

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/004058

発行日 平成20年4月24日(2008.4.24)

(43) 国際公開日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 290/14 (2006.01)	CO8F 290/14	4J002
CO8L 55/00 (2006.01)	CO8L 55/00	4J127
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

出願番号 特願2006-528859 (P2006-528859)	(71) 出願人 396021575 テクノポリマー株式会社 東京都中央区新富二丁目15番5号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/012242	
(22) 国際出願日 平成17年7月1日(2005.7.1)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-201139 (P2004-201139)	(71) 出願人 000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(32) 優先日 平成16年7月7日(2004.7.7)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100094190 弁理士 小島 清路
	(74) 代理人 100117134 弁理士 萩野 義昇
	(74) 代理人 100111752 弁理士 谷口 直也
	(72) 発明者 菱川 英海 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム強化樹脂及びその製造方法並びにゴム強化樹脂組成物

(57) 【要約】

本発明の目的は、線膨張係数が小さく、成形収縮率が小さいことから寸法精度が高く、輝度が高く、着色性、摺動性、耐衝撃性及び耐候性に優れた成形品を得ることができるゴム強化樹脂及びその製造方法並びにゴム強化樹脂組成物を提供することにある。本発明のゴム強化樹脂は、ポリオルガノシロキサン(p)1~70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(m)99~30質量%〔但し、成分(p)及び成分(m)の合計は100質量%である。〕を重合して得られるグラフト化ポリオルガノシロキサンを含むゴム強化樹脂であり、このグラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径が4~65nmである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) オルガノシロキサン 90 ~ 99 . 8 質量 % と、 (b) グラフト交叉剤 10 ~ 0 . 2 質量 % とを共縮合して得られ〔但し、成分 (a) 及び成分 (b) の合計は 100 質量 % である。〕、且つ、体積平均粒子径が 4 ~ 60 nm であるポリオルガノシロキサン (p 1) 1 ~ 70 質量 % の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体 (m 1) 99 ~ 30 質量 % 〔但し、成分 (p 1) 及び成分 (m 1) の合計は 100 質量 % である。〕を重合して得られたことを特徴とするゴム強化樹脂。

【請求項 2】

上記グラフト交叉剤 (b) が、下記の〔 i 〕 ~ 〔 i v 〕より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のゴム強化樹脂。

〔 i 〕 下記式 (1) で表される不飽和基と、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシシリル基とを有する化合物。

【化 1】



(式中、 R^2 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である。)

〔 i i 〕 下記式 (2) で表される構造単位を含む化合物。

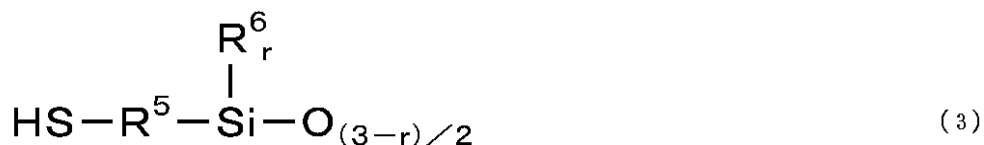
【化 2】



(式中、 R^3 は、ビニル基又はアリル基であり、 R^4 は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 p は、1 ~ 2 の整数であり、 q は、0 ~ 2 の整数である。)

〔 i i i 〕 下記式 (3) で表される構造単位を含む化合物。

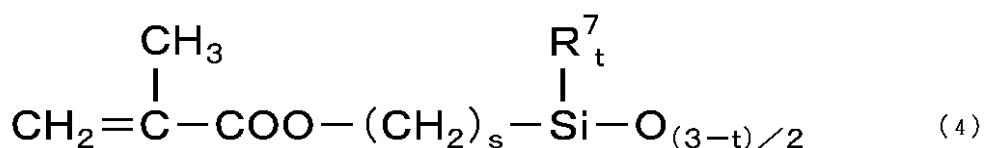
【化 3】



(式中、 R^5 は、炭素数 1 ~ 18 であり且つ 2 価又は 3 価の脂肪族飽和炭化水素基であり、 R^6 は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 r は、0 ~ 2 の整数である。)

〔 i v 〕 下記式 (4) で表される構造単位を含む化合物。

【化 4】



(式中、 R^7 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 s は、1 ~ 6 の整数であり、 t は、0 ~ 2 の整数である。)

【請求項 3】

10

20

30

40

50

ポリオルガノシロキサン (p 2) 1 ~ 7 0 質量% の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体 (m 2) 9 9 ~ 3 0 質量% [但し、成分 (p 2) 及び成分 (m 2) の合計は 1 0 0 質量% である。] を重合して得られるグラフト化ポリオルガノシロキサンを含むゴム強化樹脂であって、該グラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径が 4 ~ 6 5 n m であることを特徴とするゴム強化樹脂。

【請求項 4】

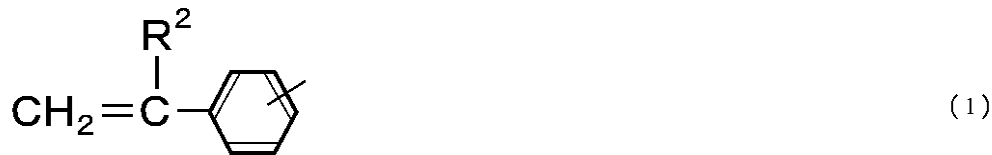
上記ポリオルガノシロキサン (p 2) が、オルガノシロキサン (a) 9 0 ~ 9 9 . 8 質量% と、グラフト交叉剤 (b) 1 0 ~ 0 . 2 質量% とを共縮合して得られ [但し、成分 (a) 及び成分 (b) の合計は 1 0 0 質量% である。] 、且つ、体積平均粒子径が 4 ~ 6 0 n m であり、

10

上記グラフト交叉剤 (b) が、下記の [i] ~ [i v] より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 に記載のゴム強化樹脂。

[i] 下記式 (1) で表される不飽和基と、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシシリル基とを有する化合物。

【化 5】



20

(式中、 R ² は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である。)

[i i] 下記式 (2) で表される構造単位を含む化合物。

【化 6】

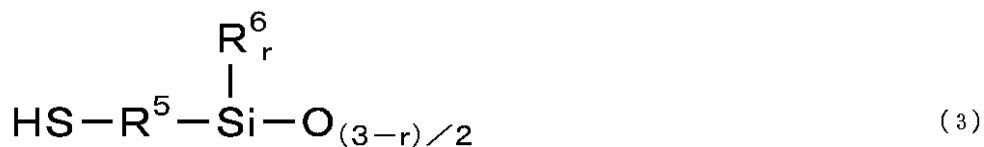


(式中、 R ³ は、ビニル基又はアリル基であり、 R ⁴ は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 p は、 1 ~ 2 の整数であり、 q は、 0 ~ 2 の整数である。)

30

[i i i] 下記式 (3) で表される構造単位を含む化合物。

【化 7】

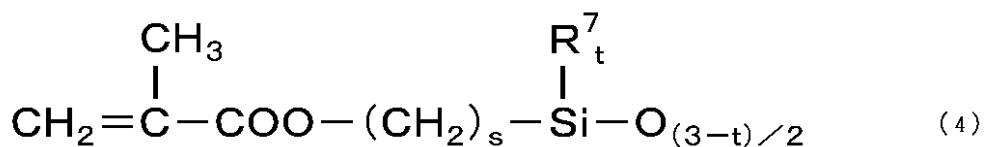


(式中、 R ⁵ は、炭素数 1 ~ 1 8 であり且つ 2 価又は 3 価の脂肪族飽和炭化水素基であり、 R ⁶ は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 r は、 0 ~ 2 の整数である。)

40

[i v] 下記式 (4) で表される構造単位を含む化合物。

【化 8】



(式中、 R ⁷ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 s は、 1 ~ 6 の整数であり、 t は、 0 ~ 2 の整数である。)

50

【請求項 5】

(a) オルガノシロキサン 90 ~ 99.8 質量%と、(b) グラフト交叉剤 10 ~ 0.2 質量%とを共縮合して得られ〔但し、成分(a)及び成分(b)の合計は100質量%である。〕、且つ、体積平均粒子径が4 ~ 60 nmであるポリオルガノシロキサン(p1) 1 ~ 70 質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(m1) 99 ~ 30 質量%〔但し、成分(p1)及び成分(m1)の合計は100質量%である。〕を重合することによりゴム強化樹脂を得ることを特徴とするゴム強化樹脂の製造方法。

【請求項 6】

上記グラフト交叉剤(b)が、下記の〔i〕~〔iv〕より選ばれた少なくとも1種である請求項5に記載のゴム強化樹脂の製造方法。

10

〔i〕下記式(1)で表される不飽和基と、炭素数1~2のアルコキシシリル基とを有する化合物。

【化 9】



(式中、R²は、水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基である。)

〔ii〕下記式(2)で表される構造単位を含む化合物。

20

【化 10】

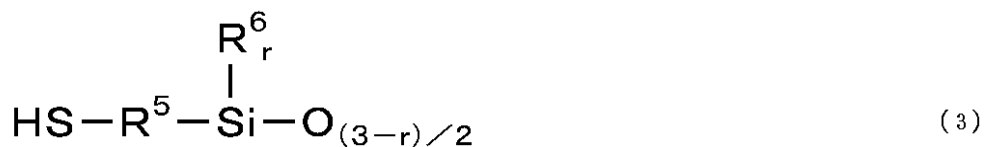


(式中、R³は、ビニル基又はアリル基であり、R⁴は、炭素数1~6であり且つ脂肪族不飽和基を有さない1価の炭化水素基であり、pは、1~2の整数であり、qは、0~2の整数である。)

〔iii〕下記式(3)で表される構造単位を含む化合物。

30

【化 11】

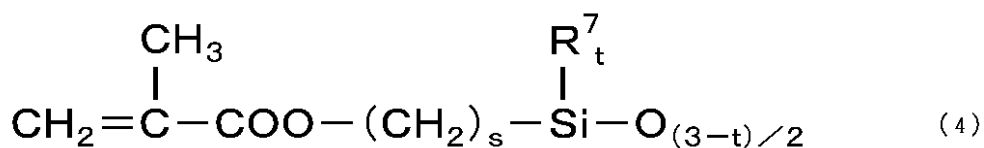


(式中、R⁵は、炭素数1~18であり且つ2価又は3価の脂肪族飽和炭化水素基であり、R⁶は、炭素数1~6であり且つ脂肪族不飽和基を有さない1価の炭化水素基であり、rは、0~2の整数である。)

〔iv〕下記式(4)で表される構造単位を含む化合物。

40

【化 12】



(式中、R⁷は、水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基であり、sは、1~6の整数であり、tは、0~2の整数である。)

【請求項 7】

請求項1に記載のゴム強化樹脂と、他の熱可塑性重合体とを含有し、請求項1で用いた

50

ポリオルガノシロキサン（p 1）の含有量が、本組成物全体に対して1～40質量%であることを特徴とするゴム強化樹脂組成物。

【請求項8】

上記他の熱可塑性重合体が、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体の（共）重合体及び/又はポリカーボネートである請求項7に記載のゴム強化樹脂組成物。

【請求項9】

請求項3に記載のゴム強化樹脂と、他の熱可塑性重合体とを含有し、請求項3で用いたポリオルガノシロキサン（p 2）の含有量が、本組成物全体に対して1～40質量%であることを特徴とするゴム強化樹脂組成物。

【請求項10】

上記他の熱可塑性重合体が、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体の（共）重合体及び/又はポリカーボネートである請求項9に記載のゴム強化樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム強化樹脂及びその製造方法並びにゴム強化樹脂組成物に関し、更に詳しくは、線膨張係数が小さく、成形収縮率が小さいことから寸法精度が高く、輝度が高く、着色性、摺動性、耐衝撃性及び耐候性に優れた成形品を得ることができるゴム強化樹脂及びその製造方法並びにゴム強化樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

OA機器、家電製品、車両等に用いられる部品、外装成形品等の成形材料として、ABS系樹脂が多用されている。これらの部品、外装成形品等に対しては、各種性能を高度に維持、発揮することが求められている。例えば、成形品の寸法安定性、摺動性、耐衝撃性、耐候性等において高性能であることが求められている。

摺動性及び耐候性を併せ持つ成形材料としては、特許文献1、特許文献2等により、ポリオルガノシロキサンを用いたゴム強化樹脂（組成物）が開示されている。

【0003】

【特許文献1】特開昭60-252613号公報

【特許文献2】特開平2-8209号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、粒径の大きなポリオルガノシロキサンを用いたゴム強化樹脂及びゴム強化樹脂組成物は、得られる成形品の寸法安定性、着色性及び耐衝撃性が十分でない場合がある。また、成形品の表面に金属層を形成させた場合に、輝度が不十分となることがある。

