

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月8日 (08.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/125805 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058460
- (22) 国際出願日: 2007年4月18日 (18.04.2007)
- (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2006-121452 2006年4月26日 (26.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神田 季彦 (KANDA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒6730003 兵庫県明石市鳥羽1277-2-304 Hyogo (JP). 由井 孝治 (YUI, Koji) [JP/JP]; 〒6512113 兵庫県神戸市西区伊川谷町有瀬344-309 Hyogo (JP). 青木 佑輔 (AOKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒6760026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63光雲寮 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 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: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、及びその製造方法

(57) Abstract: The invention provides a novel thermoplastic resin composition capable of exhibiting high impact resistance which composition contains an impact modifier which is excellent in dispersibility and can be isolated as resin powder without caking or agglomeration and a process for the production of the composition. A thermoplastic resin composition comprising 100 parts by weight of a thermoplastic resin (a) and 0.5 to 20 parts by weight of a graft copolymer (b) consisting of a butadiene rubber polymer and a hard shell, characterized by further containing 0.01 to 3.0 parts by weight of a water-soluble polymer (c) having a property of forming a physical gel and 0.01 to 10 parts by weight of a processing aid (d) per 100 parts by weight of the graft copolymer (b); and a process for the production of the composition.

(57) 要約: 粗大化、塊状化することなしに樹脂粉体として単離される分散性が良好な耐衝撃性改良剤を用い、高い耐衝撃性の発現を可能とする新規な熱可塑性樹脂組成物、及びその製造方法を提供するために、熱可塑性樹脂 (a) 100重量部に対し、ブタジエン系ゴム重合体と硬質シェルを有するグラフト共重合体 (b) 0.5~20重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記グラフト共重合体 (b) 100重量部に対して、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物 (c) 0.01~3.0重量部および加工助剤 (d) 0.01~10重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、並びに熱可塑性樹脂の製造方法とする。

WO 2007/125805 A1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐衝撃性に優れ、得られる成形体の外観も優れた熱可塑性樹脂組成物、並びに当該組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良するために、乳化重合法や懸濁重合法で得られるグラフト共重合体を添加することが従来から広く利用されている。例えば、塩化ビニル系樹脂の場合、ジエン系またはアクリレート系のゴムを含有するグラフト共重合体を配合することが知られている。

[0003] グラフト共重合体による熱可塑性樹脂への耐衝撃性付与効果を改良する方法は種々知られているが、中でも、グラフト共重合体中のゴム成分の量を増やす方法が、その目的において効果的であることが知られている。特に、グラフト共重合体中のゴム成分の重量比率を80重量%以上にすることは、高度に耐衝撃性を付与するための効果的な方法であると考えられるが、このようにゴム成分の重量比率を80重量%以上にすると、グラフト共重合体粒子自体が粘着質となるため、乳化重合ラテックスあるいは懸濁重合スラリーからグラフト共重合体の粒子を回収する際に、粗大化した粒子が発生しやすくなる。このような樹脂を熱可塑性樹脂に配合しても十分な耐衝撃性改良効果が得られなかったり、外観不良を引き起こしたりする場合がある。これはグラフト共重合体が熱可塑性樹脂中で完全に分散せずに、結果としてポリマー粒子が熱可塑性樹脂中に設計通りマイクロ分散した構造とならないためであり、このような現象は成形品の電子顕微鏡観察によって確認されている。あるいは肉眼で未分散粒子が観察されることもあり、この場合、成形品の外観不良を引き起こすこととなる。

[0004] グラフト共重合体粒子の分散性を改善する方法として、グラフト共重合体ラテックスと分散剤ラテックスとを混合して噴霧乾燥か共凝固によって共単離する方法が知られている(特許文献1)。しかし検討されているグラフト共重合体中のゴム分量は、約60重量%と低く、分散性の悪化がより起こりやすいゴム分量が80重量%を超えるグ

ラフト共重合体については検討されていない。

- [0005] 一方、ゴム成分量が80重量%を超えたグラフト共重合体の耐衝撃性改良効果の向上を目的として、ポリマーエマルジョンを共凝固させる方法が検討されている(特許文献2)。しかし、通常ゴム成分量が80重量%を超えたグラフト共重合体はピカット軟化温度が低く、凝固する際に極めて容易に粗大化や塊状化するため、粉体として回収するのは難しい問題がある。さらに、ここで検討されている方法では、低分子量、低ガラス転移温度(以下、T_gとも言う)で粘着質のポリマーを2~7重量部添加しており、粉体としての回収がますます難しくなっていることが推定され、工業的に実施することは困難な方法であると考えられる。
- [0006] 一方、粘着質なゴム状高分子ラテックスを粘着性の少ない樹脂粉体として回収する方法として、分子中にカルボキシル基および/または水酸基を有する高分子量ポリアニオンをゴムラテックスに添加し、その混合ラテックスをアルカリ土類金属の少なくとも1種を含有する水溶液に滴下する方法が知られている(特許文献3参照)。
- [0007] しかしこの方法では、高分子量ポリアニオンをゴムラテックス中のゴム固形分100重量部に対し少なくとも2~8重量部、好ましくは4~6重量部加えなければ、回収した樹脂粉体の粘着性を抑制できないと記載されている。通常、高分子ラテックスに対し4重量部以上もの異物(即ち、この場合は高分子量ポリアニオン)を添加すると、種々の目的で使用されうる回収ポリマー組成物自体が有する本来の品質が低下することが容易に想定できる。特に、熱可塑性樹脂等への耐衝撃性付与の目的において、できる限り配合量を削減することが望まれているグラフト共重合体に適応した場合、耐衝撃性付与効果等の品質の低下は避けられない。さらに、高分子ポリアニオンが樹脂粉体を強固に固めることで、成形加工中にグラフト共重合体が熱可塑性樹脂中へ分散するのを阻害して成形品の外観を損なう問題がある。
- [0008] つまり、軟質ゴム成分量が大幅に増量されたグラフト共重合体の熱可塑性樹脂中における分散性を向上させることと、そのようなグラフト共重合体を工業的に粉体として回収することの両立は解決が困難な問題となっているのが現状であり、これを解決することで耐衝撃性が更に改良され、成形後の外観が良い熱可塑性樹脂組成物の開発が期待されている。

特許文献1:特開平3-115350号公報

特許文献2:韓国公開2005-28516号公報

特許文献3:特開昭52-37987号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、粗大化、塊状化することなしに樹脂粉体として単離されうる分散性が良好な耐衝撃性改良剤を用い、高い耐衝撃性の発現を可能とする新規な熱可塑性樹脂組成物、及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記のような現状に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、グラフト共重合体(b)、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)および加工助剤(d)を熱可塑性樹脂(a)に配合した樹脂組成物は優れた耐衝撃性を発現できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0011] 即ち、本発明は、熱可塑性樹脂(a)100重量部、及びグラフト共重合体(b)0.5~20重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記グラフト共重合体(b)は、ブタジエン系ゴム重合体、及び硬質シェルを含み、さらに、前記グラフト共重合体(b)100重量部に対して、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)0.01~3.0重量部、及び加工助剤(d)0.01~10重量部を含有することを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物に関する。
- [0012] 好ましい実施態様は、前記加工助剤(d)を、(メタ)アクリル酸エステル0~100重量%と、芳香族ビニル単量体0~80重量%と、前記(メタ)アクリル酸エステル、及び前記芳香族ビニル単量体と共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%と、からなる単量体混合物を重合してなり、かつ、その重量平均分子量が、5000以上、300000以下である重合物とすることである。
- [0013] 好ましい実施態様は、前記加工助剤(d)を、メタクリル酸メチル0~60重量%、芳香族ビニル単量体0~80重量%、メタクリル酸メチルを除く(メタ)アクリル酸エステル20~100重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%からなる単量体混合物を重合してなる重合物とすることである。

