(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-7045
(P2010-7045A)
(43)公開日　平成22年1月14日(2010.1.14)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 283/12	(2006.01)	C08F 283/12		4H017
C08F 265/06	(2006.01)	C08F 265/06		4J026
H01L 23/29	(2006.01)	H01L 23/30	R	4J040
H01L 23/31	(2006.01)	C09J 151/00		4M109
C09J 151/00	(2006.01)	C09J 183/10		

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 29 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2009-30302(P2009-30302)
(22)出願日　平成21年2月12日(2009.2.12)
(31)優先権主張番号　特願2008-43268(P2008-43268)
(32)優先日　平成20年2月25日(2008.2.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2008-139773(P2008-139773)
(32)優先日　平成20年5月28日(2008.5.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100086276
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知

最終頁に続く

(54)【発明の名称】グラフト共重合体、それを含有する樹脂組成物及び成形体

(57)【要約】
【課題】樹脂に配合した場合に、樹脂組成物の経時的な増粘を抑制し、得られる成形体を低弾性率化し、難燃性を向上させるグラフト共重合体、それを含有する樹脂組成物及びその成形体を提供する。
【解決手段】ポリオルガノシロキサン（ａ１）０．１～１００質量％及びポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）９９．９～０質量％を含有する重合体（Ａ）のラッテクスの存在下に、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体のいずれか１種以上の単量体（Ｂ）を重合して得られるグラフト共重合体において、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたガラス転移温度が０℃を超え、単量体（Ｂ）が架橋性単量体を０．５質量％以上含有することを特徴とするグラフト共重合体を用いる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリオルガノシロキサン（ａ１）０．１～１００質量％及びポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）９９．９～０質量％（ａ１＋ａ２＝１００質量％）を含有する重合体（Ａ）のラテックスの存在下に、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体のいずれか１種以上の単量体（Ｂ）を重合して得られるグラフト共重合体において、
単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたガラス転移温度が０℃を超え、
単量体（Ｂ）が架橋性単量体を０．５質量％以上（但し、（Ｂ）を１００質量％とする）含有することを特徴とするグラフト共重合体。
【請求項２】
請求項１に記載のグラフト共重合体と樹脂を含有する樹脂組成物。
【請求項３】
請求項１に記載のグラフト共重合体と樹脂を含有する半導体封止材用樹脂組成物。
【請求項４】
請求項１に記載のグラフト共重合体と樹脂を含有する接着剤用樹脂組成物。
【請求項５】
請求項２又は３に記載の樹脂組成物を成形して得られる成形体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、グラフト共重合体、該グラフト共重合体を含有する樹脂組成物及び成形体に関する。特に、本発明は、半導体等の電子材料に使用される樹脂組成物、例えば、半導体封止材用樹脂組成物や、接着剤用樹脂組成物に配合するのに有用なグラフト共重合体、該グラフト共重合体を含有する樹脂組成物及び成形体に関する。
【背景技術】
【０００２】
電気・電子部品、自動車部品、建材等、各種の用途に応じて樹脂成形体が製造されている。それらの樹脂成形体には、目的に応じて要求される性能を発現させるために、１種又は数種の樹脂や添加剤が用いられている。
例えば、トランジスタ、ＩＣ等の電気・電子部品では、エポキシ樹脂組成物を用いた樹脂封止が主流となってきている。このエポキシ樹脂組成物による樹脂封止は、量産性に優れ、安価な生産が可能となるものの、半導体素子に比べて樹脂の線膨張係数が大きいため、封止後の応力緩和が大きな課題である。
【０００３】
また、エポキシ樹脂は、電気絶縁用の積層板やプリント配線板の絶縁層にも多用されており、近年のプリント配線板実装技術の進歩や使用環境の変化に伴い、低弾性率化及び難燃化に関する要望も高くなっている。
エポキシ樹脂組成物を低弾性率化するために、ブタジエン系ゴム粒子を改質剤として配合する方法が提案されている（特許文献１）。しかしながら、このようなゴム成分を液状のエポキシ樹脂に配合した場合、樹脂組成物は経時的に増粘するため、貯蔵安定性が十分ではなかった。
【０００４】
樹脂組成物の貯蔵安定性を向上させるために、配合するグラフト共重合体のグラフト成分に架橋性単量体を共重合させる方法が提案されている（特許文献２、３）。しかしながら、これらの方法で提案された樹脂組成物では、難燃性が十分ではなかった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】

【特許文献１】特開２０００－７８９０号公報
【特許文献２】特開平５－６５３９１号公報
【特許文献３】特開平５－２１４３１０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、上記の如き従来技術の課題を解決するためになされたものであり、樹脂に配合した場合に、樹脂組成物の経時的な増粘を抑制し、得られる成形体を低弾性率化し、且つ、難燃性を向上させるグラフト共重合体、該グラフト共重合体を含有する樹脂組成物及びその成形体を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、鋭意検討した結果、グラフト共重合体のグラフト層に特定量以上の架橋性単量体を共重合することにより、得られる樹脂組成物の経時的な増粘が抑制され、グラフト共重合体中のアクリル成分が特定量以下であれば、得られる成形体が低弾性率化し、且つ、難燃性が向上することを見出した。
【０００８】
即ち、本発明のグラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）０．１～１００質量％及びポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）９９．９～０質量％（ａ１＋ａ２＝１００質量％）を含有する重合体（Ａ）のラテックスの存在下に、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体のいずれか１種以上の単量体（Ｂ）を重合して得られるグラフト共重合体において、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたガラス転移温度が０℃を超え、単量体（Ｂ）が架橋性単量体を０．５質量％以上（但し、（Ｂ）を１００質量％とする）含有することを特徴とする。
【０００９】
本発明の樹脂組成物は、前述のグラフト共重合体と樹脂を含有し、半導体封止材用又は接着剤用であることが好ましい。
本発明の成形体は、前述の樹脂組成物を成形して得られる。
【発明の効果】
【００１０】
本発明のグラフト共重合体を用いることにより、樹脂組成物の経時的な増粘を抑制し、得られる成形体を低弾性率化し、且つ、難燃性を向上させることができる。
本発明の樹脂組成物によれば、経時的な増粘が抑制され、低弾性率で難燃性に優れた成形体を得ることができる。
本発明の成形体は、低弾性率で難燃性に優れる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下に本発明の好ましい実施の形態について説明するが、本発明はこれらの形態のみに限定されるものではなく、その精神と実施の範囲内において様々な変形が可能であることを理解されたい。
【００１２】
本発明のグラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）０．１～１００質量％及びポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）９９．９～０質量％（ａ１＋ａ２＝１００質量％）を含有する重合体（Ａ）のラテックスの存在下に、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体のいずれか１種以上の単量体（Ｂ）を重合して得られるグラフト共重合体において、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたガラス転移温度が０℃を超え、単量体（Ｂ）が架橋性単量体を０．５質量％以上（但し、（Ｂ）を１００質量％とする）含有することを特徴とする。
尚、本発明書において、（メタ）アクリルは、アクリル又はメタクリルを意味する。

