず、ジメチルシロキサン、ビニル重合性官能基を有するシロキサン、必要に応じてシロキサン系架橋剤、及び必要に応じて水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを含有するシロキサン混合物に乳化剤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。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ウルトラタラックスや高圧発生機等を使用してシロキサンを水中に微粒子化し、微粒子化したシロキサンラテックスを得る。

この後、微粒子化したシロキサンラテックスを、有機酸触媒下で重合する。重合温度として60℃以上90℃以下が好ましく、70℃以上85℃以下がより好ましい。重合後、アルカリ性物質により中和して、ポリオルガノシロキサンのラテックスを得る。

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、ポリオルガノシロキサンの粒子径分布を小さくできることから、10MPa以上200MPa以下の高圧で微粒子化することが好ましく、20MPa以上100MPa以下の高圧で微粒子化することがより好ましい。

【0021】

本発明において、好ましいポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの製造方法としては、リン元素を含む乳化剤、及び有機酸触媒を用いてオルガノシロキサンを重合することである。

【0022】

ポリオルガノシロキサン含有ゴム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、ラテックス中の硫酸イオン量およびスルホン酸イオン量低減の観点からリン元素を含むアニオン系乳化剤が好ましい。

リン元素を含むアニオン系乳化剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩がより好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩が更に好ましい。

【0023】

ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩のアルキル基は、炭素数1～20であり、炭素数5～18が好ましく、炭素数7～16がより好ましく、炭素数10～16が更に好ましい。

【0024】

ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩のオキシエチレン単位のユニット数は、2～14であり、2～10が好ましく、2～8がより好ましく、2～6が更に好ましい。

【0025】

これらの乳化剤は、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂を容易には劣化させず、更に、水や溶剤による洗浄により、ゴムグラフト共重合体中からの除去が容易である。

【0026】

乳化剤の使用量としては、シロキサン混合物100質量部に対して0.05質量部以上10質量部以下が好ましい。乳化剤の使用量がシロキサン混合物100質量部に対して0.05質量部以上であれば、シロキサン混合物の乳化分散状態が安定になり、10質量部以下であれば、得られる樹脂組成物の耐加水分解や、熱老化に伴う着色を抑制することができる。

【0027】

オルガノシロキサンを重合する際に用いる有機酸触媒としては、pKaが3以下であれば特に限定されないが、オキソ酸が好ましい。オキソ酸とは特定の原子にヒドロキシル基とオキソ基が結合しており、且つそのヒドロキシル基が酸性プロトンを与える化合物のことを指す。リン原子又は硫黄原子からなるオキソ酸の例としては、リン酸、亜リン酸、スルホン酸、スルフィン酸、亜硫酸、硫酸が挙げられる。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。ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂を容易に劣化させないという観点からリン元素を含むオキソリン酸を用いることが好ましい。

【0028】

有機酸触媒の使用量としては、シロキサン混合物 100 質量部に対して 0.05 質量部以上 10 質量部以下が好ましく、0.2 質量部以上 5 質量部以下がより好ましい。有機酸触媒の使用量が 0.05 質量部以上であれば、シロキサン混合物の重合速度が適切でシリコン系重合体の生産性が良好となり、10 質量部以下であれば、得られる樹脂組成物の耐加水分解性の低下を抑制することができる。

【0029】

オルガノシロキサンを重合する際の有機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。

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なうことができる。

【0030】

本発明のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの固形分 100 g 中に含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量は、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂を劣化させることなく、良好な耐湿熱性及び耐熱老化性、難燃性を確保するためには、0.0001 mmol 以上 2.4 mmol (質量基準) 以下であることが好ましく、0.05 mmol 以上 2.4 mmol 以下がより好ましく、0.1 mmol 以上 1.5 mmol 以下がさらに好ましく、0.1 mmol 以上 1.1 mmol 以下が特に好ましい。硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量が 2.4 mmol 以下であると、得られる成形体の耐加水分解性を低下させず、物性が著しく低下することがないため好ましい。また、0.0001 mmol 以上であると、ポリオルガノシロキサンの製造時の有機酸触媒量が十分であるため、重合時間が著しく長くならず、生産性が低下することがないため好ましい。

尚、固形分 100 g に含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量は、本明細書の実施例に記載の方法で定量することができる。即ち、本ゴムラテックスの固形分を完全燃焼させ、発生したガスを過酸化水素水に吸収させたものを試料として、硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量を測定することができる。

【0031】

本ゴムラテックスの固形分 100 g に含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量は、例えば、ポリオルガノシロキサンを製造する際に用いる乳化剤及び有機酸触媒の量及び種類の選定；複合ゴムを製造する際に用いる乳化剤の種類及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等の還元剤の量；グラフト単量体成分を重合する際に用いる乳化剤及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等の還元剤の量により調整することが可能である。合わせて、好ましい範囲に入れば、その他の乳化剤や有機酸化物を使用してもよい。

【0032】

本発明のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスは、固形分にリン元素が含まれていることが必要である。固形分中にリン元素が含まれていると、そのラテックスを加工してポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂に用いた場合に、それら樹脂を劣化させることなく、良好な耐湿熱性及び難燃性を確保することができる。さらに、前記固形分中に含まれるリン元素の含有量は、100 ppm 以上 10,000 ppm 以下 (質量基準) であることが好ましく、500 ppm 以上 5,000 ppm 以下 (質量基準) がより好ましく、1,000 ppm 以上 4,000 ppm 以下 (質量基準) が更に好ましい。

【0033】

本発明のポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスの固形分中に含まれる硫黄元素の含有量は、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂等を劣化させることなく、良好な耐湿熱性及び耐老化性を確保するためには、0.0001 ppm 以上 750 ppm 以下 (質量基準) であることが好ましく、0.0001 ppm 以上 500 ppm 以下 (質量基準) がより好ましく、0.0001 ppm 以上 300 ppm 以下 (質量基準) が更に好ましく、0.0001 ppm 以上 150 ppm 以下 (質量基準) が最も好ましい。

【0034】

<ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体>

本発明のポリオルガノシロキサン含有ゴムとしては、例えばポリオルガノシロキサン単独、又はポリオルガノシロキサン及びビニル単量体からなる重合体を含有する複合ゴム（以下、「複合ゴム」という。）を用いることができる。複合ゴムとは、ポリオルガノシロキサンと、ビニル単量体からなる重合体を複合化したゴムである。複合ゴムは、例えばポリオルガノシロキサン及びポリアルキル（メタ）アクリレートからなる複合ゴム、ポリオルガノシロキサン及びブタジエン系ゴムや、ポリオルガノシロキサン及びガラス転移温度が0℃を超える重合体が挙げられる。

【0035】

本複合ゴムに用いることができるポリアルキル（メタ）アクリレートは、架橋構造を有し、ガラス転移温度が0℃以下であることが好ましい。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られる。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を含有する。

【0036】

アルキル（メタ）アクリレートとしては、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、*n*-ドデシルメタクリレート等のアルキル基の炭素数が6以上のアルキルメタクリレートが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレートの中では、得られる成形体の耐衝撃性が向上することから、*n*-ブチルアクリレートが好ましい。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。