- [0014] 好ましい実施態様は、前記加工助剤(d)を、ガラス転移温度が30°C未満の重合物とすることであり、さらに、好ましくは、0°C未満とすることである。
- [0015] 好ましい実施態様は、前記物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)を、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、水溶性アルギン酸誘導体、寒天、ゼラチン、カラギーナン、グルコマンナン、ペクチン、カードラン、ジェランガム、及びポリアクリル酸誘導体からなる群から選ばれる1種、または2種以上とすることである。
- [0016] 好ましい実施態様は、前記熱可塑性樹脂(a)を、塩化ビニル系樹脂とすることである。
- [0017] また、本発明は、ラテックス状の前記加工助剤(d)、及びラテックス状の前記グラフト共重合体(b)を含有する混合ラテックスから粉体を得た後、前記粉体を前記熱可塑性樹脂(a)に配合することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

発明の効果

- [0018] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、粗大化、塊状化することなしに樹脂紛体として単離される耐衝撃性改良剤を用い、成形後の外観に優れ、かつ高い耐衝撃性を発現することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 本発明において(メタ)アクリルとは、特に断らない限り、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。
- [0020] また、本明細書における、重合体のガラス転移温度(以下、T_gとも言う)は、例えば、示差走査熱量計により測定することができるが、本発明においては、ポリマーハンドブック[Polymer Hand Book(J. Brandrup, Interscience1989)]に記載されている値を使用してFoxの式を用いて算出した値を用いることとする(例えば、ポリメチルメタクリレートは105°C、ポリスチレンは105°C、ポリブチルアクリレートは-54°Cである)。
- [0021] (熱可塑性樹脂組成物)

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(a)100重量部、及びグラフト共重合体(b)0.5~20重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記グラフト

共重合体(b)は、ブタジエン系ゴム重合体、及び硬質シェルを含み、さらに、前記グラフト共重合体(b) 100重量部に対して、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c) 0.01~3.0重量部、及び加工助剤(d) 0.01~10重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物であり、少量の配合でも優れた耐衝撃性を発現できるグラフト共重合体(b)を用いることから、従来では達成が困難であった優れた物性、及びコストバランスを達成することが可能となる。

[0022] 熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体(b)の含有量は、品質面およびコスト面から、熱可塑性樹脂(a) 100重量部に対し、2~17重量部であることがより好ましく、4~15重量部であることが特に好ましい。熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体(b)の含有量が20重量部を超えた場合には、耐衝撃改良効果は充分であるが、耐衝撃性以外の品質が低下する可能性があり、コストが上昇する場合がある。一方、熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体(b)の含有量が0.5重量部未満の場合には、十分な耐衝撃性改良効果が得られにくくなる場合がある。

[0023] また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、帯電防止剤、滑剤、加工助剤等の添加剤を適宜添加することができる。

[0024] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、熱可塑性樹脂(a)、グラフト共重合体(b)、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)、加工助剤(d)、及び必要に応じて他の添加剤を、予めヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

[0025] (熱可塑性樹脂(a))

本発明に用いられる熱可塑性樹脂(a)としては、例えば、塩化ビニル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、カーボネート系樹脂、アミド系樹脂、エステル系樹脂、オレフィン系樹脂などを好適に使用することが可能である。しかし、これらに限定されるものではない。

[0026] 中でも、特に、以下説明する、本発明に係る、グラフト共重合体(b)、物理ゲルを形

成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)、及び加工助剤(d)の組み合わせにより発揮される耐衝撃性改良効果は、熱可塑性樹脂(a)が塩化ビニル系樹脂の場合に、優れた効果を発現しうることから、熱可塑性樹脂(a)としては塩化ビニル系樹脂であることが好ましい。なお、本発明において塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニルホモポリマー、または塩化ビニルから誘導された単位を少なくとも70重量%含有する共重合体を意味する。

[0027] (グラフト共重合体(b))

本発明に係るグラフト共重合体(b)は、ブタジエン系ゴム重合体と硬質シェルとを有するグラフト共重合体である限り特に制限はなく、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、マイクロサスペンション重合法、ミニエマルジョン重合法、水系分散重合法などにより製造することができる。中でも、構造制御が容易である点から、乳化重合法により製造されたグラフト共重合体を好適に用いることができる。

[0028] なお、本発明におけるグラフト共重合体(b)におけるブタジエン系ゴム重合体と硬質シェルの所謂コア/シェル構造の概念については、通常は、コア部となるゴム重合体に硬質シェルが完全に被覆した層構造が一般的であるが、コア部と硬質シェルの重量比率等によっては、層構造を形成するための硬質シェル量が不十分な場合もありうる。そのような場合は、前記のような完全な層構造である必要はなく、コア部の一部を硬質シェルが被覆した構造であってもよく、或いはコア部の一部に硬質シェルの構成要素である単量体がグラフト重合した構造も好適に用いることができる。なお、上記コア/シェル構造における多層構造の概念は、例えば、前記ゴム状重合体のコア部に多層構造が形成される場合にも同様に当てはまる。

[0029] 前記グラフト共重合体(b)を乳化重合法で製造する場合、グラフト重合終了後に所望の平均粒子径を有するグラフト共重合体(b)を得る方法については、ブタジエン系ゴム重合体を予め任意の粒子径に肥大化しておき、これにグラフト重合する方法が挙げられるが、当該方法以外にも、例えばグラフト重合中に粒子を肥大化しながらグラフト共重合体(b)を製造する方法を採用してもよい。グラフト重合中に粒子を肥大化させる方法としては特に制限されることはないが、グラフト重合前に予め塩を肥大化剤として加えておき、グラフト重合を実施する方法、グラフト重合中に酸、塩、酸基

含有ラテックスなどを肥大化剤として加える方法などを挙げることができる。

[0030] なお、前記グラフト共重合体(b)の重合後に、必要に応じて、フェノール系、硫黄系、ヒンダードアミン系等の酸化防止剤を添加することができる。

[0031] (ブタジエン系ゴム重合体)

