

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 83/10

C08L101/02 C08G 77/442



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99800069.8

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1144843C

[22] 申请日 1999.2.10 [21] 申请号 99800069.8
[30] 优先权
[32] 1998.2.13 [33] JP [31] 31599/1998
[86] 国际申请 PCT/JP1999/000574 1999.2.10
[87] 国际公布 WO99/41315 日 1999.8.19
[85] 进入国家阶段日期 1999.9.24
[71] 专利权人 钟渊化学工业株式会社
地址 日本大阪
[72] 发明人 宫武信雄 泷川和德 滨口茂树
审查员 朱 颖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 41 页

[54] 发明名称 含有硅橡胶颗粒的水乳液及其制备方法

[57] 摘要

一种含硅橡胶颗粒的水乳液，其含有包括(A) 0.1 至 45% (重) 乙烯基均聚物或共聚物和(B) 55 至 99.9% (重) 硅橡胶的聚合物颗粒，其中所述聚合物颗粒的数均粒度为 0.008 至 0.1 μm ，粒度分布的变异系数至多 65%，所述乳液含有至多 10 重量份的乳化剂/100 重量份所述硅橡胶(B)；和在聚合物颗粒存在下接枝聚合乙烯基单体获得的含硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液。这些乳液因数均粒度小和粒度分布窄且因其中乳化剂含量少而不存在因乳化剂所致任何问题如着色，表现出硅橡胶的性能，适用于抗冲击改性剂、软化剂、纤维处理剂、头发处理剂、滑动剂、防水剂、模塑用加工助剂、阻燃剂、和涂料等。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种硅橡胶水乳液，含有聚合物颗粒，所述聚合物颗粒包括(A) 0.1 至 45wt% 乙烯基均聚物或共聚物和 (B) 55 至 99.9wt% 硅橡胶，其中所述聚合物颗粒的数均粒度为 0.008 至 0.1 μm ，粒度分布的变异系数至多 65%，所述乳液含有至多 10 重量份的乳化剂/100 重量份所述硅橡胶 (B)。

2. 权利要求 1 的水乳液，通过以下方法制备：将 (b) 60 至 99.9 重量份的形成硅橡胶的组分加入含有所述乙烯基均聚物或共聚物 (A) 的水乳液中，使所述形成硅橡胶的组分 (b) 聚合，其中所述形成硅橡胶的组分包括 50 至 100wt% 有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的混合物、0 至 50wt% 官能度至少 3 的硅烷化合物和 0 至 50wt% 含乙烯基的可聚合硅烷化合物，所述含乙烯基均聚物或共聚物 (A) 的水乳液是通过 (a) 0.1 至 40 重量份至少一种选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、含羧基的乙烯基单体和共轭二烯单体的乙烯基单体乳液聚合获得，乙烯基单体 (a) 和形成硅橡胶的组分 (b) 的总量为 100 重量份。

3. 一种硅橡胶颗粒，通过权利要求 1 的硅橡胶水乳液絮凝、然后脱水和干燥获得。

4. 权利要求 3 的硅橡胶颗粒，其中所述硅橡胶水乳液通过以下方法制备：将 (b) 60 至 99.9 重量份的形成硅橡胶的组分加入含有所述乙烯基均聚物或共聚物 (A) 的水乳液中，使所述形成硅橡胶的组分 (b) 聚合，其中所述形成硅橡胶的组分包括 50 至 100wt% 有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的混合物、0 至 50wt% 官能度至少 3 的硅烷化合物和 0 至 50wt% 含乙烯基的可聚合硅烷化合物，所述含乙烯基均聚物或共聚物 (A) 的水乳液是通过 (a) 0.1 至 40 重量份至少一种选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、含羧基的乙烯基单体和共轭二烯单体的乙烯基单体乳液聚合获得，乙烯基单体 (a) 和形成硅橡胶的组分 (b) 的总量为 100 重量份。

5. 一种含硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液, 是在权利要求 1 所述硅橡胶水乳液存在下聚合乙烯基单体(c)制备的。

6. 权利要求 5 的水乳液, 其中所述硅橡胶水乳液通过以下方法制备: 将(b) 60 至 99.9 重量份的形成硅橡胶的组分加入含有所述乙烯基均聚物或共聚物(A)的水乳液中, 使所述形成硅橡胶的组分(b)聚合, 其中所述形成硅橡胶的组分包括 50 至 100wt%有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的混合物、0 至 50wt%官能度至少 3 的硅烷化合物和 0 至 50wt%含乙烯基的可聚合硅烷化合物, 所述含乙烯基均聚物或共聚物(A)的水乳液是通过(a) 0.1 至 40 重量份至少一种选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、含羧基的乙烯基单体和共轭二烯单体的乙烯基单体乳液聚合获得, 乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的总量为 100 重量份。

7. 权利要求 5 的水乳液, 其中在 5 至 95 重量份包括在所述含硅橡胶水乳液中的聚合物颗粒存在下聚合 95 至 5 重量份所述乙烯基单体(c), 所述乙烯基单体(c)和所述聚合物颗粒的总量为 100 重量份。

8. 权利要求 5 或 7 的水乳液, 其中所述乙烯基单体(c)为选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、和含羧基的乙烯基单体的至少一种。

9. 一种硅橡胶基接枝共聚物颗粒, 通过权利要求 5 所述含硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液絮凝、然后脱水和干燥获得。

10. 权利要求 9 的硅橡胶基接枝共聚物颗粒, 其中在 5 至 95 重量份包括在权利要求 1 所述硅橡胶水乳液中的聚合物颗粒存在下聚合 95 至 5 重量份所述乙烯基单体(c)得到所述含硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液, 所述乙烯基单体(c)和所述聚合物颗粒的总量为 100 重量份。

11. 权利要求 9 或 10 的硅橡胶基接枝共聚物颗粒, 其中所述乙烯基单体(c)为选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、和含羧基的乙烯基单体的至少一种。

12. 一种热塑性树脂组合物, 包括热塑性树脂和 0.1 至 100 重量份权利要求 3 所述硅橡胶颗粒/100 重量份所述热塑性树脂。

13. 权利要求 12 的热塑性树脂组合物, 其中通过(a) 0.1 至 40 重量份至少一种选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、含羧基的乙烯基单体和共轭二烯单体的乙烯基单体乳液聚合获得含有乙烯基均聚物或共聚物(A)的水乳液, 将(b) 60 至 99.9 重量份的形成硅橡胶的组分加入含有乙烯基均聚物或共聚物(A)的水乳液中, 使所述形成硅橡胶的组分(b)聚合, 其中所述形成硅橡胶的组分包括 50 至 100wt%有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的混合物、0 至 50wt%官能度至少 3 的硅烷化合物和 0 至 50wt%含乙烯基的可聚合硅烷化合物, 乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的总量为 100 重量份, 然后将所述制成的硅橡胶水乳液絮凝、脱水和干燥, 得到所述硅橡胶颗粒。

14. 一种热塑性树脂组合物, 包括热塑性树脂和 1 至 150 重量份权利要求 9 所述硅橡胶基接枝共聚物颗粒/100 重量份所述热塑性树脂。

15. 权利要求 14 的组合物, 其中所述硅橡胶基接枝共聚物颗粒是在权利要求 1 的硅橡胶水乳液存在下聚合乙烯基单体(C)而获得, 其中所述乙烯基单体(C)的量为 95 至 5 重量份, 包括在所述硅橡胶水乳液中的聚合物颗粒量为 5 至 95 重量份, 乙烯基单体(C)和所述聚合物颗粒的总量为 100 重量份。

16. 权利要求 14 的组合物, 其中所述乙烯基单体(c)为选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、和含羧基的乙烯基单体的至少一种。

17. 权利要求 12 至 16 任一项的组合物, 其中所述热塑性树脂为选自聚氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-N-苯基马来酰亚胺共聚物、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、ABS 树脂、AAS 树脂、AES 树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、含丙烯酸橡胶的抗冲击改性剂、含丙烯酸-硅氧烷复合橡胶的抗冲击改性剂和含丁二烯橡胶的抗冲击改性剂的至少一种。

18. 权利要求 1 的硅橡胶水乳液的制备方法, 包括: 将(b) 60 至

99.9 重量份的形成硅橡胶的组分加入含有乙烯基均聚物或共聚物(A)的水乳液中,使所述形成硅橡胶的组分(b)聚合,其中所述形成硅橡胶的组分包括 50 至 100wt%有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的混合物、0 至 50wt%官能度至少 3 的硅烷化合物和 0 至 50wt%含乙烯基的可聚合硅烷化合物,所述含乙烯基均聚物或共聚物(A)的水乳液是通过(a) 0.1 至 40 重量份至少一种选自芳族乙烯基单体、乙烯基氟单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、含羧基的乙烯基单体和共轭二烯单体的乙烯基单体乳液聚合获得,乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的总量为 100 重量份。

含有硅橡胶颗粒的水乳液及其制备方法

技术领域

本发明涉及含有硅橡胶颗粒的水乳液及所述水乳液的制备方法，所述水乳液的数均粒度至多 $0.1\mu\text{m}$ 且有窄粒度分布，适用于抗冲击改性剂、软化剂、纤维处理剂、头发处理剂、滑动剂、防水剂、模塑用加工助剂、阻燃剂、和涂料等。

背景技术

硅橡胶有良好的性能如弹性、耐水性、热稳定性、耐气候性、阻燃性和润滑性，因而含有硅橡胶的水乳液广泛用于抗冲击改性剂、软化剂、纤维处理剂、头发处理剂、滑动剂、防水剂、模塑用加工助剂、阻燃剂、和涂料等。在这些应用中，调节硅橡胶颗粒水乳液的数均粒度不大于 $0.1\mu\text{m}$ 并使乳液的粒度分布窄能表现出更高的效能。为得到这种硅橡胶水乳液已提出一些建议，但尚未获得满意的乳液。

JP-A-62-141029 公开了一种含有粒度至多 $0.1\mu\text{m}$ 的硅橡胶颗粒的水乳液的制备方法，包括将由有机硅氧烷、乳化剂和水组成的乳液加入含水和聚合催化剂的反应体系中，进行聚合。

JP-A-5-194740 公开了一种含有粒度至多 $0.1\mu\text{m}$ 的硅橡胶颗粒的水乳液的制备方法，包括将由有机硅氧烷、硅氧烷基交联剂和硅氧烷基接枝剂的混合物、乳化剂和水组成的乳液滴加至含水和聚合催化剂的反应体系中，进行聚合。

然而，JP-A-62-141029 和 5-194740 所公开的两种方法中，要将乳液粒度调至不大于 $0.1\mu\text{m}$ 并使粒度分布变窄例如将度量粒度分布的变异系数（标准偏差/平均粒度（%））调至不大于 65% 时，硅橡胶水乳液中每 100 重量份硅橡胶需要至少 13 重量份乳化剂。因此，这种传统方法得到的硅橡胶水乳液用作抗冲击改性剂、滑动剂或阻燃剂时，造成模塑制品易着色的问题。而且，用作涂料或纤维处理剂时，产生防

水性降低的问题。

发明内容

因此,本发明的目的之一是提供一种数均粒度至多 $0.1\mu\text{m}$ 且粒度分布窄(变异系数至多 65%)的硅橡胶颗粒的水乳液,其乳化剂含量小。

本发明的另一目的是提供一种硅橡胶颗粒的水乳液的制备方法,根据此方法可用少量的乳化剂制备数均粒度至多 $0.1\mu\text{m}$ 且粒度分布窄的硅橡胶颗粒水乳液。