本発明は、上記課題を背景になされたものであり、線膨張係数が小さく、成形収縮率が小さいことから寸法精度が高く、輝度が高く、着色性、摺動性、耐衝撃性及び耐候性に優れた成形品を得ることができるゴム強化樹脂及びその製造方法並びにゴム強化樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は以下の通りである。

1. (a) オルガノシロキサン90～99.8質量%と、(b) グラフト交叉剤10～0.2質量%とを共縮合して得られ〔但し、成分(a)及び成分(b)の合計は100質量%である。〕、且つ、体積平均粒子径が4～60nmであるポリオルガノシロキサン（p 1）1～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体（m 1）99～30質量%〔但し、成分（p 1）及び成分（m 1）の合計は100質量%である。〕を重合して得られたことを特徴とするゴム強化樹脂。

10

20

30

40

50

2. 上記グラフト交叉剤 (b) が、下記の〔i〕～〔iv〕より選ばれた少なくとも1種である上記1に記載のゴム強化樹脂。

〔i〕下記式(1)で表される不飽和基と、炭素数1～2のアルコキシシリル基とを有する化合物。

【化1】



10

(式中、 R^2 は、水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基である。)

〔ii〕下記式(2)で表される構造単位を含む化合物。

【化2】

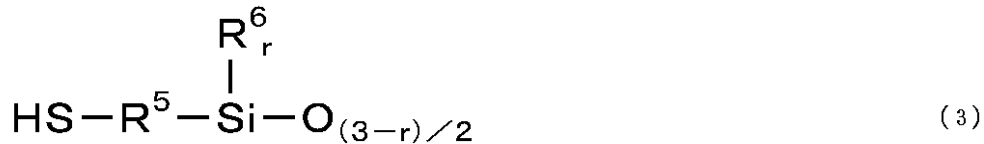


(式中、 R^3 は、ビニル基又はアリル基であり、 R^4 は、炭素数1～6であり且つ脂肪族不飽和基を有さない1価の炭化水素基であり、 p は、1～2の整数であり、 q は、0～2の整数である。)

20

〔iii〕下記式(3)で表される構造単位を含む化合物。

【化3】

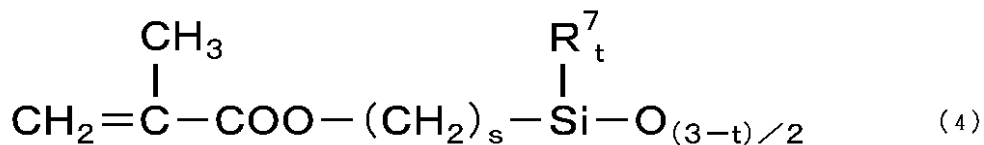


(式中、 R^5 は、炭素数1～18であり且つ2価又は3価の脂肪族飽和炭化水素基であり、 R^6 は、炭素数1～6であり且つ脂肪族不飽和基を有さない1価の炭化水素基であり、 r は、0～2の整数である。)

30

〔iv〕下記式(4)で表される構造単位を含む化合物。

【化4】



(式中、 R^7 は、水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基であり、 s は、1～6の整数であり、 t は、0～2の整数である。)

40

3. ポリオルガノシロキサン(p2)1～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(m2)99～30質量%〔但し、成分(p2)及び成分(m2)の合計は100質量%である。〕を重合して得られるグラフト化ポリオルガノシロキサンを含むゴム強化樹脂であって、該グラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径が4～65nmであることを特徴とするゴム強化樹脂。

4. 上記ポリオルガノシロキサン(p2)が、オルガノシロキサン(a)90～99.8質量%と、グラフト交叉剤(b)10～0.2質量%とを共縮合して得られ〔但し、成分(a)及び成分(b)の合計は100質量%である。〕、且つ、体積平均粒子径が4～60nmであり、

上記グラフト交叉剤(b)が、下記の〔i〕～〔iv〕より選ばれた少なくとも1種で

50

ある上記 3 に記載のゴム強化樹脂。

〔 i 〕下記式 (1) で表される不飽和基と、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシシリル基とを有する化合物。

【化 5】



(式中、 R^2 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である。)

10

〔 i i 〕下記式 (2) で表される構造単位を含む化合物。

【化 6】

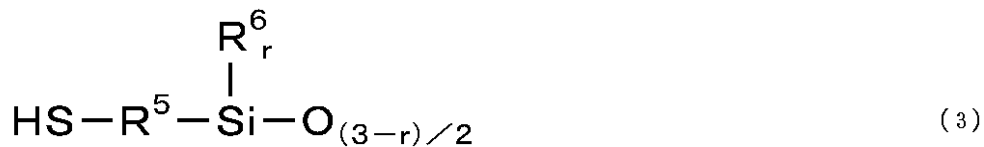


(式中、 R^3 は、ビニル基又はアリル基であり、 R^4 は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 p は、1 ~ 2 の整数であり、 q は、0 ~ 2 の整数である。)

20

〔 i i i 〕下記式 (3) で表される構造単位を含む化合物。

【化 7】

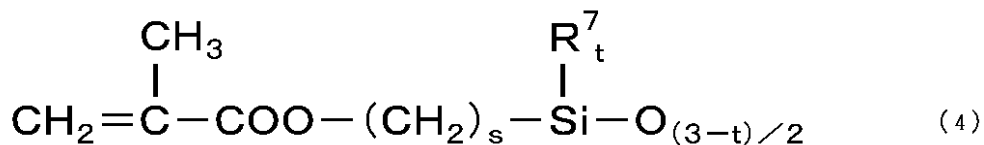


(式中、 R^5 は、炭素数 1 ~ 18 であり且つ 2 価又は 3 価の脂肪族飽和炭化水素基であり、 R^6 は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 r は、0 ~ 2 の整数である。)

30

〔 i v 〕下記式 (4) で表される構造単位を含む化合物。

【化 8】



(式中、 R^7 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 s は、1 ~ 6 の整数であり、 t は、0 ~ 2 の整数である。)

5. (a) オルガノシロキサン 90 ~ 99.8 質量% と、(b) グラフト交叉剤 10 ~ 0.2 質量% とを共縮合して得られ〔但し、成分 (a) 及び成分 (b) の合計は 100 質量% である。〕、且つ、体積平均粒子径が 4 ~ 60 nm であるポリオルガノシロキサン (p 1) 1 ~ 70 質量% の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体 (m 1) 99 ~ 30 質量%〔但し、成分 (p 1) 及び成分 (m 1) の合計は 100 質量% である。〕を重合することによりゴム強化樹脂を得ることを特徴とするゴム強化樹脂の製造方法。

40

6. 上記グラフト交叉剤 (b) が、下記の〔 i 〕~〔 i v 〕より選ばれた少なくとも 1 種である上記 5 に記載のゴム強化樹脂の製造方法。

〔 i 〕下記式 (1) で表される不飽和基と、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシシリル基とを有する化合物。

【化 9】



(式中、 R^2 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である。)

〔 i i 〕 下記式 (2) で表される構造単位を含む化合物。

【化 1 0】

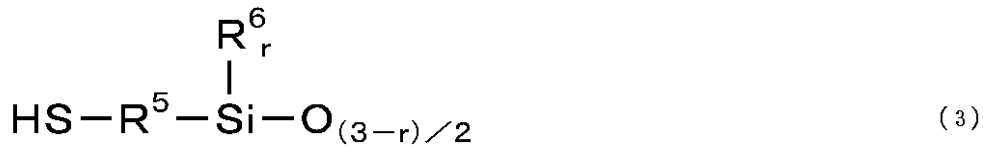


10

(式中、 R^3 は、ビニル基又はアリル基であり、 R^4 は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 p は、1 ~ 2 の整数であり、 q は、0 ~ 2 の整数である。)

〔 i i i 〕 下記式 (3) で表される構造単位を含む化合物。

【化 1 1】

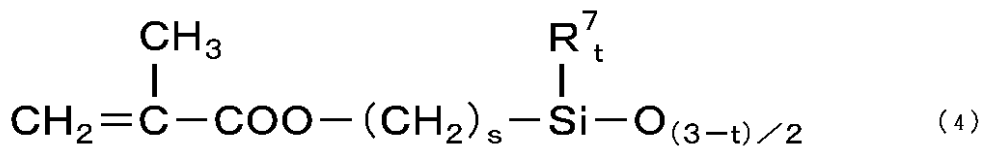


20

(式中、 R^5 は、炭素数 1 ~ 18 であり且つ 2 価又は 3 価の脂肪族飽和炭化水素基であり、 R^6 は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 r は、0 ~ 2 の整数である。)

〔 i v 〕 下記式 (4) で表される構造単位を含む化合物。

【化 1 2】



30

(式中、 R^7 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 s は、1 ~ 6 の整数であり、 t は、0 ~ 2 の整数である。)

7. 上記 1 に記載のゴム強化樹脂と、他の熱可塑性重合体とを含有し、上記 1 で用いたポリオルガノシロキサン (p 1) の含有量が、本組成物全体に対して 1 ~ 40 質量%であることを特徴とするゴム強化樹脂組成物。

8. 上記他の熱可塑性重合体が、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体の (共) 重合体及び / 又はポリカーボネートである上記 7 に記載のゴム強化樹脂組成物。 40

9. 上記 3 に記載のゴム強化樹脂と、他の熱可塑性重合体とを含有し、上記 3 で用いたポリオルガノシロキサン (p 2) の含有量が、本組成物全体に対して 1 ~ 40 質量%であることを特徴とするゴム強化樹脂組成物。

10. 上記他の熱可塑性重合体が、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体の (共) 重合体及び / 又はポリカーボネートである上記 9 に記載のゴム強化樹脂組成物。

【発明の効果】

【 0 0 0 6】

本発明のゴム強化樹脂は、(a) オルガノシロキサン 90 ~ 99 . 8 質量%と、(b) グラフト交叉剤 10 ~ 0 . 2 質量%とを共縮合して得られ〔但し、成分 (a) 及び成分 (

50

b)の合計は100質量%である。) 、且つ、体積平均粒子径が4～60nmであるポリオルガノシロキサン(p1)1～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(m1)99～30質量%〔但し、成分(p1)及び成分(m1)の合計は100質量%である。〕を重合して得られたものであることから、このゴム強化樹脂を用い、線膨張係数が小さく、成形収縮率が小さいことから寸法精度が高く、輝度が高く、着色性、摺動性、耐衝撃性及び耐候性に優れた成形品を容易に得ることができる。

また、他の本発明のゴム強化樹脂は、ポリオルガノシロキサン(p2)1～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(m2)99～30質量%〔但し、成分(p2)及び成分(m2)の合計は100質量%である。〕を重合して得られるグラフト化ポリオルガノシロキサンを含むゴム強化樹脂であり、このグラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径が4～65nmであることから、このゴム強化樹脂を用い、線膨張係数が小さく、成形収縮率が小さいことから寸法精度が高く、輝度が高く、着色性、摺動性、耐衝撃性及び耐候性に優れた成形品を容易に得ることができる。

【0007】

本発明のゴム強化樹脂組成物は、上記ゴム強化樹脂と、他の熱可塑性重合体とを含むことにより、線膨張係数が小さく、成形収縮率が小さいことから寸法精度が高く、輝度が高く、着色性、摺動性、耐衝撃性及び耐候性に優れた成形品を容易に得ることができる。他の熱可塑性重合体がポリカーボネートである場合には、特に耐衝撃性に優れた成形品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1によるグラフト化ポリオルガノシロキサンを表す画像である。

【図2】比較例1によるグラフト化ポリオルガノシロキサンを表す画像である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を更に詳しく説明する。本明細書において、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の両方を意味する。また、「(共)重合」は単独重合及び共重合を意味する。

1. ゴム強化樹脂及びその製造方法

本発明のゴム強化樹脂(以下、「ゴム強化樹脂[A1]」ともいう。)は、(a)オルガノシロキサン90～99.8質量%と、(b)グラフト交叉剤10～0.2質量%とを共縮合して得られ〔但し、成分(a)及び成分(b)の合計は100質量%である。〕、且つ、体積平均粒子径が4～60nmであるポリオルガノシロキサン(p1)1～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(m1)99～30質量%〔但し、成分(p1)及び成分(m1)の合計は100質量%である。〕を重合して得られたものである。