【００１３】
本発明において、重合体（Ａ）のラテックスは、ポリオルガノシロキサン（ａ１）、又はポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）を含有する。
【００１４】
ポリオルガノシロキサン（ａ１）としては、環状オルガノシロキサンがグラフト交叉剤を介して連なった構造が好ましい。
ポリオルガノシロキサン（ａ１）は、オルガノシロキサン、ポリオルガノシロキサン用グラフト交叉剤（以下、「シロキサン交叉剤」という。）、及び必要に応じてポリオルガノシロキサン用架橋剤（以下、「シロキサン架橋剤」という。）からなるオルガノシロキサン混合物を乳化重合して得られる。
【００１５】
オルガノシロキサンとしては、３員環以上の環状オルガノシロキサンが好ましく、３～６員環のものがより好ましい。環状オルガノシロキサンとしては、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が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００１６】
シロキサン交叉剤としては、前記オルガノシロキサンとシロキサン結合を介して結合し、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）や、単量体（Ｂ）が含有する単量体との結合を形成し得るものが好ましい。オルガノシロキサンとの反応性を考慮すると、ビニル基を有するアルコキシシラン化合物が好ましい。
【００１７】
シロキサン交叉剤としては、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メトキシジメチルシラン、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エトキシジエチルシラン、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、δ－メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシラン；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン；ｐ－ビニルフェニルジメトキシメチルシラン等のビニルフェニルシラン；γ－メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシランが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００１８】
シロキサン架橋剤としては、前記オルガノシロキサンと結合し得る官能基を３つ又は４つ有するものが好ましい。
シロキサン架橋剤としては、例えば、トリメトキシメチルシラン等のトリアルコキシアルキルシラン；トリエトキシフェニルシラン等のトリアルコキシアリールシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラｎ－プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
これらの中では、テトラアルコキシシランが好ましく、テトラエトキシシランがさらに好ましい。
【００１９】
オルガノシロキサン混合物（１００質量％）中のオルガノシロキサンの含有率は、６０～９９．９質量％の範囲であることが好ましく、７０～９９．９質量％の範囲であることがより好ましい。オルガノシロキサン混合物（１００質量％）中のシロキサン交叉剤の含有率は、０．１～１０質量％の範囲であることが好ましい。オルガノシロキサン混合物（

１００質量％）中のシロキサン架橋剤の含有率は、０～３０質量％の範囲であることが好ましい。

【００２０】

オルガノシロキサン混合物（１００質量％）中の、シロキサン交叉剤の含有率が０．１質量％以上であれば、ポリオルガノシロキサン（ａ１）が充分な重合起点を有するものとなり、１０質量％以下であれば、ポリオルガノシロキサン（ａ１）のゴム弾性を維持することができる。

オルガノシロキサン混合物（１００質量％）中の、シロキサン架橋剤の含有率が３０質量％以下であれば、ポリオルガノシロキサン（ａ１）のゴム弾性を維持することができる。

【００２１】

ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）の存在下で、（メタ）アクリル酸エステル単量体、ポリ（メタ）アクリル酸エステル用グラフト交叉剤（以下、「アクリル交叉剤」という。）、及び必要に応じてポリ（メタ）アクリル酸エステル用架橋剤（以下、「アクリル架橋剤」という。）からなる（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物を重合して得られる。

【００２２】

（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸トリデシル等のメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらの中では、アクリル酸ｎ－ブチル又はアクリル酸２－エチルヘキシルが好ましい。

【００２３】

アクリル交叉剤としては、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体と結合を形成し得る不飽和基を２つ以上有し、これらの基において（メタ）アクリル酸エステル単量体との反応性が異なるものであることが好ましい。このような反応性が異なる基を有することにより、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）に結合されたアクリル交叉剤が、不飽和基を温存し、単量体（Ｂ）が含有する単量体と結合して、グラフト共重合体の形成を可能とする。

かかるアクリル交叉剤としては、例えば、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００２４】

アリルメタクリレートは、反応性が高いメタクリル基と反応性がメタクリル基より低いアリル基を有し、（メタ）アクリル酸エステル単量体の重合過程でメタクリル基と共にアリル基も一部重合して、架橋剤として機能する。しかし、アリル基の総てが重合反応に関与することはなく、その一部はポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）中に温存される。

ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）中に温存されたアリル基は、その後の単量体（Ｂ）の重合工程において、グラフト重合起点として作用し、グラフト共重合体を形成するものである。

【００２５】

トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートは、３つのアリル基のうちの１つが、（メタ）アクリル酸エステル単量体の重合過程で重合すると、他の２つのアリル基は反応性が異なるものとなり、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）中に温存される。ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）中に温存されたアリル基は、その後の単量体（Ｂ）の重合工程において、グラフト重合起点として作用し、グラフト共重合体を形成するものである。

【００２６】
アクリル架橋剤としては、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体と結合し得る官能基を２つ以上有し、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）中で架橋を形成するものが好ましい。
アクリル架橋剤としては、例えば、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸トリエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ（メタ）アクリル酸ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ヘキサンジオール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ（メタ）アクリル酸テトラメチロール、ジビニルベンゼンが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００２７】
（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物（１００質量％）中の（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有率は、８０～９９．９９質量％の範囲であることが好ましく、９０～９９．９９質量％の範囲であることがより好ましい。（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物（１００質量％）中のアクリル交叉剤の含有率は、０．０１～１０質量％の範囲であることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物（１００質量％）中のアクリル架橋剤の含有率は、０～１０質量％であることが好ましい。
【００２８】
（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物（１００質量％）中の、アクリル交叉剤の含有率が０．０１質量％以上であれば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）が充分なグラフト重合起点を有するものとなり、１０質量％以下であれば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）のゴム弾性を維持することができる。
（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物（１００質量％）中の、アクリル架橋剤の含有率が１０質量％以下であれば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）のゴム弾性を維持することができる。
【００２９】
重合体（Ａ）（１００質量％）中の、ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の含有率は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）が０．１～１００質量％であり、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）が９９．９～０質量％である。
重合体（Ａ）が、ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）を含有する場合には、重合体（Ａ）は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）が複合化したものである。
【００３０】
重合体（Ａ）（１００質量％）中の、ポリオルガノシロキサン（ａ１）の含有率は０．１質量％以上であり、５０質量％以上が好ましく、７５質量％以上がより好ましい。重合体（Ａ）（１００質量％）中の、ポリオルガノシロキサン（ａ１）の含有率が０．１質量％以上であれば、得られる成形体の難燃性が向上し、低温での低弾性率化、線膨張係数の増加抑制に効果がある。
【００３１】
重合体（Ａ）（１００質量％）中の、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の含有率は９９．９質量％以下であり、５０質量％以下が好ましく、２５質量％以下がより好ましい。重合体（Ａ）（１００質量％）中の、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の含有率が９９．９質量％以下であれば、得られる成形体の難燃性が向上し、低温での低弾性率化、線膨張係数の増加抑制に効果がある。
【００３２】
本発明のグラフト共重合体は、重合体（Ａ）のラテックスの存在下に、単量体（Ｂ）を重合して得られる。
【００３３】

本発明において、単量体（Ｂ）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ｂ１）、芳香族ビニル単量体（ｂ２）及びシアン化ビニル単量体（ｂ３）のいずれか１種以上であり、重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃を超え、架橋性単量体（ｂ４）を０．５質量％以上（但し、（Ｂ）を１００質量％とする）含有する。

単独重合体のＴｇが０℃を超える（メタ）アクリル酸エステル単量体（ｂ１）、芳香族ビニル単量体（ｂ２）及びシアン化ビニル単量体（ｂ３）のいずれか１種以上を主成分とすることにより、単量体（Ｂ）は、それを重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇが０℃を超えるが、耐熱性が向上することから、芳香族ビニル単量体（ｂ２）及びシアン化ビニル単量体（ｂ３）のいずれか１種以上を主成分とすることが好ましい。

【００３４】

単独重合体のＴｇが０℃を超える（メタ）アクリル酸エステル単量体（ｂ１）としては、例えば、メタクリル酸メチル（単独重合体のＴｇ：１０５℃）、メタクリル酸エチル（単独重合体のＴｇ：６５℃）、メタクリル酸ｎ-ブチル（単独重合体のＴｇ：２０℃）、メタクリル酸ｉ－ブチル（単独重合体のＴｇ：６０℃）等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル（単独重合体のＴｇ：１０℃）等のアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３５】

単独重合体のＴｇが０℃を超える芳香族ビニル単量体（ｂ２）としては、例えば、スチレン（単独重合体のＴｇ：１００℃）、α－メチルスチレン（単独重合体のＴｇ：２０℃）が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

