

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580045188.0

[51] Int. Cl.

C08F 283/12 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 12 月 19 日

[11] 公开号 CN 101090919A

[22] 申请日 2005.12.21

[21] 申请号 200580045188.0

[30] 优先权

[32] 2004.12.28 [33] JP [31] 380804/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/023477 2005.12.21

[87] 国际公布 WO2006/070664 日 2006.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.28

[71] 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

[72] 发明人 三枝一范 刀弥宏司

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 郑树槐

权利要求书 2 页 说明书 41 页

[54] 发明名称

接枝共聚物及其制造方法以及含有该接枝共聚物的树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种新型的接枝共聚物以及阻燃性·耐冲击性的平衡性优异的树脂组合物。本发明涉及一种聚有机硅氧烷类接枝共聚物和含有其的树脂组合物，所述接枝共聚物其包含以下部分而构成：聚有机硅氧烷(A)部分，至少具有来自分子内具有2个以上的自由基聚合性基团的含氮原子的多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)成分，以及来自乙烯性不饱和单体(D)的玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物(E)成分。

1. 一种聚有机硅氧烷类接枝共聚物，其包含以下成分而构成：聚有机硅氧烷(A)成分，至少具有来自分子内具有 2 个以上自由基聚合性基团的含氮原子的多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)成分，以及来自乙烯性不饱和单体(D)的玻璃化转变温度为 40℃以上的聚合物(E)成分。

2. 按照权利要求 1 所述的接枝共聚物，其中，以接枝共聚物为基准，聚有机硅氧烷(A)成分的含量为 65 重量%以上。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的接枝共聚物，其中，含氮原子的单体(B)是三聚氰酸衍生物和/或三聚异氰酸衍生物。

4. 按照权利要求 1~3 中任意一项所述的接枝共聚物，其是通过在聚有机硅氧烷(A)的存在下，将含有含氮原子的多官能性单体(B)的单体进行 1 步以上的聚合而得到的。

5. 按照权利要求 1~4 中任意一项所述的接枝共聚物，其通过如下方法得到：在聚有机硅氧烷(A)的存在下，将含有含氮原子的多官能性单体(B)的单体进行 1 段以上的聚合，再将乙烯性不饱和单体(D)进行 1 段以上的聚合。

6. 按照权利要求 1~5 中任意一项所述的接枝共聚物，其中，接枝率为 1.001~1.280。

7. 按照权利要求 1~6 中任意一项所述的接枝共聚物，其中，对接枝共聚物所含的可溶于 2-丁酮且不溶于甲醇的成分在 30℃、0.2g/100cm³ 丙酮溶液的条件下测定的对比粘度为 0.01~0.8dl/g。

8. 按照权利要求 1~7 中任意一项所述的接枝共聚物，其中，使用 GPC 求出的接枝共聚物所含的可溶于 2-丁酮且不溶于甲醇的成分的重均分子量为 10000~1000000。

9. 一种接枝共聚物的制造方法，该方法包括：将含有权利要求 1~8 中任意一项所述的接枝共聚物的胶乳进行盐凝固的工序。

10. 按照权利要求 9 所述的接枝共聚物的制造方法，其中，在将含有接枝共聚物的胶乳进行盐凝固之后的工序中，还包括清洗接枝共聚物的工序。

11. 按照权利要求 9 所述的接枝共聚物的制造方法，其中，在将含有接枝共聚物的胶乳进行盐凝固之后的工序中，还包括稀释含有接枝共聚物的分散液的工序。

12. 一种接枝共聚物的制造方法, 其中, 在将含有权利要求 1~8 中任意一项所述的接枝共聚物的胶乳喷雾干燥后, 还进行如下工序: 清洗接枝共聚物的工序和/或添加 2 价以上的金属的盐的工序。

13. 一种含有接枝共聚物的树脂组合物, 该组合物含有权利要求 1~8 中任意一项所述的接枝共聚物、以及选自热塑性树脂、热固性树脂和弹性体中的至少 1 种。

14. 按照权利要求 13 所述的含有接枝共聚物的树脂组合物, 其中, 热塑性树脂是选自以下树脂中的至少一种, 所述树脂是: 聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚亚芳基树脂、聚酰胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚缩醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酮树脂、聚醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚芳基酮树脂、聚醚腈树脂、液晶树脂、聚苯并咪唑树脂、聚仲班酸树脂、使选自芳香族链烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和乙烯基氰化合物中的 1 种以上的乙烯基单体聚合或共聚得到的乙烯基类聚合物或共聚物树脂、二烯-芳香族链烯基化合物共聚物树脂、乙烯基氰-二烯-芳香族链烯基化合物共聚物树脂、芳香族链烯基化合物-二烯-乙烯基氰-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂、乙烯基氰-(乙烯-二烯-丙烯(EPDM))-芳香族链烯基化合物共聚物树脂、聚烯烃、氯乙烯树脂、氯化氯乙烯树脂。

15. 按照权利要求 13 所述的含有接枝共聚物的树脂组合物, 其中, 热固性树脂是选自以下树脂中的至少一种, 所述树脂是: 酚醛树脂、环氧树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、热固化性聚酯树脂、醇酸树脂、硅树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯基酯树脂、聚酞酸二烯丙酯树脂、双马来酰亚胺-三嗪树脂、呋喃树脂、二甲苯树脂、鸟粪胺树脂、马来树脂、二环戊二烯树脂。

16. 按照权利要求 13 所述的含有接枝共聚物的树脂组合物, 其中, 弹性体选自天然橡胶、合成橡胶中的至少 1 种。

17. 按照权利要求 14 所述的含有接枝共聚物的树脂组合物, 其含有芳香族聚碳酸酯。

18. 按照权利要求 17 所述的含有接枝共聚物的树脂组合物, 其还含有含硫有机金属盐。

19. 按照权利要求 13~18 中任意一项所述的含有接枝共聚物的树脂组合物, 其还含有抗氧剂。

接枝共聚物及其制造方法以及含有 该接枝共聚物的树脂组合物

技术领域

本发明涉及聚有机硅氧烷类接枝共聚物。详细地，涉及下述聚有机硅氧烷类接枝共聚物，该共聚物包含聚有机硅氧烷(A)成分、至少具有来自分子内具有 2 个以上的自由基聚合性基团的含氮原子多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)成分、以及来自乙烯性不饱和单体(D)的玻璃化转变温度为 40℃ 以上的聚合物(E)成分而构成。另外，本发明还涉及含有上述接枝共聚物的含接枝共聚物的树脂组合物。

背景技术

阻燃性和机械特性优异的树脂组合物在以电气·电子相关市场中具有很大需求，并且要求高性能。

关于赋予阻燃性，近年来，大多使用磷类阻燃剂作为非卤类阻燃剂。但是，磷类阻燃剂不仅在毒性问题方面，而且在最终成型体的耐热性·耐冲击性的降低等方面，存在很多需要改良之点，因此，现在要求降低磷类阻燃剂的使用量，进一步地向非卤非磷类阻燃剂转换。虽然提出了使用金属化合物作为非卤非磷类阻燃剂，但这些阻燃剂在为了得到充分的阻燃性而使用必要的量时，有时会引起机械特性的降低等，即使是使用，也必须降低其使用量。

关于赋予机械特性，广泛使用将聚有机硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸烷基酯(玻璃化转变温度低者)、聚丁二烯、聚异丁烯等具有低玻璃化转变温度的聚合物配合并分散在热塑性树脂、热固性树脂、弹性体等作为基料的树脂中，改良它们的耐冲击性·拉伸特性这些特性的方法。但是，除了聚有机硅氧烷以外的聚合物存在通过该添加而得到的树脂组合物的阻燃性降低的问题，因此，多数情况下难以兼备阻燃性和机械特性。为了弥补阻燃剂导致的机械特性降低而配合上述具有低玻璃化转变温度的聚合物时，阻燃性降低，因此，往往面临增加阻燃剂时机械特性降低的问题。

另一方面，已知通过利用聚有机硅氧烷优异的低温特性，配合在上述基

料树脂中，可以实现显著地改良低温机械特性的效果。虽然聚有机硅氧烷其本身是可燃物，但与聚(甲基)丙烯酸烷基酯(玻璃化转变温度低者)、聚丁二烯等其他的具有低玻璃化转变温度的聚合物相比较，燃烧热少，结果，配合聚有机硅氧烷得到的树脂组合物的成型体的阻燃性的降低与配合其他的聚合物的情况相比少。另外，通过利用聚有机硅氧烷的特异的反应，有时反而可以同时赋予阻燃性这一特性。

但是，由于聚有机硅氧烷缺乏与通常的树脂成分的相容性，即使配合·混炼到上述基料树脂中得到成型体，也难以进行充分程度的微细化或均匀化，因此大量使用时，往往发生成型体的外观恶化，或者层状剥离使得机械强度降低等问题。所以，进行了许多通过使与上述基料树脂具有相容性的树脂成分与聚有机硅氧烷成分化学结合，形成嵌段共聚物或接枝共聚物来使用，从而克服上述课题的尝试。特别是，将上述树脂成分接枝结合在聚有机硅氧烷成分中得到的接枝共聚物在可以控制聚有机硅氧烷在基料树脂中的分散状态等这些方面上是有利的。

由于聚有机硅氧烷本身缺乏与形成上述树脂成分的乙烯基单体的反应性，因此，使用由具有自由基聚合反应性的所谓的接枝交联剂(交叉剂)单元改性的聚有机硅氧烷来高效地形成接枝共聚物的方法是公知的，但在通常已知的接枝共聚物中，上述树脂成分未必高效地接枝结合在聚有机硅氧烷成分上，而依然以部分游离的状态存在，其比例大时，存在聚有机硅氧烷成分在成型体中的分散状态恶化，物性不能充分表现出来等技术问题。

为了克服以上的技术问题，公开了以下方法：通过选择与形成上述树脂成分的乙烯基单体反应性高的含甲基丙烯酰氧基硅烷单元，在得到的改性聚有机硅氧烷成分上接枝聚合乙烯基单体，得到接枝效率高的接枝共聚物，从而改良最终成型体的耐冲击性等物性值的方法(例如，参照特开昭 60-252613 号公报)。该接枝共聚物对于耐冲击性的改良是有效的，但在想要同时赋予或维持阻燃性时，则还需要进一步的改良。

另一方面，为了不限定于特定的接枝交联剂，并在保持广泛的选择范围的状态下，提高接枝效率，改良阻燃性·耐冲击性等，公开了：在改性或未改性的聚有机硅氧烷粒子存在下，将以甲基丙烯酸烯丙酯为代表的多官能性单体为主成分的单体聚合，再聚合乙烯基单体而得到的接枝共聚物(例如，参见特开 2003-238639 号公报)。

在这些接枝共聚物中，由于对聚有机硅氧烷粒子的接枝效率高，因此，即使是少的乙烯基单体使用量，也可以将较多的聚有机硅氧烷粒子在确保其分散的同时导入到基料树脂中，因此，得到的接枝共聚物与热塑性树脂、特别是聚碳酸酯类树脂配合时，不仅耐冲击性，而且阻燃性也显示出良好的表现。但是，为了满足要求耐冲击性和阻燃性高度并存的今天的市场要求，仍然希望进一步的改良。

发明内容

本发明的最终目标是，提供低温下耐冲击性优异的树脂组合物、卤素·磷含量减少，并且是非卤·非磷类，阻燃性·耐冲击性的平衡优异的树脂组合物，另外，提供作为可以获得这些树脂组合物的改良剂的接枝共聚物。

本发明人们为了解决上述技术问题，深入研究的结果发现，特定的接枝共聚物不会损害阻燃性，并且改善耐冲击性的效果优异，或者还可以同时改善阻燃性，以及，通过将该接枝共聚物配合到热塑性树脂等树脂中，可以得到在维持或改良阻燃性的同时，耐冲击性也优异的树脂组合物，以至完成了本发明。

即，本发明涉及一种聚有机硅氧烷类接枝共聚物，该共聚物包含聚有机硅氧烷(A)成分、至少包含来自分子内具有2个以上的自由基聚合性基团的含氮原子的多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)成分、以及来自乙烯性不饱和单体(D)的玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物(E)成分而构成。

优选的实施方式涉及上述接枝共聚物，其中，聚有机硅氧烷(A)成分的含量以接枝共聚物为基准为65重量%以上。

优选的实施方式涉及上述任意一项所述的接枝共聚物，其中，含氮原子的单体(B)为三聚氰酸衍生物和/或异三聚氰酸衍生物。

优选的实施方式涉及上述任意一项所述的接枝共聚物，其是通过在聚有机硅氧烷(A)的存在下，使含有含氮原子的多官能性单体(B)的单体进行1段以上的聚合而得到的。

优选的实施方式涉及上述任意一项所述的接枝共聚物，其是通过在聚有机硅氧烷(A)的存在下，使含有含氮原子的多官能性单体(B)的单体进行1段以上的聚合，再将乙烯性不饱和单体(D)进行1段以上的聚合而得到的。