また、本発明のゴム強化樹脂の製造方法は、(a)オルガノシロキサン90～99.8質量%と、(b)グラフト交叉剤10～0.2質量%とを共縮合して得られ〔但し、成分(a)及び成分(b)の合計は100質量%である。〕、且つ、体積平均粒子径が4～60nmであるポリオルガノシロキサン(p1)1～70質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体(m1)99～30質量%〔但し、成分(p1)及び成分(m1)の合計は100質量%である。〕を重合することによりゴム強化樹脂を得るものである。

【0010】

上記ポリオルガノシロキサン(p1)を得るために用いられるオルガノシロキサン(a)としては特に限定されないが、例えば、下記式(5)で表される構造単位を含むものが挙げられる。



(式中、 R^1 は、炭素数1～10であり且つ置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、nは0～3の整数である。)

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

上記 R¹ としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の脂肪族飽和炭化水素基、ビニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、フェニル基等の芳香族炭化水素基や、これらの基に含まれる水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子、シアノ基等で置換された炭化水素基等が挙げられる。

上記オルガノシロキサン (a) は、上記式 (5) で表される構造単位を1種単独であるいは2種以上を組み合わせて含んでもよい。

【 0 0 1 2 】

また、上記オルガノシロキサン (a) の構造も特に限定されず、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。本発明においては、環状構造のオルガノシロキサンが好ましい。

環状構造のオルガノシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン等が挙げられる。これらのうち、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が好ましい。

【 0 0 1 3 】

尚、上記オルガノシロキサン (a) としては、あらかじめ縮合された、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によるポリスチレン換算の重量平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 のポリオルガノシロキサンを用いることもできる。この場合、その分子鎖末端は、ヒドロキシル基、アルコキシシル基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等で封鎖されていてもよい。

上記オルガノシロキサン (a) は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 1 4 】

一方、上記グラフト交叉剤 (b) は、上記ビニル系単量体 (m 1) から形成されるビニル系 (共) 重合体がポリオルガノシロキサンに化学的に結合する際のグラフト活性点として作用する化合物であり、特に限定されないが、下記化合物 [i] ~ [i v] 等が挙げられる。

[i] 下記式 (1) で表される不飽和基と、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシシリル基とを有する化合物。

【 化 1 3 】



(式中、R² は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基である。)

【 0 0 1 5 】

[i i] 下記式 (2) で表される構造単位を含む化合物。

【 化 1 4 】



(式中、R³ は、ビニル基又はアリル基であり、R⁴ は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない1価の炭化水素基であり、p は、1 ~ 2 の整数であり、q は、0 ~ 2 の整数である。)

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

〔 i i i 〕 下記式 (3) で表される構造単位を含む化合物。

【 化 1 5 】



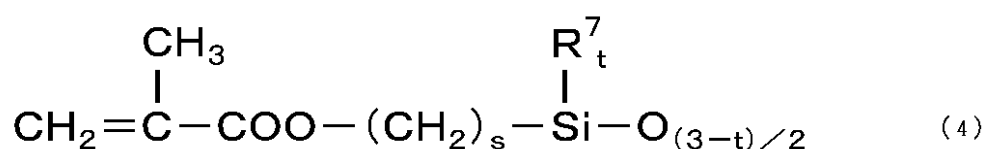
(式中、 R^5 は、炭素数 1 ~ 18 であり且つ 2 価又は 3 価の脂肪族飽和炭化水素基であり、 R^6 は、炭素数 1 ~ 6 であり且つ脂肪族不飽和基を有さない 1 価の炭化水素基であり、 r は、0 ~ 2 の整数である。)

10

【 0 0 1 7 】

〔 i v 〕 下記式 (4) で表される構造単位を含む化合物。

【 化 1 6 】



(式中、 R^7 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 s は、1 ~ 6 の整数であり、 t は、0 ~ 2 の整数である。)

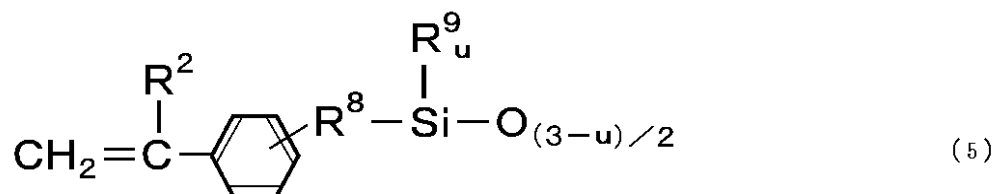
20

【 0 0 1 8 】

上記〔 i 〕のグラフト交叉剤において、式 (1) における置換基 R^2 は、好ましくは、水素原子、メチル基又はエチル基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基である。

従って、上記〔 i 〕のグラフト交叉剤として、上記式 (1) で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを有する構造単位 (5) の一例を下記に示す。

【 化 1 7 】



30

(式中、 R^8 は、炭素数 0 ~ 6 であり且つ 2 価又は 3 価の脂肪族飽和炭化水素基であり、 R^9 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 u は、0 ~ 2 の整数である。)

【 0 0 1 9 】

上記〔 i 〕のグラフト交叉剤としては、*p*-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、[1 - (4 - ビニルフェニル) エチル] メチルジメトキシシラン、[2 - (4 - ビニルフェニル) エチル] メチルジメトキシシラン、1 - (*m*-ビニルフェニル) メチルジメチルイソプロポキシシラン、3 - (*p*-ビニルフェノキシ) プロピルメチルジエトキシシラン、3 - (*p*-ビニルベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、1 - (*o*-ビニルフェニル) - 1, 1, 2 - トリメチル - 2, 2 - ジメトキシジシラン、1 - (*p*-ビニルフェニル) - 1, 1 - ジフェニル - 3 - エチル - 3, 3 - ジエトキシジシロキサンの、*m*-ビニルフェニル - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ジフェニルシラン、[3 - (*p*-イソプロペニルベンゾイルアミノ) プロピル] フェニルジプロポキシシラン等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

40

また、これらのうち、*p*-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、[1 - (4 - ビニルフェニル) エチル] メチルジメトキシシラン、[2 - (4 - ビニルフェニル) エチル]

50

メチルジメトキシシラン、3 - (p - ビニルベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシランが好ましく、更には、p - ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、[1 - (4 - ビニルフェニル) エチル] メチルジメトキシシラン、[2 - (4 - ビニルフェニル) エチル] メチルジメトキシシランが好ましい。

上記〔 i 〕のグラフト交叉剤を用いてなるポリオルガノシロキサンは、その存在下でビニル系単量体を重合させると、グラフト率の高いグラフト重合体を得ることができる。

【 0 0 2 0 】

上記〔 i i 〕のグラフト交叉剤としては、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

上記〔 i i i 〕のグラフト交叉剤としては、 α -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、上記〔 i v 〕のグラフト交叉剤において、上記式(4)における R^7 としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びフェニル基が好ましい。上記〔 i v 〕のグラフト交叉剤としては、 α -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 2 1 】

上記〔 i 〕 ~ 〔 i v 〕のグラフト交叉剤のうち、上記〔 i 〕のグラフト交叉剤が好ましい。また、上記〔 i 〕 ~ 〔 i v 〕のグラフト交叉剤を任意に組み合わせる用いてもよい。

20

【 0 0 2 2 】

共縮合に用いるオルガノシロキサン(a)及びグラフト交叉剤(b)は、粒径の小さなポリオルガノシロキサンとするために、下記割合で共縮合される。即ち、これらの合計を100質量%とした場合、90 ~ 99.8質量% / 10 ~ 0.2質量%であり、好ましくは95 ~ 99.5質量% / 5 ~ 0.5質量%、より好ましくは97 ~ 98.5質量% / 3 ~ 1.5質量%である。オルガノシロキサン(a)の使用量が90質量%未満の場合(グラフト交叉剤(b)の使用量が10質量%を超える場合)、ゴム弾性を失って、耐衝撃性が低下することがある。また、オルガノシロキサン(a)の使用量が99.8質量%を超える場合(グラフト交叉剤(b)の使用量が0.2質量%未満である場合)、得られるグラフト重合体は、十分なグラフト率が得られず、十分な摺動性及び耐衝撃性が得られないことがある。

30

【 0 0 2 3 】

尚、オルガノシロキサン(a)及びグラフト交叉剤(b)の共縮合の際には、架橋剤を併用してもよい。この架橋剤としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の3官能性架橋剤；テトラエトキシシラン等の4官能性架橋剤等が挙げられる。この架橋剤を使用する場合のその使用量は、オルガノシロキサン(a)及びグラフト交叉剤(b)の合計量に対して、通常、10質量%以下、好ましくは5質量%以下である。

【 0 0 2 4 】

オルガノシロキサン(a)及びグラフト交叉剤(b)の共縮合の具体的な方法は特に限定されず、オルガノシロキサン(a)及びグラフト交叉剤(b)を、乳化剤の存在下、所定の温度で縮合反応させる方法等とすることができる。この乳化剤は、オルガノシロキサン(a)の乳化剤として作用するほか、縮合開始剤としても作用することがある。

40

【 0 0 2 5 】

乳化剤としては、アニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤を用いることができる。

アニオン系界面活性剤としては、炭素数が10 ~ 24のアルキルベンゼンスルホン酸及びその塩($R - C_6H_4SO_3M$ 、但し、MはNa、K、 NH_4 等)、炭素数が8 ~ 20のアルカンスルホン酸及びその塩($R - SO_3M$ 、但し、MはNa、K、 NH_4 等)、炭素数が15 ~ 18の α -オレフィン有する α -オレフィンスルホン酸及びその塩($R -$

50

$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、但し、MはNa、K、 NH_4 等)等が挙げられる。また、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記のうち、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩が好ましい。

【0026】

上記脂肪族置換ベンゼンスルホン酸としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。また、これらの塩としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

上記脂肪族スルホン酸の塩としては、ラウリルスルホン酸ナトリウム、セチルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

10

【0027】

また、カチオン系界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記第4級アンモニウム塩としては、ラウリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ステアリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジステアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム等が挙げられる。

20

【0028】

粒径の小さなポリオルガノシロキサンを含むポリオルガノシロキサンエマルジョンを製造する方法としては、特に、オルガノシロキサン(a)及びグラフト交叉剤(b)を、乳化剤(c1)等とともに、ホモキサマー等を用いて剪断混合することにより微小液滴を含む原料混合物とし、その後、この原料混合物を乳化剤(c2)の水溶液(以下、「乳化剤水溶液」ともいう。)中に連続的又は間欠的に添加しながら縮合反応させることが好ましい。尚、乳化剤(c1)及び乳化剤(c2)は、同じものを用いてもよいし、異なるものを用いてもよい。

【0029】

原料混合物とする場合の乳化剤(c1)の使用量は、オルガノシロキサン(a)100質量部に対して、好ましくは0.01~1.45質量部、より好ましくは0.1~1.0質量部、更に好ましくは0.2~0.8質量部である。尚、この原料混合物は、通常、オルガノシロキサン(a)、グラフト交叉剤(b)及び乳化剤(c1)が水の中で分散(溶解)してなる混合物が好ましく用いられる。この原料混合物において、オルガノシロキサン(a)、グラフト交叉剤(b)及び乳化剤(c1)の各濃度は特に限定されない。

30

この原料混合物の調製方法は特に限定されず、オルガノシロキサン(a)、グラフト交叉剤(b)、乳化剤(c1)及び水を容器内に一括投入して混合してもよいし、乳化剤(c1)を水に溶解させた後、オルガノシロキサン(a)及びグラフト交叉剤(b)を一括又は連続又は間欠投入して、あるいは、いずれか一方を先に投入して混合してもよい。尚、これらの成分の混合温度は、通常、60~100、好ましくは70~90である。

40

【0030】

また、乳化剤水溶液とする場合の乳化剤(c2)の使用量は、オルガノシロキサン(a)100質量部に対して、好ましくは1~30質量部、より好ましくは2~20質量部、更に好ましくは3~15質量部である。尚、この水溶液中の乳化剤(c2)濃度は特に限定されないが、通常、0.5~20質量%、好ましくは0.7~15質量%、より好ましくは1.0~15質量%である。

【0031】

粒径の小さなポリオルガノシロキサンを含むポリオルガノシロキサンエマルジョンを製造する具体的な方法としては、オルガノシロキサン(a)の乳化液を乳化剤水溶液に添加する方法が挙げられる。例えば、オルガノシロキサン(a)100質量部、グラフト交叉

