



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111440275 B

(45) 授权公告日 2023.04.14

(21) 申请号 202010278377.9

(22) 申请日 2014.06.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111440275 A

(43) 申请公布日 2020.07.24

(30) 优先权数据
2013-136374 2013.06.28 JP

(62) 分案原申请数据
201480047453.8 2014.06.27

(73) 专利权人 三菱化学株式会社
地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目
1番1号

(72) 发明人 胁田绫花

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 李晓

(51) Int. Cl.

C08F 283/12 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/40 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 85/02 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1395586 A, 2003.02.05

US 2003092819 A1, 2003.05.15

WO 2012108485 A1, 2012.08.16

WO 2012091024 A1, 2012.07.05

审查员 芦玮

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物、热塑性树脂组合物及成型体

(57) 摘要

提供兼具更高的颜料着色性、低温耐冲击性、阻燃性的树脂组合物。一种接枝共聚物,是在含有聚有机硅氧烷及乙烯基聚合物的橡胶(A)的存在下,聚合1种以上的接枝用乙烯基单体(b)的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,该橡胶(A)的折射率在1.47~1.56的范围内,体积平均粒径在300~2000nm的范围内。含有该接枝共聚物和树脂的树脂组合物。

1. 一种含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,是在含有聚有机硅氧烷和乙烯基聚合物的橡胶的存在下,聚合接枝用乙烯基单体而得到的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,该橡胶A的折射率在1.47~1.56的范围内,该橡胶A的体积平均粒径在300~2000nm的范围内,所述橡胶A中的聚有机硅氧烷A1的含量为40~80质量%,乙烯基聚合物A2的含量为60~20质量%,用所述共聚物在下述“制作条件”下制作的“试验片1”、“试验片2”或“试验片3”,在下述“测定条件”下测定夏比冲击强度、L*及阻燃性时,具有以下(1)~(3)所示的性能,所述夏比冲击强度的单位为kJ/m²:

(1) -30℃中的夏比冲击强度为20kJ/m²以上,

(2) L*为8以下,

(3) 阻燃性为V1或V0;

试验片1和2的制作条件:

(a) 含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物3质量份,

(b) 粘均分子量24000的芳香族聚碳酸酯树脂,三菱工程塑料株式会社制,IUPILON S-2000F,97质量部,

(c) Irganox 1076,BASF制,0.1质量份,

(d) Adekastab 2112,ADEKA制,0.1质量份,

(e) 炭黑#960,三菱化学株式会社制,0.1质量份,

混合上述的5种材料(a)~(e),在筒温度加热至280℃的株式会社池贝制PCM-30型排气式挤出机中,在螺杆转速150rpm的条件下捏合挤出,得到粒料,将该粒料在住友重机株式会社制SE-100DU型100t注模成型机中,在筒温度280℃、模具温度90℃的条件下成型,得到长80mm、宽10mm、厚4mm、带有V形缺口的“试验片1”和长100mm、宽50mm、厚2mm的“试验片2”;

试验片3的制作条件:

(a) 含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物5质量份,

(b) 粘均分子量24000的芳香族聚碳酸酯树脂,三菱工程塑料株式会社制,IUPILON S-2000F,89.5质量份,

(e) 炭黑#960,三菱化学株式会社制,0.1质量份,

(f) 芳香族磷酸酯系阻燃剂,大八化学工业株式会社制PX-200,5质量份,

(g) 含有聚四氟乙烯的粉体,三菱丽阳株式会社制METABLEN A-3800,0.5质量份;

混合上述的5种材料(a)、(b)、(e)、(f)、(g),在筒温度加热至280℃的株式会社池贝制PCM-30排气式挤出机中,在螺杆转速150rpm的条件下捏合挤出,得到粒料,将该粒料在住友重机株式会社制SE-100DU型100t注模成型机中,在筒温度280℃、模具温度90℃的条件下成型,得到长127mm、宽12.7mm、厚1.6mm的“试验片3”;

夏比冲击强度的测定条件:

根据以ISO 179为基准的方法,测定在-30℃的气氛下放置12小时以上的“试验片1”的夏比冲击强度,

L*的测定条件:

以JIS Z8722为基准,在下述测定条件下,测定“试验片2”的三刺激值XYZ,然后,用CIE色差式算出L*值,

装置:分光式色差计SE-2000,日本电色工业株式会社制、0-45°后分光方式,

测定范围:380~780nm,

测定光源:C光,2°视野;

阻燃性的测定条件:

基于UL-94V垂直燃烧试验,测定“试验片3”的阻燃性。

2.根据权利要求1所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述-30℃中的夏比冲击强度为23kJ/m²以上、28kJ/m²以下。

3.根据权利要求1所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述L*为3以上、6以下。

4.一种热塑性树脂组合物,含有权利要求1~3中任一项记载的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物和热塑性树脂。

5.根据权利要求4记载的热塑性树脂组合物,所述热塑性树脂组合物100质量%中,所述含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物的含量为0.5~90质量%。

6.根据权利要求4记载的热塑性树脂组合物,所述热塑性树脂为聚碳酸酯树脂。

7.一种成形体,由权利要求4记载的热塑性树脂组合物成型而成。

含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物、热塑性树脂组合物及成型体

[0001] 本申请是中国专利申请《含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物、热塑性树脂组合物及成型体》的分案申请,原申请的申请号为201480047453.8,申请日为2014年6月27日。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,将其添加于热塑性树脂中获得的热塑性树脂组合物,低温耐冲击性提高,同时,由该热塑性树脂组合物获得的成型体能够体现出较高的颜料着色性、阻燃性。此外,还涉及具有较高的低温耐冲击性、颜料着色性和阻燃性的热塑性树脂组合物及其成型体。

背景技术

[0003] 芳香族聚碳酸酯树脂作为通用工程塑料在透明性、耐冲击性、耐热性、尺寸稳定性等方面优异,并且由于其优异的特性,在工业上被广泛用作汽车领域、办公设备领域、电气·电子领域等领域的材料。

[0004] 此外,由芳香族聚碳酸酯树脂获得的成型品,近年来,以电气·电子机器框体、家电产品等的用途为中心,以产品的低成本化作为目的,存在不实施喷涂就使用的情况,需要比以往更高的颜料着色性。

[0005] 例如,专利文献1中,提出了使乙烯基单体接枝聚合在由聚有机硅氧烷橡胶及(甲基)丙烯酸烷基酯组成的复合橡胶上的接枝共聚物,其数均粒径为300~2000nm,且不足300nm的粒子在全粒子中所占的比例为20体积%以下。但是,专利文献1中记载的接枝共聚物用于电气·电子机器框体、家电产品等用途时,颜料着色性和阻燃性并不充分。

[0006] 此外,专利文献2中,提出了在含有芳香基的聚有机硅氧烷与以选自氰化乙烯基单体单元、芳香族烯基单体单元、(甲基)丙烯酸烷基酯的至少一种单体单元作为构成成分的聚合物复合化而得的复合橡胶状聚合物上,接支共聚选自氰化乙烯基单体单元、芳香族烯基单元、(甲基)丙烯酸烷基酯单元的至少一种单体单元而成的接枝共聚物。但是,专利文献2中记载的接枝共聚物的质均粒径小于300nm,因此,用于电气·电子机器框体、家电产品等的用途时,低温冲击强度和颜料着色性不充分。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2004-331726号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2002-020443号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于,提供兼具更高的颜料着色性、低温耐冲击性和阻燃性的热塑性树脂组合物及成型体。此外,本发明的目的还在于,提供一种可提供具有这样的性能的热

塑性树脂组合物及成型体的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物。

[0013] 解决课题的手段

[0014] 上述课题通过以下的发明[1]~[17]中的任一项解决。

[0015] [1]一种含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,关于下述“制作条件”下制作的“试验片1”、“试验片2”或“试验片3”,在下述“测定条件”下测定的夏比冲击强度 $[\text{kJ}/\text{m}^2]$ 、 L^* 及阻燃性,具有以下(1)~(3)所示的性能。

[0016] (1) -30°C 中的夏比冲击强度为 $20\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上,

[0017] (2) L^* 为8以下,

[0018] (3) 阻燃性为V1或V0。

[0019] [试验片1和2的制作条件]:

[0020] (a) 含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物3质量份,

[0021] (b) 粘均分子量24000的芳香族聚碳酸酯树脂(三菱工程塑料株式会社制的IUPILON S-2000F)97质量份,

[0022] (c) Irganox 1076(BASF制)0.1质量份,

[0023] (d) ADEKASTAB 2112(ADEKA制)0.1质量份,

[0024] (e) 炭黑#960(三菱化学株式会社制)0.1质量份。

[0025] 混合上述的5种材料(a)~(e),在筒温度加热至 280°C 的排气式挤出机(株式会社池贝制PCM-30)中,在螺杆转速150rpm的条件下捏合挤出,得到粒料。将该粒料在100t注模成型机(住友重机株式会社制SE-100DU)中,在筒温度 280°C 、模具温度 90°C 的条件下成型,得到“试验片1”(长80mm、宽10mm、厚4mm、带有V形缺口)和“试验片2”(长100mm、宽50mm、厚2mm)。

[0026] [试验片3的制作条件]:

