(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
2002 年6 月13 日 (13.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/46257 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08F 291/00, 2/44, C08L 51/04, 101/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10465

(22) 国際出願日: 2001 年11 月30 日 (30.11.2001)

(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2000-370273 2000 年12 月5 日 (05.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮武信雄 (MIYATAKE, Nobuo) [JP/JP]. 高木 彰 (TAKAKI, Akira) [JP/JP]; 〒676-0027 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社 高砂工業所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NS ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, NL).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER-MODIFIED RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: ゴム変性樹脂およびそれを含有する熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A rubber-modified resin which is obtained by polymerizing a vinyl monomer in the presence of a mixture of (A) a silicone rubber latex and (B) an acrylic rubber latex and causing the polymer particles being yielded to aggregate and enlarge together with the latex particles during the polymerization. It is useful as an impact modifier. When incorporated into a thermoplastic resin, the rubber-modified resin gives a thermoplastic resin composition having excellent impact resistance.

(57) 要約:

（A）シリコーンゴムラテックスと（B）アクリル系ゴムラテックスの混合ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂であり、耐衝撃性改質剤として有用であって、熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物を与える。

WO 02/46257 A1

明　細　書

ゴム変性樹脂およびそれを含有する熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は、熱可塑性樹脂用の耐衝撃性改質剤として有用なゴム変性樹脂および該ゴム変性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、シリコーンゴムとアクリル系ゴムの２種類のゴムで変性したゴム変性樹脂および耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

熱可塑性樹脂にゴム成分を含むゴム変性樹脂を配合して耐衝撃性を向上させることは、従来から広く行われている。

ゴム成分としては、できるだけガラス転移温度（Ｔｇ）の低いものを用いることが耐衝撃性を発現させるのに有利であるといわれている。実際、Ｔｇが－５０℃前後のポリアクリル酸ブチルゴムで変性した樹脂を配合した樹脂組成物よりも、Ｔｇが－８０℃程度と低いポリブタジエン系ゴムで変性した樹脂、たとえばアクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）を配合した樹脂組成物の方が耐衝撃性にすぐれる。

ゴムのＴｇの低さという点では、ポリオルガノシロキサン（以下、シリコーンともいう）ゴム、たとえばポリジメチルシロキサンゴムはＴｇが－１２０℃前後であることから、シリコーンゴム成分を含むゴム変性樹脂を耐衝撃性改質剤として利用することができればポリブタジエン系ゴム成分を含むものに比べてさらに高い耐衝撃性を期待することができる。

また、耐候性においてもシリコーンゴムはポリアクリル酸ブチルゴムやポリブタジエン系ゴムに比べてすぐれるため有利になる。

このようなことから、近年、シリコーンゴムやシリコーンゴムを含む複合ゴムを導入した樹脂を熱可塑性樹脂の耐衝撃性改質剤として用いる検討が広く行われている。たとえば、特開平４－１００８１２号公報には、シリコーンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、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用いることが記載されている。また、特開平１１－１００４８１号公報には、シリコーンゴム粒子とアクリルゴム粒子とを凝集共肥大して得られた複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体を用いることが記載されている。

前記複合ゴムを用いたグラフト共重合体を耐衝撃性改質剤として用いると、ポリブタジエン系ゴムやアクリル系ゴムなどの従来のゴムを単独で用いた場合に比べて熱可塑性樹脂の耐衝撃性はさらに改善されるが、その改善の程度は期待されるほど大きくない。

本発明の目的は、著しく向上された耐衝撃性付与効果を有する耐衝撃性改質剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、耐衝撃性の改善された熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、シリコーンゴムラテックスとアクリル系ゴムラテックスとの混合ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中に、混合ラテックス中の重合体粒子を凝集共肥大化（共凝集による粒径増大）させることにより、耐衝撃性付与効果の著しく改善されたゴム変性樹脂を製造しうることを見い出した。

しかして、本発明は、

（Ａ）シリコーンゴムラテックスと（Ｂ）アクリル系ゴムラテックスの存

在下にビニル系単量体を重合させ、該重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂を提供する。

本発明のゴム変性樹脂は、ゴム成分としてシリコーンゴムとアクリル系ゴムを含有する。本発明で使用されるシリコーンゴムは、ポリオルガノシロキサン、およびポリオルガノシロキサンの一部をポリオルガノシロキサンセグメントを含有しない有機重合体で置換した変性ポリオルガノシロキサンを包含する。ゴム変性樹脂の全ゴム成分中のシリコーン（ポリオルガノシロキサン）の量は、シリコーンゴムとアクリル系ゴムの合計１００重量％に対して、１～９０重量％であることが好ましい。また、全ゴムラテックスおよびビニル系単量体の使用量は、全ゴム成分とビニル系単量体の合計１００重量部に対して、全ゴムラテックスが４０～９８重量部（固形分）、ビニル系単量体が２～６０重量部であることが好ましい。凝集共肥大は、好ましくは、ビニル系単量体の重合転化率が９０重量％に達するまでに、なかんずく１０～７０重量％に達したときに、重合系に電解質を添加することによって行なわれる。

本発明のゴム変性樹脂は、種々の熱可塑性樹脂に配合することができ、それによって熱可塑性樹脂の耐衝撃性が著しく向上される。

しかして、本発明は、さらに、熱可塑性樹脂および、該熱可塑性樹脂１００重量部に対して、前記ゴム変性樹脂０．１～１５０重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のゴム変性樹脂は、シリコーンゴムラテックス（Ａ）とアクリル系ゴムラテックス（Ｂ）の混合ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中に、ラテックス中の重合体粒子を凝集共肥大化させたものである。すなわち、該ゴム変性樹脂は、シリコーンゴムにビニル

系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（シリコーンゴムにグラフト活性点がない場合、シリコーンゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）とアクリル系ゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（アクリル系ゴムにグラフト活性点がない場合、アクリル系ゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）がグラフト重合途中に凝集共肥大した粒子からなる樹脂である。

本発明のゴム変性樹脂は、本発明においてビニル系単量体の重合途中の凝集共肥大行なうことなく得られたゴム変性樹脂、あるいはビニル系単量体の重合前に混合ゴム（シリコーンゴムとアクリル系ゴム）ラテックスを凝集共肥大して得られたゴム変性樹脂、すなわちシリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体よりも、耐衝撃性改良効果に優れるという利点を有する。

本発明におけるシリコーンゴムとは、ゴム弾性を有するポリオルガノシロキサンゴム、すなわち通常のシリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーン（ポリオルガノシロキサン）セグメントを含有しない有機重合体（たとえば、アクリル酸ブチル重合体ゴム、ブタジエン重合体ゴム、スチレン重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル重合体など）とからなる変性シリコーンゴムなどが含まれる。該変性シリコーンゴムには、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体を化学結合させた変性シリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体との間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体との間に絡み合いなどなく、単に共存させた変性シリコーンゴムなどが含まれる。