【0037】

アクリル系架橋剤は、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムに架橋構造を導入するための成分であり、また、後述するビニル単量体がグラフト結合するためのグラフト交叉点としても機能する。

アクリル系架橋剤としては、例えば、アリルメタクリレート、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、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。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。

【0038】

複合ゴムの製造法としては、例えば、ポリオルガノシロキサンのラテックスにビニル単量体成分を添加し、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が挙げられる。

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。

ポリオルガノシロキサンのラテックスにガラス転移温度が0℃を超える重合体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スチレン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スチレン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。

【0039】

ポリオルガノシロキサン含有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、ゴム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。

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、リン元素を含む乳
化剤及びノニオン系乳化剤が好ましい。ラテックス中の硫酸イオン量およびスルホン酸イ
オン低減の観点から乳化剤としてはリン元素を含む乳化剤がより好ましい。

【0040】

ビニル単量体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。

10

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。

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。

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。

20

【0041】

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。

【0042】

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。これらは、得られる樹
脂組成物の加水分解を抑制することができる。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

【0043】

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。なお、還元剤と
してナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを用いる場合には、ラテックス中の硫
酸イオン及びスルホン酸イオンの合計量低減の観点から出来る限り使用量を抑えることが
好ましい。具体的にはポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を製造する際に配
合するビニル単量体、ポリオルガノシロキサン100質量部に対して0.01部以上0.
3部以下が好ましく、0.01部以上0.2部以下がより好ましく、0.01部以上0.
05部以下が更に好ましい。

40

【0044】

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。

水溶性アゾ系開始剤としては、例えば、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリクア

50

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。

【0045】

上記の重合開始剤の中では、ラテックス中の硫酸イオン量およびスルホン酸イオン量を低減できることから、レドックス系開始剤の中では、還元剤として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、イノシトールを用いることが好ましい。

【0046】

複合ゴム(100質量%)中の、ポリオルガノシロキサン及びビニル単量体からなる重合体の含有率は、ポリオルガノシロキサン1質量%以上99質量%以下及びビニル単量体からなる重合体1質量%以上99質量%以下が好ましい。

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、得られる成形体の耐衝撃性が良好となり、99質量%以下であれば、得られる成形体の顔料着色性が低下することがない。

本複合ゴム中のビニル単量体からなる重合体の含有率が1質量%以上であれば、得られる成形体の顔料着色性が低下することがなく、99質量%以下であれば、得られる成形体の耐衝撃性が良好となる。

【0047】

得られる成形体の耐衝撃性と顔料着色性のバランスが良好となることから、本複合ゴム(100質量%)中のポリオルガノシロキサンの含有率は7質量%以上95質量%以下、ビニル単量体からなる重合体の含有率は33質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。

ポリオルガノシロキサン及びビニル単量体からなる重合体の含有率は、本複合ゴムの製造に用いる、ポリオルガノシロキサンと及びビニル単量体からなる重合体成分の質量比率から算出することができる。

【0048】

ポリオルガノシロキサンを含むゴムラテックスの存在下で重合するビニル単量体は、グラフト単量体成分であり、グラフト用(メタ)アクリレート、芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体である。

本発明において、グラフト成分の程度は、グラフト成分に対する良溶媒に溶解するポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体中の割合で算出される。例えばグラフト成分として(メタ)アクリレートを用いた場合、オルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体中アセトン可溶分が少ないほど良好にグラフトしているとみなせる。グラフト成分を100質量部に対し、アセトンに可溶する成分が0.1質量部以上80質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以上50質量部以下がより好ましい。

【0049】

グラフト用(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、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。

【0050】

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンが挙げられる。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。

シアン化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。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。

【0051】

グラフト単量体成分の重合方法としては、例えば、ポリオルガノシロキサンを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。

多段で重合する場合は、ポリオルガノシロキサン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。

【0052】

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。

これらの中では、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体中の硫酸イオン及びスルホン酸イオンの量を低減できることから、有機過酸化物、レドックス系開始剤、又はアゾ系開始剤の使用が好ましい。レドックス系開始剤の中では、還元剤として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、イノシトールを用いることが好ましい。

【0053】

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、リン元素を含む乳化剤及びノニオン系乳化剤が好ましい。ラテックス中の硫酸イオン量およびスルホン酸イオン低減の観点から乳化剤としてはリン元素を含む乳化剤がより好ましい。

【0054】

本発明のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体は、乳化重合により製造され、ラテックスの形で得られる。

【0055】

<粉体回収>

本発明のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体は、乳化重合により得られたゴムグラフト共重合体を含むラテックスを凝析し洗浄した後に乾燥することにより、または、噴霧回収することにより、粉体として得ることができる。

凝析法で回収する場合、凝析剤としてアルカリ土類金属（2族）またはアルミニウム等の土類金属（13族）を含む塩（塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸アルミニウム等）を使用し、洗浄の際に大量の水を用い、遠心分離機等を活用してスラリー中の水分を充分に取り除くことが好ましい。例えば、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体のラテックスと酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化アルミニウムなどの金属塩を混合し凝析した後に、公知の方法に従って、熱処理・脱水・洗浄・乾燥することにより、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を水性媒体から分離することができる（凝析回収法）。

上記金属塩としては、特にポリカーボネート樹脂に対する劣化が低いことから、塩化カルシウム、酢酸カルシウムが好ましい。

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体は、水および／または溶剤により洗浄処理されることが好ましい。例えば、塩凝析の後の工程において、脱水前までにスラリーを前記ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の固形分の好ましくは20倍、より好ましくは30倍、更に好ましくは50倍以上に希釈するか、脱水後の工程で前記ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の固形分の好ましくは3倍、より好ましくは5倍、更に好ましくは10倍以上の溶剤、好ましくは環境負荷の観点から水を散布して洗浄するか、脱水後の工程で脱水樹脂を好ましくは固形分の5倍以上の前記溶剤、好ましくは水に再分散した後再度脱水することにより、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体中に残存する金属塩を減らすことができ、熱可塑性樹脂組成物の成形時の焼けや分解などの問題を減少させ、良好な熱安定性を付与させることが可能となるため好ましい。

【0056】

メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン等の水溶性有機溶剤をラテックスに添加してポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を析出させ、遠心、又は濾過等により溶剤と分離した後、乾燥させ、単離することもできる。別の方法として、本発明に用いるポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を含むラテックスにメチルエチルケトン等の若干の水溶性を有する有機溶剤を加えてラテックス中のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体成分を有機溶剤層に抽出し、有機溶剤層を分離した後、水などと混合してポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体成分を析出させる方法等を挙げることができる。

【0057】

ラテックスを噴霧乾燥法により直接粉体化することもできる。この場合、得られた粉体を前述の凝析法同様に溶剤で洗浄することにより、同様の効果を得ることができる。または得られた粉体に酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムなどを、好ましくは水溶液などの溶液で添加し、必要に応じて再乾燥することにより、同様の効果を得ることができる。

