(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月8日(08.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/100903 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 283/12* (2006.01) *C08L 51/04* (2006.01)
*C08L 33/06* (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
*C08L 33/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/044060

(22) 国際出願日： 2022年11月29日(29.11.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-193992 2021年11月30日(30.11.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 波多江 薫(**HATAE, Kaoru**).

(74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (**ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通７丁目１番１号 日本生命三宮駅前ビル５階 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/100903 A1

(54) **Title:** CORE/SHELL TYPE GRAFT COPOLYMER PARTICLES, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： コアシェル型グラフト共重合体粒子、その製造方法、及び樹脂組成物

(57) **Abstract:** Core/shell type graft copolymer particles comprising core particles (A) and a shell layer (B) covering each core particle (A). The core particles (A) each comprise a polyorganosiloxane rubber particle (a1) and a poly(alkyl (meth)acrylate) rubber layer (a2) located on the outer side of the rubber particle (a1). The core particles (A) account for 50-65 wt% of the core/shell type graft copolymer particles and have a volume-average particle diameter of 85-150 nm. The shell layer (B) includes a layer (b1) formed from a copolymer including an aromatic vinyl compound unit and a vinyl cyanide compound unit.

(57) 要約：コア粒子（Ａ）と、該コア粒子（Ａ）を被覆するシェル層（Ｂ）を含む、コアシェル型グラフト共重合体粒子。前記コア粒子（Ａ）は、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）と、該ゴム粒子（ａ１）の外側に位置するポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）とを含む。前記コアシェル型グラフト共重合体粒子のうち、前記コア粒子（Ａ）の占める割合が５０～６５重量%、前記コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径が８５～１５０ｎｍである。前記シェル層（Ｂ）は、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体から形成される層（ｂ１）を含む。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# コアシェル型グラフト共重合体粒子、その製造方法、及び樹脂組成物

## 技術分野

[0001]　本発明は、コアシェル型グラフト共重合体粒子、その製造方法、及び、該粒子を含む樹脂組成物に関する。

## 背景技術

[0002]　ＡＢＳ樹脂（アクリロニトリルーブタジエンースチレン）は優れた剛性、耐衝撃性、耐熱変形性等を有するため、各種雑貨、自動車の内外装材、ジャー炊飯器、電子レンジ、掃除機等の家電製品のハウジング部品や、電話機、ファクシミリ等ＯＡ機器のハウジング、部品などに広く使用されているが、耐候性が低いという欠点がある。

[0003]　ＡＢＳ樹脂の耐候性を改良するために、ＡＢＳ樹脂のゴム成分を、光、熱に対し不安定なブタジエン系ゴムから、安定性が比較的高いアクリル系ゴムに変えたＡＳＡ樹脂（アクリロニトリルースチレンーアクリル）が開発されている。しかし、ＡＳＡ樹脂にはＡＢＳ樹脂と比較して耐衝撃性が発現しにくいという問題がある。

[0004]　熱可塑性樹脂の耐衝撃性を向上させる手法として、ポリオルガノシロキサン系ゴムとアクリル系ゴムとを複合させてなる複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体を使用することが知られている。

特許文献１では、このような複合ゴム含有グラフト共重合体をアクリロニトリルースチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂に配合することが記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１５－２２７３９９号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 上述した複合ゴム含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合すると、該樹脂の耐衝撃性を改善することができるが、発色性が低下する傾向があり、耐衝撃性と発色性の双方を満足することは困難であった。

[0007] 本発明は、上記現状に鑑み、熱可塑性樹脂に対して配合することで、耐衝撃性を向上させながら、良好な発色性を呈することが可能なコアシェル型グラフト共重合体粒子、その製造方法、及び、該粒子を含む樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者らは、複合ゴム含有グラフト共重合体において特定の構成を採用することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

[0009] すなわち本発明は、コア粒子（Ａ）と、該コア粒子（Ａ）を被覆するシェル層（Ｂ）を含む、コアシェル型グラフト共重合体粒子であって、前記コア粒子（Ａ）は、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）と、該ゴム粒子（ａ１）の外側に位置するポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）とを含み、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子のうち、前記コア粒子（Ａ）の占める割合が、５０～６５重量％であり、前記コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径が８５～１５０ｎｍであり、前記シェル層（Ｂ）は、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体から形成される層（ｂ１）を含む、コアシェル型グラフト共重合体粒子に関する。

また本発明は、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子を製造する方法であって、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分を重合してポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）を形成する工程、前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の存在下で、アルキル（メタ）アクリレートと架橋性単量体を重合することで、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）を形成し、コア粒子（Ａ）を得る工程、前記コア粒子（Ａ）の存在下で、芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物を含む単量体成分を共重合して、層（ｂ１）を形成し、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子を得る工程、を含む、製造方法にも関する。

さらに本発明は、熱可塑性樹脂１００重量部、及び、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子１０～１００重量部、を含む、樹脂組成物、又は、該樹脂組成物を成形してなる成形体にも関する。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、熱可塑性樹脂に対して配合することで、耐衝撃性を向上させながら、良好な発色性を呈することが可能なコアシェル型グラフト共重合体粒子、その製造方法、及び、該粒子を含む樹脂組成物を提供することができる。

本発明の好適な態様によると、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子を含む熱可塑性樹脂組成物から成形された成形体は、発色性が極めて良好であり、塗装を施さなくても良好な外観を持つことができる。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

＜コアシェル型グラフト共重合体粒子＞

本開示に係るコアシェル型グラフト共重合体粒子は、コア粒子（Ａ）と、該コア粒子（Ａ）を被覆するシェル層（Ｂ）を含むコアシェル構造を有する。コア粒子（Ａ）は、コアシェル型グラフト共重合体粒子の内側に位置する粒子のことを指す。一方、シェル層（Ｂ）は、コアシェル型グラフト共重合体粒子の表面側に位置し、コア粒子（Ａ）の表面を構成している重合体層のことを指し、グラフト層ともいう。シェル層（Ｂ）は、コア粒子（Ａ）の表面を被覆しているが、コア粒子（Ａ）の全表面を被覆するものに限定されず、コア粒子（Ａ）の表面の少なくとも一部を被覆していればよい。

[0012] ＜コア粒子（Ａ）＞

コア粒子（Ａ）は、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）と、該ゴム粒子（ａ１）の外側に位置するポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）を含む。ここで、ゴムとは、架橋構造を有する重合体（以下、架橋重合体ともいう）を意味する。コア粒子（Ａ）が架橋重合体から形成されているため、コアシェル型グラフト共重合体粒子をマトリクス樹脂に配合するこ

とでマトリクス樹脂に対して耐衝撃性を付与することができる。

[0013] ＜ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）＞

ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）は、シロキサン結合で連結した構造を有するポリオルガノシロキサンゴム（以下、シリコーンゴムともいう）を主要成分として構成される。前記シリコーンゴムは、オルガノシロキサン及び任意のシラン化合物を縮合重合させて得ることができる。

[0014] 前記オルガノシロキサンは、前記シリコーンゴムの主骨格を形成するモノマー成分を指す。具体例としては、環状のオルガノシロキサン、直鎖状のオルガノシロキサンオリゴマー、２官能シラン化合物等が挙げられる。中でも、乳化重合系への適用可能性および経済性の点から、環状オルガノシロキサンが好ましい。

[0015] 前記環状オルガノシロキサンは、例えば６～１２員環であってよく、その具体例としては、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。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。中でも、オクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

[0016] 前記任意のシラン化合物としては、架橋剤、グラフト交叉剤等が挙げられる。

前記架橋剤は、前記オルガノシロキサンと共重合してシリコーンゴム中に架橋構造を導入してゴム弾性を発現するための成分であり、シリコーンゴムの架橋剤として使用される。具体的には、４官能又は３官能のアルコキシシラン化合物が挙げられ、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、４－アミノブチルト

リメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。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。中でも、架橋効率の高さから、テトラエトキシシランが好ましい。