また、本発明におけるアクリル系ゴムとは、ゴムを構成する単位中において（メタ）アクリル系単量体単位の割合が５０重量％以上、さらには６

０重量％以上であるゴム（エラストマー）を意味する。

前記シリコーンゴムラテックス（Ａ）に含まれるシリコーンゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径１０～２００ｎｍ、さらには２０～１５０ｎｍであるのが後述する凝集共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

また、前記シリコーンゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量、即ちシリコーンゴムのゲル含有量はサンプルを室温でトルエンに２４時間浸漬し、１２０００ｒｐｍで１時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率のことであり、その値は０～１００重量％、さらには４０～１００重量％であるのが衝撃強度の発現の面から好ましい。

さらに、前記シリコーンゴム粒子に含まれるシリコーン（ポリオルガノシロキサン）成分の割合としては、特別な限定はないが、５０重量％以上、さらには６０重量％以上であるのが耐衝撃性の発現の点から好ましい。上限は１００重量％である。

前記シリコーンゴムの具体例としては、たとえば、ジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いなどなく単に共存している変性シリコーンゴム、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いなどなく単に共存している変性シリコーンゴムなどがあげられる。

シリコーンゴムラテックス（Ａ）としては、通常、固形分濃度（１２０

℃、１時間の乾燥後測定）１０～５０重量％のものが使用され、さらには２０～４０重量％のものが後述する肥大化操作で粒子径制御がし易いという点から好ましい。

前記シリコーンゴムラテックス（A）は、たとえばオルガノシロキサン（a）、および必要に応じて使用される架橋剤（b）、グラフト交叉剤（c）、さらにはこれら以外のオルガノシラン（d）などからなるシリコーンゴム形成成分を主成分として用いて乳化重合することにより得られる。

前記オルガノシロキサン（a）は、シリコーンゴム鎖の主骨格を構成する成分であり、直鎖状および環状のものが使用可能である。これらのなかでも乳化重合系への適用可能性および経済的な点から環状オルガノシロキサンが好ましい。その具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン（Ｄ３）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（Ｄ４）、デカメチルシクロペンタシロキサン（Ｄ５）、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（Ｄ６）、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン（Ｄ７）、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン（Ｄ８）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。特に、Ｄ４、Ｄ３～Ｄ７の混合物、およびＤ３～Ｄ８の混合物が経済的な面で有利であり好ましく用いられる。

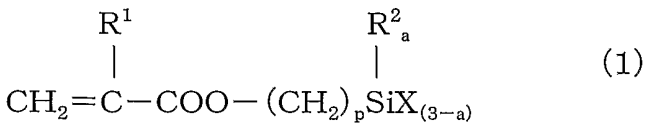
前記架橋剤（b）は、前記オルガノシロキサン（a）と共重合してシリコーンゴム中に架橋構造を導入してゴム弾性を発現するために必要に応じて使用される。その具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなど４官能または３官能のアルコキシシラン化合物およびその他の４官能または３官能シラン化合物があげられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよ

い。これらのなかでは、炭素数２～８の１価の炭化水素基を有するアルコキシシラン化合物が、得られるシリコーンゴムにアクリル系ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性付与効果を調整することができる点から好ましく用いられる。

前記グラフト交叉剤（ｃ）は、分子内に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などであり、前記オルガノシロキサンおよび要すれば前記架橋剤などと共重合することにより、共重合体の側鎖また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に必要に応じて用いられる。前記重合性不飽和結合またはメルカプト基は後述するビニル系単量体のグラフト活性点になる。また、前記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これらをラジカル反応させて架橋結合を形成させる架橋点にもなる。なお、ラジカル反応によって架橋させた場合でも、不飽和結合またはメルカプト基の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。

分子内に重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば

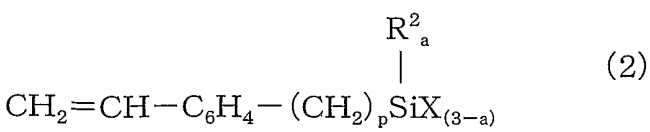
一般式(1)：



$$CH_2=C(R^1)-COO-(CH_2)_pSiX_{(3-a)}(R^2_a) \quad (1)$$

（式中、R^1は水素原子またはメチル基、R^2は炭素数１～６の１価の炭化水素基、Ｘは炭素数１～６のアルコキシ基、ａは０、１または２、ｐは１～６の整数を示す）で表わされるシラン化合物、

一般式(2)：



$$CH_2=CH-C_6H_4-(CH_2)_pSiX_{(3-a)}(R^2_a) \quad (2)$$

（式中、R^2、X、a、pは前記と同じ）で表わされるシラン化合物、

一般式(3)：

$$CH_2=CH-SiX_{(3-a)}(R^2_a) \quad (3)$$

（式中、R^2、X、aは前記と同じ）で表わされるシラン化合物、

一般式(4)：

$$CH_2=CH-R^3-SiX_{(3-a)}(R^2_a) \quad (4)$$

（式中、R^2、X、aは前記と同じ、R^3は炭素数１～６の２価の炭化水素基を示す）で表わされるシラン化合物などがあげられる。

一般式（１）～（４）のR^2の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、Xの具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数１～６のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式（４）のR^3の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

一般式（１）で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば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、γ－アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルト

リメトキシシランなどがあげられる。一般式（２）で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば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などがあげられる。一般式（３）で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば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などがあげられる。一般式（４）で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば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などがあげられる。これらのなかでは一般式（１）または一般式（３）で表されるシラン化合物が経済性および反応性の点から好ましく用いられる。

一方、分子内にメルカプト基を有する反応性シラン化合物の代表例としては、一般式(5)：

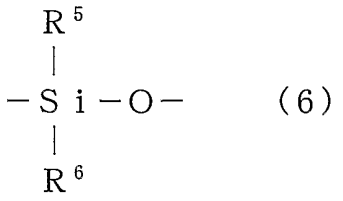
$$HS-R^4-SiX_{(3-a)}^{R^2_a} \qquad (5)$$

（式中、R^2、ａ、Ｘは前記と同じ、R^4は炭素数１～１８のアルキレン基などの２価の有機基を示す）で表されるシラン化合物などがあげられる。前記アルキレン基の具体例としては、たとえばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

一般式（５）で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、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。

