

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5550911号

(P5550911)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 283/12 (2006.01) C O 8 F 283/12
C O 8 F 2/44 (2006.01) C O 8 F 2/44 C
C O 8 G 77/42 (2006.01) C O 8 G 77/42

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-549810 (P2009-549810)	(73) 特許権者	390008969
(86) (22) 出願日	平成20年1月25日 (2008.1.25)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2010-518247 (P2010-518247A)		Wacker Chemie AG
(43) 公表日	平成22年5月27日 (2010.5.27)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/050861		Hanns-Seidel-Platz
(87) 国際公開番号	W02008/098825		4, D-81737 Muenchen
(87) 国際公開日	平成20年8月21日 (2008.8.21)		, Germany
審査請求日	平成21年10月14日 (2009.10.14)	(74) 代理人	110001173
(31) 優先権主張番号	102007007336.6		特許業務法人川口国際特許事務所
(32) 優先日	平成19年2月14日 (2007.2.14)	(72) 発明者	オリヴァー シューファー
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヘル マン-ヒラー-シュトラッセ 65

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再分散可能なコア-シェルポリマー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エラストマーの粒子形状のコア-シェルポリマーの製造方法であって、
 前記コア-シェルポリマーが、

a) 一般式

$(R_3SiO_{1/2})_w(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (R_1SiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$
 [式中、 $w = 0 \sim 20 \text{ Mol } \%$ 、 $x = 0 \sim 99.5 \text{ Mol } \%$ 、 $y = 0.5 \sim 100 \text{ Mol } \%$ 、 $z = 0 \sim 50 \text{ Mol } \%$ である]

のコア-オルガノポリシロキサンポリマー A、コポリマーの全質量に対して $10 \sim 95 \text{ 質量 } \%$ 、

b) 式

$(R_3SiO_{1/2})_w(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (R_1SiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$
 [式中、 $w = 0 \sim 20 \text{ Mol } \%$ 、 $x = 0 \sim 99.5 \text{ Mol } \%$ 、 $y = 0.5 \sim 100 \text{ Mol } \%$ 、 $z = 0 \sim 50 \text{ Mol } \%$ である]

の単位からなるケイ素有機シェルポリマー B、コポリマーの全質量に対して $0.02 \sim 30 \text{ 質量 } \%$ 、

c) モノオレフィン系不飽和モノマー又はポリオレフィン系不飽和モノマーのオルガノポリマーからなるシェル C、コポリマーの全質量に対して $0 \sim 89.45 \text{ 質量 } \%$ 及び

d) モノオレフィン系不飽和モノマーのオルガノポリマーからなるシェル D、コポリマーの全質量に対して $0.05 \sim 89.5 \text{ 質量 } \%$

10

20

から構成されているエラストマーの粒子形状のコア - シェルコポリマーであって、

上記式中、Rは、同一の又は異なる一価の、1～12個のC原子を有するアルキル残基又はアルケニル残基、アリール残基、又は、ハロゲン、メルカプト、シアノ、アミノ、アクリルオキシ、およびヒドロキシからなる群から選択される一種以上の基で置換した炭化水素残基を意味し、

この粒子は、10～300nmの平均粒径及び単峰性の粒径分布を有し、

但し、ケイ素有機シェルポリマーB中で少なくとも5%の残基Rは、アシルオキシアルキル残基及びメルカプトアルキル残基並びにこれらの混合物から選択される意味合いを有し、かつ、コア - オルガノポリシロキサンポリマーAについての残基Rは、アシルオキシアルキル残基及びメルカプトアルキル残基を除く、との条件付きであるものであり、

前記方法は、

第1の反応工程として、乳化重合過程において、一般式 $R_2Si(OR)_2$ のシラン又は式 $(R_2SiO)_n$ [式中、 $n=3\sim 8$ である]のオリゴマー0～99.5mol%を、一般式 $RSi(OR)_3$ のシラン0.5～100mol%及び一般式 $Si(OR)_4$ のシラン0～50mol%と反応させ、この際、コア - オルガノポリシロキサンポリマーAが形成されることと、

第2の反応工程として、乳化重合過程において、一般式 $RSi(OR)_3$ のシラン、一般式 $R_2Si(OR)_2$ の官能性シラン及び一般式 $(R_2SiO)_n$ [式中、 $n=3\sim 8$ である]の低分子量シロキサンから選択される官能性シランを、コア - オルガノポリシロキサンポリマーAの動いているエマルジョンへと、ケイ素有機シェルポリマーBの割合がこのポリマーの全質量に対して0.02～30質量%となるような量で計量供給することと、