単独重合体のＴｇが０℃を超えるシアン化ビニル単量体（ｂ３）としては、例えば、アクリロニトリル（単独重合体のＴｇ：１２５℃）、メタクリロニトリル（単独重合体のＴｇ：１２０℃）が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３６】

ここで、単独重合体のＴｇの数値としては、ＰＯＬＹＭＥＲ　ＨＡＮＤＢＯＯＫ　ＴＨＩＲＤ　ＥＤＩＴＩＯＮ（ＷＩＬＥＹ　ＩＮＴＥＲＳＣＩＥＮＣＥ）に記載の数値を用いた。

単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体のＴｇは、上記のＴｇの数値を用い、Ｆｏｘ式により求めることができる。尚、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体のＴｇは、単量体（Ｂ）から架橋性単量体を除いた単量体について、求めることとする。

【００３７】

単量体（Ｂ）は、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇが０℃を超える範囲で、必要に応じて、（メタ）アクリル酸エステル単量体（ｂ１）、芳香族ビニル単量体（ｂ２）及びシアン化ビニル単量体（ｂ３）以外の、その他の単量体（ｂ５）を含有してもよい。

その他の単量体（ｂ５）としては、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル等のアクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基を有するビニル単量体；メタクリル酸ヒドロキシエチル等のヒドロキシ基を有するビニル単量体が挙げられる。

その他の単量体（ｂ５）は、本願の目的を逸脱しない範囲で用いることができる。

【００３８】

架橋性単量体（ｂ４）としては、例えば、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、ジメタクリル酸１，３－ブチレングリコール、ジメタクリル酸１，４－ブチレングリコール、ジビニルベンゼン、多官能メタクリル基変性シリコーン、メタクリル酸アリルが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３９】

単量体（Ｂ）（１００質量％）中の、架橋性単量体（ｂ４）の含有率は、０．５質量％

以上であり、１．０～１０．０質量％の範囲であることが好ましく、１．０～５．０質量％の範囲であることがより好ましい。

単量体（Ｂ）（１００質量％）中の、架橋性単量体（ｂ４）の含有率が０．５質量％以上であれば、グラフト共重合体を樹脂に配合した際の、経時的な増粘を抑制することができる。

単量体（Ｂ）（１００質量％）中の、架橋性単量体（ｂ４）の含有率が１０．０質量％以下であれば、得られる成形体の低弾性率化に効果がある。

【００４０】

本発明のグラフト共重合体は、グラフト共重合体の全体（重合体（Ａ）と、単量体（Ｂ）を重合して得られるグラフト部の合計）を１００質量％とした場合に、重合体（Ａ）５０～９５質量％、単量体（Ｂ）を重合して得られるグラフト部５～５０質量％であることが好ましい。

【００４１】

グラフト共重合体の全体（１００質量％）中の、重合体（Ａ）の含有率が５０質量％以上であれば、得られる成形体の低弾性率化の効果が優れ、９５質量％以下であれば、グラフト共重合体を樹脂に配合した際の、経時的な増粘を抑制することができる。

グラフト共重合体の全体（１００質量％）中の、単量体（Ｂ）を重合して得られるグラフト部の含有率が５質量％以上であれば、グラフト共重合体を樹脂に配合した際の、経時的な増粘を抑制することができ、５０質量％以下であれば、得られる成形体の低弾性率化の効果が優れる。

【００４２】

本発明のグラフト共重合体は、重合体（Ａ）のラテックスの存在下に、単量体（Ｂ）を重合して得られる。重合体（Ａ）のラテックスの存在下で単量体（Ｂ）を重合することは、重合体（Ａ）に対して単量体（Ｂ）をグラフトさせることを目的とするが、単量体（Ｂ）が重合体（Ａ）にグラフトせず、単独に重合したフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物として得られる。

本発明においては、副生したフリーポリマーも含めてグラフト共重合体という。また、単量体（Ｂ）を重合して得られた重合体については、フリーポリマーも含めてグラフト部という。

【００４３】

本発明において、重合体（Ａ）のラテックスの製造方法としては、水系での重合が好適であり、乳化重合が好ましい。

水系重合は、重合体が粒子状で得られることが特徴であり、グラフト共重合体を樹脂に配合する場合に、例えば、塊状重合ではなし得ない、良好な分散性が得られる。

【００４４】

ポリオルガノシロキサン（ａ１）を乳化重合で製造する場合、オルガノシロキサン混合物に乳化剤と水を添加してラテックスを得て、ラテックスの微粒子化を行なった後、これと酸触媒を混合して反応させる方法、又はオルガノシロキサン混合物に乳化剤と水と共に酸触媒を添加してラテックスとし、ラテックスの微粒子化を行ない反応させる方法等を用いることができる。

【００４５】

ポリオルガノシロキサン（ａ１）の製造に用いる乳化剤としては、例えば、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ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、アルキルスルホコハク酸アンモニウム等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレン（８５）モノテトラデシルエーテル等のノニオン系乳化剤が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００４６】

乳化剤の使用量は、ラテックスの安定した分散状態を保持するためには、オルガノシロキサン混合物１００質量部に対して０．０５質量部以上であることが好ましい。また、乳

化剤それ自体に起因する着色や、樹脂組成物の劣化による着色の影響を回避するためには、オルガノシロキサン混合物１００質量部に対して１５質量部以下であることが好ましい。

【００４７】

ラテックスの微粒子化には、ラテックス中の疎水性物質を高速回転による剪断力で微粒子とするホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子とするホモジナイザー等を使用することができる。ホモジナイザー等の高圧乳化装置を使用すると、オルガノシロキサン混合物の粒子径分布幅が小さいラテックスが得られるため好ましい。

【００４８】

酸触媒の混合は、ラテックスの微粒子化前に混合する場合は、水溶液として又は固体を直接、オルガノシロキサン混合物、乳化剤及び水に添加し、混合する方法で行なってもよい。

微粒子化後のラテックスと混合する場合は、酸触媒を水溶液とし、高温の酸水溶液中に微粒子化後のラテックスを一定速度で滴下し、重合反応を進行させる方法や、微粒子化後のラテックスに酸触媒を水溶液として又は固体を直接添加する方法で行なってもよい。

【００４９】

酸触媒としては、例えば、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸類；硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸類が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

酸触媒の使用量は、オルガノシロキサン混合物１００質量部に対して０．１～１５質量部の範囲であることが好ましい。

重合の停止は、反応液を冷却し、更に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水等のアルカリ性物質で中和することにより行なう。

【００５０】

ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）を含有する重合体（Ａ）のラテックスは、ポリオルガノシロキサン（ａ１）のラテックス中に、（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物を添加し、重合開始剤を作用させて重合することによって製造することができる。

ポリオルガノシロキサン（ａ１）のラテックス中に、（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物を添加することにより、ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）が複合化した重合体（Ａ）が得られる。

また、（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物の重合には、連鎖移動剤を用いることもできる。

【００５１】

（メタ）アクリル酸エステル単量体混合物を添加する方法としては、ポリオルガノシロキサン（ａ１）のラテックスと一括で混合する方法と、ポリオルガノシロキサン（ａ１）のラテックス中に一定速度で滴下する方法がある。得られる成形体の耐衝撃性が向上することから、ポリオルガノシロキサン（ａ１）のラテックスと一括で混合する方法が好ましい。

【００５２】

ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の製造に用いる重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリックアシッド）、２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、クメイ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等の有機過酸化物；前記過硫酸塩を一成分とするレドックス系開始剤；前記有機過酸化物を一成分とするレドックス系開始剤が挙げられる。

【００５３】

ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の製造には、ラテックスを安定に保持し、重

合率を高めるために、乳化剤を添加してもよい。
乳化剤としては、例えば、サルコシン酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹸等の各種カルボン酸塩；アルキル硫酸エステル、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ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、アルキルスルホコハク酸アンモニウム等のアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレン（８５）モノテトラデシルエーテル等のノニオン系乳化剤が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
また、ポリオルガノシロキサン（ａ１）の製造に用いた乳化剤を代用することもできる。