本発明のポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体化手法として上記のように多くあるが、凝析回収法が特に好ましい。

【0058】

噴霧乾燥法により粉体を回収する場合は、ポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスに含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンは全て粉体中に含まれることになるが、凝析回収法の場合は、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフトラテックスに含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンはアルカリ土類金属やアルミニウム等の塩と結合し、比較的難溶性の高い塩となる。スラリー中に含まれる粉体（スラリーの水分を取り除いた粉）100質量部に対して3,000質量部以上の洗浄水を使って洗浄した場合、ポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスに含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオン由来の物質の80%程度は取り除かれる。

【0059】

ポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスに含まれるリン元素は、多くは5価のアルカリ金属塩である。噴霧乾燥法により粉体を回収する場合は、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフトラテックスに含まれる5価のリンのアルカリ金属塩は全て粉体中に含まれることになるが、凝析回収法の場合は、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフトラテックスに含まれる価のリンのアルカリ金属塩はアルカリ土類金属やアルミニウム等の塩と結合し、難溶性の塩となる。スラリー中に含まれる粉体（スラリーの水分を取り除いた粉）100質量部に対して3,000質量部以上の洗浄水を使って洗浄した場合でも、ポリオルガノシロキサン含有ゴムラテックスに含まれるリン元素の5質量%以上75質量%以下程度取り除ける。

【0060】

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体中に硫黄元素の含有量が0.0001ppm以上110ppm以下で、ポリオルガノシロキサン含有量が、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体100質量%に対して、5質量%以上90質量%以下で、リン元素の含有量が30ppm以上3,000ppm以下であることが必要である。

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体中に硫黄元素の含有量が0.0001ppm以上110ppm以下が好ましく、0.0001ppm以上90ppm以下がより好ましく、0.0001ppm以上60ppm以下がさらに好ましい。0.0001ppm以上110ppm以下であると、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂等を劣化させることなく、良好な耐湿熱性及び耐老化性を確保することができる。

ポリオルガノシロキサン含有量が、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体100質量%に対して、5質量%以上90質量%以下が好ましく、5質量%以上70質量%以下がより好ましく、7質量%以上50質量%以下がさらに好ましい。

ポリオルガノシロキサン含有量が、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体100質量%に対して、5質量%以上90質量%以下が好ましい。

リン元素の含有量が30ppm以上3,000ppm以下が好ましく、30ppm以上

10

20

30

40

50

2, 000 ppm以下がより好ましく、30 ppm以上1, 200 ppm以下がさらに好ましい。リン元素の含有量が30 ppm以上3,000 ppm以下であると、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂に用いた場合に、それら樹脂を劣化させることなく、良好な耐湿熱性及び難燃性を確保することができる。

上記条件の範囲であると、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂を劣化させることなく、良好な耐湿熱性及び難燃性を確保することができる。ここで述べる硫黄元素の含有量は、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフトラテックスの固形分100 g中に含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの量に比例する。ここで述べるリン元素の含有量はポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフトラテックスの固形分に含まれるリン元素の含有量に比例する。

10

【0061】

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体中に硫黄元素の含有量はポリオルガノシロキサンを重合する際やグラフト重合等を使用されるスルホン酸系化合物が占める割合が多い。そのため硫黄を含む乳化剤の含有量が硫黄換算量にて0.0001 ppm以上80 ppm以下が好ましく、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体中の硫黄元素の含有量が0.0001 ppm以上50 ppm以下であることがさらに好ましい。硫黄を含む乳化剤の含有量の硫黄換算量においても0.0001 ppm以上50 ppm以下が好ましく、さらに0.0001 ppm以上25 ppm以下がさらに好ましく、0.0001 ppm以上1 ppm以下であることが最も好ましい。検出ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体中のリン元素の含有量は30 ppm以上2,000 ppm以下がより好ましく、30 ppm以上1,200 ppm以下がさらに好ましく、30 ppm以上750 ppm以下が最も好ましい。また、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体中のポリオルガノシロキサン含有量は、30質量%以上85質量%以下であることがさらに好ましい。

20

【0062】

<樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、本粉体及び樹脂を含む。

本発明で用いる樹脂は、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー及び硬化性樹脂、から選ばれる1種以上である。

【0063】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等のオレフィン系樹脂；ポリスチレン（PS）、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、（メタ）アクリレート・スチレン共重合体（MS）、スチレン・アクリロニトリル共重合体（SAN）、スチレン・無水マレイン酸共重合体（SMA）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリル酸エステル・スチレン・アクリロニトリル共重合体（ASA）、アクリロニトリル・エチレン・プロピレングム・スチレン共重合体（AES）等のスチレン（St）系樹脂；ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル（Ac）系樹脂；PC樹脂；ポリアミド（PA）樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等のPEs樹脂；（変性）ポリフェニレンエーテル（（m-）PPE）樹脂、ポリオキシメチレン（POM）樹脂、ポリスルホン（PSO）樹脂、ポリアリレート（PAr）樹脂、ポリフェニレン（PPS）樹脂等のエンジニアリングプラスチック；熱可塑性ポリウレタン（PU）樹脂；PC／ABS等のPC樹脂とSt系樹脂とのアロイ、PVC／ABS等のPVC系樹脂とSt系樹脂とのアロイ、PA／ABS等のPA樹脂とSt系樹脂とのアロイ、PA樹脂とTPEとのアロイ、PA／PP等のPA樹脂とポリオレフィン系樹脂とのアロイ、PC／PBT等のPC樹脂とPEs樹脂とのアロイ、ポリオレフィン系樹脂／TPE、PP／PE等のオレフィン系樹脂同士のアロイ、PPE／HIPS、PPE／PBT、PPE／PA等のPPE系樹脂同士のアロイ、PVC／PMMA等のPVC系樹脂とAc系樹脂とのアロイ等のポリマーアロイ；硬質塩化ビニル樹脂、半硬質塩化ビニル樹脂、軟質塩化ビニル樹脂等のPVC系樹脂が挙げられる。

30

40

50

【0064】

これらの中でも、PC樹脂、PA樹脂、PET樹脂、PBT樹脂、(m-)PPE樹脂、POM樹脂、PU樹脂、PC/ABS等のPC樹脂とSt系樹脂とのアロイ、PA/ABS等のPA樹脂とSt系樹脂とのアロイ、PA樹脂とTPEとのアロイ、PA/PP等のPA樹脂とポリオレフィン系樹脂とのアロイ、PC/PBT等のPC樹脂とPEs樹脂とのアロイ、PPE/PBT、PPE/PA等のPPE系樹脂同士のアロイ等が好ましく、PC樹脂がより好ましい。

【0065】

熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、1,2-ポリブタジエン、トランス1,4-ポリイソプレンが挙げられる。

これらの中でも、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが好ましい。

【0066】

熱可塑性樹脂組成物又は熱可塑性エラストマー組成物(100質量%)中の本粉体の含有率は、0.5質量%以上45質量%以下が好ましく、0.5質量%以上35質量%以下がより好ましい。