50

剤 (b) 0 . 2 ~ 1 1 質量部、乳化剤 (c 1) 0 . 0 1 ~ 1 . 4 5 質量部及び水 2 0 0 ~ 5 0 0 質量部を剪断混合する等により乳化液とした後、濃度 0 . 5 ~ 2 0 質量%の乳化剤 (c 2) 水溶液 5 0 ~ 3 0 0 質量部に、連続的又は間欠的に添加する方法等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

ポリオルガノシロキサンエマルジョンを製造する際に用いる乳化剤の全量は、オルガノシロキサン (a) 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 3 0 質量部、より好ましくは 2 ~ 2 0 質量部、更に好ましくは 3 ~ 1 5 質量部である。

【 0 0 3 3 】

オルガノシロキサン (a) 及びグラフト交叉剤 (b) の縮合反応を行う際の反応温度は、通常、6 0 ~ 1 0 0 、好ましくは 7 0 ~ 9 0 である。原料混合物を乳化剤水溶液に添加終了後、目的の重合度に到達した段階で、酸性物質又は塩基性物質を用いて混合液を中和して縮合重合を止めることにより、粒径の小さなポリオルガノシロキサンを含むポリオルガノシロキサンエマルジョンを得ることができる。

上記の酸性物質としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等が挙げられる。また、塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 3 4 】

上記ポリオルガノシロキサンの体積平均粒子径は 4 ~ 6 0 n m であり、好ましくは 4 ~ 5 5 n m、より好ましくは 4 ~ 5 0 n m、特に好ましくは 4 ~ 4 8 n m である。体積平均粒子径が 6 0 n m を超えると、全光線反射率及び拡散反射率が低下し、着色性 (漆黒性) が劣り、また、動摩擦係数及び比摩耗量が増加する傾向にある。従って、このように小さな粒径のポリオルガノシロキサンを含むことで、このゴム強化樹脂を用い、線膨張係数が小さく、成形収縮率が小さいことから寸法精度が高く、輝度が高く、着色性、摺動性、耐衝撃性及び耐候性に優れた成形品を容易に得ることができる。尚、上記ポリオルガノシロキサンの体積平均粒子径は、動的光散乱法により測定された体積平均粒子径である。

【 0 0 3 5 】

上記ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、オルガノシロキサン (a) 及びグラフト交叉剤 (b) からなる場合、好ましくは 3 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0、より好ましくは 5 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 である。また、オルガノシロキサン (a) と、グラフト交叉剤 (b) と、上記架橋剤とからなる場合には、好ましくは 3 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0、より好ましくは 5 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 である。尚、上記重量平均分子量は、GPC によるポリスチレン換算値である。

【 0 0 3 6 】

本発明のゴム強化樹脂 [A 1] は、上記ポリオルガノシロキサン (p 1) 1 ~ 7 0 質量%の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体 (m 1) 9 9 ~ 3 0 質量% [但し、成分 (p 1) 及び成分 (m 1) の合計は 1 0 0 質量%である。] を重合することにより得られるが、上記ビニル系単量体 (m 1) としては、芳香族ビニル化合物を含むものであればよい。即ち、このビニル系単量体 (m 1) は、1 種以上の芳香族ビニル化合物であってよいし、1 種以上の芳香族ビニル化合物と、1 種以上の他のビニル系化合物とを組み合わせたものであってもよい。

【 0 0 3 7 】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-エチルスチレン、メチル-*o*-メチルスチレン、ジメチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのうち、スチレン、*p*-メチルスチレン及び *o*-メチルスチレンが好ましい。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

上記芳香族ビニル化合物の使用割合は、上記ビニル系単量体（m1）全量（100質量%）に対し、通常、5～100質量%である。尚、この芳香族ビニル化合物は、目的、用途等により、他のビニル系化合物と併用して、その使用割合を多様化させることができる。従って、上記芳香族ビニル化合物の使用割合は、好ましくは50～95質量%、より好ましくは55～90質量%とすることができる。また、他のビニル系化合物を主として用いる場合、上記芳香族ビニル化合物の使用割合は、好ましくは5質量%以上50質量%未満、より好ましくは10～45質量%等とすることができる。

【0039】

他のビニル系化合物としては、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド系化合物、官能基含有不飽和化合物等が挙げられる。シアン化ビニル化合物を用いることにより、耐薬品性が付与される。（メタ）アクリル酸エステルを用いることにより、透明性が付与され、着色性が向上する。マレイミド系化合物を用いることにより、耐熱性が付与される。また、官能基含有不飽和化合物を用いることにより、他の樹脂等と混合した場合、相溶性を高めることができる。

10

【0040】

シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのうち、アクリロニトリルが好ましい。

上記シアン化ビニル化合物を使用する場合の使用割合は、上記ビニル系単量体（m1）全量に対し、好ましくは1～60質量%、更に好ましくは5～50質量%である。

20

【0041】

（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸n-アミル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち、メタクリル酸メチル及びアクリル酸n-ブチルが好ましい。

30

上記（メタ）アクリル酸エステルを使用する場合の使用割合は、上記ビニル系単量体（m1）全量に対し、好ましくは1～90質量%、更に好ましくは5～80質量%である。

【0042】

マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-（2-メチルフェニル）マレイミド、N-（2,6-ジエチルフェニル）マレイミド、N-（4-カルボキシフェニル）マレイミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミド等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのうち、マレイミド、N-フェニルマレイミド及びN-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。尚、マレイミド単位を導入するために、無水マレイン酸を（共）重合させ、後イミド化する方法でもよい。

40

上記マレイミド系化合物を使用する場合の使用割合は、上記ビニル系単量体（m1）全量に対し、好ましくは1～60質量%、更に好ましくは5～50質量%である。

【0043】

官能基含有不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の酸無水物；エポキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基等の官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

50

上記官能基含有不飽和化合物を使用する場合の使用割合は、上記ビニル系単量体 (m 1) 全量に対し、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 質量 %、更に好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 質量 % である。

【 0 0 4 4 】

上記ビニル系単量体 (m 1) として、芳香族ビニル化合物と、他のビニル系化合物とを併用する場合の好ましい組み合わせを以下に示す。尚、これらの使用割合は特に限定されない。

- (1) 芳香族ビニル化合物 / シアン化ビニル化合物
- (2) 芳香族ビニル化合物 / (メタ) アクリル酸エステル
- (3) 芳香族ビニル化合物 / シアン化ビニル化合物 / (メタ) アクリル酸エステル
- (4) 芳香族ビニル化合物 / マレイミド系化合物
- (5) 芳香族ビニル化合物 / シアン化ビニル化合物 / マレイミド系化合物
- (6) 芳香族ビニル化合物 / (メタ) アクリル酸エステル / マレイミド系化合物
- (7) 芳香族ビニル化合物 / シアン化ビニル化合物 / (メタ) アクリル酸エステル / マレイミド系化合物

10

【 0 0 4 5 】

上記ポリオルガノシロキサン (p 1) と、この存在下に重合するビニル系単量体 (m 1) との使用割合は、これらの合計を 1 0 0 質量 % とした場合、1 ~ 7 0 質量 % / 9 9 ~ 3 0 質量 % であり、好ましくは 5 ~ 6 0 質量 % / 9 5 ~ 4 0 質量 %、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 質量 % / 9 0 ~ 7 0 質量 % である。ポリオルガノシロキサン (p 1) の使用量が多すぎると、このポリオルガノシロキサン (p 1) を用いて得られるゴム強化樹脂又はゴム強化樹脂組成物を射出成形等により加工する際に、流動性が十分ではなく、得られる成形品の外観性が劣る場合がある。一方、少なすぎると、得られる成形品の耐衝撃性が不十分となる場合がある。

20

【 0 0 4 6 】

本発明のゴム強化樹脂 [A 1] の製造方法は特に限定されないが、ラジカル重合による方法が好ましい。また、重合方法は、乳化重合、溶液重合等を適用することができるが、乳化重合が好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明のゴム強化樹脂 [A 1] を乳化重合により製造する場合には、重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤、水等が用いられる。

30

重合開始剤としては、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド等の有機ヒドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方 / スルホキシレート処方等の混合処方等の還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビスイソブチレート、2 - カルバモイルアザイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物等が挙げられる。これらのうち、レドックス系の開始剤が好ましい。

重合開始剤の使用量は、使用されるビニル系単量体 (m 1) 1 0 0 質量部に対し、通常、0 . 0 5 ~ 5 質量部、好ましくは 0 . 1 ~ 3 質量部である。

40

【 0 0 4 8 】

尚、乳化重合による製造に際し、ポリオルガノシロキサン (p 1) を含むポリオルガノシロキサンエマルジョンをそのまま用いる場合には、ポリオルガノシロキサンエマルジョンが酸性を呈することがある。このような場合には、重合開始剤が作用しにくいことがあるため、予め塩基性物質により pH を 8 ~ 1 1 に調整することが好ましい。

この塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 4 9 】

50

乳化剤としては、オレイン酸カリウム、ロジン酸カリウム等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル等のノニオン系乳化剤等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

乳化剤の使用量は、使用されるビニル系単量体（m1）100質量部に対して、通常、0.5～5質量部程度である。

【0050】

また、連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物；ターピノーレン、-メチルスチレンのダイマー等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

連鎖移動剤の使用量は、使用されるビニル系単量体（m1）100質量部に対して、通常、0.02～1質量部程度である。

【0051】

尚、乳化重合により製造する場合には、重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤等のほかに、必要に応じて、各種電解質、pH調整剤等を併用してもよい。

また、水の使用量は、ビニル系単量体（m1）100質量部に対して、通常、100～500質量部である。

乳化重合の際の重合温度は、通常、5～100、好ましくは50～90である。また、重合時間は、通常、0.1～10時間である。

【0052】

乳化重合後、ポリオルガノシロキサン（p1）にビニル系単量体（m1）がグラフト重合してなるグラフト化ポリオルガノシロキサンと、ビニル系単量体（m1）の（共）重合体とを含むゴム強化樹脂のエマルジョンが得られる。ゴム強化樹脂自体は、このエマルジョンに、凝固剤を添加することによる凝固物として得られる。その後、この凝固物は、水洗、乾燥することによって精製され、通常、粉末状で得られる。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩；硫酸、塩酸等の無機酸；酢酸、乳酸等の有機酸等が用いられる。

【0053】

本発明のゴム強化樹脂〔A1〕のグラフト率（ポリオルガノシロキサン（p1）へグラフトした単量体成分の質量割合）は、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは30～120%である。上記グラフト率が10%未満では、このゴム強化樹脂〔A1〕を用いて得られる成形品あるいはこのゴム強化樹脂〔A1〕を含む組成物を用いて得られる成形品の成形収縮が大きくなる場合があり、また、外観性、耐衝撃性が低下する場合がある。

【0054】

上記グラフト率の測定方法は、下記の通りである。

ゴム強化樹脂1gを採取して精秤し、これをアセトン20ml中に投入する。10時間振とうさせた後、遠心分離機（回転数23,000rpm）を用いて、可溶分と不溶分とに分離する。その後、不溶分を回収し、真空乾燥機により乾燥する（不溶分の質量をXグラムとする）。一方、重合に用いた単量体成分と重合転化率とから不溶分Xグラム中のゴム量（Rグラム）を算出し、次式よりグラフト率を算出する。

$$\text{グラフト率}(\%) = [(X - R) / R] \times 100$$

【0055】

また、本発明のゴム強化樹脂〔A1〕のアセトン可溶分の極限粘度〔 〕（メチルエチルケトン中、30で測定）は、好ましくは0.2～0.8dl/g、より好ましくは0.3～0.7dl/g、特に好ましくは0.4～0.6dl/gである。上記極限粘度〔 〕が大きすぎると、本発明のゴム強化樹脂〔A1〕又はこれを含む組成物の流動性が低下する場合があり、一方、小さすぎると、本発明のゴム強化樹脂〔A1〕を用いて得られ

10

20

30

40

50

る成形品の衝撃強度が十分でない場合がある。

尚、グラフト率（％）及び極限粘度〔 〕は、ポリオルガノシロキサン（p 1）を製造する際に用いたグラフト交叉剤（b）の種類又は使用量、あるいは、ゴム強化樹脂〔A 1〕の製造時に用いるポリオルガノシロキサン（p 1）の使用量、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、有機溶剤の種類又は使用量、重合温度、重合方法を適宜選択することにより容易に制御することができる。

