

(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
2012年7月5日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/091024 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 283/12 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080238
- (22) 国際出願日: 2011年12月27日(27.12.2011)
- (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 2010-292245 2010年12月28日(28.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6
番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 音成 洋彰
(OTONARI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒7390693 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 Hiroshima (JP). 三浦 崇(MIURA,
Takashi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町2
0番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 笠井 俊宏(KASAI, Toshihiro)
[JP/JP]; 〒7390693 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 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.);
〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号
第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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(条約第21条(3))

(54) Title: GRAFT COPOLYMER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: グラフト共重合体及びその製造方法、樹脂組成物、並びに成形品

(57) Abstract: Disclosed are: a graft copolymer production method for polymerizing a vinyl monomer (B) containing a polyfunctional vinyl monomer (b1), while in the presence of a polyorganosiloxane rubber (A) in which more than 20 mass% thereof is toluene insoluble, wherein the mass ratio of the polyfunctional vinyl monomer (b1) is 11-19 mass% of the total 100 mass% of the polyorganosiloxane rubber (A) and the vinyl monomer (B); a graft copolymer obtained by the method; a resin composition produced by formulating the graft copolymer into a resin, and having excellent shock resistance and heat resistance, and sufficient flame retardancy; and a molded article obtained by molding the resin composition.

(57) 要約: トルエン不溶分が20質量%を超えるポリオルガノシロキサン系ゴム(A)の存在下で、多官能性ビニル単量体(b1)を含むビニル単量体(B)を重合するグラフト共重合体の製造方法であって、多官能性ビニル単量体(b1)の質量割合がポリオルガノシロキサン系ゴム(A)及びビニル単量体(B)の合計100質量%に対して11~19質量%であるグラフト共重合体の製造方法; その方法で得られるグラフト共重合体、そのグラフト共重合体を樹脂に配合した優れた耐衝撃性、耐熱性及び充分な難燃性を有する樹脂組成物、並びにその樹脂組成物を成形して得られる成形品が開示される。



WO 2012/091024 A1

明 細 書

発明の名称：

グラフト共重合体及びその製造方法、樹脂組成物、並びに成形品

技術分野

[0001] 本発明は、グラフト共重合体及びその製造方法、そのグラフト共重合体を樹脂に配合した樹脂組成物、並びにその樹脂組成物を成形して得られる成形品に関する。

背景技術

[0002] 家電分野、電気・電子機器分野、プリンタ等のOA機器をはじめとする種々の分野では、熱可塑性樹脂を用いた成形品が広く用いられている。その成形品には優れた耐衝撃性、耐熱性、難燃性が要求される。特に、近年ではコスト低減を目的として成形品の薄肉化及び軽量化が進められている。そのため、軽量・薄肉化を行っても十分な耐衝撃性、耐熱性、難燃性を得る必要がある。

[0003] 熱可塑性樹脂を用いた成形品の耐衝撃性、難燃性等の機能を向上させる方法としては、各種方法がある。例えば、ポリオルガノシロキサン系ゴムとポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴムとからなる複合ゴムに、ビニル単量体をグラフト重合させた複合ゴムグラフト共重合体を配合する方法（特許文献1）がある。また、低架橋のポリオルガノシロキサン系ゴムに対して、多官能性ビニル単量体及びその他のビニル単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体を配合する方法（特許文献2～4）がある。

[0004] しかしながら、特許文献1～4に記載の方法では、耐衝撃性、特に低温下における耐衝撃性や、耐熱性、難燃性が充分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-17029号公報

特許文献2：国際公開第03/068835号

特許文献3：国際公開第04／092236号

特許文献4：国際公開第03／004566号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、樹脂に配合することで、特に低温における優れた耐衝撃性、耐熱性及び十分な難燃性を有する樹脂組成物を与えるグラフト共重合体及びその製造方法、そのグラフト共重合体を樹脂に配合した樹脂組成物、並びにその樹脂組成物を成形して得られる成形品の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、トルエン不溶分が20質量%を超えるポリオルガノシロキサン系ゴム（A）の存在下で、多官能性ビニル単量体（b1）を含むビニル単量体（B）を重合するグラフト共重合体の製造方法であって、多官能性ビニル単量体（b1）の質量割合がポリオルガノシロキサン系ゴム（A）及びビニル単量体（B）の合計100質量%に対して11～19質量%であるグラフト共重合体の製造方法である。

[0008] さらに本発明は、上記の製造方法で得られるグラフト共重合体、樹脂100質量部及びこのグラフト共重合体1～20質量部を含む樹脂組成物、並びに、この樹脂組成物を成形して得られる成形品である。

[0009] さらに本発明は、グラフト共重合体5質量部を、粘度平均分子量が22000であるポリカーボネート100質量部、下記式（1）で表されるフェノール系酸化防止剤0.3質量部、下記式（2）で表されるリン系酸化防止剤0.3質量部、及び質量平均分子量が800万～1500万のポリテトラフルオロエチレン0.5質量部に配合したときに、

（1） -30°C におけるシャルピー衝撃強度が $20\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上

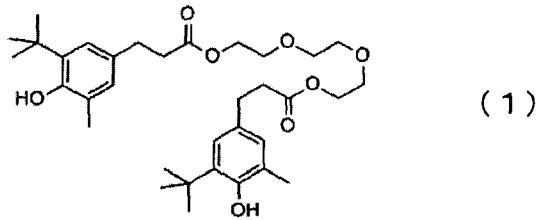
（2）1.6mm厚の成形品におけるUL94V試験の総燃焼時間が40s

以下

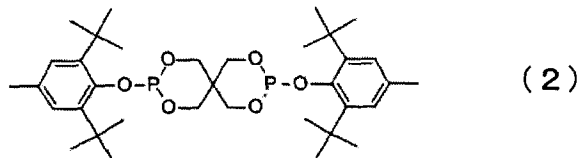
であるグラフト共重合体である。

[0010]

[化1]



[0011] [化2]



[0012] さらに本発明は、樹脂100質量部及びこのグラフト共重合体1～20質量部を含む樹脂組成物、並びに、この樹脂組成物を成形して得られる成形品である。

発明の効果

[0013] 本発明のグラフト共重合体は、樹脂に配合することで、特に低温における優れた耐衝撃性と耐熱性を有し、且つ十分な難燃性を有する樹脂組成物を与える。また、本発明の樹脂組成物は、このグラフト共重合体が配合されているため、特に低温における耐衝撃性と耐熱性が優れ、また十分な難燃性を有している。また、本発明の成形品は、この樹脂組成物を成形して得られるものであるため、特に低温における耐衝撃性と耐熱性に優れ、十分な難燃性を有している。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のグラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)の存在下でビニル単量体(B)を重合して得られるグラフト共重合体である。