本发明的再一目的是提供一种含有硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液,其由数均粒度至多 $0.1\mu\text{m}$ 且粒度分布窄的硅橡胶颗粒制备。

本发明的再另一目的是提供一种树脂组合物,其中将这种硅橡胶颗粒和/或接枝共聚物颗粒掺入热塑性树脂中。

针对上述问题进行深入研究,本发明人发现:在乙烯基聚合物或共聚物的水乳液中聚合形成硅橡胶的组分,可在保持传统的含硅橡胶颗粒的水乳液的性能的情况下,用少量乳化剂获得数均粒度为 0.008 至 $0.1\mu\text{m}$ 、粒度分布的变异系数至多 65%的含硅橡胶颗粒的水乳液;在上述含硅橡胶颗粒的水乳液中聚合乙烯基单体得到硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液,其中乙烯基聚合物接枝到数均粒度小且粒度分布的变异系数小的含硅橡胶的聚合物颗粒上。

因此,本发明提供一种含硅橡胶颗粒的水乳液,其含有包括 (A) 0.1 至 45% (重) 乙烯基均聚物或共聚物和 (B) 55 至 99.9% (重) 硅橡胶的聚合物颗粒,其中所述聚合物颗粒的数均粒度为 0.008 至 $0.1\mu\text{m}$, 粒度分布的变异系数至多 65%, 所述乳液含有至多 10 重量份的乳化剂/100 重量份所述硅橡胶 (B)。

含有硅橡胶颗粒的水乳液通过以下方法制备: 将 (b) 60 至 99.9 重量份的形成硅橡胶的组分加入含有乙烯基均聚物或共聚物 (A) 的水乳液中, 使所述形成硅橡胶的组分 (b) 聚合, 其中所述形成硅橡胶的组分包括 50 至 100% (重) 有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的混合物、 0 至 50% (重) 官能度至少 3 的硅烷化合物和 0 至 50% (重) 含乙烯基的可聚合硅烷化合物, 所述含乙烯基均聚物或共聚物 (A) 的水乳液是通

过(a) 0.1至40重量份至少一种选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、(甲基)丙烯酸酯单体、含羧基的乙烯基单体和共轭二烯单体的乙烯基单体乳液聚合获得,乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的总量为100重量份。通过使含硅橡胶颗粒的水乳液絮凝,然后脱水和干燥得到硅橡胶颗粒。

本发明还提供一种含硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液,是通过在含有上述含硅橡胶颗粒的水乳液的水乳液中聚合乙烯基单体(c)制备的。所述接枝共聚物颗粒是通过含接枝共聚物颗粒的水乳液絮凝然后脱水干燥获得。

这些硅橡胶的水乳液和硅橡胶基接枝共聚物的水乳液有很小的平均粒度、窄粒度分布和低乳化剂含量。因而,它们能在不产生因乳化剂所致问题的情况下表现出理想的性能,非常适用于各种用途,例如用作抗冲击改性剂、软化剂、纤维处理剂、头发处理剂、滑动剂、防水剂、模塑用加工助剂、阻燃剂、和涂料等。

因此,本发明还提供一种热塑性树脂组合物,包括热塑性树脂和如上所述硅橡胶颗粒和/或硅橡胶基接枝共聚物颗粒。本发明的热塑性树脂组合物有极好的性能如抗冲击性、加工性、模塑制品表现、滑动性和阻燃性。

本文所用术语“乙烯基”表示包括可聚合的C=C键的概念如乙烯基和亚乙烯基,也包括共轭二烯化合物中所含C=C键。

具体实施方式

本发明硅橡胶水乳液是含有聚合物颗粒的水乳液,所述聚合物颗粒包括(A) 0.1至45%(重)乙烯基均聚物或共聚物和(B) 55至99.9%(重)硅橡胶。包括烯基均聚物或共聚物和硅橡胶的聚合物颗粒包括:例如,在乙烯基均聚物或共聚物(A)颗粒存在下聚合能形成硅橡胶(B)的组分(形成硅橡胶的组分(b))得到的聚合物颗粒;在硅橡胶颗粒(B)存在下聚合能形成乙烯基均聚物或共聚物(A)的组分(乙烯基单体(a))得到的聚合物颗粒;用含有乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的乳液,先聚合乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)中任一种,

然后进行其余的聚合得到的聚合物颗粒。其中，优选在乙烯基均聚物或共聚物颗粒(A)存在下聚合形成硅橡胶的组分(b)得到的聚合物颗粒，和在含有乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的乳液中，先聚合乙烯基单体(a)，然后进行形成硅橡胶的组分(b)的聚合得到的聚合物颗粒。特别优选在乙烯基均聚物或共聚物颗粒(A)存在下聚合形成硅橡胶的组分(b)得到的聚合物颗粒，因为所得的含硅橡胶颗粒的水乳液有良好的稳定性，尽管不知稳定性好的原因。

优选用于在乙烯基均聚物或共聚物颗粒(A)存在下聚合形成硅橡胶的组分(b)制备聚合物颗粒的乙烯基均聚物或共聚物颗粒(A)由这样的乙烯基均-或共聚物组成：在室温下浸于甲苯中24小时测量的其不溶于甲苯的分数为0至90%(重)、特别是0至30%(重)、更特别是0%(重)；其溶于溶剂部分的数均分子量为500至5 000 000、特别是1 000至1 000 000(按聚苯乙烯)，数均粒度为0.005至0.09 μm 、特别是0.005至0.07 μm ，粒度分布的变异系数为10至65%、特别是20至50%。如果不溶于甲苯部分的含量增高，则所得硅橡胶水乳液的数均粒度趋于变大。如果上述数均分子量太小或太大，则所得硅橡胶水乳液的数均粒度趋于变大。而且，数均粒度太小的颗粒本身难以得到，如果数均粒度太大，则所得硅橡胶水乳液的数均粒度趋于超过0.1 μm 。此外，粒度分布中变异系数太小的颗粒本身难以得到，如果变异系数太大，则所得硅橡胶水乳液的粒度分布趋于变宽。

用于制备乙烯基均-或共聚物(A)的单体的例子是：例如芳族乙烯基单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或对丁基苯乙烯；乙烯基氰单体如丙烯腈或甲基丙烯腈；卤代乙烯基单体如氯乙烯、二氯乙烯或二氟乙烯；(甲基)丙烯酸酯单体如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、或甲基丙烯酸羟乙酯；含羧基的乙烯基单体如衣康酸、(甲基)丙烯酸、富马酸或马来酸；共轭二烯单体如丁二烯、氯丁二烯或异戊二烯；等。这些可单独或混

合使用。其中，从所得硅橡胶水乳液的稳定性高及其粒度易变小的观点出发，优选含有 20 至 100%（重）、特别是 30 至 100%（重）丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸丁酯、丁二烯和丙烯腈之任一的单体。而且，苯乙烯、（甲基）丙烯酸等优选作为其共聚单体。

而且，分子中有至少两个可聚合的乙烯基的化合物和/或含有可聚合的乙烯基的硅烷化合物的用量可为每 100 重量份用于制备所述乙烯基均-或共聚物的单体至多 10 重量份。

分子中有至少两个可聚合的乙烯基的化合物为赋予乙烯基均-或共聚物（A）交联结构的交联剂，包括例如二乙烯基苯、甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯和其它已知交联剂。而且，含有可聚合的乙烯基的硅烷化合物起接枝剂的作用，使乙烯基均-或共聚物（A）的侧链和/或分子端具有与形成硅橡胶的组分（b）反应的接枝位。所用硅烷化合物例如后面详述的用于形成硅橡胶的组分（b）中的那些硅烷化合物。由于使用交联剂和/或接枝剂时所得硅橡胶水乳液的数均粒度趋于增加，所以要求足够小的平均粒度时优选不使用交联剂和/或接枝剂。

乙烯基均-或共聚物（A）的例子是例如聚丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物、丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、丙烯酸丁酯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物、丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯共聚物、聚甲基丙烯酸丁酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丁二烯、丁二烯-丙烯酸丁酯共聚物、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯等。聚合物（A）可以是交联聚合物或者可以是非交联聚合物，但优选非交联聚合物，因为所得硅橡胶水乳液的粒度变得较小。本文所用术语“共聚物”包括无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物和这些聚合方法组合制备的共聚物，没有特别地限制。

在乙烯基均-或共聚物（A）存在下聚合形成硅橡胶的组分（b）得到的硅橡胶（B）表现出硅氧烷所产生的柔软性等性能。聚合形成硅橡胶的组分（b）形成的硅橡胶（B）可与乙烯基聚合物（A）化学键合形成单一颗粒，或者可形成与乙烯基聚合物（A）物理混合态的单一颗粒。此

外，硅橡胶（B）可与乙烯基聚合物颗粒（A）以部分橡胶（B）与乙烯基聚合物（A）化学键合和部分橡胶（B）与乙烯基聚合物（A）物理混合的状态形成单一颗粒，或者所述乳液颗粒可以是至少两种上述单一颗粒的混合物。而且，硅橡胶（B）可与乙烯基聚合物颗粒（A）无关地形成硅橡胶颗粒，既不与乙烯基聚合物（A）化学键合也不与乙烯基聚合物（A）物理混合。

形成硅橡胶的组分(b)为通过来自有机硅氧烷和可选地硅烷化合物如双官能硅烷化合物、官能度至少3的硅烷化合物或含有可聚合的乙烯基的硅烷化合物的硅氧烷键形成硅橡胶（B）的组分。形成硅橡胶的组分(b)含有官能度至少3的多官能硅烷化合物或含可聚合的乙烯基的硅烷化合物时，得到交联的硅橡胶（B）。而且，当组分(b)含有含可聚合的乙烯基的硅烷化合物时，它为后面所述的乙烯基单体(c)提供接枝位。

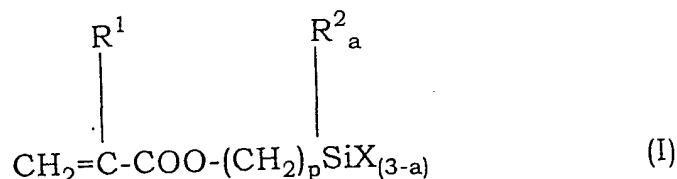
有机硅氧烷和双官能硅烷化合物构成硅橡胶（B）的主链。有机硅氧烷的例子为例如环状硅氧烷如六甲基环丙硅氧烷、八甲基环丁硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷、十二甲基环己硅氧烷或三甲基三苯基环硅氧烷，和线性有机硅氧烷低聚物等。双官能硅烷化合物的例子为例如二乙氧基二甲基甲硅烷、二甲氧基二甲基甲硅烷、二苯基二甲氧基甲硅烷、二苯基二乙氧基甲硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基甲硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基甲硅烷、4-氨基丁基甲基二甲氧基甲硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基甲硅烷、3-缩水甘油基丙基甲基二甲氧基甲硅烷、十七氟癸基甲基二甲氧基甲硅烷、三氟丙基甲基二甲氧基甲硅烷、十八烷基甲基二甲氧基甲硅烷等。有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的这些组合中，从经济的观点出发，优选八甲基环丁硅氧烷和至少两种环状硅氧烷的混合物。

