(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08L 83/10
C08L 101/00
C08J 3/00

(45) 공고일자 2005년12월23일
(11) 등록번호 10-0538873
(24) 등록일자 2005년12월19일

(21) 출원번호 10-1999-7008351
(22) 출원일자 1999년09월14일
번역문 제출일자 1999년09월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1999/000574
국제출원일자 1999년02월10일
(65) 공개번호 10-2000-0076255
(43) 공개일자 2000년12월26일
(87) 국제공개번호 WO 1999/41315
국제공개일자 1999년08월19일

(81) 지정국
국내특허 : 캐나다, 중국, 대한민국, 싱가포르, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 31599 1998년02월13일 일본(JP)

(73) 특허권자
가부시키가이샤 가네가
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나가노시마 3-2-4

(72) 발명자
미야다케노부오
일본국효오고켄다카사고시다카사고쵸오키하마마찌4-9-24

다키가와가즈노리
일본국효오고켄다카사고시니시하타1-13-2-304

하마구치시게키
일본국효오고켄다카라쯔가시호오바이3-1-15

(74) 대리인
박종만

심사관 : 홍성란

(54) 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 및 그 제조방법

요약

비닐계 (공)중합체 (A) 0.1~45 중량% 및 실리콘고무 (B) 55~99.9 중량%로 되는 중합체 입자를 포함하는 수성에멀젼으로, 중합체 입자의 수평균입자경이 0.008~0.1 ㎛ 이고, 입자경분포의 변동계수가 65 % 이하이고, 유화제의 함유량이 실리콘고무 (B) 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하인 실리콘고무계 수성에멀젼 및 전기 중합체 입자의 존재하에 비닐계 단량체를 그라프트중합하므로써 얻어지는 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼. 이들 에멀젼은 수평균

입자경이 작고 입자경분포가 좁고, 또한 유화제가 적으므로 유화제에 기인하는 착색 등의 문제를 일으키지 않고, 실리콘고무의 특성을 유효하게 발휘하고, 내충격성 개량제, 유연제, 섬유처리제, 모발처리제, 접동성 부여제, 발수성 부여제, 성형재료의 가공조제, 난연제, 코팅재료 등으로 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 내충격성 개량제, 유연(柔軟)제, 섬유처리제, 모발처리제, 접동성 (摺動性) 부여제, 발수성(撥水性) 부여제, 성형재료의 가공조제, 난연(難燃)제 및 코팅재료 등에 사용하기 적합한, 수평균입자경 0.1 ㎛ 이하이고 입자경분포가 좁은 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

실리콘고무는 탄성, 내수성, 열안정성, 내후성, 난연성 및 윤활성 등의 성질이 양호하므로, 그 고무를 함유하는 수성에멀젼은 내충격성 개량제, 유연제, 섬유 처리제, 모발처리제, 접동성 부여제, 발수성 부여제, 성형재료의 가공조제, 난연제 및 코팅재료 등에 광범위하게 이용되고 있다. 이들의 용도에 있어서는 보다 높은 성능을 발현시키기 위해서, 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경(數平均立子徑)을 0.1 ㎛ 이하로 하고, 다시 그 수성에멀젼의 입자경분포를 좁게 하는 것이 유효하다. 이와 같은 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 얻기 위한 검토는 다소 행해지고 있지만 아직까지 만족할 만한 것은 얻어지지 않았다.

일본국 특허공개 소62-141029호 공보에는, 물과 중합 촉매로 된 반응계에 오르가노실록산, 유화제(乳化劑) 및 물로 되는 에멀젼을 첨가, 중합시키므로써 입자경이 0.1 ㎛ 이하의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

일본국 특허공개 평5-194740호 공보에는, 물과 중합 촉매로 된 반응계에 오르가노실록산, 실록산계 가교제, 실록산계 그라프트 교차제의 혼합물, 유화제 및 물로 되는 에멀젼을 적하시켜 중합시키므로써 입자경이 0.1 ㎛ 이하의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

그러나 전기 특허공개 소62-141029호 공보 및 전기 특허공개 평5-194740호 공보에 개시된 어느 제조방법에 있어서도, 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자경을 0.1 ㎛ 이하로 하고, 또한 입자경분포를 좁게 하는, 예를 들어 입자경분포의 지표가 되는 변동계수 (표준편차 / 평균입자경(%)) 를 65 % 이하로 하려고하면, 유화제가 에멀젼중의 실리콘고무 100 중량부에 대하여 13 중량부 이상 필요하게 된다. 이 때문에 종래의 기술에서 얻어지는 실리콘무계 입자 함유 수성에멀젼을 열가소성수지의 내충격성 개량제, 접동성 부여제 또는 난연제로서 사용하는 경우 성형체가 착색하기 쉬어진다는 문제 등이 생긴다. 또한 코팅제나 섬유처리제에 사용하는 경우, 사용하는 유화제의 양이 많어지기 때문에 발수성이 나빠지는 문제도 생긴다.

따라서 본 발명의 목적은, 유화제 함유량이 적고, 수평균입자경이 0.1 ㎛ 이하이고 입자경분포가 좁은 (변동계수 65 % 이하의) 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 제공하는 것에 있다.

또한 본 발명의 목적은, 소량의 유화제의 사용으로 수평균입자경이 0.1 ㎛ 이하이고 입자경분포가 좁은 실리콘고무계 입자를 함유하는 수성에멀젼을 제조할 수 있는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 다른 목적은, 수평균입자경이 0.1 ㎛ 이하이고 입자경분포가 좁은 실리콘고무계 입자에서 제조되는 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자를 함유하는 수성에멀젼을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 이러한 실리콘고무계 입자 및(또는) 그라프트 공중합체 입자를 열가소성수지에 배합한 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 전기 과제에 대하여 예의 검토를 거듭한 결과, 비닐계 (공)중합체의 수성에멀젼 중에서 실리콘고무 형성성분을 중합하므로써 수평균입자경 0.008~0.1 ㎛, 입자경분포의 변동계수 65 % 이하의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼이 종래의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 특성을 유지하면서 소량의 유화제로 얻을 수 있는 것을 발견하고, 다시

그 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 중에서 비닐계 단량체를 중합하므로써 수평균입자경 및 입자경분포의 변동계수가 작은 실리콘고무 함유 중합체 입자에 비닐계 중합체가 그라프트한 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자의 수성에멀젼을 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

이렇게 하여 본 발명은, 비닐계 단독 또는 공중합체 (A) 0.1～45 중량% 및 실리콘고무 (B) 55～99.9 중량%로 되는 중합체 입자를 포함하는 수성에멀젼으로, 중합체 입자의 수평균입자경이 0.008～0.1 ㎛ 이고, 입자경분포의 변동계수가 65 % 이하이고, 유화제의 함유량이 실리콘고무 (B) 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하인 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 제공한다.

그 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼은, 방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체, 할로겐화 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르 단량체, 카르복실기 함유 비닐계 단량체 및 공역디엔계 단량체로 되는 군에서 선택된 적어도 1 종의 비닐계 단량체 (a) 0.1～40 중량부를 유화(乳化)중합하여 얻어지는 비닐계 (공)중합체 (A)를 포함하는 수성에멀젼에, 오르가노실록산 및 2관능 실란화합물의 혼합물 50～100 중량%, 3관능 이상의 실란화합물 0～50 중량% 및 중합성 비닐기 함유 실란화합물 0～50 중량%로 되는 실리콘고무 형성성분 (b) 60～99.9 중량부를, 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b)의 합계량이 100 중량부가 되도록 첨가하여 중합하므로써 제조된다. 그 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 응고, 탈수 및 건조시키므로써 실리콘고무계 입자를 얻을 수 있다.

본 발명은 또한 전기 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 중에서 비닐계 단량체 (c)를 중합시키므로써 얻어지는 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼을 제공한다. 그 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼을 응고, 탈수 및 건조시키므로써 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자를 얻을 수 있다.

이들 실리콘고무계 수성에멀젼이나 실리콘고무계 그라프트 공중합체 수성에멀젼은 평균입자경이 작고 입자경분포가 좁고, 또한 유화제 함유량이 낮다. 따라서 유화제에 기인하는 문제를 일으키지 않고 바람직한 특성을 효율적으로 발휘하고, 예를 들어 내충격성 개량제, 유연제, 섬유처리제, 모발처리제, 접동성 부여제, 발수성 부여제, 성형재료의 가공조제, 난연제, 코팅재료 등으로서 종종의 용도에 매우 유용하다.

이렇게 하여, 본 발명은 다시 열가소성수지 및 전기 실리콘고무계 입자 및(또는) 전기 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자로 된 열가소성수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 열가소성수지 조성물은 내충격성, 가공성, 성형외관, 접동성, 난연성 등이 우수한 특징을 가지고 있다.

한편 본 명세서에서의 비닐계란 비닐, 비닐리덴 등의 중합성 C = C 결합을 포함하는 개념이고, 공역디엔 화합물에 포함되는 C = C 결합 등도 포함된다.

발명을 실시하기 위한 최량의 형태

본 발명의 실리콘계 수성에멀젼은 비닐계 (공)중합체 (A) 0.1～45 중량% 및 실리콘고무 (B) 55～99.9 중량%로 되는 중합체 입자를 포함하는 수성에멀젼이다. 비닐계 (공)중합체 (A) 및 실리콘고무 (B)로 되는 중합체 입자로서는, 예를 들면 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 (B)를 형성하는 성분 (실리콘고무 형성성분 (b))을 중합시켜 얻어지는 중합체 입자, 실리콘고무 (B) 입자의 존재하에 비닐계 (공)중합체 (A)를 형성하는 성분 (비닐계 단량체 (a))을 중합시켜 얻어지는 중합체 입자, 비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분 (b)의 양쪽을 포함하는 에멀젼을 사용하여, 우선 비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분(b) 중의 한쪽의 중합을 행한 후, 나머지의 중합을 행하여 얻어지는 중합체 입자 등을 들 수 있다. 이들중 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 얻어지는 중합체 입자 및 비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분(b)의 양쪽을 포함하는 에멀젼을 사용하여 우선 비닐계 단량체 (a)의 중합을 행한 후, 나머지의 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합을 행하여 얻어지는 중합체 입자가 바람직하다. 특히 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 얻어지는 중합체 입자가 이유는 알수 없지만 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 안정성이 뛰어난 점에서 바람직하다.

비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 중합체 입자를 제조할 때에 사용하는 비닐계 (공)중합체 (A) 입자로서는, 예를 들면 톨루엔에 실온에서 24 시간 침지한 경우의 톨루엔 불용분량 0～90 중량%, 더욱 0～30 중량%, 특히 0 중량%이고, 용매에 가용하는 부분의 폴리스티렌 환산 수평균분자량 500～500만, 더욱 1000～100만의 비닐계 (공)중합체로 되고, 수평균입자경이 0.005～0.09 ㎛, 더욱 0.005～0.07 ㎛이고, 입자경분포의 변동계수가 10～65 %, 더욱 20～50 %인 것이 바람직하다. 전기 톨루엔 불용분량이 커지면, 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경이 커지는 경향이 있다. 또한 전기 수평균분자량이 너무 작은 경우, 너무 큰 경우와 함께 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경이 커지는 경향이 있다. 전기 수평균입자경이 너무 작은 입자는 얻는 것 자체가

곤란하고, 너무 큰 경우에는 얻어지는 실리콘고무계 수성에멀젼의 수평균입자경이 0.1 ㎛를 넘는 경향이 있다. 또한 전기 입자경분포의 변동계수가 너무 작은 입자는 얻는 것 자체가 곤란하고, 너무 큰 경우에는 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자경분포가 넓어지는 경향이 있다.

비닐계 (공)중합체 (A)의 제조에 사용되는 단량체로서는, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, 파라메틸스티렌, 파라부틸스티렌 등의 방향족 비닐계 단량체, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴 등의 할로겐화 비닐계 단량체, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산-2-에틸헥실, 아크릴산글리시딜, 아크릴산하이드록시에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산글리시딜, 메타크릴산하이드록시에틸 등의 (메타)아크릴산 에스테르단량체, 이타콘산(itaconic acid), (메타)아크릴산, 푸마르산, 말레인산 등의 카르복실기 함유 비닐계 단량체, 부타디엔(butadiene), 클로로프렌, 이소프렌 등의 공역(共役)디엔계 단량체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 된다. 이들 중에서는, 아크릴산부틸, 아크릴산-2-에틸헥실, 메타크릴산부틸, 부타디엔, 아크릴로니트릴의 어느 것을 20~100 중량%, 더욱 30~100 중량% 포함하는 것이, 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 안정성이 높은 점이나, 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자경이 작아지기 쉬운 점에서 바람직하다. 또한 나머지의 공중합 성분으로서는, 예를 들면 스티렌, 메타아크릴산 등이 바람직하다.