[0017] 前記グラフト交叉剤は、前記オルガノシロキサン及び／又は前記架橋剤と共重合することにより、シリコーンゴムの側鎖及び／又は末端に重合性不飽和結合またはメルカプト基を導入するための成分である。当該重合性不飽和結合またはメルカプト基は、アルキル（メタ）アクリレートに対するグラフト活性点になり得る。また、当該重合性不飽和結合またはメルカプト基は、ラジカル重合開始剤を用いてラジカル反応させた場合には架橋点にもなり得る。なお、ラジカル反応によって架橋させた場合でも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

[0018] 前記グラフト交叉剤の具体例としては、重合性不飽和結合またはメルカプト基を有する反応性シラン化合物、又は、重合性不飽和結合またはメルカプト基を有するオルガノシロキサンが挙げられる。

[0019] 前記重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物としては、例えば、β－メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－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、γ－メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ－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、γ－メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、γ－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、ｐ－ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、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、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン

、ビニルトリエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0020] 前記メルカプト基を有する反応性シラン化合物としては、例えば、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等が挙げられる。

[0021] 以上説明したオルガノシロキサン、架橋剤、及びグラフト交叉剤の使用割合は、例えば、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分の総量のうち、オルガノシロキサン７０～９９．９重量%、好ましくは８５～９９．５重量%、架橋剤０～１０重量%、好ましくは０～５重量%、グラフト交叉剤０～１０重量%、好ましくは０．３～５重量%であってよい。なお、架橋剤およびグラフト交叉剤のいずれかは０．１重量%以上使用することが好ましい。

[0022] ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の製造方法は特に限定されないが、オルガノシロキサン、及び、任意の架橋剤とグラフト交叉剤との混合物を、乳化剤の存在下、機械的剪断によって、水中に乳化分散して、特定条件下で重合することにより、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）のラテックスを得る方法が好ましい。詳細は後述する。

[0023] ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）は、ポリオルガノシロキサンゴム成分のみから構成されるものであってもよいが、ポリオルガノシロキサンゴム成分に加えてビニル系重合体を含有するものであってもよい。

[0024] 特に、当該ビニル系重合体をシード粒子として内部に含むポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）は、製造時のエマルジョンの安定性が良好であり、粒子径を小さく制御できることから好ましい。このようなポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）は、まず、乳化重合等によって、ビニル系重合体からなるシード粒子を得た後、当該シード粒子の存在下で、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分を重合すればよい。

[0025] 前記ビニル系重合体の製造に使用される単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチル

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、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体、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、アクリル酸ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、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、メタクリル酸ラウリル、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）アクリル酸エステル単量体、イタコン酸、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体、ブタジエン、クロロプレン、イソプレンなどの共役ジエン系単量体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、アクリル酸ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、メタクリル酸ブチル、ブタジエン、及びアクリロニトリルのうち少なくとも１種を２０～１００重量％、更には３０～１００重量％含むものが、製造時のエマルジョンの安定性が高いことや、得られるポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の粒子径が小さくなりやすいことから好ましい。

[0026] 前記シード粒子を構成するビニル系重合体は、架橋構造を含む重合体であってもよいが、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の粒子径がより小さくなることから、非架橋重合体であることが好ましい。

[0027] ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）がポリオルガノシロキサンゴム成分に加えて前記ビニル系重合体を含有する場合、両成分の合計のうち、ポリオルガノシロキサンゴム成分の割合は、５５重量％以上９９．９重量％以下であることが好ましく、６５重量％以上９９．４重量％以下がより好ましく、８８重量％以上９９重量％以下がさらに好ましい。前記ビニル系重合体の割合は、０．１重量％以上４５重量％以下であることが好ましく、０．６重量％以上３５重量％以下がより好ましく、１重量％以上１２重量％以下がさらに好ましい。この範囲内では、シリコーンゴムの特性を発現しつつ、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の粒子径をより小さくすることがで

きる。

[0028] コア粒子（Ａ）のうち、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の占める割合は、適宜設定することができるが、耐衝撃性や発色性、耐候性の観点から、５重量％以上４０重量％以下であることが好ましく、８重量％以上３０重量％以下がより好ましく、１０重量％以上２５重量％以下がさらに好ましい。下限は１５重量％以上であってもよく、２０重量％以上であってもよい。

[0029] ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の体積平均粒子径は、コア粒子（Ａ）中の該粒子（ａ１）の占める割合や、後述するコア粒子（Ａ）の体積平均粒子径を考慮して適宜設定すればよい。具体的には、４０ｎｍ以上１２０ｎｍ以下程度であってよく、好ましくは４０ｎｍ以上１１０ｎｍ以下、より好ましくは５０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。

[0030] ＜ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）＞

ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）は、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の外側に位置し、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）と共にコア粒子（Ａ）を構成する。

[0031] ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）は、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）にグラフトしていることが好ましい。該グラフトは、前述したグラフト交叉剤の使用によって実現できる。

[0032] 前記ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムは、アルキル（メタ）アクリレートを含む単量体成分及び架橋性単量体を重合してなる架橋体である。尚、「（メタ）アクリル」とは、アクリルとメタクリルをまとめて表記したものである。

[0033] 前記アルキル（メタ）アクリレートとしては特に限定されないが、例えば、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、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸アルキ

ルエステルが挙げられる。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。

[0034] 前記アルキル（メタ）アクリレートとしては、アクリル酸アルキルエステルが好ましい。前記ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを形成するための単量体成分（架橋性単量体は除く）中、前記アクリル酸アルキルエステルの含有量は５０～１００重量％であることが好ましく、７０～１００重量％がより好ましく、８０～１００重量％がさらに好ましく、９０～１００重量％がより更に好ましく、９５～１００重量％が特に好ましい。

[0035] 前記アクリル酸アルキルエステルが有するアルキル基の炭素数は、炭素数１～２２が好ましく、炭素数１～１８がより好ましく、炭素数２～１２がさらに好ましく、炭素数２～８がより更に好ましい。前記アクリル酸アルキルエステルとしてはアクリル酸ブチルが特に好ましい。

[0036] 得られる重合体のガラス転移温度が低い点、及び経済性の点から、前記単量体成分のうち、アクリル酸ブチルを４０～１００重量％含むことが好ましく、６０～１００重量％含むことがより好ましい。アクリル酸ブチルと併用するアルキル（メタ）アクリレートとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸２－エチルヘキシルが好ましい。

[0037] 前記ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを形成するための単量体成分は、前記アルキル（メタ）アクリレートのみからなるものであってもよいが、該アルキル（メタ）アクリレートと共重合可能な不飽和結合を１分子中に１個有する他の単量体をさらに含むものであってもよい。当該他の単量体としては特に限定されないが、例えば、アルキル（メタ）アクリレート以外の（メタ）アクリル系単量体、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、塩化ビニルやクロロプレン等のハロゲン化ビニル化合物、酢酸ビニル、エチレンやプロピレン等のアルケン類などが挙げられる。

[0038] 前記ポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを形成するために使用される前記架橋性単量体とは、前記アルキル（メタ）アクリレートと共重合可能な不飽和結合を１分子中に２個以上有する化合物である。特に限定されないが

、具体例として、アリル（メタ）アクリレート、アリルアルキル（メタ）アクリレート、アリルオキシアルキル（メタ）アクリレート等の、アリル基を有する（メタ）アクリレート類；（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の、（メタ）アクリル基を２個以上有する多官能（メタ）アクリレート類；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。架橋性単量体は１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。なかでも、アリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンが好ましく、アリルメタクリレートが特に好ましい。

[0039] コア粒子（Ａ）のうち、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）の占める割合は、適宜設定することができるが、耐衝撃性や発色性、耐候性の観点から、６０重量％以上９５重量％以下であることが好ましく、７０重量％以上９２重量％以下がより好ましく、７５重量％以上９０重量％以下がさらに好ましい。上限は８５重量％以下であってもよく、８０重量％以下であってもよい。

[0040] 耐衝撃性と発色性のバランスの観点から、コアシェル型グラフト共重合体粒子のうちコア粒子（Ａ）が占める割合は、５０重量％以上６５重量％以下の範囲に設定される。コア粒子（Ａ）の割合が５０重量％未満であると、耐衝撃性が不十分となる。また、コア粒子（Ａ）の割合が６５重量％を超えると、コアシェル型グラフト共重合体粒子とマトリクス樹脂との相溶性が低下し、耐衝撃性又は発色性が低下する可能性がある。