【0056】

他の本発明のゴム強化樹脂（以下、「ゴム強化樹脂〔A 2〕」ともいう。）は、ポリオルガノシロキサン（p 2）1～70質量％の存在下に、芳香族ビニル化合物を含むビニル系単量体（m 2）99～30質量％〔但し、成分（p 2）及び成分（m 2）の合計は100質量％である。〕を重合して得られるグラフト化ポリオルガノシロキサンを含むゴム強化樹脂であって、このグラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径が4～65nmであることを特徴とする。

10

【0057】

上記ポリオルガノシロキサン（p 2）は特に限定されず、その構成、分子量等も特に限定されないが、通常、体積平均粒子径が4～60nmのものが用いられる。本発明においては、上記本発明のゴム強化樹脂〔A 1〕において用いたポリオルガノシロキサンをそのまま用いることができる。

また、上記ポリオルガノシロキサン（p 2）の存在下に重合するビニル系単量体（m 2）としては、芳香族ビニル化合物を含むものであればよく、上記ビニル系単量体（m 1）として例示したものを好ましい使用量で用いることができる。更に、ポリオルガノシロキサン（p 2）及びビニル系単量体（m 2）の使用割合についても、上記ゴム強化樹脂〔A 1〕の場合と同様とすることができる。

20

【0058】

本発明のゴム強化樹脂〔A 2〕の製造方法、グラフト化ポリオルガノシロキサンのグラフト率、アセトン可溶分の極限粘度等も、上記ゴム強化樹脂〔A 1〕の場合と同様とすることができる。

本発明のゴム強化樹脂〔A 2〕に含まれるグラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径は4～65nmであり、好ましくは9～60nm、より好ましくは15～55nm、特に好ましくは15～48nmである。上記数平均粒子径が65nmを超えると、本発明のゴム強化樹脂〔A 2〕又はこれを含む組成物を用いた場合に、寸法精度、着色性、輝度等が低下することがある。尚、上記グラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定された数平均粒子径である。

30

【0059】

本発明のゴム強化樹脂（ゴム強化樹脂〔A 1〕及び〔A 2〕）は、他の成分、例えば、重合体、各種添加剤等と併用して、熱可塑性樹脂組成物とすることができる。

【0060】

2. ゴム強化樹脂組成物

本発明のゴム強化樹脂組成物は、上記ゴム強化樹脂〔A 1〕又は〔A 2〕（以下、ゴム強化樹脂〔A〕ともいう。）と、他の熱可塑性重合体（以下、「熱可塑性重合体〔B〕」ともいう。）とを含有し、ゴム強化樹脂〔A 1〕の形成に用いたポリオルガノシロキサン（p 1）又はゴム強化樹脂〔A 2〕の形成に用いたポリオルガノシロキサン（p 2）の含有量が本組成物全体に対して1～40質量％であることを特徴とする。

40

【0061】

熱可塑性重合体〔B〕としては、樹脂であってもよいし、ゴム（エラストマー）であってもよい。具体的には、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸ブチル共重合体、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル・ブタジエン・スチレン共重合体、ポリスチレン等のスチレン系（共）重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、エチ

50

レン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ブテン-1・非共役ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンラジアルテレブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、SEBS等の水素添加ジエン系（ブロック、ランダム及びホモ）重合体、ポリウレタンゴム、アクリル系ゴム、シリコンゴム等のゴム質重合体の存在下、芳香族ビニル化合物等のビニル系単量体を重合させてなる、ABS樹脂、AES樹脂等のゴム強化重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、環状オレフィン共重合体、塩素化ポリエチレン等のオレフィン系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリカーボネート；ポリアリレート；ポリアセタール；ポリアミド6、ポリアミド6,6、ポリアミド6,12等のポリアミド；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリビニルアルコール；ポリビニルエーテル；ポリビニルブチラール；ポリ塩化ビニル、エチレン・塩化ビニル重合体、ポリ塩化ビニリデン等の塩化ビニル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル（PMMA）等の（メタ）アクリル酸エステルの1種以上を用いた（共）重合体等のアクリル系樹脂；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンサルファイド；液晶ポリマー；ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン等のケトン系樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のスルホン系樹脂；ポリエチレンオキシド；フェノキシ樹脂；生分解性プラスチック等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち、スチレン系（共）重合体、ゴム強化重合体及びポリカーボネートが好ましく、スチレン系（共）重合体及び/又はゴム強化重合体と、ポリカーボネートとを組み合わせる用いること、並びに、ポリカーボネートを単独で用いることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0062】

上記スチレン系（共）重合体としては、スチレン・アクリロニトリル共重合体が特に好ましい。このスチレン・アクリロニトリル共重合体におけるスチレン単位及びアクリロニトリル単位の好ましい構成割合（質量%）は、95～55質量%及び5～45質量%であり、より好ましくは85～65質量%及び15～35質量%である。

【0063】

また、上記ゴム強化重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン・スチレン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体、エチレン・ブテン-1・共重合体、エチレン・ブテン-1・非共役ジエン共重合体、アクリル系ゴム、ジエン系ゴムの水素添加物等の存在下に芳香族ビニル化合物等のビニル系単量体を重合させてなるゴム強化重合体が特に好ましい。

上記ビニル系単量体は、上記ゴム強化樹脂〔A1〕の製造に用いるビニル系単量体（m1）を適用することができ、芳香族ビニル化合物以外に、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド系化合物、官能基含有不飽和化合物等を用いることができる。好ましい組み合わせも、ビニル系単量体（m1）の場合と同様である。

【0064】

また、ポリカーボネートとしては、主鎖にカーボネート結合を有するものであれば特に限定されず、芳香族系ポリカーボネートであってもよいし、脂肪族系ポリカーボネートであってもよい。これらは、それぞれ、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。本発明においては、芳香環を含む芳香族系ポリカーボネートが好ましく、芳香族ポリカーボネート、脂肪族・芳香族共重合ポリカーボネート等が挙げられる。

上記芳香族ポリカーボネートとしては、ジヒドロキシアリアル化合物とホスゲンとの反応によって得られるもの（ホスゲン法）、ジヒドロキシアリアル化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応によって得られるもの（エステル交換法）等を用いることができる。

【0065】

ここで、ジヒドロキシアリール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、ヒドロキノン、レゾルシン等が挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのうち、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

10

20

30

40

50

【0066】

尚、上記ポリカーボネートは、三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐型ポリカーボネート、芳香族又は脂肪族(脂環族を含む)の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート、二官能性アルコール(脂環族を含む)を共重合した共重合ポリカーボネート、二官能性カルボン酸及び二官能性アルコールを共重合したポリエステルカーボネート等を用いることができる。

【0067】

上記ポリカーボネートの粘度平均分子量は、好ましくは13,000~32,000、より好ましくは17,000~31,000、特に好ましくは18,000~30,000である。本発明においては、上記範囲の中で、異なる粘度平均分子量を有するポリカーボネートの2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記ポリカーボネートの粘度平均分子量が大きすぎると、本発明のゴム強化樹脂組成物の流動性が低下する場合があります、一方、小さすぎると、本発明のゴム強化樹脂組成物を用いて得られる成形品の耐衝撃性が低下する場合があります。

【0068】

尚、粘度平均分子量の測定方法は、以下の通りである。即ち、まず、ポリカーボネート0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解させ、20における比粘度(η_{sp})を求める。次に、この η_{sp} を用いて、式(6)により[]を算出し、更に、この[]を用いて、式(7)により粘度平均分子量を算出する。

$$[] = \{ (\eta_{sp} \times 1.12 + 1)^{1/2} - 1 \} / 0.56C \quad (6)$$

(但し、Cは塩化メチレンの濃度(0.7/100)である。)

$$\text{粘度平均分子量} = ([] \times 8,130)^{1.2 \times 10^5} \quad (7)$$

【0069】

本発明のゴム強化樹脂組成物に含有されるゴム強化樹脂[A]及び熱可塑性重合体[B]の含有割合は特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン(p1)又はポリオルガノシロキサン(p2)の含有量が本組成物全体に対して1~40質量%、好ましくは3~30質量%、更に好ましくは5~20質量%の範囲内となるように用いられる。

上記のゴム強化樹脂[A]及び熱可塑性重合体[B]の好ましい含有割合は、これらの合計を100質量%とした場合、1~99質量%及び99~1質量%であり、より好ましくは5~85質量%及び95~15質量%、更に好ましくは15~85質量%及び85~15質量%である。

【0070】

本発明のゴム強化樹脂〔A〕及びゴム強化樹脂組成物は、添加剤を含有していてもよい。この添加剤としては、相溶化剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、抗菌剤、充填剤、難燃剤、耐光剤、着色剤（顔料、染料）、シリコーンオイル等が挙げられる。

【0071】

ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕を混合する場合、両者の相溶性が十分でない場合には、例えば、相溶化剤を添加する方法、特定のゴム強化樹脂〔A〕を用いる方法等により改良することができる。

相溶化剤としては、上記官能基含有不飽和化合物と、他の単量体との共重合体である官能基含有共重合体等が挙げられる。この官能基含有共重合体としては、スチレン・グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、スチレン・メタクリル酸共重合体、スチレン・アクリロニトリル・メタクリル酸共重合体等の、スチレンと、上記官能基含有不飽和化合物と、必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体とを共重合して得られた共重合体；エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレート・酢酸ビニル共重合体等の、エチレンと、上記官能基含有不飽和化合物と、必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体とを共重合して得られた共重合体等が挙げられる。

更に、エチレン共重合体の存在下に、他の重合体、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体等のラジカル重合可能なビニル系単量体を用いて重合された重合体をグラフト反応させたものを用いることもできる。

これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。尚、上記各重合体は、上記熱可塑性重合体〔B〕に相当するため、相溶化剤として用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部のうち、好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは0.5～10質量部である。この相溶化剤の含有量が少なすぎると、相溶性改良効果が得られない場合がある。一方、多すぎると、成形加工性及び耐熱劣化性が低下する場合がある。

また、特定のゴム強化樹脂〔A〕を用いる方法としては、ビニル系単量体（m1）又は（m2）の中に官能基含有不飽和化合物を用いて得られたゴム強化樹脂〔A〕を用いる方法である。該官能基含有不飽和化合物の使用量は、上記記載の量と同様である。

【0072】

酸化防止剤としては、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン類、ヒンダードフェノール類、硫黄含有化合物等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。この酸化防止剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。

【0073】

老化防止剤としては、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体、モノフェノール系、ビスフェノール系、トリスフェノール系、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系化合物等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。この老化防止剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。

【0074】

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、サリチル酸エステル類、金属錯塩類等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。この紫外線吸収剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。

【 0 0 7 5 】

熱安定剤としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等のナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩等の脂肪族カルボン酸塩等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。この熱安定剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。

【 0 0 7 6 】

可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。この可塑剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。

10

【 0 0 7 7 】

滑剤としては、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、金属石鹸、変性シリコン等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。この滑剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部である。

20

【 0 0 7 8 】

抗菌剤としては、ゼオライト系抗菌剤、シリカゲル系抗菌剤、ガラス系抗菌剤、リン酸カルシウム系抗菌剤、リン酸ジルコニウム系抗菌剤、ケイ酸塩系抗菌剤、酸化チタン系抗菌剤、セラミック系抗菌剤、ウイスキー系抗菌剤等の無機系抗菌剤；ホルムアルデヒド放出剤、ハロゲン化芳香族化合物、ロードプロパルギル誘導体、チオシアナト化合物、イソチアゾリノン誘導体、トリハロメチルチオ化合物、第4級アンモニウム塩、ピグアニド化合物、アルデヒド類、フェノール類、ベンズイミダゾール誘導体、ピリジンオキシド、カルバニリド、ジフェニルエーテル、カルボン酸、有機金属化合物等の有機系抗菌剤及び天然抗菌剤のいずれをも用いることができる。この抗菌剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。

30

【 0 0 7 9 】

充填剤としては、有機フィラー、無機フィラー、有機無機複合フィラーのいずれであってもよく、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスビーズ、カーボンブラック、ロックフィラー、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、ワラストナイト、マイカ、二硫化モリブデン、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、木粉等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。尚、繊維状の充填剤を用いる場合の繊維径及び繊維長さは特に限定されない。この充填剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは1～20質量部である。

40

【 0 0 8 0 】

難燃剤としては、有機系難燃剤、無機系難燃剤、反応系難燃剤等が挙げられる。

上記有機系難燃剤としては、ブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ビスフェノールシアヌレート樹脂、プロ

50

ム化ポリフェニレンエーテル、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモビスフェノール A 及びそのオリゴマー、ブロム化アルキルトリアジン化合物等のハロゲン系難燃剤；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トキヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート等のリン酸エステルやこれらを各種置換基で変性した化合物、縮合型のリン酸エステル化合物、リン元素と窒素元素を含むホスファゼン誘導体等のリン系難燃剤；ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 8 1 】