【００５４】
ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の製造には、ｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、α－メチルスチレン等の連鎖移動剤を用いることもできる。

【００５５】
本発明のグラフト共重合体は、重合体（Ａ）のラテックスの存在下に、単量体（Ｂ）を添加し、グラフト重合することにより得ることができる。

【００５６】
グラフト重合に用いる重合開始剤としては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の製造に用いる重合開始剤と同様のものを用いることができる。
グラフト重合に用いる乳化剤としては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の製造に用いる乳化剤と同様のものを用いることができる。
また、グラフト重合には、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（ａ２）の製造に用いる連鎖移動剤と同様の連鎖移動剤を用いることができる。

【００５７】
ラテックス中のグラフト共重合体の平均粒子径は、０．０１～３μｍが好ましく、０．０１～１．５μｍがより好ましく、０．１～１．５μｍがさらに好ましい。
ラテックス中のグラフト共重合体の平均粒子径が０．０１～３μｍであれば、樹脂中でのグラフト共重合体の分散性が良好となる。

【００５８】
乳化重合によって得られたグラフト共重合体のラテックスは、噴霧乾燥法、凍結乾燥法、凝固法等の処理によりグラフト共重合体の粉体として回収することができる。この中では、樹脂中でのグラフト共重合体の分散性が良好となることから、噴霧乾燥法が好ましい。
尚、グラフト共重合体のラテックスには、必要に応じて、酸化防止剤や添加剤を配合することができる。

【００５９】
噴霧乾燥法は、グラフト共重合体のラテックスを微小液滴状に噴霧し、これに熱風を当てて乾燥するものである。
液滴を発生する装置として、回転円盤型式、圧力ノズル式、二流体ノズル式、加圧二流体ノズル式等のいずれのものでも使用することができる。
また、乾燥機は、容量が実験室で用いる小規模のものから、工業的に用いる大規模のものまで用いることができる。

【００６０】
装置内に導入する熱風の温度（熱風入口温度）、即ち、グラフト共重合体に接触し得る熱風の最高温度は、２００℃以下が好ましく、特に好ましくは１２０～１８０℃である。
また、噴霧乾燥する際に、グラフト重合体のラテックスは単独でもよいが、複数のラテックスの混合物であってもよい。さらには、噴霧乾燥時のブロッキング、嵩比重等の粉末特性を向上させるために、シリカ等の任意成分を添加して噴霧乾燥を行なうこともできる。

【００６１】

噴霧乾燥処理を施して得られるグラフト共重合体の粉体の平均粒子径は、１０～２００μｍの範囲が好ましく、２０～１８０μｍの範囲がより好ましい。

【００６２】

グラフト共重合体の粉体が含有する水分の比率は、１．５質量％以下が好ましく、１質量％以下がより好ましい。

グラフト共重合体の粉体が含有する水分の比率が１．５質量％以下であれば、樹脂組成物を成形した際に、クラックが発生するおそれが少ない。

【００６３】

本発明のグラフト共重合体は、改質剤として他の樹脂（以下、「対象樹脂」とも称する。）に配合して樹脂組成物とした際に、顕著にその効果を発揮する。対象樹脂としては種々の硬化性樹脂が適用されるが、なかでもエポキシ樹脂組成物、例えば、半導体封止材用エポキシ樹脂組成物とするのが好適である。

【００６４】

対象樹脂（１００質量部）に対する、グラフト共重合体の配合量は、０．１～４０質量部が好ましい。

対象樹脂（１００質量部）に対する、グラフト共重合体の配合量が０．１質量部以上であれば、グラフト共重合体を配合する効果が充分に発現し、４０質量部以下であれば、対象樹脂中での分散性が低下しない。

【００６５】

硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂が挙げられる。例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂が挙げられる。また、不具合が無ければ、それらを混合して使用することができる。

【００６６】

エポキシ樹脂としては、公知のものが使用でき、その分子中にエポキシ結合を少なくとも２個有するものであれば分子構造、分子量等に特に制限はない。例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＥ型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂及びグリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

また、エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂のプレポリマーや、ポリエーテル変性エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂のような前記エポキシ樹脂と他の重合体との共重合体、及びエポキシ樹脂の一部がエポキシ基を有する反応性希釈剤で置換されたものを挙げることもできる。

【００６７】

反応性希釈剤としては、例えば、レゾルシングリシジルエーテル、ｔ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、１－（３－グリシドキシプロピル）－１，１，３，３，３－ペンタメチルシロキサン、Ｎ－グリシジル－Ｎ，Ｎ－ビス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］アミン等のモノグリシジル化合物、及び２－（３，４）－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のモノ脂環式エポキシ化合物が挙げられる。

これらのエポキシ樹脂は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００６８】

エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、酸無水物、アミン化合物、フェノール化合物が挙げられる。硬化剤を使用することによりエポキシ樹脂の硬化性及び硬化物特性を調整することができ、特に硬化剤として酸無水物を使用する場合には、得られる硬化物の耐熱性や耐薬品性を向上させることができるので、好ましい。

【００６９】

酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチル

ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物及びポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物が挙げられる。これらの中で、耐候性、耐光性、耐熱性等が求められる用途では、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００７０】

アミン化合物としては、例えば、２，５（２，６）－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジエチルトルエンジアミンが挙げられる。耐候性、耐光性、耐熱性等が求められる用途では、２，５（２，６）－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン及びイソホロンジアミンが好ましい。

これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００７１】

フェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ及びこれらのビスフェノール類のジアリル化物の誘導体が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

エポキシ樹脂の硬化剤の使用量については特に制限はないが、エポキシ基の化学量論量を加えることが必要である。

【００７２】

本発明においては、エポキシ樹脂を硬化させる際に、必要に応じて硬化促進剤、潜在性硬化剤等を使用することができる。

硬化促進剤としては、エポキシ樹脂の熱硬化触媒として用いられている公知のものを使用することができ、例えば、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；イミダゾール化合物とエポキシ樹脂のアダクト類；トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物類；テトラフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のボレート類；及びジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）が挙げられる。

これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００７３】

潜在性硬化剤は、常温では固体であり、エポキシ樹脂の加熱硬化時に液化して硬化剤として作用するものである。

潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジヒドラジド、ヘキサデカンジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、２，６－ナフトエ酸ジヒドラジド、４，４’－ビスベンゼンジヒドラジド、１，４－ナフトエ酸ジヒドラジド、アミキュアＶＤＨ及びアミキュアＵＤＨ（いずれも商品名、味の素（登録商標）（株）製）、クエン酸トリヒドラジド等の有機酸ヒドラジドが挙げられる。

これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００７４】

硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、公知の添加剤を併用することができる。例えば、シリコーンオイル、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤；結晶質シリカ、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ等の粉体；ガラス繊維、炭素繊維等の繊維；三酸化アンチモン等の難燃剤；ハイドロタルサイト、希土類酸化物等のハロゲントラップ剤；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；シランカップリング剤を使用することができる。

【００７５】

硬化性樹脂組成物の調製方法としては、公知の技術を使用することができる。例えば、樹脂組成物を溶液状態で混合するか、ミキシングロールやニーダー等を用いて溶融混合し、冷却した後、粉砕もしくは打錠し、その後にトランスファー成形、シートコンパウンドモールディング成形、バルクモールディング成形等を行なうことができる。さらには、接着剤用樹脂組成物として用いることもできる。

【実施例】

【００７６】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中の「部」及び「％」は、それぞれ「質量部」及び「質量％」を表す。

