



<p>(51) 国際特許分類6 C08G 77/42, C08L 33/06, 83/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/10283</p> <p>(43) 国際公開日 1997年3月20日(20.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02566</p> <p>(22) 国際出願日 1996年9月9日(09.09.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/234108 1995年9月12日(12.09.95) JP 特願平8/128713 1996年5月23日(23.05.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 宮武信雄(MIYATAKE, Nobuo)[JP/JP] 〒676 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24 Hyogo, (JP) 吉野浩樹(YOSHINO, Hiroki)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区馬場通8-7 Hyogo, (JP) 細井英機(HOSOI, Hideki)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区西舞子8-16-19 Hyogo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: PARTICULATE SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER, PARTICULATE GRAFT COPOLYMER BASED ON SILICONE-MODIFIED ACRYLIC RUBBER, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 シリコーン変性アクリルゴム粒子、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract A novel particulate silicone-modified acrylic rubber prepared by grafting (B) 45 to 5000 parts by weight of a silicone rubber forming component comprising 99.9 to 80 wt.% of a low-molecular organosiloxane, 0.1 to 10 wt.% of a multifunctional silane compound and 0 to 10 wt.% of a reactive silane compound having a polymerizable unsaturated bond or a mercapto group in the molecule onto (A) 100 parts by weight of a particulate acrylic rubber and, if necessary, grafting (C) 0.1 to 5000 parts by weight of an acrylic rubber forming component onto the obtained graft polymer without specific equipment at a high conversion; a particulate graft copolymer graft based on a silicone-modified acrylic rubber that is prepared from the above novel rubber and that can improve the weathering and impact resistances of various thermoplastic resins; and a thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and the above particulate graft copolymer.</p>		

(57) 要約

(A) アクリルゴム粒子 100 重量部に、(B) 低分子量のオルガノシロキサン 99.9 ~ 80 重量%、と多官能シラン化合物 0.1 ~ 10 重量%と分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有している反応性シラン化合物 0 ~ 10 重量%からなるシリコーンゴム形成成分 45 ~ 5000 重量部をグラフト重合し、さらに要すれば(C) アクリルゴム形成成分 0.1 ~ 5000 重量部をグラフト重合することにより、特別の設備を用いることなく、かつ高い重合転化率でえられる新規なシリコーン変性アクリルゴム粒子および該粒子からえられ、各種熱可塑性樹脂の耐候性、耐衝撃性を改善しうるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子ならびに該樹脂と該グラフト共重合体粒子からなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RD	ロースデー
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア共和国
BB	バルバドス	GG	ガイアナ	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GH	グーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SS	スサ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	VA	ヴァチカン共和国	TD	チュニジア
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

シリコーン変性アクリルゴム粒子、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物

5

### 技術分野

本発明は、シリコーン変性アクリルゴム粒子、該ゴム粒子を用いた耐衝撃性、耐候性に優れたシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子および該グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂からなる耐候性および耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

10

### 背景技術

従来、熱可塑性樹脂にゴム粒子成分を含むグラフト共重合体粒子からなる改質剤を配合して、該樹脂の耐衝撃性を向上させることは、広く行なわれている。

15

前記グラフト共重合体粒子に含まれるゴム粒子成分としては、たとえばポリブタジエンゴム粒子、スチレンーブタジエン共重合体ゴム粒子、アクリルゴム粒子などが広く用いられている。

前記耐衝撃性を向上させるために、たとえば前記スチレンーブタジエン共重合体ゴム粒子にメタクリル酸メチルおよびスチレンをグラフト共重合してなる改質剤（いわゆる M B S 樹脂）、または前記アクリルゴム粒子にメタクリル酸メチルをグラフト重合してなる改質剤が、塩化ビニル系樹脂（塩化ビニル単独重合体樹脂および塩化ビニルにこれと共重合が可能な単量体、たとえば酢酸ビ

20

25

ニル、エチレン、アクリル酸エステル、臭化ビニルまたはこれらの2種以上を50%（重量%、以下同様）以下の範囲で共重合してえられる塩化ビニル共重合体樹脂をいい、さらに塩素化ポリ塩化ビニル（塩素含有率60～68%）も含む概念）に使用される耐衝撃性改質剤として市販されている。

また、これらのゴム粒子にビニル系単量体（ビニル単量体のみならず、ビニリデン単量体などの重合性C=C結合を有する単量体を含む概念）をグラフト重合してえられるグラフト共重合体粒子を耐衝撃性改質剤として熱可塑性樹脂に配合してえられるいわゆるゴム強化樹脂が知られている。このグラフト共重合体粒子としては、たとえばポリブタジエンゴム粒子にスチレンをグラフト重合してえられる耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリブタジエンゴム粒子にアクリロニトリルおよびスチレンをグラフト重合してえられるアクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS）などがよく知られている。

前記ポリブタジエンゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が $-80^{\circ}\text{C}$ 前後と低いいため耐衝撃性の改良効果は大きい、ポリブタジエンはその構造中に不飽和結合を含むので酸化劣化が起こりやすく、耐候性がわるいという問題がある。

一方、アクリルゴム粒子を用いてえられる耐衝撃性改質剤は、耐候性はよいが、 $T_g$ が $-50^{\circ}\text{C}$ 前後と比較的高いため、耐衝撃性、とくに低温時の耐衝撃性が充分でないという欠点がある。

これらの欠点を克服するために、シリコーンゴム粒子

やシリコーンゴム粒子を含む複合ゴム系のグラフト共重合体粒子を用いることが提案されている。

前記シリコーンゴム粒子を用いるばあい、耐候性が優れるうえ、Tgが $-120^{\circ}\text{C}$ と前記ポリブタジエン系ゴム粒子を用いるばあいと比べても低く、耐候性、耐衝撃性の改善が期待できる。

たとえば特開平4-100812号公報には、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴム(グラフト共重合体)粒子を用いることについて記載されている。この複合ゴム粒子は、まず環状シロキサンをアルキルベンゼンスルホン酸を用いて高圧ホモジナイザーなどにより水性媒体中に乳化分散させ、その状態で重合させてポリオルガノシロキサン粒子を含むエマルジョンを調製し、この粒子にアクリル酸ブチルなどを含浸したのちラジカル重合させることにより製造されている。しかし、前記特開平4-100812号公報に記載の複合ゴム粒子を製造するばあい、従来の乳化重合設備を用いる乳化重合法では製造できず、初期粒子径の設定に高圧ホモジナイザーなどの特別の設備が必要であり、従来の乳化重合設備しかもたない業者にとっては新規な設備投資を強いするという問題がある。

また、特開昭64-6012号公報には、アクリルゴム粒子のコアとポリオルガノシロキサンゴムのシェルからなる複合ゴム粒子が記載されている。この複合ゴム粒子は、アクリルゴム粒子を含むエマルジョンの存在下にシロキサンを追加し、重合させてえられるコア/シェル構造の複合ゴム粒子である。しかし、前記特開昭64-

6 0 1 2 号公報に記載の複合ゴム粒子を製造するばあい、  
従来の乳化重合設備はそのまま使用できるものの、コア  
であるアクリルゴム粒子とシェルであるポリオルガノシ  
ロキサンとの間に化学結合が存在せず（すなわち、グラ  
フト重合ではない）、複合ゴム系粒子としては不十分な  
5 ものであり耐衝撃性の発現に問題がある。さらに、この  
方法においてアクリルゴム粒子とポリオルガノシロキサ  
ンの合計量に対するアクリルゴム粒子の比率が70重量  
%以上の複合ゴム粒子を製造するばあい、オルガノシロ  
10 キサンの重合転化率が低下し、残存低分子量オルガノシ  
ロキサン量の割合が増えるという問題がある。

本発明者らは、前記問題に鑑み、鋭意検討を重ねた結  
果、第1段階としてアクリルゴムを重合する際に分子内  
に重合性不飽和結合と反応性シリル基を含む単量体を共  
15 重合し、第2段階でシリコーンゴム形成成分をグラフト  
重合することにより、アクリルゴム粒子にシリコーンゴ  
ム形成成分がグラフトしている新規な複合ゴム粒子（す  
なわち、シリコーン変性アクリルゴム粒子）を特別の設  
備を使用せずに製造できること、およびそのシリコーン  
20 変性アクリルゴム粒子からえられるシリコーン変性アク  
リルゴム系グラフト共重合体粒子を用いることが耐候性  
がよく、耐衝撃性の改善に極めて有効であることを見出  
した。

さらに、シリコーンゴムの含有量の低いシリコーン変  
25 性アクリルゴム粒子を製造するばあい、アクリルゴム粒  
子にシリコーンゴム形成成分をグラフト重合するに際し  
重合転化率が低下しない量を用い、さらにアクリルゴム  
形成成分をグラフト重合することにより、アクリルゴム

粒子にシリコーンゴム形成成分がグラフトしている複合  
ゴム粒子を高い重合転化率で、かつ特別の設備を使用せ  
ずにえられること、および該シリコーン変性アクリルゴ  
ム粒子からえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラ  
フト共重合体粒子を用いることが耐候性がよく、耐衝撃  
5 性の改善に極めて有効であることを見出した。

すなわち、本発明の目的は、特別の設備を用いること  
なく、かつ高い重合転化率でえられる新規なシリコーン  
変性アクリルゴム粒子および該粒子からえられ、各種熱  
10 可塑性樹脂の耐候性、耐衝撃性を改善しうるシリコーン  
変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子ならびに該樹  
脂と該グラフト共重合体粒子からなる熱可塑性樹脂組成  
物を提供することにある。

#### 発明の開示

15 本発明は、(A) (A-1) アルキル基の炭素数が1  
～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基  
の炭素数が4～12のメタアクリル酸アルキルエステル  
よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体99.  
9～65重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和結合  
20 を2つ以上有している多官能単量体0～5重量%、(A  
-3) 分子内に重合性不飽和結合と反応性シリル基を有  
している単量体0.1～10重量%および(A-4) 単  
量体(A-1)～(A-3)と共重合が可能な重合性不  
飽和結合を有している単量体0～20重量%(ただし、  
25 単量体(A-1)～(A-4)の合計は100重量%で  
ある)を共重合してなるアクリルゴム粒子100重量部  
に、

(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン 99.9 ~ 80 重量%、(B-2) 多官能シラン化合物 0.1 ~ 10 重量% および (B-3) 分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有している反応性シラン化合物  
5 0 ~ 10 重量% (ただし、該 (B-1) ~ (B-3) の合計は 100 重量% である) からなるシリコーンゴム形成成分 45 ~ 5000 重量部をグラフト重合 (ただし、単量体 (A-2) および該 (B-3) が同時に 0 になることはない) してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子 (以下、「シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1)」という) に関する。

本発明はさらに、(A) (A-1) アルキル基の炭素数が 1 ~ 12 のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が 4 ~ 12 のメタアクリル酸アルキルエステルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体  
15 99.9 ~ 65 重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上有している多官能単量体 0 ~ 5 重量%、(A-3) 分子内に重合性不飽和結合と反応性シリル基を有している単量体 0.1 ~ 10 重量% および (A-4) 単量体 (A-1) ~ (A-3) と共重合が可能な重合性不飽和結合を有している単量体 0 ~ 20 重量% (ただし、単量体 (A-1) ~ (A-4) の合計は 100 重量% である) を共重合してなるアクリルゴム粒子 100 重量部に、