前記グラフト共重合体(b)におけるブタジエン系ゴム重合体としては、ポリブタジエンゴム重合体、又は、ブタジエン単量体と、これと共重合可能な、ビニル系単量体、若しくは、ビニル単量体の混合物とを共重合させてなる共重合体であれば特に制限されないが、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、ブタジエン系ゴム重合体中のブタジエン単位の割合が50重量%以上であることが好ましく、さらには65重量%以上であることがより好ましい。また得られる熱可塑性樹脂に透明性が要求される場合、グラフト共重合体(b)におけるブタジエン系ゴム重合体の屈折率と熱可塑性樹脂の屈折率の差が小さい方が好ましく、例えば、熱可塑性樹脂が塩化ビニル系樹脂の場合、ブタジエン系ゴム重合体中のブタジエン単位の割合が65～90重量%であることが好ましい。前記のブタジエン単量体と共重合可能なビニル単量体としては、特に制限されないが、例えば、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、スチレン、及びアクリロニトリル等が好適に使用できる。

[0032] これらブタジエン系ゴム重合体の重合では、ブタジエン単量体の自己架橋効果により、多官能性単量体を使用しなくとも架橋ブタジエン系ゴムとして重合されうるが、必要に応じて、適宜、ジビニルベンゼン、1、3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルフタレート等の多官能性単量体を架橋剤として使用することができる。また、必要に応じて、n-ドデシルメルカプタンやt-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用することもできる。

[0033] 前記グラフト共重合体(b)中のブタジエン系ゴム重合体の重量比率は、耐衝撃性、及び熱可塑性樹脂中における分散性の観点から、80～99重量%であることが好ましく、さらには84～98重量%であることがより好ましく、87～98重量%であることが特に好ましい。

[0034] ブタジエン系ゴム重合体の平均粒子径としては、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、体積平均粒子径は0.01～1.0 μm であることが好ましく、さ

らには0.03~0.5 μ mであることがより好ましく、0.05~0.3 μ mであることが特に好ましい。この範囲の体積平均粒子径を有するブタジエン系ゴム重合体を得る方法としては特に制限されないが、ブタジエン系ゴム重合体を乳化重合法で重合する場合、例えば、重合中または重合後に、酸、塩若しくは酸基含有ラテックスなどを肥大化剤として加える方法、シード重合法などを挙げることができる。なお、前記体積平均粒子径は、光散乱法等の公知の方法により求めることができるが、例えば、マイクロトラックUPA(日機装株式会社製)を用いて測定することができる。

[0035] (硬質シェル)

なお本発明において、上記硬質シェルにおける「硬質」とは、重合体のガラス転移温度が30°C以上であることを意味し、本発明に係る硬質シェルとしては、重合体のガラス転移温度が30°C以上である限り特に制限されないが、以下の観点から、硬質重合体のガラス転移温度は50°C以上であることが好ましい。即ち、硬質シェルのガラス転移温度が30°C未満の場合は、本発明におけるグラフト共重合体(b)を塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂と配合した際に、熱可塑性樹脂との相溶性が低下し、顕著な耐衝撃性改良効果が得られにくくなる場合があり、またグラフト共重合体(b)粒子の粗大化や塊状化が起りやすくなる場合がある。

[0036] 前記グラフト共重合体(b)中の硬質シェルの重量比率は、1~20重量%であることが好ましく、さらには2~16重量%であることがより好ましく、2~13重量%であることが特に好ましい。グラフト共重合体(b)中における硬質シェルの重量比率が20重量%を超える場合は、耐衝撃性改良効果が劣る傾向がある。一方、グラフト共重合体(b)中の硬質シェルの重量比率が1重量%未満の場合は、例えば、塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良剤として用いた際に、グラフト共重合体(b)と熱可塑性樹脂(a)との相溶性が低下するため、耐衝撃性改良効果が得られにくくなる傾向にある。

[0037] また、熱可塑性樹脂(a)へのグラフト共重合体(b)の分散性の観点から、本発明に係る硬質シェルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル0~100重量%、芳香族ビニル単量体0~80重量%、シアン化ビニル単量体0~20重量%、ならびに、これら(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体、及びシアン化ビニル単量体と共

重合可能な他の単量体0～20重量%からなる単量体、又は単量体混合物を重合してなる硬質重合体が好適に例示され、より好ましくは、熱可塑性樹脂との相溶性を向上させるため、(メタ)アクリル酸エステル40～100重量%、芳香族ビニル単量体0～60重量%、ならびに、これら(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体と共重合可能な他の単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合して得られるものである。これらの単量体のうち、2種以上を用いる場合はそれぞれを別々に重合系中に一括、又は連続的に投入しても良いし、予め混合して投入しても良い。

- [0038] 前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、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)アクリル酸プロピル、(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)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、または、アルコキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。
- [0039] 中でも、工業的な入手のしやすさの点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルが好適に使用されうる。
- [0040] 前記芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレン、及びジクロロスチレン等が挙げられるが、中でもスチレンがより好ましい。
- [0041] 前記シアン化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等が挙げられるが、中でもアクリロニトリルがより好ましい。
- [0042] 前記(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体、及びシアン化ビニル単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸類、塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレン等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、マレイミド化合物等が例示されうる。
- [0043] 前記硬質シェルの形成に用いる単量体は、1種または2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0044] (物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c))

本発明においては、グラフト共重合体(b)と共に、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)を含有させる。ここで物理ゲルとは、高分子間の水素結合やイオン結合あるいはキレート形成などによって形成される物理的橋架けによるゲルを意味する。また、物理ゲルを形成する性質を有するとは、水溶性高分子化合物単独の水溶液に、無機塩や酸等のゲル化剤の添加により、粘性流体(ゾル)から弾性体(ゲル)への変化が視覚的にとらえられることを意味し、本発明において、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)とは、上記性質を有する水溶性高分子化合物と定義する。

[0045] 本発明で用いることのできる物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物としては上記性質を発現できるものであれば特に制限はないが、例えば、次の群から選ばれた1種または2種以上の混合物からなる水溶性高分子化合物を用いることができる。例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸アンモニウム等の水溶性アルギン酸誘導体、寒天、ゼラチン、カラギーナン、ポリアクリル酸誘導体等が例示され得る。本発明においては、その目的を達成する意味において、これらの中でも水溶性セルロース誘導体若しくは水溶性アルギン酸誘導体がより好ましく、中でも水溶性アルギン酸誘導体が最も好ましく使用され得る。

[0046] なお、上記水溶性アルギン酸誘導体中のマンヌロン酸とグルロン酸の比率には特に制限はないが、グルロン酸比率が高いほど物理ゲルの形成能力が高くなる傾向にあるため好ましく、通常は水溶性アルギン酸誘導体中のグルロン酸比率が5重量%以上、より好ましくは30重量%以上である。

[0047] 本発明における物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)の含有量は、グラフト共重合体(b)100重量部に対し、0.01~3.0重量部であることが好ましく、更には0.05~1.8重量部であることがより好ましい。物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)の含有量が0.01重量部よりも少ない場合は、耐衝撃性改良剤となりうるグラフト共重合体を回収する際に粗大化や塊状化が起こ

りやすくなる傾向にあり、これらの粗大化あるいは塊状化したグラフト共重合体が存在する場合は耐衝撃性付与効果が劣る傾向がある。逆に、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)の含有量が3.0重量部よりも多い場合は、グラフト共重合体(b)を回収する際に粗大化や塊状化の抑制効果は向上するものの、グラフト共重合体(b)と共に多量の水溶性高分子化合物(それに由来する物質を含む)が残存してしまい、耐衝撃性付与効果や成形加工時の熱安定性等の品質が低下する傾向にある。