优选的实施方式涉及上述任意一项所述的接枝共聚物，其接枝率为

1.001~1.280。

优选的实施方式涉及上述任意一项所述的接枝共聚物，在 30℃、0.2g/100cm³ 丙酮溶液的条件下测定包含在接枝共聚物中并且可溶于 2-丁酮而不溶于甲醇的成分的对比粘度为 0.01~0.8dl/g。

优选的实施方式涉及上述任意一项所述的接枝共聚物，使用 GPC 求出的包含在接枝共聚物中并且可溶于 2-丁酮而不溶于甲醇的成分的重均分子量为 10,000~1,000,000。

本发明涉及接枝共聚物的制造方法，该方法包括，将包含上述任意一项记载的接枝共聚物的胶乳进行盐凝固的工序。

优选的实施方式涉及上述接枝共聚物的制造方法，其中，在将含有接枝共聚物的胶乳进行盐凝固后的工序中，再进行洗净接枝共聚物的工序。

优选的实施方式涉及上述接枝共聚物的制造方法，其中，在将含有接枝共聚物的胶乳进行盐凝固后的工序中，再进行稀释含有接枝共聚物的分散液的工序。

本发明涉及接枝共聚物的制造方法，其中，在将含有上述任意一项所述的接枝共聚物的胶乳进行喷雾干燥后，再进行洗净接枝共聚物的工序和/或添加 2 价以上的金属的盐的工序。

本发明涉及含有接枝共聚物的树脂组合物，该组合物包含上述任意一项所述的接枝共聚物、以及选自热塑性树脂、热固化树脂和弹性体中的至少一种。

优选的实施方式涉及上述含有接枝共聚物的树脂组合物，其中，热塑性树脂选自以下树脂中的至少一种，所述树脂是：聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚亚芳基树脂(ポリアリ-レン树脂)、聚酰胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚缩醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酮树脂、聚醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚芳基酮树脂、聚醚腈树脂、液晶树脂、聚苯并咪唑树脂、聚仲班酸树脂、选自芳香族链烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和乙烯基氰化合物中的 1 种以上的乙烯基单体聚合或共聚而得到的乙烯基类聚合物或共聚物树脂、二烯-芳香族链烯基化合物共聚物树脂、乙烯基氰-二烯-芳香族链烯基化合物共聚物树脂、芳香族链烯基化合物-二烯-乙烯基氰-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂、乙烯基氰-(乙烯-二烯-丙烯(EPDM))-芳香族链烯基化合物共聚物树脂、聚烯

烃、氯乙烯树脂、氯代氯乙烯树脂。

优选的实施方式涉及上述含有接枝共聚物的树脂组合物，其中，热固性树脂选自以下树脂中的至少一种，所述树脂是：酚醛树脂、环氧树脂、尿素树脂、蜜胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、热固性聚酯树脂、醇酸树脂、硅树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯基酯树脂、聚酞酸二烯丙酯树脂、双马来酰亚胺-三嗪树脂、呋喃树脂、二甲苯树脂、鸟粪胺树脂、马来树脂、二环戊二烯树脂。

优选的实施方式涉及上述含有接枝共聚物的树脂组合物，其中，弹性体选自天然橡胶、合成橡胶中的至少一种。

优选的实施方式涉及上述含有接枝共聚物的树脂组合物，其中，含有芳香族聚碳酸酯。

优选的实施方式涉及上述含有接枝共聚物的树脂组合物，其中，还含有含硫有机金属盐。

优选的实施方式涉及上述含有接枝共聚物的树脂组合物，其中，还含有抗氧剂。

具体实施方式

以下，说明本发明的优选实施方式，但本发明并不限于以下的说明。

本发明的聚有机硅氧烷类接枝共聚物是包含聚有机硅氧烷(A)成分、至少包含来自分子内具有2个以上的自由基聚合性基团的含氮原子的多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)成分、以及用于确保与作为基料的树脂成分的相容性的、来自乙烯性不饱和单体(D)的玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物(E)成分而构成的聚有机硅氧烷类接枝共聚物。作为这样的共聚物，可以通过例如在聚有机硅氧烷(A)的存在下，使含有上述含氮原子的多官能性单体(B)的单体进行1段以上的聚合之后，在将乙烯性不饱和单体(D)进行1段以上的聚合，容易地得到作为接枝共聚物的本发明的聚有机硅氧烷类接枝共聚物。

本发明中使用的聚有机硅氧烷(A)、至少包含来自分子内具有2个以上的自由基聚合性基团的含氮原子的多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)、以及来自乙烯性不饱和单体(D)的聚合物(E)的具体例如下所述。

[聚有机硅氧烷(A)]

本发明中使用的聚有机硅氧烷(A)是不会降低阻燃性,特别是用于提高在低温下的耐冲击性的成分,并且是视情况使包含其自身在内的树脂组合物的阻燃性提高的成分。对于上述聚有机硅氧烷(A)可以使用聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物等聚有机硅氧烷、侧链烷基的一部分被氢原子取代的聚有机氢化硅氧烷等。其中,在赋予阻燃性上优选聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物,另外,聚二甲基硅氧烷比较经济并且容易获得,因此最为优选。

使用聚甲基苯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物时,有时可以进一步改良低温特性,另外,如果将后述的乙烯性不饱和单体(D)和本发明的共聚物的折射率设定为接近基料树脂的折射率,则往往可以赋予得到的树脂组合物透明性。为了使上述聚有机硅氧烷(A)可以表现出良好的耐冲击性·阻燃性,优选具有接枝交联基团(交叉基),更加优选至少1个分子在侧链和/或分子链末端具有多个接枝交联基团,其中,特别优选在侧链上聚有接枝交联基团。

得到上述聚有机硅氧烷(A)的方法没有特别的限定,可以使用溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等。

例如,可以举出,使用酸、碱、盐、氟化物等催化剂聚合环状、直链状或支链状的有机硅氧烷、优选环状有机硅氧烷的方法。上述聚合中使用的有机硅氧烷的重均分子量(Mw)优选20,000以下,更加优选10,000以下,尤其优选5,000以下,特别优选2,500以下。在上述方法中,更优选举出以下方法,即,与上述有机硅氧烷一起使用具有接枝交联基团的硅烷和/或具有接枝交联基团的具有与上述同样的重均分子量(Mw)的环状、直链状或支链状有机硅氧烷。或者,在上述方法中,优选举出以下方法,即,不使用上述有机硅氧烷,而是使用具有接枝交联基团的硅烷和/或具有接枝交联基团的具有与上述同样的重均分子量(Mw)的环状、直链状或支链状有机硅氧烷。

或者,可以举出以下方法,即,在溶液中、浆液中或乳液中,在与上述同样的催化剂等的存在下,将重均分子量(Mw)优选为20000以上,更加优选50000以上,尤其优选100000以上的聚有机硅氧烷和优选具有接枝交联基团的硅烷和/或具有接枝交联基团的环状、直链状或支链状有机硅氧烷进行平衡化的方法。或者,还可以举出以下的方法,在溶液中、浆液中、或乳液中,在上述那样的催化剂等存在下,将重均分子量(Mw)优选20000以上的聚有机

硅氧烷和同样的重均分子量(Mw)优选 20000 以上的具有接枝交联基团的聚有机硅氧烷进行平衡化的方法等。

为了使最终成型体良好地表现出耐冲击性,上述聚有机硅氧烷(A)优选为粒子。这样的粒子可以由上述那样的有机聚硅氧烷通过乳液聚合法来制造。以下方法代替乳液聚合法,也可以得到聚有机硅氧烷(A)的乳液,所述方法是,如上所述将乳液状态的聚有机硅氧烷进行改性的方法,使用高压均化器等将通过溶液聚合法等得到的改性或未改性的聚有机硅氧烷(A)机械地强制乳化的方法等。

聚有机硅氧烷(A)的粒子具体地可以通过特开 2002-226420 号公报、特开 2000-834392 号公报、美国专利第 2891920 号说明书、美国专利第 3294725 号说明书等记载的公知的乳液聚合法得到。

即,使用以 1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷(D4)为代表的环状硅氧烷、和/或二甲基二甲氧基硅烷等具有水解性基团的 2 官能硅烷、视需要的甲基三乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷等 3 官能以上的烷氧基硅烷、原硅酸甲酯(メチルオキシシリケート)等 3 官能以上的硅烷的缩合物、以及视需要的巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基硅烷、乙烯基苯基二甲氧基甲基硅烷等接枝交联剂,可以得到聚有机硅氧烷(A)的粒子。为了在最终成型体中得到良好的耐冲击性,优选的接枝交联剂的使用量换算为得到的聚有机硅氧烷中的硅氧烷单元为 0.03mol%以上,更为优选 0.06mol%以上,尤其优选 0.15mol%以上,特别优选 0.5mol%以上,并且为 5mol%以下,更加优选 3mol%以下,尤其优选 1mol%以下。

作为此时的条件,优选的是,与水、表面活性剂一起使用均化器进行乳化,视需要在高压下进行机械乳化分散,然后,在加酸将 pH 调整为 4 以下,优选 3 以下,更加优选 2 以下,或者加碱将 pH 调整为 8 以上,优选 9.5 以上,更加优选 11 以上的条件下,可以得到上述聚有机硅氧烷(A)的粒子。聚合时的温度适合为 0℃以上,优选 30℃以上,更加优选 50℃以上,进一步优选 60℃以上,并且是 150℃以下,优选 120℃以下,更加优选 95℃以下,优选的是,可以在氮气等非活性气体氛围下或真空脱气状态下通过水解·缩合反应得到。

这里,在聚合上述环状硅氧烷和/或硅烷等时,优选使用以下记载的接

种聚合法。例如，可以采用特开昭 63-202630 号公报、特开昭 63-202631 号公报、特开平 4-258636 号公报中公开的以有机聚合物作为接种粒子的方法、特开昭 60-088040 号公报中公开的以聚有机硅氧烷胶乳作为接种胶乳使用的方法、以及优选采用 WO03/068835 号公报中公开的以对环状硅氧烷具有溶胀性的有机聚合物作为接种粒子使用的方法、或者，以胶乳粒径为 20nm 以下，优选 15nm 以下，更加优选 10nm 以下的聚合物作为接种粒子使用的方法。

在由上述方法得到的聚有机硅氧烷(A)的胶乳中含有挥发性的低分子量环状硅氧烷。为了除去该挥发性低分子量环状硅氧烷，可以像美国专利第 4600436 号说明书、特开 2002-249582 号公报中公开的那样，使用蒸汽汽提，或使用特开 2002-121284 号公报中公开的方法，即，添加硅藻土等吸附剂吸附挥发性的低分子量环状硅氧烷后，过滤得到的聚有机硅氧烷(A)。

作为得到处于乳液状态的上述聚有机硅氧烷(A)的其他方法，可以使用特开平 11-222554 号公报、特开 2001-288269 号公报等中公开的方法。例如，可以优选使用以下直链或支链状的改性或未改性的(聚)有机硅氧烷，挥发性的低分子量硅氧烷的含量为 5 重量%以下，更加优选 1 重量%以下，重均分子量(Mw)优选 20000 以下，更加优选 10000 以下，尤其优选 5000 以下，进一步优选 2500 以下，且末端具有水解性基团，视需要用巯基丙基、甲基丙烯酰氧丙基、丙烯酰氧丙基、乙烯基、乙烯基苯基、烯丙基等自由基反应性基团部分取代。作为水解性基团，可以举出，羟基、氨基、烷氧基、酰氧基、酮肟基、链烯氧基、酰胺基或氨氧基等。

上述改性或未改性的(聚)有机硅氧烷视需要与上述具有自由基反应性基团的硅烷等接枝交联剂一起使用，再添加水、表面活性剂等，通过例如高压均化器或胶体磨等机械地强制乳化为期望的粒径。采用以下方法也可以得到聚有机硅氧烷(A)，作为上述改性或未改性的(聚)有机硅氧烷的聚合温度，为 0℃以上，优选 100℃以下，更加优选 50℃以下，尤其优选 30℃以下，pH 优选使用与上述同样的酸或碱等调整为同样的范围。另外，使用挥发性的低分子量硅烷含量少的(聚)有机硅氧烷作为原料时，通过选择聚合条件，可以得到减少了挥发性的低分子量硅氧烷的上述聚有机硅氧烷(A)。

上述环状硅氧烷和/或硅烷等的聚合或者改性或未改性的(聚)有机硅氧烷的强制乳化聚合时，在使用酸性聚合条件的情况下，优选使用即使在酸性

条件下也可以发挥表面活性能力的表面活性剂作为表面活性剂。作为这样的表面活性剂，可以举出，例如，烷基硫酸酯的金属盐、烷基磺酸的金属盐、烷基芳基磺酸的金属盐等阴离子型表面活性剂。