なお、反応性シラン化合物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しうる。

前記架橋剤（ｂ）、前記グラフト交叉剤（ｃ）以外のオルガノシラン（ｄ）は、得られるシリコーンゴムにアクリル系ゴム成分との親和性を付与するためのものであり、たとえば一般式（６）：



（６）

（式中、R^5およびR^6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１～１０の１価の炭化水素基であり、R^5、R^6は同時にメチル基にならなければ、同じでもよく異なってもよい）で表される構造単位を有するものがあげられる。一般式（６）の構造単位を有するオルガノシランの具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランおよびその他のジアルコキシシラン化合物があげられる。これらは単独で用いてもよく２種以上併用してもよい。なお、オルガノシロキサン（ａ）、架橋剤（ｂ）またはグラフト交叉剤（ｃ）として、一般式（６）の構造単位を有するものを使用した場合には、該その他のオルガノシラン（ｄ）は用いなくてもよい。

これらのオルガノシロキサン（ａ）、架橋剤（ｂ）、グラフト交叉剤（ｃ）およびその他のオルガノシラン（ｄ）の使用割合は、これらからなるシリコーンゴム形成成分中、オルガノシロキサン（ａ）５９．９～９９．９重量％、さらには７０～９９重量％、架橋剤（ｂ）０～４０重量％、さらには０．５～２０重量％、グラフト交叉剤（ｃ）０～４０重量％、さらには０．５～２０重量％、その他のオルガノシラン（ｄ）０～４０重量％、さらには０～２９重量％（これらの合計が１００重量％）であるのがが好ましい。なお、架橋剤およびグラフト交叉剤は任意成分であるが、架橋剤、グラフト交叉剤は同時に０％になることはなくいずれかを０．１重量％以

上使用するのが好ましい。前記オルガノシロキサンの割合があまりにも少ない場合は、得られるシリコーンゴムはゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多い場合は、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記架橋剤あるいは前記グラフト交叉剤の割合があまりにも少ない場合には、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多い場合にもゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる傾向にある。なお、その他のオルガノシラン（ｄ）は任意成分であり、これを使用することによってアクリル系ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現効果を調整することができるが、コストアップにつながるので、コスト、物性バランスを考えて使用するのが好ましい。

前記シリコーンゴムラテックス（Ａ）は、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランからなるシリコーンゴム形成成分を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合する方法により製造されうる。変性シリコーンゴムを製造する場合は、シリコーンゴム形成成分をビニル系単量体成分と併用する。機械的剪断により数μｍ以上の乳化液滴を調製した場合、重合後に得られるシリコーンゴム粒子の平均粒子径は、使用する乳化剤の量により２０～４００ｎｍの範囲で制御することができる。また、得られる粒子径分布の変動係数（１００×標準偏差／平均粒子径（％））が７０％以下の粒子を得ることができる。

また、平均粒子径が１００ｎｍ以下で粒子径分布の狭いシリコーンゴムを製造する場合、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記シリコーンゴム形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化して得られた、数μｍ以上の乳化液滴からなるエマルジョンの１～２０重量％を先に酸性

状態で乳化重合し、得られたシリコーンゴムをシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにして得られたシリコーンゴムは、乳化剤の量により平均粒子径が２０～１００ｎｍで、かつ粒子径分布の変動係数が６０％以下に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段重合において、シリコーンゴムのシードの代わりに、ビニル系単量体、たとえば後述するグラフト重合時に用いるビニル系単量体（例えばスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど）を通常の乳化重合法により（共）重合してなるビニル系（共）重合体を用いて同様の多段重合を行なう方法である。かかる方法によると、得られるシリコーンゴム（変性シリコーンゴム）の平均粒子径を乳化剤量により１０～１００ｎｍに、かつ粒子径分布の変動係数を５０％以下に制御可能である。

前記数μｍ以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速撹拌機を使用することにより調製することができる。

これらの方法では、酸性領域でも乳化剤としての活性を失わない乳化剤が使用される。かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、（ジ）アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく２種以上併用してもよい。

酸性状態は、重合系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してｐＨを１～３にするのが重合速度が適度である点から好ましい。

シリコーンゴムを形成させる重合温度は６０～１２０℃、さらには７０～１００℃であるのが、重合速度が適度である点から好ましい。

かくしてシリコーンゴムラテックス（Ａ）が得られるが、酸性状態下で

は、シリコーンゴムの骨格を形成しているＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化する。したがって、シリコーンゴム鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加によりラテックスを中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをえるためには、シリコーンゴムを製造する際の重合を６０℃以上で行ったあと室温程度に冷却して５～１００時間程度保持してから中和することが好ましい。

本発明に使用されるアクリル系ゴムラテックス（Ｂ）とは、前述のごとく、（メタ）アクリル系単量体単位を５０～１００重量％含有するアクリル系ゴムのラテックスのことであり、ゴムとしての性質を有するものであればとくに限定なくいずれのアクリル系ゴムも使用でき、たとえばアクリル酸ブチル重合体ゴムラテックス、アクリル酸２エチルヘキシル重合体ゴムラテックス、アクリル酸ブチル－アクリル酸２エチルヘキシル共重合体ゴムラテックス、アクリル酸ブチル重合体－アクリル酸２エチルヘキシル重合体の複合ゴムラテックスなどがあげられる。

アクリル系ゴムラテックス（Ｂ）としては、通常、固形分（１２０℃、１時間の乾燥後測定）濃度１０～５０重量％のものが使用され、２０～４０重量％のものが後述する肥大化操作で、粒子径が制御し易いという点から好ましい。

アクリル系ゴムラテックス（Ｂ）に含まれるゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径１０～２００ｎｍ、さらには２０～１５０ｎｍであるのが、後述する共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

また、アクリル系ゴムラテックス（Ｂ）中のゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量（ゲル含有量：サンプルを室温でトルエンに２４時間浸漬し、１２

０００ｒｐｍで１時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率）は、７０重量％以上、さらには８０重量％以上であるのが、衝撃強度の発現の点から好ましい。上限は１００重量％である。

前記アクリル系ゴムの具体例としては、たとえばアクリル酸ブチル重合体ゴム、アクリル酸ブチルー（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル共重合体ゴム、アクリル酸ブチル重合体ー（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル重合体複合ゴム、アクリル酸ブチルーブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸ブチルースチレン共重合体ゴムなどがあげられる。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。なお、ここでいう共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびグラフト共重合体を含み、さらにはこれらが組み合わさったものでもよい。

アクリル系ゴムラテックスは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、分子内に重合性不飽和結合を２つ以上含む多官能性単量体およびその他の共重合可能な単量体などの単量体混合物をラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて通常の乳化重合法、たとえば特開昭５０－８８１６９号公報や特開昭６１－１４１７４６号公報に記載された方法などにより重合させることにより得ることができる。