25 (B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン 99.9 ~ 80 重量%、(B-2) 多官能シラン化合物 0.1 ~ 10 重量% および (B-3) 分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有している反応性シラン化合物



0 ~ 10 重量% (ただし、該 (B - 1) ~ (B - 3) の合計は 100 重量%である) からなるシリコーンゴム形成成分 45 ~ 5000 重量部をグラフト重合し (ただし、単量体 (A - 2) および該 (B - 3) が同時に 0 になる  
5 ことはない)、さらに

(C) (C - 1) アルキル基の炭素数が 1 ~ 12 のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が 4 ~ 12 のメタクリル酸アルキルエステルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体 99.9 ~ 75 重量%、  
10 (C - 2) 分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上有している多官能単量体 0.1 ~ 5 重量% および (C - 3) 単量体 (C - 1) ~ (C - 2) と共重合が可能な重合性不飽和結合を有している単量体 0 ~ 20 重量% (ただし、単量体 (C - 1) ~ (C - 3) の合計は 100 重量%である) からなるアクリルゴム形成成分 0.1 ~ 5000  
15 重量部

をグラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子 (以下、「シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2)」という) に関する。

20 なお、特に (D 1) または (D 2) を付さずに単に (D) と記するときには両者をいう。

本発明において、前記シリコーンゴム形成成分 (B) の量が 100 ~ 500 重量部であることが好ましい。

本発明において、前記アクリルゴム形成成分 (C) の  
25 量が 100 ~ 5000 重量部であることが好ましい。

また本発明は、前記いずれかに記載のシリコーン変性アクリルゴム粒子に、ビニル系単量体をグラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体

粒子に関する。

本発明は、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子10  
～90重量%に、前記ビニル系単量体90～10重量%  
(ただし、両者の合計は100重量%である)をグラフ  
5 ト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフ  
ト重合体粒子であることが好ましい。

本発明は、前記シリコーン変性アクリルゴム粒子の量  
が15～85重量%であり、前記ビニル系単量体の量が  
85～15重量%であるシリコーン変性アクリルゴム系  
10 グラフト重合体粒子であることが好ましい。

本発明において、前記ビニル系単量体が、芳香族ビニ  
ル系単量体、シアン化ビニル系単量体、アクリル酸系単  
量体およびメタクリル酸系単量体よりなる群から選ばれ  
た少なくとも1種の単量体であることが好ましい。

15 さらに本発明は、前記いずれかに記載のシリコーン変  
性アクリルゴム系グラフト重合体粒子2～60重量部  
と熱可塑性樹脂100重量部からなる熱可塑性樹脂組成  
物に関する。

本発明において、前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニ  
20 ル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリ  
ル重合体樹脂、スチレン-アクリロニトリル-N-フ  
ェニルマレイミド重合体樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-  
アクリロニトリル重合体樹脂、ポリメタクリル酸メチ  
ル樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン重合体樹脂、  
25 ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル  
樹脂およびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合  
体樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂で  
あることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）は、  
（A）（A-1）アルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数が4  
5 ～12のメタアクリル酸アルキルエステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体（以下、「単量体（A-1）」ともいう）99.9～65重量%、（A-2）分子内に重合性不飽和結合を2つ以上有している多官能単量体（以下、「単量体（A-2）」ともいう）0～5重量%、（A-3）分子内に重合性不飽和結合と反応性シリル基を有している単量体（以下、「単量体（A-3）」ともいう）0.1～10重量%および（A-4）単量体（A-1）～（A-3）と共重合が可能な重合性不飽和結合を有している単量体（以下、「単量体（A-4）」  
10 ともいう）0～20重量%（ただし、単量体（A-1）～（A-4）の合計は100重量%である）を共重合してなるアクリルゴム粒子（以下、「アクリルゴム粒子（A）」ともいう）100重量部に、  
（B）（B-1）低分子量のオルガノシロキサン（以下、「オルガノシロキサン（B-1）」ともいう）99.9  
20 ～80重量%、（B-2）多官能シラン化合物（以下、「化合物（B-2）」ともいう）0.1～10重量%および（B-3）分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有している反応性シラン化合物（以下、「化合物（B-3）」ともいう）0～10重量%（ただし、これら（B-1）～（B-3）の合計は100重量%である）からなるシリコーンゴム形成成分45～5000重

量部をグラフト重合（ただし、単量体（A-2）および化合物（B-3）が同時に0になることはない）（以下、この段階でえられる粒子を「アクリルゴム粒子（A'）」ともいい、またこの段階でえられるシリコンゴム形成成分のグラフト重合体鎖を「シリコンゴム鎖（B'）」  
5 ともいう）してなるシリコン変性アクリルゴム粒子である。

シリコン変性アクリルゴム粒子（D1）が、前記のごときアクリルゴム粒子を幹とし、シリコンゴム形成成分（B）をグラフト重合させた構造のものであるため、  
10 アクリルゴムにシリコンゴム鎖が化学結合したグラフト共重合体となり、シリコンゴムがアクリルゴム中に相分離することなく、極めて微細に分散した構造を形成しており、耐衝撃性の発現に有利である。

15 本発明のシリコン変性アクリルゴム粒子（D1）を製造するに際し、第1段のアクリルゴム粒子（A）の製造は、乳化重合法によって行なうことができるので、たとえば高圧ホモジナイザーのような特別の機器を必要とせず、従来からの乳化重合法で使用される設備によって  
20 製造することができるため設備投資が不要であるという利点を有する。それに加えて、グラフト共重合体を用いて耐衝撃性改質剤を調製する際の極めて重要な品質特性であるゴム粒子径の制御が従来からの乳化重合技術をそのまま踏襲することができ、同一粒子径をえようとすると、  
25 乳化重合法の方がホモジナイザーで分散するよりも少量の乳化剤で済み、残存乳化剤に起因する品質の問題が少ないという点でも有利である。

アクリルゴム粒子（A）の製造に使用する前記単量体

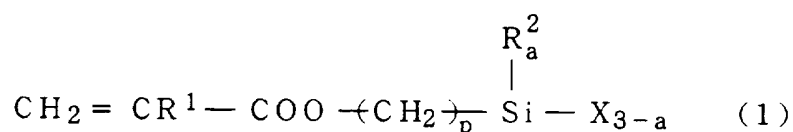
(A-1) は、アクリルゴム粒子 (A) の主骨格を形成するために使用される成分である。その具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどの炭素数 1~12 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数 4~12 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、えられる重合体のガラス転移点の低さおよび経済性の点から好ましいものとしては、アクリル酸 n-ブチルとその共重合成分の併用があげられる。前記併用系におけるアクリル酸 n-ブチルの含有割合は 60~100% (重量%、以下同様)、さらには 80~100% が好ましく、その共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどがあげられる。

前記単量体 (A-2) は、アクリルゴム粒子 (A) に架橋結合を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現するとともに、グラフト交叉剤としても働き、後述するビニル系単量体のグラフト活性点を、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) においては後述するアクリルゴム形成成分 (C) のグラフト活性点を提供するために使用する成分である。その具体例としてはたとえばメタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげ

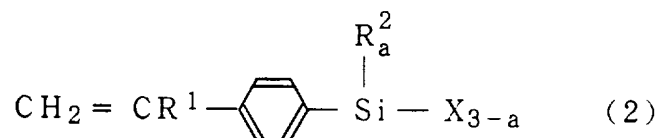
られる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、架橋効率とグラフト効率がよいという点からメタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリルがさらに好ましい。

前記単量体 (A-3) は、それが有している重合性不飽和結合により前記単量体 (A-1) などと共重合して共重合体がえられ、その結果、該共重合体の側鎖または末端に反応性シリル基が導入され、この反応性シリル基が次段で重合するシリコーンゴム形成成分 (B) のグラフト活性点として作用する。

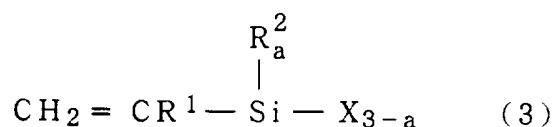
前記単量体 (A-3) の例としては、一般式 (1) :



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$  はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基、 $\text{X}$  はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはブトキシ基などのアルコキシ基、 $a$  は 0、1 または 2、 $p$  は 1 ~ 6 の整数である)、一般式 (2) :



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$  および  $a$  は前記と同じである) または一般式 (3) :



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X$ および $a$ は前記と同じである)  
で示される単量体などがあげられる。

一般式(1)で示される単量体の具体例としては、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、  
5  $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、  
 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、  
 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、  
 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、  
 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、  
10  $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、  
 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシランなどがあげられる。

また、一般式(2)で示される単量体の具体例としては、 $p$ -ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、  
15  $p$ -ビニルフェニルトリメトキシシラン、 $p$ -ビニルフェニルトリエトキシシラン、  
 $p$ -ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどがあげられる。

さらに、一般式(3)で示される単量体の具体例としては、  
20 ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどがあげられる。

前記単量体(A-1)~(A-3)と共重合が可能な単量体(A-4)は、ゴムの屈折率などを調整するための成分であり、その具体例としては、メタクリル酸、メ  
25 タクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、  
メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル単量体(ただし、前記単量体(A-1)の具体例以外のメタクリル酸エステル単量体をいう)、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレ

ンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

5 アクリルゴム粒子(A)を製造するための単量体(A-1)~(A-4)の使用割合は、単量体(A-1)99.9~65%、単量体(A-2)0~5%、単量体(A-3)0.1~10%、単量体(A-4)0~20%であり(ただし、これらの合計は100%である)、単量体  
10 (A-1)99.8~70%、単量体(A-2)0.1~5%、単量体(A-3)0.3~5%、単量体(A-4)0~10%であることが好ましく、単量体(A-1)99.7~84%、単量体(A-2)0.3~3%、単量体(A-3)1~5%、単量体(A-4)0~7%で  
15 あることがさらに好ましい。

単量体(A-1)の使用割合が、65%未満ではゴム弾性が低下して耐衝撃性が低下する。

単量体(A-2)は任意成分であるが、その使用割合が前記範囲内であることにより、適当な架橋密度がえられ、耐衝撃性が向上する。なお、単量体(A-2)は後  
20 記する単量体(B-3)とともに、それらの使用割合が同時に0%になることはない。

単量体(A-3)の使用割合が0.1%未満では、えられるアクリルゴム粒子(A)に対するシリコンゴム  
25 形成成分(B)のグラフト量が低く、耐衝撃性が低下する原因となり、また、10%を超えると、酸性下でのシリコンゴム形成成分(B)のグラフト重合時に、該グラフト重合以外に反応性シリル基同士の自己縮合の程度