또한, 분자내에 중합성 비닐기를 2개 이상 갖는 화합물 및(또는) 중합성비닐기 함유 실란화합물 등을 전기 비닐계 (공)중합체 (A)의 제조에 사용되는 단량체 100 중량부에 대하여 10 중량부까지 사용하여도 된다.

분자내에 중합성 비닐기를 2개 이상 가지는 화합물이란, 비닐계 (공)중합체 (A)에 가교(架橋)구조를 주는 가교제이고, 예를 들면 비닐벤젠, 메타크릴산아릴, 시아눌산트리아릴 및 기타의 공지의 가교제를 들 수 있다. 또한 중합성 비닐기 함유 실란화합물이란, 비닐계 (공)중합체 (A)의 측쇄 및(또는) 분자 말단에 실리콘고무 형성성분 (b)와 반응하는 그라프트(graft)점(点)을 주는 그라프트 교차제이고, 예를 들면 실리콘고무 형성성분 (b)에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다. 상세한 것은 후술한다. 다만 가교제 및(또는) 그라프트 교차제를 사용하면, 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경이 커지는 경향이 있으므로 충분히 작은 것을 얻는 경우에는 사용하지 않는 것이 바람직하다.

비닐계 (공)중합체 (A)의 구체예로서는, 예를 들면 아크릴산부틸 중합체, 아크릴산부틸-스티렌 공중합체, 아크릴산부틸-메타크릴산메틸 공중합체, 아크릴산부틸-메타크릴산부틸 공중합체, 아크릴산부틸-아크릴산-2-에틸헥실 공중합체, 아크릴산부틸-메타크릴산-메타크릴산부틸 공중합체, 메타크릴산부틸 중합체, 스티렌중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 부타디엔 중합체, 부타디엔-아크릴산부틸 공중합체, 염화비닐 중합체, 불화비닐리덴 중합체 등을 들 수 있다. 중합체 (A)는 가교체라도 좋고, 비가교체라도 좋지만, 비가교체를 사용하는 편이 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자경이 보다 작아지는 점에서 바람직하다. 또한 여기서 말하는 공중합체는, 랜덤(random) 공중합체, 블록(block) 공중합체 및 그라프트(graft) 공중합체 또는 이들의 중합방법이 조합되어 제조된 것 등 특별히 한정되지 않는다.

비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 얻어지는 실리콘고무 (B)는 실리콘에 의하여 초래되는 유연성 등의 특성을 발현한다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합에 의하여 형성되는 실리콘고무 (B)는 비닐계 (공)중합체 (A)와 화학적으로 결합하여 단위입자를 형성하고 있어도 되고, 또한 비닐계 (공)중합체 (A)와 물리적으로 혼합한 상태에서 단위입자를 형성하고 있어도 된다. 또한 실리콘고무 (B)는 일부는 비닐계 (공)중합체 (A)와 화학적으로 결합하고, 일부는 물리적으로 혼합한 상태에서 단위입자를 형성하고 있어도 되고, 에멀젼입자는 전기 단위입자의 2종 이상이 혼합한 것이어도 된다. 또한 실리콘고무 (B)는 비닐계 (공)중합체 (A) 입자와는 독립하여, 비닐계 (공)중합체 (A)와는 화학적으로 결합하지 않고, 또한 물리적으로 혼합하지 않는 상태에서 실리콘고무 입자를 형성하여도 된다.

실리콘고무 형성성분(b)은, 오르가노실록산 및 적의 사용되는 2관능 실란화합물, 3관능 이상의 실란화합물, 중합성 비닐기 함유 실란화합물 등의 실란화합물에서 실록산 결합에 의하여 실리콘고무 (B)를 형성하는 성분이다. 실리콘고무 형성성분 (b)으로서, 3가 이상의 다관능 실란화합물이나 중합성 비닐기 함유 실란화합물을 함유하는 경우, 가교한 실리콘고무 (B)가 얻어진다. 또한 중합성 비닐기 함유 실란화합물을 함유하는 경우 후술하는 비닐계 단량체 (c)의 그라프트점으로 될 수 있다.

전기 오르가노실록산 및 2관능 실란화합물이 실리콘고무 (B)의 주골격을 구성한다. 오르가노실록산의 구체예로서는, 예를 들어 헥사메틸사이크로트리실록산, 옥타메틸사이크로테트라실록산, 데카메틸사이크로펜타실록산, 도데카메틸사이크로헥사실록산, 트리메틸트리페닐사이크로실록산 등의 환상 실록산, 직쇄상 오르가노실록산 올리고머 등, 2관능 실란화합물

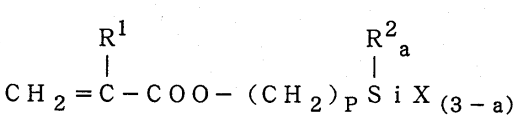
의 구체예로서는, 디에톡시디메틸실란, 디메톡시디메틸실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 4-아미노부틸메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 헵타데카플루오로데실메틸디메톡시실란, 트리플루오로프로필메틸디메톡시실란, 옥타데실메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 오르가노실록산과 2관능 실란화합물의 조합 중에서는 옥타메틸사이크로테트라실록산 또는 2종 이상의 환상 실록산으로 되는 혼합물이 경제성의 관점에서 바람직하게 사용될 수 있다.

전기 3관능 이상의 실란화합물은, 전기 오르가노실록산, 2관능 실란화합물과 공중합하므로써 실리콘고무 (B)에 가교구조를 도입하여 고무 탄성을 부여하기 위한 성분, 즉 실리콘고무의 가교제로서 사용된다. 구체예로서는 예를 들어, 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 4-아미노부틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란 등의 4관능, 3관능의 알콕시실란 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 테트라에톡시실란이 높은 가교효율의 점에서 바람직하게 사용될 수 있다.

전기 중합성 비닐기 함유 실란화합물은 전기 오르가노실록산, 2관능 실란화합물, 3관능 이상의 실란화합물 등과 공중합하여, 공중합체의 측쇄 또는 분자쇄 말단에 중합성 비닐기를 도입하기 위한 성분이다. 이 중합성 비닐기는 후술하는 비닐계 단량체 (c)에서 형성되는 비닐계 (공)중합체와 화학 결합하는 경우의 그라프트 활성점으로서 작용한다. 또한 후술하는 바와 같은 라디칼 중합개시제에 의하여 그라프트 활성점 사이를 라디칼 반응시켜 가교 결합을 형성시킬 수 있어 가교제로서도 사용할 수 있는 성분이기도 하다.

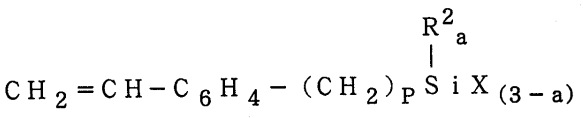
전기 중합성 비닐기 함유 실란화합물의 구체예로서는, 예를 들면

일반식(Ⅰ):



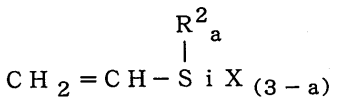
(식중 R^1은 수소원자, 메틸기, R^2는 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기, X는 탄소수 1~6의 알콕시기, a는 0, 1 또는 2, p는 1~6의 정수를 나타낸다)로 표시되는 실란화합물,

일반식(Ⅱ):



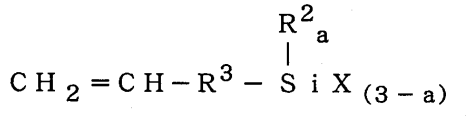
(식중 R^2, X, a, p는 일반식(Ⅰ)과 같음)로 표시되는 실란화합물,

일반식(Ⅲ):



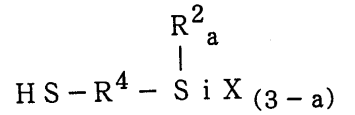
(식중 R^2, X, a, p는 일반식(Ⅰ)과 같음)로 표시되는 실란화합물,

일반식(Ⅳ):



(식중 R^2, X, a, p는 일반식(Ⅰ)과 같고, R^3는 탄소수 1~6의 2가의 탄화수소기를 나타낸다)로 표시되는 실란화합물,

일반식(Ⅴ):



(식중 R^2, X, a, p는 일반식(Ⅰ)과 같고, R^4는 탄소수 1~18의 2가의 탄화수소기를 나타낸다)로 표시되는 실란화합물 등을 들 수 있다.

일반식(Ⅰ)~(Ⅴ)의 R^2의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기등의 알킬기, 페닐기 등을 들 수 있고, X의 구체예로서는 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등을 들 수 있다. 또한 일반식(Ⅳ)의 R^3의 구체예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있고, 일반식(Ⅴ)의 R^4의 구체예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있다.

일반식(Ⅰ)로 표시되는 실란화합물의 구체예로서는, 예를 들면 β-메타크릴로일옥시에틸디메톡시메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디메틸메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디에톡시메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리프로폭시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디프로폭시메틸실란, γ-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 일반식(Ⅱ)로 표시되는 실란화합물의 구체예로서는, 예를 들면 p-비닐페닐디메톡시메틸실란, p-비닐페닐트리메톡시실란, p-비닐페닐트리에톡시실란, p-비닐페닐디에톡시메틸실란 등을 들 수 있다. 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 실란화합물의 구체예로서는, 예를 들면 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 일반식(Ⅳ)로 표시되는 실란화합물의 구체예로서는, 예를 들면 아릴메틸디메톡시실란, 아릴메틸디에톡시실란, 아릴트리메톡시실란, 아릴트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 일반식(Ⅴ)로 표시되는 실란화합물의 구체예로서는, 메르캅토프로필트리메톡시실란, 메르캅토프로필디메톡시메틸실란 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 일반식(Ⅰ), 일반식(Ⅱ), 일반식(Ⅴ)로 표시되는 실란화합물이 경제성, 반응성이 높은 점에서 바람직하게 사용될 수 있다.

또한 전기 중합성 비닐기 함유 실란화합물이 트리알콕시실란형인 경우에는 가교제로서도 사용된다.

전기 오르가노실록산, 2관능 실란화합물, 3관능 이상의 실란화합물 및 중합성 비닐기 함유 실란화합물의 중합시의 실리콘고무 형성성분 (b)중의 사용비율은 통상 오르가노실록산 및 2관능 실란화합물 (오르가노실록산과 2관능 실란화합물과의 비율은 통상 중량비로 100/0~50/50, 더욱 100/0~70/30)의 합계 50~100 중량%, 더욱 70~100 중량%, 특히 90~100 중량%, 3관능 이상의 실란화합물 0~50 중량%, 더욱 0~30 중량%, 특히 0~10 중량%, 중합성 비닐기 함유 실란화합물 0~50 중량%, 더욱 0~30 중량%, 특히 0~10 중량%인 것이 바람직하다.

전기 오르가노실록산 및 2관능 실란화합물의 합계의 사용비율이 50 중량% 미만의 경우에는, 얻어지는 실리콘고무 (B)의 유연성 등의 특성이 발현하기 어려워지는 경향이 있다. 또한 3관능 이상의 실란화합물이나 중합성 비닐기 함유 실란화합물은 임의 성분이지만, 사용할 때 어느 것도 50 중량%를 넘으면 마찬가지로 실리콘고무의 특성이 발현하기 어려워진다. 전기 3관능 이상의 실란화합물이나 중합성 비닐기함유 실란화합물을 사용하는 효과를 얻기 위해서는 각각 0.5 중량% 이상 사용하는 것이 바람직하다.

전기 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 얻어지는 중합체 입자를 톨루엔에 실온에서 24 시간 침지한 경우의 중합체 입자의 톨루엔 불용분량은 0～95 중량%, 더욱 0～90 중량%인 것이 바람직하다. 전기 톨루엔 불용분량이 너무 큰 경우에는 고무로서의 성질이 발현하기 어려워지는 경향이 있다.

비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분 (b) 양쪽을 포함하는 에멀젼을 사용하여 우선 비닐계 단량체 (a)의 중합을 행한 후, 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합을 행하여 얻어지는 중합체 입자는, 비닐 중합체 (A)의 에멀젼에 실리콘고무 형성성분 (b)을 첨가하고 중합하여 얻어지는 전기 중합체 입자와 비교하여 입자경이 커지는 경향이 있다. 이 방법에서 사용되는 비닐계 단량체 (a)로서는 비닐계 (공)중합체 (A)의 제조에 사용되는 단량체와 같은 것을 들 수 있다. 또한 비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분 (b)의 각 성분의 사용비율도 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 중합체 입자를 제조하는 경우와 동일하다.