[0027] (a) 含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物5质量份,

[0028] (b) 粘均分子量24000的芳香族聚碳酸酯树脂(三菱工程塑料株式会社制的IUPILON S-2000F)89.5质量份,

[0029] (e) 炭黑#960(三菱化学株式会社制)0.1质量份,

[0030] (f) 芳香族磷酸酯系阻燃剂(大八化学工业株式会社制PX-200)5质量份,

[0031] (g) 含有聚四氟乙烯的粉体(三菱丽阳株式会社制METABLEN A-3800)0.5质量份。

[0032] 混合上述的5种材料(a)、(b)、(e)、(f)、(g),在筒温度加热至 280°C 的排气式挤出机(株式会社池贝制PCM-30)中,在螺杆转速150rpm的条件下捏合挤出,得到粒料。将该粒料在注模成型机(住友重机株式会社制SE-100DU)中,在筒温度 280°C 、模具温度 90°C 的条件下成形,得到“试验片3”(长127mm、宽12.7mm、厚1.6mm)。

[0033] [夏比冲击强度的测定条件]:

[0034] 根据以ISO 179为基准的方法,测定在 -30°C 的气氛下放置12小时以上的“试验片1”的夏比冲击强度。

[0035] [L^* 的测定条件]:

[0036] 以JIS Z8722为基准,在下述测定条件下,测定“试验片2”的三刺激值(XYZ)。然后,用CIE色差式算出 L^* 值。

[0037] 装置:分光式色差计SE-2000(日本电色工业株式会社制、 $0-45^\circ$ 后分光方式)、

[0038] 测定范围:380~780nm、

[0039] 测定光源:C光(2°视野)。

[0040] [阻燃性的测定条件]:

[0041] 以UL-94V(垂直燃烧试验)为基准,测定“试验片3”的阻燃性。

[0042] [2]一种含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,是在含有聚有机硅氧烷(A1)和乙烯基聚合物(A2)的橡胶(A)的存在下,聚合接枝用乙烯基单体(b)而得到的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,该橡胶(A)的折射率在1.47~1.56的范围内,该橡胶(A)的体积平均粒径在300~2000nm的范围内。

[0043] [3]根据上述[2]记载的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述橡胶(A)为含有聚有机硅氧烷(A1)和乙烯基聚合物(A2)的复合橡胶。

[0044] [4]根据上述[2]或[3]记载的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述聚有机硅氧烷(A1)是含有有机硅氧烷的有机硅氧烷混合物聚合而成的聚合物,该有机硅氧烷为环状二甲基硅氧烷和/或2官能性二烷基硅烷化合物。

[0045] [5]根据上述[2]~[4]中任一项记载的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述橡胶(A)的体积平均粒径在400~1000nm的范围内。

[0046] [6]根据上述[2]~[5]中任一项所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述橡胶[A]中,聚有机硅氧烷(A1)的含量为40~80质量%,乙烯基聚合物(A2)的含量为60~20质量%。

[0047] [7]根据上述[2]~[6]中任一项记载的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述乙烯基聚合物(A2),是用于20℃的水中的溶解度为5质量%以下的自由基聚合引发剂,将橡胶用乙烯基单体(a2)聚合而成的。

[0048] [8]根据上述[7]所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述自由基聚合引发剂是从由过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、过氧化对薄荷烷、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新庚酸叔丁基酯、过氧化特戊酸叔丁基酯、1,1,3,3-四甲基丁基-过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基-过氧化-2-乙基己酸酯、2,2'-偶氮二异丁腈、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-丁腈)组成的群中选择的至少一种。

[0049] [9]根据上述[2]~[8]中任一项记载的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述乙烯基聚合物(A2)含有芳香族乙烯基单体单元和/或,酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯单元。

[0050] [10]根据上述[2]~[9]中任一项所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述橡胶(A),以该橡胶(A)的合计100质量%为基准,含有烷基(甲基)丙烯酸酯单元0~35质量%。

[0051] [11]根据上述[7]~[10]中任一项所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述橡胶用乙烯基单体(a2),以该橡胶用乙烯基单体(a2)的合计100质量%为基准,含有交联性单体0.1~10质量%。

[0052] [12]根据上述[2]~[11]中任一项所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,所述接枝用乙烯基单体(b)含有由芳香族乙烯基单体、(甲基)丙烯酸烷基酯、氰化乙烯基单体、酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯组成的群中选择的至少一种。

[0053] [13]根据上述[2]~[12]中任一项所述的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,聚合所述接枝用乙烯基单体(b)所得到的聚合物的折射率在1.50~1.60的范围内。

[0054] [14]一种热塑性树脂组合物,含有上述[1]~[13]中任一项记载的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物和热塑性树脂。

[0055] [15]根据上述[14]记载的热塑性树脂组合物,所述热塑性树脂组合物100质量%中,所述含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物的含量为0.5~90质量%。

[0056] [16]根据上述[14]或[15]记载的热塑性树脂组合物,所述热塑性树脂为聚碳酸酯树脂。

[0057] [17]一种成型体,由上述[14]~[16]中任一项记载的热塑性树脂组合物成型而成。

[0058] 发明的效果

[0059] 根据本发明,可提供兼具更高的颜料着色性、低温耐冲击性和阻燃性的热塑性树脂组合物及成型体。此外,根据本发明,可提供一种可提供具有这样的性能的热塑性树脂组合物及成型体的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物。

具体实施方式

[0060] 以下,详细说明本发明。本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”的至少一种的意思。本发明中,有时将含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物简称为“接枝共聚物”。

[0061] <含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物>

[0062] 本发明的含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物,是在含有聚有机硅氧烷(A1)和乙烯基聚合物(A2)的橡胶(A)的存在下,聚合接枝用乙烯基单体(b)得到的聚合物,优选所述橡胶(A)的折射率在1.47~1.56的范围内,所述橡胶(A)的体积平均粒径在300~2000nm的范围内(以下,有时称为“本发明的接枝共聚物1”)。

[0063] [聚有机硅氧烷(A1)]

[0064] 聚有机硅氧烷(A1)是含有有机硅氧烷单元作为构成单元的聚合物。聚有机硅氧烷,可通过将有机硅氧烷或含有有机硅氧烷和根据需要使用的成分中的1种以上的“有机硅氧烷混合物”聚合而获得。作为根据需要使用的成分,可举出具有硅氧烷系交联剂、硅氧烷系接枝支化剂(交叉剂)以及末端封闭剂的硅氧烷低聚物。

[0065] 作为有机硅氧烷,可使用链状有机硅氧烷、烷氧基硅烷化合物、环状有机硅氧烷中的任一种。其中,优选烷氧基硅烷化合物、环状有机硅氧烷,环状有机硅氧烷聚合稳定性高,聚合速度快,因而更优选。

[0066] 作为烷氧基硅烷化合物,优选2官能性烷氧基硅烷化合物,可举例如,二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷、二丙氧基二甲基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷等。

[0067] 作为环状有机硅氧烷,优选3~7元环,可举例如,六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、三甲基三苯基环三硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷。这些可以1种单独或两种以上组合使用。其中,由于容易控制粒径分布,主成分优选八甲基环四硅氧烷。

[0068] 作为有机硅氧烷,由于可获得低温耐冲击性更高的接枝共聚物,优选使用的有机硅氧烷为环状二甲基硅氧烷和/或2官能性的二烷基硅烷化合物。

[0069] 环状二甲基硅氧烷是指,在硅原子上具有2个甲基的环状硅氧烷,可举出六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷。这些可以1种单独或两种以上组合使用。

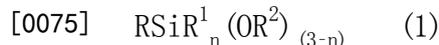
[0070] 2官能性的二烷基硅烷化合物是指,硅原子上具有烷氧基和烷基各2个的化合物,可举出二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷、二丙氧基二甲基硅烷。这些可以1种单独或两种以上组合使用。

[0071] 作为硅烷系交联剂,优选具有硅氧基的化合物。通过使用硅氧烷系交联剂,可获得具有交联结构的聚有机硅氧烷。作为硅氧烷系交联剂,可举例如,三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等的3官能性或4官能性的硅烷系交联剂。其中,优选4官能性的交联剂,更优选四乙氧基硅烷。硅氧烷系交联剂的含有率为,在有机硅氧烷混合物100质量%中,优选0~30质量%,更优选0.1~30质量%。通过使硅氧烷系交联剂的含有率为0.1~30质量%,可得到低温耐冲击性良好的接枝共聚物。

[0072] 硅氧烷系接枝支化剂具有硅氧基,同时具有可与乙烯基单体聚合的官能团。通过使用硅氧烷系接枝支化剂,可获得具有可与乙烯基单体聚合的官能团的聚有机硅氧烷。通过使聚有机硅氧烷具有可与乙烯基单体聚合的官能团,可使聚有机硅氧烷与后述的橡胶用乙烯基单体(a2)以及接枝用乙烯基单体(b)通过自由基聚合接枝。

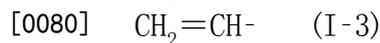
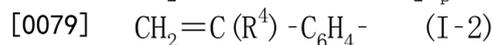
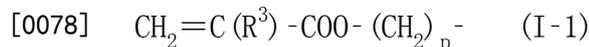
[0073] 作为硅氧烷系接枝支化剂,可举出式(I)表示的硅氧烷。

[0074] [化1]



[0076] 式(I)中, R^1 表示甲基、乙基、丙基或苯基。 R^2 表示烷氧基中的有机基团,可举例如,甲基、乙基、丙基或苯基。 n 表示0、1或2。 R 表示式(I-1)~(I-4)所示的任一个基团。

[0077] [化2]



[0082] 这些式中, R^3 及 R^4 各自表示氢或甲基, p 表示1~6的整数。

[0083] 作为式(I-1)表示的官能团,可举出甲基丙烯酰氧基烷基。作为具有该基团的硅氧烷,可举例如下。 β -甲基丙烯酰氧基乙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基乙氧基二乙基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷、 δ -甲基丙烯酰氧基丁基二乙氧基甲基硅烷等。