[0041] 特に優れた耐衝撃性を発現できるため、コア粒子（Ａ）の割合は５３重量％以上であることが好ましく、５５重量％以上がより好ましく、５８重量％以上がさらに好ましく、６０重量％以上が特に好ましい。前記割合の上限は、６４重量％以下であってもよい。

[0042] 耐衝撃性と発色性のバランスや生産性の観点から、コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径は、８５ｎｍ以上１５０ｎｍ以下に設定される。体積平均粒子径が８５ｎｍ未満のコア粒子（Ａ）は、製造時のエマルジョンが不安定となり、製造が困難となる。コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径が１５０ｎｍを超えると、発色性が不十分となる。

[0043] コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径の下限は、生産性の観点から、９０ｎｍ以上であることが好ましく、９５ｎｍ以上がより好ましい。また、より良好な発色性を達成できるため、コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径の上限は、１４０ｎｍ以下であることが好ましく、１３０ｎｍ以下がより好ましく、１２０ｎｍ以下がさらに好ましく、１１５ｎｍ以下がより更に好ましく、１１０ｎｍ以下が特に好ましい。

[0044] コア粒子（Ａ）及び前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の体積平均粒子径は、実施例の項で示すように、重合体粒子のラテックスの状態で、粒子径の測定装置を使用することによって測定される値である。コア粒子（Ａ）及び前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の粒子径は、製造の際に使用する乳化剤、重合開始剤、還元剤等の種類や量、重合温度、重合時間等によって制御することができる。

[0045] ＜シェル層（Ｂ）＞

シェル層（Ｂ）は、前記コア粒子（Ａ）を被覆する重合体層であって、前記グラフト共重合体粒子の表面に位置する層である。シェル層（Ｂ）の少なくとも一部はコア粒子（Ａ）にグラフト結合していることが好ましいが、グラフト結合していないシェル層（Ｂ）も含み得る。該シェル層（Ｂ）によって、グラフト共重合体粒子とマトリクス樹脂との相溶性が向上し、樹脂組成物中、グラフト共重合体粒子が一次粒子の状態で分散することが可能になる。

[0046] シェル層（Ｂ）は、マトリクス樹脂との相溶性改善のため、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体から形成される層（ｂ１）を少なくとも含む。当該共重合体は、さらに（メタ）アクリル酸エ

ステル単位をさらに含んでもよい。

[0047] 前記芳香族ビニル化合物としては特に限定されないが、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－イソプロピルスチレン、ｏ－クロルスチレン、ｐ－クロルスチレン、ジクロロスチレン等が挙げられる。このうちスチレンが好ましい。

[0048] 前記シアン化ビニル化合物としては特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。このうちアクリロニトリルが好ましい。

[0049] 前記（メタ）アクリル酸エステルとしては特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸ベンジルなどの芳香環含有（メタ）アクリレート；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルアルキル（メタ）アクリレートなどのグリシジル（メタ）アクリレート類；アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

[0050] マトリクス樹脂との相溶性の観点から、層（ｂ１）を構成する共重合体全体のうち芳香族ビニル化合物単位の割合は３０重量％以上９５重量％以下であることが好ましく、５０重量％以上９０重量％以下がより好ましく、６０重量％以上８５重量％以下がさらに好ましく、７０重量％以上８２重量％以下が特に好ましい。また、シアン化ビニル化合物単位の割合は、５重量％以上７０重量％以下が好ましく、１０重量％以上５０重量％以下がより好ましく、１５重量％以上４０重量％以下がさらに好ましく、１８重量％以上３０重量％以下が特に好ましい。

[0051] シェル層（Ｂ）は、層（ｂ１）のみから構成されてもよいし、層（ｂ１）

に加えて、層（ｂ１）の外側に位置する外層（ｂ２）をさらに含んでもよい。該外層（ｂ２）は、芳香族ビニル化合物単位を含む重合体から形成されることが好ましい。このような外層（ｂ２）を含むことによって、熱可塑性樹脂の耐衝撃性をより改善することができる。

[0052] 外層（ｂ２）で使用可能な芳香族ビニル化合物としては特に限定されず、層（ｂ１）に関して上述した芳香族ビニル化合物の具体例を挙げることができる。

外層（ｂ２）を構成する重合体は、芳香族ビニル化合物単位のみから構成されるものであってもよいが、さらに、シアン化ビニル化合物単位及び／又は（メタ）アクリル酸エステル単位を含んでもよい。

[0053] 外層（ｂ２）を構成する重合体全体のうち芳香族ビニル化合物単位が占める割合は、層（ｂ１）を構成する共重合体全体のうち芳香族ビニル化合物単位が占める割合よりも高いことが好ましい。芳香族ビニル化合物単位の割合が高い外層（ｂ２）を設けることで、熱可塑性樹脂の耐衝撃性をさらに改善することが可能になる。外層（ｂ２）を構成する重合体全体のうち芳香族ビニル化合物単位が占める割合は、具体的には、５０重量％以上１００重量％以下であることが好ましく、７０重量％以上がより好ましく、８０重量％以上がさらに好ましく、９０重量％以上がより更に好ましく、９５重量％以上が特に好ましい。

[0054] 層（ｂ１）：外層（ｂ２）の重量比率は特に限定されないが、例えば、５０：５０～９９：１程度であってよい。マトリクス樹脂との相溶性を改善して耐衝撃性を向上させる観点から、６０：４０～９８：２が好ましく、７０：３０～９７：３がさらに好ましく、８０：２０～９５：５が特に好ましい。

[0055] シェル層（Ｂ）は、層（ｂ１）と外層（ｂ２）のみから構成されてもよいし、これら二層に加えて、層（ｂ１）と外層（ｂ２）のいずれにも該当しない層をさらに含んでもよい。

[0056] シェル層（Ｂ）、層（ｂ１）、及び外層（ｂ２）は、架橋構造を有する重

合体から形成されてもよいが、架橋構造を持たない重合体から形成されることが好ましい。即ち、シェル層（Ｂ）、層（ｂ１）、及び外層（ｂ２）は、架橋性単量体を使用せずに製造された重合体から形成されることが好ましい。

[0057] コアシェル型グラフト共重合体粒子のうちシェル層（Ｂ）が占める割合は、耐衝撃性と発色性のバランスの観点から、３５重量％以上５０重量％以下であることが好ましい。４７重量％以下がより好ましく、４５重量％以下がさらに好ましく、４２重量％以下がより更に好ましく、４０重量％以下が特に好ましい。前記割合の下限は３６重量％以上であってもよい。

[0058] ＜コアシェル型グラフト共重合体粒子の製造方法＞

前記グラフト共重合体粒子の製造に際しては、特に限定されないが、例えば、乳化重合、ミニエマルション重合、マイクロエマルション重合、無乳化剤（ソープフリー）乳化重合を用いることができる。このうち乳化重合が好ましい。

[0059] 乳化重合において用いることができる乳化剤としては、特に限定されず、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを使用可能である。また、ポリビニルアルコール、アルキル置換セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸誘導体などの分散剤を併用してもよい。

[0060] 前記アニオン性界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、次の化合物が挙げられる：ラウリン酸カリウム、ヤシ脂肪酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸カリウムジエタノールアミン塩、オレイン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、混合脂肪酸ソーダ石けん、半硬化牛脂脂肪酸ソーダ石けん、ヒマシ油カリ石けんなどの脂肪酸石鹸；ドデシル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸トリエタノールアミン、ドデシル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、２－エチルヘキシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム；ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸ナトリウム；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム；アルキルリン酸カリウム塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウムなどのリン酸エステル塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩；ポリカルボン酸型高分子アニオン；アシル（牛脂）メチルタウリン酸ナトリウム；アシル（ヤシ）メチルタウリン酸ナトリウム；ココイルイセチオン酸ナトリウム；α－スルホ脂肪酸エステルナトリウム塩；アミドエーテルスルホン酸ナトリウム；オレイルザルコシン；ラウロイルザルコシンナトリウム；ロジン酸石けんなど。