熱可塑性樹脂組成物又は熱可塑性エラストマー組成物(100質量%)中の本粉体の含有率が0.5質量%以上であれば、得られる成形体の耐衝撃性が良好となり、45質量%以下であれば、熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマー本来の特性、耐衝撃性及び表面外観が損なわれることがない。

【0067】

マトリクス成分が熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーである場合の、樹脂組成物(以下、「熱可塑性樹脂組成物」という。)の調製方法として、例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラー等で本粉体並びに熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーの粉体を混合した後に押出機、ニーダー、ミキサー等で熔融混合する方法、予め熔融させた熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーに残りのものを逐次混合していく方法が挙げられる。

熱可塑性樹脂組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲であれば、各種添加剤を含有することができる。

添加剤としては、例えば、フェノール系安定剤、燐系安定剤、紫外線吸収剤、アミン系光安定剤等の安定剤；燐系、ブロム系、シリコン系、有機金属塩系の難燃剤；耐加水分解性等の各種物性を付与するための改質剤；酸化チタン、タルク等の充填剤；染料；可塑剤が挙げられる。

【0068】

熱可塑性樹脂組成物の成形方法としては、例えば、熱可塑性樹脂組成物又は本粉体と熱可塑性樹脂の混合物を、射出成形機で成形する方法が挙げられる。

【0069】

硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂が挙げられる。これらの中では、電気的特性に優れ、半導体封止に適していることから、エポキシ樹脂が好ましい。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。硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂と光硬化性樹脂とに分類できるが、そのいずれであってもよい。

【0070】

エポキシ樹脂としては、例えば、ジシクロペンタジエン型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、ビスフェノール型、ビフェニル型が挙げられる。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。エポキシ樹脂としては、本粉体の分散性が良好となることから、固形状のものが好ましい。エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノール系硬化剤；アミン系硬化剤；酸無水物系硬化剤が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併

10

20

30

40

50

用することができる。硬化剤使用量は、エポキシ基の化学量論量であることが好ましい。

【0071】

フェノール樹脂としては、例えば、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂が挙げられる。フェノール樹脂は、乾性油、キシレン樹脂、メラミン樹脂等で変性されたものであってもよい。フェノール樹脂としては、本粉体の分散性が良好となることから、固形状のものが好ましい。フェノール樹脂が、ノボラック型フェノール樹脂である場合には、硬化剤として、ヘキサミン等のポリアミン、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、ポリホルムアルデヒド化合物、レゾール型フェノール樹脂等が併用される。

【0072】

不飽和ポリエステル樹脂としては、例えば、イソフタル酸、オルソフタル酸、無水フタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の飽和二塩基酸と、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA等の多価アルコールと、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の不飽和二塩基酸とを180℃以上250℃以下で反応させて得られるものが挙げられる。不飽和ポリエステル樹脂は、上記不飽和二塩基酸と共重合可能な単量体を共重合させてもよい。不飽和二塩基酸と共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ビニルトルエン、(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0073】

硬化性樹脂組成物(100質量%)中の本粉体の含有率は、0.5質量%以上45質量%以下が好ましく、0.5質量%以上35質量%以下がより好ましい。硬化性樹脂組成物(100質量%)中の本粉体の含有率が0.5質量%以上であれば、得られる成形体の耐衝撃性が良好となり、45質量%以下であれば、硬化性樹脂本来の特性、耐衝撃性及び表面外観が損なわれることがない。

【0074】

マトリクス成分が硬化性樹脂である場合の、樹脂組成物(以下、「硬化性樹脂組成物」という。)は、本発明の目的を逸脱しない範囲であれば、各種添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、種々の硬化促進剤；シリコーンオイル、天然ワックス類、合成ワックス類等の離型剤；結晶質シリカ、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ等の充填剤；ガラス繊維、炭素繊維等の繊維；三酸化アンチモン等の難燃剤；ハイドロタルサイト類、希土類酸化物等のハロゲントラップ剤；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；シランカップリング剤が挙げられる。

【0075】

硬化性樹脂組成物の調製方法としては、例えば、各成分を溶液状態で混合する方法、各成分をミキシングロールやニーダー等を用いて溶融混合し、冷却した後、粉碎もしくは打錠する方法が挙げられる。硬化性樹脂組成物の成形方法としては、例えば、トランスファー成形、シートコンパウンドモールディング成形、バルクモールディング成形が挙げられる。また、硬化性樹脂組成物が溶液状態である場合には、接着剤として塗布することもできる。

【0076】

本発明の成形体は、パソコン、プリンター、コピー機等のOA機器のハウジング；液晶テレビ、DVDプレーヤー等の家電のハウジング；ミラーハウジング等の自動車外装材；インパネ等の自動車内装材として有用である。

また、耐衝撃性及び耐加水分解性に優れることから、OA機器等のリサイクル材を用いる用途に特に有用である。

【実施例】

【0077】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下において、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

実施例に示した各種物性の評価は、以下に示す方法により実施した。

【0078】

(1) 固形分

ポリオルガノシロキサンを含むゴムラテックス、及びポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を含むラテックスを180℃の熱風乾燥機で30分間乾燥し、下記式により固形分を算出した。

固形分 [%] = (180℃で30分間乾燥した後の残渣の質量) / (乾燥前のラテックスの質量) × 100

【0079】

(2) 硫酸イオンとスルホン酸イオンの定量

ポリオルガノシロキサンを含むゴムラテックス、及びポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を含むラテックスをベッセルライナーに測りとり、105℃の熱風乾燥機にて3時間乾燥することで水分を完全に除去する。水分除去後の固形分0.05gを、試料燃焼装置（三菱化学（株）製、商品名；QF-02）にて完全燃焼させ、発生ガスを0.3%過酸化水素水20mlに吸収させたものを試料として、イオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス（株）製、商品名；IC-20型、分離カラム：IonPac AS12A）を用いて硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量を測定した。

検量線は硫酸ナトリウムの標準液（キシダ化学（株）製、イオンクロマトグラフィー用硫酸イオン標準液、 SO_4^{2-} ：1000mg/L）を用い、 SO_4^{2-} ：20ppmの一点で作成して行なった。

イオンクロマトグラフより定量した濃度から、以下の式によりポリオルガノシロキサンを含むゴムラテックス、及びポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の固形分100g中に含まれる硫酸イオンおよびスルホン酸イオンの合計量を算出した。

粉体中の硫酸イオン量 [ppm] = { (試料液中の SO_4^{2-} 濃度 [ppm] - ブランク液中の SO_4^{2-} 濃度 [ppm]) × 過酸化水素水量 [ml] } / 粉体試料量 [g]