비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분 (b)의 양쪽을 포함하는 에멀젼을 사용하여 우선 비닐계 단량체 (a)의 중합을 행한 후, 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합을 행하여 얻어지는 중합체 입자를 톨루엔에 실온에서 24 시간 침지한 경우의 중합체 입자의 톨루엔 불용분량은 0～95 중량%, 더욱 0～90 중량%인 것이 바람직하다. 전기 톨루엔 불용분량이 너무 큰 경우에는 고무로서의 성질이 발현하기 어려워지는 경향이 있다.

본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자중의 중합체 성분의 비율은 비닐계 (공)중합체 (A) 0.1～45 중량%, 바람직하게는 0.6～35 중량%, 더욱 바람직하게는 1～12 중량%이고, 실리콘고무 (B) 55～99.9 중량%, 바람직하게는 65～99.4 중량%, 더욱 바람직하게는 88～99 중량%이다. 전기 입자중의 비닐계 (공)중합체 (A)의 비율이 0.1 중량% 미만, 즉 실리콘고무 (B)의 비율이 99.9 중량%를 넘는 경우에는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자경이 커지는 경향이 있고, 비닐계 (공)중합체 (A)의 비율이 45 중량%를 넘으면, 즉 실리콘고무 (B)의 비율이 55 중량% 미만의 경우에는 실리콘고무의 특성이 발현하기 어려워지는 경향이 있다.

본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경은 0.008～0.1㎛, 바람직하게는 0.008～0.06 ㎛, 더욱 바람직하게는 0.008～0.04 ㎛이다. 전기 수평균입자경이 0.008 ㎛ 미만의 것을 얻는 것은 곤란하고, 0.1 ㎛를 넘는 경우에는, 예를 들어 내충격성 개량제로서 사용한 경우의 내충격성 개량효과가 낮아지는경향이 있다.

또한 수평균입자경의 입자경분포의 변동계수는 10～65 %, 바람직하게는 20～55 %, 더욱 바람직하게는 20～50 %이다. 10 % 미만의 것을 얻는 것은 곤란하고, 65 %를 넘으면, 예를 들어 내충격성 개량제로서 사용한 경우의 내충격성 개량효과가 낮아진다.

본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼중의 유화제의 양은 실리콘고무 (B) 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하, 바람직하게는 0.5～8 중량부, 더욱 바람직하게는 1.5～6 중량부이다. 전기 유화제의 양이 10 중량부를 넘는 경우에는, 예를 들어 열가소성수지의 내충격성 개량제나 접동성 부여제로서 사용하는 경우, 수지의 외관이 나빠지고, 0.5 중량부 미만의 경우에는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 안정성이 낮아지는 경향이 있다.

본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼중의 고형분 함유율은 10～50중량%, 더욱 15～40 중량%인 것이 바람직하다. 10 중량% 미만의 경우에는, 예를 들어 내충격성 개량제로서 사용하는 경우 유효성분이 적으므로 대량의 에멀젼을 사용해야 하고 생산성이 떨어지고, 50 중량%를 넘는 경우에는 실리콘고무계 입자함유 수성에멀젼의 안전성이 낮아지는 경향이 있다.

다음에, 본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 제조방법에 대해서 설명한다.

전기 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)를 중합시켜 얻어지는 중합체 입자를 포함하는 수성에멀젼의 제조는, 예를 들어 다음과 같이 행할 수 있다.

비닐계 (공)중합체 (A) 입자를 제조하기 위한 성분 (비닐계 단량체 (a))으로서, 방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체, 할로겐화 비닐계 단량체, (메타)아크릴산에스테르 단량체, 카르복실기 함유 비닐계 단량체 및 공역디엔계 단량체로 되는 군에서 선택된 적어도 1종 0.1～40 중량부, 더욱 0.5～30 중량부, 특히 1～10 중량부를 유화중합하여 얻어지는 비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼중에 오르가노실록산 및 2관능 실란화합물 50～100 중량%, 더욱 70～100 중량%, 특히 90～100중량%, 3관능 이상의 실란화합물 0～50 중량%, 더욱 0～30 중량%, 특히 0～10 중량% 및 중합성 비닐기 함유

실란화합물 0～50 중량%, 더욱 0～30 중량%, 특히 0～10 중량%로 되는 실리콘고무 형성성분 (b) 60～99.9 중량부, 더욱 80～99.5 중량부, 특히 90～99 중량부를 포함하는 수성에멀젼을 (a) 성분과 (b) 성분과의 합계량이 100 중량부가 되도록 첨가하고 중합하여 실리콘고무 (B)를 형성시키므로써 얻는 것이 바람직하다.

비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼은 비닐계 단량체 (a)를 통상의 유화중합법 (예를 들면 일본국 특허공개 소50-88169호 공보나 특허공개 소61-1417469호 공보에 기재된 방법 등)으로 중합하므로써 얻어진다.

비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼의 수평균입자경은, 전기와 같이 0.005～0.09 ㎛인 것이 바람직하고, 더욱 0.005～0.07 ㎛이고, 입자경분포의 변동계수는 10～65 %, 더욱 20～50 %인 것이 바람직하다.

전기와 같은 입자경 범위의 에멀젼은 비닐계 단량체 (a)의 유화중합시에 사용되는 유화제 (이하 유화제(α)라고 함)의 양을 조정하므로써 쉽게 얻을 수 있다.

전기 유화제(α)의 사용량은, 실리콘고무 형성성분 (b) 100 중량부를 기준으로 하여 0.001～7.95 중량부, 더욱 0.01～7 중량부, 특히 0.1～5 중량부가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 전기 사용량이 0.001 중량부 미만의 경우에는 비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼의 수평균입자경이 0.09 ㎛보다 커지고, 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경도 0.1 ㎛를 넘는 경향이 있다. 한편 7.95 중량부를 넘는 경우에는 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합시에 사용하는 유화제의 양과의 합계량이 8 중량부 이상으로 되고, 이 때문에 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 통상 80 중량% 이상이므로, 실리콘고무 100 중량부에 대한 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼중의 유화제는 10 중량부 이상으로 되고, 예를 들어 내충격성 개량제로서 사용하는 경우에 수지의 외관 등이 나빠지는 경향이 있다.

또한 유화제(α)의 사용량은 비닐계 단량체 (a) 100 중량부에 대하여 0.0015～7950 중량부, 더욱 0.015～7000 중량부인 것이 바람직하다. 전기 사용량이 0.0015 중량부 미만의 경우에는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경이 0.1 ㎛를 넘는 경향이 있고, 7950 중량부를 넘는 경우에는, 예를 들어 내충격성 개량제로서 사용하는 경우 수지의 외관 등이 나빠지는 경향이 있다.

유화제(α)로서는 통상의 유화중합에 사용되는 것이라면 특별히 한정없이 사용될 수 있다. 구체예로서는, 예를 들면 올레인산 나트륨, 올레인산칼륨, 팔미틴산나트륨, 팔미틴산칼륨, 로진(rosin)산 나트륨, 로진산칼륨, 알킬벤젠설폰산, 알킬벤젠설폰산나트륨, 알킬설폰산, 알킬설폰산나트륨, (디)알킬설포석신산나트륨, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 설폰산나트륨, 알킬황산나트륨 등의 음이온(anion)계 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르 등의 비이온(non-ionic)계 계면활성제, 벤질메틸도데실 암모늄하이드록시드, 옥틸트리메틸 암모늄클로라이드, 도데실트리메틸 암모늄클로라이드, 헥사데실트리메틸 암모늄클로라이드 등의 양이온(cation)계 계면활성제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 된다. 이들 중에서는, 알킬벤젠설폰산나트륨, 알킬설폰산나트륨, (디)알킬설포석신산나트륨, 알킬황산나트륨, 벤질메틸도데실 암모늄하이드록시드가 에멀젼의 안정성이 높다는 점에서 바람직하게 사용될 수 있다.

또한 비닐계 단량체 (a)의 사용량은, 실리콘고무 형성성분 (b)와의 합계량을 100 중량부로 한 때, 0.1～40 중량부, 더욱 0.5～30 중량부, 특히 1～10 중량부이다. 전기 사용량이 0.1 중량부 미만의 경우에는 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유수성에멀젼의 입자경이 커지는 경향이 있고, 40 중량부를 넘는 경우에는 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율이 낮아지는 경향이 있다.

중합시의 라디칼 반응으로서는, 라디칼 개시제를 열분해하므로써 중합을 진행시키는 방법이거나 또는 환원제를 사용하는 레독스(redox)계에서의 중합 등 통상의 라디칼 중합이라면 특별히 한정없이 행할 수 있다.

전기 라디칼 개시제로서는, 큐멘하이드로퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 디-tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시라우레이트, 라우로일퍼옥사이드 등의 유기과산화물, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 무기과산화물, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴 등의 아조화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 유기과산화물 또는 무기과산물이 높은 반응성을 가지는 점에서 바람직하게 사용된다.

또한 전기 레독스계에서 사용되는 환원제로서는, 황산제일철/글루코스/피로인산나트륨, 황산제일철/덱스트로스/피로인산나트륨, 또는 황산제일철/나트륨포름알데히드설폭시레이트/에틸렌디아민 초산염 등의 혼합물 등을 들 수 있다.

전기 라디칼 중합개시제의 사용량은, 사용되는 비닐계 단량체 (a) 100 중량부에 대하여 통상 0.005～20 중량부, 더욱 0.01～10 중량부이고, 특히 0.03～5 중량부인 것이 바람직하다. 전기 라디칼 중합개시제의 양이 0.005 중량부 미만의 경우에는 중합속도가 낮아 생산효율이 나빠지는 경향이 있고, 20 중량부를 넘으면 중합중의 발열이 커져서 생산이 어려워지는 경향이 있다.

또한 라디칼 반응시에 필요하면 연쇄이동제도 사용할 수 있다. 그 연쇄이동제는 통상의 유화중합에서 사용되고 있는 것이라면 되고 특별히 한정되지 않는다. 전기 연쇄이동제의 구체예로서는, 예를 들면 t-도데실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, n-테트라데실메르캅탄, n-헥실메르캅탄 등을 들 수 있다. 연쇄이동제의 사용량은 비닐계 단량체 (a) 100 중량부에 대하여 0.01～5 중량부인 것이 바람직하다. 전기 연쇄이동제의 양이 0.01 중량부 미만의 경우에는 사용한 효과를 얻을 수 없고, 5 중량부를 넘으면 중합속도가 늦어져 생산효율이 낮아지는 경향이 있다.

또한 비닐계 단량체 (a)의 중합시의 반응온도는 통상 30～120 ℃인 것이 바람직하다.

중합계의 pH로서는 1.2～12, 더욱 2～11인 것이 바람직하다. 전기 pH가 1.2미만의 경우 및 12를 넘는 경우에는 비닐계 단량체 (a)로서 (메타)아크릴산에스테르 단량체를 사용한 경우 중합중에 측쇄의 에스테르가 가수분해되기 쉬워진다.

이와 같이 하여 얻어지는 비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼의 고형분 함유율은 0.1～50 중량%, 더욱 0.5～40 중량%인 것이 바람직하다. 0.1 중량% 미만의 경우에는 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자경이 커지는 경향이 있고, 50 중량%를 넘는 경우에는 에멀젼의 안정성이 낮아지는 경향이 있다.

전기 비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼에 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 첨가하여 산성상태 또는 염기성상태에서 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합을 행하여 실리콘고무 (B)를 형성시키므로써 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 얻을 수 있다. 특히 산성상태에서 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합하는 것이 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 입자경이 작아지기 쉬운 점에서 바람직하다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 유화상태에서의 중합은, 실리콘고무 형성성분 (b), 유화제(이하 유화제(β)라고 함) 및 물을 혼합하여 기계적 전단에 의하여 에멀젼을 조제하고, 그 에멀젼을 전기 비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼중에 첨가하고, 산성상태하 또는 염기성상태하에서 60 ℃ 이상으로 가열하므로써 행할 수 있다.

또한 실리콘고무 형성성분 (b)중 오르가노실록산 및 2관능성 실란화합물을 먼저 중합하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 형성하고, 그 후 산성상태하 또는 염기성상태하에서 3관능 이상의 실란화합물 및(또는) 중합성 비닐기 함유 실란화합물을 그대로의 상태로 또는 에멀젼의 상태로 전기 사용비율의 범위내에서 첨가하여 중합할 수도 있다. 중합성 비닐기 함유 실란화합물을 전기와 같이 첨가하는 경우에는 실리콘고무 (B)의 중합시의 가열에 의하여 중합성 비닐기가 실활(失活)하는 것을 억제할 수 있는 점에서 바람직하다.