[0061] 前記非イオン性界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、次の化合物が挙げられる：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルあるいはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類、ポリエチレングルコールモノラウレート、ポリエチレングルコールモノステアレート、ポリエチレングルコールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマーなど。

[0062] 前記カチオン性界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、次の化合物が挙げられる：ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテート、テトラデシルアミンアセテートなどのアルキルアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムク

ロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第４級アンモニウム塩など。

[0063] 前記両性界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、次の化合物が挙げられる：ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ジメチルラウリルベタインなどのアルキルベタイン；ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム；アミドベタイン；イミダゾリン；ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなど。

[0064] これらの乳化剤は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。乳化剤の使用量は適宜設定してよいが、当該使用量を調節することで、重合体粒子の平均粒子径を制御することができる。

[0065] 乳化重合法を採用する場合には、公知の重合開始剤、すなわち２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどを熱分解型開始剤として用いることができる。

[0066] また、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラメンタンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ヘキシルパーオキサイドなどの有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物といった過酸化物と、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、グルコース；硫酸鉄（ＩＩ）などの遷移金属塩；エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのキレート剤；ピロリン酸ナトリウムなどのピロリン酸塩などからなる群より選択される少なくとも１種の還元剤とを併用したレドックス型開始剤を使用することもできる。

[0067] レドックス型開始剤を用いた場合には、前記過酸化物が実質的に熱分解しない低い温度でも重合を行うことができ、重合温度を広い範囲で設定でき好ましい。中でもクメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、

ｔ－ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物をレドックス型開始剤として用いることが好ましい。前記開始剤の使用量、及び、レドックス型開始剤を用いる場合には前記還元剤、遷移金属塩、キレート剤などの使用量は、公知の範囲であってよい。また架橋性単量体を重合するに際しては公知の連鎖移動剤を公知の使用量で用いることができる。追加的に界面活性剤を用いることができるが、これも公知の範囲である。

[0068] 乳化重合時に使用される溶媒としては、乳化重合を安定に進行させるものであればよく、例えば、水等を好適に使用することができる。

[0069] 乳化重合時の温度は、乳化剤が溶媒に均一に溶解すれば、特に限定されないが、例えば、４０～７５℃であり、４５～７０℃が好ましく、４９～６５℃がより好ましい。

[0070] より具体的に説明すると、本開示に係るコアシェル型グラフト共重合体粒子は、以下の工程（Ｉ）～（Ｖ）を順に実施することで製造できる。但し、工程（Ｉ）及び工程（Ｖ）は任意の工程であり、実施しなくてもよい。

[0071] 工程（Ｉ）：水や乳化剤、開始剤等の存在下で、シード粒子を形成するための単量体成分を重合して、ビニル系重合体から構成されるシード粒子を形成する。

[0072] 工程（ＩＩ）：ポリオルガノシロキサンゴム形成成分を重合してポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）を形成する。

前記ポリオルガノシロキサンゴム形成成分の重合は、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分、乳化剤、及び水を混合してエマルジョンを形成し、酸性条件下または塩基性条件下で加熱することにより実施することができる。これにより、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）含有ラテックスを得ることができる。特に、酸性条件下で重合を行うと、得られるポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の粒子径を小さくすることができる。

[0073] 工程（Ｉ）を実施した場合には、工程（Ｉ）で得た、シード粒子を含む系に、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分を添加して、シード粒子の存在下で、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分を重合することで、シード粒子を

内部に含むポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）を形成する。この場合、工程（Ｉ）で得た、シード粒子を含む系に、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分のエマルジョンを添加した後、酸性条件下または塩基性条件下で加熱して重合を行うことが好ましい。前記エマルジョンの添加は一括して行ってもよいし、分割して行ってもよい。

[0074] 前記ポリオルガノシロキサンゴム形成成分のエマルジョンは、ポリオルガノシロキサンゴム形成成分、乳化剤、水の混合物を、ホモミキサーなどの高速撹拌機や、高圧ホモジナイザーや超音波分散機などの分散機を使用して調製することができる。

[0075] 酸性条件下で重合を行う場合、硫酸や塩酸などの無機酸や、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を系に添加して、系のｐＨを、例えば１．０～３、好ましくは１．２～２．５に調節すればよい。酸性条件下で使用する乳化剤はアニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0076] 塩基性条件下で重合を行う場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基や、ピリジン、ベンジルメチルドデシルアンモニウムヒドロキシドなどの有機塩基を系に添加して、系のｐＨを、例えば１１～１３．５、好ましくは１１．５～１３に調節すればよい。塩基性条件下で使用する乳化剤はカチオン性界面活性剤が好ましい。

[0077] 重合時の加熱温度は、例えば、６０～１２０℃程度であってよく、適度な重合速度を達成できる観点で、７０～１００℃程度が好ましい。

重合によって得られたポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）含有ラテックスは、安定性の観点から、塩基性水溶液又は酸性水溶液を添加して中和することが好ましい。

尚、工程（ＩＩ）の詳細に関しては、例えば、特開平１１－２９３１１５号公報を参照することができる。

[0078] 工程（ＩＩＩ）：工程（ＩＩ）で得た、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）を含む系に、アルキル（メタ）アクリレートを含む単量体成分及び

架橋性単量体、開始剤等を添加して、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の存在下で、アルキル（メタ）アクリレートと架橋性単量体を重合することで、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）を形成する。これにより、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）を含むコア粒子（Ａ）を得ることができる。

[0079] 工程（ＩＶ）：工程（ＩＩＩ）で得た、コア粒子（Ａ）を含む系に、芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物を含む単量体成分、必要に応じて開始剤等を添加して、コア粒子（Ａ）の存在下で、前記単量体成分を共重合することで、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体から構成される層（ｂ１）を形成する。これにより、コア粒子（Ａ）と、シェル層（Ｂ）である層（ｂ１）を含むコアシェル型グラフト共重合体粒子を得ることができる。

[0080] 工程（Ｖ）：工程（ＩＶ）で得た、コアシェル型グラフト共重合体粒子を含む系に、芳香族ビニル化合物を含む単量体成分、必要に応じて開始剤等を添加して、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子の存在下で、前記単量体成分を共重合することで、芳香族ビニル化合物単位を含む重合体から構成される外層（ｂ２）を形成する。これにより、コア粒子（Ａ）と、シェル層（Ｂ）として層（ｂ１）及び外層（ｂ２）を含むコアシェル型グラフト共重合体粒子を得ることができる。

[0081] 前記コアシェル型グラフト共重合体粒子が形成された後、そのラテックスに、酸及び塩からなる群より選ばれる一種以上の凝固剤を添加して凝固させ、例えば４０℃以上１１０℃以下の温度で熱処理し、洗浄脱水し、乾燥し、所定のサイズの篩をかけることで、コアシェル型グラフト共重合体粒子を分離することができる。

[0082] ＜樹脂組成物＞

本開示に係るコアシェル型グラフト共重合体粒子を熱可塑性樹脂に配合し樹脂組成物とすることで、前記熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改善すると共に、前記樹脂組成物は良好な発色性を呈する。

[0083] 前記熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、芳香族ビニル化合物単位とシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体（以下、共重合体ともいう）、及び／又は、アクリル系樹脂を含むことが好ましい。

[0084] 前記共重合体を構成する芳香族ビニル化合物としては特に限定されないが、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－イソプロピルスチレン、ｏ－クロルスチレン、ｐ－クロルスチレン、ジクロロスチレン等が挙げられる。これらは１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。このうち、スチレン、α－メチルスチレンが好ましく、スチレンが特に好ましい。

[0085] 前記共重合体を構成するシアン化ビニル化合物としては特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。これらは１種のみを使用してもよいし、２種を併用してもよい。アクリロニトリルが好ましい。

[0086] 前記共重合体は、芳香族ビニル化合物単位とシアン化ビニル化合物単位のみから構成される共重合体であってよいが、これら２種の単位に加えて、共重合可能な他のビニル化合物単位をさらに含む共重合体であってもよい。