官能度至少3的硅烷化合物作为通过与有机硅氧烷和双官能硅烷化合物共聚引入交联结构从而赋予硅橡胶（B）橡胶弹性的组分，即作为硅橡胶的交联剂。其例子为例如四官能和三官能的烷氧基硅烷化合物如四乙氧基甲硅烷、甲基三乙氧基甲硅烷、甲基三甲氧基甲硅烷、乙

基三乙氧基甲硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基甲硅烷、3-氨基丙基三甲氧基甲硅烷、4-氨基丁基三甲氧基甲硅烷、3-氯丙基三甲氧基甲硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基甲硅烷、十七氟癸基三甲氧基甲硅烷、三氟丙基三甲氧基甲硅烷和十八烷基三甲氧基甲硅烷等。其中从交联效率高的观点出发优选四乙氧基甲硅烷。

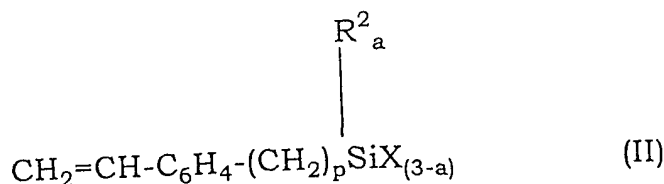
含可聚合的乙烯基的硅烷化合物是通过与有机硅氧烷、双官能硅烷化合物或官能度至少 3 的硅烷化合物共聚将可聚合的乙烯基引入侧链或分子链端部的组分。可聚合的乙烯基在与由后面所述乙烯基单体(c)形成的乙烯基均-或共聚物化学键合时起接枝活性点的作用。此外,由于通过后面所述的自由基聚合引发剂导致接枝活性点之间的自由基反应可形成交联,所以含可聚合的乙烯基的硅烷化合物可作为交联剂。

含可聚合的乙烯基的硅烷化合物的例子为:例如,式(I)的硅烷化合物:



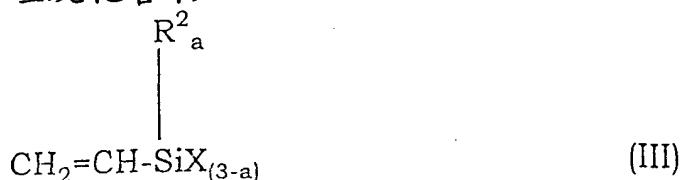
其中 R^1 为氢原子或甲基, R^2 为有 1 至 6 个碳原子的一价烃基, X 为有 1 至 6 个碳原子的烷氧基, a 为 0、1 或 2, 和 p 为 1 至 6 的整数;

式(II)的硅烷化合物:



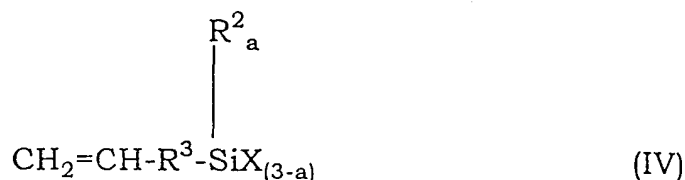
其中 R^2 、X、a 和 p 如前面所定义;

式(III)的硅烷化合物:



其中 R^2 、 X 、 a 和 p 如前面所定义；

式 (IV) 的硅烷化合物：



其中 R^2 、 X 、 a 和 p 如前面所定义， R^3 为有 1 至 6 个碳原子的二价烃基；

式 (V) 的硅烷化合物：



其中 R^2 、 X 、 a 和 p 如前面所定义， R^4 为有 1 至 18 个碳原子的二价烃基等。

式 (I) 至 (V) 中 R^2 的例子为例如烷基如甲基、乙基或丙基，和苯基等。 X 的例子为例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基等。式 (IV) 中 R^3 的例子为例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等。式 (V) 中 R^4 的例子为例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等。

硅烷化合物 (I) 的例子为例如 β -甲基丙烯酰氧基乙基二甲氧基甲基甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三丙氧基甲硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二丙氧基甲基甲硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基甲硅烷等。硅烷化合物 (II) 的例子为例如对乙烯基苯基二甲氧基甲基甲硅烷、对乙烯基苯基三甲氧基甲硅烷、对乙烯基苯基三乙氧基

甲硅烷、对乙烯基苯基二乙氧基甲基甲硅烷等。硅烷化合物(III)的例子为例如乙烯基甲基二甲氧基甲硅烷、乙烯基甲基二乙氧基甲硅烷、乙烯基三甲氧基甲硅烷、乙烯基三乙氧基甲硅烷等。硅烷化合物(IV)的例子为例如烯丙基甲基二甲氧基甲硅烷、烯丙基甲基二乙氧基甲硅烷、烯丙基三甲氧基甲硅烷、烯丙基三乙氧基甲硅烷等。硅烷化合物(V)的例子为例如巯丙基三甲氧基甲硅烷、巯丙基二甲氧基甲基甲硅烷等。其中,从经济和高反应性的观点出发,优选使用式(I)、(II)和(V)的硅烷化合物。

在上述含可聚合的乙烯基的硅烷化合物为三烷氧基甲硅烷型的情况下,它们也起交联剂的作用。

关于聚合中有机硅氧烷、双官能硅烷化合物、官能度至少3的硅烷化合物和含可聚合的乙烯基的硅烷化合物在形成硅橡胶的组分(b)中的比例,优选有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的总比例为50至100%(重)、特别是70至100%(重)、更特别是90至100%(重),其中有机硅氧烷与双官能硅烷化合物之比为100/0至50/50(重)、特别是100/0至70/30(重),官能度至少3的硅烷化合物的比例为0至50%(重)、特别是0至30%(重)、更特别是0至10%(重),含可聚合的乙烯基的硅烷化合物的比例为0至50%(重)、特别是0至30%(重)、更特别是0至10%(重)。

如果有机硅氧烷和双官能硅烷化合物的总比例低于50%(重),则所得硅橡胶(B)趋于难以表现出柔软性。官能度至少3的硅烷化合物和含可聚合的乙烯基的硅烷化合物是可选组分。如果这些组分之任一的比例超过50%(重),则难以表现出硅橡胶的性能。为获得使用官能度至少3的硅烷化合物或含可聚合的乙烯基的硅烷化合物所产生的效果,其用量均至少为0.5%(重)是理想的。

聚合物颗粒浸于甲苯中24小时测得的在乙烯基均-或共聚物颗粒(A)存在下聚合形成硅橡胶的组分(b)所得聚合物颗粒的不溶于甲苯的分数为0至95%(重)、特别是0至90%(重)。如果不溶于甲苯的分数太大,则难以表现出橡胶的性能。

制备含乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的乳液、先聚合乙烯基单体(a)、然后聚合形成硅橡胶的组分(b)得到的聚合物颗粒趋于有比将组分(b)加至乙烯基聚合物(A)的乳液中使之聚合所得上述聚合物颗粒的粒度大。与制备乙烯基均-或共聚物(A)所用乙烯基单体相同的乙烯基单体可以此法中用作乙烯基单体(a)。而且,乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的各组分的比例与上述在乙烯基均-或共聚物(A)存在下聚合形成硅橡胶的组分(b)制备聚合物颗粒中相同。

聚合物颗粒浸于甲苯中24小时测得的制备含乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的乳液、先聚合乙烯基单体(a)、然后聚合形成硅橡胶的组分(b)得到的聚合物颗粒的不溶于甲苯的分数为0至95%(重)是优选的,特别是0至90%(重)。如果不溶于甲苯的分数太大,则难以表现出橡胶的性能。

本发明含硅橡胶颗粒的水乳液的颗粒中聚合物组分的比例对于乙烯基均-或共聚物(A)为0.1至45%(重)、优选0.6至35%(重)、更优选1至12%(重),对于硅橡胶(B)为55至99.9%(重)、优选65至99.4%(重)、更优选88至99%(重)。如果颗粒中乙烯基均-或共聚物(A)的比例低于0.1%(重),即如果硅橡胶(B)的比例高于99.9%(重),则含有硅橡胶颗粒的水乳液的粒度趋于变大。如果颗粒中乙烯基均-或共聚物(A)的比例高于45%(重),即如果硅橡胶(B)的比例低于55%(重),则难以表现出硅橡胶的性能。

本发明含硅橡胶颗粒的水乳液的数均粒度为0.008至0.1 μm 、优选0.008至0.06 μm 、更优选0.008至0.04 μm 。难以获得数均粒度小于0.008 μm 的乳液,如果数均粒度大于0.1 μm ,则预计作为抗冲击改性剂时赋予抗冲击性的效果趋于降低。

而且,数均粒度的粒度分布中变异系数为10至65%、优选20至55%、更优选20至50%。难以获得变异系数小于10%的颗粒。如果变异系数大于65%,则预计作为抗冲击改性剂时赋予抗冲击性的效果趋于降低。

本发明含硅橡胶颗粒的水乳液中乳化剂的含量为每100重量份硅橡胶(B)至多10重量份、优选0.5至8重量份、更优选1.5至6重量

份。如果乳化剂的含量大于 10 重量份，则例如乳液作为抗冲击改性剂或滑动剂用于热塑性树脂时，树脂的外观变差。如果乳化剂含量低于 0.5 重量份，则乳液的稳定性趋于下降。

优选地，本发明含硅橡胶颗粒的水乳液的固含量为 10 至 50%（重），特别是 15 至 40%（重）。如果固含量低于 10%（重），则例如用作抗冲击改性剂时必须使用大量乳液，因为有效组分的浓度小，从而生产率下降。如果固含量大于 50%（重），则乳液的稳定性趋于下降。

以下解释本发明含硅橡胶颗粒的水乳液的制备方法。

例如按以下方式制备含有在乙烯基均-或共聚物（A）存在下聚合形成硅橡胶的组分（b）所得聚合物颗粒的水乳液。

优选地，向乳液聚合 0.1 至 40 重量份、特别是 0.5 至 30 重量份、更特别是 1 至 10 重量份至少一种用于制备乙烯基均-或共聚物（A）的组分（乙烯基单体（a））所得乙烯基均-或共聚物（A）的水乳液中，加入含有 60 至 99.9 重量份、特别是 80 至 99.5%（重）、更特别是 90 至 99%（重）形成硅橡胶的组分（b）的水乳液，使组分（a）和（b）的总量为 100 重量份，然后聚合组分（b）形成硅橡胶（B），其中用于制备乙烯基均-或共聚物（A）的组分选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、卤代乙烯基单体、（甲基）丙烯酸酯单体、含羧基的乙烯基单体和共轭二烯单体，形成硅橡胶的组分（b）包括 50 至 100%（重）、特别是 70 至 100%（重）、更特别是 90 至 100%（重）有机硅氧烷和双官能硅烷化合物；0 至 50%（重）、特别是 0 至 30%（重）、更特别是 0 至 10%（重）官能度至少 3 的硅烷化合物；和 0 至 50%（重）、特别是 0 至 30%（重）、更特别是 0 至 10%（重）含可聚合的乙烯基的硅烷化合物。