上記無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ砂、ジルコニウム系、モリブデン系、スズ酸亜鉛、グアニジン塩、シリコーン系、ホスファゼン系化合物等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

上記反応系難燃剤としては、テトラブロモビスフェノール A、ジブロモフェノールグリシジルエーテル、臭素化芳香族トリアジン、トリプロモフェノール、テトラプロモフタレート、テトラクロロ無水フタル酸、ジブロモネオペンチルグリコール、ポリ（ペンタプロモベンジルポリアクリレート）、クロレンド酸（ヘット酸）、無水クロレンド酸（無水ヘット酸）、臭素化フェノールグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

20

この難燃剤を用いる場合の配合量は、ゴム強化樹脂〔A〕100 質量部、又は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕の合計 100 質量部に対して、好ましくは 2 ~ 30 質量部、より好ましくは 5 ~ 25 質量部である。

【 0 0 8 2 】

尚、難燃剤を配合する場合には、難燃助剤を併用してもよい。この難燃助剤としては、三酸化ニアンチモン、四酸化ニアンチモン、五酸化ニアンチモン、アンチモン酸ナトリウム、酒石酸アンチモン等のアンチモン化合物や、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、水和アルミナ、酸化ジルコニウム、ポリリン酸アンモニウム、酸化スズ、酸化鉄等が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

30

【 0 0 8 3 】

本発明のゴム強化樹脂組成物は、各原料成分を、各種押出機、バンパリーミキサー、ローダー、ロール等に投入し、混練することによって得られる。好ましい混練方法は、二軸押出機を用いる方法である。また、原料成分の混練に際しては、原料成分を一括して混練してもよいし、多段添加式で混練してもよい。

【 0 0 8 4 】

尚、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕をいずれも乳化重合で製造した場合には、ポリオルガノシロキサンの含有量が所定の割合となるように、各エマルジョンを混合し、重合体成分を共凝固して、複合体とすることができる。この複合体は、ゴム強化樹脂〔A〕及び熱可塑性重合体〔B〕がより均一に混合されたものであるため、本発明のゴム強化樹脂組成物とするための混練をより円滑に行うことができる。

40

【 0 0 8 5 】

本発明のゴム強化樹脂又はゴム強化樹脂組成物は、射出成形、シート押出、フィルム押出、真空成形、異形成形、発泡成形等の公知の方法によって、所定形状の成形品、更には優れた着色性を有する成形品とすることができる。各種成形品は、その優れた寸法安定性、摺動性、耐衝撃性、耐候性等を利用して、フィルム状、シート状、線状、塊状等であってよく、複写機、ファクシミリ、コンピュータ、プリンター、リモコン等の OA 機器、掃除機、冷蔵庫、エアコン、電子レンジ、オーディオ等の家電機器等の部品（トレイ、ボタ

50

ン、スイッチ、表示枠等)、外装材(ハウジング、カバー等)等として、あるいは、化粧品、日用品、食品、医療品、各種介護用品等の容器、ハウジング、ケース、カバー等として好適である。

【0086】

尚、車両等に用いられるランプハウジングを形成した場合には、ランプの輝度をより高めるために、通常、ランプの光を反射させる反射層が設けられる。この反射層の形成方法としては、金属、合金等を蒸着、スパッタリング等により形成する方法、反射性塗料を塗布する方法等がある。しかし、昨今の環境問題等からVOCを低減できるアンダーコートレスのメタライジングが主流になりつつある。本発明のゴム強化樹脂又はゴム強化樹脂組成物は、成形品とした場合にも、表面に微細な凹凸が存在しにくいいため、アンダーコート層を設けなくても、直接クロム、アルミニウム等の金属層を蒸着、スパッタリング等により形成してなるランプ体により、高い輝度の光が得られる。

【実施例】

【0087】

以下に、例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、下記説明において、部及び%は特に断らない限り質量基準である。

【0088】

1. ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造

製造例 1

まず、オルガノシロキサンとしてのオクタメチルシクロテトラシロキサン98部と、グラフト交叉剤としての -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシシラン2部と、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部と、イオン交換水300部とを、ホモキサナー(回転数; 10,000rpm)を用いて、15分間攪拌し、原料混合物を調製した。

一方、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸10部をイオン交換水90部に溶解させ、乳化溶液を得た。

その後、上記乳化溶液を85とし、これを攪拌しながら、上記原料混合物を4時間かけて滴下した。全量滴下後、更に1時間攪拌し、5まで冷却し、24時間保持することによって縮合反応を完結させた。重合転化率は98%であった。次いで、炭酸ナトリウム水溶液を用いて中和し、pH7とし、ポリオルガノシロキサン(p-1)粒子を含むポリオルガノシロキサンエマルジョンを得た。このポリオルガノシロキサン(p-1)粒子の体積平均粒子径を、日機装社製「レーザー粒径解析装置UPA-150型」により、光散乱法で測定したところ、40nmであった。

【0089】

製造例 2

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの使用量を0.64部とした以外は、製造例1と同様にして縮合反応を行い、ポリオルガノシロキサン(p-2)粒子を含むポリオルガノシロキサンエマルジョンを得た。このポリオルガノシロキサン(p-2)粒子の体積平均粒子径は、55nmであった。

【0090】

製造例 3

オクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部及びp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン1.5部からなる混合物を、ドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を蒸留水に溶解した乳化溶液300部の中に入れ、ホモキサナー(回転数; 10,000rpm)を用いて、3分間攪拌し、乳化分散液を得た。この乳化分散液を、コンデンサー、窒素ガス導入口及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌しながら90で6時間加熱した。その後、5まで冷却し、24時間保持することによって縮合反応を完結させた。重合転化率は98.0%であった。次いで、炭酸ナトリウム水溶液を用いて中和し、pH7とし、ポリオルガノシロキサン(p-3)粒子を含むポリオルガノシロキサンエマルジョンを得た。このポリオルガノシロキサン(p-3)粒子の体積平均粒子径は、280n

10

20

30

40

50

mであった。

【0091】

2. ゴム強化樹脂〔A〕の製造及び評価

実施例 1

攪拌機を備え、窒素雰囲気下のフラスコに、上記製造例 1 で得たポリオルガノシロキサンエマルジョンに含まれるポリオルガノシロキサン (p - 1) 40 部、スチレン 15 部、アクリロニトリル 5 部、ラウリン酸カリウム 0 . 5 4 2 部及びイオン交換水 1 7 2 部を投入し、攪拌しながら加熱した。フラスコ内の温度が 5 5 になった時点で、イオン交換水 8 . 2 4 部にピロリン酸四ナトリウム 0 . 2 部、無水結晶ブドウ糖 0 . 2 5 部及び硫酸第 1 鉄七水和物 0 . 0 0 4 部を溶解させた溶液と、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド 0 . 5 4 部とを添加し、重合を開始した (バッチ重合) 。

10

1 時間反応を行った後、フラスコ内の温度を 7 0 とし、スチレン 3 0 部、アクリルニトリル 1 0 部、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0 . 0 6 4 部、ラウリン酸カリウム 1 . 0 8 4 部及びイオン交換水 4 2 部の混合物を 4 時間に渡って連続的に滴下添加し、反応を続けた (インクレメント重合) 。全量添加後、イオン交換水 2 . 7 4 部にピロリン酸四ナトリウム 0 . 0 6 7 部、無水結晶ブドウ糖 0 . 0 8 3 3 部及び硫酸第 1 鉄七水和物 0 . 0 0 1 3 部を溶解させた溶液と、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0 . 0 6 4 部とを添加し、更に 1 時間攪拌することにより、グラフト重合を終了した。このときの重合転化率は 9 8 . 0 % であった。

20

次いで、得られたエマルジョンに、老化防止剤として p - クレゾール、ジシクロペンタジエン及びイソブチレンの反応生成物 1 部を添加し、攪拌しながら 1 0 0 まで昇温した。その後、濃度 0 . 4 9 % の硫酸マグネシウム水溶液を用いて凝固し、凝固物を分離、脱水、洗浄 (水洗) 、乾燥することにより、粉末状のゴム強化樹脂〔A - 1〕を得た。このゴム強化樹脂〔A - 1〕のグラフト率は 8 1 . 5 % 、極限粘度 [] は 0 . 5 0 d l / g であった。

更に、このゴム強化樹脂〔A - 1〕を構成するグラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径を、日立社製「透過型電子顕微鏡 H - 7 5 0 0 型」を用いて測定したところ、4 5 n m であった (図 1 参照) 。

【0092】

尚、グラフト率及び極限粘度 [] は、下記の方法により測定した。

30

(1) グラフト率

ゴム強化樹脂 1 g を採取して精秤し、これをアセトン 2 0 m l 中に投入した。1 0 時間振とうさせた後、遠心分離機 (回転数 2 3 , 0 0 0 r p m) を用いて、可溶分と不溶分とに分離した。その後、不溶分を回収し、真空乾燥機により乾燥した (不溶分の質量を X グラムとする) 。一方、重合に用いた単量体成分と重合転化率とから不溶分 X グラム中のゴム量 (R グラム) を算出した。グラフト率は、次式より求めた。

$$\text{グラフト率 (\%)} = [(X - R) / R] \times 1 0 0$$

【0093】

(2) 極限粘度 []

上記グラフト率の測定中に得られたアセトン可溶分を、真空乾燥機により乾燥させ、固化した。得られた固形分をメチルエチルケトンに溶解させ、温度 3 0 における極限粘度 [] をウペローデ型粘度計で測定した。

40

【0094】

【表 1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ゴム強化樹脂〔A〕	〔A-1〕	〔A-2〕	〔A-3〕	〔A-4〕
バッチ重合仕込み組成 (部)				
ポリオルガノシロキサン(p-1)	40	20	-	-
ポリオルガノシロキサン(p-2)	-	-	40	-
ポリオルガノシロキサン(p-3)	-	-	-	40
スチレン	15	20	15	15
アクリロニトリル	5	7	5	5
インクレメント重合仕込み組成 (部)				
スチレン	30	40	30	30
アクリロニトリル	10	13	10	10
重合転化率 (%)	98.0	98.5	97.5	98.7
グラフト率 (%)	81.5	92.0	82.0	82.1
極限粘度[η] (dl/g)	0.50	0.51	0.51	0.51
用いたポリオルガノシロキサンの 体積平均粒子径 (nm)	(p-1) 40	(p-1) 40	(p-2) 55	(p-3) 280
グラフト化ポリオルガノシロキサンの 数平均粒子径 (nm)	45	45	58	290

10

20

【0095】

実施例 2 及び 3

表 1 に示す処方により、実施例 1 と同様にして、ゴム強化樹脂〔A-2〕及び〔A-3〕を得た。重合転化率、グラフト率、極限粘度及びグラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径は、表 1 に併記した。

30

【0096】

比較例 1

攪拌機を備え、窒素雰囲気下のフラスコに、上記製造例 3 で得たポリオルガノシロキサンエマルジョンに含まれるポリオルガノシロキサン(p-3) 40 部、スチレン 15 部、アクリロニトリル 5 部、イオン交換水 100 部、オレイン酸カリウム 1.5 部、水酸化カリウム 0.01 部及び t-ドデシルメルカプタン 0.1 部を投入し、窒素雰囲気中、攪拌しながら加熱した。フラスコ内の温度が 45 に達した時点で、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.1 部、硫酸第 1 鉄 0.003 部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート・二水塩 0.2 部及びイオン交換水 15 部からなる活性剤水溶液と、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0.1 部とを添加し、重合を開始した(バッチ重合)。

40

1 時間反応を行った後、スチレン 30 部、アクリロニトリル 10 部、イオン交換水 50 部、オレイン酸カリウム 1 部、水酸化カリウム 0.02 部、t-ドデシルメルカプタン 0.1 部及びジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0.2 部の混合物を 3 時間にわたって連続的に添加し、反応を続けた(インクレメント重合)。全量添加後、更に 1 時間攪拌しながら反応を続け、2, 2-メチレンビス(4-エチレン-6-t-ブチルフェノール) 0.2 部を添加し、グラフト重合を終了した。このときの重合転化率は 98.7%であった。

次いで、硫酸 1.5 部を用いて凝固し、凝固物を分離、脱水、洗浄(水洗)、乾燥することにより、粉末状のゴム強化樹脂〔A-4〕を得た。このゴム強化樹脂〔A-4〕のグラフト率及び極限粘度[]を、上記実施例 1 と同様にして測定し、表 1 に併記した。ま