유화제(β)로서는 통상 산성하에서 유화능력을 잃지 않는 음이온계 계면활성제나 비이온계 계면활성제가 사용되고, 염기성하에서는 양이온계 계면활성제가 사용된다. 음이온계 계면활성제의 구체예로서는, 예를 들면 알킬벤젠설폰산, 알킬벤젠설폰산나트륨, 알킬설폰산, 알킬설폰산나트륨, (디)알킬설포석신산나트륨, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 설폰산나트륨, 알킬황산나트륨 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다. 비이온계 계면활성제의 구체예로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 된다. 또한 음이온계 계면활성제와 비이온계 계면활성제를 조합하여 사용하여도 된다. 양이온계 계면활성제의 구체예로서는, 예를 들면 벤질메틸도데실 암모늄하이드록시드, 옥틸트리메틸 암모늄클로라이드, 도데실트리메틸 암모늄클로라이드, 헥사데실트리메틸 암모늄클로라이드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다. 이들 중에서 알킬벤젠설폰산, 알킬벤젠설폰산나트륨, 알킬설폰산, 알킬설폰산나트륨, (디)알킬설포석신산나트륨, 벤질메틸도데실 암모늄하이드록시드가 에멀젼의 안정화 효과가 비교적 높다는 점에서 바람직하다. 더욱 알킬벤젠설폰산, 알킬설폰산 및 벤질메틸도데실 암모늄하이드록시드는 실리콘고무 형성성분의 중합 촉매로서도 작용하므로 특히 바람직하다. 유화제(β)는 유화제(α)와 동일하여도 되고, 달라도 된다.

유화제(β)의 사용량은 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b)의 합계량 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 이상, 더욱 0.1 중량부 이상이 바람직하지만, 유화제(α)와의 합계량이 실리콘고무 형성성분 (b) 100 중량부에 대하여 8 중량부 이하, 바람직하게는 7 중량부 이하, 더욱 6 중량부 이하가 되도록 한다. 전기 유화제(β)의 사용량이 0.05 중량부 미만의 경우

에는, 실리콘고무 형성성분 (b)가 상분리하기 쉬워 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합속도가 저하하는 경향이 있다. 또한 유화제(α)와의 합계량이 8 중량부를 넘는 경우에는, 예를 들면 열가소성수지의 내충격성 개량제나 접동성 부여제로서 사용하는 경우에 수지의 외관이 나빠지는 경향이 있다.

또한 유화제(α)와 유화제(β)의 사용 합계량은 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b)와의 합계량 100 중량부에 대하여 0.5～8 중량부, 더욱 1.5～7 중량부인 것이 바람직하다. 전기 사용량이 0.5 중량부 미만의 경우, 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 안정성이 낮아지는 경향이 있고, 8 중량부를 넘는 경우에는, 예를 들면 열가소성수지의 내충격성 개량제로서 사용하는 경우에 수지의 외관이 나빠지는 경향이 있다. 또한 섬유처리제나 코팅재료로 사용한 경우는 발수성이 나빠진다.

또한 비닐계 단량체 (a)에서 비닐계 (공)중합체 (A)를 제조할 때의 중합전화율은 통상 95 중량% 이상이고, 또한 비닐계 (공)중합체 (A)의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)를 중합시킬 때의 중합전화율은 통상 80 중량% 이상이다. 따라서 에멀젼중의 실리콘고무 (B) 100 중량부에 대한 유화제의 함유량을 10 중량부 이하로 하기 위해서는 유화제의 합계 사용량 (유화제(α)와의 합계량)을 비닐계 단량체 (a)의 양 × 95 중량% + 실리콘고무 형성성분 (b)의 양 ×80 중량%의 합계량 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하, 바람직하게는 8 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 6 중량부 이하 사용하는 것이 바람직하다. 유화제의 합계량의 하한은 실리콘계 입자 함유 수성에멀젼의 수평균입자경을 0.1 ㎛ 이하로 하고, 또한 안전성을 유지하는 점에서 0.6 중량부이다.

물의 사용량은 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 고형분 함유율이 10～50 중량%가 되도록 하는 것이 에멀젼의 취급성의 점에서 바람직하다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼은 실리콘고무 형성성분 (b), 유화제(β) 및 물의 혼합물을 호모믹서 등의 고속 교반기나 고압 호모지나이저나 초음파분산기등의 특수한 분산기를 사용하여 평균 액적경(液滴徑)이 100 ㎛보다 작아지도록 조정하는 것이 중합속도가 적도(適度)가 된다는 점에서 바람직하다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼에 첨가하는 방법으로서는 일괄첨가하여도 되지만, 입자경분포를 보다 좁게 한다는 점에서는 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 2단계 이상으로 분할하여 첨가하는 것이, 또는 실리콘고무 형성성분 (b)의 첨가속도가 비닐계 (공)중합체 (A)와 실리콘고무 형성성분 (b)의 합계량 100 중량부에 대하여 1 시간당 40 중량부 이하로 되도록 에멀젼을 적하하여 첨가하는 것이 바람직하다.

일괄첨가의 경우에는 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 첨가하기 전, 또는 첨가한 후의 어느 단계에서 계를 산성상태 또는 염기성상태로 하면 되지만, 분할첨가 또는 적하첨가의 경우에는 첨가전에 산성상태나 염기성상태로 조정하여 두는 것이 바람직하다.

산성상태는 계에 황산, 염산 등의 무기산이나 알킬설폰산, 알킬벤젠설폰산, 트리플루오로초산 등의 유기산을 첨가하여 조정하고, 계의 pH는 1.0～3, 더욱 1.2～2.5로 하는 것이 바람직하다. 전기 pH가 1.0 미만의 경우에는 비닐계 (공)중합체 (A)가 (메타)아크릴산에스테르계 중합체의 경우에 측쇄의 에스테르가 가수분해되기 쉽게 되고, 3을 넘는 경우에는 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합속도가 저하하는 경향이 있다.

한편, 유화제(α)로 알킬설폰산이나 알킬벤젠설폰산을 사용하는 경우에는 다시 첨가하는 산의 양을 줄일 수 있다.

염기성상태는 계에 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아 등의 무기염기나 피리딘, 벤질메틸도데실 암모늄하이드록시드 등의 유기염기를 첨가하여 조정하고, 계의 pH를 11～13.5, 더욱 11.5～13으로 하는 것이 바람직하다. 전기 pH가 11.0 미만의 경우에는 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합속도가 저하하는 경향이 있고, 13을 넘는 경우에는 비닐계 (공)중합체 (A)가 (메타)아크릴산에스테르계 중합체의 경우에 측쇄의 에스테르가 가수분해되기 쉬어지는 경향이 있다.

한편 유화제(α)로 벤질메틸도데실 암모늄하이드록시드를 사용하는 경우에는 다시 첨가하는 염기의 양을 줄일 수 있다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합시의 중합온도는 60～120 ℃, 더욱 70～100℃인 것이 중합속도가 적도인 점에서 바람직하다.

이와 같이 하여 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼은, 저장 안정성을 높인다는 점에서, 산성상태하에서 중합한 경우에는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 염기성 수용액의 첨가에 의하여, 염기성상태하에서 중합한 경우는 황산, 염산 등의 산성 수용액의 첨가에 의하여 중화하는 것이 바람직하다. 또한 중화하기 전, 즉 산성상태하 또는 염기성상태 하에서는

실리콘고무의 골격을 형성하고 있는 Si-O-Si 결합은 절단과 생성의 평형상태에 있고, 이 평형은 온도에 따라 변화한다. 저온으로 될수록 평형은 생성측으로 기울기 때문에 고분자량 또는 고가교도의 것이 생성하기 쉬워진다. 이 때문에 고분자량 또는 고가교도의 것을 얻기 위해서는 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합을 60 ℃ 이상에서 행한 후, 실온 정도로 냉각하여 5～100 시간 정도 유지하고 나서 중화하는 것이 바람직하다.

또한, 전기 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b) 양쪽을 포함하는 에멀젼을 사용하여 우선 비닐계 단량체 (a)의 중합을 행한 후, 나머지의 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합을 행하여 얻어지는 중합체 입자를 포함하는 수성에멀젼의 제조는, 예를 들면 다음과 같이 행할 수 있다.

우선, 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b)를 혼합하여 혼합물을 조제한다. 혼합물에 라디칼 중합개시제를 가하고, 다시 유화제와 물을 혼합하여 기계적 전단에 의하여 에멀젼을 조제하여 비닐계 단량체 (a)의 중합을 행하고, 이어서 계를 산성 또는 염기성으로 하여 실리콘고무 형성성분의 중합을 행하므로써 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 얻을 수 있다.

비닐계 단량체 (a), 실리콘고무 형성성분 (b) 및 라디칼 중합개시제로서는, 전기 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 중합체 입자를 제조하는데 사용하는 것이 사용될 수 있다. 각 성분의 사용 비율도 같게 하면 된다.

유화제는 전기 유화제(β)가 사용된다. 전기 유화제의 사용량은 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b)의 합계량 100 중량부에 대하여 0.5～8 중량부, 더욱 1.5～7 중량부인 것이 바람직하다. 전기 사용량이 0.5 중량부 미만의 경우에는, 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 안정성이 낮아지는 경향이 있고, 8중량부를 넘는 경우에는, 예를 들어 열가소성 수지의 내충격성 개량제나 접동성 부여제로서 사용하는 경우에 수지의 외관이 나빠지는 경향이 있다. 또한 섬유처리제나 코팅재료에 사용한 경우는 발수성이 나빠지는 경향이 있다.

기계적 전단에 의한 에멀젼의 조제도 전기 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼의 조제와 동일한 조건, 동일한 방법으로 된다.

비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분 (b)의 각각의 중합은, 전기 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 중합체 입자를 제조할 때에 적용한 중합조건에 따라 행할 수 있다.

이와 같이 하여 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼은 전기 비닐계 (공)중합체 (A) 입자의 존재하에 실리콘고무 형성성분 (b)을 중합시켜 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼과 입자경분포는 변하지 않지만, 수평균입자경은 0.01～0.1 ㎛로 커지는 경향이 있다.

또한 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 통상 83～93 중량% 정도 밖에 얻어지지 않으므로 비닐계 (공)중합체 (A)/실리콘고무 (B)의 조성비는 중합전의 조성비 (비닐계 단량체 (a)/실리콘고무 형성성분 (b))보다 커지는 경향이 있다.

이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼은 내충격성 개량제, 섬유처리제, 접동성 부여제, 발수성 부여제, 성형재료의 가공조제, 난연제, 코팅재료 등의 용도에 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명의 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (이하, 그라프트 공중합체 입자 라고도 함) 함유 수성에멀젼은 전기 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 존재하에 비닐계 단량체 (c)를 중합시키므로써 제조할 수 있다.

전기 그라프트 공중합체 입자는 전기 비닐계 (공)중합체 (A)와 실리콘고무 (B)로 되는 중합체 입자에 비닐계 단량체 (c)의 중합체가 그라프트한 구조의 것으로, 수평균입자경으로서는 0.008 ㎛ 이상, 더욱 0.01 ㎛ 이상의 것이 바람직하고, 또한 0.3 ㎛ 이하, 더욱 0.1 ㎛ 이하의 것이 바람직하다. 0.008 ㎛ 미만의 것은 에멀젼을 얻는 것이 곤란하고, 0.3 ㎛를 넘은 경우에는 실리콘고무의 특성이 발현하기 어려워지는 경향이 있다.

또한 그라프트 공중합체 입자를 톨루엔에 실온에서 24 시간 침지한 경우의 불용분량은 10 중량% 이상이 바람직하고, 더욱 50 중량% 이상이 바람직하다. 톨루엔 불용분량이 10 중량% 미만의 경우에는 그라프트하고 있지 않는 비닐계 단량체 (c)의 중합체의 비율이 많아지고, 내충격성 개량제, 섬유처리제, 코팅재료 등에 사용한 경우 여러 가지 물성의 저하를 초래하는 경향이 있다.

전기 비닐계 단량체 (c)는, 예를 들면 열가소성수지의 내충격성을 개량하기 위해서 실리콘고무를 함유한 중합체 입자와 열가소성수지의 상용성(相溶性)을 높이고, 열가소성수지에 균일하게 분산시키기 위한 등에 사용되거나, 섬유처리제의 경우에는 섬유와의 접착성을 좋게 하기 위해서 사용되는 것이고, 또한 코팅재료에서는 성막성(成膜性)을 양호하게 하기 위하여 사용되는 것이다.