[0084] 作为式(I-2)表示的官能团,可举出乙烯基苯基等。作为具有该基团的有机硅氧烷,可举例如,乙烯基苯基乙基二甲氧基硅烷。

[0085] 作为具有式(I-3)所表示的官能团的有机硅氧烷,可举例如,乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。

[0086] 作为式(I-4)表示的官能团,可举例如巯基烷基。作为具有该基团的硅氧烷,可举例如下。 γ -巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -巯基丙基甲氧基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基二

乙氧基甲基硅烷、 γ -巯基丙基乙氧基二甲基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0087] 这些有机硅氧烷系接枝支化剂,可以单独1种或两种以上组合使用。硅氧烷系接枝支化剂的含有率,相对于有机硅氧烷混合物100质量%,优选0~20质量%,更优选0.05~20质量%。通过使硅氧烷系接枝支化剂的含有率为0.05~20质量%,可得到低温耐冲击性良好的接枝共聚物。

[0088] 具有末端封闭剂的硅氧烷低聚物是指,在有机硅氧烷低聚物的末端上具有烷基等,使聚有机硅氧烷的聚合停止的硅氧烷低聚物。

[0089] 作为具有末端封闭剂的硅氧烷低聚物,可举例如,六甲基二硅氧烷、1,3-双(3-缩水甘油醚基丙基)四甲基二硅氧烷、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、甲氧基三甲硅烷。

[0090] [聚有机硅氧烷(A1)的制造方法]

[0091] 作为聚有机硅氧烷(A1)的制造方法,没有特别限制,例如,可采用以下的制造方法。首先,将含有有机硅氧烷、根据需要的硅氧烷系交联剂、根据需要的硅氧烷系接枝支化剂、以及根据需要的具有末端封闭剂的硅氧烷低聚物的有机硅氧烷混合物,用乳化剂和水乳化,调制乳液。之后,用酸催化剂使该化合物在高温下聚合,然后通过碱性物质中和酸,得到聚有机硅氧烷的乳胶。此外,以下的制造方法的说明中,说明了关于作为聚合用原料使用“有机硅氧烷混合物”的情况,但关于使用“有机硅氧烷”的情况,也可以适用同样的制造工艺。

[0092] 该制造方法中,作为乳液的调制方法,可举出使用通过高速旋转导致的剪切力进行微粒化的高速搅拌机的方法,使用通过高压发生器导致的喷出力进行微粒化的匀浆器等高速搅拌混合的方法等。其中,使用匀浆器的方法由于聚有机硅氧烷的乳胶的粒径分布较窄,因而是优选的方法。

[0093] 作为聚合时的酸催化剂的混合方法,可举出(1)有机硅氧烷混合物、乳化剂和水与酸催化剂一起添加、混合的方法,(2)向有机硅氧烷混合物的乳液中一次性添加酸催化剂水溶液的方法,(3)将有机硅氧烷混合物的乳液以一定速度滴入高温的酸催化剂水溶液中混合的方法等。由于容易控制聚有机硅氧烷的粒径,优选将聚有机硅氧烷混合物的乳液保持在高温状态,然后向其中一次性添加酸催化剂水溶液的方法。

[0094] 聚合温度优选50℃以上,更优选70℃以上。此外,在向有机硅氧烷混合物的乳液中一次性添加酸催化剂水溶液的情况下,聚合时间通常为2小时以上,优选5小时以上。

[0095] 进一步地,由于在30℃以下的温度中,硅醇间的交联反应会进行,为了提高聚有机硅氧烷的交联密度,可在50℃以上的高温下聚合后,将生成的乳胶在30℃以下的温度下保持5小时至100小时左右。

[0096] 有机硅氧烷混合物的聚合反应,可在将乳胶在氢氧化钠、氢氧化钾、氨水溶液等碱性物质中中和至pH6~8后终止。

[0097] 作为上述制造方法中使用的乳化剂,若能乳化有机硅氧烷混合物,则没有特别限制,但优选阴离子系乳化剂或非离子系乳化剂。作为阴离子系乳化剂,可举例如,烷基苯磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、烷基硫酸钠、聚氧乙烯烷基硫酸钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸钠等。

[0098] 作为非离子系乳化剂,可举例如下。聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯亚烷基烷基醚、聚

氧乙烯二苯乙烯化苯基醚、聚氧乙烯三苄基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇等。这些乳化剂可以单独1种或两种以上组合使用。

[0099] 乳化剂的使用量,相对于有机硅氧烷混合物100质量份,优选0.05~10质量份,更优选0.1~5质量份。根据乳化剂的使用量,聚有机硅氧烷的乳胶的粒径可调整为期望值。乳化剂的使用量若在0.05质量份以上,有机硅氧烷混合物的乳液的乳化稳定性充分。乳化剂量若在10质量份以下,接枝共聚物的粉体中残存的乳化剂的量可充分降低,因而含有该接枝共聚物和树脂的树脂组合物的耐热分解性及表面外观的降低可被抑制。

[0100] 作为用于有机硅氧烷混合物的聚合的酸催化剂,可举出脂肪族磺酸、脂肪族取代的苯磺酸,脂肪族取代的萘磺酸等的磺酸类及硫酸、盐酸、硝酸等的无机酸。这些酸催化剂可以单独1种或2种以上组合使用。其中,若使用硫酸、盐酸、硝酸等的无机酸,聚有机硅氧烷乳胶的粒径分布可缩窄,进一步地,可实现聚有机硅氧烷乳胶中的乳化剂成分引起的成型品的耐热分解性下降以及外观不良的减少。

[0101] 酸催化剂的使用量,相对于有机硅氧烷100质量份,优选0.005~5质量份。酸催化剂的使用量若在0.005质量份以上,聚有机硅氧烷可在短时间内聚合。此外,酸催化剂的使用量若在5质量份以下,可获得耐热分解性及外观良好的成形品。

[0102] 此外,由于酸催化剂的使用量是决定聚有机硅氧烷的粒径的因素,为了获得后述粒径的聚有机硅氧烷,酸催化剂的使用量更优选0.005~1.5质量份。

[0103] 聚有机硅氧烷乳胶的质均粒径优选在250~1000nm的范围内。通过使聚有机硅氧烷乳胶的质均粒径在250~1000nm的范围内,橡胶(A)的体积平均粒径可调整至300~2000nm的范围内。

[0104] 聚有机硅氧烷乳胶的“质均粒径/数均粒径(Dw/Dn)”优选在1.0~1.7的范围内。通过使Dw/Dn在1.0~1.7的范围内,可获得颜料着色性较高的接枝共聚物。

[0105] 作为这些Dw以及Dn的值,可采用以下的方法所测定的值。将聚有机硅氧烷乳胶用去离子水稀释至浓度约3%后作为试料,用美国MATEC公司制CHDF2000型粒度分布计测定粒径。粒径使用中值粒径作为平均粒径。

[0106] 测定可在MATEC公司推荐的以下标准条件下进行。

[0107] 滤芯:专用的离子分离用毛细管式滤芯(商品名;C-202),

[0108] 载液:专用载液(商品名;2XGR500),

[0109] 载液的性状:基本中性,

[0110] 载液的流速:1.4mL/分,

[0111] 载液的压力:约4000psi(2600kPa),

[0112] 测定温度:35℃,

[0113] 试料使用量0.1mL。

[0114] 此外,作为标准粒径物质,可使用在美国DUKE公司制的已知粒径的单分散聚苯乙烯中的40~800nm的粒径范围内的12种粒子。

[0115] 通过上述方法得到的聚有机硅氧烷的乳胶中,出于使机械稳定性提高的目的,根据需要,可添加乳化剂。作为乳化剂,优选与上述示例相同的阴离子型乳化剂、非离子型乳化剂。

[0116] [乙烯基聚合物(A2)]

[0117] 作为本发明的乙烯基聚合物(A2),可举出聚合橡胶用乙烯基单体(a2)所得到的聚合物。

[0118] [橡胶用乙烯基单体(a2)]

[0119] 作为橡胶用乙烯基单体(a2),可举例如以下的单体。苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等的芳香族乙烯基单体;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯等的甲基丙烯酸烷基酯;丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸-2-乙基己基酯等的丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸-4-叔丁基苯基酯、(甲基)丙烯酸溴苯基酯、(甲基)丙烯酸二溴苯基酯、(甲基)丙烯酸-2,4,6-三溴苯基酯、(甲基)丙烯酸一氯苯基酯、(甲基)丙烯酸二氯苯基酯、(甲基)丙烯酸三氯苯基酯等的酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯;丙烯腈、甲基丙烯腈等的氰化乙烯基单体等。这些可以1种单独或2种以上组合使用。

[0120] 其中,从将橡胶(A)的折射率调整至1.47~1.56的范围内的观点出发,作为橡胶用乙烯基单体(a2),优选使用芳香族乙烯基单体和/或酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯。即、乙烯基聚合物(A2)优选含有芳香族乙烯基单体单元和/或酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯单元的聚合物。橡胶(a)100质量%中,这样的乙烯基聚合物(A2)的含量优选15~90质量%,更优选20~60质量%,进一步优选45~60质量%。

[0121] 橡胶用乙烯基单体(a2)优选含有交联性单体。作为交联性单体,可举例如以下的多官能性单体。甲基丙烯酸烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、二乙烯基苯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二丙烯酸-1,6-己二醇酯、偏苯三酸三烯丙基酯。这些可以1种单独或2种以上组合使用。