[0015] ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)は、トルエン不溶分が20質量%を超えるポリオルガノシロキサン系ゴムである。また、ビニル重合性官能基を有するポリオルガノシロキサン系ゴムであることが好ましい。ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)は、例えば、ジメチルシロキサン系化合物(a1)

とビニル重合性官能基を有するシロキサン (a 2)、及び所望によりシロキサン系架橋剤 (a 3) を重合することにより得られる。

[0016] ジメチルシロキサン系化合物 (a 1) としては、例えば、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられる。特に、3~7員環のものが好ましい。その具体例としては、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が挙げられる。なかでも、粒子径分布の制御が容易である点から、主成分としてオクタメチルシクロテトラシロキサンを用いることが好ましい。ジメチルシロキサン系化合物 (a 1) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0017] ビニル重合性官能基を有するシロキサン (a 2) は、成分 (a 1) とシロキサン結合を介して結合し得るシロキサン化合物である。また、ビニル重合性官能基を有するシロキサン (a 2) は、ポリオルガノシロキサンの側鎖又は末端にビニル重合性官能基を導入するための成分である。このビニル重合性官能基は、ビニル単量体 (B) から形成されるビニル (共) 重合体と化学結合する際のグラフト活性点として作用する。その具体例としては、 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ロキサンが挙げられる。ビニル重合性官能基を有するシロキサン (a 2) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0018] シロキサン系架橋剤 (a 3) としては、3 官能性又は 4 官能性のシラン系架橋剤が挙げられる。その具体例としては、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシランが挙げられる。シロキサン系架橋剤 (a 3) は、グラフト共重合体を配合した樹脂組成物の強度及び難燃性の点から、ポリオルガノシロキサン系ゴム (A) 中に 1~5 質量%含有されていることが好ましい。
- [0019] ポリオルガノシロキサン系ゴム (A) の製造方法としては、例えば、成分 (a 1) と成分 (a 2)、及び所望により成分 (a 3) を含むシロキサン混合物を、乳化剤と水によって乳化させてオルガノシロキサンラテックスとし、高速回転による剪断力で微粒子化するホモキサー又は高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザーを使用してオルガノシロキサンラテックスを微粒子化し、酸触媒を用いて高温下で重合を行い、次いでアルカリ性物質により酸を中和してポリオルガノシロキサンラテックスを得る方法が挙げられる。
- [0020] 酸触媒の添加方法としては、例えば、シロキサン混合物、乳化剤及び水とともに酸触媒を混合する方法や、シロキサン混合物が微粒子化されたオルガノシロキサンラテックスを、高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が挙げられる。
- [0021] ポリオルガノシロキサン系ゴム (A) の製造方法としては、ポリオルガノシロキサン系ゴム (A) の粒子径を制御しやすい点から、シロキサン混合物、乳化剤及び水と、ミセル形成能のない酸水溶液とを混合させて重合を行う方法が好ましい。
- [0022] 乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましい。アニオン系乳化剤の具体例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムが挙げられる。なかでも、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムが特に好ましい。これら乳化剤は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用し

てもよい。

[0023] 酸触媒の具体例としては、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。なかでも、ミセル形成能のない硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸類が好ましい。鉱酸類を用いることにより、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径分布を狭くすることが容易になり、またポリオルガノシロキサンラテックスの乳化剤成分に起因する樹脂組成物の外観不良を低減しやすい。さらに、低温における衝撃強度向上の点でも好ましい。これら酸触媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] シロキサン混合物、乳化剤、水及び／又は酸触媒を混合する方法は、例えば、高速攪拌による混合、ホモジナイザー等の高圧乳化装置による混合が挙げられる。なかでも、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が狭くなる点から、ホモジナイザーを使用した方法が好ましい。

[0025] ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）を製造する際の重合温度は、50～95℃が好ましく、70～90℃がより好ましい。また、重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤及び水とともに混合し、微粒子化を行った後に重合する場合、2～15時間が好ましく、5～10時間がより好ましい。重合は、例えば、反応液を冷却し、更にポリオルガノシロキサンラテックスを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性物質で中和することにより停止できる。

[0026] ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）の体積平均粒子径は、50～600nmであることが好ましく、100～500nmであることがより好ましい。ここで、体積平均粒子径とは、キャピラリー式粒度分布測定器で測定される値を意味する。体積平均粒子径が50nm以上であれば、低温における耐衝撃性が発現しやすい。また、体積平均粒子径が600nm以下であれば、グラフト共重合体を配合した熱可塑性樹脂組成物の難燃性の低下を抑制しやすい。

[0027] ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）のトルエン不溶分は、20質量%を

超えることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。このトルエン不溶分が20質量%を超えていれば優れた耐衝撃性が得られ、トルエン不溶分が増加すれば耐衝撃性が更に向上する。このトルエン不溶分は次の方法により測定できる。ポリオルガノシロキサンラテックスから、2-プロパノールを用いてポリオルガノシロキサン系ゴム(A)成分を抽出し、それを室温で乾燥させ、真空乾燥機で2-プロパノール成分を完全に除去する。次いでポリオルガノシロキサン系ゴム(A)を0.5g精秤し、室温にてトルエン80mLに24時間浸漬し、12,000rpmにて60分間遠心分離し、ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)を再度精秤することによりトルエン不溶分の質量分率(質量%)を測定する。

- [0028] ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)のトルエン不溶分は、例えば、ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)中のシロキサン系架橋剤(a3)の含有率を調節することにより制御できる。シロキサン系架橋剤(a3)の含有率が高いほど、ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)のトルエン不溶分の値が高くなる。
- [0029] ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)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。
- [0030] ポリオルガノシロキサン系ゴム(A)は、ポリアルキル(メタ)アクリレートを複合化させた複合ゴムでもよい。複合化成分は難燃性を大きく損なわない範囲で添加できる。ポリアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート等のメタクリレート；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリレートを重合したものが挙げられる。耐衝撃性の観点では、ブチルアクリレートを重合したものが好ましい。
- [0031] ビニル単量体(B)は、多官能性ビニル単量体(b1)を含むビニル単量体である。多官能性ビニル単量体(b1)は、分子内に重合性不飽和結合を