第3の反応工程として、乳化重合過程において、エチレン系不飽和モノマーを、ケイ素有機シェルポリマーBからなるシェルを有するコア - オルガノポリシロキサンポリマーAへと、モノオレフィン系不飽和ポリマーのオルガノポリマーからなるシェルDの割合が、このポリマーの全質量に対して0.05～89.5質量%となるような量で計量供給することとを含み、

上記式中、Rは、同一の又は異なる一価の、1～6個のC原子を有するアルキル残基、アリール残基、又は、ハロゲン、メルカプト、シアノ、アミノ、アクリルオキシ、およびヒドロキシからなる群から選択される一種以上の基で置換した炭化水素残基を意味し、

第2工程の後に、内側シェルCを設けるために、モノエチレン系不飽和モノマー及びポリエチレン系不飽和モノマーから選択されるモノマーが、ケイ素有機シェルポリマーBからなるシェルを有するコア - オルガノポリシロキサンポリマーAへと、モノエチレン系不飽和モノマー又はポリエチレン系不飽和モノマーのオルガノポリマーからなるシェルCの割合が、ポリマーの全質量に対して最高で89.45質量%となるような量で計量供給することとを特徴とする、方法。

【請求項2】

最高で200nmの平均粒径を有する、請求項1記載の方法。

【請求項3】

コア - オルガノポリシロキサンポリマーAのガラス転移温度が $-60\sim -140$ である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

シェルDのガラス転移温度が $60\sim 140$ である、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

$15\sim 90$ の温度で第2工程を実施する、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

第3工程後に、このエラストマーのコポリマーを噴霧乾燥によりこのエマルションから単離する、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コア - オルガノポリシロキサンポリマー A、ポリジアルキルシロキサンシェル B 及びモノオレフィン系不飽和モノマーのオルガノポリマーからなるシェル D から構成されているエラストマーの粒子形状のコア - シェルコポリマー及びその製造方法に関する。

【0002】

ケイ素有機ポリマーから構成されるコア - シェル構造と、シェルをゴム粒子の周囲に形成するグラフト鎖を有するグラフトコポリマー及びその製造は、刊行物、例えば EP 1101799 の系列から公知である。

【0003】

しかしながら、記載された全ての方法は、この粉末の製造が一般的には沈殿反応を介して生じ、この結果単離された粉末が高められた塩負荷を有するのみでなく、もはや溶媒、有機樹脂系、例えばエポキシ樹脂又は熱可塑性ポリエステル中では完全に再分散可能でない、との欠点を有する。

【0004】

水又は水系中で、コア - シェル構造を有する再分散可能なグラフトコポリマーは、同様に公知であり、かつ、セメント状の系の修飾のために慣用的に使用される。

【0005】

この記載される方法は、ここでは同様に、この材料では、有機媒体中への再分散が可能でない、という欠点を有する。

【0006】

従って、ケイ素有機ポリマーからなるエラストマーのコア A 及び有機ポリマーのシェル D 又は場合により2種の更なる内側シェル B 及び C から構成され、その際、内側シェル B がケイ素有機ポリマーから、そしてシェル C が有機ポリマーからなり、そして、このポリマーが定義された粒径を有する、有機媒体中で再分散可能な、コア - シェルポリマーの粉末を製造するための解決策が探索された。

【0007】

有利には、コア中にあるゴム相は、シリコーンゴム又はシリコーンゴムと有機ゴム、例えば、ジエンゴム、フルオロゴム、アクリレートゴムからなる混合物であり、そしてコアは、少なくとも40質量%がゴム相から構成されていなくてはならない。特に有利には、この際、少なくとも50質量%がシリコーンゴムからなるコアである。

【0008】

DE 1595554 (US-A 3,445,415)からは、水性グラフトコポリマーの製造方法が公知であり、その際、一般式 $RSiO_{3/2}$ のオルガノシロキサンに対して不飽和モノマーがグラフトされる。この方法の欠点は、これにより単に硬質ポリマーが形成され、エラストマーの特性を有するグラフトコポリマーが製造されないことである。