[0122] 橡胶用乙烯基单体(a2)100质量%中,交联性单体的含量优选0.1~10质量%,更优选0.1~5质量%,进一步优选0.3~5质量%,特别优选0.3~3质量%。交联性单体的含量若为0.1质量%以上10质量%以下,接枝共聚物的低温耐冲击性提高,因而是更优选的。

[0123] 作为乙烯基聚合物(A2)的制造方法,并无特别限制,例如,可通过乳液聚合法、悬浮聚合法、细悬浮聚合法制造,但优选使用乳液聚合法。

[0124] 作为用于橡胶用乙烯基单体(a2)的聚合的自由基聚合引发剂,可使用偶氮系引发剂、过氧化物,以及过氧化物和还原剂组合的氧化还原系引发剂。这些可以1种单独或2种以上组合使用。其中,优选偶氮系引发剂、氧化还原系引发剂。

[0125] 作为偶氮系引发剂,可举例如下。2,2'-偶氮二异丁腈、二甲基2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-丁腈)等的油溶性偶氮系引发剂,4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双[N-(2-羧甲基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐等的水溶性偶氮引发剂。这些可以1种单独或2种以上组合使用。

[0126] 作为过氧化物,可举例如下。过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸氨等的无机过氧化物、过氧化氢二异丙基苯、过氧化氢对薄荷烷、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧化氢琥珀酸尼克酸、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧新庚酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯等有机过氧化物等。这些可以1种单独或2种以上组合使用。

[0127] 将过氧化物与还原剂组合作为氧化还原系引发剂时,上述的过氧化物优选与次硫酸甲醛钠、L-抗坏血酸、果糖、葡萄糖、山梨糖、肌醇等的还原剂和硫酸亚铁·乙二胺四乙酸二钠盐组合使用。这些还原剂可以单独1种或2种以上组合使用。

[0128] 用于橡胶用乙烯基单体(a2)的聚合的自由基引发剂,优选在20℃的水中的溶解度为5%以下,更优选2质量%以下。通过使用该自由基聚合引发剂聚合,可得到低温耐冲击性良好的接枝共聚物。

[0129] 作为在20℃的水中的溶解度为5质量%以下的自由基聚合引发剂,可举例如下。过氧化异丙苯、过氧化二异丙苯、过氧化对薄荷烷、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新庚酸叔丁基酯、过氧化特戊酸叔丁基酯、过氧-2-乙基己酸-1,1,3,3-四甲基丁基酯、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯、2,2'-偶氮二异丁腈、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-丁腈)等。这些可以1种单独或2种以上组合使用。

[0130] 自由基聚合引发剂在20℃的水中的溶解度,可从各种自由基聚合引发剂的索引等中得知。

[0131] 自由基聚合引发剂的使用量,在使用偶氮系引发剂时,相对于单体总量为100质量份,优选0.01~1质量份。氧化还原系引发剂的情况中,过氧化物的使用量,相对于单体总量100质量份,优选0.01~1质量份。还原剂的使用量,相对于单体总量100质量份,优选0.01~1质量份。

[0132] [橡胶(A)]

[0133] 本发明的橡胶(A)含有聚有机硅氧烷(A1)和乙烯基聚合物(A2)。作为橡胶(A),可举例如具有以下的(1)~(3)的结构的橡胶。

[0134] (1)具有多层结构,具有聚有机硅氧烷(A1)的核被乙烯基聚合物(A2)的壳包覆的结构橡胶。

[0135] (2)具有多层结构,具有乙烯基聚合物(A2)的核被聚有机硅氧烷(A1)的壳包覆的结构橡胶。

[0136] (3)含有聚有机硅氧烷(A1)及乙烯基聚合物(A2)的复合橡胶。

[0137] 橡胶(A)优选含有聚有机硅氧烷(A1)和乙烯基聚合物(A2)的“复合橡胶”。由这样的复合橡胶所得到的接枝共聚物的低温耐冲击性良好。橡胶(A)更优选由聚有机硅氧烷(A1)和乙烯基聚合物(A2)构成的“复合橡胶”。

[0138] 本发明中,橡胶(A)的折射率在1.47~1.56的范围内,优选1.47~1.54的范围内,更优选1.47~1.53的范围内,进一步优选1.49~1.52的范围内。通过使橡胶(A)的折射率在1.47~1.56的范围内,可得到颜料着色性和低温耐冲击性优异的树脂组合物。橡胶(A)的折射率若在1.47以上,树脂组合物的颜料着色性变得良好,是优选的。橡胶(A)的折射率若在1.56以下,树脂组合物的低温耐冲击性变得良好,是优选的。橡胶(A)的折射率调整,可通过调整橡胶(A)中的聚有机硅氧烷的含量、橡胶用乙烯基单体(a2)的种类及用量来进行。

[0139] 橡胶(A)的折射率,可使用聚合物手册第四版(Wiley Interscience出版)中记载的下式(数学式1)算出。

[0140] <数学式1>

[0141] $n = v_1 n_1 + v_2 n_2 + v_3 n_3 + \dots$

[0142] 式中的“ n_1 、 n_2 、 n_3 ...”表示各单体的均聚物在20℃时的折射率,可使用聚合物手

册第四版中记载的值。式中，“ v_1 、 v_2 、 v_3 ...”表示各单体的体积比率。

[0143] 本发明的橡胶(A)优选,聚有机硅氧烷(A1)的含量为40~80质量%,乙烯基聚合物(A2)的含量为60~20质量%,更优选聚有机硅氧烷(A1)的含量为40~55%,乙烯基聚合物(A2)的含量为60~45%。通过使聚有机硅氧烷(A1)的含量为40~80质量%,乙烯基聚合物(A2)的含量为60~20质量%,含有接枝共聚物的树脂组合物的低温耐冲击性、颜料着色性及阻燃性的平衡变得良好。

[0144] 橡胶(A)中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的含量,以该橡胶(A)的合计100质量%为基准,优选0~35质量%,更优选0~30质量%,进一步优选0~20质量%,特别优选0~15质量%。通过使(甲基)丙烯酸烷基酯单元的含量为0~35质量%,含有接枝共聚物的树脂组合物的低温耐冲击性、颜料着色性及阻燃性平衡变得良好。

[0145] 作为橡胶(A)的制造方法,没有特别限制。作为具有所述(1)~(3)的结构的橡胶的制造方法,可举例如以下的方法。

[0146] 具有(1)的结构的橡胶:在聚有机硅氧烷乳胶的存在下,聚合橡胶用乙烯基单体(a2),获得橡胶(A)的乳胶的方法,

[0147] 具有(2)的结构的橡胶:在乙烯基聚合物(A2)乳胶的存在下,聚合有机硅氧烷混合物,得到橡胶(A)的乳胶的方法,

[0148] 具有(3)的结构的橡胶:

[0149] [3-1]向聚有机硅氧烷乳胶中添加橡胶用乙烯基单体(a2),在聚有机硅氧烷粒子中浸渍橡胶用乙烯基单体(a2)后,聚合橡胶用乙烯基单体(a2),获得橡胶(A)的乳液的方法,以及,

[0150] [3-2]向乙烯基聚合物(A2)乳胶中添加有机硅氧烷混合物,在乙烯基聚合物(A2)粒子中浸渍有机硅氧烷混合物后,聚合有机硅氧烷,得到橡胶(A)的乳胶的方法。

[0151] 作为获得具有(3)的结构的橡胶的方法,从粒径易于调整的观点出发,优选上述[3-1]的方法。

[0152] 作为所述[3-1]的方法,首先,向聚有机硅氧烷乳胶中,添加上述橡胶用乙烯基单体(a2),在聚有机硅氧烷中浸渍后,用公知的自由基聚合引发剂聚合。该方法中,作为橡胶用乙烯基单体(a2)的添加方法,可举出向聚有机硅氧烷乳胶中一次添加全部的方法,或以一定速度滴入添加的方法。

[0153] 制造橡胶(A)的乳胶时,为使乳胶稳定化,控制橡胶(A)的粒径,可添加乳化剂。乳化剂可举出,与聚有机硅氧烷的乳胶制造时使用的上述的乳化剂同样的乳化剂,优选阴离子型乳化剂和非离子型乳化剂。

[0154] 橡胶(A)的体积平均粒径(D_v)在300~2000nm的范围内。橡胶(A)的体积平均粒径若在300nm以上,含有接枝共聚物的树脂组合物的低温耐冲击性及颜料着色性变得良好,因而是优选的。此外,体积平均粒径若在2000nm以下,成型品的表面外观及低温耐冲击性变得良好,因而是优选的。橡胶(A)的体积平均粒径,从树脂组合物的低温耐冲击性和颜料着色性的平衡良好的观点出发,优选在300~1000nm的范围内,更优选400~1000nm的范围内。

[0155] 橡胶(A)的体积平均粒径/数均粒径(D_v/D_n)优选在1.0~2.0的范围内,更优选1.0~1.5的范围内。 D_v/D_n 表示粒度分布,越接近1.0意味着单分散性越高。 D_v/D_n 为2.0以下时,树脂组合物的颜料着色性良好,是优选的。此外, D_v/D_n 的测定方法,在之后的实施例的部分

说明。

[0156] [接枝用乙烯基单体 (b)]

[0157] 在上述橡胶 (A) 的存在下,通过聚合接枝用乙烯基单体 (b),在橡胶 (A) 上形成乙烯基聚合物组成的接枝部,可得到含有聚有机硅氧烷的共聚物。

[0158] 作为接枝用乙烯基单体 (b),可举例如下。苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等的芳香族乙烯基单体;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯等的甲基丙烯酸烷基酯;丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸甲酯等的丙烯酸烷基酯;丙烯腈、甲基丙烯腈等的氰化乙烯基单体;(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸-4-叔丁基苯基酯、(甲基)丙烯酸溴苯基酯、(甲基)丙烯酸二溴苯基酯、(甲基)丙烯酸-2,4,6-三溴苯基酯、(甲基)丙烯酸一氯苯基酯、(甲基)丙烯酸二氯苯基酯、(甲基)丙烯酸三氯苯基酯等的酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯等。这些可以1种单独或两种以上组合使用。