粉体100g中に含まれる硫酸イオン量 [mmol] = 粉体中の硫酸イオン量 [ppm] / 10 / 96

硫酸イオンのmol数と硫酸塩のmol数は同じとして扱い、粉体100g中に含まれる硫酸イオンの量 [mmol] から、硫酸塩の量 [mmol] を求めた。

【0080】

(3) リン元素、及び硫黄元素の定量

ポリオルガノシロキサンを含むゴムラテックス、及びポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を含むラテックスをベッセルライナーに測りとり、105℃の熱風乾燥機にて3時間乾燥することで水分を完全に除去する。水分除去後の固形分0.25gを分解容器内に量り取り、硝酸8mlを加えマイクロウェーブ（湿式分解）にて分解させる。冷却後、フッ化水素酸2ml入れ再度マイクロウェーブで処理した後、蒸留水で50mlにメスアップ（定容溶解）し検液とする。この検液についてICP分光分析装置（IRIS Interpid IIXSP：Thermo社製）を用いて、リン元素、および硫黄元素の含有量を定量する。

【0081】

(4) 硫黄を含む乳化剤の定量

(抽出操作)

ポリオルガノシロキサンを含むゴムラテックス、及びポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を含むラテックス1gを9mLサンプル管に秤量し、ホールピペットでメタノール（試薬特級 和光純薬工業（株））8mLを添加する。これを超音波洗浄器（ブラソニック 卓上型超音波洗浄器 5510、日本エマソン（株）社製）にて2時間室温で超音波抽出する。この抽出液2mLを0.2μL PTEFフィルター（（株）トムシク）にて濾過後LC/MS測定する。

【0082】

(LC/MS測定条件)

装置 : UFLC LCMS-2020 (Shimadzu製)
検出器 : UV 230nm、ESI (-)
カラム : SHISEIDO Capcell Pak MG3 3 μ m、2.0
mm ID $\times$ 150mm
恒温槽 : 40 $^{\circ}$ C
注入量 : 3 μ L メタノール抽出溶液
流量 : 0.25ml/min
移動相 A : 10mM 酢酸アンモニウム水溶液、
B : アセトニトリル (試薬特級、和光純薬)
A/B = 40/60
ネブライザーガス : 1.5ml/min
ESI電圧 : 1.10KV
標品 : ネオペレックスG15 (花王株式会社) 有効成分16%水溶液として計算

【0083】

(定量方法)

ネオペレックスG15はアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのうちアルキル基にC10~C13の成分を含むため、これらの面積を合算して面積計算を行う。具体的にはUV230nm検出において保持時間2分~8分の成分の面積を合算しその面積値から有効成分量を計算する。計算した有効成分量から、乳化剤由来のS濃度計算する際にはドデシルベンゼンスルホン酸 (C12) の分子量を用いる。

【0084】

(5) シャルピー衝撃強度

樹脂組成物の試験片を用いてJIS K7111-1/1eAに準拠して、温度23 $^{\circ}$ C、及び-30 $^{\circ}$ Cにて、試験片 (長さ80.0mm、幅10.0mm、厚み4mm、Vノッチ付き) のシャルピー衝撃強度を測定する。

【0085】

(6) メルトフローレート (MFR)

樹脂組成物のペレットを80 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥した後、測定温度300 $^{\circ}$ C、予熱5分、荷重1.20kgfの条件で、メルトインデクサー (テクノ・セブン (株) 製、商品名; L-243-1531型) を用いて、JIS K7210に準じて測定した。

【0086】

(7) 耐湿熱性

樹脂組成物のペレットを平山製作所 (株) 製、プレッシャークッカー (商品名; PC304RIII型) を用い、120 $^{\circ}$ Cで100%RH条件下に60時間置いて湿熱処理した。次いで、湿熱処理した試料を80 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥した後、JIS K7210に準じてMFRを測定した。

下記式により Δ MFRを算出して耐加水分解性を評価した。 Δ MFRの値が小さいものほど、耐加水分解性に優れていることを示す。

$$\Delta \text{MFR} = (\text{湿熱処理後のMFR}) - (\text{湿熱処理前のMFR})$$

【0087】

(8) 耐熱老化性

樹脂組成物の成形体 (平板試験片: 長さ100mm、幅50mm、厚み2mm) を120 $^{\circ}$ Cのギアオープン (強制循環形熱老化試験機) にて200時間熱処理した後、JIS K7105に準拠し、分光色差計 (機種名「SE2000」日本電色工業 (株) 製) を用いて、C光源、2度視野の条件で反射光測定法にてYI値を測定する。以下の式により Δ YI値を算出して耐熱老化性を評価した。 Δ YIの値が小さいものほど、耐熱老化性に優れていることを示す。

$$\Delta \text{YI} = (\text{熱処理後のYI}) - (\text{熱処理前のYI})$$

【0088】

(9) 難燃性

樹脂組成物の1/16インチ厚の燃焼棒型成形体を作製し、これらを温度23℃、湿度50%の環境下に48時間置いた後、UL94試験を行なった。

試験片5本のうち、脱脂綿を着火させる有炎落下物が発生した本数を数えた。本数が少ないほど、難燃性に優れる。

【0089】

(参考例1) ポリオルガノシロキサン(S-0)のラテックスの製造

ヘキサメチルシクロテトラシロキサン(D4)96.0部、γ-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(DSMA)2.0部及びテトラエトキシシラン(TEOS)2.0部を混合してシロキサン混合物100部を得た。これに、脱イオン水66.2部に東邦化学工業(株)製のフォスファノールRS-610Na(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム(PEAPNa))1.0部を溶解した溶液を添加し、85℃で加熱しながらウルトラタラックスにて20,000rpmで5分間攪拌した。次いで、ホモジナイザーに20MPaの圧力で2回通過させて、シロキサンラテックスを得た。

10

【0090】

冷却管、温度計及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに脱イオン水200.0部に東邦化学工業(株)製のフォスファノールRS-610(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸(PEAPH))4.0部を溶解した溶液を添加して85℃に加温した。次いで、上記のシロキサンラテックスを投入し、更に触媒としてリン酸(H_3PO_4)0.4部を添加し、シロキサンラテックス組成物を得た。

20

得られたシロキサンラテックス組成物を85℃に加熱した状態で9時間温度を維持してオルガノシロキサンを重合させた。

重合後、重合物を冷却して、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7.0に中和し、ポリオルガノシロキサン(S-0)のラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン(S-0)のラテックスの固形分は0.5質量%であり、重合しなかった。

【0091】

[実施例1]

(製造例1) ポリオルガノシロキサン(S-1)のラテックスの製造

ヘキサメチルシクロテトラシロキサン(D3)96.0部、γ-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(DSMA)2.0部及びテトラエトキシシラン(TEOS)2.0部を混合してシロキサン混合物100部を得た。これに、脱イオン水66.2部に東邦化学工業(株)製のフォスファノールRS-610Na(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム(PEAPNa))1.0部を溶解した溶液を添加し、85℃で加熱しながらウルトラタラックスにて20,000rpmで5分間攪拌して、シロキサンラテックスを得た。