作为上述金属盐，优选碱金属盐、特别是钠盐、钾盐。其中，优选钠盐，最为优选十二烷基苯磺酸钠。另外，可以使用聚氧乙烯十二烷基醚所代表的聚氧化烯烷基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚所代表的聚氧化烯烷基芳基醚、聚氧乙烯硬脂酸酯所代表的聚氧化烯高级脂肪酸酯、山梨糖醇酐单月桂酸酯等非离子型表面活性剂。或者，还可以同时使用它们和上述阴离子型表面活性剂。

作为用于形成酸性条件的酸，可以使用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸或者十二烷基苯磺酸、十二烷基硫酸、三氟乙酸等有机酸。十二烷基苯磺酸所代表的烷基芳基磺酸不仅作为酸成分，还具有作为表面活性剂的功能，在某些情况下仅使用其即可，因此优选使用。但并不限于这些，这些酸、表面活性剂可以是各自为单一成分、多种成分组合中的任意之一。

在酸性条件下聚合结束后，视需要在室温附近将胶乳熟化数小时以上，使聚有机硅氧烷高分子量化，然后，添加氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨等无机碱、烷基胺、烷基氢氧化铵等有机碱，将体系的 pH 值中和为 5~8，由此停止硅氧烷的聚合。

同样地，使用碱性聚合条件时，优选使用在碱性条件下也可以发挥表面活性能力的表面活性剂作为表面活性剂。作为这样的表面活性剂，可以举出，例如，十二烷基三甲基溴化铵、硬脂基三甲基溴化铵等烷基三甲基铵盐、二(十二烷基)二甲基溴化铵等二烷基二甲基铵盐、硬脂基二甲基苄基氯化铵等烷基芳基铵盐等阳离子型表面活性剂。另外，还可以使用或者并用上述的非离子型表面活性剂。作为用于形成碱性条件的碱，可以使用氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯等无机碱、烷基氢氧化铵等有机碱。

特开 2001-106787 号公报记载的十六烷基三甲基氢氧化铵等四有机基氢氧化铵、具有阳离子型表面活性剂和碱二者的功能，在某些情况下仅使用其即可，因此优选使用。但并不限于于此，这些碱、表面活性剂可以是各自单一使用、多种成分组合使用的任意一种。在碱性条件下聚合结束后，视需要进行熟化，用硫酸等无机酸或乙酸、十二烷基苯磺酸等有机酸等将体系中和为与上述同样，由此可以停止硅氧烷的聚合。

聚有机硅氧烷(A)的粒子的体积平均粒径优选 0.008~0.6 μm , 更加优选 0.01~0.35 μm 。稳定地得到体积平均粒径不足 0.008 μm 的粒子多数情况下很难, 超过 0.6 μm 时, 最终成型体的阻燃性或耐冲击性可能变差。另外, 体积平均粒径使用例如日机装株式会社制的 MICROTRAC UPA150 来测定。

本发明中使用的聚有机硅氧烷(A)的重均分子量优选 100000 以上, 更为优选 150000 以上, 并且优选 1000000 以下, 更加优选 700000 以下, 尤其优选 300000 以下。重均分子量过低时, 阻燃性或耐冲击性可能变差。另外, 重均分子量过高时, 生产性有时降低。上述重均分子量可以使用通过凝胶渗透色谱(GPC)分析得到的标准聚苯乙烯换算值。

在本发明的聚有机硅氧烷类接枝共聚物(以该共聚物总量作为 100 重量%)中, 为了不损害得到的树脂组合物的阻燃性, 聚硅氧烷(A)组分的含量优选 65 重量%以上, 更加优选 75 重量%以上, 特别优选含有 82.5 重量%以上。为了得到聚有机硅氧烷(A)成分在基料树脂中的良好的分散状态, 上限优选 99 重量%, 更加优选 98 重量%, 尤其优选 95 重量%。

[至少具有来自含氮原子的多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)]

在本发明中, 通过使用分子内具有 2 个以上的自由基聚合性基团的含氮原子的多官能性单体(B), 可以期待以下的特性提高效果。

例如, 认为在聚合后述的乙烯性不饱和单体(D)时, 可以提高向聚有机硅氧烷(A)的接枝效率, 由此可以将乙烯性不饱和单体(D)的使用量抑制到尽可能少, 可以相对地提高聚有机硅氧烷(A)成分的比例。其结果是, 可以减少作为可燃成分的乙烯性不饱和单体(D)的使用量, 并可以抑制或改善得到的树脂组合物的阻燃性的恶化。另外, 可以提高聚有机硅氧烷类共聚物本身的耐热性。认为这是因为来自含氮原子的多官能性单体(B)的聚合物的耐热性高。另外, 与使用甲基丙烯酸烯丙酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯类多官能性单体、丁二烯等二烯类、二乙烯基苯等情况相比较, 可以抑制或改善阻燃性的恶化。

作为本发明中使用的含氮原子的多官能性单体(B), 可以举出, 三烯丙基胺等叔胺类、三聚异氰酸二烯丙酯、三聚异氰酸二烯丙酯正丙酯、三聚异氰酸三烯丙酯、三甲基丙烯酰基三聚异氰酸酯、三((甲基)丙烯酰氧基乙基)三聚异氰酸酯等具有三聚异氰酸骨架的化合物、氰尿酸三烯丙酯为代表的具有氰尿酸骨架的化合物、三(甲基)丙烯酰基六氢三嗪等, 其中, 优选使用具

有三聚异氰酸酯骨架的化合物、特别是三聚异氰酸三烯丙酯、或者具有氰尿酸骨架的化合物、特别是氰尿酸三烯丙酯，最优选使用三聚异氰酸三烯丙酯。

在本发明中，含氮原子的多官能性单体(B)可以制成该单体(B)和可以共聚的其他单体的混合物使用。单体(B)的比例优选为该混合物中的5重量%以上，更加优选20重量%以上，尤其优选50重量%以上，特别优选80重量%以上，在表现出阻燃性上最优选单独使用含氮原子的多官能性单体(B)。

可以与上述单体(B)共聚的其他单体的具体例可以使用与后述的乙烯性不饱和单体(D)同样的物质。此外，还可以使用二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、二异丙烯基苯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、苯三羧酸三烯丙酯、苯二甲酸二烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、2,2'-二乙烯基联苯、2,4'-二乙烯基联苯、3,3'-二乙烯基联苯、4,4'-二乙烯基联苯、2,4'-二(2-丙烯基)联苯、4,4'-二(2-丙烯基)联苯、2,2'-二乙烯基-4-乙基-4'-丙基联苯、3,5,4'-三乙烯基联苯等多官能性单体。

为了表现出良好的阻燃性，可以与上述单体(B)共聚的其他单体优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等芳香族乙烯类单体、丙烯腈等乙烯基腈类单体、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯这样的烷基的碳原子数为2以下的(甲基)丙烯酸烷基酯、2,2'-二乙烯基联苯、2,4'-二乙烯基联苯、3,3'-二乙烯基联苯、4,4'-二乙烯基联苯、2,4'-二(2-丙烯基)联苯、4,4'-二(2-丙烯基)联苯、2,2'-二乙烯基-4-乙基-4'-丙基联苯、3,5,4'-三乙烯基联苯等含有非稠合多芳香环的多官能性单体。

这些之中，特别地，如果仅选择均聚物的玻璃化转变温度优选40℃以上，更加优选60℃以上，尤其优选90℃以上的单体时，最终可以得到阻燃性良好的成型体。作为这样的单体，可以举出，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、2,2'-二乙烯基联苯、2,4'-二乙烯基联苯、3,3'-二乙烯基联苯、4,4'-二乙烯基联苯、2,4'-二(2-丙烯基)联苯、4,4'-二(2-丙烯基)联苯、2,2'-二乙烯基-4-乙基-4'-丙基联苯、3,5,4'-三乙烯基联苯等。

通过使用公知的自由基聚合法聚合含有这些含氮原子的多官能性单体(B)的单体或单体混合物，可以得到聚合物(C)。以乳液形式得到的聚有机硅氧烷(A)时，含有含氮原子单体(B)的单体的聚合优选通过乳液聚合法进行。

采用乳液聚合法时，可以使用公知的聚合引发剂、即，2,2'-偶氮二异丁

睛、过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵等作为热分解型聚合引发剂。另外，还可以使用叔丁基过氧化碳酸异丙基酯、对盖烷氢过氧化物、氢过氧化枯烯、过氧化二异丙苯、叔丁基氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔己基过氧化物等有机过氧化物；过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵等无机过氧化物这样的过氧化物、和视需要的甲醛次硫酸钠、葡萄糖等还原剂、以及视需要的硫酸铁(II)等过渡金属盐、视需要的乙二胺四乙酸二钠等螯合剂、视需要的焦磷酸钠等含磷化合物等作为同时使用的氧化还原型聚合引发剂。

使用氧化还原型聚合引发剂类时，由于在不发生热分解的低温度下实质上也可以进行聚合，因此可以在广泛的范围设定聚合温度，故优选。其中，优选使用过氢过氧化枯烯、过氧化二异丙苯等含芳香环的过氧化物作为氧化还原型聚合引发剂。上述聚合引发剂的使用量、以及使用氧化还原型聚合引发剂时的上述还原剂·过渡金属盐·螯合剂等的使用量可以采用公知的范围。另外，在聚合含有含氮原子的多官能性单体(B)的单体时，可以在公知的范围内使用公知的链转移剂。可以追加性地添加表面活性剂，但其也是在公知的范围内使用。

上述聚合时的聚合温度、压力、脱氧等条件可以使用公知的范围的条件。另外，含有上述含氮原子的单体(B)的单体的聚合可以1步进行也可以2步以上进行。可以适当地采用以下方法，将含有含氮原子单体(B)的单体一次添加或连续添加到聚有机硅氧烷(A)的乳液中的方法、在预先加入了含氮原子单体(B)的单体的反应器中添加聚有机硅氧烷(A)的乳液后再实施聚合的方法等。

在本发明的聚硅氧烷类接枝共聚物(将构成该共聚物的硅氧烷和单体单元的总量作为100%)中，为了不损害得到的树脂组合物的阻燃性，至少具有来自含氮原子的多官能性单体(B)的单元的聚合物(C)成分的含量优选0.1重量%以上，更加优选0.5重量%以上，尤其优选1重量%以上，并且优选30重量%以下，更加优选20重量%以下，尤其优选10重量%以下，最为优选的范围是1~5重量%。

[来自乙烯性不饱和单体(D)的聚合物(E)]

本发明中使用的乙烯性不饱和单体(D)是为了确保本发明的聚有机硅氧烷类接枝共聚物与基料树脂的相容性而导入到聚合物(E)中的成分。为了得到良好的阻燃性，聚合乙烯性不饱和单体(D)的得到的聚合物(E)的玻璃化转变

温度为 40℃ 以上, 优选 60℃ 以上, 更加优选 90℃ 以上。乙烯性不饱和单体 (D) 可以 1 步聚合, 也可以 2 步以上聚合, 即使在 2 步以上聚合的情况下, 在任意一步中, 优选调整单体组成以使聚合物的玻璃化转变温度满足上述范围。

另外, 乙烯性不饱和单体 (D) 可以是单一的化合物, 也可以是 2 种以上的化合物的混合物, 但得到的聚合物的玻璃化转变温度优选按照上述进行设定。另外, 本发明所说的玻璃化转变温度可以用 John Wiley & Son 公司出版的《聚合物手册》1999 年, 第 4 版记载的玻璃化转变温度来代替, 在共聚物的情况下, 可以着眼于占共聚物中重量分率为 5% 以上的单体单元, 使用由各单体成分的均聚物的玻璃化转变温度和上述重量分率通过 Fox 式计算出来的值代替。

作为用作乙烯性不饱和单体 (D) 的单体的具体例, 可以举出, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等芳香族族乙烯基类单体、丙烯腈等乙烯基氰类单体、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸苜酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸肉豆蔻酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸苜酯等(甲基)丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、十二烷基甲基丙烯酰胺、环十二烷基甲基丙烯酰胺、金刚烷基甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类等。另外, 在本发明中, 只要没有特别说明, 例如, 所谓(甲基)丙烯酸类是指丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类。

其中, 为了得到良好的阻燃性, 优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等芳香族族乙烯基类单体、丙烯腈等乙烯基氰类单体、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等烷基碳原子数为 2 以下的(甲基)丙烯酸烷基酯。更加优选的是, 仅使用均聚物的玻璃化转变温度为 40℃ 以上, 更加优选 60℃ 以上的单体时, 可以进一步得到的良好的阻燃性。作为这样的单体的具体例子, 可以举出, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等。视需要还可以同时使用衣康酸、(甲基)丙烯酸、富马酸、马来酸等含有羧基的乙烯基类单体、4-苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸等含磺酸基的乙烯基类单体或它们的钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、铝盐、有机磷盐、有机铈盐或