[0159] 接枝用乙烯基单体 (b) 中可含交联性单体,此时,接枝用乙烯基单体 (b) 100质量%中的交联性单体的使用量优选0.005质量%以下。

[0160] 从使树脂组合物的颜料着色性提高的观点出发,将接枝用乙烯基单体 (b) 均聚时得到的“聚合物”的折射率优选在1.50~1.60的范围内。通过使该聚合物的折射率在1.50~1.60的范围内,树脂组合物的低温耐冲击性和颜料着色性可进一步提高。该聚合物的折射率更优选在1.52~1.59的范围内。

[0161] 该聚合物的折射率可用与上述橡胶 (A) 的折射率同样的公式算出。调整接枝用乙烯基单体 (b) 的种类及使用量以使该聚合物的折射率在1.50~1.60的范围内。

[0162] 从将该聚合物的折射率调整到1.50~1.60的范围内的观点出发,接枝用乙烯基单体 (b) 优选含有从芳香族乙烯基单体、(甲基)丙烯酸烷基酯,氰化乙烯基单体、酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯组成的群中选择的至少一种。此外,从接枝共聚物和热塑性树脂的相容性的观点出发,更优选含有酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯。

[0163] 接枝用乙烯基单体 (b) 中,从芳香族乙烯基单体、(甲基)丙烯酸烷基酯、氰化乙烯基单体、酯基为苯基或取代苯基的(甲基)丙烯酸芳基酯中选择的1种以上的单体的含量,相对于接枝用乙烯基单体100质量%,优选5~100质量%,更优选20~100质量%,进一步优选50~100质量%。

[0164] 接枝共聚物中的橡胶 (A) 的含量,相对于接枝共聚物100质量%,优选10~99质量%。橡胶 (A) 的含量若为10质量%以上,树脂组合物的低温冲击强度变得充分,此外,若在99质量%以下,成型品的表面外观变得良好,因而是优选的。从使树脂组合物的低温冲击强度更好的观点出发,橡胶 (A) 的含量,相对于接枝共聚物100质量%,更优选50~95质量%,进一步优选65~90质量%。

[0165] 作为接枝共聚的方法,可举例如,向橡胶乳胶中添加接枝用乙烯基单体 (b),1步或多步聚合的方法。多步聚合时,在橡胶 (A) 的乳胶的存在下,优选将接枝用乙烯基单体 (b) 的总使用量分割开,逐次添加或连续添加聚合。这样的聚合方法的聚合稳定性良好,且可稳定的得到具有期望的粒径和粒径分布的乳胶。

[0166] 对于所述[3-1]的方法中得到的橡胶 (A) 的乳胶,优选将接枝用乙烯基单体 (b) 的总使用量分割,逐次添加或连续添加聚合。

[0167] 接枝部聚合时,根据需要可追加乳化剂。用于接枝部聚合的乳化剂,可举出与制造橡胶(A)时使用的所述乳化剂相同的乳化剂,优选阴离子型乳化剂及非离子型乳化剂。

[0168] 作为用于接枝部聚合的聚合引发剂,可举出与制造橡胶(A)时使用的聚合引发剂同样的聚合引发剂,优选偶氮系引发剂和氧化还原系引发剂。

[0169] 从接枝共聚物的乳胶回收接枝共聚物的粉体时,可使用喷雾干燥法、凝固法中的任一种方法。

[0170] 喷雾干燥法是将接枝共聚物的乳胶在干燥机中喷雾成微小液滴状,使其接触干燥用的加热气体以干燥的方法。作为产生微小液滴的方法,可举例如,旋转圆盘形式、压力喷嘴式、双流体喷嘴式、加压双流体喷嘴式。作为干燥机的容量,从实验室使用的小规模容量到工业中使用的大规模容量的任一种都可以。干燥用的加热气体的温度优选200℃以下,更优选120~180℃。可以将分别制造的2种以上的接枝共聚物的乳胶也一同喷雾干燥。进一步地,为改善喷雾干燥时的阻塞、体积比重等的粉末特性,可向接枝共聚物的乳胶中添加二氧化硅等任意成分后喷雾干燥。

[0171] 凝固法是将接枝共聚物的乳胶凝析,分离接枝共聚物,回收,干燥的方法。首先,向溶解凝固剂的热水中投入接枝共聚物的乳胶,盐析,凝固,据此分离接枝共聚物。接下来,将分离的湿润状的接枝共聚物通过脱水等降低含水量,回收接枝共聚物。回收的接枝共聚物通过压榨脱水机或热风干燥剂干燥。

[0172] 作为凝固剂,可举出氯化铝、硫酸铝、硫酸钠、硫酸镁、硝酸钠、醋酸钙等的无机盐,硫酸等的酸等,特别优选醋酸钙。这些凝固剂可1种单独或2种以上组合使用,但使用2种以上时,需要选择不会形成不溶于水的盐的组合。例如,若将醋酸钙和硫酸或其钠盐并用,形成不溶于水的钙盐,因而并不优选。

[0173] 上述凝固剂通常作为水溶液使用。凝固剂水溶液的浓度,从将接枝共聚物稳定凝固、回收的观点出发,为0.1质量%以上,特别优选1质量%以上。此外,回收的接枝共聚物中残存的凝固剂的量,从至少防止成型品的成型外观降低的观点出发,凝固剂水溶液的浓度为20质量%以下,特别优选15质量%以下。凝固剂水溶液的量并无特别限制,相对于乳胶100质量份,优选10质量份以上,500质量份以下。

[0174] 使乳胶接触凝固剂水溶液的方法没有特别限制,通常,可举出以下方法。(1) 搅拌凝固剂水溶液,同时向其中连续添加乳胶并保持一定时间的方法,(2) 将凝固剂水溶液和乳胶按照一定比率向带有搅拌机的容器内连续注入并使之接触,将含有凝析的聚合物和水的混合物从容器中连续移出的方法。使乳胶与凝固剂水溶液接触时的温度没有特别限制,但优选30℃以上,100℃以下。接触时间没有特别限制。

[0175] 凝析的接枝共聚物被用1~100倍左右质量的水洗净,过滤的湿润状的接枝共聚物被用流动干燥机或压榨脱水机等干燥。干燥温度、干燥时间可根据得到的接枝共聚物适当决定。此外,可以不回收从压榨脱水机或挤出机排出的接枝共聚物,直接送入制造树脂组合物的挤出机或成型机中,与热塑性树脂混合得到成型体。

[0176] 本发明中,从接枝共聚物和热塑性树脂混合得到的树脂组合物的耐热分解性的观点出发,接枝共聚物优选用凝固法回收。

[0177] [冲击强度、颜料着色性、阻燃性]

[0178] 本发明的接枝共聚物优选满足如下条件的聚合物(以下,有时称为“本发明的接枝

共聚物2”)：按照下述的“制作条件”制作的“试验片1”、“试验片2”或“试验片3”，按照下述的“测定条件”所测定的夏比冲击强度 $[\text{kJ}/\text{m}^2]$ 、 L^* 、及阻燃性具有以下(1)～(3)所示的性能。

[0179] (1) -30°C 中的夏比冲击强度为 $20\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上，

[0180] (2) L^* 为8以下，

[0181] (3) 阻燃性为V1或V0。

[0182] [试验片1和2的制作条件]：

[0183] (a) 含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物3质量份，

[0184] (b) 粘均分子量24000的芳香族聚碳酸酯树脂(三菱工程塑料株式会社制的IUPILON S-2000F) 97质量份，

[0185] (c) Irganox 1076(BASF制) 0.1质量份，

[0186] (d) Adekastab 2112(ADEKA) 0.1质量份，

[0187] (e) 炭黑#960(三菱化学株式会社制) 0.1质量份。

[0188] 混合上述的5种材料(a)～(e)，在筒温度加热至 280°C 的排气式挤出机(株式会社池贝制PCM-30)中，在螺杆转速150rpm的条件下捏合挤出，得到粒料。将该粒料在100t注模成型机(住友重机株式会社制SE-100DU)中，在筒温度 280°C ，模具温度 90°C 的条件下成型，得到“试验片1”(长80mm、宽10mm、厚4mm、带有V形缺口)和“试验片2”(长100mm、宽50mm、厚2mm)。

[0189] [试验片3的制作条件]：

[0190] (a) 含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物5质量份，

[0191] (b) 粘均分子量24000的芳香族聚碳酸酯树脂(三菱工程塑料株式会社制的IUPILON S-2000F) 89.5质量份，

[0192] (e) 炭黑#960(三菱化学株式会社制) 0.1质量份，

[0193] (f) 芳香族磷酸酯系阻燃剂(大八化学工业株式会社制PX-200) 5质量份，

[0194] (g) 含有聚四氟乙烯的粉体(三菱丽阳株式会社制METABLEN A-3800) 0.5质量份。

[0195] 混合上述的5种材料(a)、(b)、(e)、(f)、(g)，在筒温度加热至 280°C 的排气式挤出机(株式会社池贝制PCM-30)中，在螺杆转速150rpm的条件下捏合挤出，得到粒料。将该粒料在注模成型机(住友重机株式会社制SE-100DU)中，在筒温度 280°C 、模具温度 90°C 的条件下成形，得到“试验片3”(长127mm、宽12.7mm、厚1.6mm)。