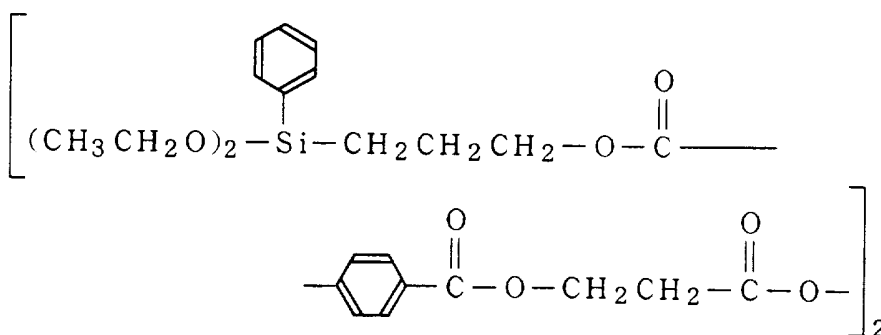
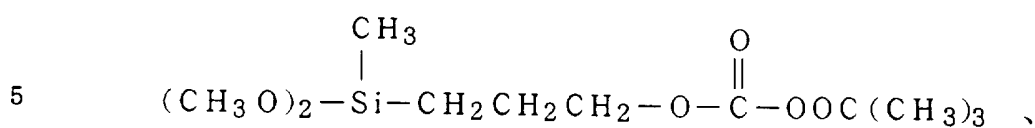
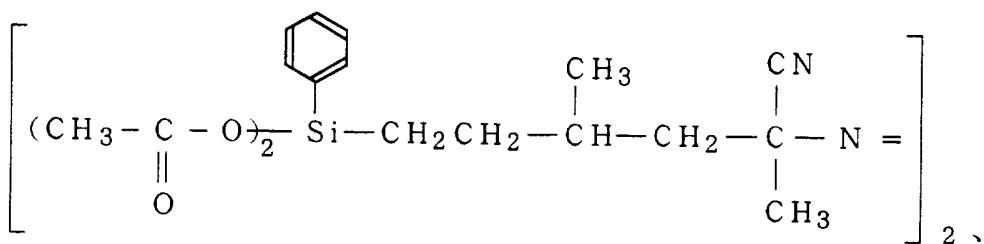
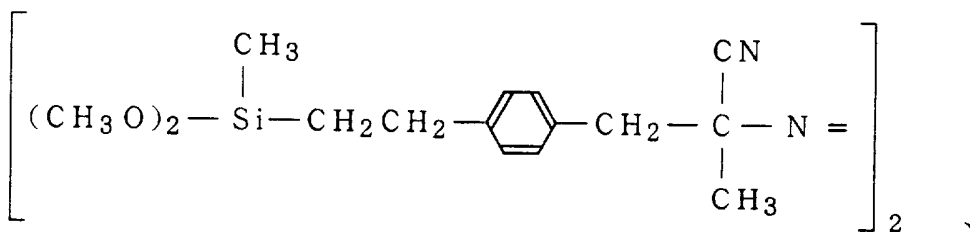
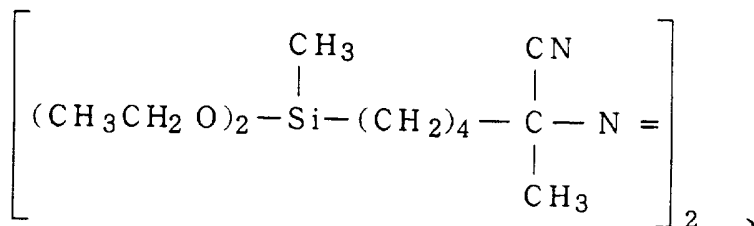
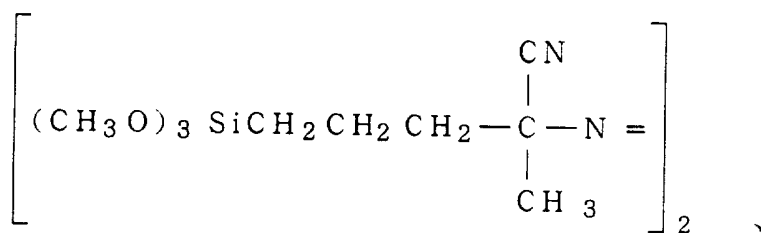
が大きくなり、ゴムの架橋密度が高くなり過ぎて、耐衝撃性が低下する。

単量体（A-4）は任意成分であるが、その使用割合が前記範囲内であることにより、えられるシリコーン変  
5 性アクリルゴム粒子の屈折率、耐衝撃性を調整することができる。

本発明におけるアクリルゴム粒子（A）は、前記単量体（A-1）～（A-4）を前記使用割合で通常の乳化重合法（たとえば特開昭50-88169号公報や特開  
10 昭61-141746号公報に記載されている方法）により重合させてえられるエマルションからうることができる。ただし、該乳化重合法に用いる乳化剤は、酸性領域でも乳化剤としての活性を失わないものを使用しなければならず、その例としてはアルキルベンゼンスルホン  
15 酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、パラフィンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウムなどがあげられる。なお、長鎖脂肪酸のナトリウム塩、たとえばオレイン酸ナトリウムやパルミチン酸ナトリウムなどは酸性領域で乳化剤としての活性を失うので、好  
20 ましくない。

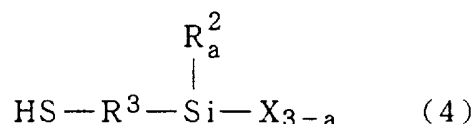
前記乳化重合法において使用する重合開始剤や、要すれば使用される連鎖移動剤にはとくに限定はないが、重合開始剤や連鎖移動剤として反応性シリル基を有するものを使用するばあいには、分子鎖末端に反応性シリル基  
25 を有するアクリルゴム粒子（A）を製造することができる。

前記反応性シリル基を有する重合開始剤の具体例としては、

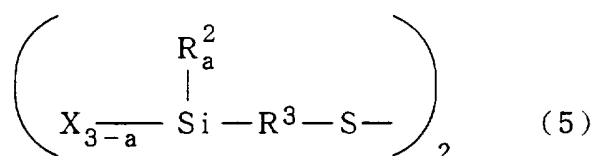


などがあげられる。

前記反応性シリル基を有する連鎖移動剤としては、たとえば一般式(4)：



- 5 (式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ および $a$ は前記と同じ、 $\text{R}^3$ は炭素数1～18のアルキレン基などの2価の有機基を表わす)または一般式(5)：



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{X}$ および $a$ は前記と同じ)

- 10 で示されるものがあげられ、一般式(4)で示される連鎖移動剤の具体例としては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

- 15 アクリルゴム粒子(A)の粒子径は、前記乳化剤の使用量の増減などの通常の乳化重合技術を用いて制御可能であり、耐衝撃性を発現する点から20～1000nm、好ましくは40～500nmの範囲内の粒子径のものが使用される。

- 20 このようにして製造してえられるアクリルゴム粒子(A)は、前記単量体(A-1)、前記単量体(A-2)、前記単量体(A-3)およびこれらの単量体と共重合が可能な単量体(A-4)(もちろん、単量体(A-2)や単量体(A-4)を使用しないばあいにはそれらは含ま

れない)がランダム共重合したものが、さらに単量体(A-2)や単量体(A-3)に存在する反応性基の一部によって架橋した構造を有しており、その物理的および化学的性質としては従来のアクリルゴム弾性体の性質を保持し、なおかつ残存している該反応性基がシリコーンゴム形成成分(B)と反応しうる活性点となっている。

つぎに、シリコーンゴム形成成分(B)がグラフト重合してえられる前記アクリルゴム粒子(A')は、前記のようにして製造してえられるアクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンの存在下でシリコーンゴム形成成分(B)の縮重合を行なうことにより、製造される。

シリコーンゴム形成成分(B)は、前記オルガノシロキサン(B-1)を主原料とし、前記化合物(B-2)および必要に応じて使用される前記化合物(B-3)からなり、アクリルゴム粒子(A)にグラフト重合してえられるシリコーンゴム鎖(B')を形成し、アクリルゴム粒子(A)にガラス転移点が低く、かつ耐候性の優れた成分を導入して、耐衝撃性と耐候性を改善するために使用するものであり、前記のとおり本発明の最大の特徴となる成分である。

主原料の前記オルガノシロキサン(B-1)は、シリコーンゴム鎖(B')の主骨格を構成するための成分であり、その具体例としては、直鎖状または分岐鎖状のものが使用可能であるが、乳化重合系への適用可能性および経済性の点から環状シロキサンが好ましい。その具体例としては、6~12員環の、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

ヘキサシロキサンなどがあげられる。また、2官能性のアルコキシシランも前記オルガノシロキサン(B-1)として使用でき、その具体例としては、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシランなどがあげられる。さらには、低分子量のオルガノシロキサンと2官能性のアルコキシシランを併用することもできる。

前記化合物(B-2)は、シリコーンゴム鎖(B')を架橋させる架橋剤として働き、ゴム弾性を発現するための成分であり、その具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシランなどがあげられる。

前記化合物(B-3)は、グラフト交叉剤として働き、後述するビニル系単量体のグラフト活性点を、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)のばあいは、さらにアクリルゴム形成成分(C)のグラフト活性点を提供するための成分である。その具体例としては、アクリルゴム粒子(A)を製造するときに用いた前記単量体(A-3)と同じもの、または前記一般式(4)で示される分子内にメルカプト基を有している反応性シランが使用できる。なお、反応性シランがトリアルコキシシラン型であるものは、グラフト交叉剤兼架橋剤として使用できる。また、それ以外に、分子内に不飽和結合を有する環状シロキサン、たとえばテトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラメタクリロイルオキシプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサンなども使用しうる。

シリコーンゴム形成成分(B)として用いる前記(B-1)~(B-3)の使用割合は、オルガノシロキサン(B-1)99.9~80%、化合物(B-2)0.1

～ 10%、化合物 (B-3) 0～10% であり (ただし、これらの合計は 100% である)、オルガノシロキサン (B-1) 99.5～93%、化合物 (B-2) 0.5～5%、化合物 (B-3) 0～3% であることが好ましい。  
5

オルガノシロキサン (B-1) の使用割合が、80% 未満では架橋密度が高くなりすぎて耐衝撃性が低くなる。

化合物 (B-2) の使用割合が 0.1% 未満のばあい、架橋密度が低すぎてゴムとして良好な性質を示さず、耐  
10 衝撃性が低い水準にとどまり、逆に 10% を超えると架橋密度が高くなりすぎ、このばあいにも耐衝撃性が低下する。

シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) のばあい、化合物 (B-3) は、重合後、後述するアクリルゴム形成成分 (C) をグラフト重合するときのグラフト活性点  
15 ともなるが、グラフト活性点として既にアクリルゴム粒子 (A) 中に多官能単量体 (A-2) を共重合しているばあいには、必ずしも用いる必要はないという点で任意成分である。しかし、グラフト効率をあげるために化合物 (B-3) を使用することが好ましい。ただし、化合物 (B-3) の使用割合が 10% を超えると、架橋密度が高くなりすぎ、耐衝撃性の低下を惹起し、好ましくない。  
20

前記アクリルゴム粒子 (A) へのシリコーンゴム形成成分 (B) のグラフト重合は、たとえば前記オルガノシ  
25 ロキサン (B-1)、前記化合物 (B-2) および必要に応じて使用される前記化合物 (B-3) を混合した液をアクリルゴム粒子 (A) を含むエマルジョンに一括添

加し、ついで系のpHをアルキルベンゼンスルホン酸や硫酸などで2～4に調整したのち加熱することにより行なうことができる。なお、前記(B-1)～(B-3)などからなる混合液を一括添加後、一定時間攪拌してからpHをさげてもよい。また、pHを下げたアクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンにシリコーンゴム形成成分(B)を逐次追加することによっても行なうことができる。