按常用的乳液聚合法（例如按 JP-A-50-88169 或 61-1417469 中公开的方法）聚合乙烯基单体（a）获得乙烯基均-或共聚物（A）的水乳液。

乙烯基均-或共聚物（A）的水乳液的数均粒度优选（如前面所述）为 0.005 至 0.09 μm 、特别是 0.005 至 0.07 μm ，粒度分布中的变异系数优选为 10 至 65%、特别是 20 至 50%。

调节乙烯基单体（a）的乳液聚合中所用乳化剂（以下称为“乳化剂

(α)”) 的量易获得粒度在上述范围内的乳液。

优选地, 乳化剂(α) 的量为每 100 重量份形成硅橡胶的组分(b) 0.001 至 7.95 重量份、特别是 0.01 至 7 重量份、更特别是 0.1 至 5 重量份。如果此量低于 0.001 重量份, 则乙烯基均-或共聚物(A) 的水乳液的数均粒度将大于 $0.09\mu\text{m}$, 所得硅橡胶水乳液的数均粒度趋于超过 $0.1\mu\text{m}$ 。另一方面, 如果此量高于 7.95 重量份, 则乳化剂(α) 和形成硅橡胶的组分(b) 的聚合中所用乳化剂的总量将超过 8 重量份。因此, 由于形成硅橡胶的组分(b) 的聚合转化率通常为 80%(重) 或更高, 所以含硅橡胶颗粒的水乳液中乳化剂量将为每 100 重量份硅橡胶 10 重量份或更高, 从而用作例如抗冲击改性剂时树脂的外观趋于变差。

优选地, 乳化剂(α) 的量也为每 100 重量份乙烯基单体(a) 0.0015 至 7950 重量份、特别是 0.015 至 7000 重量份。如果此量低于 0.0015 重量份, 则含硅橡胶颗粒的水乳液的数均粒度趋于超过 $0.1\mu\text{m}$, 如果此量高于 7950 重量份, 则用作例如抗冲击改性剂时树脂的外观趋于变差。

通常的乳液聚合中所用乳化剂可用作乳化剂(α), 没有任何特殊限制。乳化剂(α) 的例子为例如阴离子表面活性剂如油酸钠、油酸钾、棕榈酸钠、棕榈酸钾、松香的钠盐、松香的钾盐、烷基苯磺酸、烷基苯磺酸钠、烷基磺酸、烷基磺酸钠、磺基琥珀酸(二) 烷基酯钠、聚氧乙烯壬基苯基醚磺酸钠或烷基硫酸钠; 非离子表面活性剂如聚氧乙烯壬基苯基醚或聚氧乙烯月桂基醚; 阳离子表面活性剂如苄基甲基十二烷基氢氧化铵、辛基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、或十六烷基三甲基氯化铵等。这些乳化剂可单独或混合使用。从乳液稳定性高的观点出发, 优选烷基苯磺酸钠、烷基磺酸钠、磺基琥珀酸(二) 烷基酯钠、烷基硫酸钠和苄基甲基十二烷基氢氧化铵。

而且, 基于 100 重量份乙烯基单体(a) 和形成硅橡胶的组分(b) 的总量, 乙烯基单体(a) 的量为 0.1 至 40 重量份、特别是 0.5 至 30 重量份、更特别是 1 至 10 重量份。如果乙烯基单体(a) 的量低于 0.1 重量份, 则所得硅橡胶水乳液的粒度趋于变大, 如果其量大于 40 重量份, 则形

成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率趋于降低。

可在无特殊限制的情况下进行聚合中的自由基反应，只要采用通常的自由基聚合，例如通过热分解自由基引发剂进行聚合的方法或使用还原剂的氧化还原聚合法。

自由基引发剂的例子是有机过氧化物如氢过氧化枯烯、氢过氧化叔丁基、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、过氧化二叔丁基、叔丁基过氧月桂酸酯或过氧化月桂酰；无机过氧化物如过硫酸钾或过硫酸铵；偶氮化合物如 2, 2'-偶氮二异丁腈或 2, 2'-偶氮二-2, 4-二甲基戊腈等。其中，从高反应性的观点出发优选使用有机过氧化物和无机过氧化物。

用于氧化还原体系的还原剂的例子是硫酸亚铁/葡萄糖/焦磷酸钠的混合物、硫酸亚铁/右旋糖/焦磷酸钠的混合物、硫酸亚铁/甲醛合次硫酸氢钠/乙二胺乙酸酯的混合物等。

自由基聚合引发剂的用量通常为每 100 重量份乙烯基单体(a) 0.005 至 20 重量份、特别是 0.01 至 10 重量份、更特别是 0.03 至 5 重量份。如果引发剂的用量低于 0.005 重量份，则聚合速度低，从而生产效率趋于下降，如果其用量高于 20 重量份，则聚合期间产生的热量增大，从而生产变得困难。

根据需要，自由基反应时也可使用链转移剂。链转移剂无特殊限制，通常的乳液聚合中使用的任何链转移剂均可使用。链转移剂的例子为例如叔十二烷硫醇、正辛烷硫醇、正十四烷硫醇、正己烷硫醇等。链转移剂的用量优选为每 100 重量份乙烯基单体(a) 0.01 至 5 重量份。如果此量低于 0.01 重量份，则无效果，如果其量多于 5 重量份，则聚合速度趋于下降，从而生产效率降低。

优选地，乙烯基单体(a)聚合中的反应温度为 30 至 120℃。

优选地，聚合体系的 pH 为 1.2 至 12、特别是 2 至 11。如果 pH 低于 1.2 或大于 12，用(甲基)丙烯酸酯单体作为乙烯基单体(a)时，聚合期间其侧链中的酯键易水解。

优选地，如此获得的乙烯基均-或共聚物(A)的水乳液的固体浓度

为 0.1 至 50% (重)、特别是 0.5 至 40% (重)。如果固体浓度低于 0.1% (重), 所得含硅橡胶颗粒的水乳液的粒度趋于变大。如果固体浓度高于 50% (重), 乳液的稳定性趋于下降。

可将形成硅橡胶的组分 (b) 的乳液加入乙烯基均-或共聚物 (A) 的水乳液中, 在酸性或碱性条件下聚合形成硅橡胶的组分 (b) 形成硅橡胶 (B), 获得含硅橡胶颗粒的水乳液。特别地, 从所得含硅橡胶颗粒的水乳液的粒度易变小的观点出发, 优选在酸性条件下聚合组分 (b)。

可使形成硅橡胶的组分 (b)、乳化剂 (以下称为“乳化剂 (β)”) 和水混合, 向所得混合物施加机械剪切力制备乳液, 将所得乳液加入上述乙烯基均-或共聚物 (A) 的水乳液中, 在酸性或碱性条件下在不低于 60℃ 的温度下加热混合的乳液, 在乳液状态下进行形成硅橡胶的组分 (b) 的聚合。

形成硅橡胶的组分 (b) 中所包括的化合物中, 有机硅氧烷和双官能硅烷化合物可能先聚合形成含硅橡胶颗粒的水乳液, 然后将官能度至少 3 的硅烷化合物和/或含可聚合乙烯基的硅烷化合物以原样或乳液形式在酸性或碱性条件下以上述范围内的量加入其中, 使其聚合。优选以这样的方式加入含可聚合乙烯基的硅烷化合物, 以防止可聚合的乙烯基因在产生硅橡胶 (B) 的聚合中被加热而失活。

作为乳化剂 (β), 一般在酸性条件下使用在酸性条件下不失去乳化能力的阴离子和非离子表面活性剂, 在碱性条件下使用阳离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的例子为例如烷基苯磺酸、烷基苯磺酸钠、烷基磺酸、烷基磺酸钠、磺基琥珀酸 (二) 烷基酯钠、聚氧乙烯壬基苯基醚磺酸钠、烷基硫酸钠等。这些阴离子表面活性剂可单独或混合使用。非离子表面活性剂的例子为例如聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚等。非离子表面活性剂可单独或混合使用, 或者可与阴离子表面活性剂组合使用。阳离子表面活性剂的例子为例如苄基甲基十二烷基氢氧化铵、辛基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵等。这些阳离子表面活性剂可单独或混合使用。从稳定乳液的作用相对较高的观点出发, 优选烷基苯磺酸、烷基苯磺酸

钠、烷基磺酸、烷基磺酸钠、磺基琥珀酸(二)烷基酯钠、和苄基甲基十二烷基氢氧化铵。进一步地,特别优选烷基苯磺酸、烷基磺酸和苄基甲基十二烷基氢氧化铵,因为它们也起形成硅橡胶的组分的聚合催化剂的作用。乳化剂(β)可与乳化剂(α)相同或不同。

乳化剂(β)的量为每 100 重量份乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的总量至少 0.05 重量份、特别是至少 0.1 重量份,但调节至乳化剂(β)与乳化剂(α)的总量为每 100 重量份形成硅橡胶的组分(b)至多 8 重量份、优选至多 7 重量份、更优选至多 6 重量份。如果乳化剂(β)的量低于 0.05 重量份,则形成硅橡胶的组分(b)易发生相分离,从而组分(b)的聚合速度趋于降低。如果乳化剂(α)和(β)的总量超过 8 重量份,则产品用作例如树脂的抗冲击改性剂或滑动剂时热塑性树脂的外观趋于变差。

而且,优选乳化剂(α)和(β)的总量为每 100 重量份乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的总量 0.5 至 8 重量份、特别是 1.5 至 7 重量份。如果此总量低于 0.5 重量份,则含硅橡胶颗粒的水乳液的稳定性趋于下降,如果此总量高于 8 重量份,则产品用作例如树脂的抗冲击改性剂时热塑性树脂的外观趋于变差,或者用作纤维处理剂或涂料时防水性变差。

从乙烯基单体(a)制备乙烯基均-或共聚物(A)中聚合转化率通常至少 95%(重),在来自乙烯基单体(a)的乙烯基均-或共聚物(A)存在下聚合形成硅橡胶的组分(b)中聚合转化率通常至少 80%(重)。因而,要控制最终乳液中乳化剂量为每 100 重量份硅橡胶(B) 10 重量份或更低,优选使用乳化剂的总量(即乳化剂(α)和(β)的总量)为每 100 重量份(乙烯基单体(a)的量) $\times$ 95%(重)和(形成硅橡胶的组分(b)的量) $\times$ 80%(重)的总量至多 10 重量份、特别是至多 8 重量份、更特别是至少 6 重量份。从控制硅橡胶乳液的数均粒度至多 0.1 μ m 和保持乳液稳定的观点出发,乳化剂总量的下限为 0.6 重量份。

优选地,从所得含硅橡胶颗粒的水乳液的处理角度出发,水的用量应使固体浓度在 10 至 50%(重)的范围内。

优选地,用高速搅拌器如均混器或特殊的分散机如高压均化器或超声波分散机搅拌组分(b)、乳化剂(β)和水的混合物制备形成硅橡胶的组分(b)的乳液,使平均液滴大小为 100 μm 或更小,从而以适当的速度进行聚合。

可立即将形成硅橡胶的组分(b)的乳液加入乙烯基聚合物(A)的水乳液中。但要获得较窄的粒度分布,优选将组分(b)的乳液分成两或多个部分加入,或滴加组分(b)的乳液使组分(b)的加入速度基于 100 重量份乙烯基聚合物(A)和组分(b)的总量为每小时至多 40 重量份。