有机铵盐、甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的乙烯基类单体、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 4-羟丁酯等含羟基的乙烯基类单体等含有官能团的乙烯基单体。

在乙烯性不饱和单体(D)聚合时，虽然并不是必须的，但从有时可以同时改善得到的聚有机硅氧烷类共聚物的耐热性或热稳定性、最终成型体的阻燃性·耐冲击性等，优选使用链转移剂。作为具体的链转移剂，可以举出， α -蒎烯、蒎品油烯、柠檬烯等不饱和蒎烯类、正辛基硫醇、叔辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、2-乙基己基硫代乙醇酸酯等硫醇类等，其中，优选使用上述硫醇类。从可以得到没有臭味的聚有机硅氧烷类接枝共聚物或树脂组合物来看，最优选使用 2-乙基己基硫代乙醇酸酯。

上述链转移剂相对于乙烯性不饱和单体(D)的使用量优选 0.01 重量%以上，更为优选 0.05 重量%以上，进一步优选 0.1 重量%以上，并且优选 10 重量%以下，更加优选 5 重量%以下，尤其优选 2 重量%以下。使用超过 10 重量%时，由于由乙烯性不饱和单体(D)生成的聚合物的接枝效率降低，因此，有时本发明的聚有机硅氧烷类接枝共聚物在基料树脂中的分散性会降低，并且，有时在阻燃性或机械特性上会表现出恶化。

以乳液形式得到包含上述聚有机硅氧烷(A)组分和至少具有来自含氮原子单体(B)的单元的聚合物(C)成分的聚有机硅氧烷类共聚物时，乙烯性不饱和单体(D)的聚合优选通过乳液聚合法进行。作为其他的优选方法，可以采用以下的方法(称为悬浮接种聚合法)：使用硫酸钠、氯化钠、硫酸镁等通过盐析等破坏上述聚有机硅氧烷类共聚物胶乳，使得到的浆液与乙烯性不饱和单体(D)共存，或者在液滴状的乙烯性不饱和单体(D)和上述聚有机硅氧烷类共聚物的胶乳混合物中添加盐等，使上述聚有机硅氧烷类共聚物成分吸附于乙烯性不饱和单体(D)液滴中，接着，进行乙烯性不饱和单体(D)的聚合。

乙烯性不饱和单体(D)进行乳液聚合时使用的聚合引发剂类、表面活性剂和它们的使用量，以及聚合温度、压力、脱氧、搅拌等条件与聚合上述含有含氮原子的多官能单体(B)的单体的情况相同。通过悬浮接种聚合法聚合时，预先将过氧化月桂酰、过氧化苯酰等过氧化物、偶氮二异丁腈等偶氮化合物等，优选将热分解性聚合引发剂事先溶解在乙烯性不饱和单体(D)中，然后制成悬浮状态后，再将反应液的温度提升至优选 60℃以上，更加优选 70℃以上，尤其优选 80℃以上，引发聚合。

此时，为了防止悬浮粒子不稳定以及粗大化，可以使用聚乙烯醇、聚环氧乙烷、磷酸钙等胶体保护剂。上述引发剂、胶体保护剂的使用量以及压力、脱氧、搅拌等条件可以使用公知的条件。

在本发明的聚有机硅氧烷类接枝共聚物(以构成该共聚物的硅氧烷和单体单元的总量为 100 重量%)中，为了不损害得到的树脂组合物的阻燃性，来自乙烯性不饱和单体(D)的聚合物(E)的含量优选 0.5 重量%以上，更加优选 3 重量%以上，尤其优选 5 重量%以上，并且优选 34.9 重量%以下，更加优选 24.5 重量%以下，尤其优选 15 重量%以下。

即，在通过乳液聚合得到本发明的聚有机硅氧烷类接枝共聚物时，可以通过在胶乳中添加氯化钙、氯化镁、硫酸镁、氯化铝等二价以上的金属盐并凝固后，进行热处理·脱水·洗净·干燥，可以将接枝共聚物从水性介质中分离(凝固法)。作为上述二价以上的金属盐，从可以特别经济且廉价地获得，并且容易处理的观点来看，优选氯化钙、氯化镁。

处于对环境的考虑而希望连微量的卤素也不包含的情况下，适合使用硫酸镁。在盐凝固后的工序中，在脱水前，优选将浆液稀释为接枝聚合物的固体成分的优选 20 倍，更加优选 30 倍，进一步优选 50 倍以上，或者，在脱水后的工序中，喷洒接枝共聚物的固体成分的优选 3 倍，更加优选 5 倍，尤其优选 10 倍以上的溶剂，从环境负荷的观点来看，优选水，进行洗净，从而减少基料树脂在成型时的燃烧或分解等问题，或者，进一步改善阻燃性和机械特性的平衡。

或者，在胶乳中添加甲醇、乙醇、丙醇等醇、丙酮等水溶性有机溶剂，使共聚物析出，通过离心或过滤等与溶剂分离后，使之干燥、分离。作为其他的方法，可以举出以下方法等，在含有本发明的接枝共聚物的胶乳中添加甲乙酮等稍有水溶性的有机溶剂，将胶乳中的共聚物萃取到有机溶剂层中，分离有机溶剂层后，与水混合，再使共聚物成分析出。

另外，也可以通过喷雾干燥法直接将胶乳粉末化。此时，通过与上述的凝固法同样地用溶剂将得到的粉末洗净，可以得到同样的效果。或者，通过在得到的粉末中优选以水溶液等溶液的形式添加氯化钙、氯化镁、硫酸镁、氯化铝等，可以得到同样的效果。通过悬浮接种聚合法得到本发明的接枝共聚物时，可以通过脱水·洗净·干燥从水性介质中分离。此时也可以通过与凝固法同样地用溶剂稀释或洗净，得到同样的效果。

在添加后得到树脂组合物时, 在使用粉末状物质作为基料树脂的情况下, 优选以体积平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上, 更优选 $10\mu\text{m}$ 以上, 进一步优选 $50\mu\text{m}$ 以上, 并且优选 1mm 以下, 更加优选 $500\mu\text{m}$ 以下, 进一步优选 $200\mu\text{m}$ 的粉末形式回收本发明的接枝共聚物。特别是, 由于与基料树脂的粉末的平均粒径接近或者具有同样的体积平均粒径则不易分级, 因此, 优选。对于上述粉末, 从接枝共聚物的一次粒子容易在基料树脂中分散的观点来看, 本发明的聚合物优选为缓慢凝聚的状态。

为了不损害得到的树脂组合物的阻燃性, 上述这样得到的本发明的接枝聚合物的接枝率优选为 1.001 以上, 更加优选 1.01 以上, 尤其优选 1.04 以上, 特别优选 1.08 以上, 并且优选 2 以下, 更加优选 1.4 以下, 尤其优选 1.28 以下, 特别优选 1.15 以下。另外, 本发明所说的接枝率如下计算。即, 精确称量约 2g 本发明的接枝共聚物后, 以约 100g 的 2-丁酮作为萃取溶剂, 浸渍于其中 12 小时。通过超离心分离机使凝胶部分沉降, 分离上清液和凝胶部分, 对回收的凝胶部分再进行追加 2-丁酮和超离心分离操作, 并重复 2 次。使回收的凝胶部分干燥, 精确称量重量, 通过以下式 1 求出凝胶含有率。

凝胶含有率(%)=凝胶部分残渣重量/接枝共聚物重量...(式 1)

接着, 合并先前的 2-丁酮可溶成分的全部上清液, 溶液浓缩到约 20g, 将其滴加到 300ml 的甲醇中, 将甲醇不溶的成分再沉淀(以下将该成分称为游离的聚合物)。将游离的聚合物回收·干燥, 精确称量重量, 通过下式 2 求出游离的聚合物含有率。

游离的聚合物含有率(%)=游离的聚合物重量/接枝共聚物重量...(式 2)

用下式 3 求出该接枝共聚物中的硅氧烷使用率。

硅氧烷使用率(%)=仅有聚有机硅氧烷成分的原料重量/接枝共聚物原料总重量...(式 3)

使用凝胶部分含有率、游离的聚合物含有率、硅氧烷使用率通过下式 4 求出接枝率。

接枝率(%)=凝胶部分含有率/((凝胶部分含有率+游离的聚合物含有率)×硅氧烷使用率)...(式 4)

为了不损害得到的树脂组合物的阻燃性, 将本发明的接枝共聚物所含的可溶于 2-丁酮但是不溶于甲醇的成分 0.2g 溶解于 100cm^3 的丙酮中, 在 30°C 下测定该溶液的对比粘度(记载为 30°C 、 $0.2\text{g}/100\text{cm}^3$ 丙酮溶液的条件)优选

0.01dl/g 以上, 更加优选 0.02dl/g 以上, 进一步优选 0.035dl/g 以上, 并且优选 0.8dl/g 以下, 更加优选 0.4dl/g 以下, 进一步优选 0.2dl/g 以下, 特别优选 0.12dl/g 以下。分离该成分的方法与通过上述接枝率的计算得到的游离的聚合物成分的方法同样。

为了不损害得到的树脂组合物的阻燃性, 上述得到的本发明的接枝共聚物中所含的可溶于 2-丁酮且不溶于甲醇的成分通过 GPC 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量优选 10000 以上, 更加优选 30000 以上, 进一步优选 50000 以上, 特别优选 80000 以上, 并且优选 1000000 以下, 更加优选 450000 以下, 进一步优选 200000 以下, 特别优选 150000 以下。分离该成分的方法, 与通过上述接枝率的计算得到的游离的聚合物成分的方法同样。

在本发明中, 可以在热塑性树脂或热固性树脂、弹性体等基料树脂中配合本发明的接枝共聚物制成树脂组合物使用。本发明的接枝共聚物的特征在于, 在改良耐冲击性等机械特性的同时, 阻燃性的恶化少, 通过优化调整对象树脂或配合剂, 可以维持甚至提高阻燃性, 并作为用于该基料树脂的阻燃剂使用。上述树脂组合物可以作为能够对最终得到的成型体赋予高度的阻燃性和耐冲击性的阻燃性树脂组合物使用。

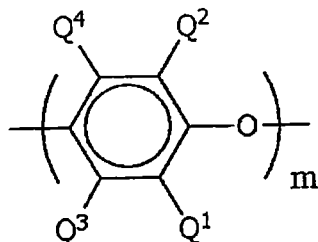
本发明的接枝共聚物相对于基料树脂的使用量, 从取得阻燃性和耐冲击性所代表的机械特性的平衡的观点来看, 每 100 重量份这些基料树脂, 优选配合 0.1 重量份以上, 更加优选 0.5 重量份以上, 特别优选 1 重量份以上。另外, 优选 20 重量份以下, 更加优选 10 重量份以下, 特别优选 6 重量份以下, 最为优选 4 重量份以下。高于上述范围时, 成型变得困难, 有时耐热性降低, 低于上述范围时, 存在难以同时表现出阻燃性·耐冲击性的倾向。

作为可以用作上述基料树脂的优选的热塑性树脂, 可以举出, 例如芳香族聚碳酸酯树脂、脂肪族聚碳酸酯树脂等聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚酯碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚亚芳基树脂(ポリアリ-レン树脂)、尼龙等聚酰胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚甲醛等聚缩醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酮树脂、聚醚酮树脂、聚醚醚酮树脂、聚芳基酮树脂、聚醚腈树脂、液晶树脂、聚苯并咪唑树脂、聚仲班酸树脂、选自芳香族链烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和乙烯基氰化合物中的 1 种以上的乙烯基单体聚合或共聚而得到的乙烯基聚合物或共聚物树脂、乙烯基氰-(乙烯-二烯-丙烯(EPDM))-芳香族链烯基化合物共聚物树脂、聚烯烃、

氯乙烯树脂。这些可以单独使用，或者混合 2 种以上使用。

可以在本发明中使用的聚苯醚树脂是用下述化学式(化 1)

[化学式 1]



(式中， $Q^1 \sim Q^4$ 表示各自独立地选自氢和烃基中的基团， m 表示 30 以上的整数)表示的均聚物或共聚物。

作为上述聚苯醚树脂的具体例子，可以举出，聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基)醚、(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚和(2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基)醚的共聚物、(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚和(2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基)醚的共聚物、(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚和(2,3,6-三乙基-1,4-亚苯基)醚的共聚物等。

特别优选聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、和 2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚和(2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基)醚的共聚物，最为优选聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚。