前記一括添加または逐次追加するばあい、シリコーンゴム形成成分(B)はそのままの状態または水および乳化剤と混合して乳化液とした状態のいずれでも実施できるが、重合速度の面から、乳化状態で追加する方法を用いることが好ましい。

シリコーンゴム形成成分(B)の使用量は、製造効率および耐衝撃性の発現の点から、アクリルゴム粒子(A)100部(重量部、以下同様)に対して、45～5000部、好ましくは100～500部、さらに好ましくは100～200部である。

シリコーンゴム形成成分(B)の使用量が、45部未満であると重合転化率が低くなり、未反応のシリコーンゴム形成成分(B)が残存することになり製造効率が低下する。また、5000部を超えると、シリコーンゴム形成成分(B)をそのままの状態でアクリルゴム粒子(A)を含むエマルジョンに添加したばあい、シリコーンゴム形成成分(B)が相分離して重合効率が低下し、またシリコーンゴム形成成分(B)を乳化して添加したばあい、シリコーンゴムのみからなる粒子が生成し耐衝撃性を低下させる。

この重合過程で生成したシリコーンゴム鎖（B'）は、前記オルガノシロキサン（B-1）、必要に応じて使用する前記化合物（B-3）がランダムに共重合し、生成した主鎖が前記化合物（B-2）（架橋剤）と反応して架橋し、網目構造を形成し、その末端の一部はアクリルゴム粒子（A）の側鎖に存在する反応性シリル基にグラフトして化学的に結合している。

このようにして、シリコーンゴム形成成分（B）がグラフト重合しているシリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）を製造することができる。

シリコーンゴムの含有量が低いシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）をうるためには、シリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）を含むエマルションの存在下にアクリルゴム形成成分（C）をグラフト重合する。

シリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）は、まず、アクリルゴム粒子（A）を幹とし、単量体（A-3）に由来する反応性シリル基を活性点としてシリコーンゴム形成成分（B）をグラフト重合してシリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）がえられる。つぎに、このシリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）に存在している単量体（A-2）または化合物（B-3）の少なくとも一方に由来する重合性不飽和結合を活性点として、アクリルゴム形成成分（C）をグラフト重合してシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）がえられる。

このシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）は、シリコーンゴム鎖（B'）が共有結合によりアクリルゴム粒子（A）に導入されていることに最大の特徴があり、またシリコーンゴム鎖（B'）を導入したのちにアクリ

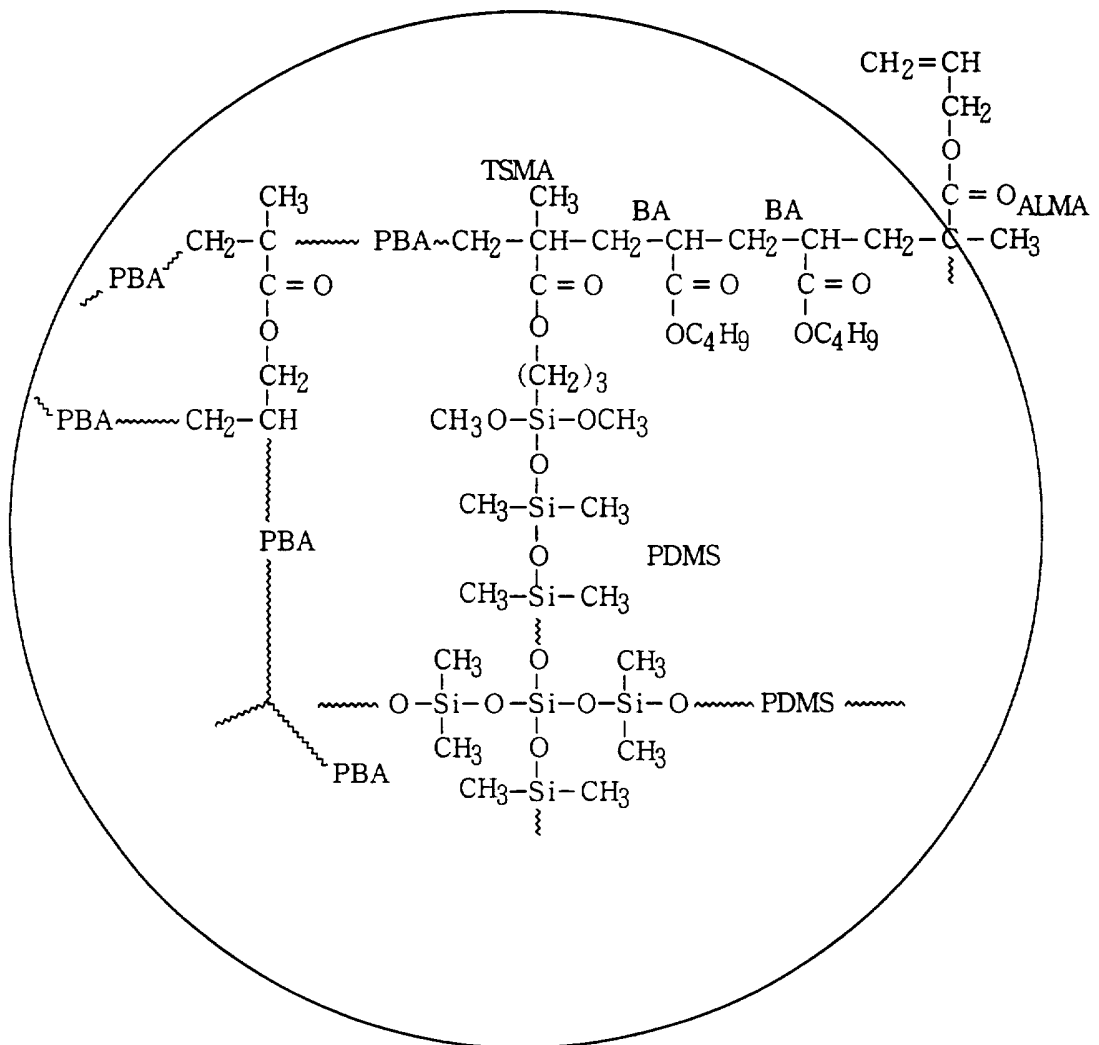



ルゴム形成成分（C）がグラフト重合されているので、明らかではないが、たとえばアクリルゴム中にシリコーンゴムが通常極めて微細に分散したような構造を有していることなどが考えられる。

- 5 また、明らかではないが、このような構造を有していることにより、本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）は、たとえば耐衝撃性の発現に大きく寄与していることも考えられる。

10 本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）の構造をさらに具体的に説明する。

式（I）：



は本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）の構造の一部を説明するための一例を示している。式（I）において、実線で示される円はシリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）の輪郭を、また  はそれぞれの単量体からえられる重合体鎖をいずれも模式的に示しており、

5 またBAはアクリル酸n-ブチル、ALMAはメタクリル酸アリル、TSM Aはγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、PBAはポリアクリル酸n-ブチル、PDMSはポリジメチルシロキサンを示す。

10 シリコーン変性アクリルゴム粒子は、まずBAを主体としてこれとALMA、TSM Aを共重合してアクリルゴム粒子（A）が形成され、つぎにTSM Aのトリメトキシシリル基を活性点としてたとえばヘキサメチルシクロトリシロキサンをグラフト重合してシリコーンゴム鎖

15 （B'）が導入され、さらにALMAのアリル基を活性点としてBAなどのアクリルゴム形成成分をグラフト重合（ただし、このアクリルゴム形成成分（C）のグラフト重合によりえられる重合体鎖は式（I）には示されていない）してえられる構造を有している。

20 本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）を製造するばあい、第1段階のアクリルゴム粒子（A）の製造は、通常のアクリル重合によって行なうことができるので、たとえば高圧ホモジナイザーのような特別の機器を必要とせず、従来からのアクリル重合法で使用される設備に

25 よって製造することができるため、設備投資が不要であるという利点を有する。それに加えて、シリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）を用いて、後述する耐衝撃性改質剤として有用なシリコーン変性アクリルゴム系グラ

フト共重合体粒子（F）を製造する際、極めて重要な品質特性であるゴム粒子径を、従来の乳化重合技術のまま踏襲して、制御することができる。また、同一粒子径をえようとすると、前記乳化重合法の方がホモジナイ  
5 ザーで分散するよりも少量の乳化剤で済み、残存乳化剤に起因する品質の問題が少ないという点でも有利である。

アクリルゴム形成成分（C）は、前記単量体（C-1）、前記単量体（C-2）および前記単量体（C-3）（もちろん、単量体（C-3）を使用しないばあいにはそれ  
10 らは含まれない）からなり、シリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）中のアクリルゴム成分（A）（および／またはシリコーンゴム鎖（B'）にグラフト交叉剤を使用したばあいはシリコーンゴム形成成分（B））にグラフトしたシリコーン変性アクリルゴム粒子を形成し、シリ  
15 コーンゴム形成成分（B）の重合転化率を低下させずにシリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）中のシリコーンゴム鎖（B'）の量を調節するために使用するものである。したがって、シリコーンゴム鎖（B'）の割合が高いシリコーン変性アクリルゴム粒子を製造するばあいは必要のない成分である。通常シリコーンゴム鎖（B'）  
20 の含量（シリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）の重量基準）が30%以下、好ましくは40%以下のばあいに（C）成分を使用する。

前記単量体（C-1）、前記単量体（C-2）および  
25 前記単量体（C-3）はそれぞれ、アクリルゴム粒子（A）の製造時に用いた前記単量体（A-1）、前記単量体（A-2）および前記単量体（A-4）と同じものが使用できる。

アクリルゴム形成成分 (C) として用いる前記単量体 (C-1) ~ (C-3) の使用割合は、単量体 (C-1) 99.9 ~ 75%、単量体 (C-2) 0.1 ~ 5%、単量体 (C-3) 0 ~ 20% であり (ただし、これらの合計は 100% である)、単量体 (C-1) 99.8 ~ 75%、単量体 (C-2) 0.1 ~ 5%、単量体 (C-3) 0 ~ 10% であることが好ましく、単量体 (C-1) 99.7 ~ 84%、単量体 (C-2) 0.3 ~ 3%、単量体 (C-3) 0 ~ 7% であることがさらに好ましい。

10 単量体 (C-1) の使用割合が、75% 未満ではゴム弾性が低下して耐衝撃性が低下する。

単量体 (C-2) および単量体 (C-3) の使用割合を前記範囲内に限定する理由は、いずれも前記単量体 (A-2) および単量体 (A-4) のばあいと同じ理由があげられる。

シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) を製造するには、前記アクリルゴム粒子 (A') を含むエマルジョンの pH を中性にしたのち、通常の乳化重合法で実施できる。このばあいは、前記第 1 段階のアクリルゴム粒子 (A) をうるための重合のばあいと異なり、脂肪酸アルカリ金属塩も乳化剤として使用することができる。

アクリルゴム形成成分 (C) の使用量は、耐衝撃性の発現の点から、アクリルゴム粒子 (A) 100 部に対して、0.1 ~ 5000 部であり、100 ~ 5000 部であることが好ましい。

25 このように、通常の乳化重合法で製造されうる本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) は、たとえば前記式 (I) で示されるような構造を有している。す