2つ以上有する単量体である。多官能性ビニル単量体（b 1）の具体例としては、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、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンが挙げられる。なかでも、耐衝撃性、耐熱性及び難燃性を発現させる効果が高いことから、アリルメタクリレートが好ましい。多官能性ビニル単量体（b 1）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] ビニル単量体（B）は、必要に応じて単官能ビニル単量体（b 2）を含有することができる。単官能ビニル単量体（b 2）の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート等のメタクリレート；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリレート；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のいずれか1種以上である。単官能ビニル単量体（b 2）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] 本発明においては、耐衝撃性、耐熱性及び難燃性の発現効果を損なわない範囲内であれば、ビニル単量体（B）以外の他の単量体（C）を重合させてもよい。他の単量体（C）としては、例えば、不飽和カルボン酸系単量体、マレイミド系単量体が挙げられる。不飽和カルボン酸系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が挙げられる。マレイミド系単量体の具体例としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-（2-メチルフェニル）マレイミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが挙げられる。これら他の単量体（C）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 本発明のグラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）の存在下でビニル単量体（B）を重合（グラフト重合）することにより製造され

る。この重合は、例えば、ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）のラテックスにビニル単量体（B）を加え、ラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合法により一段又は多段で行うことができる。

[0035] グラフト共重合体（100質量%）の重合におけるポリオルガノシロキサン系ゴム（A）の使用量は、60～90質量%が好ましく、75～85質量%がより好ましい。ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）の使用量が60質量%以上であれば、十分な難燃性が発現する。また、ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）の使用量が90質量%以下であれば、十分な耐衝撃性が発現する。

[0036] グラフト共重合体（100質量%）の重合におけるビニル単量体（B）の使用量は、10～40質量%が好ましく、15～25質量%がより好ましい。ビニル単量体（B）の使用量が10質量%以上であれば、優れた耐衝撃性が発現する。また、ビニル単量体（B）の使用量が40質量%以下であれば、十分な難燃性が発現する。

[0037] ビニル単量体（B）に含まれる多官能性ビニル単量体（b1）の質量割合は、ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）及びビニル単量体（B）の合計100質量%に対して、11～19質量%であり、13～17質量%が好ましい。多官能性ビニル単量体（b1）の含有量が11質量%以上であれば、耐衝撃性、難燃性が向上するとともに、架橋構造を形成することから耐熱性が向上する。多官能性ビニル単量体（b1）の含有量が19質量%以下であれば、グラフト共重合体が分散性に優れ、耐衝撃性が向上する傾向にある。

[0038] グラフト共重合体は、他の単量体（C）を用いずに、ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）とビニル単量体（B）の合計量を100質量%とすることが好ましい。

[0039] ラジカル重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ系開始剤、酸化剤と還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、キュメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*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が挙げられる。無機過酸化物としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが挙げられる。アゾ系開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルが挙げられる。レドックス系開始剤としては、例えば、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ハイドロパーオキไซด์を組み合わせた開始剤が挙げられる。ラジカル重合開始剤は、反応性が高いことから、有機過酸化物又は無機過酸化物が好ましい。また、レドックス系開始剤も好ましく、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ハイドロパーオキไซด์を組み合わせた開始剤がより好ましい。

[0040] グラフト重合においては、ポリオルガノシロキサン系ゴム（A）及びビニル単量体（B）に加えて、グラフト共重合体の分子量又はグラフト率を調整するために各種連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、*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が挙げられる。

[0041] グラフト重合の際には、重合ラテックスを安定化させ、更にグラフト共重合体の平均粒子径を制御するために乳化剤を添加してもよい。この乳化剤としては、カチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤が好ましく、スルホン酸塩乳化剤、硫酸塩乳化剤、カルボン酸塩乳化剤がより好ましい。特に、得られるグラフト共重合体を配合する対象を、エステル結合を有する熱可塑性樹脂とする場合には、加水分解を抑制する点からスルホン酸塩乳化剤が更に好ましい。

[0042] グラフト共重合体は、例えば、前記方法で製造したグラフト共重合体ラテックスを、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、固化してグラフト共

重合体を分離することで、粉末状で回収できる。グラフト共重合体の回収は、スプレードライ法を用いてもよい。特に、得られるグラフト共重合体の配合対象を、エステル結合を有する熱可塑性樹脂とする場合には、加水分解を抑制することから、カルシウム塩による塩析により回収することが好ましい。

[0043] グラフト共重合体のキャピラリー式粒度分布測定器により測定される体積平均粒子径は、50～1000 nmが好ましく、200～1,000 nmがより好ましく、250～600 nmが特に好ましい。この体積平均粒子径が50 nm以上であれば、低温における耐衝撃性を十分に発現させやすい。また、この体積平均粒子径が1,000 nm以下であれば、グラフト共重合体を配合した樹脂組成物の難燃性の低下を抑制しやすい。

[0044] グラフト共重合体のアセトン可溶分の質量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、50,000以下が好ましく、1,000～50,000がより好ましい。このMwが50,000以下であれば、グラフト共重合体の樹脂への分散性の低下を防止でき、難燃性を損なわずに優れた流動性を発現させることが容易になる。また、このMwが1,000以上であれば、グラフト共重合体の樹脂への分散性を低下させずに、十分な難燃性及び耐衝撃性を発現させることが容易になる。

[0045] 本発明の樹脂組成物は、樹脂に前述のグラフト共重合体を配合した組成物である。この樹脂としては、例えば、一般に知られている熱可塑性樹脂を用いることができる。その具体例としては、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等のオレフィン系樹脂；ポリスチレン（PS）、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、（メタ）アクリル酸エステル・スチレン共重合体（MS）、スチレン・アクリロニトリル共重合体（SAN）、スチレン・無水マレイン酸共重合体（SMA）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル・スチレン・アクリレート共重合体（ASA）、アクリロニトリル・エチレン-プロピレン-ジエン・スチレン（AES）等のスチレン系樹脂（St系樹脂）；ポリメタクリル酸