这些聚苯醚树脂在所有的配合比例中都与聚苯乙烯树脂具有相容性。在本发明中使用的聚苯醚树脂的聚合度没有特别的限定，但优选使用将 0.2g 溶解在 100cm^3 的氯仿中在 25°C 测定该溶液的对比粘度为 $0.3 \sim 0.7\text{dl/g}$ 者。对比粘度低于 0.3dl/g 时，热稳定性有变差的倾向，超过 0.7dl/g 时，有成型性受损的倾向。这些聚苯醚树脂可以单独使用或 2 种以上混合使用。

上述聚苯醚树脂可以与其他树脂混合使用，优选与后述的聚苯乙烯树脂混合使用。与其他树脂混合使用时，聚苯醚树脂和其他树脂的优选混合比例可以设定在公知的范围内。

所谓可以在本发明中使用的氯乙烯类树脂，是指氯乙烯均聚物、或者可以与氯乙烯共聚的至少具有一个双键的其他乙烯基单体与氯乙烯的共聚物、氯化氯乙烯树脂、氯化聚乙烯树脂，共聚物中的其他乙烯基单体优选为 50 重量%以下，更加优选 45 重量%以下。

作为上述至少具有一个双键的其他乙烯基单体的例子，可以举出，乙烯、

丙烯、醋酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸及其酯、马来酸及其酯、偏氯乙烯、溴乙烯以及丙烯腈。这些氯乙烯类树脂可以通过在自由基聚合引发剂的存在下将氯乙烯单独或氯乙烯和上述其他的乙烯基单体均聚或共聚而得到。该氯乙烯类树脂的聚合度通常为 400~4500, 特别是 400~1500。

可以在本发明中使用的选自芳香族链烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和乙烯基氰化合物中的 1 种以上的乙烯基单体聚合或共聚而得到的乙烯基类聚合物或共聚物树脂中, 可以共聚有二烯类单体、烯烃类单体、马来酰亚胺类单体等, 它们还可以加氢。作为这样的乙烯基类聚合物或共聚物树脂, 可以举出, 聚苯乙烯树脂、s-聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚氯代苯乙烯树脂、聚溴代苯乙烯树脂、聚 α -甲基苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物树脂、苯乙烯-马来酸酐共聚物树脂、苯乙烯-马来酰亚胺共聚物树脂、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺-丙烯腈共聚物树脂、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物树脂、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物树脂、苯乙烯-丙烯腈- α -甲基苯乙烯三元共聚物树脂、含有二烯类成分或苯基马来酰亚胺成分的丁二烯-苯乙烯共聚物(HIPS)树脂、丙烯腈-丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物(ABS)树脂、丙烯腈-丁二烯橡胶- α -甲基苯乙烯共聚物树脂、芳香族链烯基化合物-二烯-乙烯基氰-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂等。

作为可以在本发明中使用的聚酰胺树脂, 可以举出, 由乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-及 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(对氨基环己基)甲烷、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺等脂肪族、脂环族或芳香族二胺、和己二酸、辛二酸、癸二酸、环己烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等脂肪族、脂环族或芳香族二羧酸衍生的聚酰胺; 通过将 ϵ -己内酰胺、 ω -十二碳内酰胺等内酰胺类开环聚合得到的聚酰胺; 由 6-氨基己酸、1,1-氨基十一烷酸、1,2-氨基十二烷酸等得到的聚酰胺以及它们的共聚物或者掺混物, 优选上可以在工业上廉价且大量制造的尼龙 6、尼龙 6,6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 6,10、尼龙 4,6 以及它们的共聚物或掺混物。

所谓可以在本发明中使用的聚酯类树脂是, 由二羧酸或二羧酸的烷基酯这样的衍生物和二醇通过缩聚得到的物质, 或者一分子中同时具有羧酸或羧酸的烷基酯这样的衍生物和羟基的单体缩聚得到的物质, 一分子子中具有环

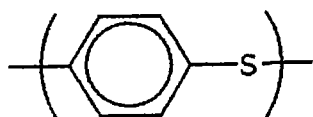
状酯结构的单体开环聚合得到的物质。

作为二羧酸，可以举出，对苯二甲酸、间苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸等。作为二醇，可以举出，乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇等。作为一分子中同时具有羧酸或羧酸的烷基酯这样的衍生物和羟基的单体，可以举出，乳酸、羟基丙酸、羟基丁酸、羟基己酸等羟基链烷酸。作为一分子中具有环状结构的单体，可以举出，己内酯等。

作为聚酯类树脂，可以举出，聚对苯二甲酸甲二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸-1,4-丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸-1,6-己二醇酯、聚苯二酸乙二醇酯、聚乳酸、聚羟基丁酸、聚(羟基丁酸-羟基己酸)、聚琥珀酸乙二酯、聚琥珀酸丁二酯、聚己二酸丁二醇酯、聚 ϵ -己内酯、聚(α -羟酸)及它们的共聚物，以及它们的掺混物，但在本发明中，特别优选聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸。

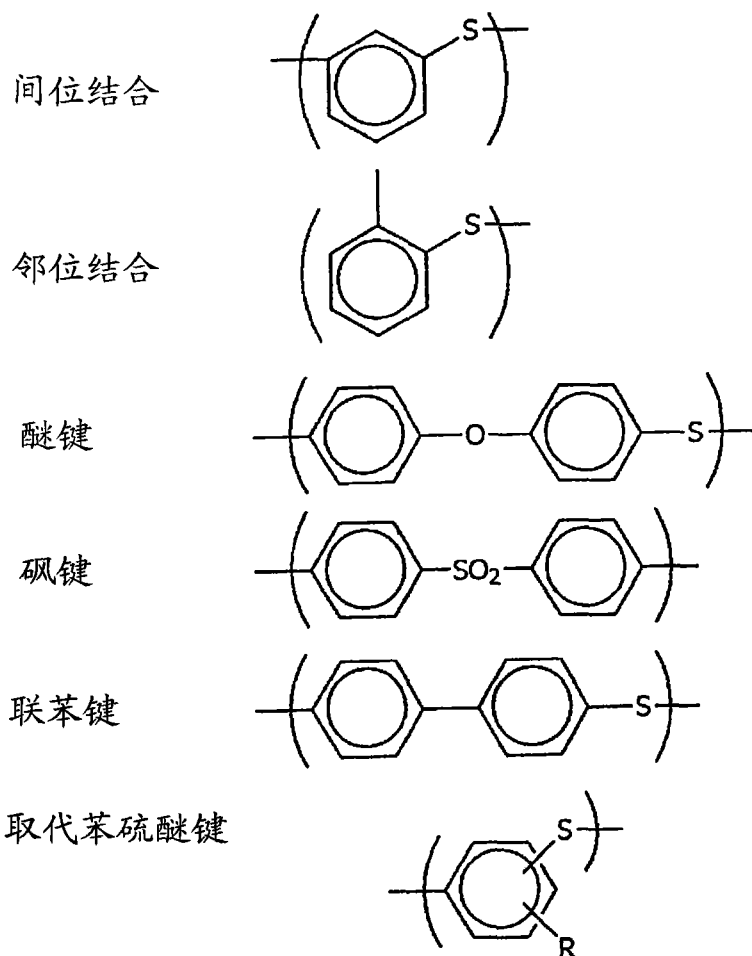
可以在本发明中使用的聚苯硫醚树脂是具有 50 摩尔%以上，优选 70 摩尔%以上的下述重复单元：

[化学式 2]



且聚合度为 80~300 的聚合物。作为共聚物成分，可以举出，

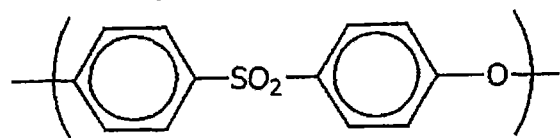
[化学式 3]



(式中, R 为烷基、硝基、苯基、烷氧基、羧基或其金属盐)等单元,但这些共聚成分优选 10 摩尔%以下。

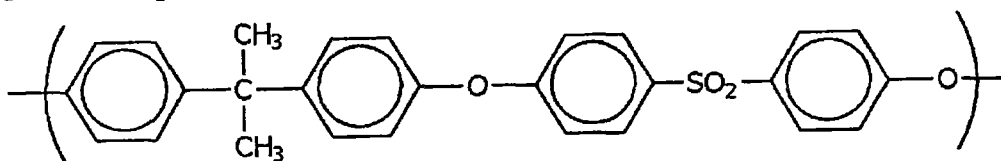
所谓聚砜树脂,是含有 $-SO_2$ 基团的聚合物,大致分为芳香族类和烯烃类,但在本发明中优选指芳香族类。例如,可以举出,通过二氯二苯基砜的缩聚反应得到的具有下述重复单元的聚合物:

[化学式 4]



通过二氯二苯基砜和双酚 A 得到的具有下述重复单元的聚合物:

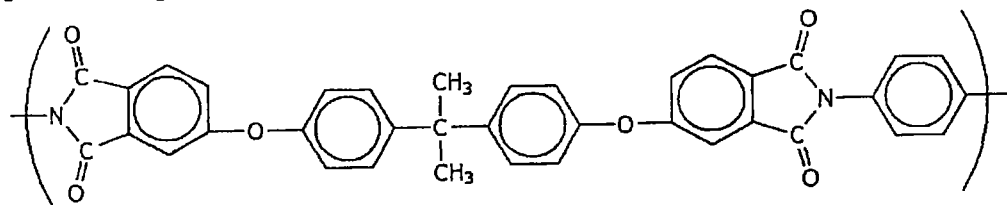
[化学式 5]



通常,前者被称为聚醚砜树脂,后者被称为聚砜树脂,它们在本发明中都是有用的。

所谓可以在本发明中使用的聚醚酰亚胺树脂,是具有醚键和酰亚胺键的具有下述重复单元的聚合物:

[化学式 6]



所谓可以在本发明中使用的聚乙烯醇缩醛树脂,是用醛类改性聚乙烯醇而得到的物质,可以举出,聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛等。

所谓可以在本发明中使用的聚烯烃类树脂,不只是仅仅选自以聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚丁烯、环烯烃聚合物或共聚物为代表的烯烃的聚合物,还可以是烯烃与至少具有1个共聚性双键的化合物的共聚物。作为该共聚性化合物,可以举出,(甲基)丙烯酸及其酯、马来酸及其酯、马来酸酐、乙酸乙烯酯等。这些共聚性化合物优选以10重量%以下的比例使用。另外,所谓可以在本发明中使用的树脂是包括将二烯类成分与其他乙烯基类单体的共聚物加氢得到的共聚物,例如,丙烯腈-EPDM-苯乙烯共聚物(AES)树脂等的概念。另外,聚烯烃类树脂的聚合度优选300~6000。

作为可以在本发明中使用的聚亚芳基树脂,可以举出,例如,聚(对亚苯)、聚(2,5-亚噻噁基(チエニレン))、聚(1,4-萘二基)等。

所谓本发明中使用的聚碳酸酯,是二元酚和光气或者碳酸酯的前体反应而得到的物质。作为二元酚,优选双(羟基芳基)链烷,可以举出,例如,双(羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,2-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(羟基苯基)六氟丙烷等。作为其他二元酚,可以举出,1,1-双(4-羟基苯基)环己烷;1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;1,1-双(4-羟基苯基)环癸烷等双(4-羟基苯基)环烷、1,1-双(4-羟基苯基)苄;1,1-双甲酚苄;1,1-双苯氧基乙醇苄等苄衍生物、苯基双(羟基苯基)甲烷;二苯基双(羟基苯基)甲烷;1-苯基-1,1-双(4-羟基苯基)乙烷等含苯基的双(羟基苯基)链烷、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)氧撑(醚)、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)亚砜、双(4-羟基苯基)酮、氢醌、哌啶、二哌啶基氢醌、间苯二酚等。这些二元酚可以单独或

混合使用。另外，这些之中，优选使用不含卤素的二元酚。特别优选使用的二元酚是双(羟基苯基)甲烷、2,2'-双(羟基苯基)丙烷、4,4'-二羟基联苯、1,1-双(4-羟基苯基)萘。作为碳酸酯前体，可以举出，碳酸二苯酯等碳酸二芳酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸二烷基酯等。除了这些芳香族类的碳酸酯树脂以外，还可以使用聚碳酸乙二醇酯之类的树脂。这些聚碳酸酯树脂还可以在主链中共聚有二甲基硅氧烷。

作为在本发明中可以使用的聚酮，可以举出，乙烯和一氧化碳的交替共聚物、 α -烯烃和一氧化碳的交替共聚物等。

在这些热塑性树脂中，特别是在使用芳香族聚碳酸酯类树脂时，表现出阻燃化效果，因此优选。上述芳香族聚碳酸酯类树脂是指相对于芳香族聚碳酸酯树脂和其他树脂的总量含有 50 重量%以上，优选含有 70 重量%以上的芳香族聚碳酸酯树脂，最为优选实质上仅有芳香族碳酸酯树脂的情况。这里，所谓实质上仅有芳香族聚碳酸酯树脂，是指至少含有 95 重量%以上的芳香族聚碳酸酯树脂。