【0009】

DE 2421288 (US-A 3,898,300)は、グラフトコポリマーの製造のための方法様式を記載し、その際スチレン及び更なるモノエチレン系不飽和化合物が、ポリオルガノシロキサン - グラフト基体に対してグラフトされる。このためには、ポリオルガノシロキサンの混合物又はポリオルガノシロキサンとオルガノシロキサンの混合物がエマルション中に装入され、均質化装置を用いて均質化され、引き続きこの有機モノマーに対してグラフトされる。

【0010】

このようなその上に手間のかかる方法様式を用いて、多分散性のグラフトコポリマー分散液のみが広い粒径分布でもって得られる。単峰性粒径分布及び粒径 < 0.1 マイクロメ

10

20

30

40

50

ーターを有するグラフトコポリマーの製造は、この方法を用いては可能ではない。

【 0 0 1 1 】

より詳細に定義されていないオルガノポリシロキサン又はシリコーンゴム及びビニル - 又はアクリルモノマーからなるグラフトコポリマーは、DE-A 2539572中に記載される。重合のためには、迅速に運転する攪拌装置で攪拌される。1 ~ 3 mmの粒径を有する多分散性生成物が得られる。

【 0 0 1 2 】

DE-A 3629763中には、ビニル - 又はアクリルモノマーを有するシリコーンゴム - グラフトコポリマーが記載され、その際、このシリコーンゴム相は少なくとも部分的に架橋されていることが望ましい。グラフト基体の製造のためには、このバッチは既に均質化されるものの、このグラフト基体の粒径は、既に300 nmである。この均質化は、多分散性粒径分布を生じる。

【 0 0 1 3 】

EP-A 231776は、ポリエステル及びポリシロキサングラフトコポリマーからなる混合物を記載する。ポリシロキサンの製造は、モノマーシランの乳化重合により、ウルトラチュラックス又はホモジェナイザーを用いた事前の均質化の後に行われる。引き続き、このポリシロキサン - グラフト基体がビニルモノマーを用いてグラフトされる。同じ方法によれば、US-A 4,690,986中に記載されるポリオルガノシロキサン - グラフトコポリマーが製造される。このグラフトコポリマーの粒径は、例えば300 nmである；均質化のために、多分散性粒径分布を獲得する。

【 0 0 1 4 】

ポリシロキサン又はシリコーンを含有し、1より多いシェルを有する、コア - シェル構造を有する粒子形状のグラフト - コポリマーは、例えば、EP-A 246537中に記載されている。シロキサン - 又はシリコーンゴム - グラフト基体の製造は、全ての場合において均質化工程により制御され、これは多分散性粒径分布を生じる。

【 0 0 1 5 】

DE-A 3617267及びDE-A 3631539は、シリコーンゴム - コア、アクリラートゴムからなる第1のシェル及びモノエチレン系不飽和モノマーからなるグラフトされたシェルを有するグラフトコポリマーを記載する。

【 0 0 1 6 】

EP-A 296402の主題は、エチレン系不飽和モノマーがグラフトされている、有機ポリシロキサンからなるシェルを有するゴム状の有機ポリマー - コアからなるシリコーンゴム - グラフトコポリマーである。

【 0 0 1 7 】

この全ての生成物は、単分散性又は多分散性のシリコーンコポリマーであって、場合により更に有機シェルを有し、その分布がその製造方法に応じて単分散性又は多分散性である、コポリマーを生じる。

【 0 0 1 8 】

この発明の欠点は、このシリコーンコポリマーが水性分散液中に存在し、まず、この水性分散液から、抽出又は沈殿により、非溶媒中で獲得される、との事実である。抽出により獲得された溶媒シリコーンコポリマー - 混合物は、水性分散液と同様に、直接的に、噴霧乾燥により処理されることができ、これにより、微細分割されたシリコーンコポリマー粉末が得られる。文献中に記載された方法様式は、しかしながら、噴霧乾燥も沈殿も粒子 - アグロメラートを生じることを示し、これは、もはや完全には、有機溶媒、例えば溶媒中への組み込みの際に再分散されない。アグロメラートの分解のための高い剪断力の使用自体では、この際、成功しない。このアグロメラートは、粒子の不均一な分布を有機マトリックス中で生じ、これは例えば、不透明性を生じることがある、という欠点を有する。更に、このアグロメラートは、このコア - シェル材料が衝撃強さ改善剤として使用される際に、材料中に脆弱部分を形成し、これは、衝撃強さの減少を生じる可能性がある。