在立即加乳液的情况下,可使聚合体系在添加形成硅橡胶的组分(b)的乳液之前或之后呈酸性或碱性。然而,在间歇加入或滴加的情况下,优选在添加之前使体系呈酸性或碱性。

通过向体系中加入无机酸如硫酸或盐酸或有机酸如烷基磺酸、烷基苯磺酸或三氟乙酸调节酸性条件。体系的 pH 优选为 1.0 至 3、特别是 1.2 至 2.5。如果 pH 低于 1.0,当乙烯基聚合物(A)为(甲基)丙烯酸酯聚合物时,其侧链中的酯键易水解,如果 pH 大于 3,则形成硅橡胶的组分(b)的聚合速度趋于降低。

用烷基磺酸或烷基苯磺酸作为乳化剂(α)时,可减少酸的加入量。

通过向体系中加入无机碱如氢氧化钠、氢氧化钾或氨或有机碱如吡啶或苄基甲基十二烷基氢氧化铵调节碱性条件。体系的 pH 优选为 11 至 13.5、特别是 11.5 至 13。如果 pH 低于 11.0,则形成硅橡胶的组分(b)的聚合速度趋于降低。如果 pH 大于 13,当乙烯基聚合物(A)为(甲基)丙烯酸酯聚合物时,其侧链中的酯键易水解。

用苄基甲基十二烷基氢氧化铵作为乳化剂(α)时,可减少碱的加入量。

优选地,形成硅橡胶的组分(b)的聚合在 60 至 120 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行,特别是 70 至 100 $^{\circ}\text{C}$,以使聚合速度适当。

优选中和所得含硅橡胶颗粒的水乳液以提高储存稳定性,聚合在酸性条件下进行时加入碱性水溶液如氢氧化钠或氢氧化钾中和,或聚合在碱性条件下进行时加入酸性水溶液如硫酸或盐酸中和。中和之前,

换言之，在酸性或碱性条件下，构成硅橡胶主链的 Si-O-Si 键在断裂和形成间处于平衡状态，此平衡随温度而改变。温度降低时，平衡移向形成侧，因而易产生高分子量或高度交联的硅橡胶。希望得到高分子量或高度交联的硅橡胶时，优选在 60℃ 或更高温度下进行聚合后使反应混合物冷却至约室温，保持此温度 5 至 100 小时，然后中和。

例如，可按以下方式制备含乙烯基单体 (a) 和形成硅橡胶的组分 (b) 的水乳液，先聚合乙烯基单体 (a)，再聚合组分 (b)，得到含聚合物颗粒的水乳液。

首先，混合乙烯基单体 (a) 和形成硅橡胶的组分 (b) 制备其混合物。向混合物中加入自由基聚合引发剂，并使之与乳化剂和水混合，施加机械剪切制备乳液。使乳液经乙烯基单体 (a) 的聚合，然后使之呈酸性或碱性聚合形成硅橡胶的组分，从而可得到含硅橡胶颗粒的水乳液。

作为乙烯基单体 (a)、形成硅橡胶的组分 (b) 和自由基聚合引发剂，可使用上述在乙烯基聚合物 (A) 的颗粒存在下制备聚合物颗粒的方法中所用的那些。各组分的量也可相同。

用上述乳化剂 (β) 作为此方法中的乳化剂。优选乳化剂的量为每 100 重量份乙烯基单体 (a) 和形成硅橡胶的组分 (b) 的总量 0.5 至 8 重量份、特别是 1.5 至 7 重量份。如果此量低于 0.5 重量份，则硅橡胶水乳液的稳定性趋于下降。如果此量超过 8 重量份，则产品用作树脂的抗冲击改性剂或滑动剂时热塑性树脂的外观趋于变差，或者用作纤维处理剂或涂料时防水性趋于变差。

通过机械剪切制备乳液可在与上述制备形成硅橡胶的组分 (b) 的乳液相同的条件下用相同的方法进行。

乙烯基单体 (a) 和形成硅橡胶的组分 (b) 的聚合均可在适用于上述在乙烯基聚合物 (A) 的颗粒存在下聚合组分 (b) 制备聚合物颗粒的条件下进行。

如此获得的含硅橡胶颗粒的水乳液趋于有在 0.01 至 0.1μm 范围内的较大数均粒度，但其粒度分布不同于在乙烯基聚合物 (A) 存在下聚合组分 (b) 得到的含硅橡胶颗粒的水乳液。

按上述方法获得的本发明含硅橡胶颗粒的水乳液适用于如抗冲击改性剂、纤维处理剂、滑动剂、防水剂、模塑用加工助剂、阻燃剂、和涂料等。

可在含硅橡胶颗粒的水乳液存在下聚合乙烯基单体(c)制备本发明含硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液(下面也称为“接枝共聚物颗粒”)。该乙烯基单体(C)的实例是芳族乙烯基单体、乙烯基氰单体、含卤乙烯基单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体和含羧基的乙烯基单体以及它们的混合物。

该接枝共聚物颗粒有乙烯基单体(c)的聚合物接枝至包括乙烯基聚合物(A)和硅橡胶(B)的聚合物颗粒上的结构。优选该接枝共聚物颗粒的数均粒度至少 $0.008\mu\text{m}$ 、特别是至少 $0.01\mu\text{m}$ ，且至多 $0.3\mu\text{m}$ 、特别是至多 $0.1\mu\text{m}$ 。数均粒度低于 $0.008\mu\text{m}$ 的接枝共聚物颗粒难以制备。如果数均粒度大于 $0.3\mu\text{m}$ ，则难以表现出硅橡胶的性能。

将接枝共聚物颗粒因室温下浸于甲苯中24小时测量的接枝共聚物颗粒中不溶性物质的含量优选至少10%(重)、特别是至少50%(重)。如果不溶于甲苯的物质含量低于10%(重)，则乙烯基单体(c)的非接枝聚合物的比例增加，从而导致颗粒用作例如抗冲击改性剂、纤维处理剂、涂料等时各种物性下降。

乙烯基单体(c)用于例如增加含硅橡胶的聚合物颗粒和热塑性树脂间的相容性，从而使颗粒均匀地分散于热塑性树脂中，以改善热塑性树脂的抗冲击性、或如用作纤维处理剂时所需改善与纤维的粘合力、或如用作涂料时所需改善成膜性。

优选地，乙烯基单体(c)与上述含硅橡胶颗粒的水乳液中所含聚合物颗粒之比为5/95至95/5(重)、特别是10/90至90/10(重)。如果乙烯基单体(c)的比例太高，例如，由于硅橡胶(B)的含量太低，用作抗冲击改性剂时趋于不表现出足够的抗冲击性，或者用作纤维处理剂时性能如防水性趋于下降，或者用作涂料时成膜性趋于变差。如果乙烯基单体(c)的比例太低，则性能如与热塑性树脂的相容性、与纤维的粘合力、和膜强度不能得到足够的改善。

接枝聚合中所用自由基聚合引发剂可以是乙烯基单体(a)的聚合中所用的那些，其量可与乙烯基单体(a)的聚合中相同。而且，与还原剂

组合使用时,也可使用乙烯基单体(a)的聚合中所用的那些。使用链转移剂时,也可使用乙烯基单体(a)的聚合中所用的那些,其量可相同。

在含有硅橡胶颗粒的水乳液存在下聚合乙烯基单体(c)可按通常的晶种乳液聚合法进行。特别地,优选滴加乙烯基单体(c)和自由基聚合引发剂的液体混合物进行聚合。而且,乙烯基单体(c)可以一级或多级聚合。

在上述聚合中,如果硅橡胶(B)含有可聚合的乙烯基,则当乙烯基单体(c)通过自由基聚合引发剂聚合时乙烯基单体(c)与硅橡胶(B)的可聚合乙烯基反应形成接枝。如果乙烯基均-或共聚物(A)交联,乙烯基单体(c)也与用作交联剂的有至少两个可聚合乙烯基的单体的剩余的未反应的可聚合乙烯基之一反应形成接枝。在硅橡胶(B)和乙烯基聚合物(A)均没有可聚合的乙烯基的情况下,如果使用特别的自由基聚合引发剂如过氧月桂酸叔丁酯,它从有机基团如与硅原子键合的甲基中抽取氢,乙烯基单体(c)与所得自由基聚合形成接枝。

而且,如果含有0.1至30%(重)、优选0.5至20%(重)含可聚合乙烯基的硅烷化合物的乙烯基单体(c)聚合并在不大于pH5的酸性条件或不小于pH11的碱性条件下经再分配反应,则形成接枝。原因是硅氧烷主链中的Si-O-Si键在酸性或碱性条件下处理断裂和形成的平衡状态,因而,如果乙烯基单体和含可聚合乙烯基的硅烷化合物在此平衡状态共聚,则硅烷以已通过聚合产生的或在产生过程中的乙烯基共聚物的侧链形式存在,与硅氧烷链反应形成接枝。如果含可聚合乙烯基的硅烷化合物的量低于0.1%(重),则乙烯基单体(c)的接枝比例下降,从而接枝共聚物颗粒的不溶于甲苯的物质含量趋于降低,如果此量高于30%(重),则乳液的稳定性趋于下降。

从提高接枝共聚物颗粒中不溶于甲苯的物质含量的观点出发,优选利用再分配反应制备接枝共聚物颗粒。

从而获得含硅橡胶基接枝共聚物颗粒的水乳液,其中乙烯基单体(c)接枝聚合至上述硅橡胶颗粒上。这种水乳液适用作抗冲击改性剂、滑动剂、纤维处理剂、和涂料等。

在硅橡胶水乳液存在下聚合乙烯基单体(c)中,乙烯基单体(c)在没有对应于被接枝到主链(即包括乙烯基聚合物(A)和硅橡胶(B)的聚合物颗粒)上的接枝共聚物的接枝(即乙烯基单体(c)的聚合物)部分的情况下单独聚合成副产物所谓的自由聚合物。因此,以接枝共聚物和自由聚合物的混合物形式得到接枝聚合产品。本文所用术语“接枝共聚物”包括这种接枝共聚物和自由聚合物的混合物。

按传统方法从上面得到的硅橡胶水乳液和接枝共聚物水乳液中回收聚合物粉末,例如向水乳液中加入金属盐如氯化钙、氯化镁或硫酸镁或无机或有机酸如盐酸、硫酸、磷酸或乙酸使水乳液絮凝,然后使沉积的聚合物脱水和干燥。喷雾干燥法也适用。

这些硅橡胶和接枝共聚物粉末可用作抗冲击改性剂、滑动剂、防水剂、模塑材料加工助剂、阻燃剂等。

将如此得到的硅橡胶颗粒和接枝共聚物颗粒掺入各种热塑性树脂中得到有改善的抗冲击性、加工性、滑动性和阻燃性的热塑性树脂组合物。

热塑性树脂的例子为例如聚氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-N-苯基马来酰亚胺共聚物、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、ABS树脂、AAS树脂、AES树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯醚、已知的抗冲击改性剂如含丙烯酸类橡胶的抗冲击改性剂、含丙烯酸-硅氧烷复合橡胶的抗冲击改性剂和含丁二烯橡胶的抗冲击改性剂、和其它已知的热塑性树脂。

硅橡胶颗粒的用量为每100重量份热塑性树脂0.1至100重量份。从物性平衡的观点出发,优选用量为每100重量份热塑性树脂0.3至80重量份。如果此量太小,则不能获得添加的效果,如果此量太大,则难以保持热塑性树脂的性能如刚性和表面硬度。