[0196] [夏比冲击强度的测定条件]：

[0197] 根据以ISO 179为基准的方法，关于在 -30°C 的气氛下放置12小时以上的“试验片1”，测定夏比冲击强度。

[0198] [L^* 的测定条件]：

[0199] 以JIS Z8722为基准，在下述测定条件下，关于“试验片2”测定三刺激值(XYZ)。然后，用CIE色差式算出 L^* 值。

[0200] 装置：分光式色差计SE-2000(日本电色工业株式会社制、 $0-45^\circ$ 后分光方式)，

[0201] 测定范围：380～780nm，

[0202] 测定光源：C光(2° 视野)。

[0203] [阻燃性的测定条件]：

[0204] 以UL-94V(垂直试验法)为基准，关于“试验片3”测定阻燃性。

[0205] 使用满足上述(1)~(3)所示的性能的“本发明的接枝共聚物2”的热塑性树脂组合物,低温耐冲击性、颜料着色性及阻燃性良好。

[0206] 上述(1)~(3)所示的性能中,-30℃下的夏比冲击强度优选23kJ/m²以上,L*优选6以下。

[0207] “本发明的接枝共聚物2”,是在含有聚有机硅氧烷(A1)和乙烯基聚合物(A2)的橡胶(A)的存在下,聚合接枝用乙烯基单体(b)所得到的接枝共聚物,优选该橡胶(A)的折射率在1.47~1.56的范围内,该橡胶(A)的体积平均粒径在300~2000的范围内。

[0208] -30℃中的夏比冲击强度的增加可通过使橡胶(A)的平均粒径在300~2000nm的范围内,以及增加橡胶(A)中的聚有机硅氧烷(A1)的含量等达成。

[0209] L*的降低可通过使橡胶(A)的体积平均粒径在300~2000nm的范围内,以及使橡胶(A)的折射率为1.47~1.56等达成。

[0210] 阻燃性“V1”以上的性能可通过使橡胶(A)的体积平均粒径在300~2000nm的范围内,以及增加橡胶(A)中的聚有机硅氧烷(A1)的含量等达成。

[0211] <热塑性树脂组合物>

[0212] “本发明的接枝共聚物1”或“本发明的接枝共聚物2”,可与热塑性树脂混合作为热塑性树脂组合物使用。

[0213] 作为本发明可使用的热塑性树脂,没有特别限制,但可举例如从热塑性树脂及热塑性弹性体中选择的1种以上的树脂。

[0214] [热塑性树脂]

[0215] 作为热塑性树脂,可举例如下。聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等的聚烯烃系树脂;聚苯乙烯(PS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、(甲基)丙烯酸酯·苯乙烯共聚物(MS)、苯乙烯·丙烯腈共聚物(SAN)、苯乙烯·马来酸酐共聚物(SMA)、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯酸酯、苯乙烯·丙烯腈共聚物(ASA)、丙烯腈·乙烯·丙烯橡胶·苯乙烯共聚物(AES)等的苯乙烯(St)系树脂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等的丙烯酸(Ac)系树脂;聚碳酸酯(PC)树脂;聚酰胺(PA)树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等的聚酯(PES)树脂;(改性)聚亚苯基醚((m-)PPE)树脂、聚甲醛(POM)树脂、聚砜(PSO)树脂、聚芳酯(PAr)树脂、聚苯(PPS)树脂等的工程塑料;热塑性聚氨酯(PU)树脂;硬质氯乙烯基树脂、半硬质氯乙烯基树脂、软质氯乙烯基树脂等的氯乙烯(PVC)系树脂;PC/ABS等的PC树脂和St系树脂的混合物;PA/ABS等的PA树脂和St系树脂的混合物;PA树脂和热塑性弹性体(TPE)的混合物;PA/PP等的PA树脂和聚烯烃系树脂的混合物;PC/PBT等的PC树脂和PES树脂的混合物;PP/TPE、PP/PE等的烯烃系树脂间的混合物;PPE/HIPS、PPE/PBT、PPE/PA等的PPE系树脂和其他树脂的混合物;PVC/PMMA等的PVC系树脂和丙烯酸系树脂的混合物等。

[0216] 作为热塑性弹性体,可举例如下。苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、氯乙烯系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、氟系弹性体、1,2-聚丁二烯、反式1,4-聚异戊二烯等。其中,优选聚氨酯系弹性体、聚酯系弹性体、聚酰胺系弹性体。

[0217] 所述热塑性弹性体中,优选如下。St系树脂、PC树脂、PA树脂、PET树脂、PBT树脂、(m-)PPE树脂、POM树脂、PU树脂、PC/ABS等的PC树脂和St系树脂的混合物、PA/ABS等的PA树脂和St系树脂的混合物、PA树脂和TPE的混合物、PA/PP等的PA树脂和聚烯烃系树脂的混合物、PC/PBT等的PC树脂和PES树脂的混合物、PPE/PBT、PPE/PA等的PPE系树脂和其他树脂的

混合物等。

[0218] 进一步地,上述树脂中,从颜料着色性的提高效果可最大限度发挥的观点出发,更优选聚碳酸酯树脂,特别优选芳香族聚碳酸酯树脂。

[0219] 芳香族聚碳酸酯树脂是通过使芳香族羟基化合物或其与少量的多羟基化合物,与光气或碳酸的二酯反应,得到的可支化的热塑性芳香族聚碳酸酯聚合物或共聚物。芳香族聚碳酸酯树脂的制造方法没有特别限制,可采用公知的方法,即光气法(界面聚合法)、熔融法(酯交换法)等。本发明中,可使用由熔融法制造的,且末端OH基量被调整后的芳香族聚碳酸酯树脂。

[0220] 作为芳香族聚碳酸酯树脂,可举例如下。IUPILON S-1000、IUPILON S-2000、IUPILON S-3000、IUPILON H-3000或IUPILON H-4000(三菱工程塑料株式会社制)、或者PANRIGHT(パンライト)L1250、PANRIGHT(パンライト)L1225或PANRIGHT(パンライト)K1300(帝人化成株式会社制)。

[0221] 热塑性树脂和接枝共聚物的合计100质量%中的接枝共聚物的含量,优选0.5~90质量%,更优选0.5~20质量%。接枝共聚物的含量若在0.5质量%以上,可获得耐冲击性优异的树脂组合物,此外,若在20质量%以下,可获得表面外观优异的树脂组合物,若在0.5~20质量%,可获得耐冲击性和表面外观优异的树脂组合物。

[0222] [添加剂]

[0223] 热塑性树脂组合物,只要不脱离本发明的目的,可含有各种添加剂。作为添加剂,可举例如,酚系稳定剂、磷系稳定剂、紫外线吸收剂、胺系光稳定剂等稳定剂;磷系、溴系、硅酮系、有机金属盐系等的阻燃剂;用于赋予耐水解性等各种物性的改性剂、氧化钛、滑石等的填充剂;染料/颜料;塑化剂。

[0224] 热塑性树脂为芳香族聚碳酸酯树脂时,作为添加剂可使用例如以下物质。防火加工剂、抗滴落剂(例如,氟化聚烯烃、硅酮及芳纶纤维)、润滑剂、脱模剂(例如,季戊四醇四硬脂酸)、成核剂、防静电剂、稳定剂、填充材、强化剂(例如,玻璃纤维、碳纤维、云母、高岭土、滑石、CaCO₃及玻璃薄片)、色素及颜料。这些可以1种单独或2种以上组合使用。

[0225] [树脂组合物的调制方法]

[0226] 本发明的热塑性树脂组合物的调制方法没有特别限制,但可通过将接枝共聚物、热塑性树脂和根据需要使用各种添加剂,用V型搅拌机或亨舍尔混合机混合分散,再将该混合物用挤出机或本伯里密炼机、加压捏合机、辊等的捏合机等熔融捏合而调制。这些各成分的混合,可分批或连续实施,各成分的混合顺序没有特别限制。将熔融捏合物制成粒料,可用于各种成型。

[0227] <成型体>

[0228] 作为热塑性树脂组合物的成型方法,可举例如,将热塑性树脂组合物或接枝共聚物粉体和热塑性树脂组合物的混合物,用注塑成型机成型的方法。

[0229] 成型体的用途没有特别限制,作为汽车领域、OA机器领域、电气·电子领域等的材料,可工业化广泛利用。

[0230] 实施例

[0231] 以下,通过实施例和比较例具体说明本发明。在实施例之前,说明各种评价方法,以及聚有机硅氧烷乳胶的制造例1~3。实施例1~8及比较例1~4是关于接枝共聚物的制造

及评价的例子,实施例9~24及比较例5~14是关于热塑性树脂组合物的制造及评价的例子。制造例及实施例等中的“份”和“%”,没有特别限定则表示“质量份”和“质量%”。

[0232] <评价方法>

[0233] (1) 固态组分

[0234] 将质量 w_1 的聚有机硅氧烷的乳胶用180℃的热风干燥剂干燥30分钟,测定干燥后的残渣的质量 w_2 ,用下式算出固态组分[%]。

[0235] 固态组分[%] = $w_2/w_1 \times 100$

[0236] (2) 体积平均粒径、数均粒径、 D_v/D_n

[0237] 将“橡胶乳胶”或“接枝共聚物乳胶”用去离子水稀释,用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(株式会社岛津制作所制SALD-7100),测定橡胶粒子及接枝共聚物粒子的体积平均粒径 D_v ,数均粒径 D_n ,算出 D_v/D_n 。