なわち、シリコーン変性アクリルゴム粒子（D2）は、前記単量体（A-1）および（C-1）の重合体からなる主鎖を骨格とし、前記単量体（A-2）および（C-2）と反応して架橋し、網目構造を有している。この単  
5 量体（A-2）および（C-2）は、その不飽和結合の全てが重合に関与しているわけではなく、その一部は側鎖に不飽和結合を有した形で前記主鎖からなる骨格中に存在し、後述するビニル系単量体（E）のグラフト重合の活性点ともなる。また、前記単量体（A-3）も前記  
10 主鎖からなる骨格の一部として共重合される。また、前記単量体（A-3）に由来し、側鎖に存在する反応性シリル基とシリコーンゴム鎖（B'）との間に化学結合が存在する。

シリコーンゴム鎖（B'）は、ポリオルガノシロキサンを骨格とし、前記単量体（B-2）により架橋点が形成され、網目構造を有する。  
15

すなわち、シリコーン変性アクリルゴム粒子（D）にはアクリルゴム粒子（A）自体の網目構造とシリコーンゴム鎖（B'）による網目構造が同時に存在し、アクリル  
20 ルゴム粒子（A）とシリコーンゴム鎖（B'）の間には化学結合が存在している。

このため、このシリコーン変性アクリルゴム粒子（D）中の有機溶剤による不溶解分（通常ゲル含量とよばれる）は、85%以上である。

25 このように製造されたシリコーン変性アクリルゴム粒子（D）にビニル系単量体（以下、「ビニル系単量体（E）」ともいう）をグラフト重合させることにより、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子（以下、「グ

ラフト共重合体粒子（F）」ともいう）が製造される。

ビニル系単量体（E）は、後述する熱可塑性樹脂とシリコーン変性アクリルゴム粒子（D）とをブレンドするばあい、熱可塑性樹脂との相溶性を確保し、熱可塑性樹脂中にシリコーン変性アクリルゴム粒子（D）をより均一に分散させる目的で、シリコーン変性アクリルゴム粒子（D）にグラフト重合するために使用されるものである。ビニル系単量体（E）の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸系単量体、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸系単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記シリコーン変性アクリルゴム粒子（D）にビニル系単量体（E）をグラフト重合するには、通常の乳化重合法があげられ、該乳化重合によってえられるグラフト共重合体粒子（F）のエマルションは塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩により凝固後、脱水乾燥して該グラフト共重合体粒子（F）からなる粉末として回収することができる。

シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子（F）中でシリコーン変性アクリルゴム粒子（D）の占める割合は、耐衝撃性の発現の点から、10～90%で

あり、15～85%であることが好ましい。

前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D)の割合が10%未満のばあい、ゴム成分の含有量が低くなりすぎて十分な耐衝撃性を発現できない傾向にあり、90%を  
5 こえると、グラフトする単量体の量は少なく、熱可塑性樹脂と配合したときマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性がよくなり、やはり耐衝撃性が低下する傾向にある。

このようにしてえられるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F)は、たとえば耐衝撃性改質剤として有用であり、各種の熱可塑性樹脂(以下、「熱可塑性樹脂(G)」ともいう)に配合することにより耐  
10 衝撃性が改善された熱可塑性樹脂組成物(以下、「熱可塑性樹脂組成物(H)」ともいう)が製造される。

熱可塑性樹脂(G)としては、たとえばポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体樹脂、  
20 ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂などのポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体樹脂などがあげられる。

熱可塑性樹脂(G)100部に対するグラフト共重合体粒子(F)の添加量としては2～60部であることが成形品物性をバランスよくえられる点から好ましく、5  
25 ～30部であることがさらに好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物（H）をうる方法としては、熱可塑性樹脂（G）と耐衝撃性改質剤としてのグラフト共重合体粒子（F）とを、たとえばヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどを用いて粉末同士、粉末と  
 5 ペレット、粉末とフレークなどの形態で混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどを用いて熔融混練することなどがあげられる。

このとき、通常使用される配合剤、たとえば可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔  
 10 料、ガラス繊維、充填剤などを配合することができる。

また、その耐衝撃性を改善するための熱可塑性樹脂（G）が乳化重合法で製造されるばあい、該熱可塑性樹脂（G）とグラフト共重合体粒子（F）とをいずれもエマルションの状態  
 15 でブレンドしたのち、共凝固することで熱可塑性樹脂組成物（H）をうることも可能である。

このようにしてえられる熱可塑性樹脂組成物（H）の成形法としては、通常、熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、たとえば射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などがあげられる。

えられる成形品は、従来の耐衝撃性改質剤を配合したものに比べて、とくに耐衝撃性および耐候性が優れている。

本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子（D1）としては、たとえばつぎのようなものが好ましくあげられ  
 25 る。

（A）

- ・単量体（A-1） 99.9～65%
- ・単量体（A-2） 0～5%



- ・単量体 (A - 3) 0.1 ~ 10%
  - ・単量体 (A - 4) 0 ~ 20%
- を共重合してなるアクリルゴム粒子 100部に  
(B)
- 5 ・オルガノシロキサン 99.9 ~ 80%  
(B - 1)
- ・化合物 (B - 2) 0.1 ~ 10%
  - ・化合物 (B - 3) 0 ~ 10%
- からなるシリコーンゴム形成成分 45 ~ 5000部を  
10 グラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子  
(以下、「シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1 - 1)」  
ともいう) は、特別な設備が不要である点で有利である。  
より好ましくは、  
(A)
- 15 ・単量体 (A - 1) 99.9 ~ 65%  
・単量体 (A - 2) 0 ~ 5%  
・単量体 (A - 3) 0.1 ~ 10%  
・単量体 (A - 4) 0 ~ 20%
- を共重合してなるアクリルゴム粒子 100部に  
20 (B)
- ・環状シロキサンからなるオルガノ  
シロキサン (B - 1) 99.9 ~ 80%
  - ・テトラアルコキシシランまたは  
トリアルコキシアルキルシラン
- 25 からなる化合物 (B - 2) 0.1 ~ 10%
- ・分子内に重合性不飽和結合と反応性  
シリル基を有している化合物または  
前記一般式 (4) で示される分子内に

メルカプト基を有している反応性シラン  
または環状シロキサンからなる化合物

(B-3) 0 ~ 10%

からなるシリコーンゴム形成成分 45 ~ 5000部を  
5 グラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子  
(以下、「シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1-2)」  
ともいう)は、耐候性の点で優れている。

また本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト  
共重合体粒子(F)としては、たとえばつぎのようなも  
10 のが好ましくあげられる。

前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1-1)に  
(E)ビニル系単量体を  
グラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グ  
ラフト共重合体粒子(以下、「シリコーン変性アクリル  
15 ゴム系グラフト共重合体粒子(F1-1)」ともいう)  
は、熱可塑性樹脂に耐衝撃性、耐候性を与える点で有利  
である。

より好ましくは、

前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1-2)に  
20 (E1)芳香族系ビニル単量体、シアン化ビニル系  
単量体、アクリル酸系単量体およびメタ  
クリル酸系単量体またはこれらの2種以上  
からなるビニル系単量体を

グラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グ  
ラフト共重合体粒子(以下、「シリコーン変性アクリル  
25 ゴム系グラフト共重合体粒子(F1-2)」ともいう)  
は、熱可塑性樹脂(G)中での分散性に優れている。

さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物(H)としては、

たとえばつぎのようなものが好ましくあげられる。

前記シリコーン変性アクリルゴム系

グラフト共重合体粒子 (F 1 - 1)            2 ~ 60 部と  
(G) 熱可塑性樹脂                            100 部

- 5  からなる熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、耐候性を有する成形品を提供できる点で有利である。

本発明のシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) としては、たとえばつぎのようなものが好ましくあげられる。

- 10 (A)

・単量体 (A - 1)                            99.9 ~ 65 %  
・単量体 (A - 2)                            0 ~ 5 %  
・単量体 (A - 3)                            0.1 ~ 10 %  
・単量体 (A - 4)                            0 ~ 20 %

- 15 を共重合してなるアクリルゴム粒子            100 部に

(B)

・オルガノシロキサン (B - 1)            99.9 ~ 80 %  
・化合物 (B - 2)                            0.1 ~ 10 %  
・化合物 (B - 3)                            0 ~ 10 %

- 20  からなるシリコーンゴム形成成分    45 ~ 5000 部を  
グラフト重合し、さらに

(C)

・単量体 (C - 1)                            99.9 ~ 75 %  
・単量体 (C - 2)                            0.1 ~ 5 %  
25  ・単量体 (C - 3)                            0 ~ 20 %

からなるアクリルゴム形成成分    0.1 ~ 5000 部を  
グラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子  
(以下、「シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2 - 1)」

ともいう)は、特別な設備が不要で高い重合転化率でえられる点で有利である。

より好ましくは、

(A)

5	・単量体 (A - 1)	99.9 ~ 65%
	・単量体 (A - 2)	0 ~ 5%
	・単量体 (A - 3)	0.1 ~ 10%
	・単量体 (A - 4)	0 ~ 20%
	を共重合してなるアクリルゴム粒子	1000部に

10 (B)

	・環状シロキサンからなるオルガノシロキサン (B - 1)	99.9 ~ 80%
	・テトラアルコキシシランまたはトリアル コキシアルキルシランからなる化合物 15 (B - 2)	0.1 ~ 10%
	・分子内に重合性不飽和結合と反応性シリル基 を有している化合物または前記一般式(4) で示される分子内にメルカプト基を有して いる反応性シランまたは環状シロキサン 20 からなる化合物 (B - 3)	0 ~ 10%
	からなるシリコーンゴム形成成分	45 ~ 5000部を
	グラフト重合し、さらに	

(C)

	・単量体 (C - 1)	99.9 ~ 75%
25	・単量体 (C - 2)	0.1 ~ 5%
	・単量体 (C - 3)	0 ~ 20%
	からなるアクリルゴム形成成分	0.1 ~ 5000部を
	グラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子	

(以下、「シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-2)」ともいう)は、耐候性の点で優れている。

また本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F)としては、たとえばつぎのようなものが好ましくあげられる。

前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-1)に(E)ビニル系単量体をグラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(以下、「シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-1)」ともいう)は、熱可塑性樹脂に耐衝撃性、耐候性を与える点で有利である。

より好ましくは、

前記シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2-2)に(E1)芳香族系単量体、シアン化ビニル系単量体、アクリル酸系単量体およびメタクリル酸系単量体またはこれらの2種以上からなるビニル系単量体を

グラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(以下、「シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-2)」ともいう)は、熱可塑性樹脂(G)中での分散性に優れている。

さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物(H)としては、たとえばつぎのようなものが好ましくあげられる。

前記シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F2-1) 2~60部と  
(G)熱可塑性樹脂 100部

からなる熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、耐候性を有

する成形品を提供できる点で有利である。

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

5 なお、以下の実施例および比較例における試験は、つぎのように行なった。

アイゾット衝撃強度：ASTM D-256に準じて、  
0℃および23℃でノッチ付1/4インチ  
バーで測定した。

10 なお、サンシャインウェザオメーターで300時間暴露した試験片についても同様にして測定した。

ゲル含量：試料を室温にて攪拌下トルエンに8時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離し、試料中のトルエン不溶分の重量分  
15 率を測定した。