- [0048] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における(c)物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物の添加方法としては、まず(c)を前記グラフト共重合体(b)に配合した上で、これを耐衝撃性改良剤として熱可塑性樹脂に配合するのが効果的である。
- [0049] このような本発明におけるグラフト共重合体凝固粒子、即ち耐衝撃性改良剤の体積平均粒子径は、粗大化あるいは塊状化しない限り特に制限はなく、製品である乾燥後の粉粒体の供給形態に合わせて任意に調整することができる。例えば、塩化ビニル系樹脂の場合には、通常はMICROTRAC FRA-SVRSC(日機装株式会社製)により測定した体積平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ ~ 1.0mm の範囲内であることが好ましく、 $75\ \mu\text{m}$ ~ $750\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。
- [0050] 即ち、本発明において、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)は、グラフト共重合体(b)に含有された形で用いられるのが好ましい。グラフト共重合体(b)中に物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)を含有させる方法としては、例えばグラフト共重合体(b)のラテックスに水溶性高分子化合物(c)を混合して、この混合ラテックスを噴霧乾燥、共凝固する方法が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。
- [0051] また、本発明においては、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)と共にゲル化剤を使用することが好ましい。より具体的には、例えば、前記グラフト共重合体(b)をラテックスから回収する際に、グラフト共重合体のラテックスと物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)の混合物に、ゲル化剤を添加することが好ましい。

[0052] (ゲル化剤)

本発明において、水溶性高分子化合物の物理ゲルを形成させる方法(ゲル化法)で用いることのできるゲル化剤については特に制限は無いが、例えば無機塩や酸があげられる。無機塩や酸としては例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、よう化カリウム、よう化リチウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸カドミウム、塩化バリウム、塩化第一鉄、塩化マグネシウム、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン等の無機塩類、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類、酢酸、蟻酸等の有機酸類、および酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カルシウム等の有機酸の塩類を単独または混合したものを
用いることができる。

[0053] これらの中でも、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸カドミウム、塩化バリウム、塩化第一鉄、塩化マグネシウム、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン等の無機塩類、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類、酢酸、蟻酸等の有機酸類を、単独または2種以上混合したものが好適に使用され得る。

[0054] なお本発明において、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)として水溶性アルギン酸誘導体を用いる場合は、ゲル化剤として、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウムなどが好適に使用され得る。

[0055] 前記ゲル化剤の添加量には特に制限はないが、ゲル化剤の大部分はグラフト共重合体回収時における水洗工程により洗い流すことが可能で、グラフト共重合体(b)100重量部に対し1重量部未満残留していることが好ましく、更には0.01~0.5重量部であることがより好ましい。グラフト共重合体(b)100重量部に対するゲル化剤の残留量が1重量部を超える場合には、例えば、塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂に配合し、成形する際の加工性が変化する可能性があり、高い耐衝撃性効果が発現

しにくくなる傾向があるだけでなく、成形体が黄変するなどの問題を引き起こす可能性がある。

[0056] なお、グラフト共重合体(b)の回収時におけるゲル化剤の使用量は、グラフト共重合体(b)100重量部に対するゲル化剤の残留量が、1重量部未満であれば特に制限はないが、回収の容易さ、および製造コストの観点から、グラフト共重合体(b)に対し0.2~20重量部が好ましく、更には1~10重量部がより好ましい。

[0057] 本発明において、水溶性高分子化合物(c)を、好ましくはゲル化剤と共に、本発明の熱可塑性樹脂組成物中、又は、グラフト共重合体(b)、及び物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)を含む耐衝撃性改良剤中、に含有させる目的は、(1)グラフト共重合体凝固粒子中に非粘着性の物理ゲルを共存させることにより、回収途中の凝固粒子の耐ブロッキング性および凝固粒子形態保持性(凝固粒子への弾性の付与)を向上させるためであり、また、(2)前記凝固粒子を乾燥した後においても、凝固粒子中に非粘着性の物理ゲルの乾燥物が共存することにより、凝固粒子の耐ブロッキング性および凝固粒子形態保持性(凝固粒子への弾性の付与)を向上させ、粗大化や塊状化を抑制するためである。

[0058] (融着防止剤)

本発明においては、グラフト共重合体(b)、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)、及びゲル化剤を含有する組成物を、耐衝撃性改良剤として熱可塑性樹脂に配合して用いることができるが、グラフト共重合体(b)100重量部に対し、さらに融着防止剤を0.05~3.0重量部、好ましくは0.1~3.0重量部、より好ましくは0.2~2.5重量部添加することができる。これにより、本発明の目的である粗大化や塊状化が抑制された耐衝撃性改良剤を用いて熱可塑性樹脂の耐衝撃性の改良、および他の品質とのバランスを更に高いレベルで満足させることが可能となる。

[0059] 本発明において用いることのできる融着防止剤には特に制限はないが、耐衝撃性改良効果等の品質と粗大化や塊状化を抑制する効果をより高いレベルで満足させることが可能となる点から、例えば、架橋ポリマー、シリコンオイルおよび／または陰イオン性界面活性剤の多価金属塩が使用されうるが、その中でも架橋ポリマーおよび／または陰イオン性界面活性剤の多価金属塩が好適に使用されうる。

- [0060] 上記目的に使用されうる架橋ポリマーとしては特に制限はないが、メチルメタクリレート30～60重量%、芳香族ビニル単量体65～35重量%、架橋性単量体0.1～25重量%および共重合可能なその他の単量体0～30重量%を重合してなる架橋ポリマーが、耐衝撃性改良効果等の品質と粗大化や塊状化を抑制する効果を高いレベルで満足できる点から好適に使用されうる。しかし、これに限定されるものではない。
- [0061] なお、上記架橋ポリマーの重合に用いられる芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン等が例示され、上記架橋性単量体としては、例えばジビニルベンゼン、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、エチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルイタコネート、アリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアンレート、トリアリルイソシアンレート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメセート等の、1分子中に官能性基を2個以上もつ化合物が例示される。
- [0062] また、上記架橋ポリマーの重合に用いられる共重合可能なその他の単量体としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等などのビニルシアン化合物、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が例示されうる。
- [0063] また、上記目的に使用され得るシリコンオイルとしては特に制限はないが、シロキサン結合を有するオルガノシロキサンあるいはポリオルガノシロキサンが、耐衝撃性改良効果等の品質と粗大化や塊状化を抑制する効果を高いレベルで満足できる点から好適に使用されうる。しかし、これらに限定されるものではない。
- [0064] また、上記目的に使用されうる陰イオン性界面活性剤の多価金属塩としては、脂肪酸塩類、高級アルコールの硫酸エステル類、液体脂肪油の硫酸エステル塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アミドの硫酸塩、脂肪族アルコールのリン酸エステル、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪族アミドのスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ホルマリン縮合ナフタリンスルホン酸塩等の陰イオン性界面活性剤の多価金属塩が例示され、中でも、脂肪酸塩類、高級アルコールの硫酸エステル類、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩が、耐衝撃性改良効果等の品質と粗大化や塊