30

【0092】

冷却管、温度計及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに脱イオン水200.0部に東邦化学工業(株)製のフォスファノールRS-610(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸(PEAPH))4.0部を溶解した溶液を添加して85℃に加温した。次いで、上記のシロキサンラテックスを投入し、更に触媒としてリン酸(H_3PO_4)0.4部を添加し、シロキサンラテックス組成物を得た。

40

得られたシロキサンラテックス組成物を85℃に加熱した状態で9時間温度を維持してオルガノシロキサンを重合させた。

重合後、重合物を冷却して、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7.0に中和し、ポリオルガノシロキサン(S-1)のラテックスを得た。

ポリオルガノシロキサン(S-1)のラテックスの固形分は24.8%であり、固形分換算の重合率は87%であった。

ポリオルガノシロキサン(S-1)のラテックスの固形分100g中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量は1.0mmol以下であり、リン元素の含有量は3340ppmであり、硫黄元素の含有量は5ppm以下であった。

50

【0093】

[実施例2]

(製造例2) ポリオルガノシロキサン (S-2) のラテックスの製造

平均分子量 2,000 の末端ジヒドロキシポリジメチルシロキサン (DHPDMS) 96.0 部、 γ -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 (DSMA) 2.0 部及びテトラエトキシシラン (TEOS) 2.0 部を混合してシロキサン混合物 100 部を得た。これに、脱イオン水 300 部に東邦化学工業 (株) 製のフォスファノール RS-610 (ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸 (PEAPH) 3.0 部を溶解した溶液を添加し、ウルトラタラックスにて 18,000 rpm で 3 分間攪拌した。次いで、ホモジナイザーにて 20 MPa の圧力で通過させて、シロキサンラテックスを得た。

10

【0094】

冷却管、温度計及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに上記のシロキサンラテックスを投入して、80℃に加熱した状態で5時間温度を維持してオルガノシロキサンを重合させた。重合後、重合物を冷却して、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 7.8 に中和し、ポリオルガノシロキサン (S-2) のラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン (S-2) のラテックスの固形分は 20.6% であり、固形分換算の重合率は 82% であった。ポリオルガノシロキサン (S-2) のラテックスの固形分 100 g 中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量は 1.0 mmol 以下であり、リン元素の含有量は 1245 ppm であり、硫黄元素の含有量は 5 ppm 以下であった。

20

【0095】

[比較例1]

(製造例3) ポリオルガノシロキサン (S-3) のラテックスの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) 97.5 部、 γ -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 (DSMA) 0.5 部及びテトラエトキシシラン (TEOS) 2.0 部を混合してシロキサン混合物 100 部を得た。これに、脱イオン水 233 部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBSNa) 0.67 部を溶解した溶液を添加し、ホモミキサーにて 10,000 rpm で 5 分間攪拌した。次いで、ホモジナイザーにて 20 MPa の圧力で 2 回通過させて、シロキサンラテックスを得た。

【0096】

冷却管、温度計及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに上記のシロキサンラテックスを投入し、更に触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSH) 0.2 部を添加し、シロキサンラテックス組成物を得た。次いで、得られたシロキサンラテックス組成物を 80℃に加熱した状態で8時間温度を維持してオルガノシロキサンを重合させた。

30

重合後、重合物を冷却して、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 7.0 に中和し、ポリオルガノシロキサン (S-3) のラテックスを得た。

ポリオルガノシロキサン (S-3) のラテックスの固形分は 26.5% で、固形分換算の重合率は 88% であった。

ポリオルガノシロキサン (S-3) のラテックスの固形分 100 g 中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量は 2.5 mmol であり、リン元素の含有量は 5 ppm 以下であり、硫黄元素の含有量は 815 ppm であった。

40

【0097】

[比較例2]

(製造例4) ポリオルガノシロキサン (S-4) のラテックスの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) 96.0 部、 γ -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 (DSMA) 2.0 部及びテトラエトキシシラン (TEOS) 2.0 部を混合してシロキサン混合物 100 部を得た。これに、脱イオン水 150 部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBSNa) 1.0 部を溶解した溶液を添加し、ホモミキサーにて 10,000 rpm で 5 分間攪拌した。次いで、ホモジナイザーにて 20 MPa の圧力で 2 回通過させて、シロキサンラテックスを得た。

【0098】

50

冷却管、温度計及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに上記のシロキサンラテックスを投入し、温度を80℃に加熱し、次いで硫酸0.20部と蒸留水49.8部との混合物を3分間にわたり連続的に投入した。温度80℃に加熱した状態を7時間維持して重合反応させた後、室温(25℃)に冷却し、得られた反応液を室温(25℃)で6時間保持した、その後、室温(25℃)に冷却し、得られた反応液を室温(25℃)で6時間保持した。その後、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液をpH7.0に中和し、ポリオルガノシロキサン(S-4)のラテックスを得た。

ポリオルガノシロキサン(S-4)のラテックスの固形分は32.3%であり、固形分換算の重合率は96%であった。

ポリオルガノシロキサン(S-4)のラテックスの固形分100g中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量は4.9mmolであり、リン元素の含有量は5ppm以下であり、硫黄元素の含有量は936ppmであった。

【0099】

【表1】

ポリオルガノシロキサン (ラテックス)		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
		S-1	S-2	S-3	S-4
単量体(シロキサン) [部]	D3	96			
	D4			97.5	96
	DHPDMS		96		
	DSMA	2	2	0.5	2
	TEOS	2	2	2	2
乳化剤 [部]	PEAPNa	1			
	DBSNa			0.67	1
酸触媒 [部]	PEAPH	4	3		
	DBSH			0.2	
	H ₃ PO ₄	0.4			
	H ₂ SO ₄				0.2
固形分 [%]		24.8	20.6	26.5	32.3
硫酸根とスルホン根の合計量 [mmol/100g]		≤1.0	≤1.0	2.5	4.9
リン元素 [ppm]		3340	1245	≤5	≤5
硫黄元素 [ppm]		≤5	≤5	815	936

【0100】

尚、表1に記載の略号は以下のものを示す。

「D3」：ヘキサメチルシクロトリシロキサン

「D4」：オクタメチルシクロトリシロキサン

「DHPDMS」：末端ジヒドロキシポリジメチルシロキサン

「DSMA」：γ-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

「TEOS」：テトラエトキシシラン

「PEAPNa」：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム

「DBSNa」：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

「PEAPH」：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸

「DBSH」：ドデシルベンゼンスルホン酸

【0101】

[実施例3]

(製造例5) ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体(G-1)の製造

製造例1で得られたポリオルガノシロキサン(S-1)のラテックス115.4部(ポ

リオルガノシロキサン（S-1）として30.0部）を、冷却管、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに投入した。更に脱イオン水221.7部、n-ブチルアクリレート（BA）56.7部、アリルメタクリレート（AMA）1.3部、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド（CB）0.5部を添加、混合した。

このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることによりフラスコ内雰囲気窒素置換を行ない、50℃まで昇温した。液温が50℃となった時点で硫酸第1鉄（Fe）0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩（EDTA）0.003部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.24部及び脱イオン水5.0部の混合液を添加し、重合を開始させた。その後、内温65℃まで加熱して、65℃にて1時間保持した後に、重合を完了して複合ゴムのラテックスを得た。