メチル（PMMA）等のアクリル系樹脂（Ac系樹脂）；ポリカーボネート系樹脂（PC系樹脂）；ポリアミド系樹脂（PA系樹脂）；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等のポリエステル系樹脂（PEs系樹脂）；（変性）ポリフェニレンエーテル系樹脂（PPE系樹脂）、ポリオキシメチレン系樹脂（POM系樹脂）、ポリスルホン系樹脂（PSO系樹脂）、ポリアリレート系樹脂（PAR系樹脂）、ポリフェニレン系樹脂（PPS系樹脂）、熱可塑性ポリウレタン系樹脂（PU系樹脂）等のエンジニアリングプラスチック；スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、1,2-ポリブタジエン、トランス1,4-ポリイソプレン等の熱可塑性エラストマー（TPE）；PC/ABS等のPC系樹脂/St系樹脂アロイ、ポリ塩化ビニル（PVC）/ABS等のPVC系樹脂/St系樹脂アロイ、PA/ABS等のPA系樹脂/St系樹脂アロイ、PA系樹脂/TPEアロイ、PA/PP等のPA系樹脂/ポリオレフィン系樹脂アロイ、PBT系樹脂/TPE、PC/PBT等のPC系樹脂/PEs系樹脂アロイ、ポリオレフィン系樹脂/TPE、PP/PE等のオレフィン系樹脂同士のアロイ、PPE/HIPS、PPE/PBT、PPE/PA等のPPE系樹脂アロイ、PVC/PMMA等のPVC系樹脂/Ac系樹脂アロイ等のポリマーアロイ；硬質、半硬質、軟質塩化ビニル樹脂が挙げられる。その中でも耐衝撃性、難燃性の観点からポリカーボネート系樹脂が好ましい。これら樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、グラフト共重合体のような相溶化剤を併用してもよい。

[0046] ポリカーボネート系樹脂としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物又はこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲン又は炭酸ジエステルと反応させることによって得られる重合体が挙げられる。ポリカーボネート系樹脂は、直鎖状又は分岐状のいずれでもよい。また、ポリカーボネート系樹脂は、単独重合体又は共重合体のいずれでもよい。

- [0047] 芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール及び4,4-ジヒドロキシジフェニルが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を併せて使用することができる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物として、スルホン酸テトラアルキルホスホニウムが1個以上結合した化合物を使用することもできる。
- [0048] 分岐したポリカーボネート系樹脂を得るには、上述した芳香族ジヒドロキシ化合物の一部を分岐剤で置換すればよい。分岐剤としては、例えば、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のポリヒドロキシ化合物、3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(即ち、イサチンビスフェノール)、5-クロロイサチン、5,7-ジクロロイサチン及び5-ブロムイサチンが挙げられる。分岐剤の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して通常0.01~10モル%であり、好ましくは0.1~2モル%である。
- [0049] ポリカーボネート系樹脂としては、耐熱性や柔軟性の点で、ビスフェノールAを含む芳香族ジヒドロキシ化合物から得られるポリカーボネート系樹脂が好ましい。また、ポリカーボネート系樹脂として、ポリカーボネートとシロキサン構造を有する重合体又はオリゴマーとの共重合体等のポリカーボネート系樹脂を主体とする共重合体を使用することができる。ポリカーボネート系樹脂は単独で又は2種以上を併せて使用することができる。
- [0050] ポリカーボネート系樹脂の分子量としては、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で16,000~30,000が好ましく、18,000~28,000がより好

ましい。粘度平均分子量を30,000以下とすることにより、本発明の難燃性樹脂組成物の溶融流動性が良好になる傾向にあり、16,000以上とすることにより、本発明の成形品の耐衝撃性が良好になる傾向にある。ポリカーボネート系樹脂の分子量を調節するには、例えば、前述した芳香族ジヒドロキシ化合物の一部をm-メチルフェノール、p-メチルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-長鎖アルキル置換フェノール等の一価の芳香族ヒドロキシ化合物で置換すればよい。

[0051] ポリカーボネート系樹脂の製造方法としては、特に限定されず、公知のホスゲン法（界面重合法）や溶融法（エステル交換法）により製造することができる。また、溶融法によって得られる芳香族ポリカーボネート樹脂を用いる場合、末端基のOH基量を調整して用いることができる。

[0052] 熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体の配合量は、樹脂100質量部に対して0.5~20質量部であり、1~10質量部であることが好ましい。グラフト共重合体の配合量が1質量部以上であれば、優れた耐衝撃性及び難燃性が発現する。また、その配合量が20質量部以下であれば、樹脂の本来の性質が損なわれることを防止できる。

[0053] 本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本来の目的を損なわない範囲であれば、更に望ましい物性、特性に調節する目的で、樹脂及びグラフト共重合体に加えて各種添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、例えば、顔料、染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維等の補強剤、充填剤、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のフェノール系酸化防止剤、トリス(ミックスト、モノ及びジニルフェニル)ホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイト等のホスファイト系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートジアステリアルチオジプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾト

リアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジニル)等の光安定剤、ヒドロキシルアルキルアミン、スルホン酸塩等の帯電防止剤、エチレンビスステアリルアミド、金属石鹼等の滑剤、テトラブROMフェノールA、デカブROMフェノールオキサイド、テトラブROMビスフェノールA(TBA)エポキシオリゴマー、TBAポリカーボネートオリゴマー、三酸化アンチモン、トリフェニルホスファイト(TPP)、リン酸エステル等の難燃剤、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、ビニル単量体を重合して得られた硬質重合体とフッ素樹脂を混合してなる変性フッ素樹脂(ビニル重合体等で変性されたPTFEからなるアンチドリッピング剤)が挙げられる。

[0054] 変性フッ素系樹脂とは、フッ素系樹脂に1種以上のビニル単量体を重合して得られた硬質重合体とが混合されたものであり、フッ素系樹脂を分散させた液中の中においてビニル系単量体を重合させることや、ビニル系単量体を重合して得られた硬質重合体とフッ素系樹脂を液体もしくは固体同士で混合させて得ることができる。ビニル単量体としては、例えば、スチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体が挙げられる。変性フッ素樹脂としては、変性PTFEが好ましい。変性PTFEの市販品としては、例えば、商品名「メタブレンA3800」、「メタブレンA3750」(以上、三菱レイヨン(株)製)、商品名「TSAD001」、「CX-500」(以上、パシフィックインターケム(株)製)、商品名「Blendex449」(ケムチュラ(株)製)が挙げられる。

[0055] 変性フッ素樹脂を配合する場合、樹脂組成物中の変性フッ素樹脂の配合量は、樹脂100質量部に対して、0.05~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましい。フッ素系樹脂含有物の配合量が0.05質量部以上であれば、難燃性が向上する。また、この配合量が10質量部以下であれば

、成形外観を損なわない。

[0056] グラフト共重合体を樹脂に配合し、樹脂組成物を製造する方法は特に限定されないが、熔融混合法を用いることが好ましい。また、必要に応じて少量の溶剤を使用してもよい。具体的には、必須成分である樹脂及びグラフト共重合体、並びに所望により任意成分を所定量配合し、ロール、バンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の通常の混練機で混練することにより調製できる。これらは回分的又は連続的に運転することができ、各成分の混合順序は特に限定されない。樹脂組成物は、ペレット状にすることが好ましい。