前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体とはアクリル系ゴムの主骨格を形成する成分である。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。これらのなかでは、得られる重合体のガラス転移温度の低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを４０～１００

重量%、さらには６０～１００重量%含むものが好ましく、また、残り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。

前記分子内に重合性不飽和結合を２つ以上含む多官能性単量体は、アクリル系ゴム粒子に架橋構造を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、後述するビニル系単量体とのグラフト活性点を提供するために使用される成分である。その具体例としては、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、メタクリル酸アリル、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、その他の公知のアリル化合物、ジ（メタ）アクリレート化合物、ジビニル化合物などがあげられる。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。これらのなかでは架橋効率およびグラフト効率がよいという点からメタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリルが好ましい。

前記その他の共重合可能な単量体は、得られるアクリル系ゴムの屈折率や、シリコーンゴムとの親和性などを調整するために必要に応じて用いられる。その具体例としては、たとえばメタクリ酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシルエチル、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、スチレン、α－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、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、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、トリメチルビニルシランなどのケイ素含有ビニル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。

前記アクリル系ゴムラテックスを製造する場合の好ましい単量体の使用

割合は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体が６６．５～９９．９重量％、さらには８５～９９．９重量％、分子内に重合性不飽和結合を２つ以上含む多官能性単量体が０．１～１０重量％、さらには０．１～５重量％およびその他の共重合可能な単量体が０～２３．４重量％、さらには０～１４．９重量％であり、これらの合計が１００重量％となるように使用される。前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体の使用割合が少なすぎる場合には、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低下することとなり、多すぎる場合には、分子内に重合性不飽和結合を２つ以上含む多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、用いた効果が充分得られなくなる傾向が生じる。また、分子内に重合性不飽和結合を２つ以上含む多官能性単量体の使用割合が少なすぎる場合には、架橋密度が低すぎて耐衝撃性の発現効果が低下し、多すぎる場合には逆に架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。なお、その他の共重合可能な単量体は、屈折率や耐衝撃性の調整などのために使用される成分であるが、使用することによる効果をうるためには０．１重量％以上使用するのが好ましい。

前記アクリル系ゴムラテックスの乳化重合で使用される前記ラジカル重合開始剤や要すれば使用される連鎖移動剤は、通常のラジカル重合で用いられるものであれば特に限定されない。

ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシラウレイト、ラウロイルパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどの有機過酸化物、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、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２

，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。これらのうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

有機過酸化物または無機過酸化物を用いる場合、硫酸第一鉄／グルコース／ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄／デキストロース／ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄／ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート／エチレンジエアミン酢酸塩などの混合物を還元剤として併用することができる。還元剤の併用は、重合温度を低くできることから特に好ましい。

これらのラジカル重合開始剤の使用量は、用いられる単量体混合物１００重量部に対して、通常、０．００５～１０重量部、好ましくは０．０１～５重量部であり、さらに好ましくは０．０２～２重量部である。ラジカル重合開始剤の量があまりにも少ない場合、重合速度が低くなり、生産効率が悪くなる傾向にあり、また、あまりにも多い場合には、得られる重合体の分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向にある。

連鎖移動剤の具体例としては、たとえばｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－テトラデシルメルカプタン、ｎ－ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

連鎖移動剤は任意成分であるが、使用する場合の使用量は、耐衝撃性の発現の点から単量体混合物１００重量部に対して０．００１～５重量部であることが好ましい。

アクリル系ゴムの乳化重合を行う際に用いられる乳化剤は、前記シリコーンゴムラテックス（Ａ）の製造の際に使用されうる乳化剤のほか、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸金属塩を使用できる。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。

シリコーンゴムラテックス（A）とアクリル系ゴムラテックス（B）の使用割合は、シリコーン（ポリオルガノシロキサン）量が全ゴム（シリコーンゴムとアクリル系ゴム）成分中の１～９０重量%、さらには１～５０重量%、とくには１～２０重量%となるように用いるのが好ましく、該範囲内において熱可塑性樹脂に高い耐衝撃性を与えるという効果が得られる。全ゴム成分中のシリコーン量が少なすぎる場合、または多すぎる場合には、いずれも熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上が充分でなくなる傾向がある。

なお、シリコーン量が５０重量%をこえる場合、シリコーンゴム中にグラフト活性点があること、すなわち、後述するビニル系単量体の重合でグラフト共重合体が生成することが耐衝撃性の発現の点から好ましい。また、アクリル系ゴムには、シリコーン量の多少に拘わらずグラフト活性点を有することが耐衝撃性の点から好ましい。

全ゴムラテックス（シリコーンゴムラテックスとアクリル系ゴムラテックスの混合物）の固形分濃度としては１０～５０重量%、さらには２０～４０重量%であるのが後述する凝集共肥大化の容易さの点から好ましい。

混合ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中にラテックス中の重合体粒子を凝集共肥大化させることにより、本発明のゴム変性樹脂が得られる。

ゴム変性樹脂は、前述したように、シリコーンゴムラテックス（A）のシリコーンゴム粒子にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（シリコーンゴム粒子にグラフト活性点がない場合、シリコーンゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）とアクリル系ゴムラテックス（B）のアクリル系ゴム粒子にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（アクリル系ゴム粒子にグラフト活性点がない場合、アクリル系ゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）が凝集共肥大し

た粒子を含有した樹脂粒子からなり、その樹脂粒子の平均粒子径としては１００ｎｍ以上、さらには１２０ｎｍ以上のものが好ましく、また１０００ｎｍ以下、さらには８００ｎｍ以下のものが好ましい。１００ｎｍ未満の場合、および１０００ｎｍをこえる場合は、いずれも耐衝撃性が低下する傾向にある。ゴム変性樹脂の溶剤不溶分量は４０重量％以上が好ましく、さらには７０重量％以上、とくには８０重量％以上が好ましい。

なお、凝集共肥大化とは、２種以上の異なる化学組成の重合体粒子を同一系中で同時に凝集させて肥大させることを示す。

凝集共肥大化は、電解質を使用する一般的な方法によって、たとえば、ビニル系単量体を重合する工程の前または工程の途中で、重合系に硫酸ナトリウムなどの無機塩、塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸、特開昭５０－２５６５５公報、特開平８－１２７０３号公報、特開平８－１２７０４号公報などに記載された不飽和酸単量体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体などとの共重合によって得られる非架橋の酸基含有共重合体ラテックスなどを添加することにより行なうことができる。ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径が１００～４００ｎｍのものを得るには、無機塩、無機酸、有機酸を用いるのが好ましく、とくに無機塩を用いることが共肥大化終了後に系のｐＨを調整する手間が省けることから好ましい。平均粒子径が３００～１０００ｎｍのものをえるには酸基含有共重合体ラテックスを用いることが好ましい。