【 0 0 1 9 】

DE 4040986 A1中には、ケイ素有機ポリマーからなるコア、ポリジアルキルシロキサンからなる内側シェル及び有機ポリマーからなる外側シェルを有するエラストマーのグラフトコポリマーが記載されている。

【0020】

DE 102004047708 A1は、コア - オルガノポリシロキサンポリマーとアクリレートポリマー - シェルからなるコア - シェル粒子を記載し、これは不可逆的にアグロメレートし、エポキシ樹脂中に分散される。しかしながら、この粒子は、部分的に分散され、部分的に極めて大きい。

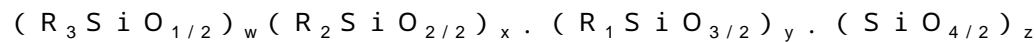
【0021】

この技術的背景をもとに、ケイ素有機ポリマー及び有機ポリマーを基礎とし、再度容易に有機媒体中に再分散されることができ、微細分割されたポリマーを提供することが課題であった。このポリマーは、手間のかかる機械的な乳化工程及び均質化工程（これを用いて粒径は、付加的な乳化剤を使用すること無しに影響を及ぼされることが可能である）を包含しない方法を介して提供されることが望ましい。有利には、このシリコンコポリマーは、小さく、かつ、単峰性の粒径分布に生じることが望ましい。

【0022】

本発明の主題は、

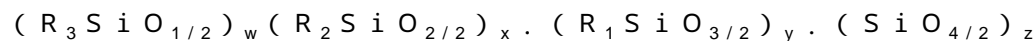
a) 一般式



[式中、 $w = 0 \sim 20 \text{ Mol } \%$ 、 $x = 0 \sim 99.5 \text{ Mol } \%$ 、 $y = 0.5 \sim 100 \text{ Mol } \%$ 、 $z = 0 \sim 50 \text{ Mol } \%$ である]

のコア - オルガノポリシロキサンポリマー A、コポリマーの全質量に対して $10 \sim 95 \text{ 質量 } \%$ 、

b) 式



[式中、 $w = 0 \sim 20 \text{ Mol } \%$ 、 $x = 0 \sim 99.5 \text{ Mol } \%$ 、 $y = 0.5 \sim 100 \text{ Mol } \%$ 、 $z = 0 \sim 50 \text{ Mol } \%$ である]

の単位からなるポリジアルキルシロキサンシェル B、コポリマーの全質量に対して $0.02 \sim 30 \text{ 質量 } \%$ 、

c) モノオレフィン系不飽和モノマー又はポリオレフィン系不飽和モノマーのオルガノポリマーからなるシェル C、コポリマーの全質量に対して $0 \sim 89.45 \text{ 質量 } \%$ 及び

d) モノオレフィン系不飽和モノマーのオルガノポリマーからなるシェル D、コポリマーの全質量に対して $0.05 \sim 89.5 \text{ 質量 } \%$

から構成され、

上記式中、R は、同一の又は異なる一価の、 $1 \sim 12$ 個の C 原子を有するアルキル残基又はアルケニル残基、アリール残基又は置換した炭化水素残基を意味し、この粒子は、 $10 \sim 300 \text{ nm}$ の平均粒径及び単峰性の粒径分布を有し、

但し、ポリジアルキルシロキサンシェル B 中で少なくとも 5% の残基 R は、アルケニル残基、アシルオキシアルキル残基及びメルカプトアルキル残基から選択される意味合いを有する、との条件付きである、

エラストマーの粒子形状のコア - シェルコポリマーである。

【0023】

有利は、残基 R はアルキル残基、例えばメチル - 、エチル - 、 n - プロピル - 、イソプロピル - 、 n - ブチル - 、 s - ブチル - 、アミル - 、ヘキシル残基；アルケニル残基、例えばビニル - 及びアリル残基及びブテニル残基；アリール残基、例えばフェニル残基；又は置換された炭化水素残基である。このための例は、ハロゲン化された炭化水素残基、例えばクロロメチル - 、 3 - クロロプロピル - 、 3 - ブロモプロピル - 、 $3, 3, 3$ - トリフルオロプロピル - 及び $5, 5, 5, 4, 4, 3, 3$ - ヘプタフルオロペンチル残基、並びにクロロフェニル残基；メルカプトアルキル残基、例えば 2 - メルカプトエチル - 及び 3 - メルカプトプロピル残基；シアノアルキル残基、例えば 2 - シアノエチル - 及び 3 -