状化を抑制する効果を高いレベルで満足できる点から好適に使用されうる。しかし、これらに限定されるものではない。

[0065] (加工助剤(d))

次に、本発明における加工助剤(d)について説明する。

[0066] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体(b) 100重量部に対して、加工助剤(d)を0.01~10重量部の範囲で含有するが、0.1~5重量部の範囲で含有することがより好ましい。

[0067] 加工助剤(d)の含有量が10重量部を超えると、ラテックス状態のグラフト共重合体(b)と、ラテックス状態の加工助剤(d)とを混合し、グラフト共重合体/加工助剤混合ラテックスとした後、共凝固・乾燥することで、耐衝撃性改良剤粉体を回収する、本発明の好ましい実施態様において、回収した粉体が粗大化、塊状化する場合があります、その結果、耐衝撃性改良効果が得にくい場合があるため好ましくない。

[0068] 逆に、0.01重量部未満であると、ラテックス状態のグラフト共重合体(b)に物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)を混合してグラフト共重合体/水溶性高分子混合ラテックスとした後、耐衝撃性改良剤粉体を回収する、本発明の好ましい実施態様において、水溶性高分子化合物(c)によって抑制されたグラフト共重合体(b)の熱可塑性樹脂(a)中への分散性を、この加工助剤(d)により快復させ、更には促進する効果が得られ難い場合がある。

[0069] 前記加工助剤(d)は、例えば、グラフト共重合体(b)に含有された形で使用することが好ましい。加工助剤(d)をグラフト共重合体(b)に含有させる方法には特に制限は無いが、両者ができる限り細かく均一に存在するような状態に混合させることで、熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良する効果が向上する傾向がある。前記のような均一な混合体を得ることで、成形加工時におけるグラフト共重合体の熱可塑性樹脂への分散性が加速され、分散不良のない、耐衝撃性に著しく優れた成形品を得ることができる。

[0070] 加工助剤(d)をグラフト共重合体(b)に含有させる方法については、例えば、極めて細かく均一な状態に両者を混合することができる点から、ラテックス状の加工助剤(d)とラテックス状のグラフト共重合体(b)を混合して得られるグラフト共重合体/加工

助剤混合ラテックスを噴霧乾燥、共凝固する方法が好適に例示されうる。あるいは、塊状重合で重合された加工助剤(d)を乳化剤や分散剤を用いて水中に分散させたエマルジョンとし、これをラテックス状のグラフト共重合体(b)と混合し、噴霧乾燥、共凝固する方法も同様に本発明の目的を達成するのに効果的な方法である。このようにして得られた粉体を耐衝撃性改良剤として熱可塑性樹脂に配合することが好ましい。

[0071] 最も好ましい、本発明に係る耐衝撃改良剤の調整方法は、ラテックス状態のグラフト共重合体(b)、及び、ラテックス状態の加工助剤(d)を混合し、グラフト共重合体/加工助剤混合ラテックスとした後、更に、このグラフト共重合体/加工助剤混合ラテックス、及び、水溶性高分子化合物(c)を混合し、グラフト共重合体/加工助剤/水溶性高分子混合ラテックスとした後共凝固・乾燥することで、耐衝撃性改良剤粉体を回収する方法であり、回収する粉体が粗大化、塊状化することを抑制することが可能であり、また、グラフト共重合体(b)の熱可塑性樹脂(a)の両者が、互いに、細かく均一に混合された状態で存在するようにできるので、その結果、優れた耐衝撃性改良効果が得られる。

[0072] 前記加工助剤(d)のTgは、30°C未満であることが好ましい。より好ましくは0°C未満である。加工助剤(d)のTgが30°C以上では、加工助剤(d)の溶融速度が低下する傾向があるため、加工条件によっては、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)によって抑制されたグラフト共重合体(b)の熱可塑性樹脂(a)中への分散性を著しい強度発現が認められるレベルにまで促進させる効果を得ることができない場合がある。

[0073] 前記加工助剤(d)の重量平均分子量は、5000以上、300000以下であることが好ましく、さらには10000以上、50000以下であることがより好ましい。重量平均分子量が5000未満の場合、加工助剤(d)が造粒乾燥後の粉体中から粉体表面にブリードして粉体同士を接着させて粗大化、塊状化するなどのブロッキング現象を引き起こしたり、あるいは成形品表面にブリードして外観を悪化させたりする場合がある。一方、加工助剤(d)の重量平均分子量が300000を超えると、加工助剤(d)の溶融速度が低下するため、加工条件によっては、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分

子化合物(c)によって抑制された熱可塑性樹脂中におけるグラフト共重合体(b)の分散性を十分なレベルに改善する効果が得られず、著しく高い耐衝撃性を得ることができない場合がある。前記重量平均分子量が好ましい範囲にある加工助剤(c)は、例えば、塩化ビニル系樹脂の高温金属面との粘着防止性を、安定したカレンダー成形、押出成形、射出成形が可能なレベルまで向上させる効果も有する。なお、前記重量平均分子量は、例えば、試料をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、その可溶分を、ポリスチレンを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(WATERS社製、510型ポンプ410RI486UV)を使用して求めることができる(試料溶液:試料20mg/THF10mL、測定温度:25°C、検出器:示差屈折系、注入量:1mL)。

[0074] 前記加工助剤(d)の重量平均分子量は公知の方法により調整することができるが、例えば、連鎖移動剤の共存下に単量体混合物を重合させる方法があげられる。連鎖移動剤の種類としてはとくに限定はないが、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-デシルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンなどが使用される。

[0075] 本発明に係る加工助剤(d)は、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、マイクロサスペンション重合法、ミニエマルジョン重合法、水系分散重合法などにより製造することができ、当該方法により製造されたオリゴマー、あるいは高分子を用いることができる。中でも水中におけるポリマー分散体積平均粒子径の制御が容易で、放置安定性の高いラテックスを得ることができる観点から、乳化重合法を好適に用いることができる。

[0076] 前記加工助剤(d)は、グラフト共重合体(b)の熱可塑性樹脂中への分散促進効果の観点から、(メタ)アクリル酸エステル0~100重量%と、芳香族ビニル単量体0~80重量%と、(メタ)アクリル酸エステル、及び芳香族ビニル単量体と共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%とからなる単量体、又は単量体混合物を、重合して得られるものであることが好ましい。より好ましくは、メタクリル酸メチル0~60重量%、芳香族ビニル単量体0~80重量%、メタクリル酸メチルを除く(メタ)アクリル酸エステル20~100重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%から

なる単量体、又は単量体混合物が用いられうる。

[0077] メタクリル酸メチルの割合が60重量%を超える場合、あるいはメタクリル酸メチルを除く(メタ)アクリル酸エステルの割合が20重量%未満の場合は、加工助剤(d)のガラス転移温度が高くなり、成形加工時の溶融速度が低下するため、グラフト共重合体(b)の熱可塑性樹脂中における良好な分散性改良効果が得られない場合がある。また、芳香族ビニル単量体の割合が80重量%を超えると、熱可塑性樹脂として塩化ビニル系樹脂を用いた場合に、加工助剤(d)の塩化ビニル系樹脂に対する相溶性が著しく低下するため、塩化ビニル系樹脂中におけるグラフト共重合体(b)の分散を促進しないばかりでなく、成形品の色調を悪化させ、外観を損ねる場合がある。