[0238] 上述测定时,折射率使用由橡胶(A)或接枝共聚物的单体组成算出的折射率。作为上述的粒径,使用中值粒径。此外,关于橡胶乳胶的试料浓度,用装置附属的散射强度监测仪,适当调整到合理范围。

[0239] (3) 夏比冲击强度

[0240] 以JIS K 7111为基准,在温度23℃及-30℃下,测定试验片(长80mm×宽10.0mm×厚4mm,带有V形缺口)的夏比冲击强度。

[0241] (4) 颜料着色性

[0242] 以JIS Z8722为基准,用下述测定条件测定用炭黑着色的厚2mm的试验片的三刺激值(XYZ)。然后,用CIE色差式算出 L^* 值。

[0243] 装置:分光式色差计SE-2000(日本电色工业株式会社制、0-45°后分光方式),

[0244] 测定范围:380~780nm,

[0245] 测定光源:C光(2°视野)。

[0246] (5) 阻燃性

[0247] 对1/16英寸的试验片(长127mm、宽12.7mm、厚1.6mm),进行UL-94V试验(垂直试验法)。

[0248] [制造例1]

[0249] 将四乙氧基硅烷(TEOS)2份、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷(DSMA)2份,和八甲基环四硅氧烷(迈图高薪材料日本株式会社制,制品名:TSP404)96份混合,得到有机硅氧烷混合物100份。将去离子水150份中溶解了1份十二烷基苯磺酸钠(DBSNa)的水溶液,添加至上述混合物中,在均质搅拌机中以10000rpm搅拌5分钟后,在匀浆器中,20MPa的压力下通过两次,得到稳定的预混合乳液。

[0250] 接下来,向设有冷凝器的容量5升的可分离式烧瓶内,加入上述乳液后,将该乳液加热至温度80℃,然后将硫酸0.20份和蒸馏水49.8份的混合物,用3分钟连续投入。将加热至80℃的状态维持7小时使其聚合反应后,冷却至室温(25℃),将得到的反应物在室温下保持6小时。之后,添加5%的氢氧化钠水溶液,将反应液中和至pH 7.0,得到聚有机硅氧烷乳胶(A_S-1)。

[0251] 聚有机硅氧烷乳胶(A_S-1)的固态组分为29.8%。此外,毛细管粒度分布计测出的该乳胶的数均粒径(D_n)为384nm,质均粒径(D_w)为403nm, D_w/D_n 为1.05。

[0252] [制造例2]

[0253] 将DSMA 2份、八甲基环四硅氧烷(制品名:TSF404)73份、二苯基二乙氧基硅烷(信越硅酮株式会社制,制品名:LS-5300)25份混合,得到有机硅氧烷混合物100份。然后,将去离子水200份中溶解了DBSNa和十二烷基苯磺酸(DBSH)各1份的水溶液,添加至上述混合物中,在均质搅拌机中以10000rpm搅拌5分钟后,在匀浆器中,20MPa的压力下通过两次,得到稳定的预混合乳液。

[0254] 接下来,向设有冷凝器的容量5升的可分离烧瓶内,加入上述乳液,将该乳液加热至温度80℃,维持该温度7小时使其聚合反应后,冷却至室温(25℃),将得到的反应物在室温下保持6小时。之后,添加5%的氢氧化钠水溶液,将反应液中和至pH 7.0,得到聚有机硅氧烷乳胶(A_S-2)。

[0255] 聚有机硅氧烷乳胶(A_S-2)的固态组分为28.5%。此外,毛细管粒度分布计测出的该乳胶的数均粒径(D_n)为190nm,质均粒径(D_w)为90nm,D_w/D_n为2.11。

[0256] [制造例3]

[0257] 将TEOS 2份,DSMA 2份和八甲基环四硅氧烷(制品名:TSF404)96份混合,得到有机硅氧烷混合物100份。将去离子水300份中溶解了0.68份DBSNa的水溶液,添加至上述混合物中,在均质搅拌机中以10000rpm搅拌2分钟后,在匀浆器中,20MPa的压力下通过两次,得到稳定的预混合乳液。

[0258] 另外,向设有冷凝器的容量5升的可分离式烧瓶内加入DBSH 0.3份,硫酸1.57份和去离子水90份,调制酸催化剂溶液。

[0259] 在将该酸催化剂溶液加热至90℃的状态下,向该溶液中用8小时连续滴入上述的预混合乳液,进行聚合反应。滴入完毕后2小时,维持反应液的温度,然后冷却至室温(25℃)。然后将该反应物在室温下保持6小时。之后,添加5%的氢氧化钠水溶液,将反应液中和至pH 7.0,得到聚有机硅氧烷乳胶(A_S-3)。聚有机硅氧烷乳胶(A_S-3)的固态组分为18.0%。此外,毛细管粒度分布计测出的该乳胶的D_n为210nm,D_w为150nm,D_w/D_n为1.40。

[0260] [实施例1]

[0261] 取制造例1中得到的聚有机硅氧烷乳胶(A_S-1)100.67份(按聚合物换算为30.0份)至5升的可分离式烧瓶内,添加去离子水160份,混合。接下来,向该可分离式烧瓶内添加苯乙烯(St)39份,甲基丙烯酸烯丙基酯(AMA)1.0份、过氧化氢异丙苯(CHP)0.16份的混合物,在室温下连续搅拌1小时,使聚有机硅氧烷浸渍。此外,该混合物是作为乙烯基聚合物(A2)的原料的橡胶用乙烯基单体(a2)的混合物。

[0262] 通过向该可分离式烧瓶内通入氮气,将烧瓶内的气氛进行氮气置换,将液温升温至50℃。液温变为50℃时,添加将硫酸亚铁(Fe)0.001份、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)0.03份、甲醛合次硫酸氢钠(SFS)0.24份溶解于10份去离子水中的水溶液,开始自由基聚合。为使乙烯基单体成分的聚合完结,从液温低至65℃时开始,维持1小时65℃的状态,得到含有聚有机硅氧烷和苯乙烯的橡胶(A-1)的乳胶。评价该乳胶,结果是,橡胶(A-1)的折射率为1.515,体积平均粒径(D_v)为433nm,D_v/D_n为1.16。

[0263] 在该乳胶的液温为65℃的状态下,将甲基丙烯酸甲酯(MMA)28.5份、丙烯酸甲酯(1.5)份、叔丁基过氧化氢(t-BH)0.16份的混合液,用1小时滴入该乳胶中,使接枝聚合反应开始并继续。滴入完成后,保持1小时温度在60℃以上的状态,然后冷却至室温,得到含有聚

有机硅氧烷的接枝共聚物(G-1)的乳胶。接枝部的折射率为1.489。接枝共聚物粒子的体积平均粒径(Dv)为525nm。

[0264] 接下来,将醋酸钙浓度为1质量%的水溶液500份加热至60℃,在搅拌的同时,向该水溶液中慢慢滴入接枝共聚物(G-1)的乳胶340份,使之凝固。过滤得到的接枝共聚物(G-1),洗净、脱水后,干燥,得到接枝共聚物(G-1)的粉体。

[0265] [实施例2~7,比较例1~3]

[0266] 实施例1中使用的各原料的种类及量更改为表1所示的条件,除此之外,与实施例1相同,分别制造橡胶(A-2)~(A-7)、(A-9)~(A-11)的乳胶,以及,含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物(G-2)~(G-7)、(G-9)~(G-11),进一步得到接枝共聚物的粉体。与实施例1相同,进行的各橡胶及各接枝共聚物的评价结果示于表1中。

[0267] [实施例8]

[0268] 将制造例1中得到的聚有机硅氧烷乳胶(A₅-1)100.67份(按照聚合物换算为30份)採入可分离式烧瓶中,添加去离子水160份,混合后,添加St 39份、AMA 1.0份的混合物,在室温下搅拌1小时,使聚有机硅氧烷浸渍。

[0269] 通过向该可分离式烧瓶内通入氮气,将烧瓶内的气氛进行氮气置换,将液温升温至50℃。液温变为50℃时,添加去离子水10份中溶解有过硫酸钾(KPS)0.2份的水溶液,开始自由基聚合。为使橡胶用乙烯基单体(a2)成分的聚合完结,从液温低至65℃时开始,维持1小时65℃的状态,得到含有聚有机硅氧烷和苯乙烯的橡胶(A-8)的乳胶。

[0270] 在该乳胶的液温为65℃的状态下,用1小时滴入甲基丙烯酸甲酯(MMA)28.5份、丙烯酸甲酯(MA)1.5份的混合液,使聚合反应开始并继续。滴入完成后,保持1小时温度在60℃以上的状态,然后冷却至室温,得到含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物(G-8)的乳胶。

[0271] 接下来,将醋酸钙浓度为1质量%的水溶液500份加热至60℃,在搅拌的同时,向该水溶液中慢慢滴入接枝共聚物(G-8)的乳胶340份,使之凝固。过滤得到的接枝共聚物(G-8),洗净、脱水后,干燥,得到接枝共聚物(G-8)的粉体。与实施例1相同,进行的橡胶及接枝共聚物的评价结果示于表1中。

[0272] [比较例4]

[0273] 实施例8中,使用的各原料的种类及量变更为表1所示的条件,除此之外,与实施例8相同,制造橡胶(A-12)的乳胶及含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物(G-12),进一步得到共聚物的粉体。与实施例1相同,进行的橡胶及接枝共聚物的评价结果示于表1中。表1中,聚有机硅氧烷及乙烯基单体(a2)的栏中的括号内的数值表示,在橡胶(A)100质量%中所占的组成比(质量%)。

[0274]

[表 1]