비닐계 단량체 (c)의 사용량은 전기 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼에 함유되는 중합체 입자 5～95 중량부, 더욱 10～90 중량부에 대하여 합계량이 100 중량부가 되도록 95～5 중량부, 더욱 90～10 중량부인 것이 바람직하다. 전기 비닐계 단량체 (c)의 사용량이 너무 많은 경우에는, 예를 들어 내충격성 개량제로서 사용하는 경우, 실리콘고무 (B) 성분의 함유량이 너무 적어져 충분한 내충격성이 발현되지 않게 되는 경향이 생긴다. 섬유처리제로서 사용하는 경우에도 발수성 등의 특성이 낮아지는 경향이 있다. 코팅재료의 경우에는 성막성이 나빠지는 경향이 있다. 너무 적은 경우에는 열가소성수지와의 상용성, 섬유와의 접착성, 필름 강도 등의 특성이 충분히 개량되지 않는다.

그라프트중합에 사용하는 라디칼 중합개시제는 비닐계 단량체 (a)의 중합시에 사용한 것과 같은 것을 사용하여도 좋고, 사용비율도 같으면 된다. 또한 환원제를 병용하는 경우, 전기 비닐계 단량체 (a)의 중합시에 사용한 환원제와 같은 것을 사용하여도 된다. 연쇄이동제를 사용하는 경우도 비닐계 단량체 (a)의 중합시에 사용한 것과 같은 것을 사용하여도 좋고, 사용비율도 동일하면 된다.

전기 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 존재하에서의 비닐계 단량체 (c)의 중합은 통상의 시드 유화중합법으로 실시할 수 있다. 특히 전기 비닐계 단량체 (c)와 라디칼 중합개시제와의 혼합액을 적하하여 중합시키는 것이 바람직하다. 또한 전기 비닐계 단량체 (c)는 1단으로 중합시켜도 되고, 2단 이상으로 중합시켜도 된다.

전기 중합에서는 실리콘고무 (B)가 중합성 비닐기를 함유하는 경우에는, 비닐계 단량체 (c)가 라디칼 중합개시제에 의하여 중합할 때에 실리콘고무 (B)의 중합성 비닐기와 반응하므로써 그라프트가 형성된다. 또한 비닐계 (공)중합체 (A)가 가교되어 있는 경우, 가교제로 사용한 분자내에 중합성 비닐기를 2개 이상 가지는 단량체의 한쪽의 중합성 비닐기에서 미반응인 채로 잔존하고 있는 것과도 반응하여 그라프트를 형성한다. 실리콘고무 (B) 및 비닐계 (공)중합체 (A)의 어느 쪽에도 중합성 비닐기가 존재하지 않는 경우, 특정의 라디칼 개시제, 예를 들면 t-부틸퍼옥시라우레이트 등을 사용하면 규소원자에 결합한 메틸기 등의 유기기에서 수소를 빼내고, 생성한 라디칼에 의하여 비닐계 단량체 (c)가 중합하여 그라프트가 형성된다.

또한 비닐계 단량체 (c)중의 0.1～30 중량%, 바람직하게는 0.5～20 중량%를 중합성 비닐기 함유 실란화합물을 사용하여 중합하고, pH 5 이하의 산성상태 또는 pH 11 이상의 염기성상태 하에서 재분배반응시켜도 그라프트가 생성한다. 이것은 산성상태 혹은 염기성상태에서는 실리콘의 주골격의 Si-O-Si 결합은 절단과 생성의 평형상태에 있으므로, 이 평형상태 하에서 비닐계 단량체와 중합성 비닐기 함유 실란화합물을 공중합하면 중합에 의하여 생성중 또는 생성한 비닐 공중합체의 측쇄의 실란이 실리콘쇄와 반응하므로써 그라프트가 생성한다. 전기 중합성 비닐기 함유 실란화합물의 양이 0.1 중량% 미만의 경우에는 비닐계 단량체 (c)의 그라프트하는 비율이 저하하고, 그라프트 공중합체 입자의 톨루엔 불용분량이 낮아지는 경향이 있고, 30 중량%를 넘는 경우에는 에멀젼의 안정성이 낮아지는 경향이 있다.

그라프트 공중합체 입자의 톨루엔 불용분량을 높게 하는 점에서는, 전기의 재분배반응을 이용하여 그라프트 공중합체 입자를 제조하는 것이 바람직하다.

이렇게 하여 전기 실리콘고무계 입자에 비닐계 단량체 (c)를 그라프트중합한 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼이 얻어진다. 이러한 수성에멀젼은 내충격성 개량제, 접동성 부여제, 섬유처리제 및 코팅재료 등에 바람직하게 이용된다.

또한 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 존재하에서의 비닐계 단량체 (c)의 중합에서는 그라프트 공중합체의 가지에 해당하는 부분 (여기에서는 비닐계 단량체 (c)의 중합체)이 주사슬 성분 (여기에서는 비닐계 (공)중합체 (A)와 실리콘고무 (B)로 되는 중합체 입자)에 그라프트하지 않고 비닐계 단량체 (c) 만으로 단독으로 중합하여 생성되는 소위 프리 폴리머 (free polymer)도 부생(副生)하고, 중합생성물은 그라프트 공중합체와 프리 폴리머의 혼합물로서 얻어지지만, 본 발명에서는 그라프트 공중합체는 이러한 혼합물도 포함한다.

이상과 같이 하여 얻어진 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 및 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼에서 폴리머를 분체(粉體)로 회수하는 데에는 통상의 방법, 예를 들면 수성에멀젼에 염화칼슘, 염화마그네슘, 황산마그네슘등의 금속염, 염산, 황산, 인산, 초산과 같은 무기산 및 유기산을 첨가하므로써 수성에멀젼을 응고후, 석출 폴리머의 탈수건조하는 방법이 사용된다. 또한 스프레이 건조법도 사용할 수 있다.

이러한 실리콘고무계 입자 및 그라프트 공중합체입자의 분체는 내충격성 개량제, 접동성 부여제, 발수성 부여제, 성형재료의 가공조제, 난연제 등에 이용이 가능하다.

이와 같이 하여 얻어지는 실리콘고무계 입자 및 그라프트 공중합체 입자 (폴리머를 분리한 것 또는 에멀젼 그대로인 것)는 각종의 열가소성수지에 배합되어 내충격성, 가공성, 접동성, 난연성이 개선된 열가소성수지 조성물이 제조된다.

전기 열가소성수지의 구체예로서는 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-N-페닐말레이미드 공중합체, α-메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메타크릴산메틸, 메타크릴산메틸-스티렌 공중합체, ABS 수지, AAS 수지, AES 수지, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트나 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리페닐렌 에테르, 아크릴고무 함유 내충격성 개량제, 아크릴·실리콘 복합고무 함유 내충격성 개량제, 부타디엔고무 함유 내충격성 개량제 등의 공지의 내충격성 개량제, 기타의 공지의 열가소성수지를 들 수 있다.

열가소성수지 100 중량부에 대한 실리콘고무계 입자의 첨가량으로서는 0.1～ 100 중량부이고, 바람직하게는 0.3～80 중량부가 물성 밸런스의 점에서 바람직하다. 전기 첨가량이 너무 적은 경우에는 첨가한 효과가 보이지 않고, 너무 많은 경우에는 열가소성수지의 강성(剛性)이나 표면경도 등의 특성을 유지하는 것이 어려워 진다.

열가소성수지 100 중량부에 대한 그라프트 공중합체 입자의 첨가량으로서는 1～150 중량부이고, 바람직하게는 3～120 중량부가 물성 밸런스의 점에서 바람직하다. 전기 첨가량이 너무 적은 경우에는 첨가한 효과가 보이지 않고, 너무 많은 경우에는 열가소성수지의 강성이나 표면경도 등의 특성을 유지하는 것이 어려워 진다.

또한 실리콘고무계 입자와 그라프트 공중합체 입자를 조합하여 열가소성수지에 첨가하여도 되고, 그 경우의 각각의 첨가량은 전기 첨가량의 범위내이면 된다.

전기 에멀젼에서 분리된 실리콘고무계 입자의 분말 또는(및) 그라프트 공중합체 입자의 분말과 열가소성수지와의 혼합은 헨셀(Henschel)믹서, 리본 브렌더 (ribbon mixer) 등으로 혼합한 후, 롤(roll), 압출기, 니이더(kneader) 등으로 용융혼련하므로써 행할 수 있다.

열가소성수지의 에멀젼과 실리콘고무계 입자의 에멀젼 또는(및) 그라프트 공중합체 입자의 에멀젼을 모두 에멀젼 상태에서 브렌드한 후. 공(共)응고시키므로써 열가소성수지 조성물을 얻는 것도 가능하다.

본 발명의 열가소성수지 조성물에는 통상 수용되는 배합제, 예를 들면 가소제, 안정제, 활제, 자외선흡수제, 산화방지제, 난연제, 안료, 유리섬유, 충전제, 고분자 가공조제, 고분자 활제 등을 배합할 수 있다.

본 발명의 열가소성수지의 성형법으로서는 통상의 열가소성수지 조성물의 성형에 사용되는 성형법, 예를 들면 사출성형법, 압출성형법, 브로우(blow)성형법, 카렌더(calender)성형법 등을 적용할 수 있다.

얻어진 성형품은 내충격성, 접동성, 난연성이 뛰어난 것이 된다.

실시예

본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예 만으로 한정되는 것은 아니다. 또한 특별한 언급이 없는 한, 실시예중의 "부 " 및 변동계수 이외의 "% "는 중량기준을 나타낸다.

실시예 및 비교예에서의 측정 및 평가는 이하와 같이 하였다.

「 중합전화율 」

비닐계 단량체 (a) :

비닐계 (공)중합체 (A)의 수성에멀젼을 120 ℃의 열풍건조기로 1 시간 건조하여 비닐계 (공)중합체 (A)의 고형분 함유량을 구하고,

(비닐계 (공)중합체 (A)의 고형분 함유량 / 비닐계 단량체 (a)의 사입량) × 100 (중량%) 로 산출하였다.

실리콘고무 형성성분 (b) :

실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 120 ℃의 열풍건조기로 1 시간 건조하여 비닐계 (공)중합체 함유 실리콘고무의 고형분 함유량을 구하고,

〔(비닐계 (공)중합체 함유 실리콘고무의 고형분 함유량 - 비닐계 (공)중합체 (A)의 고형분 함유량) / 실리콘고무 형성성분의 사입량〕 × 100 (중량%) 로 산출하였다.

「 평균입자경 」

측정장치로서 퍼시픽 사이언티픽(PACIFIC SCIENTIFIC)사 제품의 NICOMP 모드 L 370 입자경 아날라이저를 사용하여 동적(動的)광산란법에 의하여 수평균입자경 (㎛) 및 입자경분포의 변동계수 (표준편차 / 수평균입자경 (%))를 측정하였다.

「 톨루엔 불용분량 」

에멀젼에서 건조시켜 얻어진 비닐계 (공)중합체 함유 실리콘고무를 실온에서 톨루엔에 24 시간 침지하고, 12000 rpm 으로 60 분간 원심분리하여 비닐계 (공)중합체 함유 실리콘고무중의 톨루엔 불용분량 (중량%)를 측정하였다.

「 아이조드(Izod) 충격강도 」

ASTM D-256에 준하여 노치 부착 1/4 인치 바(bar)를 사용하여 측정하였다. 시험온도는 특히 명기되어 있지 않은 경우에는 23 ℃이고, 그 밖의 온도에서 시험한 경우에는 문장중에 기재하였다.

「 낙추(落錘) 충격강도 」

사출성형에 의하여 제작한 150 × 100 × 2 (mm)의 판상 성형체에 대하여 23 ℃에서의 반수(半數)파괴에너지 (낙추중량 × 높이 (㎏·m))를 평가하였다.

「 성형체 외관 」

낙추충격강도의 평가에 사용한 판상 성형체의 외관을 육안관찰에 의하여 평가하였다. 평가는 표면상태가 양호한 경우를 0, 표면에 검은 줄 모양이 있는 경우를 X로 표시하였다.

「 가공성 」

(주) 화나크(FUNAC) 제품의 FAS 100B 사출성형기를 사용하고, 실린더 온도 250 ℃, 사출압력 1350 ㎏f/㎠에서, 두께 3 mm의 스파이럴(spiral)형상 금형내에서의 수지의 유동길이(流動長)를 측정하였다.

「 접동성 」

낙추충격강도의 평가에 사용한 판상 성형체를 사용하고, 신동(新東)과학공업 (주) 제품의 HEIDON-14D의 표면시험기에 의하여 동(動)마찰계수를 측정하였다. 상대(相對)부재로서 폴리메타크릴산메틸 수지의 40 × 40 × 3 (mm) 판상 성형체를 사용하였다. 측정은 수직하중 500 g, 미끌어짐 속도 30 mm / 분의 조건에 의하여하였다.