また、重合転化率は、つぎのようにして求めた。

(A) 成分の重合転化率は、エマルション中の固形成分(A)を120℃の熱風乾燥器(1時間)で乾燥し、  
20 [(固形成分(A)量) / (仕込み単量体(A)量)] × 100 (%)により求めた。

(B) 成分の重合転化率は、エマルション中の固形成分(A+B)を前記と同様にして乾燥させ、  
[(固形成分(A+B)量 - 固形成分(A)量) / (仕込み単量体(B)量)] × 100 (%)により求めた。

25 (C) 成分の重合転化率は、エマルション中の固形成分(A+B+C)を前記と同様にして乾燥させ、  
[(固形成分(A+B+C)量 - 固形成分(A+B)量) / (仕込み単量体(C)量)] × 100 (%)により求めた。

## 実施例 1 および比較例 1

(1) シリコーン変性アクリルゴム (D1) の製造  
 攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、  
 温度計を備えた 5 口フラスコに表 1 に記載の成分を一括  
 5 して仕込んだ。

表 1

成 分	量 (部)
脱イオン水	250
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)	0.4
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS)	0.4
硫酸第 1 鉄	0.005
エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (EDTA)	0.01

つぎに系をチッ素置換しながら 40 °C に昇温し、表 2  
 に記載の混合物を 4 時間かけて追加し、追加終了後 1 時  
 間攪拌を続け、重合を完結した。転化率は 99.5 % で  
 10 あった。なお、重合途中、1、2、3 時間目に SDBS 0.  
 2 部をそれぞれ追加した。このアクリルゴム粒子の平均  
 粒子径は 130 nm であった。

表 2

成 分	量 (部)
アクリル酸 n-ブチル (BA)	50
メタクリル酸アリル (ALMA)	0.25
γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメト キシシラン (TSMA)	0.5
クメンヒドロパーオキシサイド (CHP)	0.1

別に、シリコーンゴム原料（シリコーンゴム形成成分）として表3に記載の混合液をホモミキサーで10000RPMで10分間攪拌して、エマルジョンを調製した。

表 3

成 分	量 (部)
脱イオン水	90
SDBS	0.7
オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)	50
テトラエトキシシラン (TES)	1

5 前記シリコーンゴム原料エマルジョンを前記のアクリルゴムエマルジョンに一括添加した。系を80℃に約30分かけて昇温後、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) 1部を添加した。80℃で4時間反応後、25℃に冷却して20時間保持した。シリコーンゴム原料の重合転化  
10 率は、86.3%であった。

系のpHを水酸化ナトリウムで7.0±0.5に戻し、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1) のエマルジョンをえた。

えられたエマルジョンの固形分濃度は21.5%で、  
15 平均粒子径は160nmであった。また、この変性ゴムのゲル含量 (%) は92%であった。

(2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体 (E) の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、  
20 温度計を備えた5口フラスコに表4に記載の成分を一括して仕込んだ。表5に記載の混合物を45℃で2時間か



けて追加し、追加終了後も30分間撹拌を続け、重合を完了させた。

表 4

成 分	量 (部)
シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1) (固形分)	70
SFS	0.2
硫酸第1鉄	0.005
EDTA	0.01

表 5

成 分	量 (部)
メタクリル酸メチル (MMA)	30
CHP	0.1

5 MMAの重合転化率は、99.2%で、エマルションの固形分濃度は、28.3%であった。このグラフト共重合体粒子の平均粒子径は180nmであった。

ついで、このエマルションに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体の粉末をえた。

### (3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製

表6に示す配合物を155℃に調節した熱ロールで5分間混練したのち、180℃×100kg/cm<sup>2</sup>の熱プレスで15分間圧縮成形することにより、試験片を作製した。

15 なお、比較例1として市販のアクリルゴム系耐衝撃性

改質剤を用い、同配合、同手順で試験片を作製した。

表 6

成 分	量 (部)
塩化ビニル樹脂 (平均重合度 700)	100
グラフト共重合体	10
ジブチルスズメルカプタイド	2
エポキシ化大豆油	1
油性ワックス	0.5

えられた試験片を用いて、アイゾット衝撃強度を 23℃ および 0℃ で測定した。また、サンシャインウェザオ  
5 メーターで 300 時間暴露した試験片についても同じ試験を行なった。結果を表 7 に示す。

表 7

実施例 番 号	アイゾット衝撃強度 (kg · cm / cm)			
	成形直後		300 時間暴露後	
	23℃	0℃	23℃	0℃
1	140	30	96	18
比較例 1	30	9	16	6

表 7 の結果から、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 1) を用いたグラフト共重合体は、PVC 用の改質剤として  
10 アクリルゴム粒子を用いたものより耐衝撃性および耐侯性に優れることがわかる。

実施例 2 ~ 4 および比較例 2

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 1) の製造

重合単量体の使用割合を表 8 に示す割合に変更した場合は実施例 1 と同じ手順でシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 1) を製造した。

表 8

実施例番号		2	3	4	比較例 2
アクリル ゴム (A) 成分 (部)	BA	60	30	60	60
	ALMA	0.6	0.15	0.6	0.6
	T SMA	0.3	0.3	0.3	-
シリコーン ゴム (B) 成分 (部)	D4	40	70	39	40
	TES	0.8	0.7	0.8	0.8
	TVTMS *	-	-	1	-
重合 転 化 率 (%)	(A)	99.0	99.1	99.5	99.0
	(B)	80.1	85.0	81.0	80.5
	(A) + (B)	91.4	89.2	92.1	91.6
平均粒子径 (nm)		180	158	178	188

\* テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン

5 (2) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体  
(F) の製造

(1) でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 1) のエマルジョンを含む表 9 の成分を仕込み、表 10 の混合物を 45℃で 2 時間かけて追加し、追加終了後も 30  
10 分間攪拌を続けて重合を完了させた。

表 9

成 分	量 (部)
シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1) (固形分)	70
SFS	0.2
硫酸第1鉄	0.005
EDTA	0.01

表 10

成 分	量 (部)
MMA	30
CHP	0.1

えられたエマルジョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してシリコーン変性アクリル  
5 ゴム系グラフト共重合体の粉末をえた。

(3) 塩化ビニル樹脂組成物の調製

実施例1と同配合、同手順で試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を23℃で測定した。結果を表11に示す。

表 11

実施例番号	2	3	4	比較例2
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	112	121	108	38

10 表11の結果から、シリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)を使用したPVC樹脂用改質剤は、アクリルゴムにグラフトするシリコーンゴムの量を変えても高い衝

撃性を示すが、アクリルゴムの中にシリコーンゴムがグラフト可能な活性点を含まないばあい、十分な耐衝撃性が発現しないことがわかる。

#### 実施例 5 および 比較例 3

- 5 実施例 1 のシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1) の製造法において、初期に仕込む SDBS の量を 0.4 部から 0.2 部に変更した他は全て同じ手順でシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1) を製造した。えられたゴム粒子の平均粒子径は 230 nm であった。
- 10 えられたゴム粒子を用いて表 12 に示すグラフト共重合体を製造した。重合温度は 60 °C で、追加モノマーは 6 時間かけて追加した。そののち、65 °C に昇温してさらに 1 時間重合を続けて重合を完了した。
- 比較例 3 として平均粒子径 300 nm のポリブタジエン
- 15 ンゴムを用いて同処方度でグラフト共重合体を重合した。

表 12

実施例番号		5	比較例 3
初期仕込 (部)	脱イオン水	240	240
	シリコーン変性アクリルゴム (D1) 粒子 (固形分)	20	-
	ポリブタジエンゴム (固形分)	-	20
	過硫酸カリウム (KPS)	0.3	0.3
追加モノマー (部)	スチレン (St)	56	56
	アクリロニトリル (AN)	24	24
	t-ドデシルメルカプタン (tDM)	0.4	0.4

えられたエマルションを凝固、脱水乾燥して粉末をえた。

えられた樹脂粉末にフェノール系安定剤 0.2 部、エチレンビスステアリルアמיד 0.5 部を配合し、押出器で熔融混練してペレットを製造した。このペレットを用いて射出成形法で試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を測定した。また、サンシャインウェザオメーター照射 300 時間後の試験片についてもアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表 14 に示す。

#### 10 実施例 6 および比較例 4

実施例 5 のシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D1) を用いて表 13 に示すグラフト共重合体 (F) を製造した。重合温度は、60℃で追加モノマーは 3 時間かけて追加し、さらに 1 時間攪拌を続けて重合を完了した。

15 比較例 4 として粒子径 220 nm のポリブタジエンゴムを用いて同処方でグラフト共重合体を重合した。

表 13

実施例番号		6	比較例 4
初期仕込 (部)	脱イオン水	240	240
	シリコーン変性アクリルゴム(固形分)	70	-
	ポリブタジエンゴム (固形分)	-	70
	SFS	0.4	0.4
	硫酸第 1 鉄	0.005	0.005
	EDTA	0.01	0.01
追加モノマー (部)	スチレン (St)	21	21
	アクリロニトリル (AN)	9	9
	CHP	0.4	0.4

えられたエマルションを、別途乳化重合で製造した $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合樹脂のエマルションと樹脂中のゴム量が18%になるようにエマルション状態で混合したのち、凝固、脱水乾燥して粉末を  
5 えた。

えられた樹脂粉末にフェノール系安定剤0.2部、エチレンビスステアリルアמיד0.5部を配合し、押出機で熔融混練してペレットを製造した。そののち、射出成形法で試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を測定し  
10 た。また、サンシャインウェザオメーター照射300時間後の試験片についてもアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表14に示す。

表 14

実施例番号	5	比較例3	6	比較例4
アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)				
照射前	29	30	13	14
照射後	23	18	9	6

表14の結果から、いわゆるABS樹脂や耐熱ABS  
15 樹脂のポリブタジエン部分をシリコーン変性アクリルゴム粒子(D1)に置き換えても、ポリブタジエンのばあいと同等の耐衝撃性とポリブタジエンのばあい以上の耐侯性を示すことがわかる。

実施例7および比較例5

20 (1) シリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)の製造  
攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、  
温度計を備えた5口フラスコに表15に記載されている

成分を一括して仕込んだ。

表 15

成 分	量 (部)
脱イオン水	80
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)	0.14
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS)	0.14
硫酸第一鉄	0.0016
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム (EDTA)	0.0032

つぎに、系内をチッ素置換しながら40℃まで昇温し、  
 表16に記載されている成分からなる混合物を1時間か  
 5 けて添加し、添加を終了したのち、1時間かけて攪拌を  
 続け、重合を完結した。重合転化率は99.2%であっ  
 た。なお、前記混合物の添加終了時にSDBS 0.07  
 部を追加した。えられたエマルション中のアクリルゴム  
 粒子(A)の平均粒子径は100nmであった。

10

表 16

成 分	量 (部)
アクリル酸n-ブチル (BA)	10
メタクリル酸アリル (ALMA)	0.05
γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシ シラン (TSMA)	0.2
クメンヒドロパーオキシサイド (CHP)	0.02

別に、シリコーンゴム形成成分(B)として表17に  
 記載されている成分からなる混合液をホモミキサーで10000rpm  
 で10分間攪拌して、エマルションを調製した。



表 17

成分	量 (部)
脱イオン水	36
SDBS	0.3
オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)	20
テトラエトキシシラン (TES)	0.5