10

【0102】

得られた複合ゴムのラテックスに、メチルメタクリレート（MMA）10.5部、n-ブチルアクリレート（BA）0.5部、t-ブチルハイドロパーオキシド（tBH）0.06部の混合液（グラフト単量体成分及び有機過酸化物）を65℃にて20分間かけて滴下した。その後65℃で1時間保持して重合を完了して、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-1）のラテックスを得た。

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-1）のラテックスの固形分は24.8%であった。

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-1）のラテックスの固形分100g中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量は2.0mmolであり、リン元素の含有量は1002ppmであり、硫黄元素の含有量は650ppmであった。

20

【0103】

次いで、酢酸カルシウムの濃度が1質量%の水溶液500部を温度60℃に加熱し、攪拌しながら、この水溶液にポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-1）のラテックス340部を滴下し凝析した。得られたポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-1）を濾過、脱水した。更に、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体100部に対して10倍量の水を加えた後、攪拌機の付いたフラスコにて10分間洗浄を行ない、濾過、脱水した。この操作を2回繰り返した後、乾燥させてポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-1）の粉体を得た。各評価結果を表3と表4に示す。

30

【0104】

〔実施例4〕

（製造例6）ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-2）の製造

製造例2で得られたポリオルガノシロキサン（S-2）のラテックス150部（ポリオルガノシロキサン（S-2）として31.0部）を、冷却管、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに投入した。更に脱イオン水168部、n-ブチルアクリレート（BA）56.7部、アリルメタクリレート（AMA）1.3部を添加、混合した。このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることによりフラスコ内雰囲気窒素置換を行ない、50℃まで昇温した。液温が50℃となった時点で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（和光純薬工業（株）製、商品名；VA-057）0.15部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始した。その後、内温65℃まで加熱して、65℃にて1時間保持した後に、重合を完了して複合ゴムのラテックスを得た。

40

【0105】

得られた複合ゴムのラテックスに、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（和光純薬工業（株）製、商品名；VA-057）0.15部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加して5分間保持した後、メチルメタクリレート（MMA）10.5部、n-ブチルアクリレート（BA）0.5部の混合液（グラフト単量体成分）を65℃にて60分間かけて滴下した。その後65℃で1時間保持して重合を完了して、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体（G-

50

2) のラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-2) のラテックスの固形分は 24.5% であった。ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-2) のラテックスの固形分 100 g 中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量は 1.0 mmol 未満であり、リン元素の含有量は 385 ppm であり、硫黄元素の含有量は 7 ppm 未満であった。

【0106】

次いで、酢酸カルシウムの濃度が 1 質量% の水溶液 500 部を温度 60℃ に加熱し、攪拌しながら、この水溶液にポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-2) のラテックス 400 部を滴下し凝析した。得られたポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-2) を濾過、脱水した。更に、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 100 部に対して 10 倍量の水を加えた後、攪拌機の付いたフラスコにて 10 分間洗浄を行ない、濾過、脱水した。この操作を 2 回繰り返した後、乾燥させてポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-2) の粉体を得た。ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-2) に含まれるドデシルベンゼンスルホン酸由来の硫黄元素、リン元素、硫黄元素の含有量を表 2 に示す。

10

【0107】

[比較例 3~4]

(製造例 7~8 ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-3~G-4) の製造

用いるポリオルガノシロキサン及び乳化剤の種類を、表 2 に示すものとした。それ以外は、実施例 2 と同様にして、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体 (G-3~G-4) のラテックスおよびポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を得た。前記ラテックスの固形分 100 g 中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量や、リン元素の含有量、硫黄元素の含有量は表 2 に示す。

20

【0108】

【表 2】

シリコン系重合体含有ビニル重合体 (ラテックス)		実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
		製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9
		G-1	G-2	G-3	G-4	G-5
ポリオルガノシロキサン (固形分)	種類	S-1	S-2	S-3	S-4	S-4
	量 [部]	30	31	30	30	10
アルキル (メタ) アクリレート成分 及び重合開始剤 [部]	BA	56.7	56.7	56.7	56.7	59.1
	AMA	1.3	1.3	1.3	1.3	0.9
	CB	0.5		0.5	0.5	
	VA-057		0.15			0.15
還元剤等 [部]	Fe	0.001		0.001	0.001	0.001
	EDTA	0.003		0.003	0.003	0.003
	SFS	0.24		0.24	0.24	0.12
重合開始剤[部]	VA-057		0.15			
グラフト単量体成分 及び有機過酸化物 [部]	MMA	10.5	10.5	10.5	10.5	28.5
	BA	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
	tBH	0.06		0.06	0.06	0.14
固形分 [%]		24.8	24.5	24.3	24.5	30.5
ポリオルガノシロキサン 含有ゴムのグラフトラテックス	硫酸根と スルホン根の合計量 [mmol/100g]	2	<1.0	2.8	3.5	1.4
	リン元素 [ppm]	1002	385	<5	<5	<5
	硫黄元素 [ppm]	650	<7	908	944	454
ポリオルガノシロキサン 含有ゴムグラフト重合体	DBS由来S量 [ppm]	検出 下限以下	検出 下限以下			80
	カルシウム元素 [ppm]					85
	リン元素 [ppm]	335	430			<8
	硫黄元素 [ppm]	50	23			120

【0109】

尚、表 2 に記載の略号は以下のものを示す。

「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

「CB」： ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド

「tBH」： t-ブチルハイドロパーオキシド

「Fe」： 硫酸第 1 鉄

「EDTA」： エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

「SFS」： ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート

「VA-057」： 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

【0110】

[比較例 5]

(製造例 9) 国際公開第 2013/129709 号に記載された実施例 27 の追試 (G-5)

製造例 3 において得たラテックス (S-4) 33.56 部 (ポリマー換算で 10.0 部) を容量 5 リットルのセパラブルフラスコ内に採取し、蒸留水 200 部を添加混合した。次いでこのセパラブルフラスコ内に、n-ブチルアクリレート (BA) を 59.1 部、及びアリルメタクリレート (AMA) を 0.9 部の混合物を添加した。

このセパラブルフラスコ内に窒素気流を通じることによりフラスコ内雰囲気窒素置換を行い、液温を50℃まで昇温した。液温が50℃となった時点で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(和光純薬工業(株)製、商品名;VA-057)0.15部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始した。液温が65℃に低下した後、アクリレート成分の重合を完結させるため、液温65℃の状態を1時間維持し、ポリオルガノシロキサンとポリn-ブチルアクリレートとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0111】