「 난연성 」

1/12 인치 바를 사용한 UL 94 V 시험에 의하여 평가하였다.

「 광택 」

일본전색(電色)공업(주) 제품의 광택계 VG-10 을 사용하여 60 °반사율을 평가하였다.

실시예 1

실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-1)의 제조

교반기, 환류냉각기, 질소흡입구, 단량체 추가구, 온도계를 구비한 5구 플라스크에,

성분 양 (부)

순수 190

도데실벤젠설폰산나트륨 (SDBS) 1.5

나트륨포름알데히드 설폭시레이트 (SFS) 0.2

에틸렌디아민 4-초산-2-나트륨 (EDTA) 0.004

황산제1철 0.001

을 넣었다.

다음에 계를 질소 치환하면서 40 ℃로 승온하고,

성분 양 (부)

아크릴산부틸 (BA) 1

큐멘하이드로퍼옥사이드 (CHP) 0.001

으로 된 혼합액 (비닐계 단량체 (a) 성분)을 일괄첨가하고 1 시간 교반하여 중합을 완결시켜 BA 중합체 (A-1)의 수성에멀젼을 얻었다.

중합전화율은 99 중량%이었다. 얻어진 에멀젼의 고형분 함유율은 1.4 중량%, 수평균입자경 0.01 ㎛이었다. 또한 이 때의 변동계수는 38 %이었다. BA 중합체 (A-1)의 톨루엔 불용분량은 0 중량%이었다.

별도로, 다음의 성분으로 된 혼합물을 호모믹서로 10000 rpm 에서 5 분간 교반하여 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 조제하였다.

성분 양 (부)

순수 70

SDBS 0.5

옥틸메틸사이크로테트라실록산 (D 4) 94

γ-메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란 (DSMA) 2

테트라에톡시실란(TEOS) 3

이어서, BA 중합체 (A-1)를 포함하는 수성에멀젼을 90 ℃로 유지하고, 계에 도데실벤젠설폰산 (DBSA) 2 부와 순수 18 부를 첨가하여 계의 pH를 1.2로 한 후, 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 균등하게 4회로 나누어 1 시간마다 일괄하여 첨가하였다. 첨가 종료후 1 시간 교반을 계속한 후, 25 ℃로 냉각하여 20 시간 방치하였다. 그 후, 수산화나트륨으로 pH를 8.9로 하여 중합을 종료하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-1)을 얻었다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 87 %이었다. 에멀젼 (C-1)의 고형분 함유율은 24 %이었다. 에멀젼 (C-1)의 제조시에 사용한 유화제 (SDBS + DBSA)양, 수평균입자경, 입자경분포의 변동계수 및 톨루엔 불용분량에 대한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 1

실시예 1에서의 BA 중합체 (A-1)을 조제하지 않는, 즉 SFS, EDTA, 황산제1철, BA, CHP를 사용하지 않는 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 중합을 하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C'-1)을 얻었다.

이 때 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 87 %이었다. 또한 에멀젼 (C'-1)의 고형분 함유율은 24 %이었다. 에멀젼 (C'-1)의 제조에 사용한 유화제 (SDBS + DBSA)양, 수평균입자경, 입자경분포의 변동계수 및 톨루엔 불용분량에 대한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 2

일본국 특허공개 평5-194740호 공보의 방법 (이하, 종래법이라고 함)으로 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 조제하였다. 즉 비교예 1의 실리콘고무 형성성분 (b) 함유 에멀젼을 3 시간 걸쳐 적하하여 중합하는 이외는 비교예 1과 동일하게 하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C'-2)을 조제하였다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 86 %이었다. 또한 에멀젼 (C'-2)의 고형분 함유율은 24 %이었다. 에멀젼 (C'-2)의 제조에 사용한 유화제 (SDBS + DBSA)양, 수평균입자경, 입자경분포의 변동계수 및 톨루엔 불용분량에 대한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 3

비교예 2에서의 DBSA 양을 2 부에서 4 부로 증가시킨 이외는 비교예 2와 동일하게 하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C'-3)을 조제하였다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 88 %이었다. 또한 에멀젼 (C'-3)의 고형분 함유율은 24 %이었다. 에멀젼 (C'-3)의 제조에 사용한 유화제 (SDBS + DBSA)양, 수평균입자경, 입자경분포의 변동계수 및 톨루엔 불용분량에 대한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 4

비교예 2에서의 DBSA 양을 2 부에서 10 부로 증가시킨 이외는 비교예 2와 동일하게 하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C'-4)을 조제하였다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 87 %이었다. 또한 에멀젼 (C'-4)의 고형분 함유율은 24 %이었다. 에멀젼 (C'-4)의 제조에 사용한 유화제 (SDBS + DBSA)양, 수평균입자경, 입자경분포의 변동계수 및 톨루엔 불용분량에 대한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	수성에멀젼	사용유화제 (SDBS + DBSA) (부)	수평균입자경 (㎛)	변동계수 (%)	톨루엔 불용분량 (중량%)

실시예 1	C-1	4	0.01	35	87
비교예					
1	C'-1	4	0.07	79	86
2	C'-2	4	0.07	80	87
3	C'-3	6	0.04	70	85
4	C'-4	12	0.01	40	85

표 1에서 본 발명에 의하면, 비닐계 (공)중합체 (A)가 존재하므로써 매우 미소하고 좁은 입자경분포를 가지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼이 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한 종래법에서 본 발명의 실시예 1에서 얻어진 입자경 및 입자경 분포의 변동계수와 동등의 것을 얻기 위해서는 유화제가 3배량 필요한 것을 알 수 있다.

실시예 2~7 및 비교예 5, 6

실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-2 ~ C-7 및 C'-5 ~ C'-6)의 제조

실시예 1에서의 비닐계 단량체 (a) 및 실리콘고무 형성성분 (b)을 표 2에 나타내는 종류 및 양으로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 중합하였다.

표 2에서 St는 스티렌을, MMA는 메타크릴산메틸, MPrDMS는 메르캅토프로필 디메톡시메틸실란을 나타낸다.

결과를 표 3에 나타낸다.

표 3에서 비닐계 단량체의 종류 및 양이 변하여도 수평균입자경이 0.1 ㎛ 이하이고, 또한 입자경분포의 변동계수가 65 % 이하의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼이 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한 비닐계 단량체 (a)의 사용량이 0.1 부 미만의 경우에는 입자경이 커지는 것을 알 수 있다. 다시 비닐계 단량체 (a)가 40 부를 넘으면 실리콘고무 형성성분의 중합전화율이 낮아지고, 본 발명의 실리콘고무계 수성에멀젼이 얻어지지 않는 것을 알 수 있다.

표 2

삭제

	수성 에멀젼	성분 (부)							
		비닐계 단량체 (a)				실리콘고무 형성성분 (b)			
		BA	St	MMA	CHP	D4	TEOS	DSMA	MPrDMS
실시예									
2	C-2	2	-	-	0.002	94	2	-	2
3	C-3	5	-	-	0.005	93	-	-	2
4	C-4	10	-	-	0.010	90	-	-	-
5	C-5	1.5	3.5	-	0.005	91	2	-	2
6	C-6	1.5	-	3.5	0.005	91	2	2	-
7	C-7	30	-	-	0.03	66	2	-	2
비교예									
5	C'-5	0.01	-	-	0.0001	97.99	2	-	-
6	C'-6	50	-	-	0.050	48	2	-	-

표 3

삭제

	수성 에멀젼	전화율 (%)		에멀젼 고형분량 (%)	수평균 입자경 (㎛)	변동계수 (%)	톨루엔 불용분량 (%)
		(a) 성분	(b) 성분				
실시예							
2	C-2	99	86	23	0.01	38	84
3	C-3	99	86	23	0.01	44	가용
4	C-4	99	85	23	0.02	40	가용
5	C-5	99	87	24	0.04	33	82

6	C-6	99	87	24	0.02	60	82
7	C-7	99	87	24	0.05	30	60
비교예							
5	C'-5	99	86	23	0.07	79	86
6	C'-6	99	72	23	0.09	35	85

실시예 8

실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-8)의 제조

BA 중합체를 이하와 같이 제조하였다.

교반기, 환류냉각기, 질소흡입구, 단량체 추가구, 온도계를 구비한 5구 플라스크에,

성분 양 (부)

순수 190

SDBS 1.5

과황산칼륨 0.002

을 넣었다.

다음에, 계를 질소 치환하면서 70 ℃로 승온하고, BA 1 부를 일괄첨가하고 1 시간 교반하여 중합을 완결시켜 BA 중합체 (A-8)의 수성에멀젼을 얻었다.

중합전화율은 99 %이었다. 얻어진 에멀젼의 고형분 함유율은 1.3 %, 수평균입자경 0.01 ㎛ 이었다. 또한 이 때의 변동계수는 34 %이었다. BA 중합체 (A-8)의 톨루엔 불용분량은 0 %이었다.

BA 중합체 (A-1)에 대신하여 BA 중합체 (A-8)을 사용한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-8)을 조제하였다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 87 %이었다. 에멀젼 (C-8)의 고형분 함유율은 23 %이고, 수평균입자경은 0.01 ㎛, 입자경분포의 변동계수는 37% 이고, 실리콘고무계 입자의 톨루엔 불용분량은 85 %이었다.

비닐계 중합체 (A)의 제조에 사용하는 라디칼 중합개시제의 종류를 바꾸어도 미소한 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼이 얻어지는 것을 알 수 있다.

실시예 9

실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-9)의 제조

교반기, 환류냉각기, 질소흡입구, 단량체 추가구, 온도계를 구비한 5구 플라스크에,

성분 양 (부)

순수 190

헥사데실트리메틸암모늄클로라이드 (HdAC) 2

과황산칼륨 0.002

을 넣었다.

다음, 계를 질소 치환하면서 70 ℃로 승온하고, BA 2 부를 일괄첨가하고 1 시간 교반하여 중합을 완결시켜 BA 중합체 (A-9)의 수성에멀젼을 얻었다.

중합전화율은 99 %이었다. 얻어진 에멀젼의 고형분 함유율은 2.1 %, 수평균입자경 0.02 ㎛ 이었다. 또한 이 때의 변동계수는 38 %이었다. BA 중합체의 톨루엔 불용분량은 0 %이었다.

별도로, 다음의 성분으로 된 혼합물을 호모믹서로 10000 rpm 에서 5 분간 교반하여 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 조제하였다.

성분 양 (부)

순수 70

HdAC 2

D 4 78

N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란 10

이어서, BA 중합체 (A-9)를 포함하는 수성에멀젼을 90 ℃로 유지하고, 계에 수산화칼륨을 첨가하여 pH를 13으로 한 후, 실리콘고무 형성성분 (b)의 에멀젼을 균등하게 4회로 나누어 1 시간마다 일괄하여 첨가하였다. 첨가 종료후 1 시간 교반을 계속한 후, 25 ℃로 냉각하여 20 시간 방치하였다. 그 후, 염산으로 pH를 8.9로 하여 중합을 종료하여 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-9)을 얻었다.

실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 87 %이었다. 에멀젼 (C-9)의 고형분 함유율은 22 %이었다. 수평균입자경은 0.02 ㎛, 입자경분포의 변동계수는 35 %이고, 실리콘고무계 입자의 톨루엔 불용분량은 90 %이었다.

사용하는 유화제의 종류를 바꾸어도 미소한 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼이 얻어지는 것을 알 수 있다.

실시예 10, 11 및 비교예 7～10

실리콘 변성 ABS 수지 및 실리콘 변성 AAS 수지의 제조

(1) ABS 수지의 에멀젼 (S-1)의 제조

폴리부타디엔 에멀젼 (일본 제온(주) 제품 : 상품명 Nippl LX111NF ; 고무 입자경 0.35 ㎛, 고형분 함유율 55 중량%)을 사용하여 이하와 같이 조제하였다.

교반기, 환류냉각기, 질소가스 흡입구, 단량체 추가구 및 온도계를 구비한 5구 플라스크에, 이하의 성분을 일괄하여 넣었다.

성분 양 (부)

순수 240

폴리부타디엔 (고형분) 60

SFS 0.2

EDTA 0.004

황산제1철 0.001

다음에, 계를 질소가스 기류하에서 교반하면서 65 ℃로 유지하고, 이하의 단량체 혼합물을 4 시간 걸쳐 적하하였다. 적하 종료후, 2 시간 교반을 계속하고 중합을 완료하여 폴리부타디엔계 그라프트 공중합체 에멀젼 (X-1)을 얻었다.