[0087] 前記共重合可能な他のビニル化合物としては特に限定されないが、例えば、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２－エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、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（メタ）アクリル酸アルキルエステル、マレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド化合物や、アクリル酸、メタクリル酸、イソプロペニルナフタレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。これらは１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0088] 前記共重合体における芳香族ビニル化合物の含有量は特に限定されないが、６０～８５重量％が好ましく、６５～８０％重量％がより好ましい。シア

ン化ビニル化合物の含有量も特に限定されないが、１５～４０重量％が好ましく、２０～３５重量％がより好ましい。前記共重合可能な他のビニル化合物の含有量も特に限定されないが、０～２５重量％が好ましく、０～１５重量％がより好ましい。

[0089] 前記共重合体の具体例としては、スチレン－アクリロニトリル共重合体、α－メチルスチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－α－メチルスチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－マレイミド－アクリロニトリル共重合体、スチレン－α－メチルスチレン－マレイミド－アクリロニトリル共重合体、スチレン－アクリロニトリル－メチルメタクリレート共重合体、α－メチルスチレン－アクリロニトリル－メチルメタクリレート共重合体、スチレン－α－メチルスチレン－アクリロニトリル－メチルメタクリレート共重合体、スチレン－マレイミド－アクリロニトリル－メチルメタクリレート共重合体、スチレン－α－メチルスチレン－マレイミド－アクリロニトリル－メチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。これらは１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0090] 前記アクリル系樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリメタクリル酸メチルなどのポリ（メタ）アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチル－アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル－スチレン共重合体（ＭＳ樹脂など）、脂環族炭化水素基を有する重合体（例えば、メタクリル酸メチル－メタクリル酸シクロヘキシル共重合体、メタクリル酸メチル－（メタ）アクリル酸ノルボルニル共重合体など）等が挙げられる。

[0091] 前記熱可塑性樹脂として、前記共重合体と前記アクリル系樹脂それぞれを単独で使用してもよいし、両者を併用してもよい。前記共重合体とアクリル系樹脂を併用する場合、その使用比率は特に限定されないが、例えば、前記共重合体：アクリル系樹脂の重量比が１０：９０～９０：１０であることが好ましく、２０：８０～８０：２０がより好ましく、３０：７０～７０：３

０がより好ましい。

[0092] 前記樹脂組成物は、前記共重合体と前記アクリル系樹脂以外の熱可塑性樹脂をさらに含有するものであってもよい。このような熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えば、塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これらは１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0093] 前記樹脂組成物中の前記コアシェル型グラフト共重合体粒子の含有量は、耐衝撃性及び発色性の観点から、前記熱可塑性樹脂の総量１００重量部に対して１０重量部以上１００重量部以下であることが好ましく、１５重量部以上８０重量部以下がより好ましく、２０重量部以上７０重量部以下がさらに好ましく、２５重量部以上６０重量部以下が特に好ましい。

[0094] 前記樹脂組成物は、必要に応じて、難燃剤、抗菌剤、離型剤、核剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、相溶化剤、顔料、染料、帯電防止剤、滑剤等を適宜配合してもよい。各添加剤の配合量は当業者が適宜決定することができる。これらは１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0095] 特に、フェノール系、イオウ系、リン系、ヒンダードアミン系の酸化防止剤又は安定剤；ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤；オルガノポリシロキサン、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸と高級アルコールとのエステル、高級脂肪酸のアミドまたはビスアミドおよびその変性体、オリゴアミド、高級脂肪酸の金属塩類などの内部滑剤、外滑剤などを好適に添加することができる。

[0096] 前記樹脂組成物は、例えば、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子と、前記熱可塑性樹脂を、ラテックス、スラリー、溶液、粉末、ペレットなどの状態、又はこれらの組み合わせにて混合して製造することができる。前記コアシェル型グラフト共重合体粒子と前記熱可塑性樹脂がラテックスの場合、例えばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩や、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのア

ルカリ金属の塩、あるいは、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸又は有機酸を添加することで、該ラテックスを凝固させてスラリーとした後、脱水乾燥させればよい。またスプレー乾燥法も使用できる。この際、安定剤等の添加剤の一部を分散液の状態で、前記ラテックス又はスラリーに添加することもできる。

[0097] 前記樹脂組成物は、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子と前記熱可塑性樹脂の粉末、ペレットなどに対し、必要に応じて任意の添加剤を配合し、バンバリミキサー、ロールミル、一軸押出機、二軸押出機など公知の溶融混練機にて混練し、射出成形、押出成形、ブロー成形など公知の成形法で、目的の成形体に賦形することができる。

[0098] 前記樹脂組成物は、電気・電子用途、建築用途、車輌用途など各種用途で利用することができる。具体的には、パソコン、液晶ディスプレイ、プロジェクター、ＰＤＡ、プリンター、コピー機、ファックス、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話（スマートフォン）、携帯オーディオ機器、ゲーム機、ＤＶＤレコーダー、電子レンジ、炊飯器等の電気・電子用途；道路透光板、採光窓、カーポート、照明用レンズ、照明用カバー、建材用サイジング、ドア等の建築用途；ハンドル、シフトレバー、防振材等の自動車、電車の窓、表示、照明、運転席パネル等の車輌用途等に利用することができる。

[0099] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

［項目１］

コア粒子（Ａ）と、該コア粒子（Ａ）を被覆するシェル層（Ｂ）を含む、コアシェル型グラフト共重合体粒子であって、

前記コア粒子（Ａ）は、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）と、該ゴム粒子（ａ１）の外側に位置するポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）とを含み、

前記コアシェル型グラフト共重合体粒子のうち、前記コア粒子（Ａ）の占める割合が、５０～６５重量％であり、

前記コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径が８５～１５０ｎｍであり、

前記シェル層（Ｂ）は、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体から形成される層（ｂ１）を含む、コアシェル型グラフト共重合体粒子。

［項目２］

前記シェル層（Ｂ）は、前記層（ｂ１）の外側に位置する外層（ｂ２）をさらに含み、

前記外層（ｂ２）は、芳香族ビニル化合物単位を含む重合体から形成される、項目１に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

［項目３］

前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）は、ポリオルガノシロキサンゴム成分５５～９９．９重量％、及び、ビニル系重合体０．１～４５重量％を含む、項目１又は２に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

［項目４］

前記コア粒子（Ａ）のうち、前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の占める割合が、１０～２５重量％である、項目１～３のいずれかに記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

［項目５］

前記コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径は８５～１１５ｎｍである、項目１～４のいずれかに記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

［項目６］

前記コアシェル型グラフト共重合体粒子のうち、前記コア粒子（Ａ）の占める割合が、５５～６５重量％である、項目１～５のいずれかに記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

［項目７］

項目１～６のいずれかに記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子を製造する方法であって、

ポリオルガノシロキサンゴム形成成分を重合してポリオルガノシロキサン

ゴム粒子（ａ１）を形成する工程、

前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の存在下で、アルキル（メタ）アクリレートと架橋性単量体を重合することで、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）を形成し、コア粒子（Ａ）を得る工程、

前記コア粒子（Ａ）の存在下で、芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物を含む単量体成分を共重合して、層（ｂ１）を形成し、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子を得る工程、を含む、製造方法。

［項目８］

熱可塑性樹脂１００重量部、及び、

項目１～６のいずれかに記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子１０～１００重量部、を含む、樹脂組成物。

［項目９］

前記熱可塑性樹脂が、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体、及び／又は、アクリル系樹脂を含む、項目８に記載の樹脂組成物。

［項目１０］

項目８又は９に記載の樹脂組成物を成形してなる成形体。

## 実施例

[0100] 以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0101] （重合体粒子の体積平均粒子径の測定方法）

重合体粒子の体積平均粒子径は、重合体粒子ラテックスの状態で測定した。測定装置として、日機装株式会社製のＮａｎｏｔｒａｃ　Ｗａｖｅ　を使用した。計算モードは、ＵＰＡ互換モードに設定した。

[0102] （重合転化率）

得られたラテックスの一部を採取・精秤し、それを熱風乾燥器中で１２０℃、１時間乾燥し、その乾燥後の重量を固形分量として精秤した。次に、乾燥前後の精秤結果の比率をラテックス中の固形成分比率として求めた。最後