芳香族聚碳酸酯树脂处于上述比例时，可以平衡性良好地得到良好的阻燃性和耐冲击性，存在芳香族聚碳酸酯树脂的比例越高其效果越好的倾向。另外，作为上述芳香族聚碳酸酯类树脂，还可以使用聚酰胺-聚碳酸酯树脂、聚酯聚碳酸酯树脂等共聚物，但是，此时，优选树脂总量中的聚碳酸酯单元的比例与上述同样。作为芳香族聚碳酸酯所含的其他树脂，可以使用上述热塑性树脂中列举的芳香族聚碳酸酯树脂以外的树脂。

使用芳香族聚碳酸酯类树脂时，为了协同地提高阻燃性，可以含有含硫有机金属盐。上述含硫有机金属盐可以单独使用，也可以同时使用 2 种以上。作为这样的含硫有机金属盐，优选列举磺酸金属盐、硫酸单酯金属盐、磺酰胺金属盐等。其中，从阻燃性的观点来看，优选使用磺酸金属盐，特别优选使用(烷基)芳香族磺酸金属盐、全氟链烷磺酸金属盐、脂肪族磺酸金属盐、二芳基砷磺酸金属盐(ジアリールスルホンスルホン酸金属盐)、烷基硫酸金属盐。

作为上述金属盐的金属，优选举出，钠、钾、锂、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、铝等，更为优选使用钠、钾、锂、铷、铯等碱金属，进一步优选使用钠或钾。

作为磺酰胺金属盐的具体例，糖精的钠盐、N-(对甲苯磺酰基)对甲苯磺

酰亚胺的钠盐、N-(N'-苄基氨基羰基)磺酰亚胺的钠盐、N-(苯基羰基)-磺酰亚胺的钠盐等；作为(烷基)芳香族磺酸金属盐，可以举出，十二烷基苯磺酸钠、对甲苯磺酸钠、二氯苯磺酸钠、苯磺酸钠、二甲苯磺酸钠、异丙苯磺酸钠等，作为全氟链烷磺酸金属盐，可以举出，全氟丁烷磺酸钾、全氟甲基丁烷磺酸钾等；作为脂肪族磺酸金属盐，可以举出，十二烷基磺酸钠、二辛基磺酰琥珀酸钠等；作为二芳基磺基磺酸金属盐，可以举出，二苯基磺基-3-磺酸钾、4,4'-二溴二苯基磺基-3-磺酸钾、4-氯-4'-硝基二苯基磺基-3-磺酸钾、二苯基磺基-3,3'-二磺酸钾等；作为烷基硫酸金属盐，可以举出十二烷基硫酸钠等。

上述之中，从使用少量就可以使阻燃性良好的观点来看，特别优选使用全氟丁烷磺酸钾，或者，从不含卤素以及使用少量即可使阻燃性良好的观点来看，特别优选二苯基磺基-3-磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、二甲苯磺酸钠、异丙苯磺酸钠。以十二烷基苯磺酸为代表的(烷基)芳香族磺酸的钠盐在工业上可以廉价地获得并加以利用，故最为优选。

使用上述含硫有机金属盐时，相对于上述芳香族聚碳酸酯类树脂 100 重量份，优选 0.001 重量份以上(更加优选 0.005 重量份以上，尤其优选 0.01 重量份以上)。另外，优选 0.5 重量份以下(更加优选 0.3 重量份以下，尤其优选 0.019 重量份以下，进一步优选 0.015 重量份以下)。通过存在上述含硫有机金属盐，在某些情况下发现树脂组合物的强度的降低效果，但阻燃性的改良效果优异，获得强度和阻燃性的平衡的优选范围是上述的范围。比上述范围少时，燃烧性改良效果少或几乎没有，相反地，比上述范围多时，有时阻燃性恶化。

作为可以用作上述基料树脂的优选的热固性树脂，可以举出，环氧树脂、酚醛树脂、尿素树脂、蜜胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、热固性聚酯树脂(不饱和聚酯树脂)、醇酸树脂、硅树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯基酯树脂、聚酞酸二烯丙酯树脂、双马来酰亚胺-三嗪树脂、呋喃树脂、二甲苯树脂、鸟粪胺树脂、马来树脂、二环戊二烯树脂等。

作为可以在本发明中使用的环氧树脂，可以使用通常使用在用于半导体密封的环氧树脂成型材料中的树脂。例如，苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚类、双酚类或萘酚类与醛类缩合，再将得到的酚醛清漆树脂进行缩水甘油醚化的酚醛清漆型环氧树脂、2,2',6,6'-四甲基双酚二缩水甘油醚等联苯型环氧树脂、双酚或芳香核取代的双酚类或双酚 A、F、S、

三羟甲基丙烷等多元酚类或多元醇类的聚缩水甘油醚或其缩合物、或者，1分子中含有氧化环烯烃结构骨架的脂环式环氧树脂等在该领域中通常使用的环氧树脂都可以广泛地使用。

这些之中，相对于热固性树脂的总量，优选含有50重量%以上的选自双酚或芳香核取代的双酚的二缩水甘油醚或其缩合物、酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯基型环氧树脂、1分子中含有氧化环烯烃结构骨架的脂环式环氧树脂中的1种以上的环氧树脂。它们可以使用苯酚酚醛清漆树脂等酚醛树脂、脂肪族胺、芳香族胺、或者酸酐或封端(ブロック)化羧酸等羧酸衍生物等进行固化。这些之中，从得到的固化物的耐热性变高的观点来看，更加优选使用酚醛树脂。

作为可以用作上述基料树脂的优选的弹性体，可以举出，天然橡胶或者丙烯酸丁酯橡胶、丙烯酸乙酯橡胶、丙烯酸辛酯橡胶等丙烯酸类橡胶、丁二烯-丙烯腈类共聚物等丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、异丁烯橡胶、丁苯橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯共聚物(EPR)、氢化乙烯-丁二烯共聚物(EPDM)、聚氨酯、氯磺化聚乙烯、硅橡胶(混炼型、室温硫化型)、丁基橡胶、氟橡胶、烯烃类热塑性弹性体、苯乙烯类热塑性弹性体、氯乙烯类热塑性弹性体、聚氨酯类热塑性弹性体、聚酰胺类热塑性弹性体、聚酯类热塑性弹性体、氟类热塑性弹性体等合成橡胶，可以使用各种物质。

本发明的聚有机硅氧烷类共聚物和上述基料树脂的混合可以通过通常公知的混炼机械进行。作为这样的机械，可以举出，混炼辊、压延辊、班伯里混炼机、亨舍尔混炼机、螺带混合机、捏合机、挤出机、吹塑成型机、气胀成型机等。

在本发明中，可以在含有上述接枝共聚物的树脂组合物中配合抗氧化剂。可以使用的抗氧化剂没有特别的限制，可以使用酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、硫类抗氧化剂等，这些可以单独或组合使用。

作为上述酚类抗氧化剂的具体例，可以举出，2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,6-

二叔丁基-4-乙基苯酚、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)三聚异氰酸酯、亚丁基-1,1-双-(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)等。

它们可以单独或组合使用。其中，为了使阻燃性良好，优选组合2种以上的酚类抗氧化剂使用。作为特别优选的组合，可以举出，2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚和十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯的组合、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)三聚异氰酸酯与其他的酚类抗氧化剂的组合，特别是与1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷的组合。

作为上述磷类抗氧化剂的具体例子，可以举出，环状新戊烷四基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基磷酸酯等。

作为上述硫类抗氧化剂的具体例子，可以举出，二月桂基硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、二(十三烷基)硫代二丙酸酯等。使用作为上述酚类抗氧化剂的三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)三聚异氰酸酯与它们的组合时，由于阻燃性良好，因此优选。

作为兼备上述酚类抗氧化剂和上述硫类抗氧化剂二者的性质的抗氧化剂，还可以使用例如4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)等。

考虑到效果-成本的平衡，这样抗氧化剂的使用量相对于含有本发明的接枝共聚物的树脂组合物100重量份优选为0.001重量份以上，更加优选0.01重量份以上，特别优选0.015重量份以上，并且优选1重量份以下，更加优选0.4重量份以下，尤其优选0.1重量份以下，特别优选0.075重量份以下。

上述抗氧化剂与含有接枝共聚物的树脂组合物的混合方法，没有特别的限制，可以举出以下方法，在混合本发明的接枝共聚物和选自热塑性树脂、热固性树脂、弹性体中至少一种树脂时，同时混合抗氧化剂的方法；预先在上述树脂中混合抗氧化剂，再向其中混合上述接枝共聚物的方法；预先混合接枝共聚物和上述树脂，再混合抗氧化剂的方法等。

此时，视需要，还可以适当配合通常使用的配合剂，即，滴液(滴落)防止剂、红磷、双酚-双(二苯基磷酸酯)或磷酸三苯酯所代表的磷酸酯、缩合磷

酸酯、四溴双酚 A、三(2,3-二溴丙基)三聚异氢酸酯、六溴环癸烷等阻燃剂、在丁二烯-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(MBS)、(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶或包含聚有机硅氧烷和(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶的复合橡胶中接枝共聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈等的耐冲击性改良剂、增塑剂、润滑剂、高分子量聚甲基丙烯酸甲酯树脂类等熔融粘度(弹性)调整剂、紫外线吸收剂、颜料、玻璃纤维等纤维强化剂、滑石、云母、碳酸钙、氧化钛、氧化锌纳米微粒、层状硅酸盐、金属微粒、碳纳米管等填充剂、聚酰胺-聚醚嵌段物、亚烷基二醇、甘油、脂肪酸酯等抗静电剂、萜烯树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物等流动性改良剂、单甘油酯、硅油、聚甘油等脱模剂、含有环氧基团的聚有机硅氧烷等含有官能团的聚有机硅氧烷、(环氧改性)苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物等增溶剂、多醇、硅烷偶合剂、钛偶合剂等填充剂和基料树脂的偶合剂等。

特别是，作为 UL-94 试验等燃烧试验时的滴落防止剂，可以使用聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等氟类树脂、或者聚四氟乙烯与(甲基)丙烯酸酯、芳香族链烯基化合物、乙烯基氰等聚合得到的聚合物等其他聚合物复合化的粉末、聚有机硅氧烷等，其量为每 100 重量份基料树脂优选 2 重量份以下，更加优选 1 重量份以下，尤其优选 0.6 重量份以下，优选 0.1 重量份以上，在该范围使用时，在滴落成为问题的情况下，可以得到其防止效果，故优选。

作为本发明的树脂组合物的成型法，在由本发明的聚有机硅氧烷类共聚物和热塑性树脂得到的情况下，可以使用通常的热塑性树脂组合物的成型中使用的成型法，即，注塑成型法、挤出成型法、吹塑成型法、压延成型法、气胀成型法、旋转成型法等。另外，由热固性树脂得到的情况下，可以使用在模具等中导入本发明的阻燃性树脂组合物后通过加热等固化的方法等。由弹性体得到的情况下，可以通过例如搪塑成型、注塑成型或热压成型这些成型方法，成型为符合成型目的的形状，视需要进行硫化制成成型品。

作为由本发明的树脂组合物得到的成型品的用途，没有特别的限定，可以举出，例如，台式电脑、笔记本电脑、液晶显示器、等离子体显示器、投影仪、投影电视、PDA、打印机、复印机、传真机、(便携型)音响、(便携型)录音机、(移动)电话机、照明机器、游戏机、数码摄像机、数码相机、录音笔、硬盘录音笔、DVD 录音笔、钟表等办公室制品、家电制品、用于汽车等的电池、电容器的部件、LED 图像显示装置、电表箱内的显示装置、电话

插口、端子板外壳、线圈骨架等电子·电机部件、密封剂等电气·电子材料、密封材料、玻璃的减振材料、散热扇、方向盘、减振材料等汽车部件等、需要耐冲击性或阻燃性、耐寒性等的使用。

得到的成型品特别是在低温下的耐冲击性优异，阻燃性优异。

实施例

以下，说明更为具体地表示本发明的实施例，但本发明并不限于这些。另外，以下的测定和试验如下进行。

[聚合转化率]

采取·精确称量得到的胶乳的一部分，通过精确称量在 130℃ 的热风干燥器中干燥 1 小时后的固体分量，求出胶乳中的固体成分比例，由(加入原料总重量 × 固体成分比例 - 单体以外的原料总重量) / 加入单体重量 × 100(%) 算出。另外，链转移剂作为加入的单体处理。

[体积平均粒径]