接枝共聚物颗粒的用量为每100重量份热塑性树脂1至150重量份。从物性平衡的观点出发,优选每100重量份热塑性树脂3至120重量份。如果此量太小,则不能获得添加的效果,如果此量太大,则

难以保持热塑性树脂的性能如刚性和表面硬度。

而且，硅橡胶颗粒和接枝共聚物颗粒可一起掺入热塑性树脂中。在此情况下，其各自的量可在上述范围内选择。

热塑性树脂与从乳液中分离出的硅橡胶粉末和/或接枝共聚物粉末的混合可这样进行：先通过 Henschel 混合机或螺条混合机等混合，再通过轧制机、挤出机、或捏和机等熔化捏和该混合物。

也可使热塑性树脂的乳液与硅橡胶乳液和/或接枝共聚物乳液混合，使混合的乳液经聚合物颗粒的共沉淀，得到热塑性树脂组合物。

本发明热塑性树脂组合物可含有常用的添加剂，例如增塑剂、稳定剂、润滑剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、阻燃剂、颜料、玻璃纤维、填料、高分子加工助剂和高分子润滑剂。

常用于热塑性树脂组合物的模塑法如注塑、挤压、吹塑和压延适用于本发明的热塑性树脂组合物。

所得模塑制品有极好的性能如抗冲击性、滑动性和阻燃性。

下面通过实施例更具体地解释本发明，但应理解本发明不仅限于这些实施例。这些实施例中，除非另有注释，所有的份数和%（除变异系数之外）均基于重量。

以下实施例和对比例中，按以下方法测量和评定。

[聚合转化率]

乙烯基单体(a)：

将乙烯基均-或共聚物(A)的水乳液在热风干燥器中 120℃ 干燥 1 小时测量乙烯基均-或共聚物(A)的固含量。按下式计算聚合转化率。

$$[\text{乙烯基聚合物(A)的固含量} / \text{乙烯基单体(a)的加入量}] \times 100\% (\text{重})$$

形成硅橡胶的组分(b)：

将含硅橡胶颗粒的水乳液在热风干燥器中 120℃ 干燥 1 小时测量含乙烯基均-或共聚物的硅橡胶的固含量。按下式计算聚合转化率。

$$[\text{含乙烯基均-或共聚物的硅橡胶的固含量} - \text{乙烯基聚合物(A)的固含量} / \text{形成硅橡胶的组分的加入量}] \times 100\% (\text{重})$$

[平均粒度]

用测量装置 PACIFIC SCIENTIFIC CO. 制造的 NICOMP MODE L370 粒度分析仪，按动态光散射法测量数均粒度 (μm) 和粒度分布的变异系数 (标准偏差/数均粒度) (%)。

[不溶于甲苯的物质含量]

通过干燥乳液得到的含乙烯基聚合物的硅橡胶在室温下浸于甲苯中 24 小时，在 12 000rpm 下离心分离 60 分钟，测量含乙烯基聚合物的硅橡胶中不溶于甲苯的物质含量 (%重)。

[悬臂梁式抗冲击强度]

用 1/4 in. 的切口试条按 ASTM D-256 测量悬臂梁式抗冲击强度。除非另有说明，试验温度为 23℃。

[落球抗冲击强度]

用注塑制备的 150×100×2 (mm) 模塑板进行试验，计算在 23℃ 的半衰能 (落球重量×高度) ($\text{kg}\cdot\text{m}$)。

[模塑制品的外观]

目视观察落球抗冲击强度评估中所用模塑板的外观，按以下标准评价。

○：表面状态好。

×：表面观察到黑斑纹。

[加工性]

由注塑机 (Kabushiki Kaisha FUNAC 制造的 FAS100B 型) 在筒温 250℃ 和注射压力 1 350 kgf/cm^2 下注塑树脂组合物，测量厚度 3 mm 的螺旋形模具中树脂的流动长度。

[滑动性]

用落球抗冲击强度评估中所用模塑板，由 Shinto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 制造的 HEIDON-14D 型表面试验机测量动摩擦系数，其中用 40×40×3 (mm) 的聚甲基丙烯酸甲酯模塑板作为对立物，试验在 500g 的垂直荷重、30mm/min 的滑动速度下进行。

[阻燃性]

用 1/12 in. 的棒按 UL94 V 试验进行评价。

[光泽]

用 Nippon Denshoku Kogyo Kabushiki Kaisha 制造的 VG-10 型光泽计, 通过 60° 反光度评价光泽。

实施例 1

[含硅橡胶颗粒的水乳液 (C-1) 的制备]

向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量 (份数)
纯水	190
十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)	1.5
甲醛化次硫酸钠 (SFS)	0.2
乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)	0.004
硫酸亚铁	0.001

然后用氮气吹扫该体系, 使温度升至 40℃, 将由以下成分组成的混合物 (乙烯基单体 (a) 组分) 加入该体系, 搅拌 1 小时完成聚合, 从而得到 BA 聚合物的水乳液 (A-1)。

成分	量 (份数)
丙烯酸丁酯 (BA)	1
氢过氧化枯烯 (CHP)	0.001

聚合转化率为 99%, 所得乳液的固含量为 1.4%, 数均粒度为 0.01μm, 变异系数为 38%。而且, BA 聚合物中不溶于甲苯的物质含量为 0%。

分开地, 用均混器在 10 000rpm 下搅拌以下成分的混合物 5 分钟制备形成硅橡胶的组分 (b) 的乳液。

成分	量 (份数)
纯水	70
SDBS	0.5
辛基甲基环丁硅氧烷 (D4)	94

γ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基甲硅 2
烷 (DSMA)

四乙氧基甲硅烷 (TEOS) 3

随后,使含有BA聚合物的水乳液(A-1)保持在90℃,向其中加入2份十二烷基苯磺酸(DBSA)和18份纯水将体系调至pH 1.2。将形成硅橡胶的组分(b)的乳液等分成四份,每小时向上述水乳液加一份。加完后,将该体系再搅拌1小时,冷却至25℃,使之静置20小时。然后,用氢氧化钠将体系调至pH 8.9完成聚合,而得到含硅橡胶颗粒的水乳液(C-1)。形成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率为87%。乳液(C-1)的固含量为24%。关于制备乳液(C-1)中乳化剂(SDBS+DBSA)用量、数均粒度、粒度分布的变异系数和不溶于甲苯的物质含量的评定结果示于表1中。

对比例 1

按与实施例1相同的方法制备含硅橡胶颗粒的水乳液(C'-1),但不制备BA聚合物(A-1),即不使用SFS、EDTA、硫酸亚铁、BA和CHP。形成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率为87%,乳液(C'-1)的固含量为24%。关于制备乳液(C'-1)中乳化剂(SDBS+DBSA)用量、数均粒度、粒度分布的变异系数和不溶于甲苯的物质含量的评定结果示于表1中。

对比例 2

按JP-A-5-194740中所公开的方法(以下称为“传统方法”)制备含硅橡胶颗粒的水乳液。即按与对比例1相同的方法制备含硅橡胶颗粒的水乳液(C'-2),但经3小时滴加形成硅橡胶的组分(b)的乳液进行聚合。形成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率为86%,乳液(C'-2)的固含量为24%。关于制备乳液(C'-2)中乳化剂(SDBS+DBSA)用量、数均粒度、粒度分布的变异系数和不溶于甲苯的物质含量的评定结果示于表1中。

对比例 3

按与对比例2相同的方法制备含硅橡胶颗粒的水乳液(C'-3),但

用 4 份 DBSA 代替 2 份。形成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率为 88%，乳液 (C' -3) 的固含量为 24%。关于制备乳液 (C' -3) 中乳化剂 (SDBS+DBSA) 用量、数均粒度、粒度分布的变异系数和不溶于甲苯的物质含量的评定结果示于表 1 中。

对比例 4

按与对比例 2 相同的方法制备含硅橡胶颗粒的水乳液 (C' -4)，但用 10 份 DBSA 代替 2 份。形成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率为 87%，乳液 (C' -4) 的固含量为 24%。关于制备乳液 (C' -4) 中乳化剂 (SDBS+DBSA) 用量、数均粒度、粒度分布的变异系数和不溶于甲苯的物质含量的评定结果示于表 1 中。

表 1

	水乳液	乳化剂 (SDBS+DBSA) (份)	数均粒度 (μm)	波动系数 (%)	不溶于甲苯 的物质含量 (%)
实施例 1	C-1	4	0.01	35	87
对比例 1	C' -1	4	0.07	79	86
对比例 2	C' -2	4	0.07	80	87
对比例 3	C' -3	6	0.04	70	85
对比例 4	C' -4	12	0.01	40	85

由表 1 可见，根据本发明，因存在乙烯基均-或共聚物 (A) 而得到含非常细粒且有窄粒度分布的硅橡胶水乳液。还发现传统方法要得到粒度和粒度分布的变异系数与本发明实施例 1 相同的乳液需要三倍的乳化剂量。

实施例 2 至 7 和对比例 5 和 6

[含硅橡胶颗粒的水乳液 (C-2) 至 (C-7)、(C' -5) 和 (C' -6) 的制备]

重复实施例 1 的步骤，但乙烯基单体(a)和形成硅橡胶的组分(b)的种类和量变成表 2 中所示的那些。

表 2 中，St 代表苯乙烯，MMA 代表甲基丙烯酸甲酯，MPrDMS 代表

疏丙基二甲氧基甲基甲硅烷。

结果示于表 3 中。从表 3 可推断即使改变乙烯基单体的种类和用量,也能得到数均粒度不大于 $0.1\mu\text{m}$ 和粒度分布的变异系数不大于 65% 的含硅橡胶颗粒的水乳液。还可推断如果乙烯基单体(a)的量低于 0.1 份,则粒度变大。进一步可推断如果乙烯基单体(a)的量多于 40 份,则形成硅橡胶的组分的聚合转化率降低,而不能得到本发明的硅橡胶水乳液。

表 2

		成分 (份数)							
		乙烯基单体 (a)				形成硅橡胶的组分 (b)			
水乳液		BA	St	MMA	CHP	D4	TEO	DSMA	MPrDMS
		S							
实施	C-2	2	-	-	0.002	94	2	-	2
例 2									
实施	C-3	5	-	-	0.005	93	-	-	2
例 3									
实施	C-4	10	-	-	0.010	90	-	-	-
例 4									
实施	C-5	1.5	3.5	-	0.005	91	2	-	2
例 5									
实施	C-6	1.5	-	3.5	0.005	91	2	2	-
例 6									
实施	C-7	1.5	-	3.5	0.005	91	2	2	-
例 7									
对比	C'-5	0.01	-	-	0.0001	97.99	2	-	-
例 5									
对比	C'-6	50	-	-	0.050	48	2	-	-
例 6									

表 3

	水乳液	转化率(%)		乳液的 固含量	数均 粒度	波动 系数	不溶于甲 苯的物质 含量
		组分 (a)	组分 (b)	(%)	(μm)	(%)	(%)
实施例 2	C-2	99	86	23	0.01	38	84
实施例 3	C-3	99	86	23	0.01	44	可溶
实施例 4	C-4	99	85	23	0.02	40	可溶
实施例 5	C-5	99	87	24	0.04	33	82
实施例 6	C-6	99	87	24	0.02	60	82
实施例 7	C-7	99	87	24	0.05	30	60
对比例 5	C' -5	99	86	23	0.07	79	86
对比例 6	C' -6	99	72	23	0.09	35	85