に、この固形成分比率を用いて、以下の式１により重合転化率を算出した。

（式１）

重合転化率＝（仕込み原料総重量×固形成分比率－モノマー以外の原料総重量）／仕込みモノマー重量×１００（％）

[0103] （合成例１）

＜ポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－１）の製造＞

撹拌機、還流冷却機、窒素吹込口、単量体追加口、及び温度計を備えた５口フラスコに、脱イオン水１９０重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ＳＤＢＳ）１．５重量部を仕込み、窒素気流中で撹拌しながら４０℃に昇温した。

[0104] そこに、アクリル酸ブチル（ＢＡ）１重量部、クメンハイドロパーオキサイド（ＣＨＰ）０．００１重量部からなる混合液を添加した。次に、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムと硫酸第一鉄を４：１の混合比で、０．１重量％濃度になるように脱イオン水で溶解した混合液を０．００５重量部と、５重量％濃度のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート０．２重量部を仕込んだ。その状態で、６０分撹拌し、重合転化率９２．０％、固形分濃度１．３％、体積平均粒子径２７ｎｍのシード粒子ラテックスを得た。

[0105] 別途、脱イオン水７０重量部、ＳＤＢＳ０．５重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン（Ｄ４）９４重量部、γ－メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン（ＤＳＭＡ）２重量部、テトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）３重量部からなる混合物をホモミキサーで、１００００ｒｐｍにて５分間撹拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

[0106] 続いて、前記シード粒子ラテックスを８０℃に保ち、系に１０重量％濃度のドデシルベンゼンスルホン酸（ＤＢＳＡ）２重量部を添加して系のｐＨを１．２にした後、前述したポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを均等に４回に分けて１時間ごとに添加した。添加終了後２時間撹拌を続けた後、２５℃に冷却して２０時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでｐ

Ｈを７．２にして重合を終了し、重合転化率８４．３％、固形分濃度２２．４％、体積平均粒子径が８６ｎｍのポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－１）を得た。

[0107] （合成例２及び３）

＜ポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－２）又は（Ｃ－３）の製造＞

表１の記載に従って、各成分の使用量を変更したこと以外は、合成例１と同様の方法で、ポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－２）又は（Ｃ－３）を得た。

[0108] [表1]

| | ポリオルガノシロキサン含有ラテックス | 成分（重量部） | | | | | | 固形分濃度（%） | 体積平均粒子径（nm） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 初期乳化剤 | ビニル系単量体 | | ポリオルガノシロキサン形成成分 | | | | |
| | | SDBS | BA | CHP | D4 | TEOS | DSMA | | |
| 合成例1 | C−1 | 1.5 | 1 | 0.001 | 94 | 3 | 2 | 22.4 | 86 |
| 合成例2 | C−2 | 3.5 | 5 | 0.005 | 90 | 3 | 2 | 21.8 | 53 |
| 合成例3 | C−3 | 0.05 | 1 | 0.001 | 94 | 3 | 2 | 21.9 | 116 |

[0109] ＜実施例１＞

（ゴム粒子）

撹拌機、還流冷却機、窒素吹込口、単量体追加口、及び温度計を備えた５口フラスコに、合成例１で得たポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－１）３５．７重量部（固形分として８重量部）、脱イオン水１０６．６重量部を仕込み撹拌した後、ＢＡ４２重量部、アリルメタクリレート（ＡＬＭＡ）０．５９重量部（ＢＡに対して１．４重量％濃度）、ＣＨＰ０．３９重量部の混合物を添加し、窒素気流中で撹拌しながら６０℃まで３０分かけて昇温した。

[0110] そこに、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムと硫酸第一鉄を４：１の混合比で、０．１重量％濃度になるように脱イオン水で溶解した混合液を０．０００５重量部と、５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．１６６重量部を仕込んだ。その後内温７０℃で１時間保持すること

で、重合転化率９９．４％、固形分濃度２６．９％、体積平均粒子径が１２８ｎｍの複合ゴムラテックスを得た。

[0111] （シェル層）

そこに、脱イオン水３１．３重量部、５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２５重量部を仕込み、スチレン（ＳＴ）３７．５重量部、アクリロニトリル（ＡＮ）１２．５重量部、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド（ｔ－ＢＨ）０．２重量部の混合物を１００分間かけて添加した。添加後、ｔ－ＢＨ及び５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを適宜追加して、層（ｂ１）からなるシェル層（Ｂ）を形成し、重合転化率１００％、固形分濃度３５．８％のグラフト共重合体ラテックスを得た。

[0112] ＜実施例２＞

（ゴム粒子）

まず、実施例１と同様の方法で、重合転化率１００％、固形分濃度２７．１％、体積平均粒子径が１３３ｎｍの複合ゴムラテックスを得た。

[0113] （シェル層）

そこに、脱イオン水３１．３重量部、５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２５重量部を仕込み、ＳＴ３５重量部、ＡＮ１０重量部、ｔ－ＢＨ０．０６７重量部の混合物を９０分間かけて添加した。

添加後、ｔ－ＢＨ０．０６７重量部を追加し、続けてＳＴ５重量部、ｔ－ＢＨ０．０６７重量部の混合物を１０分間かけて添加した。添加後、ｔ－ＢＨ及び５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを適宜追加して、層（ｂ１）と外層（ｂ２）からなるシェル層（Ｂ）を形成し、重合転化率１００％、固形分濃度３５．４％のグラフト共重合体ラテックスを得た。

[0114] ＜比較例１＞

（ゴム粒子）

撹拌機、還流冷却機、窒素吹込口、単量体追加口、及び温度計を備えた５

口フラスコに、脱イオン水１７４．６重量部、１５重量％濃度の牛脂脂肪酸（花王社製ＬＵＮＡＣ　ＴＨ）の水酸化カリウムのケン化物０．２１重量部、及び２％重量％濃度の炭酸ナトリウム０．０５重量部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら４５℃まで昇温した。

[0115] そこに、ＢＡ５重量部、ＡＬＭＡ０．００６重量部（ＢＡに対して０．１２５重量％濃度）、ｔ－ＢＨ０．００８９重量部の混合物を追加し、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムと硫酸第一鉄を５：３の混合比で、０．５重量％濃度になるように脱イオン水で溶解した混合液を０．００１４４重量部と、５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．０８重量部を仕込んだ。その後３０分保持した。

[0116] そこに、５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．１２重量部を仕込み、ＢＡ４０重量部、ＡＬＭＡ０．０５重量部（ＢＡに対して０．１２５重量％濃度）、ｔ－ＢＨ０．０１２９重量部の混合物を１２０分かけて添加し、その後２０分保持した。

続けて、ＢＡ５重量部、ＡＬＭＡ０．４５重量部（ＢＡに対して９重量％濃度）、ｔ－ＢＨ０．００８９重量部の混合物を１５分かけて添加した。添加後、ｔ－ＢＨ０．０１２重量部を追加し、３０分保持することで、重合転化率９９％、固形分濃度２０．８％、体積平均粒子径が１２２ｎｍのゴムラテックスを得た。

[0117] （シェル層）

そこに、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムと硫酸第一鉄を５：３の混合比で、０．５重量％濃度になるように脱イオン水で溶解した混合液０．００１４４重量部を仕込み、７０℃まで昇温し、ＳＴ４０重量部、ＡＮ１０重量部、ｔ－ＢＨ０．２重量部の混合物を９０分間かけて添加した。添加後、ｔ－ＢＨ及び５重量％濃度のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを適宜追加して、シェル層を形成し、重合転化率１００％、固形分濃度３３．１％のグラフト共重合体ラテックスを得た。

[0118] ＜グラフト共重合体の造粒＞

上記で得た各グラフト共重合体ラテックスを１０℃に冷却し、実施例１及び２のグラフト共重合体に対しては塩化カルシウム水溶液を、比較例１のグラフト共重合体に対しては塩酸水溶液を添加することでスラリーとした。その後、遠心脱水機で脱水し、脱イオン水で洗浄し、２日間５０℃で乾燥することで各グラフト共重合体の粉体を得た。