また、重合体ラテックスの平均粒子径、重合体粉体の平均粒子径、重合体粉体の含有水分率、重合体粉体の１０％質量減少温度は、以下に示す方法で測定したものである。

【００７７】

（１）重合体ラテックスの平均粒子径

重合体ラテックスを脱イオン水で希釈し、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（ＬＡ－９１０、（株）堀場製作所製）を用い、５０％体積平均粒子径を測定した。

【００７８】

（２）重合体粉体の平均粒子径

重合体粉体を脱イオン水に分散させ、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（ＬＡ－９１０、（株）堀場製作所製）を用い、５０％体積平均粒子径を測定した。

【００７９】

（３）重合体粉体の含有水分率

ハロゲン水分計（ＭＢ－４５、メトラー・トレド（株）製）を用い、１０５℃×１５分間で重合体粉体の含有水分率を測定した。

【００８０】

（４）重合体粉体の１０％質量減少温度

ＴＧ／ＤＴＡ６２００（セイコーインスツル（株）製）を用い、重合体粉体の１０％質量減少時の温度を測定した。

【００８１】

＜製造例１＞　ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックスの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン９６．０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２．０部、及びテトラエトキシシラン２．０部を混合して、オルガノシロキサン混合物１００部を得た。

脱イオン水にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１．０部を溶解した水溶液１５０部を、前記のオルガノシロキサン混合物１００部に添加した。これを、ホモミキサーで１０，０００ｒｐｍ×５分間攪拌した後、２０ＭＰａの圧力でホモジナイザーに３回通し、オルガノシロキサンエマルションを得た。

【００８２】

温度計、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、前記のオルガノシロキサンエマルションを投入し、硫酸０．２部と脱イオン水３０部との混合物を、３分かけて滴下した。

次いで、セパラブルフラスコの内温を８０℃に昇温させ、６時間保持して反応を進行させ、冷却した。

冷却後、反応物を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサン（ａ１－

１）ラテックスを得た。
ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックスを１８０℃で３０分間乾燥して固形分を求めたところ、２９．７％であった。また、ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックスの平均粒子径は３１０ｎｍであった。
【００８３】
＜製造例２＞　ポリオルガノシロキサン（ａ１－２）ラテックスの製造
オクタメチルシクロテトラシロキサン９８．０部、及び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２．０部を混合して、オルガノシロキサン混合物１００部を得た。
脱イオン水にポリオキシエチレン（８５）モノテトラデシルエーテル１．０部を溶解した水溶液１５０部を、前記のオルガノシロキサン混合物１００部に添加した。これを、ホモミキサーで１０，０００ｒｐｍ×５分間攪拌した後、２０ＭＰａの圧力でホモジナイザーに３回通し、オルガノシロキサンエマルションを得た。
【００８４】
温度計、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、前記のオルガノシロキサンエマルションを投入し、ドデシルベンゼンスルホン酸０．６部と脱イオン水３０部との混合物を、３分かけて滴下した。
次いで、セパラブルフラスコの内温を８０℃に昇温させ、８０時間保持して反応を進行させ、冷却した。
冷却後、反応物をアンモニア水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサン（ａ１－２）ラテックスを得た。
ポリオルガノシロキサン（ａ１－２）ラテックスを１８０℃で３０分間乾燥して固形分を求めたところ、２９．３％であった。また、ポリオルガノシロキサン（ａ１－２）ラテックスの平均粒子径は６５０ｎｍであった。
【００８５】
＜実施例１＞　グラフト共重合体（１）の製造
温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例１で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス及び脱イオン水を投入し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を７０℃まで昇温させた。

ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス	１３４．７部
	（固形分換算：４０．０部）
脱イオン水	１２５．３部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加した。
開始剤水溶液：

２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］	０．１部
脱イオン水	９．９部

【００８６】
次いで、下記の単量体（Ｂ）を１２０分かけて滴下し、滴下終了後７０℃以上の状態を６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（１）のラテックスを得た。
ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは１０１．２℃である。
単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル	５８．０部
アクリル酸ブチル	０．５部
メタクリル酸アリル	１．５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）	

【００８７】
得られたグラフト共重合体（１）のラテックスを、噴霧乾燥機（圧力ノズル式で微小液

滴状に噴霧、熱風入口温度１５０℃）で乾燥し、グラフト共重合体（１）の粉体を回収した。
グラフト共重合体（１）のラテックスの平均粒子径は６００ｎｍであった。グラフト共重合体（１）の粉体の平均粒子径は３８μｍ、含有水分率は０．８５％、１０％質量減少温度は３４０℃であった。
【００８８】
＜実施例２＞　グラフト共重合体（２）の製造
温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例１で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス及び脱イオン水を投入し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を７０℃まで昇温させた。

ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス	２３５．７部
	（固形分換算：７０．０部）
脱イオン水	５４．３部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加した。
開始剤水溶液：

２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］	０．１部
脱イオン水	９．９部

【００８９】
次いで、下記の単量体（Ｂ）を６０分かけて滴下し、滴下終了後７０℃以上の状態を６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（２）のラテックスを得た。
ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９９．０℃である。
単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル	２８．７５部
アクリル酸ブチル	０．５部
メタクリル酸アリル	０．７５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）	

【００９０】
これ以降の操作を実施例１と同様に行なって、グラフト共重合体（２）の粉体を回収した。
グラフト共重合体（２）のラテックスの平均粒子径は５４０ｎｍであった。グラフト共重合体（２）の粉体の平均粒子径は４０μｍ、含有水分率は０．９０％、１０％質量減少温度は３６０℃であった。
【００９１】
＜実施例３＞　グラフト共重合体（３）の製造
温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例１で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス及び脱イオン水を投入し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を７０℃まで昇温させた。

ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス	３０３．１部
	（固形分換算：９０．０部）
脱イオン水	６．９部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加した。
開始剤水溶液：

２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］	０．１部
脱イオン水	９．９部

【００９２】

次いで、下記の単量体（Ｂ）を３０分かけて滴下し、滴下終了後７０℃以上の状態を６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（３）のラテックスを得た。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９０．３℃である。

単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル	９．２５部
アクリル酸ブチル	０．５部
メタクリル酸アリル	０．２５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）	

【００９３】

これ以降の操作を実施例１と同様に行なって、グラフト共重合体（３）の粉体を回収した。

グラフト共重合体（３）のラテックスの平均粒子径は４８０ｎｍであった。グラフト共重合体（３）の粉体の平均粒子径は４２μｍ、含有水分率は０．７８％、１０％質量減少温度は３８０℃であった。

【００９４】

＜実施例４＞　グラフト共重合体（４）の製造

単量体（Ｂ）の組成を、下記のように変更したこと以外は、実施例２と同様にして、グラフト共重合体（４）を製造した。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９９．９℃である。

単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル	２９．２部
アクリル酸ブチル	０．５部
メタクリル酸アリル	０．３部
（単量体（Ｂ）に対して１．０％）	

グラフト共重合体（４）のラテックスの平均粒子径は５５０ｎｍであった。グラフト共重合体（４）の粉体の平均粒子径は３８μｍ、含有水分率は０．７９％、１０％質量減少温度は３６５℃であった。

【００９５】

＜実施例５＞　グラフト共重合体（５）の製造

単量体（Ｂ）の組成を、下記のように変更したこと以外は、実施例２と同様にして、グラフト共重合体（５）を製造した。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９７．５℃である。

単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル	２８．０部
アクリル酸ブチル	０．５部
メタクリル酸アリル	１．５部
（単量体（Ｂ）に対して５．０％）	

グラフト共重合体（５）のラテックスの平均粒子径は５７０ｎｍであった。グラフト共重合体（５）の粉体の平均粒子径は４０μｍ、含有水分率は０．６５％、１０％質量減少温度は３６０℃であった。

【００９６】

＜実施例６＞　グラフト共重合体（６）の製造

単量体（Ｂ）の組成を、下記のように変更したこと以外は、実施例２と同様にして、グラフト共重合体（６）を製造した。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９４．６℃である。