10

20

30

40

50

シアノプロピル残基；アミノアルキル残基、例えば 3 - アミノプロピル残基；アクリルオキシアルキル残基、例えば 3 - アクリルオキシプロピル - 及び 3 - メタクリルオキシプロピル残基；ヒドロキシアルキル残基、例えばヒドロキシプロピル残基である。有利には、残基 R は、最高で 15 個、特に最高で 10 個の炭素原子を有する。

【0024】

特に、残基 R は、メチル、エチル、プロピル、フェニル、ビニル、3 - メタクリルオキシプロピル、1 - メタクリルオキシメチル、1 - アクリルオキシメチル及び 3 - メルカプトプロピルが特に好ましく、その場合に有利には、シロキサンポリマー中の基の最高で 30 モル% がビニル - 、3 - メタクリルオキシプロピル又は 3 - メルカプトプロピル基である。

10

【0025】

オルガノポリマーからなるシェル D 及び場合により C のためのモノマーとして、好ましくは、炭素原子 1 ~ 10 個を有する脂肪族アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレン、p - メチルスチレン、i - メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレインイミド、塩化ビニル、エチレン、ブタジエン、イソプレン及びクロロプレン又は二官能性残基、例えばアリルメタクリラートが使用される。特に有利には、スチレン並びに 1 ~ 4 個の C 原子を有する脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、例えば、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、メチルアクリラート、エチルメタクリラート、グリシジルメタクリラート、ブチルアクリラート又はブチルメタクリラートである。有機ポリマー含分として、前記モノマーのホモポリマーだけでなくコポリマーも適している。

20

【0026】

コア - シェルコポリマーは、有利には、少なくとも 20 nm、特に有利には少なくとも 40 nm、最高で 250 nm、特に最高で 200 nm の平均粒径（直径）を有し、これは、透過型電子顕微鏡で測定されている。

【0027】

この粒径分布は、極めて均一であり、このコア - シェルコポリマーは単峰性で存在し、すなわちこの粒子は、透過型電子顕微鏡を用いて測定して、粒度分布中に 1 つの極大を有しかつ最大 0.5 の多分散性指数 σ_2 を有する。

30

【0028】

この粒径及び多分散指数 σ_2 の決定は、透過型電子顕微鏡中で行う。透過型電子顕微鏡及びこれに引き続く計算ユニットを用いて、個々の試料のために、直径分布、表面積分布及び容積分布のための曲線が算出される。この直径分布のための曲線からは、粒径及びその標準偏差のための平均値 \bar{d} が決定されることが出来る。表面分布のための曲線からは、平均容積 V のための平均値が生じる。表面積分布のための曲線からは、粒子の平均表面積 A が生じる。この多分散性指数 σ_2 は、以下の式から計算される：

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{\sum d_i^4}{\sum d_i^3} \times \frac{3}{2}} \quad \text{その際、} \sum d_i^3 = V / A。$$

【0029】

P. Becher (Encyclopedia of Emulsion Technology Vol. 1, 第71頁, Marcel Dekker New York 1983)によれば、次いで単峰性の粒径分布は、この上記式から計算された多分散指数 σ_2 が 0.5 よりも小さい場合に存在する。この定義は、ここで使用される。

40

【0030】

このコア - シェルコポリマーの多分散性指数は、有利には、最大で、 $\sigma_2 = 0.3$ 、特に $\sigma_2 = 0.2$ の値を有する。

【0031】

このシェル D のガラス転移温度は、有利には 60 ~ 145 °C、特に有利には 75 ~ 130 °C である。このコア - 有機ポリシロキサンポリマー A のガラス転移温度は、有利には - 60 ~ - 150 °C、特に有利には - 75 ~ - 140 °C である。