[0119] （実施例３～６）

実施例３及び４は、表２～４の記載に従って各成分の使用量を変更したこと以外は、実施例１と同様の方法でグラフト共重合体の粉体を得た。

実施例５は、表２～４の記載に従って、合成例２で得たポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－２）を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法でグラフト共重合体の粉体を得た。

実施例６は、表２～４の記載に従って、合成例２で得たポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－２）を使用し、各成分の使用量を変更したこと以外は、実施例２と同様の方法でグラフト共重合体の粉体を得た。

[0120] （比較例２～３）

比較例２は、表２～４の記載に従って各成分の使用量を変更したこと以外は、実施例１と同様の方法でグラフト共重合体の粉体を得た。

比較例３は、表２～４の記載に従って、合成例３で得たポリオルガノシロキサン含有ラテックス（Ｃ－３）を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法でグラフト共重合体の粉体を得た。

[0121] （Ｉｚｏｄ衝撃強度の測定方法）

得られたグラフト共重合体の粉体、ＡＳ樹脂（ＰＮ－１１７、Ｃｈｉｍｅｉ社製）、ＰＭＭＡ樹脂（ＣＭ－２０７、Ｃｈｉｍｅｉ社製）、及び、カーボンブラックマスターバッチ（ＡＳ樹脂にカーボンブラックが４０％配合）を各表に記載の配合部数（重量部）で添加し、二軸押出機（株式会社日本製鋼所社製ＴＥＸ４４ＳＳ）にて混錬し、押出ペレットを得た。このペレットを射出成形機（三菱重工(株)社製１６０ＭＳＰ）にて射出し、３ｍｍの１／８インチバーを得た。ＪＩＳ　Ｋ－７１１０に準拠し、２３℃にてノッチ有

りＩｚｏｄ衝撃強度を測定した。結果を表２、３、及び４に示す。

[0122] （Ｌ値の測定方法）

Ｉｚｏｄ衝撃強度の試験片の作製と同じ条件で、厚さ２ｍｍのカラープレートを得た。得られたカラープレートについて、ＪＩＳ　Ｋ８７２２規格に準じ、日本電色工業社製の色差計（型式：ＳＥ－２０００）にて反射Ｌ値を測定した。なお、Ｌ値は低いほど、濃い黒色であることを示し、発色性が良いことを意味する。結果を表２、３、及び４に示す。

[0123]

[表2]

| | | | | 実施例1-1 | 実施例2-1 | 実施例3-1 | 実施例4-1 | 実施例5-1 | 実施例6-1 | 比較例1-1 | 比較例2-1 | 比較例3-1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| コア粒子(A) | (a1) | ポリオルガノシロキサン含有ラテックス(固形分の重量部) | C-1 | 8 | 8 | 8 | 8 | — | — | — | 8 | — |
| | | | C-2 | — | — | — | — | 8 | 11 | — | — | — |
| | | | C-3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 8 |
| | | ビニル系単量体 | BA(重量部) | — | — | — | — | — | — | 45 | — | — |
| | | | ALMA(%) | — | — | — | — | — | — | 0.125 | — | — |
| | (a2) | ビニル系単量体 | BA(重量部) | 42 | 42 | 47 | 52 | 42 | 52 | 5 | 37 | 42 |
| | | | ALMA(%) | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 9 | 1.4 | 1.4 |
| | コア粒子(A)の量(重量部) | | | 50 | 50 | 55 | 60 | 50 | 63 | 50 | 45 | 50 |
| | コア粒子(A)の体積平均粒子径(nm) | | | 128 | 133 | 135 | 136 | 106 | 99 | 122 | 129 | 168 |
| シェル層(B) | (b1) | ST(重量部) | | 37.5 | 35 | 33.75 | 30 | 37.5 | 24.9 | 40 | 41.25 | 37.5 |
| | | AN(重量部) | | 12.5 | 10 | 11.25 | 10 | 12.5 | 7.1 | 10 | 13.75 | 12.5 |
| | (b2) | ST(重量部) | | — | 5 | — | — | — | 5 | — | — | — |
| | シェル層(B)の量(重量部) | | | 50 | 50 | 45 | 40 | 50 | 37 | 50 | 55 | 50 |
| マトリクス樹脂 | | AS樹脂(PN-117) 配合部数 | | 65 | | | | | | | | |
| | | PMMA樹脂(CM-207) 配合部数 | | — | | | | | | | | |
| カーボンブラックマスターバッチ | | 配合部数 | | 0.6 | | | | | | | | |
| グラフト共重合体 | | 配合部数 | | 35 | | | | | | | | |
| 23℃ Izod強度(kJ/m$^2$) | | | | 3.8 | 5.5 | 9.8 | 12.1 | 3.8 | 16.6 | 2.6 | 2.6 | 4.5 |
| L値 | | | | 11.8 | 11.3 | 12.1 | 12.4 | 9.2 | 10.0 | 10.5 | 11.1 | 13.8 |

[0124] 表２より、実施例１－１～実施例６－１（特に実施例３－１、４－１、及び６－１）は、比較例１－１及び２－１と比較してＩｚｏｄ衝撃強度の値が大きく、耐衝撃性に優れていることがわかる。また、実施例１－１～実施例

６－１（特に実施例５－１及び６－１）は、比較例３－１と比較してＬ値が小さく、発色性に優れていることがわかる。なお、実施例１－１～実施例６－１はコア粒子にポリオルガノシロキサンゴム粒子を含有し、コア粒子（Ａ）がグラフト共重合体の５０～６５重量％を占め、前記コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径が８５～１５０ｎｍであるコアシェル型グラフト共重合体粒子を用いたものである。

[0125] 一方、比較例１－１はコア粒子にポリオルガノシロキサンゴム粒子を含有しなかったものである。比較例２－１はコア粒子にポリオルガノシロキサンゴム粒子を含有するものの、コア粒子の割合がグラフト共重合体の５０重量％未満である。比較例３－１はコア粒子にポリオルガノシロキサンゴム粒子を含有し、コア粒子がグラフト共重合体の５０～６５重量％の範囲内にあるが、前記コア粒子の体積平均粒子径が１５０ｎｍを超えるものである。

[0126]

[表3]

| | | | | 実施例1-2 | 実施例2-2 | 実施例3-2 | 実施例4-2 | 実施例5-2 | 実施例6-2 | 比較例1-2 | 比較例2-2 | 比較例3-2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| コア粒子(A) | (a1) | ポリオルガノシロキサン含有ラテックス(固形分の重量部) | C-1 | 8 | 8 | 8 | 8 | — | — | — | 8 | — |
| | | | C-2 | — | — | — | — | 8 | 11 | — | — | — |
| | | | C-3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 8 |
| | | ビニル系単量体 | BA(重量部) | — | — | — | — | — | — | 45 | — | — |
| | | | ALMA(%) | — | — | — | — | — | — | 0.125 | — | — |
| | (a2) | ビニル系単量体 | BA(重量部) | 42 | 42 | 47 | 52 | 42 | 52 | 5 | 37 | 42 |
| | | | ALMA(%) | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 9 | 1.4 | 1.4 |
| | コア粒子(A)の量(重量部) | | | 50 | 50 | 55 | 60 | 50 | 63 | 50 | 45 | 50 |
| | コア粒子(A)の体積平均粒子径(nm) | | | 128 | 133 | 135 | 136 | 106 | 99 | 122 | 129 | 168 |
| シェル層(B) | (b1) | ST(重量部) | | 37.5 | 35 | 33.75 | 30 | 37.5 | 24.9 | 40 | 41.25 | 37.5 |
| | | AN(重量部) | | 12.5 | 10 | 11.25 | 10 | 12.5 | 7.1 | 10 | 13.75 | 12.5 |
| | (b2) | ST(重量部) | | — | 5 | — | — | — | 5 | — | — | — |
| | シェル層(B)の量(重量部) | | | 50 | 50 | 45 | 40 | 50 | 37 | 50 | 55 | 50 |
| マトリクス樹脂 | | AS樹脂(PN-117) 配合部数 | | 22 | | | | | | | | |
| | | PMMA樹脂(CM-207) 配合部数 | | 45 | | | | | | | | |
| カーボンブラックマスターバッチ | | 配合部数 | | 0.6 | | | | | | | | |
| グラフト共重合体 | | 配合部数 | | 33 | | | | | | | | |
| 23℃ Izod強度(kJ/m$^2$) | | | | 3.6 | 7.1 | 8.6 | 8.1 | 3.4 | 9.6 | 2.7 | 2.9 | 5.6 |
| L値 | | | | 7.8 | 7.6 | 7.9 | 7.7 | 6.7 | 6.6 | 7.3 | 7.7 | 8.9 |