単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル　２６．５部
アクリル酸ブチル　０．５部
メタクリル酸アリル　３．０部
（単量体（Ｂ）に対して１０．０％）

グラフト共重合体（６）のラテックスの平均粒子径は５７０ｎｍであった。グラフト共重合体（６）の粉体の平均粒子径は３９μｍ、含有水分率は０．７５％、１０％質量減少温度は３６０℃であった。

【００９７】

＜実施例７＞　グラフト共重合体（７）の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例１で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス及び脱イオン水を投入した。

ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス　１８５．２部
（固形分換算：５５．０部）
脱イオン水　８９．８部

【００９８】

次いで、下記の単量体混合物を添加し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を６０℃まで昇温させた。

単量体混合物：
アクリル酸ブチル　１４．８５部
メタクリル酸アリル　０．１５部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加し、６０分間保持して重合を終了し、ポリオルガノシロキサンとポリ（メタ）アクリル酸エステルを含有する重合体のラテックスを得た。

開始剤水溶液：
２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］　０．１５部
脱イオン水　９．８５部

【００９９】

次いで、下記の単量体（Ｂ）を、内温が７０℃に低下した後、６０分かけて滴下し、滴下終了後７０℃以上の状態を６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（７）のラテックスを得た。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９９．０℃である。

単量体（Ｂ）：
メタクリル酸メチル　２８．７５部
アクリル酸ブチル　０．５部
メタクリル酸アリル　０．７５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）

【０１００】

これ以降の操作を実施例１と同様に行なって、グラフト共重合体（７）の粉体を回収した。

グラフト共重合体（７）のラテックスの平均粒子径は５７０ｎｍであった。グラフト共重合体（７）の粉体の平均粒子径は３５μｍ、含有水分率は０．５９％、１０％質量減少温度は３５５℃であった。

【０１０１】

＜実施例８＞　グラフト共重合体（８）の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例１で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス及び脱イオン水を投入した。

ポリオルガノシロキサンラテックス（ａ１－１）　１３４．７部
（固形分換算：４０．０部）

脱イオン水　１２５．３部

【０１０２】

次いで、下記の単量体混合物を添加し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を６０℃まで昇温させた。

単量体混合物：

アクリル酸ブチル　２９．７部

メタクリル酸アリル　０．３部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加し、６０分間保持して重合を終了し、ポリオルガノシロキサンとポリ（メタ）アクリル酸エステルを含有する重合体のラテックスを得た。

開始剤水溶液：

２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］　０．１５部

脱イオン水　９．８５部

これ以降の操作を実施例７と同様に行なって、グラフト共重合体（８）を製造した。

グラフト共重合体（８）のラテックスの平均粒子径は６１０ｎｍであった。グラフト共重合体（８）の粉体の平均粒子径は３８μｍ、含有水分率は０．６５％、１０％質量減少温度は３５５℃であった。

【０１０３】

＜実施例９＞　グラフト共重合体（９）の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例１で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス及び脱イオン水を投入した。

ポリオルガノシロキサンラテックス（ａ１－１）　８４．２部

（固形分換算：２５．０部）

脱イオン水　１６０．８部

【０１０４】

次いで、下記の単量体混合物を添加し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を６０まで昇温させた。

単量体混合物：

アクリル酸ブチル　４４．５５部

メタクリル酸アリル　０．４５部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加し、６０分間保持して重合を終了し、ポリオルガノシロキサンとポリ（メタ）アクリル酸エステルを含有する重合体のラテックスを得た。

開始剤水溶液：

２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］　０．１５部

脱イオン水　９．８５部

【０１０５】

これ以降の操作を実施例７と同様に行なって、グラフト共重合体（９）を製造した。

グラフト共重合体（９）のラテックスの平均粒子径は６４０ｎｍであった。グラフト共重合体（９）の粉体の平均粒子径は３７μｍ、含有水分率は０．６２％、１０％質量減少温度は３４０℃であった。

【０１０６】

＜実施例１０＞　グラフト共重合体（１０）の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例１で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス及び脱イオン水を投入し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を７０℃まで昇温させた。

ポリオルガノシロキサン（ａ１－１）ラテックス　２３５．７部

（固形分換算：７０．０部）

脱イオン水　５４．３部
次いで、下記の開始剤水溶液を添加した。
開始剤水溶液：
２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］
０．１５部
脱イオン水　９．８５部
【０１０７】
次いで、下記の単量体（Ｂ）を６０分かけて滴下し、滴下終了後７０℃以上の状態を６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（１０）のラテックスを得た。
ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９８．６℃である。
単量体（Ｂ）：
スチレン　２９．２５部
メタクリル酸アリル　０．７５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）
【０１０８】
これ以降の操作を実施例１と同様に行なって、グラフト共重合体（１０）の粉体を回収した。
グラフト共重合体（１０）のラテックスの平均粒子径は５７０ｎｍであった。グラフト共重合体（１０）の粉体の平均粒子径は４８μｍ、含有水分率は０．７５％、１０％質量減少温度は４００℃であった。
【０１０９】
＜実施例１１＞　グラフト共重合体（１１）の製造
単量体（Ｂ）の組成を、下記のように変更したこと以外は、実施例７と同様にして、グラフト共重合体（１１）を製造した。
ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９８．６℃である。
単量体（Ｂ）：
スチレン　２９．２５部
メタクリル酸アリル　０．７５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）
グラフト共重合体（１１）のラテックスの平均粒子径は５８０ｎｍであった。グラフト共重合体（１１）の粉体の平均粒子径は４４μｍ、含有水分率は０．７０％、１０％質量減少温度は３８５℃であった。
【０１１０】
＜実施例１２＞　グラフト共重合体（１２）の製造
単量体（Ｂ）の組成を、下記のように変更したこと以外は、実施例７と同様にして、グラフト共重合体（１２）を製造した。
ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは１０３．７℃である。
単量体（Ｂ）：
アクリロニトリル　７．３２部
スチレン　２１．９３部
メタクリル酸アリル　０．７５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）
グラフト共重合体（１２）のラテックスの平均粒子径は５７０ｎｍであった。グラフト共重合体（１２）の粉体の平均粒子径は４９μｍ、含有水分率は０．５５％、１０％質量減少温度は３９０℃であった。
【０１１１】

＜実施例１３＞　グラフト共重合体（１３）の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例２で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－２）ラテックス及び脱イオン水を投入し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を７０℃まで昇温させた。

ポリオルガノシロキサン（ａ１－２）ラテックス　２３８．９部
（固形分換算：７０．０部）
脱イオン水　２．３７部

【０１１２】

次いで、下記の単量体（Ｂ）及び開始剤水溶液を、ホモミキサーを用いて１０，０００ｒｐｍで５分間攪拌して得られた混合液を、１２０分かけて滴下し、滴下終了後６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（１３）のラテックスを得た。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９８．６℃である。

単量体（Ｂ）：
スチレン　２９．２５部
メタクリル酸アリル　０．７５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）

開始剤水溶液：
２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］
０．２部
ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム　０．３５部
脱イオン水　１４．３部

【０１１３】

これ以降の操作を実施例１と同様に行なって、グラフト共重合体（１３）の粉体を回収した。

グラフト共重合体（１３）のラテックスの平均粒子径は７３０ｎｍであった。グラフト共重合体（１３）の粉体の平均粒子径は４１μｍ、含有水分率は０．６０％、１０％質量減少温度は４１０℃であった。

【０１１４】

＜実施例１４＞　グラフト共重合体（１４）の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、製造例２で得たポリオルガノシロキサン（ａ１－２）ラテックス及び脱イオン水を投入した。

ポリオルガノシロキサンラテックス（ａ１－２）　８５．３部
（固形分換算：２５．０部）
脱イオン水　８２．４部

【０１１５】

次いで、下記の単量体混合物を添加し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を６０まで昇温させた。