[0057] 本発明のグラフト共重合体は、樹脂に配合して樹脂組成物とした場合、その衝撃強度及び総燃焼時間等の物性によっても特定できる。すなわち、グラフト共重合体5質量部を、粘度平均分子量が22000であるポリカーボネート100質量部、前記式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤0.3質量部、前記式(2)で表されるリン系酸化防止剤0.3質量部、及び質量平均分子量が800万~1500万のポリテトラフルオロエチレン0.5質量部に配合したときに、

(1) -30°C におけるシャルピー衝撃強度が $20\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上

(2) 1.6mm厚の成形品におけるUL94V試験の総燃焼時間が40s以下

であるグラフト共重合体が、本発明のグラフト共重合体である。さらに、

(3) 1.8MPaの荷重における荷重たわみ温度が 118°C 以上であることが好ましい。

[0058] 質量平均分子量が800万~1500万のポリテトラフルオロエチレンとしては、質量平均分子量が800万~1500万のポリテトラフルオロエチレンを含むアクリル変性ポリテトラフルオロエチレンを用いることもできる。この場合、ポリテトラフルオロエチレンの量が0.5質量部となるように配合を行う。

[0059] 本発明の成形品は、前述の樹脂組成物を成形して得られるものである。本

発明の成形品は、優れた耐衝撃性、耐熱性を有し、また十分な難燃性を有している。成形品の用途は特に制限はなく、例えば、建材、自動車、玩具、文房具等の雑貨、更にはOA機器、家電機器の筐体等の低温における耐衝撃性と難燃性とが必要とされる成形品に広く利用できる。特に、家電用筐体の用途に非常に有用である。

[0060] 本発明の成形品の製造方法は、本発明の樹脂組成物を用いる以外は公知の製造方法を用いることができる。

実施例

[0061] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。尚、本実施例における「部」は「質量部」を意味する。実施例における各測定は、以下のように行った。

[0062] [体積平均粒子径 (dv)]

粒子を含有するラテックスを蒸留水で希釈して濃度約3%の希釈ラテックスの試料0.1 mLを作製し、キャピラリー式粒度分布測定器 (CHDF 2000型 (商品名)、MATEC社 (米国) 製) を用いて体積平均粒子径 (dv) を測定した。測定条件は、流速1.4 mL/分、圧力約2.76 MPa (約4,000 psi)、温度35°Cとした。また、測定には粒子分離用キャピラリー式カートリッジ及びキャリア液を用い、液性はほぼ中性にした。測定前には、粒子径既知の単分散ポリスチレン (DUKE社 (米国) 製) を標準粒子径物質とし、20~800 nmの合計12点の粒子径を測定して、検量線を作成した。体積平均粒子径 (dv) については、前記粒子径測定結果の体積分布における解析値を体積平均粒子径 (dv) とした。

[0063] [トルエン不溶分]

ポリオルガノシロキサン系ゴム (A) のラテックスから、2-プロパノールを用いてポリオルガノシロキサン系ゴム (A) を抽出し、室温で乾燥させた後、真空乾燥機で2-プロパノール成分を完全に除去した。次いでポリオルガノシロキサン系ゴム (A) を0.5 g精秤し、室温にてトルエン80 mLに24時間浸漬し、12,000 rpmにて60分間遠心分離し、分離したポ

リオルガノシロキサン系ゴム（A）を再度精秤することにより、トルエン不溶分の質量分率（質量％）を算出した。

[0064] [グラフト率]

グラフト共重合体の粉体 1 g をアセトン 50 g に溶解させ、70℃で6時間還流及び抽出を行った後、遠心分離装置（CRG SERIES（商品名）、（株）日立製作所製）を用いて、4℃下にて14,000 rpmで30分間遠心分離した。次いで、溶液をデカンテーションで取り除き、沈澱物を分離して、真空乾燥機にて50℃で24時間乾燥させた後に沈澱物の質量を測定した。グラフト率（単位：質量％）は以下の式にて算出した。

$$\text{グラフト率} = (\text{乾燥後の沈澱物の質量} / 1) \times 100$$

[0065] [アセトン可溶分のMw]

前記方法で得られたアセトン可溶分（デカンテーションで取り除いた部分）を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による分子量の測定に供した。GPCの測定条件は下記の通りであり、標準ポリスチレンによる検量線からMwを求めた。

装置 : 「HLC8220」（商品名、東ソー(株)製）

カラム : 「TSK gel SuperHZM-M」（商品名、東ソー(株)製）

(内径4.6 mm×長さ15 cm×4本、排除限界4×10⁶)

溶離液 : THF（テトラヒドロフラン）

溶離液流量 : 0.35 mL / 分

測定温度 : 40℃

試料注入量 : 10 μL（試料濃度0.1％）

[0066] [耐衝撃性（シャルピー衝撃強度）]

ISO 179に準じて、23℃及び-30℃でのシャルピー衝撃試験を実施してシャルピー衝撃強度を測定し、耐衝撃性を評価した。

[0067] [難燃性]

125 mm×13 mm×1.6 mmの燃焼棒を用い、UL94 V試験により

総燃焼時間の測定と判定を行い、難燃性を評価した。

[0068] [耐熱性]

ISO 75 に準じて測定した。荷重 1.8 MPa とした。

[0069] [製造例 1] ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-1) ラテックスの製造
下記原料混合物をホモミキサーにて 10,000 rpm で 5 分間攪拌した後、
ホモジナイザーに 20 MPa の圧力で 2 回通し、安定な予備混合ラテックス
(a-1) を得た。

原料混合物；

成分 (a 1) : 「YF393」 (商品名、オクタメチルシクロテトラシロ
キサン、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン(株)製)
96部

成分 (a 2) : 「KBM502」 (商品名、 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、信越化学(株)製) 2部

成分 (a 3) : 「AY43-101」 (商品名、テトラエトキシシラン、
東レ・ダウコーニングシリコーン(株)製) 2部

アニオン系乳化剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.00部
脱イオン水 150部

[0070] 冷却管を備えたセパラブルフラスコに前記予備混合ラテックス (a-1)
250部を投入し、硫酸0.20部と脱イオン水49.8部との混合物を3分
間に亘り滴下した。その後、この水溶液を 80°C に加熱した状態で 7 時間保
持して重合させた後に冷却した。次いで、反応物を室温で 6 時間保持した後
、水酸化ナトリウム水溶液で中和してポリオルガノシロキサン系ゴム (A-
1) ラテックスを得た。