[0078] 前記単量体混合物中の構成成分であるメタクリル酸メチルを除く(メタ)アクリル酸エステルは、メタクリル酸メチルを除いたアルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸エステル、及び/又は、アルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸エステルであることが好ましい。なお、上記アルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸エステル、及び/又は、アルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸エステルとしては、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n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステルが例示されうる。さらに、前記以外のその他の(メタ)アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル等の炭素数9以上のメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸トリデシル等の炭素数9以上のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどが例示されうる。これらは単独でまたは2種以上組み合わせて適宜用いることができる。中でも、工業的に入手しやすい観点から、特に好ましいのは、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルである。

[0079] 前記芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等が挙げられるが、スチレンがより好ましい。前記共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸類、塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレン等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、マレイミド化合物等が例示されうる。これらは、1種または2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

実施例

[0080] 次に本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0081] (実施例1)

(ブタジエン系ゴム重合体(R-1)の作製)

水200重量部、オレイン酸ナトリウム1.5重量部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002重量部、エチレンジアミン4酢酸 $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2重量部、リン酸三カリウム0.2重量部、ブタジエン100重量部、及びジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.1重量部を、攪拌機つき耐圧重合容器に仕込み、50°Cで12時間攪拌することで、重合転化率97%、重量平均粒子径0.09 μm のゴムラテックス(R-1)を得た。

[0082] (グラフト共重合体(G-1)の作製)

ゴムラテックス(R-1)260重量部(固形分で86重量部)、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002重量部、エチレンジアミン4酢酸 $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.004重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1重量部、及び無水硫酸ナトリウム1.1重量部を8リットルガラス製重合機に入れ攪拌し、60°Cにした。さらに、メチルメタクリレート12重量部、及びターシャリブチルヒドロパーオキシド0.05重量部の混合液を、1.5時間かけて連続的に追加し、その後30分間攪拌を続けたのち、スチレン2重量部、及びターシャリブチルヒドロパーオキシド0.1重量部の混合液を、2時間かけて連続的に追加した。さらに、1時間攪拌を続けたのち、常温まで冷却し、硬質シェルのTgが105°Cであるグラフト共重合体のラテックス(G-1)を製造した。グラフト共重合体粒子の体積平均粒子径は0.18 μm であった。

[0083] (加工助剤(P-1)の作製)

水200重量部、オレイン酸ナトリウム1.0重量部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002重量部、エチレンジアミン4酢酸 \cdot 2Na塩0.005重量部、及びホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.4重量部を攪拌機付重合容器に仕込み、70°Cにした。さらに、メタクリル酸メチル30重量部、アクリル酸n-ブチル70重量部、ターシャリドデシルメルカプタン3重量部、及びターシャリブチルヒドロパーオキシド1.0重量部の混合液を4時間かけて追加し、更に2時間攪拌を続けた後、常温まで冷却し、加工助剤のラテックス(P-1)を作製した。加工助剤(P-1)の重量平均分子量(Mw)は15000であった。

[0084] (耐衝撃性改良剤(I-1)の作製)

グラフト共重合体(G-1)のラテックス(ポリマー固形分100重量部)、及び加工助剤(P-1)のラテックス(ポリマー固形分3重量部)の混合物であるグラフト共重合体/加工助剤混合ラテックスに、1.5重量%濃度のアルギン酸ナトリウム(株式会社キミカ社製アルギテックスI-3G)水溶液を、アルギン酸ナトリウム固形分がグラフト共重合体(G-1)100重量部に対して0.3重量部となるように添加した後、攪拌してグラフト共重合体/加工助剤/水溶性高分子混合ラテックスを作製した。

[0085] 温度5°Cのこの混合ラテックスを、加圧ノズルを用い、体積平均液滴径が約200 μ mの液滴となるように噴霧した。噴霧したラテックス液滴を、グラフト共重合体(G-1)のポリマー固形分に対して0.4重量部の部分ケン化ポリビニルアルコール(日本合成化学工業株式会社製:KH-17)と、10重量部の塩化カルシウムとを含む凝固液により凝固し、ポリマー固形分が約10重量%の凝固粒子の水懸濁液を得た。得られた水懸濁液を加熱処理した後脱水、乾燥することにより、白色樹脂粉末を耐衝撃性改良剤(I-1)として調製した。

[0086] (熱可塑性樹脂組成物の調製、成形体の調製、および耐衝撃強度評価)

塩化ビニル系樹脂((株)カネカ製カネビニールS-1007)100重量部、スズ系安定剤(日東化成(株)製TVS8831)1.2重量部、内滑剤(コグニスジャパン(株)製ロキシオールG-11)0.8重量部、外滑剤(クラリアントジャパン(株)製ワックスE)0.2重量部、及び耐衝撃性改良剤(I-1)7重量部(グラフト共重合体(G-1))を6.78重

量部含む)を、8インチテストロールを用いて、165°Cで5分間混練りした後、180°Cのプレスで15分間加圧して、厚さ5.0mmの成形体を得た。この成形体を用い、JIS K 7110に従い、耐衝撃強度 (Izod強度:23°C)を測定した。結果を表1に示す。

[0087] (成形体中の未分散物数評価)

塩化ビニル系樹脂((株)カネカ製カネビニールS-1007)100重量部、スズ系安定剤(日東化成(株)製TVS8831)3.0重量部、内滑剤(コグニスジャパン(株)製ロキシオールG-11)0.8重量部、滑剤(クラリアントジャパン(株)製ワックスOP)1.0重量部、ジオクチルフタレート5.0重量部、及び耐衝撃性改良剤(I-1)15重量部(グラフト共重合体(G-1)を14.5重量部含む)を混合し、200°Cに設定された30mm径の単軸押出機((株)プラ技研製)を用いて熔融押出し、T型ダイスにより厚さ0.1mm、幅17cmのフィルム状に加工した。得られたフィルムの表面を5000cm²にわたってCCDカメラ((株)ヒューテック社製)で観察し、得られた映像信号を処理して200μm以上の異物をカウントし、これを耐衝撃性改良剤の未分散物数とした。結果を表1に示す。

[0088] (粒度判定)

得られた耐衝撃性改良剤の樹脂粉末の粒度は、体積平均粒子径が75μmより大きく1000μm未満のものを良好、1000μm以上のものを粗大化と判定した。

[0089] (実施例2)

表1に記載の単量体組成を用いて加工助剤(P-2)を作製した以外は実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I-2)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表1に示す。

[0090] (実施例3)

表1に記載の単量体組成を用いて加工助剤(P-3)を作製した以外は実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I-3)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表1に示す。

[0091] (実施例4)

表1に記載の単量体組成を用いて加工助剤(P-4)を作製した以外は実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I-4)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数など

を評価した。結果を表1に示す。

[0092] (実施例5)

表1に記載の単量体組成を用いて加工助剤(P-5)を作製した以外は実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I-5)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表1に示す。

[0093] (比較例1)

加工助剤を添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I'-1)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを測定した。結果を表1に示す。

[0094] (比較例2)