酸基含有共重合体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸などの少なくとも１種の不飽和酸５～２５重量％、なかんずく５～１５重量％、炭素数１～１２のアルキル基を有する少なくとも１種のアルキル（メタ）アクリレート（好ましくは、炭素数１～１２のアルキル基を有するアルキルアクリレート１０～８０重量％と炭素数１～１２のアルキル基を有するアルキルメタクリレート２０～９０重量％の混

合物）４５～９５重量％、なかんずく６５～９５重量％、およびこれらと共重合可能な少なくとも１種のその他のビニル単量体０～３０重量％、なかんずく０～２０重量％からなる共重合体があげられる。

電解質として無機塩、無機酸、有機酸を使用する場合、その使用量は混合ゴムラテックス１００重量部（固形分）に対して、０．１～５重量部、さらには０．２～４重量部、とくには０．３～３重量部であることが好ましい。使用量が少なすぎる場合、凝集共肥大化しにくい傾向にあり、多すぎる場合には凝塊物の生成が起こりやすくなるため、工業的な生産に適さなくなる傾向にある。

電解質として酸基含有共重合体ラテックスを使用する場合、その使用量は混合ゴムラテックス１００重量部（固形分）に対して、０．１～１０重量部、さらには０．２～５重量部であることが好ましい。使用量が少なすぎる場合には実質的に凝集肥大が起こりにくくなる傾向にあり、使用量が多すぎる場合には耐衝撃性が低下するなど好ましくない現象が生じやすくなる。

凝集共肥大化するために無機塩、無機酸、有機酸、酸基含有共重合体ラテックスなどの電解質を重合系に添加する時期は、ゴム粒子の存在下にビニル系単量体を重合する工程中に凝集共肥大化が起こればとくに限定されないが、重合前ないし重合に使用するビニル系単量体の９０重量％が重合するまで（重合転化率０～９０重量％）、さらには重合に使用するビニル系単量体の１０重量％以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の７０重量％が重合するまで（重合転化率１０～７０重量％）、とくには重合に使用するビニル系単量体の１０重量％以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の５０重量％が重合するまで（重合転化率１０～５０重量％）であることが、耐衝撃性の発現という点で好ましい。電解質を添加した後は、重合をさらに続け重合を完結する。重合は、

ビニル系単量体の重合転化率が少なくとも９５重量％に達するまで行なうのが好ましい。

重合温度は、３０～９０℃、好ましくは４０～８０℃である。

混合ゴムラテックス中で重合せしめられるビニル系単量体は、ゴム変性樹脂が熱可塑性樹脂と配合され成形された場合に熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にゴム変性樹脂を均一に分散させるために使用される成分である。

前記ビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、α－メチルスチレン、パラメチルスチレン、ジビニルベンゼ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、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、メタクリル酸単量体、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、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸１，３ブチレングリコールなどのメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、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ブチルなどのアクリル酸エステル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。また、多段階で１種または２種以上のビニル系単量体を添加し重合してもよい。これらのなかでは、凝集肥大のさせ易さおよび耐衝撃性の発現という点から、メタクリル酸エステル単量体および（または）アクリル酸エステル単量体を５０～１００重量％、さらには７０～１００重量％含むものが好ましく、また残りの成分は上述した芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体などがあげられる。

前記ビニル系単量体の使用量は、全ゴムラテックス（固形分）４０～９８重量部、さらには６０～９５重量部、とくに８０～９２重量部に対して、

２～６０重量部、さらには５～４０重量部、とくに８～２０重量部を合計量が１００重量部になるように使用することが好ましい。前記ビニル系単量体の使用量が多すぎる場合にはゴム成分の含有量が少なくなりすぎて充分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向が生じ、少なすぎる場合にはゴム変性樹脂の粉体状態が悪くなり取り扱いが困難になる傾向がある。

前記ビニル系単量体の重合は、通常の乳化重合法を用いることにより行うことができ、それに使用されるラジカル重合開始剤、要すれば用いられる連鎖移動剤、さらには要すれば添加される乳化剤は、前記アクリル系ゴムラテックスの製造で使用されうるものでよく、使用量の制限も同じ制限が適用されうる。

重合後のゴム変性樹脂は得られるラテックスからポリマーを粉末として分離して使用してもよく、ラテックス状のまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たと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金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

このようにして得られたゴム変性樹脂（粉末状またはラテックス状）は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性が改善された熱可塑性樹脂組成物が得られる。

前記熱可塑性樹脂の具体例としては、たとえばポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－アクリロニトリル－Ｎ－フェニルマレイミド共重合体、α－メチルスチレン－アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル－スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、１，４－シ

クロヘキサンジメタノール変性ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ブタジエンゴム／スチレン共重合体（ＨＩＰＳ樹脂）、ブタジエンゴム／スチレン／アクリロニトリル共重合体（ＡＢＳ樹脂）、アクリル系ゴム／スチレン／アクリロニトリル共重合体（ＡＡＳ樹脂）、エチレン－プロピレン共重合体ゴム／スチレン／アクリロニトリル共重合体（ＡＥＳ樹脂）、ポリフェニレンエーテルなどがあげられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。２種以上併用する場合の具体例としては、ポリカーボネート５～９５重量％とＨＩＰＳ樹脂またはＡＢＳ樹脂またはＡＡＳ樹脂またはＡＥＳ樹脂５～９５重量％とを合計量が１００重量％になるように混合した樹脂、ポリカーボネート５～９５重量％とポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレート５～９５重量％とを合計量が１００重量％になるように混合した樹脂があげられる。

熱可塑性樹脂１００重量部に対するゴム変性樹脂の添加量は０．１～１５０重量部であり、好ましくは０．５～１２０重量部が物性バランスの点から好ましい。前記添加量が少なすぎる場合には、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が充分向上せず、多すぎる場合には、熱可塑性樹脂の剛性や表面硬度などの特性を維持することが難しくなる。

ゴム変性樹脂粉末と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで溶融混練することにより行うことができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、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、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、滴下防止剤などを配合することができる。たとえば、難燃剤の好ましい具体例は、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物やフェ

ニル基含有ポリオルガノシロキサン系共重合体などのシリコーン系化合物などがあげられ、高分子加工助剤の好ましい具体例は、メタクリル酸メチルーアクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系（共）重合体があげられ、滴下防止剤の好ましい具体例は、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂があげられる。これらの配合剤の好ましい使用量は、効果ーコストのバランスの点から熱可塑性樹脂１００重量部に対して、０．１～３０重量部、さらには０．２～２０重量部、とくには０．５～１０重量部である。