単量体混合物：
アクリル酸ブチル　４４．５５部
メタクリル酸アリル　０．４５部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加し、６０分間保持して重合を終了し、ポリオルガノシロキサンとポリ（メタ）アクリル酸エステルを含有する重合体のラテックスを得た。

開始剤水溶液：
２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］
０．１部
脱イオン水　９．９部

【０１１６】

次いで、下記の単量体（Ｂ）及び開始剤水溶液を、ホモミキサーを用いて１０，０００ｒｐｍで５分間攪拌して得られた混合液を、１２０分かけて滴下し、滴下終了後６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（１４）のラテックスを得た。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９８．６℃である。

単量体（Ｂ）：

スチレン	２９．２５部
メタクリル酸アリル	０．７５部
（単量体（Ｂ）に対して２．５％）	

開始剤水溶液：

２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチル－プロピオンアミジン］	０．２部
ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸アンモニウム	０．３５部
脱イオン水	１４．３部

【０１１７】

これ以降の操作を実施例１と同様に行なって、グラフト共重合体（１４）の粉体を回収した。

グラフト共重合体（１４）のラテックスの平均粒子径は９５０ｎｍであった。グラフト共重合体（１４）の粉体の平均粒子径は４６μｍ、含有水分率は０．５２％、１０％質量減少温度は３８０℃であった。

【０１１８】

＜比較例１＞　グラフト共重合体（１５）の製造

単量体（Ｂ）の組成を、下記のように変更したこと以外は、実施例２と同様にして、グラフト共重合体（１５）を製造した。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは１００．５℃である。

単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル	２９．５部
アクリル酸ブチル	０．５部

グラフト共重合体（１５）のラテックスの平均粒子径は５７０ｎｍであった。グラフト共重合体（１５）の粉体の平均粒子径は４０μｍ、含有水分率は０．８３％であった。

【０１１９】

＜比較例２＞　グラフト共重合体（１６）の製造

温度計、窒素導入管、冷却管及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、下記の単量体及び脱イオン水を投入し、窒素雰囲気下でセパラブルフラスコの内温を８０℃まで昇温させた。

アクリル酸ブチル	４．８８部
メタクリル酸アリル	０．１２部
脱イオン水	８６．０部

次いで、下記の開始剤水溶液を添加し、６０分間保持して一段目のソープフリー乳化重合を行なった。

開始剤水溶液：

過硫酸カリウム	０．１部
脱イオン水	９．９部

【０１２０】

次いで、下記の単量体混合物を、１８０分かけて滴下し、滴下終了後６０分間保持して二段目の乳化重合を行ない、（メタ）アクリル酸エステルの重合体を得た。

単量体混合物：

アクリル酸ブチル	６３．４２部

メタクリル酸アリル　１．５８部
ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム　０．５９部
脱イオン水　３３．０部

【０１２１】

次いで、下記の単量体（Ｂ）を、１００分かけて滴下し、滴下終了後６０分間保持して重合を終了し、グラフト共重合体（１６）のラテックスを得た。

ここで、単量体（Ｂ）を重合して得られる重合体の、Ｆｏｘ式で求めたＴｇは９９．０℃である。

単量体（Ｂ）：

メタクリル酸メチル　２８．７５部
アクリル酸ブチル　０．５部
メタクリル酸アリル　０．７５部
（単量体（Ｂ）中の単量体に対して２．５％）
ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム　０．３９部
脱イオン水　１５．０部

【０１２２】

これ以降の操作を実施例１と同様に行なって、グラフト共重合体（１６）の粉体を回収した。

グラフト共重合体（１６）のラテックスの平均粒子径は６２０ｎｍであった。グラフト共重合体（１６）の粉体の平均粒子径は３８μｍ、含有水分率は０．６０％であった。

得られたグラフト共重合体（１）～（１６）の、重合体（Ａ）中のポリオルガノシロキサン（ａ１）の含有率と、単量体（Ｂ）が含有する架橋性単量体の含有率、ラテックス平均粒子径、１０％質量減少温度を表１に示す。

【０１２３】

【表１】

表1

	グラフト共重合体	重合体（A）				単量体（B）[部]	架橋性単量体含有率[%]	ラテックス平均粒子径[nm]	10%質量減少温度[℃]
		ポリオルガノシロキサン（a1-1）[部]	ポリオルガノシロキサン（a1-2）[部]	ポリ（メタ）アクリル酸エステル（a2）[部]	ポリオルガノシロキサン含有率[%]				
実施例１	（１）	40	0	0	100	60（MMA/BA/AMA）	2.5	600	340
実施例２	（２）	70	0	0	100	30（MMA/BA/AMA）	2.5	540	360
実施例３	（３）	90	0	0	100	10（MMA/BA/AMA）	2.5	480	380
実施例４	（４）	70	0	0	100	30（MMA/BA/AMA）	1.0	550	365
実施例５	（５）	70	0	0	100	30（MMA/BA/AMA）	5.0	570	360
実施例６	（６）	70	0	0	100	30（MMA/BA/AMA）	10.0	570	360
実施例７	（７）	55	0	15	78.6	30（MMA/BA/AMA）	2.5	570	355
実施例８	（８）	40	0	30	57.1	30（MMA/BA/AMA）	2.5	610	355
実施例９	（９）	25	0	45	35.7	30（MMA/BA/AMA）	2.5	640	340
実施例１０	（１０）	70	0	0	100	30（St/AMA）	2.5	570	400
実施例１１	（１１）	55	0	15	78.6	30（St/AMA）	2.5	580	385
実施例１２	（１２）	55	0	15	78.6	30（AN/St/AMA）	2.5	570	390
実施例１３	（１３）	0	70	0	100	30（St/AMA）	2.5	730	410
実施例１４	（１４）	0	25	45	35.7	30（St/AMA）	2.5	950	380
比較例１	（１５）	70	0	0	100	30（MMA/BA）	0	570	365
比較例２	（１６）	0	0	70	0	30（MMA/BA/AMA）	2.5	620	340

【０１２４】

表中の略語

ＭＭＡ　：メタクリル酸メチル

ＢＡ　：アクリル酸ブチル
ＡＭＡ　：メタクリル酸アリル
Ｓｔ　：スチレン
ＡＮ　：アクリロニトリル

【０１２５】

表１から明らかなように、単量体（Ｂ）としてスチレンを主成分に用いたグラフト共重合体（１０）～（１４）は、１０％質量減少温度が高く、耐熱性に優れていた。耐熱性に優れたグラフト共重合体を樹脂に配合することにより、耐熱性の高い樹脂組成物を得ることができる。

耐熱性の高い樹脂組成物は、鉛フリー半田を用いた工程等、耐熱性が要求される工程にも対応可能であることから、有用性が高い。

【０１２６】

＜実施例１５～２９、比較例３～５＞

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エピコート８２８、ジャパンエポキシレジン（株）製）、及びグラフト共重合体を、表２に記載した組成で配合し、３本ロールで混練して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、以下の評価を行なった。

【０１２７】

（初期粘度）

樹脂組成物の４０℃での粘度をＢ型粘度計で測定した。この粘度を、樹脂組成物の初期粘度とする。

測定結果を表２に示す。

【０１２８】

（１００時間後の粘度）

樹脂組成物をガラス容器に入れ、４０℃の恒温水槽内に１００時間静置した後、４０℃での粘度をＢ型粘度計で測定した。この粘度を、樹脂組成物の１００時間後の粘度とする。

測定結果を表２に示す。

【０１２９】

（貯蔵安定性）

前述の評価で測定した「初期粘度」と「１００時間後の粘度」の数値を用い、樹脂組成物の貯蔵安定性を評価した。

「１００時間後の粘度」／「初期粘度」を、貯蔵安定性の指標とし、以下の基準で評価した。評価結果を表２に示す。

○：「１００時間後の粘度」／「初期粘度」　≦１．２５
△：１．２５＜　「１００時間後の粘度」／「初期粘度」　≦１．５０
×：１．５０＜　「１００時間後の粘度」／「初期粘度」