アルギン酸ナトリウムを添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I'-2)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを測定した。結果を表1に示す。

[0095] (比較例3)

(グラフト共重合体(G'-1)の作製)

ゴムラテックス(R-1)227重量部(固形分で75重量部)、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002重量部、エチレンジアミン4酢酸 $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.004重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1重量部、及び無水硫酸ナトリウム0.8重量部を8リットルガラス製重合機に入れ攪拌し、60°Cにした。さらにメチルメタクリレート18重量部、及びターシャリブチルヒドロパーオキシド0.1重量部の混合液を1.5時間かけて連続的に追加し、さらに30分間攪拌を続けたのち、スチレン7重量部、及びターシャリブチルヒドロパーオキシド0.2重量部の混合液を、2時間かけて連続的に追加し、さらに、1時間攪拌を続けたのち、常温まで冷却し、グラフト共重合体のラテックス(G'-1)を製造した。その体積平均粒子径は0.18 μm であった。

[0096] グラフト共重合体(G'-1)を用い、加工助剤を用いなかった以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I'-3)を調製し、耐衝撃強度と未分散物数などを評価した。結果を表1に示す。

[0097] (比較例4)

グラフト共重合体(G'-1)を用い、アルギン酸ナトリウムと加工助剤を用いなかった以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃改良剤(I'-4)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを測定した。結果を表1に示す。

[0098] [表1]

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
ゴムラテックス 単量体 (重量部)	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1
ブタジエン	100	100	100	100	100	100	100	100	100
グラフトラテックス ゴム量 (重量部)	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G'-1	G'-1
	86	86	86	86	86	86	86	75	75
加工助剤 単量体 (重量部)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5		P-1		
MMA	30	-	-	40	-		30		
BA	70	100	-	40	40		70		
BMA	-	-	100	-	-		-		
2EHA	-	-	-	20	-		-		
ST	-	-	-	-	60		-		
加工助剤 (Mw)	15000	15000	15000	15000	15000		15000		
加工助剤 T _g (°C)	-22	-54	20	-8	20		-22		
耐衝撃性改良剤	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I'-1	I'-2	I'-3	I'-4
物理ゲル量 (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	なし	0.3	なし
粒度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	粗大化	良好	良好
未分散物数 (個)	60	84	177	102	190	5235	-	2103	63
Izod (kJ/m ²)	63	70	62	73	65	20	-	25	23

MMA : メタクリル酸メチル
 BA : アクリル酸n-ブチル
 BMA : メタクリル酸n-ブチル
 2EHA : アクリル酸2-エチルヘキシル
 ST : スチレン

[0099] 実施例1～5と比較例1との比較から、本発明の熱可塑性樹脂組成物は未分散物が少なく成形体外観に優れ、著しく高い強度を発現する成形体を得られるが、加工助剤を使用していない比較例1では未分散物が多く成形体外観が劣り、強度も劣ることがわかる。

[0100] 実施例1と比較例2との比較から、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)は、高ゴム量のグラフト共重合体を含有する耐衝撃性改良剤の粒度を改善する効果のあることがわかる。

[0101] 比較例3、4より、グラフト共重合体のゴム量が少ない場合には、物理ゲルを形成す

る性質を有する水溶性高分子化合物を使用しなくても良好な粒度の樹脂粉末を得ることができ、未分散物数の問題も発生しないが、実施例1及至5のような耐衝撃強度改良効果は得られないことがわかる。

[0102] (実施例6)

(ブタジエン系ゴム重合体(R-2)の作製)

水200重量部、オレイン酸ナトリウム1.5重量部、硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O)0.002重量部、エチレンジアミン4酢酸·2Na塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2重量部、リン酸三カリウム0.2重量部、ブタジエン46重量部、スチレン24重量部、及びジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.1重量部を、攪拌機つき耐圧重合容器に仕込み、50°Cで7時間攪拌した後、ブタジエン30重量部、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.05重量部を添加し、さらに2時間後にジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.05重量部を添加し、5時間攪拌することで、重合転化率97%、体積平均粒子径0.09 μmのゴムラテックス(R-2)を得た。

[0103] (グラフト共重合体(G-2)の作製)

ゴムラテックス(R-2)248重量部(固形分で82重量部)、硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O)0.002重量部、エチレンジアミン4酢酸·2Na塩0.004重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1重量部、及び無水硫酸ナトリウム1.5重量部を8リットルガラス製重合機に入れ攪拌し、60°Cにした。さらに、メチルメタクリレート10重量部、及びターシャリブチルヒドロパーオキシド0.05重量部の混合液を、1.5時間かけて連続的に追加し、さらに30分間攪拌を続けたのち、スチレン8重量部、及びターシャリブチルヒドロパーオキシド0.1重量部の混合液を、2時間かけて連続的に追加した。さらに、1時間攪拌を続けたのち、常温まで冷却し、グラフト共重合体のラテックス(G-2)を製造した。その体積平均粒子径は0.18 μmであった。

[0104] グラフト共重合体(G-2)のラテックスを用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I-6)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表2に示す。

[0105] (実施例7)

グラフト共重合体(G-2)、並びに加工助剤(P-2)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃改良剤(I-7)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表2に示す。

[0106] (実施例8)

グラフト共重合体(G-2)、並びに加工助剤(P-3)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃改良剤(I-8)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表2に示す。

[0107] (実施例9)

グラフト共重合体(G-2)、並びに加工助剤(P-4)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃改良剤(I-9)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表2に示す。

[0108] (実施例10)

グラフト共重合体(G-2)、並びに加工助剤(P-5)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃改良剤(I-10)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを評価した。結果を表2に示す。

[0109] (比較例5)

加工助剤を添加しなかった以外は、実施例6と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I'-5)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを測定した。結果を表2に示す。

[0110] (比較例6)

アルギン酸ナトリウムを添加しなかった以外は、実施例6と同様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I'-6)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを測定した。結果を表2に示す。

[0111] (比較例7)

(グラフト共重合体(G'-2)の作製)

ゴムラテックス(R-2)の量を227重量部(固形分で75重量部)としたこと以外は、実施例6の(グラフト共重合体(G-2)の作製)と同様にして、グラフト共重合体のラテックス(G'-2)を製造した。その体積平均粒子径は $0.18\ \mu\text{m}$ であった。

[0112] グラフト共重合体(G'-2)を用い、加工助剤を用いなかった以外は、実施例1と同

様の方法にて、耐衝撃性改良剤(I' - 7)を調製し、耐衝撃強度と未分散物数などを評価した。結果を表2に示す。

[0113] (比較例8)

グラフト共重合体(G' - 2)を用い、アルギン酸ナトリウムと加工助剤を用いなかった以外は、実施例1と同様の方法にて、耐衝撃改良剤(I' - 8)を調製し、耐衝撃強度、未分散物数などを測定した。結果を表2に示す。

[0114] [表2]