[0071] このポリオルガノシロキサン系ゴム (A-1) ラテックスを 180°C で 3
0 分間乾燥して固形分を求めた (以下、固形分の測定方法は同様の方法を用
いた。)。固形分は 29.8% であった。また、ラテックスの体積平均粒子径
は 265 nm であった。

[0072] [製造例 2] ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-2) ラテックスの製造

成分 (a 1) の量を 96.7 部に、成分 (a 3) の量を 1.3 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にしてポリオルガノシロキサン系ゴム (A-2) ラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-2) ラテックスの固形分は 29.3% であり、体積平均分子量は 260 nm であった。

[0073] [製造例 3] ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-3) ラテックスの製造成分 (a 1) の量を 97.5 部に、成分 (a 3) の量を 0.5 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にしてポリオルガノシロキサン系ゴム (A-3) ラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-3) ラテックスの固形分は 29.1% であり、体積平均分子量は 258 nm であった。

[0074] [製造例 4] ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-4) ラテックスの製造成分 (a 1) の量を 98 部に、成分 (a 3) の量を 0 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にしてポリオルガノシロキサン系ゴム (A-4) ラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-4) ラテックスの固形分は 30.1% であり、体積平均分子量は 260 nm であった。

[0075] [製造例 5] ポリオルガノシロキサン系ゴム (A-5) ラテックスの製造
下記原料混合物をホモミキサーにて 10,000 rpm で 5 分間攪拌した後、ホモジナイザーに 20 MPa の圧力で 2 回通し、安定な予備混合ラテックス (a-5) を得た。

原料混合物；

成分 (a 1) : 「YF393」 96 部

成分 (a 2) : 「KBM502」 2 部

成分 (a 3) : 「AY43-101」 2 部

アニオン系乳化剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.67 部

酸触媒：ドデシルベンゼンスルホン酸 0.67 部

脱イオン水 200 部

[0076] 冷却管を備えたセパラブルフラスコに、予備混合ラテックス (a-5) 300 部を投入し、80℃に加熱した状態で 7 時間保持して重合させた後に冷却した。次いで反応物を室温で 6 時間保持した後、水酸化ナトリウム水溶液

で中和してポリオルガノシロキサン系ゴム（A-5）ラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン系ゴム（A-5）ラテックスの固形分は29.3%であり、体積平均粒子径は140nmであった。

[0077] [製造例6] ポリオルガノシロキサン系ゴム（A-6）ラテックスの製造
下記原料混合物をホモミキサーにて10,000rpmで5分間攪拌した後、ホモジナイザーに20MPaの圧力で2回通し、安定な予備混合ラテックス（a-6）を得た。

原料混合物：

成分（a1）：「YF393」 96部

成分（a2）：「KBM502」 2部

成分（a3）：「AY43-101」 2部

アニオン系乳化剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.00部

脱イオン水 200部

[0078] 冷却管を備えたセパラブルフラスコに、ドデシルベンゼンスルホン酸10部と脱イオン水90部とを投入し、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。このドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合ラテックス（a-6）300部を2時間に亘って滴下し、滴下終了後、3時間温度を85℃に保持した後に冷却した。次いで反応物を室温で6時間保持した後、水酸化ナトリウム水溶液で中和してポリオルガノシロキサン系ゴム（A-6）ラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン系ゴム（A-6）ラテックスの固形分は17.7%であり、体積平均粒子径は65nmであった。

[0079] [製造例7] ポリオルガノシロキサン系ゴム（A-7）ラテックスの製造
成分（a1）を「YF393」から「TSF404」（商品名、オクタメチルシクロテトラシロキサン、モメンディブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン(株)製）に変更した以外は、製造例1と同様にしてポリオルガノシロキサン系ゴム（A-7）ラテックスを得た。ポリオルガノシロキサン系ゴム（A-7）ラテックスの固形分は29.1%であり、体積平均分子量は

410nmであった。

[0080] 製造例1～7の各ポリオルガノシロキサン系ゴムの配合、並びに体積平均粒子径dv及びトルエン不溶分の測定結果を表1に示す。

[0081] [表1]

表 1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
ポリオルガノシロキサン系ゴム	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
(a1)	0	0	0	0	0	0	96
	96	96.7	97.5	98	96	96	0
(a2)	2	2	2	2	2	2	2
(a3)	2	1.3	0.5	0	2	2	2
体積平均粒子径 (dv) [nm]	265	260	258	260	140	65	410
トルエン不溶分 [質量%]	82	60	35	0	85	88	85

[0082] 表1における略号は以下の意味を示す。

「Y F 3 9 3」：商品名、オクタメチルシクロテトラシロキサン、モメン
ディブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン(株)製

「T S F 4 0 4」：商品名、オクタメチルシクロテトラシロキサン、モメ
ンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン(株)製

「K B M 5 0 2」：商品名、 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、信越化学(株)製

「A Y 4 3 - 1 0 1」：商品名、テトラエトキシシラン、東レ・ダウコー
ニングシリコン(株)製

[0083] [実施例1]

(グラフト共重合体(1)粉体の製造)

下記第1原料混合物をセパラブルフラスコに投入し、フラスコ内に窒素気
流を通じて窒素置換を行い、攪拌しながら昇温させた。液温が50℃に達し
た時点で下記還元剤水溶液を投入して一段目の重合を開始し、アリルメタク
リレート成分の重合を完結させるために液温を70℃に1時間保持した。

[0084] 第1原料混合物；

ポリオルガノシロキサン系ゴム(A-1)ラテックス 251.7部(ポリ
マー換算で75部)

多官能性ビニル単量体(b1)：アリルメタクリレート 13部

重合開始剤：t-ブチルヒドロパーオキシド 0.5部

脱イオン水 200部

[0085] 還元剤水溶液；

硫酸第一鉄 0.001部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.003部

ロンガリット 0.24部

脱イオン水 10部

[0086] 次いで、下記第2原料混合物を上記の反応液中に10分間に亘って滴下し
、液温を60℃以上に1時間保持して二段目の重合を行った。その後冷却
してグラフト共重合体(1)ラテックスを得た。