ゴム変性樹脂の熱可塑性樹脂への配合を、熱可塑性樹脂のラテックスとゴム変性樹脂のラテックスとをいずれもラテックスの状態でブレンドしたのち、共凝固させて行なうことにより熱可塑性樹脂組成物をうることも可能である。

得られた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の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を適用することができる。

得られた成形品は従来の耐衝撃改質剤を使用したものに比べて、耐衝撃性にすぐれたものになる。

つぎに本発明を実施例にもとづき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものでない。なお、特にことわりのない限り、以下の実施例および比較例における「部」および変動係数以外の「％」は重量基準を表す。

実施例および比較例における評価は、つぎの方法にしたがって行った。

［ラテックスの固形分濃度および重合転化率］

反応後のラテックスのサンプルを１２０℃の熱風乾燥器で１時間乾燥して固形分濃度（加熱乾燥残分）を求めて、ゴムラテックスの重合転化率は（固形分量／仕込み単量体量）×１００（％）で算出した。

［平均粒子径］

測定装置として、リード＆ノースラップインスツルメント（ＬＥＥＤ＆ＮＯＲＴＨＲＵＰ　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ）社製のマイクロトラック（ＭＩＣＲＯＴＲＡＣ）ＵＰＡを用いて、光散乱法により体積平均粒子径（ｎｍ）および粒子径分布の変動係数（標準偏差／体積平均粒子径）×１００（％）を測定した。

［溶剤不溶分量（ゲル含有量）］

ラテックスを５０℃で７５時間乾燥させ、そののち、室温で減圧乾燥を８時間して測定用試料を得た。試料を室温でトルエンに２４時間浸漬し、１２０００ｒｐｍで６０分間遠心分離し、試料中のトルエン不溶分の重量百分率（％）を算定した。

［アイゾット衝撃強度］

ＡＳＴＭ　Ｄ－２５６に準じて、－３０℃、０℃および２３℃でノッチつき１／４インチバーまたは１／８インチバーを用いて測定した。

［難燃性］

ＵＬ９４Ｖ試験により評価した。

製造例１

［シリコーンゴムラテックス（Ａ－１）の製造］

撹拌機、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、

成分	量（部）
純水	１８９
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ＳＤＢＳ）	０．５

を仕込んだ。

つぎに、系をチッ素置換しながら７０℃に昇温し、純水１部と過硫酸カリウム０．０２部を添加してから、つづいて

成分	量（部）
スチレン（ＳＴ）	０．７
メタクリル酸ブチル（ＢＭＡ）	１．３

からなる混合液を一括添加して、１時間撹拌して重合を完結させて、ＳＴ－ＢＭＡ共重合体のラテックスを得た。重合転化率は９９％であった。得られたラテックスの固形分含有率は１．０％、平均粒子径１０ｎｍであった。また、このときの変動係数は３８％であった。ＳＴ－ＢＭＡ共重合体の溶剤不溶分量は０％であった。

別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで１００００ｒｐｍで５分間撹拌してシリコーンゴム形成成分のエマルジョンを調製した。

成分	量（部）
純水	７０
ＳＤＢＳ	０．５
オクタメチルシクロテトラシロキサン（Ｄ４）	９４
ビニルトリエトキシシラン（ＶＴＥＳ）	２
テトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）	２

つづいて、ＳＴ－ＢＭＡ共重合体を含むラテックスを８０℃に保ち、系にドデシルベンゼンスルホン酸２部と純水１８部を添加して系のｐＨを１．７にしたのち、上記シリコーンゴム形成成分のエマルジョンを一括で添加し、６時間撹拌を続けたのち、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ｐＨを８．４にして重合を終了し、シリコーンゴムラテックス（Ａ－１）を得た。シリコーンゴム形成成分の重合転化率は８５％であった。得られたラテックス（Ａ－１）の固形分濃度は２３％、平均粒子径９０ｎｍ、粒子径分布の変動係数３９％、溶剤不溶分量７１％であった。該シリコーンゴムラテックス中のシリコーンゴムは仕込み量および転化率からシリコーン成分９８％およびＳＴ－ＢＭＡ共重合体成分２

％からなる。

製造例２

［シリコーンゴムラテックス（Ａ－２）の製造］

製造例１において、用いるシリコーンゴム原料からビニルトリエトキシシラン（ＶＴＥＳ）のかわりにテトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）を用いてＴＥＯＳの合計量を３部にしたほかは製造例１と同様にして重合を行い、シリコーンゴムラテックス（Ａ－２）を得た。得られたラテックスは固形分濃度２３％、平均粒子径８５ｎｍ、粒子径分布の変動係数３７％、溶剤不溶分量８１％であった。該シリコーンゴムラテックス中のシリコーンゴムは仕込み量および転化率からシリコーン成分９８％およびＳＴ－ＢＭＡ共重合体成分２％からなる。

製造例３

［アクリルゴムラテックス（Ｂ－１）の製造］

撹拌機、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

成分	量（部）
純水	２００
オレイン酸ナトリウム	１．３

を一括して仕込んだ。

系を撹拌しながらチッ素気流下に７０℃まで昇温させ、７０℃到達後、

成分	量（部）
アクリル酸ブチル（ＢＡ）	４
メタクリル酸アリル（Ａ１ＭＡ）	０．０４

からなる混合物を一括添加して、そののち過硫酸カリウム０．０５部を添加して７０℃で１時間撹拌をつづけた。そののち、次の混合物を５時間かけて滴下し、滴下後１時間撹拌をして重合を終了した。

成分	量（部）
ＢＡ	９６
ＡｌＭＡ	０．９６

重合転化率は９９％であった。得られたラテックスは、固形分濃度３３％、平均粒子径８０ｎｍ、粒子径分布の変動係数２８％、溶剤不溶分量９６％であった。

実施例１

撹拌機、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

成分	量（部）
純水	２４０
シリコーンゴムラテックス（Ａ－１）（固形分）	１１．９
アクリルゴムラテックス（Ｂ－１）（固形分）	７３．１

を一括して仕込んだ。系を撹拌しながらチッ素気流下に７０℃まで昇温し、７０℃到達後、過硫酸カリウム０．０３部を加得た。ついで、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）１５部を１時間かけて滴下した。但し、ＭＭＡを３部滴下したところで、凝集肥大化のため硫酸ナトリウム１．２部添加した。その後残りのＭＭＡを滴下添加し、滴下終了後、さらに１時間撹拌を続けて重合を終了し、ゴム変性樹脂（Ｉ）のラテックス得た。重合転化率は９９％であった。得られたゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は１８５ｎｍであり、溶剤不溶分量は９０％であった。