在胶乳的状态下测定接种聚合物、聚有机硅氧烷粒子和接枝共聚物的体积平均粒径。使用日机装株式会社制造的 MICROTRAC UPA150 作为测定装置，测定体积平均粒径(μm)。

[接枝率]

精确称量本发明的接枝共聚物约 2g 后，将约 100g 的 2-丁酮作为萃取溶剂，浸渍在其中 12 小时。通过超离心分离机使凝胶部分沉降，分离为上清液和凝胶部分。对回收的凝胶部分再进行 2 次 2-丁酮的追加和超离心分离操作，超离心分离每一次都在 30000rpm · 1 小时的条件下实施。使回收的凝胶部分干燥，精确称量重量。按照下式 1 求出凝胶部分含有率。

凝胶部分含有率(%) = 凝胶部分残渣重量 / 接枝共聚物重量 ... (式 1)

接着，将先前的 2-丁酮可溶成分的上清液全部合并，溶液浓缩为约 20g，将其滴加到 300ml 的甲醇中，使甲醇不溶成分(游离的聚合物)再沉淀。回收·干燥游离的聚合物，精确称量重量，按照下式(2)求出游离的聚合物的含有率。

游离的聚合物含有率(%) = 游离的聚合物重量 / 接枝共聚物重量 ... (式 2)

基于表 2，求出下式 3，使用凝胶部分含有率、游离的聚合物含有率、硅氧烷使用率通过下式 4 求出接枝率。

硅烷使用率(%)=仅有聚有机硅氧烷成分的原料重量/接枝共聚物原料总重量...(式3)

接枝率(%)=凝胶部分含有率/((凝胶部分含有率+游离的聚合物含有率)×硅氧烷使用率)...(式4)

[对比粘度]

与上述同样地分别得到游离的聚合物。将其制成 0.2g/100cm³ 的丙酮溶液，在 30℃ 下测定对比粘度。

[重均分子量]

与上述同样地分别得到游离的聚合物。将其制成药 5mg/3ml 的氯仿溶液，通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析确定重均分子量(Mw)。在 GPC 分析中，使用 Waters 公司制造的 GPC 系统，柱使用聚苯乙烯凝胶柱 Shodex K-806 和 805(昭和电工(株)制造)，以氯仿作为溶出液，用聚苯乙烯换算进行分析。

[耐冲击性]

按照 ASTM D -256，通过艾佐德冲击试验进行评价。

[阻燃性]

按照 UL94 V 试验进行，用燃烧总秒数表示。

[外观]

用肉眼观察燃烧试验用成型体的着色性。以白色的成型体作为“无”着色，着色为褐色的成型体作为“有”着色。

(制造例 1)聚丙烯酸丁酯类接种聚合物(SD-1)的制造

在具有搅拌机、回流冷却器、氮气吹入口、单体追加口、温度计的 5 口烧瓶中混合 400 重量份水和 12 重量份(固体成分)的 15 重量%的十二烷基苯磺酸钠水溶液(花王株式会社制造，ネオペレックス G15)后，升温到 50℃，液体温度达到 50℃后，进行氮气置换。然后加入 10 重量份丙烯酸丁酯、3 重量份叔十二烷基硫醇。30 分钟后，添加 0.01 重量份(固体成分)的对盖烷氢过氧化物、0.3 重量份的甲醛化次硫酸钠(SFS)、0.01 重量份的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、0.0025 重量份的硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)，搅拌 1 小时。

经 3 小时连续追加 90 重量份的丙烯酸丁酯、27 重量份叔十二烷基硫醇以及 0.09 重量份(固体成分)对盖烷氢过氧化物的混合液。然后，进行 2 小时的后聚合，得到含有体积平均粒径为 0.03 μm，聚合转化率为 90%(将叔十二烷基硫醇视为单体原料成分)的接种聚合物(SD-1)的胶乳。

(制造例 2、3)聚有机硅氧烷粒子(S-1、2)的制造

以表 1 所示组成, 通过高速均混器以 7500rpm 进行搅拌 5 分钟, 制备硅氧烷乳液。另外, 将与表 1 所示的量的固体成分相当的接种聚合物(SD-1)胶乳加入到带有搅拌机、回流冷却器、氮气吹入口、单体追加口、温度计的 5 口烧瓶中。将先前的硅氧烷乳液一次性添加到该烧瓶中。氮气流下, 边搅拌体系边用 1 小时从 35℃ 升温到 80℃, 然后添加 1 重量份(固体成分)的 10 重量%的十二烷基苯磺酸(DBSA, 花王株式会社制造, 商品名: ネオペレックス GS)水溶液。反应 15 小时后, 冷却到 25℃, 放置 20 小时后, 用 3 重量%的碳酸氢钠水溶液将体系的 pH 调整到 6.5, 结束聚合, 得到含有聚有机硅氧烷粒子(S-1、2)的胶乳。测定聚合转化率、聚有机硅氧烷粒子的胶乳的体积平均粒径的结果示于表 1。

(制造例 4)聚有机硅氧烷粒子(S-3)的制造

以表 1 所示组成, 通过高速均混器以 10000rpm 进行 5 分钟搅拌后, 在高压均化器中 500bar 的压力下通过 3 次, 制备硅氧烷乳液。将该乳液迅速一次性地加入到带有搅拌机、回流冷却器、氮气吹入口、单体追加口、温度计的 5 口烧瓶中。边搅拌体系边在 30℃ 下反应 6 小时。然后, 冷却到 23℃ 放置 20 小时后, 用 3 重量%的碳酸氢钠水溶液将体系的 pH 调整到 6.8, 结束聚合, 得到含有聚有机硅氧烷粒子(S-3)的胶乳。测定聚合转化率、聚有机硅氧烷粒子的胶乳的体积平均粒径的结果示于表 1。

表 1

制造例			2	3	4	
聚有机硅氧烷粒子				S-1	S-2	S-3
接枝聚合物	SD-1	份	2	2	—	
	硅氧烷乳液	离子交换水	份	280	280	200
		SDBS	份	0.5	0.5	1
		DBSA	份	—	—	1
		D4	份	93	93	—
		DHPDMS	份	—	—	97.5
		DSMA	份	5	—	2.5
		MPrDMS	份	—	5	—
聚合催化剂	DBSA	份	1	1	—	
聚合转化率			%	86	86	97
体积平均粒径			μm	0.23	0.24	0.28

SDBS: 烷基苯磺酸钠(烷基的平均链长为 12)

DASA: 十二烷基苯磺酸

D4: 八甲基环四硅氧烷

DHPDMS: 平均分子量 2000 的末端二羟基聚二甲基硅氧烷

DSMA: γ -甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷

MPrDMS: 巯基丙基二甲氧基甲基硅烷

(实施例 1~15)聚有机硅氧烷类接枝共聚物(SG-1~15)

在带用搅拌机、回流冷却器、氮气吹入口、单体追加口、温度计的 5 口烧瓶中, 加入 240 重量份离子交换水(含有从含有有机硅氧烷粒子的胶乳中带来的成分)、以及表 2 所示量(这里, 表 2 相当于固体分量)的制造例 2~4 得到的聚有机硅氧烷粒子(S-1~3)的胶乳, 边搅拌体系, 边在氮气流下升温到表 2 所示温度。达到表 2 所示温度 1 小时后, 添加 0.25 重量份的甲醛化次硫酸钠(SFS)、0.002 重量份的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、0.0005 重量份的硫酸亚铁, 然后, 一次性地追加表 2 所示组成的接枝单体的混合物(MG-1), 继续搅拌 30 分钟。

然后, 再添加 0.04 重量份的氢过氧化异丙苯, 搅拌 30 分钟后, 以 20 重量份/小时的追加速度滴加追加表 2 所示的组成的接枝单体的混合物 (MG-2)。再有追加成分时, 从追加结束后 1 小时后, 以 20 重量份/小时的追加速度滴加追加表 2 所示的组成的接枝单体的混合物 (MG-3)。MG-2 或 MG-3 追加结束后, 再连续搅拌 2 小时, 再添加 0.05 重量份的氢过氧化异丙苯, 然后搅拌 30 分钟, 由此得到聚有机硅氧烷类接枝共聚物 (SG-1~15) 的胶乳。测定全部接枝成分的聚合转化率、胶乳的体积平均粒径的结果示表 2。另外, 以下的表中的份表示重量份。

在得到的胶乳中添加离子交换水, 将固体成分浓度调整为 15 重量%后, 添加 4 重量份(固体成分)的 2.5 重量%的氯化钙水溶液, 得到凝固浆料。再添加水, 使固体成分浓度为 12 重量%。将得到的凝固浆料加热到 95℃, 在 95℃保持 2 分钟后, 冷却到 50℃, 脱水, 用树脂量的 15 倍的水洗净后, 使之干燥, 得到聚有机硅氧烷类接枝共聚物的粉末。接枝率、对比粘度、重均分子量的分析结果示于表 2。

表 2

		实施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
聚有机硅氧烷类接枝共聚物	SG-1	88	88	88	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S-1	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	S-2	-	-	-	-	78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合温度	S-3	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	°C	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	份	2	2	2	2	2	2	0.5	1	2	2	2	2	2	2	6
接枝共聚物 (MG-1)	TAC	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	TAC	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	Al	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
接枝共聚物 (MG-2)	MA	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	CHP	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0125	0.025	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.13
	MMA	20	10	10	5	20	19.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	10	15
接枝共聚物 (MG-3)	BA	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	2EH	0.01	-	0.08	0.04	0.02	0.08	0.06	0.06	-	0.06	0.01	0.73	0.04	0.06	0.06
	TG	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
接枝共聚物 (MG-3)	CHP	0.2	0.1	0.1	0.05	0.2	0.195	0.145	0.145	0.145	0.145	0.015	0.145	0.1	0.15	0.15
	Tg	°C	105	105	105	105	105	105	105	105	105	-54	105	105	105	105
	MMA	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
聚合转化率 (仅接枝成分)	2EH	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	TG	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
	CHP	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
体积分平均粒径	Tg	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	105	-	-	-	-
	%	99	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	μm	0.30	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.29	0.30	0.30
对比粘度	dl/g	1.22	1.11	1.10	1.05	1.20	1.19	1.05	1.08	1.13	1.12	1.09	1.09	1.10	1.25	1.23
	重均分子量	181,000	132,000	98,000	49,000	178,000	128,000	145,000	135,000	162,000	112,000	73,000	38,000	108,000	39,000	41,000
	重均分子量	181,000	132,000	98,000	49,000	178,000	128,000	145,000	135,000	162,000	112,000	73,000	38,000	108,000	39,000	41,000

TAIC: 三聚氰酸三烯丙酯 TAC: 三聚氰酸三烯丙酯 AIMA: 甲基丙烯酸烯丙酯
 MMA: 甲基丙烯酸甲酯 BA: 丙烯酸丁酯 CHP: 过氧化异丙苯
 2EHTG: 2-乙基己基硫代乙醇酸酯

(比较例 1~6)聚有机硅氧烷类接枝共聚物(SG'-1~6)

以表 3 所示的原料·加入量,与实施例 2、6、9 同样地得到聚有机硅氧烷类接枝共聚物(SG'-1~6)。全部接枝成分的聚合转化率、胶乳的体积平均粒径、接枝率、对比粘度、重均分子量的分析结果示于表 3。

表 3

			比较例					
			1	2	3	4	5	6
聚有机硅氧烷类接枝共聚物			SG'-1	SG'-2	SG'-3	SG'-4	SG'-5	SG'-6
聚有机硅氧烷粒子	S-1	份	90	88	-	-	-	-
	S-2	份	-	-	80	78	-	-
	S-3	份	-	-	-	-	90	88
聚合温度		°C	60	60	60	60	60	60
接枝共聚物 第一步 (MG-1)	TAIC	份	-	-	-	-	-	-
	TAC	份	-	-	-	-	-	-
	AIMA	份	-	2	-	2	-	2
	CHP	份	-	0.1	-	0.1	-	0.1
接枝共聚物 第二步 (MG-2)	MMA	份	10	10	20	20	10	10
	BA	份	-	-	-	-	-	-
	2EHTG	份	-	-	-	-	-	-
	CHP	份	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
	Tg	°C	105	105	105	105	105	105
接枝共聚物 第三步 (MG-3)	MMA	份	-	-	-	-	-	-
	2EHTG	份	-	-	-	-	-	-
	CHP	份	-	-	-	-	-	-
	Tg	°C	-	-	-	-	-	-
聚合转化率(仅接枝成分)		%	100	100	99	99	100	99
体积平均粒径		μm	0.23	0.23	0.41	0.40	0.28	0.29
接枝率			1.06	1.08	1.02	1.17	1.07	1.09
对比粘度		dl/g	0.54	0.37	0.46	0.36	0.42	0.33
重均分子量			780,000	556,000	651,000	510,000	586,000	495,000