[0087] 第2原料混合物；

単官能ビニル単量体（b2）：メチルメタクリレート 10部

単官能ビニル単量体（b2）：ブチルアクリレート 2部

重合開始剤：t-ブチルヒドロパーオキシド 0.5部

[0088] 酢酸カルシウムを5質量%の割合で溶解した水溶液500部を攪拌しながら60℃に加熱し、その水溶液中にグラフト共重合体（1）ラテックスを徐々に滴下して凝固させ、分離、水洗した後に乾燥してグラフト共重合体（1）粉体を得た。

[0089] （熱可塑性樹脂組成物の製造）

30mmφ二軸押出機（PCM-30（商品名）、（株）池貝製）を用い、280℃にて下記配合成分を溶融混練した後にペレット状に賦型して樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物を100t射出成形機（SE-100DU（商品名）、住友重機械工業（株）製）を用いて280℃で成形し、シャルピー衝撃試験片、燃焼試験片及びHDT試験片を得た。

[0090] 配合成分；

グラフト共重合体（1）粉体 5部

熱可塑性樹脂：「ユーピロンS2000F」（商品名、ビスフェノールAタイプポリカーボネート、粘度平均分子量約22,000、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製） 100部

フェノール系酸化防止剤：「イルガノックス245」（商品名、チバ・ジャパン（株）製、前記式（1）） 0.3部

リン系酸化防止剤：「アデカスタブPEP36」（商品名、（株）ADEKA製、前記式（2）） 0.3部

滴下防止剤：フルオンCD123E（商品名、旭硝子（株）製、ポリテトラフルオロエチレン（質量平均分子量800万～1500万）） 0.5部

[0091] [実施例2～10]

配合組成を表2に示す通りに変更した以外は実施例1と同様の方法でグラフト共重合体（2）粉体～グラフト共重合体（10）粉体を得た。また、得

られたグラフト共重合体（２）粉体～グラフト共重合体（１０）粉体を用い、配合組成を表２に示す通りに変更した以外は、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し、シャルピー衝撃試験片、燃焼試験片及びＨＤＴ試験片を得た。

[0092] [実施例１１]

多官能性ビニル単量体（b１）をアリルメタクリレートから１，３－ブチレングリコールジメタクリレートに変更した以外は実施例１と同様の方法でグラフト共重合体（１１）粉体を得た。また、得られたグラフト共重合体（１１）粉体を用い、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し、シャルピー衝撃試験片、燃焼試験片及びＨＤＴ試験片を得た。

[0093] [比較例１～１１]

配合組成を表３に示す通りに変更した以外は実施例１と同様の方法でグラフト共重合体（１２）粉体～グラフト共重合体（２２）粉体を得た。また、得られたグラフト共重合体（１２）粉体～グラフト共重合体（２２）粉体を用いて、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し、シャルピー衝撃試験片、燃焼試験片及びＨＤＴ試験片を得た。

[0094] [比較例１２]

グラフト共重合体を用いていない以外は、実施例１と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し、シャルピー衝撃試験片、燃焼試験片及びＨＤＴ試験片を得た。

[0095] 実施例１～１１及び比較例１～１２における配合組成及び耐衝撃性、難燃性、耐熱性の評価結果を表２及び表３に示す。

[0096]

[表2]

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
グラフト共重合体	グラフト共重合体No.													
	配合	ポリオルガノシロキサン系ゴム [部]	A-1	75	75	-	-	-	-	-	-	-	-	
			A-2	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-	
			A-3	-	-	-	-	75	75	-	-	-	-	
			A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			A-5	-	-	-	-	-	-	75	-	-	-	
			A-6	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-	
			A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	
	特性	ビニル単量体 (B) [部]	一段目 (b1)	13	15	17	15	13	15	15	15	15	-	
			二段目 (b2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
熱可塑性樹脂組成物	特性	体積平均粒子径(dv) [nm]	10	8	6	8	10	8	6	8	8	8	8	
		グラフト率 [%]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	配合	アセトン可溶分のMw	285	281	280	280	282	280	280	290	151	70	435	248
			97	96	94	96	96	97	95	95	95	95	93	98
			33000	31000	31000	31000	30000	30000	30000	30000	35000	32000	39000	32000
			熱可塑性樹脂 [部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			酸化防止剤 [部]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			滴下防止剤 [部]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			耐衝撃性 (シャルピー衝撃強度)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			難燃性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
特性	耐熱性	23°C [kJ/m ²]	62	58	58	59	58	60	63	59	62	63		
		-30°C [kJ/m ²]	27	28	29	27	24	26	26	24	23	35	20	
		総燃焼時間 [秒]	31	35	31	37	36	33	31	30	32	34	40	
		HDT	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	

[0098] 表2及び表3における略号は以下の意味を示す。

「AMA」：アリルメタクリレート

「BA」：ブチルアクリレート

「MMA」：メチルメタクリレート

「1,3BD」：1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート

「PC」：ユーピロンS2000F（商品名、三菱エンジニアリングプラスチック(株)製）

「PEP36」：アデカスタブPEP36（商品名、(株)ADEKA製）

「Irg245」：イルガノックス245（商品名、BASF(株)製）

「PTFE」：フルオンCD123E（商品名、旭硝子(株)製、ポリテトラフルオロエチレン（質量平均分子量800万～1500万））

[0099] 表2に示すように、本発明のグラフト共重合体を配合した実施例1～11の熱可塑性樹脂組成物は、優れた耐衝撃性、耐熱性及び難燃性を兼ね備えていた。また、-30℃におけるシャルピー衝撃強度も高く、低温でも耐衝撃性が優れていた。

[0100] 比較例1、3～4、7、10の組成物は、多官能性ビニル単量体（b1）の質量割合が少ないグラフト共重合体を用いているため、実施例1～3、4、5～7、11に比べて耐熱性及び低温での耐衝撃性が劣っており、またUL94V試験の総燃焼時間が長く難燃性も劣っていた。

[0101] 比較例2、5～6、8の組成物は、多官能性ビニル単量体（b1）の質量割合が多いグラフト共重合体を用いているため、実施例1～3、4、5～7に比べて低温での耐衝撃性が劣っており、またUL94V試験の総燃焼時間が長く難燃性も劣っていた。

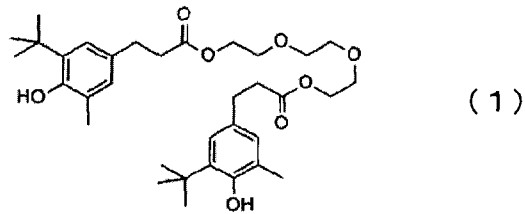
[0102] 比較例9、11の組成物は、架橋密度の低い（トルエン不溶分の数値が小さい）ポリオルガノシロキサン系ゴムから製造したグラフト共重合体を用いている。そのため比較例9、11の組成物は、多官能性ビニル単量体（b1）の質量割合が実施例と同等であるにも関わらず、実施例2、4、6、11の組成物に比べて低温での耐衝撃性及び耐熱性が劣っていた。