つぎに、得られたラテックスを純水で固形分が１５％になるように希釈したのち、塩化カルシウム２部を加えて凝固させ、さらに凝固スラリーを一旦８０℃まで加温して冷却後、脱水して乾燥してゴム変性樹脂（Ｉ）からなる粉末を得た。

重合度８００の塩化ビニル樹脂１００部にゴム変性樹脂（Ｉ）７．０部、

オクチルスズメルカプタイド３．０部、ステアリルアルコール１．０部、ステアリン酸アミド０．５部、モンタン酸ジオールエステル０．５部、酸化チタン０．５部、高分子加工助剤（鐘淵化学工業株式会社製：カネエースＰＡ２０）１．０部とをブレンドし、５０mm単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製：ＶＳ５０－２６型）で溶融混練しペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度１９５℃に設定した射出成形機（東芝機械株式会社製：ＩＳ－１７０Ｇ）を用いて１／４インチアイゾット試験片を作製した。アイゾット試験結果を表１に示す。

実施例２

実施例１において、シリコーンゴムラテックス（Ａ－１）の代わりにシリコーンゴムラテックス（Ａ－２）を用いたほかは実施例１と同様にして、ゴム変性樹脂（II）からなる粉末を得た。重合転化率は９９％であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は１８０ｎｍ、溶剤不溶分量は８９％であった。

ゴム変性樹脂（Ｉ）の代わりにゴム変性樹脂（II）を用いたほかは実施例１と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表１に示す。

実施例３

実施例１において用いたＭＭＡをＳＴ７５％とアクリロニトリル２５％とからなる単量体混合物に代えたほかは実施例１と同様にして、ゴム変性樹脂（III）からなる粉末を得た。重合転化率は９６％であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は１６０ｎｍ、溶剤不溶分量は８８％であった。

ゴム変性樹脂（Ｉ）の代わりにゴム変性樹脂（III）を用いたほかは実施例１と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表１に示す。

比較例１

ゴム粒子の存在下におけるビニル系単量体の重合を、ゴム粒子の凝集共肥大化をすることなく行なった。

すなわち、実施例１において硫酸ナトリウムを添加しないほかは、実施例１と同様にしてゴム変性樹脂（Ｉ’）の粉末を得た。重合転化率は９９％であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は８５ｎｍ、溶剤不溶分量は８９％であった。

ゴム変性樹脂（Ｉ）の代わりにゴム変性樹脂（Ｉ’）を用いたほかは実施例１と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表１に示す。

比較例２

重合途中で電解質を添加する代わりに凝集共肥大化された複合ゴムを用いて、実施例１と同様にしてゴム粒子の存在下におけるビニル系単量体の重合を行なった。

すなわち、水２４０部、シリコーンゴムラテックス（Ａ－１）１１．９部（固形分）およびアクリルゴムラテックス（Ｂ－１）７３．１部（固形分）をフラスコに仕込んで混合ゴムラテックスを得たのち、７０℃チッ素気流下で酢酸０．７部を加え、さらにＮａＯＨ０．５部加えて凝集共肥大化ゴム（複合ゴム）を得た。複合ゴム粒子の平均粒子径は１７５ｎｍであった。

さらに、得られた複合ゴムラテックスに、ＭＭＡ１５部を１時間かけて滴下し、滴下終了後、１時間さらに撹拌して重合を終了し、グラフト共重合体粒子（II’）を得た。重合転化率は９９％であり、グラフト共重合体粒子の平均粒子径は１８５ｎｍ、溶剤不溶分量は９０％であった。

ゴム変性樹脂（Ｉ）の代わりにグラフト共重合体（II’）を用いたほかは実施例１と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表１に示す。

表　1

		実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
ｱｲｿﾞｯﾄ強度 (kJ/m²)	２３℃	６５	５５	３５	１３	２０
	０℃	１１	１０	9	7	8

表１に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂を塩化ビニル樹脂の耐衝撃改質剤として用いた場合に高い耐衝撃性改良効果が発現されることがわかる。

実施例４

重量平均分子量２３０００の２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンをビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂１００部に対して、実施例１で得られたゴム変性樹脂（Ｉ）を３部、フェノール系安定剤（ゼネカ（ＺＥＮＥＣＡ）製トパノールＣＡ）０．３部、リン系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスタブＰＥＰ３６）０．３部を配合し、４０mm単軸押出機（田畑機械株式会社製ＨＷ－４０－２８）で溶融混錬してペレットを得た。得られたペレットを１１０℃にて５時間以上乾燥後、シリンダー温度２９０℃に設定した射出成形機（株式会社ファナック（ＦＡＮＵＣ）製ＦＡＳ１００Ｂ）で１／４インチアイゾット試験片を作製して、アイゾット試験をした。結果を表２に示す。

比較例３

ゴム変性樹脂（Ｉ）の代わりに比較例２で得られたグラフト共重合体粒子（II’）を用いたほかは実施例４と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表２に示す。

表　２

	実施例４	比較例３
ｱｲｿﾞｯﾄ強度（kJ/m²）２３℃	６８	５９

表２に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂をポリカーボネート樹脂の耐衝撃改質剤として用いた場合に、シリコーンゴムとアクリルゴムとからなる複合ゴムを含有したグラフト共重合体を用いた場合に比べて高い耐衝撃性改良効果を発現することがわかる。

実施例５～６

実施例１のゴム変性樹脂（Ｉ）の製造において、シリコーンゴムラテックス（Ａ－１）の量を１８部（固形分）、アクリルゴムラテックス（Ｂ－１）の量を７２部（固形分）、ＭＭＡの量を１０部、硫酸ナトリウム量を１．５部に変更したほかは実施例１と同様にしてゴム変性樹脂（ＩＶ）のラテックスを得た。ＭＭＡの重合転化率は、９９％であった。ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は１９０ｎｍであり、溶剤不溶分量は８６％であった。得られたラテックスを実施例１と同様に凝固処理してゴム変性樹脂（ＩＶ）の粉末を得た。

得られたゴム変性樹脂（ＩＶ）を用いて表３に示す処方の配合物を作成し２軸押出機（日本製鋼所株式会社製ＴＥＸ４４Ｓ）で溶融混錬してペレットを得た。得られたペレットを１１０℃にて５時間以上乾燥後、シリンダー温度２８０℃に設定した射出成形機（株式会社ファナック（ＦＡＮＵＣ）製ＦＡＳ１００Ｂ）で１／８インチアイゾット試験片、１／１６インチ難燃評価用試験片を作製して、アイゾット試験および難燃性評価をした。結果を表３に示す。