前記シリコーンゴム形成成分 (B) のエマルジョンを前記アクリルゴム粒子 (A) を含むエマルジョンに一括添加した。系内の温度を約 30 分間かけて 80 °C まで昇温後、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) 0.8 部を添加した。80 °C で 4 時間反応後、25 °C に冷却して 20 時間保持した。シリコーンゴム形成成分 (B) の重合転化率は 85.2 % であった。

つぎに、系内の pH を水酸化ナトリウムで 7.0 ± 0.5 に戻し、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) を含むエマルジョンをえた。えられたエマルジョンの固形分濃度は 19.2 % で、平均粒子径は 130 nm であった。

つぎに、表 18 に記載されている成分を一括して仕込み、表 19 に記載されている混合物を 40 °C で 5 時間かけて添加し、添加終了後も 30 分間攪拌を続け、重合を完了させた。なお、このときのアクリルゴム形成成分 (B) の重合転化率は 99.5 % であり、エマルジョンの固形分含量は 26.9 % であった。えられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) を含むエマルジョン中の該粒子の粒子径は 190 nm であった。また、このシリコー

ン変性アクリルゴム粒子（D2）のゲル含量は92%であった。

表 18

成分	量（部）
脱イオン水	150
SFS	0.16
硫酸第一鉄	0.001
EDTA	0.005

表 19

成分	量（部）
BA	70
ALMA	0.35
CHP	0.16

- 5 （2）シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体  
粒子（F）の製造
- 10 攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体添加口、  
温度計を備えた5口フラスコに表20に記載されている  
成分を一括して仕込んだ。表21に記載されている成分  
からなる混合物を45℃で2時間かけて添加し、添加終  
了後も30分間攪拌を続け、重合を完了させた。

表 20

成 分	量 (部)
(1) でえられたシリコーン変性アクリルゴム 粒子 (D) (固形分)	70
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.001
EDTA	0.005

表 21

成 分	量 (部)
メタクリル酸メチル (MMA)	30
CHP	0.1

MMA の重合転化率は 99.6% で、えられたグラフト共重合体粒子 (F) を含むエマルジョンの固形分濃度は 34.4% であった。このグラフト共重合体粒子 (F) の平均粒子径は 200 nm であった。

つぎに、このエマルジョンに塩化カルシウム 2 部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (F) からなる粉末をえた。

### (3) ポリ塩化ビニル樹脂組成物の製造

表 22 に示す成分からなる配合物を 155°C に調節した熱ロールで 5 分間混練したのち、180°C × 100 kg/cm<sup>2</sup> の熱プレスで 15 分間圧縮成形することにより、試験片を作製した。

なお、比較例 5 として市販のアクリルゴム系耐衝撃性改質剤を用い、前記と同配合、同手順で試験片を作製し

た。

表 22

成分	量 (部)
ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) (平均重合度 700 *)	100
グラフト共重合体粒子 (F)	10
ジブチルスズメルカプタイト	2
エポキシ化大豆油	1
油性ワックス	0.5

\* JIS K 6721 に準じて測定した。

えられた試験片を用いて、前記方法によりアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表 23 に示す。

5

表 23

	アイゾット衝撃強度 (kg · cm / cm)			
	成形直後		300 時間暴露	
	23 °C	0 °C	23 °C	0 °C
実施例 7	122	26	83	16
比較例 5	29	8	14	6

表 23 の結果から明らかなように、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) を用いてえられるグラフト共重合体粒子 (F) は、PVC 用の市販のアクリルゴム系耐衝撃性改質剤を用いたときより耐衝撃性および耐候性に優れていることがわかる。

10

実施例 8 ~ 12 および比較例 6 ~ 7

(1) シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) の製造

実施例 7 において、単量体の使用割合を表 2 4 に示す割合に変更したこと以外は実施例 7 と同様にしてシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) を製造した。

表 24

	実施例							比較例		
	8	9	10	11	12	6	7			
(A)成分の量(部)	BA ALMA TSM A	5 0.05 0.02	15 0.07 0.15	25 0.12 0.25	15 0.07 0.15	15 0.07 0.15	15 0.07 -	70 0.62 0.15		
(B)成分の量(部)	D4 TES MPrDMS DSMA	10 0.2 - -	30 0.6 - -	50 1 - -	30 0.6 0.6	30 0.6 -	30 0.6 -	30 0.6 -	30 0.6 -	30 0.6 -
(C)成分の量(部)	BA ALMA	85 0.85	55 0.55	25 0.25	55 0.55	55 0.55	55 0.55	- -	- -	- -
重合転化率(%)	(A)成分	99.2	99.3	99.1	99.2	98.9	99.1	99.1	99.1	99.1
	(B)成分	85.0	84.9	85.1	86.0	85.6	85.4	85.4	60.0	60.0
	(C)成分	99.0	99.0	98.9	99.1	99.0	99.0	99.0	-	-
	(A)成分+(B)成分+(C)成分	97.6	94.8	92.0	95.1	94.9	94.9	94.9	87.3	87.3
平均粒子径 (nm)	198	201	201	205	203	200	200	199		

なお、表 2 4 において、M P r D M S はメルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、D S M A はメタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシランを示す。

表 2 4 の結果から明らかのように、比較例 7 の重合転  
5 化率は、( B ) 成分が同じ成分である実施例 9 よりも低く、( A ) 成分 / ( B ) 成分の比率を大きくして製造すると重合転化率が低くなることがわかる。

( 2 ) シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体  
粒子 ( F ) の製造

10 ( 1 ) でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 ( D 2 ) を含むエマルションをはじめ表 2 5 に記載されている成分を攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体添加口、温度計を備えた 5 口フラスコに仕込み、表 2 6 に記載されている成分からなる混合物を 4 5 ° C で 2 時間かけて添  
15 加し、添加終了後も 3 0 分間攪拌を続けて重合を完了させた。

表 25

成 分	量 ( 部 )
( 1 ) でえられたシリコーン変性アクリル ゴム粒子 ( D 2 ) ( 固形分 )	70
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.001
EDTA	0.005

表 26

成分	量(部)
MMA	30
CHP	0.1

えられたグラフト共重合体粒子(F)を含むエマルシ  
 ョンに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱  
 水乾燥してシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重  
 5 合体粒子(F)からなる粉末をえた。

(3) ポリ塩化ビニル樹脂組成物の製造

実施例7と同配合、同手順で試験片を作製し、アイゾ  
 ット耐衝撃強度(23℃)を測定した。結果を表27に  
 示す。

10

表 27

	実施例					比較例	
	8	9	10	11	12	6	7
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	101	125	130	127	132	60	95

表27の結果から明らかなように、本発明のシリコー  
 ン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F)を耐  
 衝撃性改質剤として用いたばあい(実施例8~12)、  
 アクリルゴム粒子(A)とシリコーンゴム形成成分(B)  
 15 の量比を変えても高い衝撃性を示すが、アクリルゴム粒  
 子のなかにシリコーンゴム形成成分がグラフト重合可能  
 な活性点を含まないばあい(比較例6)、十分な耐衝撃  
 性が発現しないことがわかる。また、(A)成分/(B)  
 成分の比率を大きくして製造されたもの(比較例7)は、  
 耐衝撃性が低いことがわかる。



## 実施例 13 および 比較例 8

実施例 7 のシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) の製造 (1) において、初期に仕込む SDBS の量を 0.14 部から 0.07 部に変更したこと以外はすべて同じ  
5 手順でシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) を製造した。えられた該粒子 (D2) の平均粒子径は 280 nm であった。

つぎに、実施例 13 として、えられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) および表 28 に示す成分を用  
10 いてグラフト共重合体粒子 (F) を製造した。重合温度は 60 °C で、表 28 に示す追加モノマーは 6 時間かけて添加した。そののち、65 °C に昇温してさらに 1 時間攪拌を続けて重合を完了した。

また、比較例 8 として、シリコーン変性アクリルゴム  
15 粒子 (D2) の代わりに、平均粒子径 300 nm のポリブタジエンゴムを用いたこと以外は実施例 13 と同様にしてグラフト共重合体粒子を製造した。

表 28

成 分		実施例 13	比較例 8
初 期 仕込量 (部)	脱イオン水	240	240
	シリコーン変性アクリルゴム 粒子 (D2) (固形分)	20	—
	ポリブタジエンゴム (固形分)	—	20
	過硫酸カリウム (KPS)	0.3	0.3
追 加 モノマー量 (部)	スチレン (St)	56	56
	アクリロニトリル (AN)	24	24
	t-ドデシルメルカプタン (tDM)	0.4	0.4

えられたエマルションを凝固、脱水乾燥して粉末をえた。

えられた熱可塑性樹脂組成物からなる粉末にフェノール系安定剤 0.2 部、エチレンビスステアリルアマイド 0.5 部を配合し、押出機で熔融混練してペレットを製造した。このペレットを用いて射出成形法で試験片を製作し、前記方法によりアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表 30 に示す。

#### 実施例 14 および比較例 9

10 実施例 14 として、実施例 13 でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) をはじめ表 29 に示す成分を用いてグラフト共重合体粒子 (F) を製造した。重合温度は、60℃で追加モノマーは3時間かけて添加し、さらに1時間攪拌を続けて重合を完了した。

15 比較例 9 として、シリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) の代わりに、粒子径 220 nm のポリブタジエンゴムを用いたこと以外は実施例 14 と同様にしてグラフト共重合体粒子 (F) を製造した。

表 29

成 分		実施例 14	比較例 9
初 期 仕込量 (部)	脱イオン水	240	240
	シリコーン変性アクリルゴム 粒子 (D2) (固形分)	70	-
	ポリブタジエンゴム (固形分)	-	70
	SFS	0.4	0.4
	硫酸第一鉄	0.005	0.005
	EDTA	0.01	0.01
追 加 モノマー量 (部)	スチレン (St)	21	21
	アクリロニトリル (AN)	9	9
	t-ドデシルメルカプタン (tDM)	0.4	0.4
	クメンヒドロパーオキサイド (CHP)	0.1	0.1

えられた粒子を含むエマルションと、別途、乳化重合  
で製造した $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重  
合体樹脂のエマルションとを、熱可塑性樹脂組成物中の  
5 ゴム量が18%になるようにエマルション状態で混合し  
たのち、凝固、脱水乾燥して粉末をえた。

えられた熱可塑性樹脂組成物からなる粉末にフェノー  
ル系安定剤0.2部、エチレンビスステアリルアマイド  
0.5部を配合し、押出機で熔融混練してペレットを製  
10 造した。そののち、射出成形法で試験片を作製し、前記  
方法によりアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表30  
に示す。

表 30

		実施例 13	比較例 8	実施例 14	比較例 9
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	照射前	30	31	13	14
	照射後	25	18	9	7

表 30 の結果から明らかなように、いわゆる A B S 樹脂や耐熱 A B S 樹脂のポリブタジエンゴム部分をシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) に置き換えても、ポリブタジエンゴムを用いたときと同等の耐衝撃性とポリブタジエンを用いたとき以上の耐候性を示すことがわかる。

#### 実施例 15

実施例 12 でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D 2) を含むエマルジョンをはじめ表 31 に記載されている成分を攪拌機、還流冷却器、窒素吹込み口、単量体添加口、温度計を備えた 5 口フラスコに仕込み、表 32 に記載されている成分からなる混合物を 45℃ で 2 時間かけて添加し、添加終了後も 30 分間攪拌を続けて重合を完了させて、シリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子 (F) を製造した。