TAIC: 三聚异氰酸三烯丙酯

TAC: 三聚氰酸三烯丙酯

AIMA: 甲基丙烯酸烯丙酯

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

BA: 丙烯酸丁酯

CHP: 氢过氧化异丙苯

2EHTG: 2-乙基己基硫代乙醇酸酯

(实施例 16~37、比较例 7~14)聚碳酸酯树脂的阻燃化

相对于 100 重量份的聚碳酸酯树脂(帝人化成株式会社, 商品名: パンライト L1225WX)配合: 0 或 3 重量份的表 2 或表 3 所示的聚有机硅氧烷类接枝共聚物的粉末、0.4 重量份的聚四氟乙烯(ダイキン工业株式会社制造,

商品名: ポリフロン FA-500)、0 或 0.03 重量份的抗氧化剂(2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚和十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯的混合物、チバスペシャルティケミカルズ制造, 商品名: イルガノックス 1141)、表 4 所示量的含硫有机金属盐(烷基苯磺酸钠(烷基的平均链长为 12)、花王株式会社制造, 商品名: ネオペレックス G15)。将得到的配合物在 260℃下用双轴挤出机(株式会社日本制钢所制造, TEX44SS)熔融混炼, 制造颗粒。使用得到的颗粒, 采用料筒温度设定为 280℃的株式会社 FANUC 制造的 FAS100B 注塑成型机制作 1/20 英寸的阻燃性评价用试验片和 1/8 英寸的耐冲击性评价用试验片。使用得到的评价片按照上述评价方法进行评价。成型体的耐冲击性(0℃)和阻燃性的结果合并示于表 4。

表 4

		实施例												
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
聚碳酸酯	份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
有机硅氧烷类 接枝共聚物组合物	份	SG-1	SG-2	SG-3	SG-3	SG-3	SG-4	SG-5	SG-6	SG-7	SG-8	SG-9		
PTFE	份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		
SDBS	份	-	-	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-		
抗氧剂: イルガノックス1141	份	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-		
物性値	阻燃性 (1/20 inch)	总燃烧 时间	秒	51	51	47	30	33	45	47	47	53	50	49
		滴下		无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
物性値	耐冲击性 (艾氏强度)	1/8 inch 0°C	kJ/m ²	42	46	49	49	50	38	52	40	45	48	44
	实施例													
		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37		
聚碳酸酯	份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
有机硅氧烷类 接枝共聚物组合物	份	SG-10	SG-10	SG-10	SG-10	SG-10	SG-11	SG-12	SG-13	SG-13	SG-14	SG-15		
PTFE	份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		
SDBS	份	-	0.01	0.03	0.01	-	-	-	-	0.01	-	-		
抗氧剂: イルガノックス1141	份	-	-	-	0.03	0.03	-	-	-	-	-	-		
物性値	阻燃性 (1/20 inch)	总燃烧 时间	秒	43	29	30	31	31	85	49	41	32	54	56
		滴下		无	无	无	无	无	有	无	无	无	无	无
物性値	耐冲击性 (艾氏强度)	1/8 inch 0°C	kJ/m ²	52	52	47	46	48	41	36	49	49	34	36
	比较例													
		7	8	9	10	11	12	13	14					
聚碳酸酯	份	100	100	100	100	100	100	100	100					
有机硅氧烷类 接枝共聚物组合物	份	SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5	SG-6	-	-					
PTFE	份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4					
SDBS	份	-	-	-	-	-	-	-	0.02					
抗氧剂: イルガノックス1141	份	-	-	-	-	-	-	-	-					
物性値	阻燃性 (1/20 inch)	总燃烧 时间	秒	174	108	232	102	168	111	177	37			
		滴下		有	无	有	无	有	无	有	无			
物性値	耐冲击性 (艾氏强度)	1/8 inch 0°C	kJ/m ²	14	19	23	33	18	21	9.4	6.9			

PTFE: 聚四氟乙烯

SDBS: 烷基苯磺酸钠(烷基的平均链长为 12)

如表 4 所示可知, 与比较例相比, 使用实施例的共聚物时, 阻燃性、耐冲击性均优异。

(实施例 38~41、比较例 15~17)聚碳酸酯/ABS 树脂的阻燃化

相对于 80 重量份聚碳酸酯树脂(出光兴产株式会社制造, 商品名: タフロン A2200)、20 重量份的 ABS 树脂(日本 A&L(株), 商品名: サンタック AT-08), 配合: 表 5 所示的聚有机硅氧烷类接枝共聚物、作为市售的耐冲击性改良剂的 MBS 树脂((株)钟化制造, 商品名: カネエース B-564)、市售的

丙烯酸类耐冲击性改良剂((株)钟化制造, 商品名: カネエース M-580)的粉末 0 或 5 重量份、0.5 重量份的聚四氟乙烯(ダイキン工业株式会社制造, 商品名: ポリフロン FA-500)、1 重量份市售的颜料(东罐マテリアル・テクノロジー(株)制造, 产品编号: 42-120A)、酚类抗氧化剂(旭电化工业株式会社制造, 商品名: AO-60)、磷类抗氧化剂(旭电化工业株式会社制造, 商品名: HP-10)。

将得到的配合物在 250℃下用双轴挤出机(株式会社日本制钢所制造, TEX44SS)熔融混炼, 制造颗粒。使用得到的颗粒, 采用料筒温度设定为 300℃的株式会社 FANUC 制造的 FAS100B 注塑成型机制作 1/8 英寸的阻燃性评价用试验片和 1/4 英寸的耐冲击性评价用试验片。使用得到的评价片按照上述评价方法进行评价。成型体的耐冲击性(-30、23℃)和阻燃性, 以及肉眼观察试验片有无因燃烧导致的着色的结果合并示于表 5。

表 5

				实施例			
				38	39	40	41
聚碳酸酯		份		80	80	80	80
ABS		份		20	20	20	20
有机硅氧烷类接枝 共聚物组合物				SG-3	SG-9	SG-10	SG-12
		份		5	5	5	5
PTFE		份		0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧剂	AO-60		份	0.2	0.2	0.2	0.2
	HP-10		份	0.2	0.2	0.2	0.2
物性值	阻燃性 (1/8 inch)	总燃烧 时间	秒	103	167	112	135
		滴下		无	有	无	无
	耐冲击性 (艾氏强度)	1/4 inch 23°C	kJ/m ²	14.8	14.4	15.0	14.8
		1/4 inch -30°C	kJ/m ²	9.5	9.0	10.3	10.2
外观	着色		无	无	无	无	
				比较例			
				15	16	17	
聚碳酸酯		份		80	80	80	
ABS		份		20	20	20	
有机硅氧烷类接枝 共聚物组合物				-	B-564	M-580	
		份		0	5	5	
PTFE		份		0.5	0.5	0.5	
抗氧剂	AO-60		份	0.2	0.2	0.2	
	HP-10		份	0.2	0.2	0.2	
物性值	阻燃性 (1/8 inch)	总燃烧 时间	秒	446	291	188	
		滴下		有	有	有	
	耐冲击性 (艾氏强度)	1/4 inch 23°C	kJ/m ²	8.0	11.0	8.4	
		1/4 inch -30°C	kJ/m ²	3.0	1.6	4.2	
外观	着色		无	有	有		

PTFE: 聚四氟乙烯

如表 5 所示可知, 与比较例相比, 使用实施例的共聚物时, 阻燃性、耐冲击性、成型体的外观均优异。

(实施例 42~47、比较例 18~19)聚碳酸酯/聚酯树脂的阻燃化

相对于 80 重量份聚碳酸酯树脂(出光兴产株式会社制造, 商品名: タフロン A2200)、20 重量份聚对苯二甲酸乙二醇酯(再循环再生产品, (株)钟化公司内部产品)或聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(三菱工程塑料株式会社制造, 商品名: ノバデュラン 5010R5), 配合: 表 6 所示的聚有机硅氧烷类接枝共

聚物的粉末 0 或 3 重量份、0.5 重量份的聚四氟乙烯(ダイキン工业株式会社制造, 商品名: ポリフロン FA-500)。将得到的配合物在 250℃ 下用双轴挤出机(株式会社日本制钢所制造, TEX44SS)熔融混炼, 制造颗粒。

采用料筒温度设定为 300℃ 的株式会社 FANUC 制造的 FAS100B 注塑成型机将得到的颗粒制作成 1/16 英寸的阻燃性评价用试验片和 1/4 英寸的耐冲击性评价用试验片。使用得到的试验片按照上述评价方法进行评价。成型体的耐冲击性和阻燃性的结果合并示于表 6。

表 6

				实施例					
				42	43	44	45	46	47
聚碳酸酯		份		80	80	80	80	80	80
PET		份		20	-	20	-	20	-
PBT		份		-	20	-	20	-	20
有机硅氧烷类接枝 共聚物组合物			份	SG-9	SG-9	SG-10	SG-10	SG-12	SG-12
PTFE		份		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧剂	AO-60	份		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	HP-10	份		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
物性值	阻燃性 (1/16 inch)	总燃烧 时间	秒	150	139	127	131	134	130
		滴下		无	无	无	无	无	无
	耐冲击性 (艾氏强度)	1/4 inch 23℃	kJ/m ²	52	52	37	49	54	66
				比较例					
聚碳酸酯		份		80	80				
PET		份		20	-				
PBT		份		-	20				
有机硅氧烷类接枝 共聚物组合物			份	-	-				
PTFE		份		0.5	0.5				
抗氧剂	AO-60	份		0.2	0.2				
	HP-10	份		0.2	0.2				
物性值	阻燃性 (1/16 inch)	总燃烧 时间	秒	380	400				
		滴下		有	有				
	耐冲击性 (艾氏强度)	1/4 inch 23℃	kJ/m ²	4.1	3.9				

如表 6 所示可知, 与比较例相比, 使用实施例的共聚物时, 阻燃性、耐冲击性均优异。

(实施例 48~52、比较例 20~24)聚碳酸酯树脂的阻燃化

除了使用表7所示量的苯磺酸钠(东京化成工业株式会社制造,试剂级)、对甲苯磺酸钠(东京化成工业株式会社制造,试剂级)、二甲苯磺酸钠(テイカ株式会社制造,商品名:テイカトックス N1140)、异丙苯磺酸钠(テイカ株式会社制造,商品名:テイカトックス N5040)代替实施例28的烷基苯磺酸钠以外,与实施例28同样地进行评价。成型体的耐冲击性和阻燃性的评价结果示于表7。

表7

				实施例								
				27	28	48	49	50	51	52		
聚碳酸酯				份	100	100	100	100	100	100	100	100
有机硅氧烷类接枝共聚物组合物				份	SG-10	SG-10	SG-10	SG-10	SG-10	SG-10	SG-10	
				份	3	3	3	3	3	5	3	
PTFE				份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
SDBS				份	-	0.01	-	-	-	-	-	
SBS				份	-	-	0.005	-	-	-	-	
STS				份	-	-	-	0.006	-	-	-	
SXS				份	-	-	-	-	0.006	0.006	-	
SCS				份	-	-	-	-	-	-	0.006	
物性值	阻燃性 (1/20 inch)	总燃烧时间	秒	43	29	32	30	29	33	28		
		滴下		无	无	无	无	无	无	无		
	耐冲击性 (艾氏强度)	1/4 inch 23°C	kJ/m ²	52	52	37	49	54	66	53		
				比较例								
				13	20	21	22	23	24			
聚碳酸酯				份	100	100	100	100	100	100	100	
有机硅氧烷类接枝共聚物组合物				份	-	-	-	-	-	-	-	
PTFE				份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
SDBS				份	-	0.01	-	-	-	-	-	
SBS				份	-	-	0.005	-	-	-	-	
STS				份	-	-	-	0.006	-	-	-	
SXS				份	-	-	-	-	0.006	-	-	
SCS				份	-	-	-	-	-	-	0.006	
物性值	阻燃性 (1/20 inch)	总燃烧时间	秒	177	40	41	38	33	34			
		滴下		有	无	无	无	无	无			
	耐冲击性 (艾氏强度)	1/4 inch 23°C	kJ/m ²	9.4	7.0	4.7	7.2	7.0	7.4			

PTFE: 聚四氟乙烯

SDBS: 烷基苯磺酸钠(烷基的平均链长为12)

SBS: 苯磺酸钠

STS: 对甲苯磺酸钠

SXS: 二甲苯磺酸钠

SCS: 异丙苯磺酸钠

如表7所示可知,与比较例相比,使用实施例的共聚物时,阻燃性、耐冲击性均优异。

工业实用性

通过在热塑性树脂等树脂中配合本发明的共聚物,可以提供一种非卤·非磷类的树脂组合物,其不会使阻燃性降低,甚至可以提高阻燃性,同时在低温等条件下的耐冲击性优异。