성분 양 (부)

St 28

아크릴로니트릴 (AN) 12

CHP 0.1

에멀젼 (X-1)의 고형분 함유율은 29 %이고, 전기 단량체 혼합물의 중합전화율은 99 %이었다.

이어서, 별도로 이하와 같이 하여 An-St 공중합체의 에멀젼을 조제하였다. 교반기, 환류냉각기, 질소가스 흡입구, 단량체 추가구 및 온도계를 구비한 5구 플라스크에, 이하의 성분을 일괄하여 넣었다.

성분 양 (부)

순수 200

디옥틸설포석신산나트륨 1.0

SFS 0.4

EDTA 0.01

황산제1철 0.0025

다음, 계를 질소가스 기류하에서 교반하면서 65 ℃로 유지하고, 이하의 단량체 혼합물을 6 시간 걸쳐 적하하였다. 또한 디옥틸설포석신산나트륨을 중합 1 시간째에 0.5 부, 3 시간째에 0.5 부를 첨가하였다. 적하 종료후, 1 시간 교반을 계속하고 중합을 완료하여 An-St 공중합체의 에멀젼 (Y-1)을 얻었다.

성분 양 (부)

St 70

AN 30

CHP 0.2

얻어진 에멀젼 (Y-1)의 고형분 함유율은 33 %이고, 전기 단량체 혼합물의 중합전화율은 99 %이었다.

전기 An-St 공중합체의 에멀젼 (Y-1)과 그라프트 공중합체 에멀젼 (X-1)을 폴리부타디엔 양이 고형분 환산으로 20 %가 되도록 혼합하여 ABS 수지의 에멀젼 (S-1)을 얻었다.

(2) AAS 수지의 에멀젼 (S-2)의 제조

교반기, 환류냉각기, 질소가스 흡입구, 단량체 추가구 및 온도계를 구비한 5구 플라스크에, 이하의 성분을 일괄하여 넣었다.

성분 양 (부)

순수 200

디옥틸설포석신산나트륨 0.005

SFS 0.4

EDTA 0.01

황산제1철 0.0025

다음, 계를 질소가스 기류하에서 교반하면서 45 ℃로 유지하고, 이하의 단량체 혼합물의 15 %를 일괄하여 넣고, 1 시간 교반한 후, 디옥틸설포석신산나트륨을 0.3 부 첨가하였다. 그 후, 나머지의 단량체 혼합물을 4 시간 걸쳐 적하하였다. 적하 종료후, 1 시간 교반을 계속하여 중합을 완료하여 폴리아크릴산부틸고무 에멀젼을 얻었다.

성분 양 (부)

BA 60

메타크릴산아릴 (ALMA) 1

CHP 0.1

얻어진 에멀젼의 고형분 함유율은 23 %이고, 평균입자경은 0.30 ㎛ 이었다. 또한 전기 단량체 혼합물의 중합전화율은 99 %이었다.

이어서, 계를 65 ℃로 유지하고, 이하의 단량체 혼합물을 4 시간 걸쳐 적하하였다. 추가후 2 시간 교반을 계속하여 중합을 완료하여 폴리아크릴산부틸고무 계 그라프트 공중합체의 에멀젼 (X-2)을 얻었다.

성분 양 (부)

St 28

AN 12

CHP 0.1

에멀젼 (X-2)의 고형분 함유율은 33 %이고, 전기 단량체 혼합물의 중합전화율은 99 %이었다.

그라프트 공중합체 에멀젼 (X-2)과 (1)에서 제조한 An-St 공중합체 에멀젼 (Y-1)을 폴리아크릴산부틸고무 양이 고형분 환산으로 20 %가 되도록 혼합하여 AAS 수지의 에멀젼 (S-2)을 얻었다.

(3) 실리콘 변성 ABS 수지 및 실리콘 변성 AAS 수지의 제조

(1) 및 (2)에서 제조한 에멀젼 (S-1), (S-2)를 실시예 1 및 비교예 4에서 제조한 실리콘고무 에멀젼 (C-1) 또는 (C-4)와 고형분 환산으로 표 4의 비율이 되도록 혼합한 후, 페놀계 안정제 0.5 부를 첨가하고, 염화칼슘 2 중량부를 가하여 응고시켰다. 응고 슬러리를 탈수건조하여 실리콘 변성 및 미변성 ABS 수지 (ABS-1, ABS'-1, ABS'-2) 및 실리콘 변성 및 미변성 AAS 수지 (AAS-1, AAS'-1, AAS'-2)를 얻었다.

표 4

	수지	배합량 (고형분) (부)			
		C-1	C'-4	S-1	S-2
실시예					

	ABS-1	1	-	99	-
10	AAS-1	1	-	-	99
11					
비교예					
7	ABS'-1	-	-	100	-
8	ABS'-2	-	1	99	-
9	AAS'-1	-	-	-	100
10	AAS'-2	-	1	-	99

전기 실리콘 변성 및 미변성 ABS 수지, 실리콘 변성 및 미변성 AAS 수지의 수지 분체 100 부에 대하여 페놀계 안정제 (아사히 전화(電化)공업(주) 제품, 상품명 A0-20) 0.2 부 및 에틸렌비스스테아릴아마이드 0.5 부를 배합하고, 단축(單軸)압출기 (타바타(Tabata) 기계(주) 제품 HW-40-28)로 240 ℃로 가열하여 용융혼련하여 펠레트(pellet)를 제작하였다. 이 펠레트를 사용하여 1/4 인치의 아이조드 시험편, 150 ×100 ×2 (mm)의 판상 성형체를 제작하여 전기 평가방법에 따라 평가하였다.

결과를 표 5에 나타낸다.

표 5에서, ABS 수지의 에멀젼 또는 AAS 수지의 에멀젼에 본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 소량 가하여 얻어진 수지 (ABS-1, AAS-1)는 양호한 성형체 외관을 유지하고, 내충격성, 가공성 및 접동성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 5

	수지	아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)	낙추충격 강도 (kg · m)	성형체 외관	가공성 (mm)	동마찰계수
실시예						
10	ABS-1	24	5.0	0	810	0.12
11	AAS-1	14	5.2	0	760	0.16
비교예						
7	ABS'-1	22	4.6	0	760	0.23
8	ABS'-2	22	4.8	X	780	0.16
9	AAS'-1	10	4.8	0	720	0.29
10	AAS'-2	12	4.9	X	740	0.18

실시예 12 및 비교예 11, 12

실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 얻어진 수성에멀젼 (C-1), (C'-1) 및 (C'-4)를 각각 고형분 함유율이 5 %가 되도록 물로 희석하여 섬유처리제를 조제하였다. 이들 섬유처리제에 폴리에스테르 섬유 타프타(taffetas) (섬유 A) 및 면 브로드(broad) (섬유 B)를 각각 침지시킨 후, 섬유를 꺼내어 여분의 처리제를 제거하고 80 ℃에서 5 분간 건조시켰다. 이렇게 처리된 섬유를 1일 방치후, 이하의 각 시험 항목에 대하여 각각 평가하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

「 유연성 」

처리전과 처리후의 섬유에 대하여 각각 유연성을 감촉에 의하여 이하의 기준으로 평가하였다.

0 : 처리 섬유의 유연성이 양호,

X : 유연성이 불충분

「 발수성 」

처리 섬유의 표면에 스프레이로 물을 분무한 후의 표면상태를 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.

0 : 발수성 양호,

X : 발수성 불충분

「 평활성 」

처리전과 처리후의 섬유에 대해서 각각 평활성을 감촉에 의하여 이하의 기준으로 평가하였다.

0 : 처리 섬유의 평활성이 양호,

X : 평활성이 불충분

표 6에서, 본 발명의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼은 입자경이 미소하므로 섬유에의 침투성이 좋고, 또한 유화제의 양이 적으므로 발수성이 양호한 것을 알 수 있다.
표 6

삭제

	에멀젼	섬유 A			섬유 B		
		유연성	발수성	평활성	유연성	발수성	평활성
실시예 12	C-1	0	0	0	0	0	0
비교예							
11	C'-1	X	X	X	X	X	X
12	C'-4	0	X	0	0	X	0

실시예 13, 14 및 비교예 13, 14

실리콘고무계 입자 및 난연성 수지 조성물의 제조

(1) 실리콘고무계 입자의 제조

실시예 2에서 실리콘고무 형성성분 (b)의 D 4 를 80 부, TEOS를 메틸트리메톡시실란으로 변경하여 그것을 8 부 사용하고, 다시 디페닐디메톡시실란을 10 부 사용하고, 실리콘고무 형성성분 (b)을 포함하는 에멀젼을 일괄하여 첨가하여 90 ℃에서의 반응을 5 시간 행한 이외는 실시예 2와 동일하게 하여 중합하여, 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-10)을 제조하였다.

이 때의 실리콘고무 형성성분 (b)의 중합전화율은 86 %이었다. 또한 에멀젼 (C-10)의 고형분 함유율은 22 %이고, 수평균입자경은 0.03 ㎛, 입자경분포의 변동계수는 30 %이었다.

얻어진 에멀젼 (C-10)에 염화칼슘 3 부를 가하여 응고시킨 후, 탈수건조시켜 실리콘고무계 입자로 된 분체를 얻었다. 이 분체의 톨루엔 불용분량은 92 %이었다.

(2) 폴리카보네이트계 수지 조성물

얻어진 실리콘고무계 입자의 분체를 폴리카보네이트 또는 폴리카보네이트/ 폴리에틸렌테레프탈레이트 혼합수지에 배합하고, 2축(軸)압출기 (이케가이철공(주) 제품 PCM-30)을 사용하여 280 ℃에서 용융혼련하여 펠레트를 제조하였다. 얻어진 펠레트를 사용하여 실린더 온도 280 ℃로 설정한 (주)화나크 제품의 FAS 100B 사출성형기로 1/8 인치의 아이조드 시험편, 난연성 평가용 1/12 인치 바를 제작하였다. 아이조드 시험 및 난연성 평가를 전기 평가방법에 따라 평가하였다. 결과를 표 7에 나타낸다.

또한 폴리카보네이트는 점도 평균분자량 22000의 비스페놀 A형 폴리카보네이트를 사용하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트는 대수(對數)점도가 0.75의 것을 사용하였다. 표중의 난연성, V 시험에서의 「 - 」는 규격외를 나타낸다.

표 7에서, 본 발명의 실리콘고무계 고무 입자는 폴리카보네이트수지 및 폴리카보네이트/폴리에틸렌테레프탈레이트 혼합 수지의 내충격 개량 효과 및 난연성 개량 효과가 뛰어난 것을 알 수 있다.

표 7

	폴리 카보네이트	폴리에틸렌 테레프탈레이트	실리콘 고무계입자	난연성 V시험 1/12 인치 바	아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)
실시예					
13	100	0	5	V-0	90
14	90	10	10	V-1	60
비교예					
13	100	0	0	-	82
14	90	10	0	-	40

실시예 15

실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-1)의 제조

실시예 5에서 제조한 BA/St 공중합체와 실리콘고무로 된 중합체 입자 (C-5)를 포함하는 수성에멀젼의 중화전의 pH 1.8의 수성에멀젼 (이하, 수성에멀젼 (C-5H)라 함)을 사용하여 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-1) 함유 수성에멀젼 (D-1)의 제조를 이하와 같이 하였다. 또한 수성에멀젼 (C-5H)의 수평균입자경은 0.04 ㎛이고, 변동계수는 32 %이었다.

교반기, 환류냉각기, 질소흡입구, 단량체 추가구 및 온도계를 구비한 5구 플라스크에,

성분 양 (부)

순수 240

실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-5H) (고형분) 70

SFS 0.2

EDTA 0.01

황산제1철 0.0025

를 넣었다.

계를 교반하면서 질소 기류하에서 60 ℃로 유지하고,

성분 양 (부)

St 22.5

An 7.5

γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 0.9

CHP 0.06

으로 된 혼합물을 3 시간 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료후, 60 ℃에서 1 시간 교반을 계속한 후, 중합을 종료시키고, 23 ℃에서 20 시간 방치한 후, 수산화나트륨 수용액으로 에멀젼을 pH 8.1 로 중화하여 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-1) 함유 수성에멀젼 (D-1)을 얻었다.

중합전화율은 99 %이었다. 에멀젼 (D-1)의 고형분 함유량은 29 %이었다. 에멀젼 (D-1)의 수평균입자경은 0.05 ㎛이고, 변동계수는 42 %이었다.

얻어진 에멀젼 (D-1)을 200 ㎖ 의 비이카에 100 ㎖ 취하고, 교반봉으로 섞고 감촉에 의하여 점성을 평가하였더니 점성은 높아져 취급하기 쉬운 에멀젼이었다.