上記複合ゴムのラテックスの液温を65℃に維持した状態で、硫酸第1鉄(Fe)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA)0.003部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.12部を蒸留水10部に溶解させた水溶液をフラスコ内に添加した。次いでメチルメタクリレート(MMA)を28.5部、BAを1.5部、t-ブチルヒドロパーオキシド(t-BH)を0.14部の混合液を1時間にわたってフラスコ内に滴下して重合した。滴下終了後、液温60℃以上の状態に1時間保ったのち室温(25℃)に冷却し、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(G-5)のラテックスを得た。前記ラテックスの固形分100g中に含まれる硫酸イオンとスルホン酸イオンの合計量や、リン元素の含有量、硫黄元素の含有量は表2に示す。

【0112】

次いで、酢酸カルシウムの濃度が1質量%の水溶液500部を温度60℃に加熱し、攪拌しながら、この水溶液にポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体(G-5)のラテックス400部を滴下し凝析した。得られたポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体(G-5)を濾過、脱水した。更に、ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体100部に対して10倍量の水を加えた後、攪拌機の付いたフラスコにて10分間洗浄を行ない、濾過、脱水した。この操作を2回繰り返した後、乾燥させてポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体(G-5)の粉体を得た。ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体(G-5)に含まれるドデシルベンゼンスルホン酸由来の硫黄元素、リン元素、硫黄元素の含有量を表2に示す。

【0113】

[実施例5~6、比較例6~8]

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体、及びポリカーボネート系樹脂(粘度平均分子量約22000のビスフェノールAタイプポリカーボネート)を、表3に記載の比率で配合した。前記配合物を、30mmφ二軸押出機(L/D=30)を用いてシリンダー温度280℃及びスクリュウ回転数200rpmで熔融混合して熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、この熱可塑性樹脂組成物をペレット状に賦形した。

得られたペレットを80℃で12時間乾燥した後、100t射出成形機(住友重機(株)製、商品名;SE-100DU)に供給し、シリンダー温度280℃及び金型温度80℃で射出成形を行なった。JIS K7152に準じてファミリー金型を用い、シャルピー衝撃試験用の試験片(ノッチあり)を得た。ペレット及び試験片を用いた各種評価結果を表3に示す。

【0114】

10

20

30

40

【表 3】

	グラフト 共重合体		PC樹脂 (部)	シャルピー衝撃強度		耐湿熱性	耐熱老化性
	種類	(部)		測定温度 :23℃ (kJ/m ²)	測定温度: -30℃ (kJ/m ²)	ΔMFR (sec)	ΔYI (-)
実施例 5	G-1	5	95	67	54	2.9	2.7
実施例 6	G-2	5	95	63	45	1.7	2.5
比較例 6	G-3	5	95	66	54	3.3	3.7
比較例 7	G-4	5	95	62	52	4.1	3.1
比較例 8	G-5	5	95	66	39	2.2	3.5

10

【0115】

[実施例 7～8、比較例 9～11]

ポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体の粉体、及びポリカーボネート系樹脂（粘度平均分子量約 22000 のビスフェノール A タイプポリカーボネート）、及び PTFE（：三菱ケミカル（株）製：ポリテトラフルオロエチレン〔製品名メタブレン A-3750〕）、難燃剤として PX200（大八化学（株）製、複合リン酸エステル〔製品名 PX200〕）を、表 4 に記載の比率で配合した。前記配合物を、30mmφ 二軸押出機（L/D=30）を用いてシリンダー温度 280℃ 及びスクリュウ回転数 200rpm で溶融混合して熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、この熱可塑性樹脂組成物をペレット状に賦形した。

20

得られたペレットを 80℃ で 12 時間乾燥した後、100t 射出成形機（住友重機（株）製、商品名；SE-100DU）に供給し、シリンダー温度 280℃ 及び金型温度 80℃ で射出成形を行なって 1/16 インチ厚の燃焼棒型成形体を作製した。これらを温度 23℃、湿度 50% の環境下に 48 時間置いた後、UL94 試験を行なった結果を表 4 に示す。

【0116】

【表 4】

	グラフト 共重合体		PC樹脂 (部)	PTFE (部)	難燃(助)剤 (部)	難燃性	
	種類	(部)		A-3750	PX200	総燃焼時間 (sec)	ランク
実施例 7	G-1	5	89.5	0.5	5	16	V-0
実施例 8	G-2	5	89.5	0.5	5	36	V-0
比較例 9	G-3	5	89.5	0.5	5	49	V-0
比較例 10	G-4	5	89.5	0.5	5	35	V-0
比較例 11	G-5	5	89.5	0.5	5	25	V-0

30

【0117】

表 3 から明らかなように、実施例 5 の熱可塑性樹脂組成物は、比較例 6～7 の熱可塑性樹脂組成物と比較して、23℃（常温）でのシャルピー衝撃強度が良好であった。

40

実施例 5 の樹脂組成物は、比較例 6～7 の樹脂組成物と比較して、湿熱処理後の MFR の増加率が小さく、耐湿熱性が良好であった。また、耐熱老化性も優れており、実施例 5 の成形品を 120 分で 200 時間熱処理した後の着色（ΔYI 値の上昇）はほとんど見られなかった。

【0118】

実施例 6 の熱可塑性樹脂組成物は、比較例 6～7 と比較して耐湿熱性および耐熱老化性に顕著に優れている。-30℃でのシャルピー衝撃強度はやや比較例 6～7 に劣るものの、耐衝撃強度、耐湿熱性、耐熱老化性の物性バランスに優れる。

50

【0119】

国際公開第2013/129709号に記載の実施例27の追試（G-5）から得られた樹脂組成物は、湿熱処理後のMFRの増加率が小さいが、5価のリンが含まれていないので耐熱老化性が優れない。また-30℃（低温）でのシャルピー衝撃強度が十分でない。これはポリオルガノシロキサン量が10質量%と少ないからである。仮に実施例3（製造例5）と同等の組成、つまりポリオルガノシロキサン量を30質量%変えれば強度は改良されると十分に想定されるが、その場合必然的に比較例4と同等の硫黄元素の含有量、スルホン酸系乳化剤の量が含まれるので耐湿熱性が低下する。

【0120】

表4から明らかなように、実施例7の樹脂組成物は、比較例9～11の熱可塑性樹脂組成物と比較して、総燃焼時間（sec）が短く、難燃性が良好であることは明らかであった。

10

【0121】

実施例8の熱可塑性樹脂組成物は、比較例9より総燃焼時間が短く、比較例10と同等である。表3の耐湿熱性、耐熱老化性の結果を含めると、耐湿熱性、耐熱老化性、難燃性の物性バランスが良好である。

【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明によれば、従来困難であった熱可塑性樹脂の耐衝撃性及び熱安定性（機械特性保持、変色、難燃性）をより高いレベルで両立するのに有用なポリオルガノシロキサン含有ゴムグラフト重合体を提供することが可能である。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 290/14 (2006.01) C 0 8 F 290/14
C 0 8 G 77/08 (2006.01) C 0 8 G 77/08

(72)発明者 松岡 新治
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(72)発明者 藤川 祐一郎
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2015-110738 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 83/04
C 0 8 F 283/12
C 0 8 F 285/00
C 0 8 F 290/14
C 0 8 G 77/08
C 0 8 L 51/08
C 0 8 L 101/00