比較例４～５

比較例４として、実施例５において、ゴム変性樹脂（Ｉ）の代わりにシリコーン系難燃剤（信越化学株式会社製ＫＲ－２１９）と置き換え、ＫＲ－２１９の使用量を８部にしたほかは実施例５と同様にした。

比較例５として、実施例５において、ゴム変性樹脂（Ｉ）およびシリコーン系難燃剤を用いないほかは実施例５と同様にした。

アイゾット試験および難燃性評価の結果を表３に示す。

比較例６～７

比較例６として、実施例６において、ゴム変性樹脂（Ｉ）を用いないほかは実施例６と同様にした。

比較例７として、実施例６において、ゴム変性樹脂（Ｉ）およびリン系難燃剤のトリフェニルホスフェートを用いないほかは実施例６と同様にした。

アイゾット試験および難燃性評価の結果を表３に示す。

表　3

		実施例5	実施例6	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
熱可塑性樹脂	PC	90	70	90	90	70	70
	PET	10	30	10	10	30	30
耐衝撃性改質剤	ゴム変性樹脂(IV)	2	3.5	0	0	0	0
難燃剤	KR−219	6	0	8	0	0	0
	トリフェニルフォスフェート	0	5	0	0	5	0
滴下防止剤	PTFE	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3
安定剤	AO−60	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
	PEP−36	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3
アイゾット強度(kJ／m^2):23℃		80	35	8	35	9	10
UL94 V		V−1	V−0	V−1	規格外	V−0	規格外

なお、表中のＰＣは、重量平均分子量２３０００の２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンをビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂、ＰＥＴは対数粘度０．７５のポリエチレンテレフタレート樹脂、ＫＲ－２１９は信越化学株式会社製シリコーン系難燃剤ＫＲ－２１９、ＰＴＦＥはポリテトラフルオロエチレン、ＡＯ－６０はフェノール系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスカブＡＯ－６０）、ＰＥＰ３６はリン系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスタブＰＥＰ３６）を示す。

表３に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂はシリコーン系難燃剤またはリン系難燃剤で難燃化したポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃レベルを維持しながら、耐衝撃性の改良が可能なことがわかる。

実施例７

ポリカーボネート樹脂（日本ジーイープラスチック株式会社製レキサン１２１）７０部およびＡＢＳ樹脂（三井化学株式会社製サンタックＡＴ０５）３０部に、実施例１で得られたゴム変性樹脂（Ｉ）５部、フェノール系安定剤（ゼネカ（ＺＥＮＥＣＡ）製トパノールＣＡ）０．３部、リン系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスタブＰＥＰ３６）０．３部を配合し、４０mm単軸押出機（田畑機械株式会社製ＨＷ－４０－２８）で溶融混錬してペレットを得た。得られたペレットを１１０℃にて５時間以上乾燥後、シリンダー温度２６０℃に設定した射出成形機（株式会社ファナック（ＦＡＮＵＣ）製ＦＡＳ１００Ｂ）で１／４インチアイゾット試験片を作製して、アイゾット試験をした。結果を表４に示す。

比較例８

実施例７において、ゴム変性樹脂（Ｉ）を用いないほかは実施例７と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表４に示す。

表　4

		実施例７	比較例８
ｱｲｿﾞｯﾄ強度 (kJ/m²)	２３℃	４９	４５
	－３０℃	１６	１０

表４の結果から、本発明のゴム変性樹脂はポリカーボネート／ＡＢＳ混合樹脂においても耐衝撃性改良効果を示すことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、シリコーンゴムラテックスとアクリル系ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合し、その重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させることにより、耐衝撃性付与効果の著しく改良されたゴム変性樹脂をうることができる。該ゴム変性樹脂は、耐衝撃性改質剤として種々の熱可塑性樹脂に適用でき、該ゴム変性樹脂と熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性にすぐれたものである。

請求の範囲

1. （A）シリコーンゴムラテックスと（B）アクリル系ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させ、該重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂。
2. 全ゴム成分１００重量％に対してシリコーン量が１～９０重量％である請求の範囲第１項記載のゴム変性樹脂。
3. 全ゴムラテックス４０～９８重量部（固形分）の存在下にビニル系単量体２～６０重量部（合計量が１００重量部）を重合させてなる請求の範囲第１または２項記載のゴム変性樹脂。
4. ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステル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１、２または３項記載のゴム変性樹脂。
5. 請求の範囲第１項記載のゴム変性樹脂０．１～１５０重量部と熱可塑性樹脂１００重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。
6. ゴム変性樹脂の製造に用いられるビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステル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５項記載の熱可塑性樹脂組成物。
7. 熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーＮーフェニルマレイミド共重合体、αーメチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、H

ＩＰＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ＡＡＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ポリフェニレンエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも１種の熱可塑性樹脂である請求の範囲第５または６項記載の熱可塑性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/10465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08F291/00, C08F2/44, C08L51/04, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08F291/00, C08F2/44, C08L51/04, C08L101/00

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)
DERWENT WPI/L "silicone", "acrylic", "rubber", "latex", "graft", "aggregat?", "enlarge?" (in abstract)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 943635 A1 (Kaneka Corporation), 22 September, 1999 (22.09.1999), Claims & JP 11-100481 A Claims & WO 99/06457 A1 & CN 1237185 A & US 6153694 A & KR 2000068646 A	1-7
PA	JP 2001-261755 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.2001), Claims; Par. Nos. [0008], [0016] (Family: none)	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 January, 2002 (30.01.02)	12 February, 2002 (12.02.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／１０４６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｆ２９１／００，Ｃ０８Ｆ２／４４，Ｃ０８Ｌ５１／０４，Ｃ０８Ｌ１０１／００

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｆ２９１／００，Ｃ０８Ｆ２／４４，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

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）
DERWENT WPIL アブストラクト中の"silicone","acrylic","rubber","latex","graft","aggregat?", "enlarge?"

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
Ａ	ＥＰ　９４３６３５　Ａ１（KANEKA CORPORATION） １９９９．０９．２２ 特許請求の範囲 ＆　ＪＰ　１１－１００４８１　Ａ、特許請求の範囲 ＆　ＷＯ　９９／０６４５７　Ａ１ ＆　ＣＮ　１２３７１８５　Ａ　＆　ＵＳ　６１５３６９４　Ａ ＆　ＫＲ　２０００００６８６４６　Ａ	１－７

☒ 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	国際調査報告の発送日
３０．０１．０２	12.02.02

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	９１６７
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	原田　隆興		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５５		

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／１０４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
ＰＡ	ＪＰ　２００１－２６１７５５　Ａ（三菱レイヨン株式会社） ２００１．０９．２６ 特許請求の範囲、段落０００８、段落００１６ ファミリーなし	１－７