【0032】

50

ポリジアルキルシロキサンシェルBを有する、グラフト基体として使用されるコアAの製造は、有利には、公知の乳化重合方法により、動いている（bewegt）乳化剤／水混合物に対して、タイプ $\text{R Si}(\text{OR})_3$ のモノマーシランを、製造すべきグラフトコポリマーの全質量に対して 0.05 ~ 95 質量% 計量供給することにより、又は、タイプ $[\text{R}_a \text{Si}(\text{OR})_{4-a}]_n$ [式中、 $a = 0, 1$ 又は 2 である、そして n は 3 - 6 の値を有することができる] のモノマーシラン混合物の計量供給により、行われる。残基 R は、既に挙げた意味合いを有する。R は、1 ~ 6 個の C 原子を有するアルキル残基、アリール残基又は置換した炭化水素残基であって、有利には 2 ~ 20 個の炭素原子を有する残基を意味し、有利にはメチル基、エチル基及びプロピル基である。親水性シードラテックスの使用が可能である。

10

【0033】

有利な適した乳化剤は、9 ~ 20 個の C 原子を有するカルボン酸、脂肪族置換基中に少なくとも 6 個の C 原子を有する脂肪族置換されたベンゼンスルホン酸、脂肪族置換基中に少なくとも 4 個の C 原子を有する脂肪族置換したナフタレンスルホン酸、脂肪族残基中に少なくとも 6 個の C 原子を有する脂肪族スルホン酸、アルキル置換基中に少なくとも 6 個の C 原子を有するシリルアルキルスルホン酸、脂肪族残基中に少なくとも 6 個の C 原子を有する脂肪族置換したジフェニルエーテルスルホン酸、アルキル残基中に少なくとも 6 個の C 原子を有するアルキルヒドロゲンスルファート、第四級アンモニウムハロゲン化物又は - 水酸化物である。前述の全ての酸は、自体で又は場合により、その塩との混合物において使用できる。アニオン性乳化剤が使用される場合には、脂肪族置換基が少なくとも 8 個の C 原子を含有するものを使用することが有利である。アニオン性乳化剤としては、脂肪族置換したベンゼンスルホン酸が有利である。カチオン性乳化剤が使用される場合には、ハロゲン化物を使用することが有利である。乳化剤の使用すべき量は、それぞれ有機ケイ素化合物の使用量に対して 0.1 ~ 20.0 質量%、有利には 0.2 ~ 3.0 質量% である。

20

【0034】

シラン又はシラン混合物は有利には計量供給されて添加される。乳化重合は、30 ~ 90、有利には 60 ~ 85 の温度で、そして有利には常圧で実施される。重合混合物の pH 値は、有利には 1 ~ 4、特に 2 ~ 3 である。

【0035】

グラフト基体の製造のための重合は、連続的な運転様式でも不連続的な運転様式でも実施でき、有利には不連続的な運転様式で実施される。

30

【0036】

連続的な運転様式では、反応器中の滞留時間は有利には 30 ~ 60 分間である。このグラフト基体の不連続的な製造では、エマルションの安定性のために、有利には、計量供給の終了後に、更に 0.2 ~ 5.0 時間後攪拌されるべきである。ポリシロキサンエマルションの安定性の更なる改善化のためには、加水分解で、特に一般式 $\text{R Si}(\text{OR})_3$ のシランの高い割合の際に、遊離されるアルコールが、有利な実施態様において蒸留により除去される。

【0037】

第 1 の反応工程においては、一般式 $\text{R}_2 \text{Si}(\text{OR})_2$ のシラン又は式 $(\text{R}_2 \text{SiO})_n$ [式中、 $n = 3 \sim 8$] のオリゴマー 0 ~ 99.5 Mol%、一般式 $\text{R Si}(\text{OR})_3$ のシラン 0.5 ~ 100 Mol% 及び一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ のシラン 0 ~ 50 Mol% からなる、1 種以上の成分を有する組成が使用され、その際、この記載は、それぞれグラフト基体の総組成に対する Mol% で記載される。

40

【0038】

第 1 の反応工程においては、有利には一般式 $\text{R Si}(\text{OR})_3$ のシラン 0.5 ~ 10 Mol%、有利には一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ のシラン 0 ~ 50 Mol%、特に 0 ~ 10 Mol% が計量供給され、その際、この記載は、それぞれグラフト基体の総組成に対する Mol% で記載される。

50

【 0 0 3 9 】

一般式 $R_2Si(OR)_2$ のシランのための例は、ジメチルジエトキシシラン又はジメチルジメトキシシランである。式 $(R_2SiO)_n$ [式中、 $n = 3 \sim 8$] のオリゴマーのための例は、デカメチルシクロペンタンシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン又はヘキサメチルシクロトリシロキサンである。