[0103] グラフト共重合体を用いていない比較例 1 2 の樹脂組成物は、実施例に比べて U L 9 4 V 試験の総燃焼時間が長く難燃性が劣っており、耐衝撃性も劣っていた。

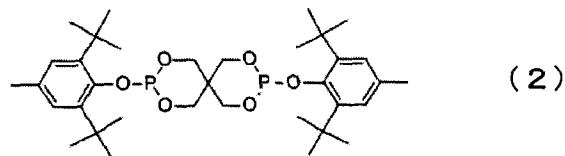
請求の範囲

- [請求項1] トルエン不溶分が20質量%を超えるポリオルガノシロキサン系ゴム(A)の存在下で、多官能性ビニル単量体(b1)を含むビニル単量体(B)を重合するグラフト共重合体の製造方法であって、多官能性ビニル単量体(b1)の質量割合がポリオルガノシロキサン系ゴム(A)及びビニル単量体(B)の合計100質量%に対して11~19質量%であるグラフト共重合体の製造方法。
- [請求項2] 多官能性ビニル単量体(b1)がアリルメタクリレートである請求項1記載のグラフト共重合体の製造方法。
- [請求項3] 多官能性ビニル単量体(b1)の質量割合がポリオルガノシロキサン系ゴム(A)及びビニル単量体(B)の合計100質量%に対して13~17質量%である請求項1記載のグラフト共重合体の製造方法。
- [請求項4] 請求項1記載の製造方法で得られるグラフト共重合体。
- [請求項5] 樹脂100質量部及び請求項4記載のグラフト共重合体0.5~20質量部を含む樹脂組成物。
- [請求項6] 樹脂がポリカーボネートである請求項5記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項5記載の樹脂組成物を成形して得られる成形品。
- [請求項8] 家電用筐体である請求項7記載の成形品。
- [請求項9] グラフト共重合体5質量部を、粘度平均分子量が22000であるポリカーボネート100質量部、下記式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤0.3質量部、下記式(2)で表されるリン系酸化防止剤0.3質量部、及び質量平均分子量が800万~1500万のポリテトラフルオロエチレン0.5質量部に配合したときに、
(1) -30°C におけるシャルピー衝撃強度が $20\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上
(2) 1.6mm厚の成形品におけるUL94V試験の総燃焼時間が40s以下
であるグラフト共重合体。

[化1]



[化2]



[請求項10]

さらに、

(3) 1.8 MPaの荷重における荷重たわみ温度が118℃以上である請求項9記載のグラフト共重合体。

[請求項11]

樹脂100質量部及び請求項9記載のグラフト共重合体0.5～20質量部を含む樹脂組成物。

[請求項12]

樹脂がポリカーボネートである請求項11記載の樹脂組成物。

[請求項13]

請求項11記載の樹脂組成物を成形して得られる成形品。

[請求項14]

家電用筐体である請求項13記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F283/12(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F283/00, C08L51/00, C08L55/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	WO 2008/026575 A1 (Kaneka Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims 1, 6; paragraphs [0010], [0019], [0046], [0097], [0112], [0170], [0171] (Family: none)	1-14
Y	WO 2010/024311 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims 1, 2, 7; paragraphs [0062], [0147], [0156]; table 1 (preparation examples 1 to 5) & EP 2338929 A1	1-14
Y	JP 2010-275523 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 1, 4; paragraphs [0020], [0021]; table 1 (preparation examples 1 to 4) (Family: none)	1-14

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2012 (29.03.12)Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/004566 A1 (Kaneka Corp.), 16 January 2003 (16.01.2003), claim 1; page 9, lines 20 to 23; page 12, lines 1 to 3; table 1 (referential example 3) & US 2003/0181573 A1 & EP 1338625 A1 & DE 60208327 D & CA 2422205 A & CN 1464897 A & AU 2002318625 B	1-14
E, X	JP 2012-007088 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims 1 to 3; paragraphs [0017], [0019], [0020], [0037]; table 1 (Family: none)	1-14
A	JP 2010-144165 A (Cheil Industries Inc.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1, 3, 4, 8; paragraphs [0038], [0041], [0043] & US 2010/0157217 A1 & EP 2199340 A2 & KR 10-2010-0071486 A & CN 101747613 A	1-14
A	JP 11-228745 A (JSR Corp.), 24 August 1999 (24.08.1999), claim 1; paragraph [0019] (method 3); example 1 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F283/12(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i		
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. C08F283/00, C08L51/00, C08L55/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/026575 A1 (株式会社カネカ) 2008.03.06, 請求の範囲1, 6, [0010]、[0019]、[0046]、[0097]、[0112]、[0170]、[0171] (ファミリーなし)	1-14
Y	WO 2010/024311 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2010.03.04, 請求項1, 2, 7, [0062]、[0147]、[0156]、[表1] (製造例1-5) & EP 2338929 A1	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 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 29.03.2012	国際調査報告の発送日 17.04.2012	
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) 川上 智昭 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3766

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 請求項の番号
Y	JP 2010-275523 A (三菱レイヨン株式会社) 2010.12.09, 【請求項1】、【請求項4】、【0020】、【0021】、【表1】(製造例1-4)(ファミリーなし)	1-14
Y	WO 2003/004566 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2003.01.16, 請求の範囲1, 第9頁第20行~第23行、第12頁第1行~第3行、表1(参考例3) & US 2003/0181573 A1 & EP 1338625 A1 & DE 60208327 D & CA 2422205 A & CN 1464897 A & AU 2002318625 B	1-14
E, X	JP 2012-007088 A (三菱レイヨン株式会社) 2012.01.12, 【請求項1】~【請求項3】、【0017】、【0019】、【0020】、【0037】、【表1】(ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-144165 A (チェイル インダストリーズ インコーポレイテッド) 2010.07.01, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項4】、【請求項8】、【0038】、【0041】、【0043】 & US 2010/0157217 A1 & EP 2199340 A2 & KR 10-2010-0071486 A & CN 101747613 A	1-14
A	JP 11-228745 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.08.24, 【請求項1】、【0019】(方法3)、実施例1(ファミリーなし)	1-14