50

た、このゴム強化樹脂〔A-4〕を構成するグラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径を、上記実施例1と同様にして測定したところ、290nmであった（図2参照）。

【0097】

3. ゴム強化樹脂及びゴム強化樹脂組成物の物性評価

上記で得たゴム強化樹脂〔A〕と、下記熱可塑性重合体〔B〕とを用い、ゴム強化樹脂組成物を製造した。

(1) 熱可塑性重合体〔B-1〕

スチレン75部、アクリロニトリル25部、オレイン酸カリウム1.5部、過硫酸カリウム1部及びイオン交換水100部を反応容器に投入し、70℃で乳化重合させた後、硫酸2部を用いて凝固し、凝固物を脱水、水洗、乾燥することにより、粉末状のアクリロニトリル・スチレン共重合体（熱可塑性重合体〔B-1〕）を得た（表2参照）。

10

【0098】

(2) 熱可塑性重合体〔B-2〕

攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、体積平均粒子径290nm、ゲル含量85%のポリブタジエンゴムラテックス40部（固形分換算）、スチレン43.8部、アクリロニトリル16.2部、イオン交換水250部、ドデシルメルカプタン0.3部及びオレイン酸カリウム2部を投入し、窒素雰囲気中、攪拌しながら加熱した。ジャケットを70℃にコントロールしながら、フラスコ内の温度が50℃に達した時点で、イオン交換水4部に溶解した過硫酸カリウム0.3部と、イオン交換水1部に溶解した亜硫酸ナトリウム0.1部とを添加し、グラフト重合を3時間行った。その後、得られたスチレン系重合体エマルジョンに、硫酸又は塩化カルシウム（重合体100部に対し2部の割合）を加えて、90℃で凝固させた。次いで、この凝固物を分離、水洗、脱水、乾燥して、グラフト化ポリブタジエンを含むゴム強化スチレン系樹脂（熱可塑性重合体〔B-2〕）を得た（表2参照）。

20

【0099】

(3) 熱可塑性重合体〔B-3〕

ポリカーボネート（商品名「ユーピロンS-3000」、三菱ガス化学社製）を用いた。

【0100】

30

【表2】

表2

		熱可塑性重合体〔B〕	
		〔B-1〕	〔B-2〕
仕 込 み 組 成 （ 部 ）	ポリブタジエンゴム	-	40
	スチレン	75	43.8
	アクリロニトリル	25	16.2
	t-ドデシルメルカプタン	-	0.3
	オレイン酸カリウム	1.5	2
	イオン交換水	100	250

40

【0101】

実施例4

上記実施例1で得たゴム強化樹脂〔A-1〕及び上記熱可塑性重合体〔B-1〕を、表3に示す割合でヘンシェルミキサーに投入して混合し、この混合物を、内径50mmの押出機を用い、温度200～230℃で熔融混練し、ペレットを作製した。得られたペレットを80℃で乾燥させた後、東芝機械社製「射出成形機IS-80A型」を用い、温度2

50

20 で成形して各評価用試験片を作製し、線膨張係数、成形収縮率、動摩擦係数、比摩耗量、アイゾット衝撃強度、耐候性、輝度（全光線反射率及び拡散反射率）及び着色性（漆黒性）について評価した。その結果を表3に示す。

【0102】

尚、上記各項目における評価方法は下記の通りである。

(1) 線膨張係数

A S T M - D 2 5 6 に準ずるアイゾット衝撃強度測定用試験片（縦 6 3 . 5 mm、横 1 2 . 7 mm、厚さ 6 . 3 5 mm）を 2 3 から 6 0 に昇温した際の伸びを、三豊製作所製「レーザースキャンマイクロメーター 1 0 0 0 型」を用いて測定し、伸び率により線膨張係数を得た。

10

(2) 成形収縮率

射出成形により、A S T M 1 号ダンベル試験片を作製し、金型の寸法との比で成形収縮率を算出した。

(3) 摺動性

動摩擦係数及び比摩耗量をもって、摺動性を評価した。

外径 2 5 . 6 mm、内径 2 0 . 0 mm 及び高さ 1 5 . 0 mm の中空円筒状の試験片と、同形状及び同サイズのスチール（S 4 5 C）からなる相手材とのあいだの動摩擦係数 μ を、鈴木式摺動試験機を用い、下記の測定条件及び計算式により求めた。

<測定条件>

荷重 ; 5 k g

走行速度 ; 3 . 7 5 c m / 秒

温度 ; 2 3

湿度 ; 5 0 %

20

<計算式>

$$\mu = [3 \times F \times R \times (r_2^2 - r_1^2)] / [P \times (r_2^3 - r_1^3)]$$

（式中、F はロードセルに与える力、R はロードセルまでのアーム長、P は加圧荷重、 r_1 は内径の半分の長さ、 r_2 は外径の半分の長さを表す。）

【0103】

また、比摩耗量 A は、上記試験機を用い、下記の測定条件及び計算式により求めた。単位は、 $\text{mm}^2 / \text{N} \cdot \text{km}$ である。

30

<測定条件>

荷重 ; 1 0 k g

走行速度 ; 1 5 c m / 秒

回転数 ; 8 0 , 0 0 0 回転（走行距離 6 k m）

温度 ; 2 3

湿度 ; 5 0 %

<計算式>

$$A = (W) / (P \times L \times \rho)$$

（式中、A は比摩耗量、W は試験材の質量変化、P は加圧荷重、L は走行距離、 ρ は試験片の密度を表す。）

40

【0104】

(4) アイゾット衝撃強度

A S T M - D 2 5 6 に準じ、2 3 で測定した。単位は、 $\text{kgf} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ である。

(5) 耐候性

スガ試験機社製「サンシャインウェザーオメーター」を用いて、降雨サイクル 1 8 分 / 1 2 0 分、ブラックパネル温度 6 3 として 1 0 0 0 時間暴露し、暴露前後の色調変化値 E を算出した。

E は、スガ試験機社製「多光源分光測定計」を用いて変色度 L a b（L ; 明度、a ; 赤色度、b ; 黄色度）を測定し、次式により算出した。

$$E = [(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]$$

50

(式中、 L_1 、 a_1 、 b_1 は、暴露前の値を、 L_2 、 a_2 、 b_2 は暴露後の値を示す。) E の値は、小さい方が色の変化が小さく、色調が優れていることを示す。

(6)輝度(全光線反射率及び拡散反射率)

試験片(縦80mm、横55mm、厚さ2.5mm)の表面に、新明和工業社製「真空成膜装置VRS P350MD型」を用いて、下記条件下でスパッタリングを行い、アルミニウムの蒸着膜を形成させた。蒸着膜面の全光線反射率及び拡散反射率を、東京電色社製「デジタル反射計TR-1100AD型」を用いて測定し、輝度を評価した。単位は%である。

<スパッタリング条件>

粗引き終了後の圧力 ; 5.0 Pa
 本引き終了後の圧力 ; 5.0×10^{-3} Pa
 導入ガス ; アルゴンを100SCCM
 成膜時の真空度 ; 0.7 Pa
 アルミニウムの膜厚 ; 120nm

10

(7)着色性(漆黒性)

重合体組成物に含有される重合体成分の合計100部に対して、カーボンブラック(商品名「三菱カーボンブラック#45B」、三菱化学社製)0.5部を配合してなる組成物を製造した。射出成形により、この組成物からなる試験片を作製し、黒色の鮮映性を目視判定し、着色性を評価した。「○」は、漆黒性が十分であり着色性に優れることを、「×」は、漆黒性が十分でなく着色性に劣ることを示す。

20

【0105】

実施例5

表3に示す配合成分を所定量用いた以外は、上記実施例4と同様にして、ゴム強化樹脂組成物を製造し、評価を行った。その結果を表3に示す。

【0106】

実施例6

ゴム強化樹脂〔A-2〕のみからなる試験片を作製し、上記実施例4と同様の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0107】

実施例7

表3に示す配合成分を所定量用いた以外は、上記実施例4と同様にして、ゴム強化樹脂組成物を製造し、評価を行った。その結果を表3に示す。

30

【0108】

比較例2

表3に示す配合成分を所定量用いた以外は、上記実施例4と同様にして、ゴム強化樹脂組成物を製造し、評価を行った。その結果を表3に示す。

【0109】

比較例3

表3に示す配合成分を所定量用いた以外は、上記実施例4と同様にして、ゴム強化樹脂組成物を製造し、評価を行った。その結果を表3に示す。

40

【0110】

比較例4

表3に示す配合成分を所定量用いた以外は、上記実施例4と同様にして、ゴム強化樹脂組成物を製造し、評価を行った。その結果を表3に示す。

【0111】

【表 3】

表3

	実 施 例				比 較 例			
	4	5	6	7	2	3	4	
配合成分	[A-1]	20	-	-	-	-	-	
	[A-2]	-	100	-	-	-	-	
	[A-3]	-	-	50	-	-	-	
	[A-4]	-	-	-	50	-	-	
熱可塑性重合体[B]	[B-1]	50	-	-	50	50	50	
	[B-2]	-	-	-	-	50	20	
	[B-3]	-	80	-	-	-	30	
評 価	ゴム強化樹脂 [A] の形成に用いた ポリオルガノシロキサン の体積平均粒子径 (nm)	(p-1) 40	(p-1) 40	(p-1) 40	(p-2) 55	(p-3) 280	-	
	グラフト化ポリオルガノシロキサンの数平均粒子径 (nm)	45	45	45	58	290	-	
	ポリブタジエンの体積平均粒子径 (nm)	-	-	-	-	290	290	
	グラフト化ポリブタジエンの数平均粒子径 (nm)	-	-	-	-	-	300	
	ポリオルガノシロキサンの含有量 (%)	20	8	20	20	20	0	
	線膨張係数 ($\times 10^{-5}$)	6	6	6	6	8	9	
	成形収縮率 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	
	動摩擦係数	0.08	0.15	0.08	0.10	0.11	0.70	
	比摩擦耗量 ($\times 10^{-3}$)	8	10	8	10	14	150	
	アイゾット衝撃強度 (kgf·cm/cm)	20	40	20	20	18	30	
	全光線反射率 (%)	83.2	83.0	83.5	81.5	65.0	71.2	
	拡散反射率 (%)	1.8	2.0	1.9	3.1	10.0	10.2	
	耐候性 (ΔE)	3.5	3.0	3.5	3.5	4.0	20.6	
	着色性 (漆黒性)	○	○	○	○	×	○	

10

20

30

40

【 0 1 1 2 】

表 3 より、比較例 3 及び 4 は、本発明のゴム強化樹脂を使用しないため、耐衝撃性は十分であるが、線膨張係数及び成形収縮率が高く、動摩擦係数及び比摩擦耗量が高く、輝度に