다음에, 얻어진 에멀젼 (D-1)에 염화칼슘 2 부를 가하여 응고시킨 후, 탈수건조시켜 그라프트 공중합체 입자 (E-1)로 된 분체를 얻었다. 이 그라프트 공중합체의 톨루엔 불용분량은 90 %이었다.

그라프트 공중합체 입자의 분체는 내충격성 개량제나 성형재료의 가공조제에 적합한 양호한 분체이었다.

실시예 16, 17 및 비교예 15～18

실리콘 변성 ABS 수지 및 실리콘 변성 AAS 수지의 제조

(1) 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-2, E'-1)의 제조

실시예 10의 폴리부타디엔계 그라프트 공중합체 에멀젼 (X-1)의 제조에 있어서, 폴리부타디엔 에멀젼 대신에 수성에멀젼 (C-1) 또는 (C'-4)을 사용한 이외는 동일하게 하여 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-2, E'-1) 함유 에멀젼 (D-2, D'-1)을 제조하였다.

(2) 실리콘 변성 ABS 수지 및 실리콘 변성 AAS 수지의 제조

실시에 10 및 11에서 제조한 AN-St 공중합체 에멀젼 (Y-1), 폴리부타디엔계 그라프트 공중합체 에멀젼 (X-1) 및 폴리아크릴산부틸계 그라프트 공중합체 에멀젼 (X-2)와 그라프트 공중합체 입자 함유 에멀젼 (D-2) 및 (D'-1)을 사용하여, 고형분 환산으로 표 8의 비율이 되도록 혼합한 후, 실시예 10 및 11과 동일하게 하여 고무 함량 20 중량% (실리콘고무도 포함)의 실리콘 변성 및 미변성 ABS 수지 (ABS-2, ABS'-3, ABS'-4) 및 실리콘 변성 및 미변성 AAS 수지 (AAS-2, AAS'-3, AAS'-4)를 얻었다.

이들 변성 및 미변성 ABS 수지 및 변성 및 미변성 AAS 수지를 실시예 10 및 11과 동일하게 하여 펠레트화하였다. 이 펠레트를 사용하여 1/4 인치의 아이조드 시험편, 150 ×100 ×2 (mm)의 판상 성형체를 제작하여 전기 평가방법에 따라 평가하였다.

결과를 표 9에 나타낸다.

표 9에서, 본 발명의 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자를 사용하여 얻어진 수지 (ABS-2, AAS-2)는 내충격성, 성형외관, 가공성 및 접동성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 8

	수지	배합량 (고형분) (부)				
		Y-1	X-1	X-2	D-2	D'-1
실시예						
16	ABS-2	67	26.4	-	6.6	-
17	AAS-2	67	-	26.4	6.6	-
비교예						
15	ABS'-3	67	33	-	-	-
16	ABS'-4	67	26.4	-	-	6.6
17	AAS'-3	67	-	33	-	-

18	AAS'-4	67	-	26.4	-	6.6

표 9

삭제

	수지	아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)	성형체 외관	가공성 (mm)	동마찰계수
실시예					
16	ABS-2	27	0	820	0.13
17	AAS-2	16	0	780	0.18
비교예					
15	ABS'-3	22	0	760	0.23
16	ABS'-4	23	X	780	0.20
17	AAS'-3	10	0	720	0.29
18	AAS'-4	13	X	750	0.22

실시예 18 및 비교예 19

내충격성 염화비닐수지 조성물의 제조

(1) 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-3)의 제조

교반기, 환류냉각기, 질소흡입구, 단량체추가구, 온도계를 구비한 5구 플라스크에,

성분 양 (부)

순수 240

실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 (C-2) (고형분) 70

SFS 0.2

EDTA 0.01

황산제1철 0.0025

을 넣었다.

계를 교반하면서 질소 기류하에서 45 ℃로 유지하고,

성분 양 (부)

MMA 27

BA 1

t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.06

으로 된 혼합물을 3 시간 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료후, 45 ℃에서 1 시간 교반을 계속한 후, 중합을 종료시켜 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-3) 함유 수성에멀젼 (D-3)을 얻었다.

중합전화율은 99 %이었다. 에멀젼의 고형분 함유율은 29 %이었다. 에멀젼 (D-3)의 수평균입자경은 0.01 ㎛이고, 변동계수는 35 %이었다.

이어서, 이 에멀젼 (D-3)에 염화칼슘 2 부를 가하여 응고시킨 후, 탈수건조하여 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 (E-3)의 분말을 얻었다. 또한 그라프트 공중합체 입자의 겔함량은 93.8 %이었다.

(2) 내충격성 염화비닐수지 조성물의 제조

이하에 나타내는 배합물을 180 ℃로 조절한 열 롤(roll)에서 5 분간 혼련한 후, 190 ℃에서 15 분 압축성형하므로써 1/4 인치의 아이조드 시험편을 제작하였다

성분 양 (부)

염화비닐수지 100

그라프트 공중합체 입자 (E-3) 2

아크릴고무 함유 내충격성 개량제 8

주석계 안정제 2.5

활제 0.5

충전제 3.0

고분자 가공조제 2.0

또한 염화비닐수지는 가네카후찌 화학공업(주) 제품 : 가네비닐 S1008, 아크릴고무 함유 내충격성 개량제는 가네카후찌 화학공업(주) 제품 : 가네에이스 FM20, 주석계 안정제는 닛토오 화성(日東化成)(주) 제품 : N-2000E, 활제는 훽스트(Hoechst)사 제품 : 훽스트 왁스 E, 충전제는 사카이 화학(주) 제품 : R650, 고분자 가공조제는 가네카후찌 화학공업(주) 제품 : 가네에이스 PA-20을 사용하였다.

얻어진 시험편을 사용하여 아이조드 충격강도를 23 ℃ 및 0 ℃에서 측정하였다.

결과를 표 10에 나타낸다. 또한 비교예로서 그라프트 공중합체 입자 (E-3)를 사용하지 않는 대신에 아크릴고무 함유 내충격성 개량제를 10 부로 하여 동일하게 시험한 결과도 병기하였다.

표 10

	아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)	
	23 ℃	0 ℃
실시예 18	76	15
비교예 19	28	8

표 10에서 본 발명의 실리콘고무계 그라프트 공중합체를 사용하므로써 내충격성이 개량되는 것을 알 수 있다.

실시예 19, 20 및 비교예 20, 21

실시예 18에서 얻어진 그라프트 공중합체 입자 (E-3)의 분말을 사용하여 표 11에 나타내는 배합물을 2축압출기 (일본제강소(製鋼所)(주) 제품 TEX44SS)로 270 ℃로 용융혼련하여 펠레트를 제조하였다.

표 11

성분 (부)	실시예 19	실시예 20	비교예 20	비교예 21
폴리카보네이트	80	-	80	-
폴리부틸렌 테레프탈레이트	-	80	-	80
그라프트 공중합체 입자(E-3)	6	-	6	-
아크릴고무함유 내충격성개량제	14	20	14	20
페놀계 안정제	0.2	0.2	0.2	0.2
활제	0.5	0.5	0.5	0.5

또한 폴리카보네이트는 일본 지이(GE) 프라스틱(주) 제품 : 렉산(Lexane) 141, 폴리부틸렌테레프탈레이트는 훽스트 세라니즈사 제품 : 세라넥스(Celanex) 1600A, 아크릴고무 함유 내충격성 개량제는 가네카후찌 화학공업(주) 제품 : 가네에이스 FM20, 페놀계 안정제는 아사히 전화공업(주) 제품 : A0-20, 활제는 에틸렌비스스테아릴아마이드를 사용하였다.

얻어진 펠레트를 사용하여, 실린더 온도 260 ℃로 설정한 (주)화나크 제품 FAS100B 사출성형기로 1/4 인치의 아이조드 시험편을 제작하였다.,

23 ℃에서의 아이조드 충격강도 및 광택을 평가한 결과를 표 12에 나타낸다.

표 12

	아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)	광택
실시예		
19	55	97
20	30	95
비교예		
20	42	92
21	21	91

표 12에서, 본 발명의 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자는 엔지니어링 열가소성수지의 내충격성및 광택을 개량하는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 내충격성 개량제, 유연제, 섬유처리제, 모발처리제, 접동성 부여제, 발수성 부여제, 성형재료의 가공조제, 난연제 및 코팅재료에 적합한, 입자경분포가 좁고, 수평균입자경 0.1 ㎛ 이하이고 유화제의 양이 종래의 것에 비하여 매우 적은 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 얻을 수 있다.

또한 그 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼 존재하에서 비닐계 단량체를 중합하므로써 입자경분포가 좁고 수평균입자경 0.1 ㎛ 이하의 실리콘고무 함유 중합체 입자를 포함하는 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼을 얻을 수 있다.

더욱, 그 실리콘고무계 입자 및(또는) 그 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자를 사용한 열가소성수지 조성물은 내충격성, 가공성, 성형외관, 접동성, 난연성이 우수한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

비닐계 (공)중합체 (A) 0.1~45 중량% 및 실리콘고무 (B) 55~99.9 중량%로 되는 중합체 입자를 포함하는 수성에멀젼으로, 중합체 입자의 수평균입자경이 0.008~0.1 ㎛ 이고, 입자경분포의 변동계수가 65 % 이하이고, 유화제의 함유량이 실리콘고무 (B) 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하인 것을 특징으로 하는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체, 할로겐화 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 카르복실기 함유 비닐계 단량체 및 공역디엔계 단량체로 되는 군에서 선택된 적어도 1종의 비닐계 단량체 (a) 0.1～40 중량부를 유화중합하여 얻어지는 비닐계 (공)중합체 (A)를 포함하는 수성에멀젼에, 오르가노실록산 및 2관능 실란화합물 50～100 중량%, 3관능 이상의 실란화합물 0～50 중량% 및 중합성 비닐기 함유 실란화합물 0～50 중량%로 되는 실리콘고무 형성성분 (b) 60～99.9 중량부를, 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b)의 합계량이 100 중량부가 되도록 첨가하여 중합하므로써 얻어지는 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항 기재의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼을 응고, 탈수 및 건조시키므로써 얻어지는 실리콘고무계 입자.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항 기재의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 존재하에 비닐계 단량체 (c)를 중합시키므로써 얻어지는 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼에 포함되는 중합체 입자 5～95 중량부에 대하여 비닐계 단량체 (c) 95～5 중량부를 합계량이 100 중량부가 되도록 중합시키므로써 얻어지는 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 비닐계 단량체 (c)가 방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체, 할로겐화 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 및 카르복실기 함유 비닐계 단량체로 되는 군에서 선택된 적어도 1종인 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼.

청구항 7.

제 4 항 기재의 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 함유 수성에멀젼을 응고, 탈수 및 건조시키므로써 얻어지는 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자.

청구항 8.

제 3 항 기재의 실리콘고무계 입자 0.1～100 중량부와 열가소성수지 100 중량부로 되는 열가소성수지 조성물.

청구항 9.

제 7 항 기재의 실리콘고무계 그라프트 공중합체 입자 1～150 중량부와 열가소성수지 100 중량부로 되는 열가소성수지 조성물.

청구항 10.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 열가소성수지가, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-N-페닐말레이미드 공중합체, α-메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메타크릴산메틸, 메타크릴산메틸-스티렌 공중합체, ABS 수지, AAS 수지, AES 수지, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌 에테르, 아크릴고무 함유 내충격성 개량제, 아크릴·실리콘 복합고무 함유 내충격성 개량제 및 부타디엔고무 함유 내충격성 개량제로 되는 군에서 선택된 적어도 1종의 수지인 열가소성수지 조성물.

청구항 11.

방향족 비닐계 단량체, 시안화 비닐계 단량체, 할로겐화 비닐계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 카르복실기 함유 비닐계 단량체 및 공역디엔계 단량체로 되는 군에서 선택된 적어도 1종의 비닐계 단량체 (a) 0.1～40 중량부를 유화중합하여 얻어지는 비닐계 (공)중합체 (A)를 포함하는 수성에멀젼에, 오르가노실록산 및 2관능 실란화합물 50～100 중량%, 3관능 이상의 실란화합물 0～50 중량% 및 중합성 비닐기 함유 실란화합물 0～50 중량% (합계량은 100 중량%이다)로 되는 실리콘고무 형성성분 (b) 60～99.9 중량부를, 비닐계 단량체 (a)와 실리콘고무 형성성분 (b)의 합계량이 100 중량부가 되도록 첨가하여 중합하는 것을 특징으로 하는 제 1 항 기재의 실리콘고무계 입자 함유 수성에멀젼의 제조방법.