【 0 0 4 0 】

一般式 $RSi(OR)_3$ のシランのための例は、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - クロロプロポルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、又は3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランである。

10

【 0 0 4 1 】

一般式 $Si(OR)_4$ のシランのための例は、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランである。

【 0 0 4 2 】

モノエチレン系不飽和モノマーのグラフト前には、このグラフト基体は、ケイ素有機シェルポリマーBでグラフトされる。シェルBの製造は同様に有利には、乳化重合方法により行われる。このために、一般式 $RSi(OR)_3$ の官能性シラン又は一般式 $R_2Si(OR)_2$ の官能性シラン又は一般式 $(R_2SiO)_n$ [式中、 $n = 3 \sim 8$] の低分子量シロキサンは、グラフト基体の動いているエマルジョンに計量供給される。この残基R及びR は、この際、前述の意味合いを有する。有利には、更なる乳化剤は添加されず、というのはこのグラフト基体のエマルジョン中に存在する乳化剤量は安定化のために十分であるからである。

20

【 0 0 4 3 】

シェルBのグラフト化のための重合は、有利には15 ~ 90 °C、特に60 ~ 85 °Cの温度で、有利には常圧で実施される。この重合混合物のpH値は有利には1 ~ 4、特に2 ~ 3である。この反応工程も、連続的にも不連続的にも実施できる。反応器中の滞留時間は連続的な作成では、または、反応器中での後撹拌時間は不連続的な作成では、計量供給されたシラン又はシロキサンの量に依存し、有利には2 ~ 6時間である。目的に最も適っているのは、グラフト基体A及びシェルポリマーBの製造のための反応工程を、適した反応器中で組み合わせ、場合により最後にこの形成されたアルコールを蒸留により除去することである。

30

【 0 0 4 4 】

一般式 $RSi(OR)_3$ 、 $R_2Si(OR)_2$ の官能性シラン又は一般式 $(R_2SiO_{2/2})_n$ [式中、 $n = 3 \sim 8$] の低分子量シロキサンは、ケイ素有機シェルポリマーBの割合が、この粒子形状のグラフトポリマーの全質量に対して0.2 ~ 30質量%、有利には1 ~ 15質量%であるような量で計量供給される。

【 0 0 4 5 】

このように製造されたシロキサンエラストマーゾルの固形物含有量は、有利には、ケイ素有機シェルポリマーBを有しないか、または最大で35質量%を有するものでもあり、というのは、さもないとこの粘度の高い上昇は、グラフト基体としてのこのゾルの更なる後加工が困難になるからである。

40

【 0 0 4 6 】

この後で、場合により、内側シェルCを設けるために、既に挙げたモノマーであってモノエチレン系不飽和モノマー及びポリエチレン系不飽和モノマーから選択されるモノマーが、このケイ素有機シェルポリマーBとグラフトしたポリシロキサングラフト基体に対してグラフトされる。この有機モノマーは、このためには有利には、それぞれグラフトポリマーの全質量に対して0.5 ~ 40質量%、有利には1 ~ 15質量%の量で計量供給される。このグラフトは有利には、乳化重合方法により、水溶性又はモノマー溶解性ラジカル開始剤の存在下で行われる。適したラジカル開始剤は、水溶性ペルオキシ化合物、有機ペルオキシド、ヒドロペルオキシド又はアゾ化合物である。特に有利には、レドックス触媒

50

作用が、例えば $K_2S_2O_8$ 及び $KHSO_3$ で開始される。酸化成分及び還元成分はこの際、有利には、モノマー量に対して0.01～2質量%の量で使用される。

【0047】

適したモノマーは、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、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及びジビニルベンゼンである。

【0048】

この反応温度は、使用する開始剤の種類に依存し、有利には15～90、特に30～85である。特別にエステル官能性モノマーでは、加水分解を回避すべくこのpH値は有利には4～6に調節される。有利にはこの反応工程でも、この第1の工程において添加される乳化剤の他に、更なる乳化剤は計量供給されない。高過ぎる乳化剤濃度は、溶解物不含のミセルを生じることができ、これは純粋に有機性のラテックス粒子のためのシードとして機能することができる。この反応工程も連続的にも不連続的にも実施されることができる。