实施例 8

[含硅橡胶颗粒的水乳液 (C-8) 的制备]

如下制备 BA 聚合物：

向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量 (份数)
纯水	190
SDBS	1.5

过硫酸钾

0.002

然后用氮气吹扫该体系,使温度升至 70℃,将 1 份 BA 加入该体系,搅拌 1 小时完成聚合,从而得到 BA 聚合物的水乳液(A-8)。聚合转化率为 99%,所得乳液的固含量为 1.3%,数均粒度为 0.01μm,变异系数为 34%。而且,BA 聚合物(A-8)中不溶于甲苯的物质含量为 0%。

然后,按与实施例 1 相同的方式制备含硅橡胶颗粒的水乳液(C-8),但用 BA 聚合物(A-8)代替 BA 聚合物(A-1)。形成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率为 87%。乳液(C-8)的固含量为 23%,数均粒度为 0.01μm,变异系数为 37%。而且,硅橡胶颗粒中不溶于甲苯的物质含量为 85%。

可见即使改变自由基聚合引发剂的种类,也能得到含细硅橡胶颗粒的水乳液。

实施例 9**[含硅橡胶颗粒的水乳液(C-9)的制备]**

向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量(份数)
纯水	190
十六烷基三甲基氯化铵	2
过硫酸钾	0.002

然后用氮气吹扫该体系,使温度升至 70℃,将 2 份 BA 加入该体系,搅拌 1 小时完成聚合,从而得到 BA 聚合物的水乳液(A-9)。聚合转化率为 99%,所得乳液的固含量为 2.1%,数均粒度为 0.02μm,变异系数为 38%。而且,BA 聚合物中不溶于甲苯的物质含量为 0%。

分开地,用均混器在 10 000rpm 下搅拌以下成分的混合物 5 分钟制备形成硅橡胶的组分(b)的乳液。

成分	量(份数)
纯水	70
HdAC	2
D4	78

N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基甲 10

硅烷

随后,使含有 BA 聚合物的水乳液(A-9)保持在 90℃,向其中加入氢氧化钾将体系调至 pH 13。将形成硅橡胶的组分(b)的乳液等分成四份,每小时向上述水乳液中加一份。加完后,将该体系再搅拌 1 小时,冷却至 25℃,使之静置 20 小时。然后,用盐酸将体系调至 pH 8.9 完成聚合,而得到含硅橡胶颗粒的水乳液(C-9)。形成硅橡胶的组分(b)的聚合转化率为 87%。乳液(C-9)的固含量为 22%,数均粒度为 0.02μm,粒度分布的变异系数为 35%。而且,硅橡胶颗粒中不溶于甲苯的物质含量为 90%。

可见即使改变所用乳化剂的种类也可得到含细硅橡胶颗粒的水乳液。

实施例 10 和 11 及对比例 7 至 10

[硅氧烷改性的 ABS 树脂和硅氧烷改性的 AAS 树脂的制备]

(1) ABS 树脂乳液(S-1)的制备

用聚丁二烯乳液(商标“Nippl LX111NF”, Nippon Zeon Co., Ltd. 的产品,橡胶粒度为 0.35μm,固含量为 55%),如下制备乳液(S-1):

向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量(份数)
纯水	190
聚丁二烯(固体物质)	60
SFS	0.2
EDTA	0.004
硫酸亚铁	0.001

然后用氮气吹扫该体系,使温度升至 65℃,经 4 小时将由以下成分组成的单体混合物滴入该体系。加完后,再继续搅拌 2 小时得到聚丁二烯基接枝共聚物乳液(X-1)。

成分	量(份数)
----	-------

St	28
丙烯腈 (AN)	12
CHP	0.001

乳液 (X-1) 的固含量为 29%。上述单体混合物的聚合转化率为 99%。

分开地, 如下制备 AN-St 共聚物的乳液: 向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量 (份数)
纯水	200
磺基琥珀酸二辛酯钠	1.0
SFS	0.4
EDTA	0.01
硫酸亚铁	0.0025

然后用氮气吹扫该体系, 使温度升至 65℃, 在此温度下经 6 小时将由以下成分组成的单体混合物滴入该体系。而且, 聚合开始 1 小时和 3 小时后, 向体系加入 0.5 份磺基琥珀酸二辛酯钠。加完单体混合物后, 再继续搅拌 1 小时得到 AN-St 共聚物乳液 (Y-1)。

成分	量 (份数)
St	70
AN	30
CHP	0.2

乳液 (Y-1) 的固含量为 33%。上述单体混合物的聚合转化率为 99%。

使 AN-St 共聚物乳液 (Y-1) 与接枝共聚物乳液 (X-1) 混合以致按固体计聚丁二烯的含量为 20%, 从而得到 ABS 树脂乳液 (S-1)。

(2) AAS 树脂乳液 (S-2) 的制备

向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量 (份数)
纯水	200
磺基琥珀酸二辛酯钠	0.005

SFS	0.4
EDTA	0.01
硫酸亚铁	0.0025

然后用氮气吹扫该体系，使温度升至 45℃，在此温度下同时向该体系加入 15%以下单体混合物。搅拌 1 小时后，加入 0.3 份磺基琥珀酸二辛酯钠。然后经 4 小时滴加剩余的单体混合物。滴加完后，再继续搅拌 1 小时得到聚丙烯酸丁酯橡胶乳液。

成分	量（份数）
BA	60
甲基丙烯酸烯丙酯（ALMA）	1
CHP	0.1

所得乳液的固含量为 23%，平均粒度为 0.30μm。上述单体混合物的聚合转化率为 99%。

然后，使温度保持在 65℃，在此温度下经 4 小时将以下单体混合物滴入该体系。加完后，再继续搅拌 2 小时得到聚丙烯酸丁酯橡胶基接枝共聚物乳液（X-2）。

成分	量（份数）
St	28
AN	12
CHP	0.1

乳液（X-2）的固含量为 33%。上述单体混合物的聚合转化率为 99%。

使（1）中制备的 AN-St 共聚物乳液（Y-1）与接枝共聚物乳液（X-2）混合以致按固体计聚丙烯酸丁酯橡胶的含量为 20%，从而得到 AAS 树脂乳液（S-2）。

（3）硅氧烷改性的 ABS 树脂和硅氧烷改性的 AAS 树脂的制备

使（1）和（2）中制备的乳液（S-1）和（S-2）与实施例 1 或对比例 4 中制备的硅橡胶乳液（C-1）或（C'-4）按表 4 中所示比例（按固体计）混合。向混合的乳液中加入 0.5 份酚类稳定剂，加入 2 份氯化钙使混合的乳液絮凝。使絮凝的浆液脱水和干燥得到硅氧烷改性的和

未改性的 ABS 树脂 (ABS-1)、(ABS'-1) 和 (ABS'-2), 硅氧烷改性的和未改性的 AAS 树脂 (AAS-1)、(AAS'-1) 和 (AAS'-2)。

表 4

		量 (固体物质) (份数)			
	树脂	C-1	C'-4	S-1	S-2
实施例 10	ABS-1	1	—	99	—
实施例 11	AAS-1	1	—	—	99
对比例 7	ABS'-1	—	—	100	—
对比例 8	ABS'-2	—	1	99	—
对比例 9	AAS'-1	—	—	—	100
对比例 10	AAS'-2	—	1	—	99

向 100 份改性和改性的 ABS 和 AAS 树脂粉末中掺入 0.2 份酚类稳定剂 (商标 “AO-20”, Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha) 和亚乙基双硬脂酰胺。通过单螺杆挤出机 (Tabata Kikai Kabushiki Kaisha 制造的 HW-40-28 型) 在 240℃ 熔融捏和该混合物造粒。用所得粒料制备 1/4in. 的悬臂梁式冲击试验的试样和 150 × 100 × 2mm 的板状模塑制品, 按前面所述方法评价。

结果示于表 5 中。

从表 5 可见将少量本发明含硅橡胶颗粒的乳液掺入 ABS 树脂乳液或 AAS 树脂乳液中得到的树脂 (ABS-1、AAS-1) 表现出极好的抗冲击强度、加工性和滑动性, 同时保持良好的模塑制品外观。

表 5

	树脂	悬臂梁 式抗冲 击强度 (kg*cm/ cm)	落球式 抗冲击 强度 (kg*cm)	模塑制 品的外 观	加工性 (mm)	动摩擦 系数
实施例 10	ABS-1	24	5.0	○	810	0.12
实施例 11	AAS-1	14	5.2	○	760	0.16
对比例 7	ABS'-1	22	4.6	○	760	0.23
对比例 8	ABS'-2	22	4.8	×	780	0.16
对比例 9	AAS'-1	10	4.8	○	720	0.29
对比例 10	AAS'-1	12	4.9	×	740	0.18

实施例 12 及对比例 11 和 12

将实施例 1 及对比例 1 和 4 中所得水乳液(C-1)、(C'-1)和(C'-4)用水稀释至固体浓度为 5%得到纤维处理剂。将聚酯纤维(纤维 A)和宽棉布(纤维 B)的塔夫绸浸入这些纤维处理剂中。取出纤维,除去过量的处理剂后在 80℃干燥 5 分钟。将如此处理过的纤维放置 1 天,然后经以下试验。结果示于表 6 中。

[柔软度]

对未处理和处理过的纤维,按以下标准手感评价柔软度。

○: 处理过的纤维柔软度好。

×: 柔软度不足。

[防水性]

用水喷射处理过的纤维的表面。观察表面状态,按以下标准评价。

○: 防水性好。

×: 防水性不足。

[光滑度]

按以下标准手感评价非处理和处理过的纤维的光滑度。

- ：处理过的纤维光滑度好。
- ×：光滑度不足。

从表 6 可见本发明含硅橡胶颗粒的水乳液因粒度细而能很好地渗入纤维中，因乳化剂含量低，所以防水性好。

表 6

	乳液	纤维 A			纤维 B		
		柔软度	防水性	光滑度	柔软度	防水性	光滑度
实施例 12	C-1	○	○	○	○	○	○
对比例 11	C'-1	×	×	×	×	×	×
对比例 12	C'-4	○	×	○	○	×	○

实施例 13 和 14 及对比例 13 和 14

[硅橡胶颗粒和阻燃剂树脂组合物的制备]

(1) 硅橡胶颗粒的制备

按与实施例 2 相同的方式制备含硅橡胶颗粒的水乳液 (C-10)，但形成硅橡胶的组分 (b) 中所含 D4 的用量为 80 份，用 8 份甲基三甲氧基甲硅烷代替 TEOS，还使用 10 份二苯基二甲氧基甲硅烷，含有形成硅橡胶的组分 (b) 的乳液同时加入，并在 90℃ 进行反应 5 小时。形成硅橡胶的组分 (b) 的聚合转化率为 86%。而且，所得乳液的固含量为 22%，数均粒度为 0.03μm，粒度分布的变异系数为 30%。