表 31

成分	量 (部)
実施例 12 でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) (固形分)	80
SFS	0.2
硫酸第一鉄	0.001
EDTA	0.005

表 32

成分	量(部)
MMA	20
CHP	0.1

えられたグラフト共重合体粒子(F)を含むエマルションに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、脱水乾燥してシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子(F)からなる粉末をえた。

ついで、実施例7とグラフト共重合体粒子(F)の配合量のみを変えて(20部とした)、同手順で試験片を作製し、アイゾット衝撃強度(23℃)を測定したところ破断せず、高い耐衝撃強度を示した。

10 実施例16～18および比較例10～12

実施例16～18として、実施例7でえられたシリコーン変性アクリルゴム粒子(D2)をはじめ表33に示す成分を用いてグラフト共重合体粒子(F)を製造した。重合温度は、60℃で追加モノマーは3時間かけて追加し、さらに1時間攪拌を続けて重合を完了した。

表 33

成 分		実施例 16	実施例 17	実施例 18
初 期 仕 込 量 (部)	脱イオン水	240	240	240
	実施例7のシリコーン変性アクリルゴム粒子 (D2) (固形分)	60	60	20
	SFS	0.4	0.4	0.4
	硫酸第一鉄	0.005	0.005	0.005
	EDTA	0.01	0.01	0.01
追 加 モノマー量 (部)	St	27	28	60
	AN	11	12	20
	メタクリル酸	2	—	—
	t-ドデシルメルカプタン (tDM)	0.4	0.4	0.8
	CHP	0.1	0.1	0.1

えられたグラフト共重合体粒子 (F) を表 3 4 に示す熱可塑性樹脂 1 0 0 部に対して同表の比率で混合し、押出機中で熔融混練して熱可塑性樹脂組成物ペレットを製造後、射出成形機で試験片を作製し、アイゾッド衝撃強度 (23℃) を測定した。なお、実施例 1 8 のみは 1 / 8 バーで測定した。また比較例 1 0 ~ 1 2 としてグラフト共重合体粒子 (F) を配合しないばあいも同様に測定した。

表 34

	実施例 16	比較例 10	実施例 17	比較例 11	実施例 18	比較例 12
熱可塑性樹脂	PA		PBT		PC	
配合部数	30	0	30	0	100	0
アイゾッド衝撃強度	14	2	13	2	47	13

PA : ポリアミド樹脂

PBT : ポリブチレンテレフタレート樹脂

PC : ポリカーボネート樹脂

表 3 4 から各エンジニアリング樹脂に対しても本発明のグラフト共重合体は、耐衝撃性改善効果があることがわかる。

5

#### 産業上の利用可能性

以上の結果から明らかなように、本発明のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子（F）は、アクリルゴム粒子（A）にシリコーンゴム形成成分（B）がグラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子（D）を、従来の乳化重合設備および乳化重合技術を用いて、高い重合転化率で製造することが可能である粒子であり、該シリコーン変性アクリルゴム粒子（D）を用いて熱可塑性樹脂の耐衝撃性改質剤として有用であるグラフト共重合体粒子（F）をうることができ、該グラフト共重合体粒子（F）と熱可塑性樹脂との配合物からなる熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性および耐候性に優れた成形品を与えうるものである。

15

## 請求の範囲

1. (A) (A-1) アルキル基の炭素数が1~12の  
アクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素  
数が4~12のメタアクリル酸アルキルエステルより  
5 なる群から選ばれた少なくとも1種の単量体99.9  
~65重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和結合  
を2つ以上有している多官能単量体0~5重量%、(A  
-3) 分子内に重合性不飽和結合と反応性シリル基を  
有している単量体0.1~10重量%および(A-4)  
10 単量体(A-1)~(A-3)と共重合が可能な重合  
性不飽和結合を有している単量体0~20重量%(た  
だし、単量体(A-1)~(A-4)の合計は100  
重量%である)を共重合してなるアクリルゴム粒子100  
重量部に、
- 15 (B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン99.  
9~80重量%、(B-2) 多官能シラン化合物0.  
1~10重量%および(B-3) 分子内に重合性不飽  
和結合またはメルカプト基を有している反応性シラン  
化合物0~10重量%(ただし、該(B-1)~(B  
20 -3)の合計は100重量%である)からなるシリコー  
ンゴム形成成分45~5000重量部  
をグラフト重合(ただし、単量体(A-2)および該  
(B-3)が同時に0になることはない)してなるシ  
リコーン変性アクリルゴム粒子。
- 25 2. 前記シリコーンゴム形成成分(B)の量が100~  
500重量部である請求の範囲第1項記載のシリコー  
ン変性アクリルゴム粒子。



3. 請求の範囲第1項記載のシリコーン変性アクリルゴム粒子に、ビニル系単量体をグラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
4. 前記シリコーン変性アクリルゴム粒子10～90重量%に、前記ビニル系単量体90～10重量%（ただし、両者の合計は100重量%である）をグラフト重合してなる請求の範囲第3項記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
5. 前記シリコーン変性アクリルゴム粒子の量が15～85重量%であり、前記ビニル系単量体の量が85～15重量%である請求の範囲第4項記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
6. 前記ビニル系単量体が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、アクリル酸系単量体およびメタクリル酸系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求の範囲第3項記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
7. 請求の範囲第3項記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子2～60重量部と熱可塑性樹脂100重量部からなる熱可塑性樹脂組成物。
8. 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂およびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体樹

脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求の範囲第7項記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. (A) (A-1) アルキル基の炭素数が1~12の  
アクリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素  
5 数が4~12のメタアクリル酸アルキルエステルより  
なる群から選ばれた少なくとも1種の単量体99.9  
~65重量%、(A-2) 分子内に重合性不飽和結合  
を2つ以上有している多官能単量体0~5重量%、(A  
-3) 分子内に重合性不飽和結合と反応性シリル基を  
10 有している単量体0.1~10重量%および(A-4)  
単量体(A-1)~(A-3)と共重合が可能な重合  
性不飽和結合を有している単量体0~20重量%(た  
だし、単量体(A-1)~(A-4)の合計は100  
重量%である)を共重合してなるアクリルゴム粒子100  
15 重量部に、

(B) (B-1) 低分子量のオルガノシロキサン99.  
9~80重量%、(B-2) 多官能シラン化合物0.  
1~10重量%および(B-3) 分子内に重合性不飽  
和結合またはメルカプト基を有している反応性シラン  
20 化合物0~10重量%(ただし、該(B-1)~(B  
-3)の合計は100重量%である)からなるシリコー  
ンゴム形成成分45~5000重量部をグラフト重合  
し(ただし、単量体(A-2)および該(B-3)が  
同時に0になることはない)、さらに

25 (C) (C-1) アルキル基の炭素数が1~12のア  
クリル酸アルキルエステルおよびアルキル基の炭素数  
が4~12のメタアクリル酸アルキルエステルよりなる  
群から選ばれた少なくとも1種の単量体99.9~75

- 重量%、(C-2)分子内に重合性不飽和結合を2つ以上有している多官能単量体0.1~5重量%および(C-3)単量体(C-1)~(C-2)と共重合が可能な重合性不飽和結合を有している単量体0~20重量% (ただし、単量体(C-1)~(C-3)の合計は100重量%である) からなるアクリルゴム形成成分0.1~5000重量部をグラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム粒子。
- 5
- 10 10. 前記シリコーンゴム形成成分(B)の量が100~500重量部である請求の範囲第9項記載のシリコーン変性アクリルゴム粒子。
11. 前記アクリルゴム形成成分(C)の量が100~5000重量部である請求の範囲第9項記載のシリコーン変性アクリルゴム粒子。
- 15
12. 請求の範囲第9項記載のシリコーン変性アクリルゴム粒子に、ビニル系単量体をグラフト重合してなるシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
13. 前記シリコーン変性アクリルゴム粒子10~90重量%に、前記ビニル系単量体90~10重量% (ただし、両者の合計は100重量%である) をグラフト重合してなる請求の範囲第12項記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
- 20
14. 前記シリコーン変性アクリルゴム粒子の量が15~85重量%であり、前記ビニル系単量体の量が85~15重量%である請求の範囲第13項記載のシリコーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
- 25
15. 前記ビニル系単量体が、芳香族ビニル系単量体、シ

- アン化ビニル系単量体、アクリル酸系単量体およびメ  
タクリル酸系単量体よりなる群から選ばれた少なくと  
も1種の単量体である請求の範囲第12項記載のシリ  
コーン変性アクリルゴム系グラフト共重合体粒子。
- 5 16. 請求の範囲第12項記載のシリコーン変性アクリル  
ゴム系グラフト共重合体粒子2~60重量部と熱可塑  
性樹脂100重量部からなる熱可塑性樹脂組成物。
17. 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリス  
チレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹  
10 脂、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレ  
イミド共重合体樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロ  
ニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、  
メタクリル酸メチル-スチレン共重合体樹脂、ポリカー  
ボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂お  
よびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体樹  
15 脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂であ  
る請求の範囲第16項記載の熱可塑性樹脂組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP96/02566

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl<sup>6</sup> C08G77/42, C08L33/06, 83/10

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<sup>6</sup> C08G77/42, C08L33/06, 83/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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, 63-202631, A (Bayer AG.), August 22, 1988 (22. 08. 88), Claim; page 2, lower left column, line 9 to lower right column, line 20; page 3, upper left column, line 18 to upper right column, line 17; page 3, lower right column, line 7 to page 4, upper left column, line 17 & EP, 279261, A2	1, 2
X	JP, 4-198358, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), July 17, 1992 (17. 07. 92), Claim; page 4, upper left column, line 4 to lower right column, line 18; page 5, upper left column, line 3 to page 6, upper left column, line 19; page 7, lower right column, lines 6 to 15 (Family: none)	1 - 17
X	JP, 4-306252, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), October 29, 1992 (29. 10. 92), Claim; page 5, column 7, line 14 to column 8, line 50 (Family: none)	1 - 17

Further documents are listed in the continuation of Box C.       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 document 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  
November 28, 1996 (28. 11. 96)

Date of mailing of the international search report  
December 10, 1996 (10. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> C08G77/42, C08L33/06, 83/10		
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 <sup>8</sup> C08G77/42, C08L33/06, 83/10		
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		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
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, 63-202631, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 22. 8月. 1988 (22. 08. 88), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第9行 -右下欄第20行, 第3頁左上欄第18行-右上欄第17行, 第3頁右下欄第7行- 第4頁左上欄第17行&EP, 279261, A2	1, 2
X	JP, 4-198358, A (三菱レイヨン株式会社) 17. 7月. 1992 (17. 07. 92), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第4行 -右下欄第18行, 第5頁左上欄第3行-第6頁左上欄第19行, 第7頁右下欄第6 行-第15行 (ファミリーなし)	1-17
X	JP, 4-306252, A (三菱レイヨン株式会社) 29. 10月. 1992 (29. 10. 92), 特許請求の範囲, 第5頁第7欄第1 4行-第8欄第50行 (ファミリーなし)	1-17
<input 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」 先行文献ではあるが、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. 11. 96	国際調査報告の発送日 10.12.96	
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 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) 宮坂 初男 電話番号 03-3581-1101 内線 3459	4J 7729 印