	实施例										比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4		
接枝共聚物	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9	G-10	G-11	G-12		
橡胶 (A)	种类	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12		
	聚有机硅氧烷 (固态组分)	A _s -1	A _s -2	A _s -1	A _s -3									
	量 [份]	30(43)	30(43)	30(43)	30(43)	30(43)	30(43)	30(43)	30(43)	30(43)	10(14)	15(21)		
	乙烯基单体 (a2) [份]	39(56)	29(42)	19(27)	39(56)	29(42)	19(27)	40(57)	39(56)	-	7(10)	17(24)		
	nBA	-	10(14)	20(29)	-	10(14)	20(29)	-	-	39(56)	32(46)	59(85)		
	AMA	1(1)	1(1)	1(1)	1(1)	1(1)	1(1)	-	1(1)	1(1)	1(1)	1(1)		
	GHP	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	-	0.16	0.16	0.16		
	KPS	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-		
	体积平均粒径 (Dv)	433	454	455	449	455	440	404	527	461	210	635		
	数均粒径 (Dn)	373	386	417	380	387	380	351	456	423	155	548		
份	Dv/Dn	1.16	1.18	1.09	1.18	1.18	1.15	1.16	1.09	1.35	1.16	1.51		
	折射率	1.515	1.498	1.481	1.515	1.498	1.481	1.515	1.449	1.473	1.46	1.487		
	MMA	28.5	28.5	28.5	-	-	-	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5		
	MA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
接枝部	PhMA	-	-	-	28.5	28.5	-	-	-	-	-	-		
	tBH	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	-	0.16	0.16	0.16	-		
	折射率	1.489	1.489	1.489	1.565	1.565	1.489	1.489	1.489	1.489	1.489	1.489		
接枝共聚物的体积平均粒径 (Dv)	折射率	1.507	1.496	1.483	1.53	1.519	1.507	1.507	1.461	1.478	1.469	1.488		
	体积平均粒径 (Dv)	525	539	539	545	547	528	473	582	240	685	255		

[0275] 表中的缩写如下。

[0276] St: 苯乙烯

[0277] nBA:丙烯酸正丁基酯

[0278] AMA:甲基丙烯酸烯丙基酯

[0279] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0280] PhMA:甲基丙烯酸苯基酯

[0281] MA:丙烯酸甲酯

[0282] tBH:叔丁基过氧化氢

[0283] CHP:过氧化氢异丙苯

[0284] KPS:过硫酸钾

[0285] [实施例9~16,比较例5~9]

[0286] 将各含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物(G-1)~(G-12)的粉体,以及,聚碳酸酯树脂(三菱工程塑料株式会社制,商品名:IUPILON S-2000F,黏均分子量24000),按照表2记载的比例混合,进一步地,作为添加剂,添加Irganox 1076(BASF制)0.1份、ADEKASTAB 2112(ADEKA制)0.1份,以及作为着色剂,添加炭黑#960(三菱化学株式会社制)0.1份,混合。将该混合物,供给至30mm ϕ 的双轴挤出机(L/D=30),以筒温度280 $^{\circ}$ C,螺杆旋转数150rpm熔融混合,挤出,得到热塑性树脂组合物(H-1)~(H-13)的粒料。

[0287] 将得到的粒料在80 $^{\circ}$ C下干燥12小时后,供给至100t的注模成型机(住友重机株式会社制,商品名:SE-100DU),以筒温度280 $^{\circ}$ C及模具温度80 $^{\circ}$ C进行挤出成型,得到各“试验片1”及“各试验片2”。然后,用各试验片进行夏比冲击强度及颜料着色性的测定。评价结果如表2所示。

[0288]

[表 2]

		实施例									比较例				
		9	10	11	12	13	14	15	16	5	6	7	8	9	
热塑性树脂组合物	种类	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	
	接枝共聚物	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9	G-10	G-11	G-12	-	
量[份]		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	
聚碳酸酯树脂[份]		97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	100	
夏比冲击强度	23℃	65	65	69	71	65	68	59	59	68	59	59	59	67	
	-30℃	23	28	24	28	28	27	20	20	27	15	21	17	14	
颜料着色性 (L*)		4	4	6	3	3	4	5	5	9	11	7	11	2	

[0289] [实施例17~24,比较例10~14]

[0290] 将含有聚有机硅氧烷的接枝共聚物 (G-1) ~ (G-12) 的粉体,以及聚碳酸酯树脂(三菱工程塑料株式会社制,商品名:IUPILON S-2000F,黏均分子量24000),按照表3记载的比率混合,进一步地,作为着色剂,添加炭黑#960(三菱化学株式会社制)0.1份,混合。将该混合物,供给至30mm φ 的双轴挤出机 (L/D=30),以筒温度280℃,螺杆旋转数150rpm熔融混合,挤出,得到热塑性树脂组合物 (I-1~13) 的粒料。

[0291] 将得到的粒料在80℃下干燥12小时后,供给至100t的注模成型机(住友重机株式会社制、商品名:SE-100DU),以筒温度280℃及模具温度80℃进行注模成型,得到各“试验片1'”(长80mm、宽10mm、厚4mm,带有V型缺口),各“试验片2'”(长100mm,宽50mm,厚2mm)及各

“试验片3”（长127mm、宽12.7mm，厚1.6mm）。接下来，用各试验片进行夏比冲击强度、颜料着色性的测定，以及UL-94V试验。评价结果如表3所示。

[0292]

[表 3]

		实施例										比较例			
		17	18	19	20	21	22	23	24	10	11	12	13	14	
热塑性树脂组合物	种类	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13	
	接枝共聚物 量[份]	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-9	G-9	G-10	G-11	G-12	-	
聚碳酸酯树脂[份]		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
PX-200[份]		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	95	
A-3800[份]		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
夏比冲击强度	23℃	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	-30℃	58	56	57	52	55	54	52	51	55	25	61	50	8	
颜料着色性(L*)		15	15	14	14	14	15	14	13	15	8	12	9	8	
总燃烧时间[sec]		10	13	14	11	10	11	10	9	17	17	12	17	2	
1条最长 燃烧时间[sec]		71	112	89	74	31	39	59	54	76	42	107	204	98	
滴落		20	28	17	23	7	14	25	21	29	15	18	80	29	
判定		无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	有	无	有	
		V1	V1	V1	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1	失败	失败	失败	

[0293] 表3中的缩写如下。

[0294] PX-200:芳香族磷酸酯系阻燃剂(大八化学工业株式会社制PX-200)、

[0295] A-3800:含有聚四氟乙烯的粉体(三菱丽阳株式会社制METABLEN A-3800)。

[0296] [关于实施例及比较例的考察]

[0297] 实施例1~8的接枝共聚物(G-1)~(G-8)中,作为橡胶用乙烯基单体(a2),由于使用了苯乙烯,橡胶(A-1)~(A-8)的折射率在1.47~1.56的范围内,此外,这些各橡胶的体积

平均粒径在300~2000nm的范围内。

[0298] 比较例1、比较例3的接枝共聚物(G-9)、(G-11),橡胶(A-9)、(A-11)的折射率低于1.47。

[0299] 比较例2、比较例4的接枝共聚物(G-10)、(G-12)由于聚有机硅氧烷乳胶(A_S-2)、(A_S-3)的粒径较小,橡胶(A-10)、(A-12)的体积平均粒径小于300nm。

[0300] 实施例9~16的热塑性树脂组合物(H-1)~(H-8),由于构成了各自的接枝共聚物(G-1)~(G-8)的各橡胶(A-1)~(A-8)的折射率在1.47~1.56的范围内,且该橡胶的体积平均粒径在300~2000nm的范围内,因而低温耐冲击性和颜料着色性两者较好。

[0301] 比较例5的热塑性树脂组合物(H-9),由于构成各接枝共聚物的各橡胶(A-9)的折射率较低,因此颜料着色性差。

[0302] 比较例6、比较例8的热塑性树脂组合物(H-10)、(H-12),由于构成各接枝共聚物的各橡胶(A-10)、(A-12)的体积平均粒径较小,低温耐冲击性和颜料着色性差。

[0303] 比较例9的热塑性树脂组合物(H-13),由于不含接枝共聚物,低温耐冲击性差。

[0304] 实施例17~24的热塑性树脂组合物(I-1)~(I-8),由于构成接枝共聚物的橡胶(A-1)~(A-8)的折射率在1.47~1.56的范围内,且该橡胶的体积平均粒径在300~200nm的范围内,因此低温耐冲击性、颜料着色性以及阻燃性全部良好。

[0305] 比较例10的热塑性树脂组合物(I-9),由于构成接枝共聚物的橡胶(A-9)的折射率较低,颜料着色性差。

[0306] 比较例11的热塑性树脂组合物(I-10),由于构成接枝共聚物的橡胶(A-10)的体积平均粒径较小,因此低温耐冲击性和颜料着色性差。

[0307] 比较例12的热塑性树脂组合物(I-11),由于构成接枝共聚物的橡胶(A-11)中的聚有机硅氧烷含量较低,阻燃性差。

[0308] 比较例13的热塑性树脂组合物(I-12),由于构成接枝共聚物的橡胶(A-12)的体积平均粒径较小,且该橡胶中的聚有机硅氧烷的含量较低,低温耐冲击性和阻燃性差。

[0309] 比较例14的热塑性树脂组合物(I-13),由于不含接枝共聚物,低温耐冲击性和阻燃性差。

[0310] 工业上的利用可能性

[0311] 本发明的由接枝共聚物和热塑性树脂组合物得到的热塑性成型体,作为汽车领域、OA机器领域、电气·电子领域等的材料,可在工业上广泛利用。