表２において、貯蔵安定性の評価における括弧内の値は、「１００時間後の粘度」／「初期粘度」の値である。

【０１３０】

【表２】

表2

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂 [部]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
グラフト共重合体 [部]	(1)	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(2)	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(3)	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(4)	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(5)	—	—	—	—	10	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(6)	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(7)	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
	(10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
	(11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
	(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	(13)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
	(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
	(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
	(16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
初期粘度 [mPa・s]		4200	5400	5500	5000	4000	7000	4500	5000	5000	5000	4300	5900	5400	6500	4400	1900	4500	5000
100時間後の粘度 [mPa・s]		4300	6500	6600	7400	4900	7800	4600	5200	5900	6000	4600	7300	6200	7500	5000	2000	7500	5300
貯蔵安定性		○ (1.02)	○ (1.20)	○ (1.18)	△ (1.48)	○ (1.23)	○ (1.11)	○ (1.02)	○ (1.04)	○ (1.18)	○ (1.20)	○ (1.07)	○ (1.24)	○ (1.15)	○ (1.15)	○ (1.14)	○ (1.05)	× (1.67)	○ (1.06)

【０１３１】

＜実施例３０～４４、比較例６～８＞

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エピコート８２８、ジャパンエポキシレジン（株）

製）、酸無水物系硬化剤（リカシッドＭＨ－７００、新日本理化（株）製）、及びグラフト共重合体を、表３に記載した組成で配合し、３本ロールで混練して樹脂組成物を得た。
次いで、硬化促進剤（Ｎ－ベンジル－２－メチルイミダゾール）を添加して撹拌混合し、得られた樹脂組成物を金型に充填し、８０℃で２時間、さらに１２０℃で６時間加熱して硬化させ、シート状の成形体を得た。
この成形体について、以下の評価を行なった。

【０１３２】

（アイゾット衝撃強度）

成形体を切断後、ＡＳＴＭ　Ｄ２５６に準じてアイゾット衝撃強度を測定した。試験片の厚さは１／４インチである。
測定結果を表３に示す。

【０１３３】

（曲げ弾性率）

成形体を、長さ６０ｍｍ×幅１０ｍｍ×厚さ３ｍｍに切断して試験片とし、ＪＩＳ　Ｋ７１７１に準じて曲げ弾性率を測定した。測定は、２３℃及び－４０℃で実施した。
測定結果を表３に示す。

【０１３４】

（難燃性評価）

成形体を、長さ１２７ｍｍ×幅１２．７ｍｍ×厚さ３ｍｍに切断して５本の試験片を作製し、温度２３℃、湿度５０％下に４８時間静置した後、ＵＬ９４試験を行なった。
５本の試験片の内、脱脂綿を着火させる有炎落下物が発生した本数を数え、これを難燃性の指標とした。難燃性は、以下の基準で評価した。評価結果を表３に示す。

○：有炎落下物が発生した試験片の本数が０～２本
△：有炎落下物が発生した試験片の本数が３～４本
×：有炎落下物が発生した試験片の本数が５本

表３において、難燃性評価における括弧内の値は、有炎落下物が発生した試験片の本数である。

【０１３５】

（ガラス転移温度、線膨張係数）

成形体を、長さ７ｍｍ×幅７ｍｍ×厚さ３ｍｍに切断して試験片とし、ＴＭＡ／ＳＳ６１００（セイコーインスツル（株）製）を用いて、昇温速度２℃／分、荷重２０ｍＮの条件で測定した線膨張曲線の屈曲点から、ガラス転移温度を求めた。
また、ガラス転移温度以下（具体的には０～１００℃）での線膨張曲線の傾きと、ガラス転移温度以上（具体的には２００～２４０℃）での線膨張曲線の傾きから、それぞれ平均線膨張係数（以下、前者をα１、後者をα２という。）を求めた。測定結果を表３に示す。

【０１３６】

【表３】

表３

		実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	比較例6	比較例7	比較例8
エポキシ樹脂 [部]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤 [部]		85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
硬化促進剤 [部]		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
グラフト共重合体 [部]	(1)	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(2)	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(3)	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(4)	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(5)	—	—	—	—	10	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(6)	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(7)	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
	(10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
	(11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
	(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	(13)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
	(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
	(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
	(16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
アイゾット衝撃強度 [J/m]		25.8	24.1	24.8	25.9	24.7	34.5	21.2	30.9	30.3	32.3	23.1	31.0	30.2	24.2	29.9	12.8	25.2	25.5
曲げ弾性率 [MPa]	(23℃)	2570	2400	2250	2300	2450	2320	2460	2460	2500	2460	2485	2589	2425	2536	2331	2740	2350	2450
	(-40℃)	2950	2788	2639	2785	2629	2480	2823	2435	2505	2626	2797	2788	2869	2763	2787	3268	2544	3172
難燃性評価		△ (3)	○ (0)	○ (0)	○ (0)	○ (0)	○ (0)	○ (0)	○ (2)	△ (3)	△ (4)	○ (0)	○ (1)	○ (2)	○ (0)	△ (3)	× (5)	○ (0)	× (5)
ガラス転移温度 [℃]		139	140	139	140	140	140	140	139	139	139	139	139	140	141	140	140	139	139
線膨張係数 [ppm/℃]	α1	60	57	52	53	53	55	55	58	60	61	57	57	59	58	60	39	57	66
	α2	195	195	192	194	191	194	193	194	195	196	195	197	197	195	196	186	194	198

【０１３７】

表２及び表３から明らかなように、本発明のグラフト共重合体を配合した樹脂組成物は貯蔵安定性に優れ、且つ、低温での低弾性率化に優れていた。

さらに、ポリオルガノシロキサン（ａ１）の含有率が高い、グラフト共重合体（２）～（６）、（１０）、（１３）を配合した樹脂組成物は、難燃性の評価も良好であり、線膨張係数の増加抑制にも効果が見られた。

【０１３８】

グラフト共重合体（１５）は、架橋性単量体（ｂ４）を含有しない単量体（Ｂ）を用いており、これを配合した樹脂組成物は、貯蔵安定性に劣っていた。

グラフト共重合体（１６）は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）を含有せず、これを配合した樹脂組成物は、難燃性の評価が不良であり、線膨張係数も増加した。

【産業上の利用可能性】

【０１３９】

本発明によれば、経時的な増粘が抑制された樹脂組成物及び低温での低弾性率化に優れ、難燃性にも優れた成形体を得ることができるので、本発明は産業上有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		テーマコード（参考）
C09J 183/10	*(2006.01)*	C09J 201/00		
C09J 201/00	*(2006.01)*	C09K 3/10	Z	
C09K 3/10	*(2006.01)*	C09K 3/10	G	
C09J 133/06	*(2006.01)*	C09K 3/10	E	
		C09J 133/06		

(72)発明者 脇田 常希
広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
(72)発明者 笠井 俊宏
広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Ｆターム(参考) 4H017 AA03 AA04 AA20 AA24 AA27 AA29 AB01 AB08 AB15 AB17
AC02 AC03 AC15 AD06 AE05
4J026 AA45 AB44 AC09 AC18 AC31 BA05 BA27 BA28 BA31 BB03
BB04 DA04 DA07 DB04 DB08 DB12 DB15 DB16 DB19 DB24
DB25 FA03 GA01
4J040 DL121 DL122 DL151 DL152 EB051 EB052 EB131 EB132 EC001 EC002
EF001 EF002 EK111 EK112 JA03 KA16 KA17
4M109 AA01 EA02 EA10 EA11 EB02 EB03 EB04 EB06 EB07 EB08
EB09 EB12 EB13 EB19 EC04 EC20