	実施例					比較例			
	6	7	8	9	10	5	6	7	8
ゴムラテックス 単量体 (重量部)	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2
ブタジエン	76	76	76	76	76	76	76	76	76
ST	24	24	24	24	24	24	24	24	24
グラフトラテックス ゴム量 (重量部)	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2	G' -2	G' -2
	82	82	82	82	82	82	82	75	75
加工助剤 単量体 (重量部)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5		P-1		
MMA	30	-	-	40	-		30		
BA	70	100	-	40	40		70		
BMA	-	-	100	-	-		-		
2EHA	-	-	-	20	-		-		
ST			-	-	60		-		
加工助剤 (Mw)	15000	15000	15000	15000	15000		15000		
加工助剤 Tg (°C)	-22	-54	20	-8	20		-22		
耐衝撃性改良剤	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I' -5	I' -6	I' -7	I' -8
物理ゲル量 (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	なし	0.3	なし
粒度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	粗大化	良好	良好
未分散物数 (個)	71	60	150	103	188	6595	-	2579	63
Izod (kJ/m ²)	43	47	40	49	51	17	-	18	20

MMA : メタクリル酸メチル
 BA : アクリル酸n-ブチル
 BMA : メタクリル酸n-ブチル
 2EHA : アクリル酸2-エチルヘキシル
 ST : スチレン

[0115] 実施例6~10と比較例5との比較から、本発明の熱可塑性樹脂組成物は未分散物が少なく成形体外観に優れ、著しく高い強度を発現する成形体を得られるが、加工助剤を使用していない比較例5では未分散物が多く成形体外観に劣り強度も劣ることがわかる。

[0116] 実施例6と比較例6との比較から、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子

化合物(c)は、高ゴム量のグラフト共重合体を含有する耐衝撃性改良剤の粒度を改善する効果のあることがわかる。

[0117] 比較例7、8より、グラフト共重合体のゴム量が少ない場合には、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物を使用しなくても良好な粒度の樹脂粉末を得ることができ、未分散物数の問題も発生しないが、実施例6及至10のような耐衝撃強度改良効果は得られないことがわかる。

請求の範囲

- [1] 熱可塑性樹脂(a)100重量部、及びグラフト共重合体(b)0.5~20重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、
該グラフト共重合体(b)は、ブタジエン系ゴム重合体、及び硬質シェルを含み、
さらに、該グラフト共重合体(b)100重量部に対して、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)0.01~3.0重量部、及び加工助剤(d)0.01~10重量部を含有することを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物。
- [2] 前記加工助剤(d)が、(メタ)アクリル酸エステル0~100重量%と、芳香族ビニル単量体0~80重量%と、該(メタ)アクリル酸エステル、及び該芳香族ビニル単量体と共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%と、からなる単量体混合物を重合してなり、かつ、その重量平均分子量が、5000以上、300000以下であることを特徴とする、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [3] 前記加工助剤(d)が、メタクリル酸メチル0~60重量%、芳香族ビニル単量体0~80重量%、メタクリル酸メチルを除く(メタ)アクリル酸エステル20~100重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%からなる単量体混合物を重合してなることを特徴とする、請求項1、又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [4] 前記加工助剤(d)のガラス転移温度が、30℃未満であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [5] 前記加工助剤(d)のガラス転移温度が、0℃未満であることを特徴とする、請求項4に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [6] 前記物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)が、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、水溶性アルギン酸誘導体、寒天、ゼラチン、カラギーナン、グルコマンナン、ペクチン、カードラン、ジェランガム、及びポリアクリル酸誘導体からなる群から選ばれる1種、または2種以上であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [7] 前記熱可塑性樹脂(a)が、塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

- [8] ラテックス状の前記加工助剤(d)、及びラテックス状の前記グラフト共重合体(b)を含有する混合ラテックスから粉体を得た後、該粉体を前記熱可塑性樹脂(a)に配合することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08L27/06(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)n, C08L51/04(2006.01)n, C08L101/14(2006.01)n

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)
C08L101/00, C08L27/06, C08L33/00, C08L51/04, C08L101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
P, A	WO 2006/070591 A1 (Kaneka Corp.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims; Par. Nos. [0001], [0016], [0023] to [0026], [0041] to [0042], [0045], [0048] (Family: none)	1-8
P, A	WO 2006/070592 A1 (Kaneka Corp.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims (Family: none)	1-8
P, A	WO 2006/070593 A1 (Kaneka Corp.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims; Par. Nos. [0010], [0026] to [0043], [0051] to [0052] (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2007 (23.05.07)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2007 (05.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-192535 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 July, 1994 (12.07.94), Claims; Par. Nos. [0038] to [0061] & EP 136552 A2 & PT 79160 A & AU 8432425 A & JP 60-051737 A & JP 60-065053 A & US 4564653 A & ES 8607346 A & CA 1235544 A & EP 136552 B1 & JP 04-036183 B2 & JP 04-036184 B2 & JP 06-192536 A & JP 07-045609 B2 & JP 07-045610 B2	1-8
A	JP 04-258618 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 September, 1992 (14.09.92), Claims (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058460

Claims 1-8 include various compositions. However, few of the claimed compositions are disclosed within the meaning of PCT Article 5, so that the inventions of claims 1-8 are not adequately supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, this search has been made on compositions disclosed in the description and supported thereby, namely, on compositions wherein the thermoplastic resin (a) is a vinyl chloride resin; the hard shell of the graft copolymer (b) is one formed by grafting with methyl methacrylate and styrene; the water-soluble polymer (c) having a property of forming a physical gel is sodium alginate; and the processing aid is an acrylate copolymer or a styrene/acrylate copolymer.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08L27/06(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)n, C08L51/04(2006.01)n,
 C08L101/14(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L101/00, C08L27/06, C08L33/00, C08L51/04, C08L101/14

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
P, A	WO 2006/070591 A1 (株式会社カネカ)2006.07.06, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0016], [0023]-[0026], [0041]-[0042], [0045], [0048] (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2006/070592 A1 (株式会社カネカ)2006.07.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2006/070593 A1 (株式会社カネカ)2006.07.06, 特許請求の範囲, 段落[0010], [0026]-[0043], [0051]-[0052] (ファミリーなし)	1-8

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 23.05.2007	国際調査報告の発送日 05.06.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J	8 9 3 0
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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
A	JP 06-192535 A (三菱レイヨン株式会社)1994. 07. 12, 特許請求の範囲, 段落[0038] - [0061] & EP 136552 A2 & PT 79160 A & AU 8432425 A & JP 60-051737 A & JP 60-065053 A & US 4564653 A & ES 8607346 A & CA 1235544 A & EP 136552 B1 & JP 04-036183 B2 & JP 04-036184 B2 & JP 06-192536 A & JP 07-045609 B2 & JP 07-045610 B2	1-8
A	JP 04-258618 A (日立化成工業株式会社)1992. 09. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

請求の範囲1-8は、多種多様の組成物を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているものは、請求の範囲に記載された組成物のごくわずかな部分に過ぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、本調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、熱可塑性樹脂(a)が塩化ビニル系樹脂、グラフト共重合体(b)の硬質シェル部分をメチルメタクリレートとスチレンでグラフトしたもの、物理ゲルを形成する性質を有する水溶性高分子化合物(c)がアルギン酸ナトリウム、加工助剤がアクリル酸エステル共重合体、あるいはスチレン-アクリル酸エステル共重合体を用いた組成物について行った。