加入 3 份氯化钙使所得乳液 (C-10) 絮凝，脱水并干燥得到硅橡胶粉末。此粉末中不溶于甲苯的物质含量为 92%。

(2) 聚碳酸酯树脂组合物

将所得硅橡胶粉末掺入聚碳酸酯或聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯共混物中，用双螺杆挤出机 (Ikegai Tekko Kabushiki Kaisha 制

造的 PCM-30 型) 在 280℃ 熔融捏和该混合物造粒。所得粒料用注塑机 (Kabushki Kaisha FUNAC 制造的 FAS100B 型) 在 280℃ 筒温下注塑成 1/8 in. 的用于悬臂梁式冲击试验的测试条和 1/12 in. 的用于阻燃性评价的测试条。按前面所述方法评价悬臂梁式抗冲击强度和阻燃性。结果示于表 7 中。

所用的聚碳酸酯为粘均分子量 22 000 的双酚 A 型聚碳酸酯, 所用聚对苯二甲酸乙二醇酯为对数粘度 0.75 的那些。该表中, 阻燃性 V 试验中 “-” 代表低于标准。

从表 7 可见本发明硅橡胶颗粒有极好的赋予聚碳酸酯树脂和聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯共混树脂抗冲击性和阻燃性的作用。

表 7

	聚碳酸酯	聚对苯二甲酸乙二醇酯	硅橡胶颗粒	阻燃性 V 试验 1/12 in. 试条	悬臂梁式抗冲击强度 (kg*cm/cm)
实施例 13	100	0	5	V-0	90
实施例 14	90	10	10	V-1	60
对比例 13	100	0	0	-	82
对比例 14	90	10	0	-	40

实施例 15

[硅橡胶基接枝共聚物颗粒 (E-1) 的制备]

使用实施例 5 中得到的中和前的 pH 1.8 的水乳液 (以下称为 “水乳液 (C-5H)”), 其含有包括 BA/St 共聚物和硅橡胶的聚合物颗粒 (C-5), 数均粒度为 0.04μm, 变异系数为 32%, 如下制备含硅橡胶基接枝共聚物颗粒 (E-1) 的水乳液 (D-1):

向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量 (份数)
纯水	240
含硅橡胶颗粒的水乳液 (C-5H) (固体物质)	70
SFS	0.2
EDTA	0.01
过硫酸钾	0.0025

在氮气流中搅拌下使体系保持在 60℃, 经 3 小时将以下成分的混合物连续滴加至体系中。滴加完之后, 在搅拌下继续在 60℃ 聚合 1 小时。使所得乳液在 23℃ 放置 20 小时后, 用氢氧化钠水溶液将乳液中和至 pH 8.1, 得到含硅橡胶基接枝共聚物颗粒 (E-1) 的水乳液 (D-1)。聚合转化率为 99%, 所得乳液的固含量为 29%, 数均粒度为 0.05μm, 变异系数为 42%。

将 100ml 所得乳液 (D-1) 放在 200ml 烧瓶中, 用搅拌棒搅拌通过感觉评价粘度。粘度不高, 乳液易处理。

加入 2 份氯化钙使乳液 (D-1) 絮凝, 脱水和干燥得到接枝共聚物颗粒 (E-1) 的粉末。接枝共聚物中不溶于甲苯的物质含量为 90%。

该接枝共聚物粉末适用作抗冲击改性剂和模塑材料的加工助剂。

实施例 16 和 17 及对比例 15 至 18

[硅氧烷改性的 ABS 树脂和硅氧烷改性的 AAS 树脂的制备]

(1) 硅橡胶基接枝共聚物颗粒 (E-2) 和 (E'-1) 的制备

按与实施例 10 相同的方式制备含硅橡胶基接枝共聚物颗粒 (E-2) 或 (E'-1) 的水乳液 (D-2) 和 (D'-1), 但制备聚丁二烯基接枝共聚物乳液 (X-1) 中, 用水乳液 (C-1) 或 (C'-4) 代替聚丁二烯乳液。

(2) 硅氧烷改性的 ABS 树脂和硅氧烷改性的 AAS 树脂的制备

使接枝共聚物乳液 (D-2) 和 (D'-1) 与实施例 10 和 11 中制备的 AN-St 共聚物乳液 (Y-1)、聚丁二烯基接枝共聚物乳液 (X-1) 和聚

丙烯酸丁酯基接枝共聚物乳液(X-2)按表8中所示比例(按固体计)混合。按与实施例10和11相同的方式,从混合乳液中获得硅氧烷改性的和未改性的ABS树脂(ABS-2)、(ABS'-3)和(AAS'-4),和硅氧烷改性的和未改性的AAS树脂(AAS-2)、(AAS'-3)和(AAS'-4)。

按与实施例10和11相同的方式将这些改性和未改性的ABS树脂及改性和未改性的AAS树脂造粒。用所得粒料制备1/4 in.的悬臂梁式冲击试样和150×100×2 mm的板状模塑制品,并按上面所述方法评价。

结果示于表9中。

从表9可见用本发明硅橡胶基接枝共聚物颗粒得到的树脂(ABS-2、AAS-2)表现出极好的抗冲击性、模塑制品的外观、加工性和滑动性。

表 8

		量(固体物质)(份数)				
	树脂	Y-1	X-1	X-2	D-2	D'-1
实施例 16	ABS-2	67	26.4	—	6.6	—
实施例 17	AAS-2	67	—	26.4	6.6	—
对比例 15	ABS'-3	67	33	—	—	—
对比例 16	ABS'-4	67	26.4	—	—	6.6
对比例 17	AAS'-3	67	—	33	—	—
对比例 18	AAS'-4	67	—	26.4	—	6.6

表 9

	树脂	悬臂梁式抗冲击强度 (kg*cm/cm)	模塑制品的外观	加工性 (mm)	动摩擦系数
实施例 16	ABS-2	27	○	820	0.13
实施例 17	AAS-2	16	○	780	0.18
对比例 15	ABS'-3	22	○	760	0.23
对比例 16	ABS'-4	23	×	780	0.20
对比例 17	AAS'-3	10	○	720	0.29
对比例 18	AAS'-4	13	×	750	0.22

实施例 18 和对比例 19

[抗冲击性氯乙烯树脂组合物的制备]

(1) 硅橡胶基接枝共聚物颗粒 (E-3) 的制备

向配有搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、单体入口和温度计的五颈烧瓶中加入以下成分。

成分	量 (份数)
纯水	240
含硅橡胶颗粒的水乳液 (C-2) (固体物质)	70
SFS	0.2
EDTA	0.01
过硫酸钾	0.0025

在氮气流中搅拌下使体系保持在 45℃, 经 3 小时将以下成分的混合物连续滴加至体系中。滴加完之后, 在搅拌下继续在 45℃ 聚合 1 小时, 得到含硅橡胶基接枝共聚物颗粒 (E-3) 的水乳液 (D-3)。聚合转化

率为 99%，所得乳液的固含量为 29%，数均粒度为 $0.01\mu\text{m}$ ，变异系数为 35%。

向其中加入 2 份氯化钙使乳液 (D-3) 絮凝，脱水和干燥得到含硅橡胶接枝共聚物颗粒 (E-3) 的粉末。该接枝共聚物中不溶于甲苯的物质含量为 93.8%。

(2) 抗冲击性氯乙烯树脂组合物的制备

将以下成分的混合物用 180°C 的热辊捏和 5 分钟，在 190°C 加压模塑 15 分钟，得到 $1/4\text{ in.}$ 的悬臂梁式冲击试验试样。

成分	量 (份数)
氯乙烯树脂	100
接枝共聚物颗粒 (E-3)	2
含丙烯酸类橡胶的抗冲击改性剂	8
锡稳定剂	2.5
润滑剂	0.5
填料	3.0
高分子加工助剂	2.0

(注)

氯乙烯树脂：由 Kaneka Corporation 制备的 Kanevinyl S1008

含丙烯酸类橡胶的抗冲击改性剂：由 Kaneka Corporation 制备的 Kaneace FM20

锡稳定剂：由 Nitto Kasei Kabushiki Kaisha 制造的 N-2000E

润滑剂：由 Hoechst AG 制造的 Hoechst-Wachs E

填料：由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd 制造的 R650

高分子加工助剂：由 Kaneka Corporation 制造的 Kaneace PA-20
用所得试样，在 23°C 和 0°C 测量悬臂梁式抗冲击强度。

结果与对比试验的结果一起示于表 10 中，对比试验中重复上述步骤，但在不使用接枝共聚物颗粒 (E-3) 的情况下使用 10 份含丙烯酸类橡胶的抗冲击改性剂。

表 10

	悬臂梁式抗冲击强度 (kg*cm/cm)	
	23℃	0℃
实施例 18	76	15
对比例 19	28	8

从表 10 可见掺入本发明硅橡胶基接枝共聚物改善了抗冲击性。

实施例 19 和 20 及对比例 20 和 21

用实施例 18 中所得接枝共聚物颗粒 (E-3)，用双螺杆挤出机 (The Japan Steel Works, Ltd. 制造的 TEX44SS 型) 在 270℃ 下将表 11 中所示成分的混合物熔捏造粒。

表 11 中所示成分的详情如下：

聚碳酸酯：Japan GE Plastics Kabushiki Kaisha 制造的 Lexane 141

聚对苯二甲酸丁二醇酯：Hoechst Celanese 制造的 Celanex 1600A

含丙烯酸类橡胶的抗冲击改性剂：Kaneka Corporation 制造的 Kaneace FM20

酚类稳定剂：Asahi Denka Kogyo K. K. 制造的 AO-20

润滑剂：亚乙基双硬脂酰胺

表 11

成分 (份)	实施例 19	实施例 20	对比例 20	对比例 21
聚碳酸酯	80	—	80	—
聚对苯二甲酸丁二醇酯	—	80	—	80
接枝共聚物颗粒 (E-3)	6	—	6	—
含丙烯酸类橡胶的抗冲击改性剂	14	20	14	20
酚类稳定剂	0.2	0.2	0.2	0.2
润滑剂	0.5	0.5	0.5	0.5

所得粒料在机筒温度 260℃ 的注塑机 (Kabushiki Kaisha FUNAC 生产的 FAS100B 型) 中模塑得到 1/4 英寸悬臂梁式抗冲击强度测试样

条。

评价 23℃ 下抗冲击强度和光泽。结果示于表 12。

表 12

	悬臂梁式抗冲击强度 (Kg. cm/cm)	光泽
实施例 19	55	97
实施例 20	30	95
对比例 20	42	92
对比例 21	21	91

从表 12 可见本发明硅橡胶基接枝共聚物颗粒使工程热塑性树脂的抗冲击性和光泽得到改善。

工业实用性

根据本发明，可获得含硅橡胶颗粒的水乳液，其有窄的粒度分布和不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的数均粒度，与传统的硅橡胶乳液相比含有非常少量的乳化剂，适用作抗冲击改性剂、软化剂、纤维处理剂、头发处理剂、滑动剂、防水剂、模塑用加工助剂、阻燃剂、和涂料等。而且，在上述硅橡胶水乳液存在下聚合乙烯基单体可获得有窄的粒度分布和不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的数均粒度的包括含硅橡胶的聚合物颗粒的硅橡胶基接枝共聚物的水乳液。掺有所述硅橡胶颗粒和/或硅橡胶基接枝共聚物颗粒的热塑性树脂组合物有极好的抗冲击剂、加工性、模塑制品的外观、滑动性和阻燃性。