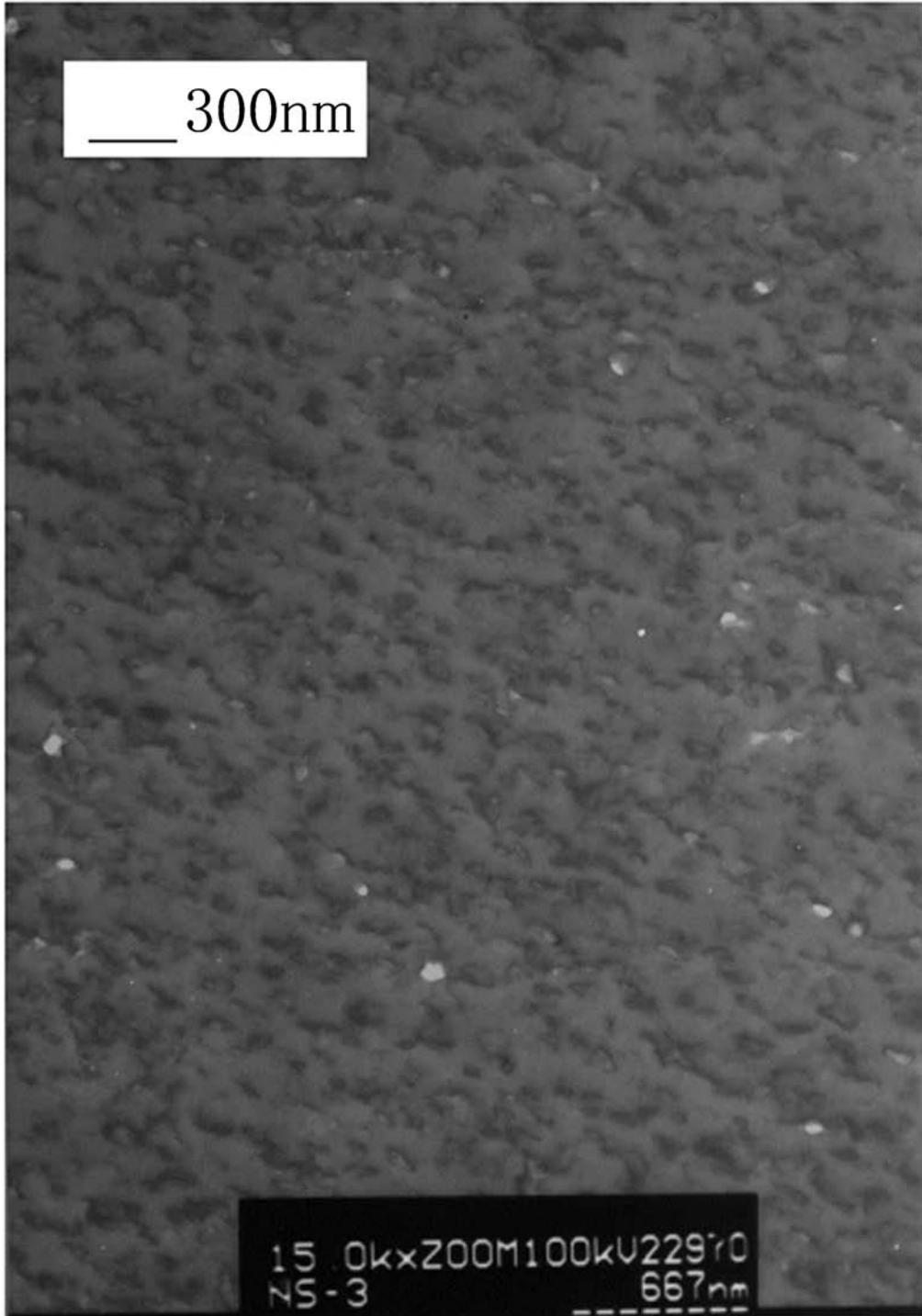
50

劣っていた。また、耐候性も不良であった。

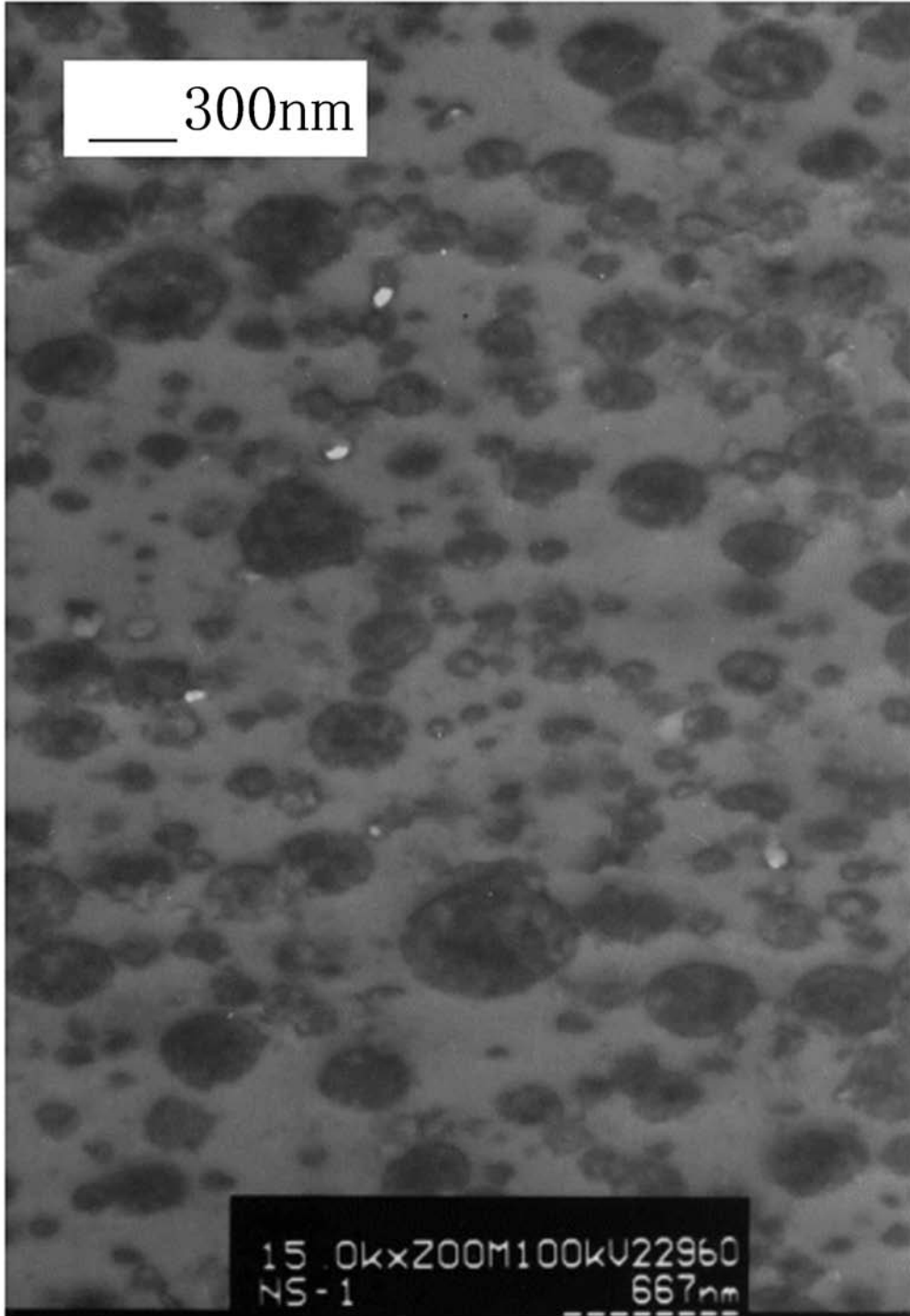
比較例 2 は、ゴム強化樹脂とするために用いたポリオルガノシロキサンの体積平均粒子径が 290 nm と大きかったために、線膨張係数及び成形収縮率が高く、輝度に劣り、更に、着色性も劣っていた。

一方、ポリオルガノシロキサンの体積平均粒子径が 40 nm と小さかった実施例 4 及び 6 は、動摩擦係数、比摩耗量、アイゾット衝撃強度、輝度及び着色性において、物性バランスがとれていることが分かる。また、熱可塑性重合体としてポリカーボネートを用いた実施例 5 は、その含有量が 80 部と多くても、十分な物性バランスを示した。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/012242
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08F290/14, C08L25/02, C08L69/00, C08L101/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08, C08L1/00-101/16 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-25492 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 01 February, 1994 (01.02.94), Claims; Par. Nos. [0014] to [0015], [0025]; examples & JP 5-279434 A & JP 6-73284 A & JP 6-16901 A & JP 6-145451 A & JP 6-157889 A & JP 6-166803 A & JP 6-166793 A & US 5543460 A1 & EP 584363 A1 & DE 69311463 T	1-10
X	JP 2004-99722 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims; Par. Nos. [0022], [0030] to [0037] (Family: none)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 September, 2005 (28.09.05)		Date of mailing of the international search report 11 October, 2005 (11.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-208643 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims; Par. Nos. [0031], [0041]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 4-348117 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 December, 1992 (03.12.92), Claims; Par. Nos. [0009] to [0013], [0020]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 8-239546 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; Par. Nos. [0005], [0007]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 4-261456 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 17 September, 1992 (17.09.92), Claims; Par. No. [0023]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 2000-26734 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; Par. No. [0020]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 5-194740 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; Par. Nos. [0011] to [0013], [0024] to [0027]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 7-331025 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; examples (Family: none)	8,10
Y	JP 7-26104 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims; examples (Family: none)	8,10
Y	JP 10-120893 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims; examples (Family: none)	8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-33950 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Claims; examples (Family: none)	8,10
A	JP 7-138331 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95), Claims; examples & US 5457167 A1 & EP 653447 A1 & DE 69427387 T	1-10
A	JP 2003-96142 A (Nippon Ai Ando Eru Kabushiki Kaisha), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 6-9740 A (General Electric Co.), 18 January, 1994 (18.01.94), Claims; examples & US 5629388 A1 & EP 557038 A1 & CA 2089284 A1	1-10
A	JP 2002-275486 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 5-25237 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2003-160624 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 1-190746 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 31 July, 1989 (31.07.89), Claims; examples & US 4994523 A1 & EP 326038 A1 & DE 68908905 T	1-10
E,A	JP 2005-206671 A (JSR Corp.), 04 August, 2005 (04.08.05), Claims; examples (Family: none)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/012242	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08F290/14, C08L25/02, C08L69/00, C08L101/00			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08, C08L 1/00-101/16			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 6-25492 A (三菱レイヨン株式会社) 1994. 02. 01, 特許請求の範囲、段落【0014】-【0015】、【0025】及び実施例 & JP 5-279434 A & JP 6-73284 A & JP 6-16901 A & JP 6-145451 A & JP 6-157889 A & JP 6-166803 A & JP 6-166793 A & US 5543460 A1 & EP 584363 A1 & DE 69311463 T	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 28. 09. 2005		国際調査報告の発送日 11.10.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小野 寺 務 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 8118

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/012242
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-99722 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.04.02, 特許請求の範囲、段落【0022】及び【0030】-【0037】(ファミリーなし)	1-10
Y	JP 9-208643 A (東芝シリコン株式会社) 1997.08.12, 特許請求の範囲、段落【0031】、【0041】及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 4-348117 A (三菱レイヨン株式会社) 1992.12.03, 特許請求の範囲、段落【0009】-【0013】、【0020】及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 8-239546 A (日本合成ゴム株式会社) 1996.09.17, 特許請求の範囲、段落【0005】、【0007】及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 4-261456 A (日本合成ゴム株式会社) 1992.09.17, 特許請求の範囲、段落【0023】及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2000-26734 A (三菱レイヨン株式会社) 2000.01.25, 特許請求の範囲、段落【0020】及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 5-194740 A (三菱レイヨン株式会社) 1993.08.03, 特許請求の範囲、段落【0011】-【0013】、【0024】-【0027】及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 7-331025 A (日本合成ゴム株式会社) 1995.12.19, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	8, 10
Y	JP 7-26104 A (日本合成ゴム株式会社) 1995.01.27, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	8, 10
Y	JP 10-120893 A (三菱レイヨン株式会社) 1998.05.12, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	8, 10

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/012242
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-33950 A (日本合成ゴム株式会社) 1995.02.03, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	8, 10
A	JP 7-138331 A (日本合成ゴム株式会社) 1995.05.30, 特許請求の範囲及び実施例 &US 5457167 A1 &EP 653447 A1 &DE 69427387 T	1-10
A	JP 2003-96142 A (日本アイアンドエル株式会社) 2003.04.03, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-9740 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1994.01.18, 特許請求の範囲及び実施例 &US 5629388 A1 &EP 557038 A1 &CA 2089284 A1	1-10
A	JP 2002-275486 A (三菱レイヨン株式会社) 2002.09.25, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-25237 A (日本合成ゴム株式会社) 1993.02.02, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-160624 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.06.03, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 1-190746 A (三菱レイヨン株式会社) 1989.07.31, 特許請求の範囲及び実施例 &US 4994523 A1 &EP 326038 A1 &DE 68908905 T	1-10
EA	JP 2005-206671 A (JSR株式会社) 2005.08.04, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-10

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 蔵田 貴志
東京都中央区新富二丁目 1 5 番 5 号 テクノポリマー株式会社内

(72)発明者 豊島 司
東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内

(72)発明者 田守 功二
東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC07X AC08X BB03X BB05X BB06X BB12X BB15X BB22X BB24X BB28X
BC03X BC06X BC07X BD04X BD05X BD14X BD15X BE00X BE02X BF02X
BG04X BK00X BL01X BL02X BN15X BP01X CB00X CF06X CF07X CF08X
CG00X CH02X CH07X CH08X CH09X CK02X CL01X CL03X CN01X CN03X
CP03X CP17W FD010 FD020 FD050 FD060 FD070 FD130 FD170 FD200
GC00 GG00
4J127 AA04 AA06 AA07 BA151 BB041 BB081 BB161 BB221 BC031 BC151
BD291 BD331 BE58Y BE581 BE59Y BE591 BF71Y BF711 BG17Y BG171
BG38Y BG381 CB061 CB172 DA43 DA48 DA51 EA22 FA01 FA57

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。