[0127]

[表4]

| | | | | 実施例1-3 | 実施例2-3 | 実施例3-3 | 実施例4-3 | 実施例5-3 | 実施例6-3 | 比較例1-3 | 比較例2-3 | 比較例3-3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| コア粒子(A) | (a1) | ポリオルガノシロキサン含有ラテックス(固形分の重量部) | C-1 | 8 | 8 | 8 | 8 | — | — | — | 8 | — |
| | | | C-2 | — | — | — | — | 8 | 11 | — | — | — |
| | | | C-3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 8 |
| | | ビニル系単量体 | BA(重量部) | — | — | — | — | — | — | 45 | — | — |
| | | | ALMA(%) | — | — | — | — | — | — | 0.125 | — | — |
| | (a2) | ビニル系単量体 | BA(重量部) | 42 | 42 | 47 | 52 | 42 | 52 | 5 | 37 | 42 |
| | | | ALMA(%) | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 9 | 1.4 | 1.4 |
| | コア粒子(A)の量(重量部) | | | 50 | 50 | 55 | 60 | 50 | 63 | 50 | 45 | 50 |
| | コア粒子(A)の体積平均粒子径(nm) | | | 128 | 133 | 135 | 136 | 106 | 99 | 122 | 129 | 168 |
| シェル層(B) | (b1) | ST(重量部) | | 37.5 | 35 | 33.75 | 30 | 37.5 | 24.9 | 40 | 41.25 | 37.5 |
| | | AN(重量部) | | 12.5 | 10 | 11.25 | 10 | 12.5 | 7.1 | 10 | 13.75 | 12.5 |
| | (b2) | ST(重量部) | | — | 5 | — | — | — | 5 | — | — | — |
| | シェル層(B)の量(重量部) | | | 50 | 50 | 45 | 40 | 50 | 37 | 50 | 55 | 50 |
| マトリクス樹脂 | | AS樹脂(PN-117) 配合部数 | | — | | | | | | | | |
| | | PMMA樹脂(CM-207) 配合部数 | | 70 | | | | | | | | |
| カーボンブラックマスターバッチ | | 配合部数 | | 0.6 | | | | | | | | |
| グラフト共重合体 | | 配合部数 | | 30 | | | | | | | | |
| 23℃ Izod強度(kJ/m$^2$) | | | | 3.8 | 5.9 | 6.3 | 7.0 | 3.3 | 7.5 | 2.6 | 2.5 | 5.0 |
| L値 | | | | 6.6 | 6.6 | 6.5 | 6.4 | 6.1 | 6.2 | 7.0 | 6.6 | 7.1 |

[0128] 表３及び表４で示した各実施例及び比較例は、評価の際に使用した熱可塑性樹脂（マトリクス樹脂）の種類又は量が異なるが、表２で示した各実施例及び比較例と同じコアシェル型グラフト共重合体粒子について評価を行った

ものである。

表３及び表４のいずれでも、各実施例は、Ｉｚｏｄ衝撃強度の値が大きく、かつＬ値が小さく発色性に優れていることがわかる。

# 請求の範囲

[請求項1] コア粒子（Ａ）と、該コア粒子（Ａ）を被覆するシェル層（Ｂ）を含む、コアシェル型グラフト共重合体粒子であって、

前記コア粒子（Ａ）は、ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）と、該ゴム粒子（ａ１）の外側に位置するポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）とを含み、

前記コアシェル型グラフト共重合体粒子のうち、前記コア粒子（Ａ）の占める割合が、５０～６５重量％であり、

前記コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径が８５～１５０ｎｍであり、

前記シェル層（Ｂ）は、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体から形成される層（ｂ１）を含む、コアシェル型グラフト共重合体粒子。

[請求項2] 前記シェル層（Ｂ）は、前記層（ｂ１）の外側に位置する外層（ｂ２）をさらに含み、

前記外層（ｂ２）は、芳香族ビニル化合物単位を含む重合体から形成される、請求項１に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

[請求項3] 前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）は、ポリオルガノシロキサンゴム成分５５～９９．９重量％、及び、ビニル系重合体０．１～４５重量％を含む、請求項１又は２に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

[請求項4] 前記コア粒子（Ａ）のうち、前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の占める割合が、１０～２５重量％である、請求項１又は２に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

[請求項5] 前記コア粒子（Ａ）の体積平均粒子径は８５～１１５ｎｍである、請求項１又は２に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

[請求項6] 前記コアシェル型グラフト共重合体粒子のうち、前記コア粒子（Ａ）の占める割合が、５５～６５重量％である、請求項１又は２に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子。

[請求項7] 請求項１又は２に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子を製造する方法であって、

ポリオルガノシロキサンゴム形成成分を重合してポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）を形成する工程、

前記ポリオルガノシロキサンゴム粒子（ａ１）の存在下で、アルキル（メタ）アクリレートと架橋性単量体を重合することで、ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム層（ａ２）を形成し、コア粒子（Ａ）を得る工程、

前記コア粒子（Ａ）の存在下で、芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物を含む単量体成分を共重合して、層（ｂ１）を形成し、前記コアシェル型グラフト共重合体粒子を得る工程、を含む、製造方法。

[請求項8] 熱可塑性樹脂１００重量部、及び、

請求項１又は２に記載のコアシェル型グラフト共重合体粒子１０～１００重量部、を含む、樹脂組成物。

[請求項9] 前記熱可塑性樹脂が、芳香族ビニル化合物単位及びシアン化ビニル化合物単位を含む共重合体、及び／又は、アクリル系樹脂を含む、請求項８に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 請求項８に記載の樹脂組成物を成形してなる成形体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/044060**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08F 283/12***(2006.01)i; ***C08L 33/06***(2006.01)i; ***C08L 33/20***(2006.01)i; ***C08L 51/04***(2006.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i
FI: C08F283/12; C08L51/04; C08L101/00; C08L33/20; C08L33/06

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)

C08F283/12; C08L33/06; C08L33/20; C08L51/04; C08L101/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2019-147868 A (UMG ABS LTD) 05 September 2019 (2019-09-05)<br>paragraphs [0097], [0109]-[0112], [0120], [0125] | 1-10 |
| X | WO 2021/065721 A1 (TECHNO-UMG CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08)<br>paragraphs [0142], [0144]-[0148], [0153]-[0158], [0166]-[0170], fig. 3A, example 1 | 1, 3-5, 7-10 |
| A | | 2, 6 |

☐ 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 application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **30 January 2023** | **07 February 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2022/044060**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2019-147868 A | 05 September 2019 | (Family: none) | |
| WO 2021/065721 A1 | 08 April 2021 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/044060

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 283/12(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08L 33/20(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i
FI: C08F283/12; C08L51/04; C08L101/00; C08L33/20; C08L33/06

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））

C08F283/12; C08L33/06; C08L33/20; C08L51/04; C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２３年 |

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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2019-147868 A (ユーエムジー・エービーエス株式会社) 05.09.2019 (2019-09-05)<br>［００９７］，［０１０９］～［０１１２］，［０１２０］，［０１２５］ | 1-10 |
| X | WO 2021/065721 A1 (テクノＵＭＧ株式会社) 08.04.2021 (2021-04-08)<br>［０１４２］，［０１４４］～［０１４８］，［０１５３］～［０１５８］，<br>［０１６６］～［０１７０］，［表３Ａ］の実施例１ | 1, 3-5, 7-10 |
| A | | 2, 6 |

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 30.01.2023 | 07.02.2023 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
西山　義之 4J 3129
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/044060

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2019-147868 A | 05.09.2019 | （ファミリーなし） | |
| WO 2021/065721 A1 | 08.04.2021 | （ファミリーなし） | |