10

【0049】

この製造方法の最後の工程においては、既に挙げられたモノエチレン系不飽和モノマーが、有利には内側シェルc)に対してグラフトされたポリシロキサングラフト基体に対してグラフトされる。この有機モノマーは、このためには有利には、それぞれグラフトポリマーの全質量に対して5～85質量%、有利には10～50質量%の量で計量供給される。このグラフトは有利には、乳化重合方法により、水溶性又はモノマー溶解性ラジカル開始剤の存在下で行われる。適したラジカル開始剤は、水溶性ペルオキシ化合物、有機ペルオキシド、ヒドロペルオキシド又はアゾ化合物である。特に有利には、レドックス触媒作用が、例えば $K_2S_2O_8$ 及び $KHSO_3$ で開始される。酸化成分及び還元成分はこの際、有利には、モノマー量に対して0.01～2質量%の量で使用される。

20

【0050】

この反応温度は、使用する開始剤の種類に依存し、有利には15～90、特に30～85である。特別にエステル官能性モノマーでは、加水分解を回避すべくこのpH値は有利には4～6に調節される。有利にはこの反応工程でも、この第1の工程において添加される乳化剤の他に、更なる乳化剤は計量供給されない。高過ぎる乳化剤濃度は、溶解物不含のミセルを生じることができ、これは純粋に有機性のラテックス粒子のためのシードとして機能することができる。この反応工程も連続的にも不連続的にも実施されることができる。

30

【0051】

エマルションからの粒子形状のグラフトコポリマーの単離は、公知の方法により行われることができる。特に有利には、噴霧乾燥による、水性分散液からの単離である。

【0052】

噴霧乾燥はその場合に常用の噴霧乾燥設備中で行われ、その際に噴霧は、一流体ノズル、二流体ノズル又は多流体ノズルを用いて又は回転円板を用いて行われることができる。出口温度は、一般的に55～150、好ましくは70～90の範囲内で、装置、コポリマーのT(g)及び所望の乾燥度に応じて選択する。

40

【0053】

得られる粉末の平均粒径は、有利には10～200 μm 、特に有利には25～170 μm である。この際、この粉末は単に、それぞれ有利には10～300nmの範囲内の平均粒径を有する小さい一次粒子のアグロメレートである。

【0054】

本発明による方法様式を用いて、この粒径は、乳化剤含有量を介してのみでなく、反応温度、pH値、特にこの粒子形状のグラフトコポリマーの組成を介して影響を及ぼされることができる。ケイ素有機シェルb)の導入は、ケイ素有機グラフト基体に対する有機ポリマーシェルc)又はd)の改善された相結合を媒介する。これにより、粒子形状のグラフトコポリマーは、容易に有機媒体中に、例えば20～60の低温で再分散可能である

50

。

【0055】

粒子形状のグラフトコポリマーは、特に、改質された熱可塑性樹脂としての適用又はポリマー改質のための助剤としての使用に適する。ここでは、これは特に、衝撃強さ、加工挙動を改善し、しかし、難燃性も改善する。この粒子形状グラフトコポリマーが自体でエラストマーの熱可塑性樹脂として使用されることが望ましい場合には、このエラストマーのポリシロキサンの含有量は40質量%をより高くはない。更に、この粒子形状のグラフトコポリマーは、改善された機械的特性、例えば耐候性及び老化安定性、温度安定性、ノッチ付き衝撃強さ及び低温抵抗性を示すか又は引き起こす。

【0056】

10

前記式の全ての存在する記号は、それらの意味をそれぞれ互いに無関係に有する。全ての式中でケイ素原子は四価である。

【0057】

別記しない限りは、全ての量及び%は質量によるものであって、全ての圧力は0.10 MPa（絶対圧）であり、かつ全ての温度は20である。

【0058】

例1（本発明によらない）：

グラフト基体の製造：

水3800gと、ドデシルベンゼンスルホン酸19g（Si化合物に対して1.9質量%）とを85に加熱した。オクタメチルシクロテトラシロキサン855g（2.9mol、74mol%）と、メチルトリメトキシシロキサン97g（0.7mol、18mol%）と、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン66g（0.3mol、8mol%）とからなる混合物を計量供給し、85で4時間後攪拌した。約400gの留出物を除去した後に、固体含有量21質量%及び111nmの粒径を有する分散液が得られた。

20

【0059】

グラフト：

この分散液1350gを、15リットルの反応器中で窒素で不活性化しかつpH4に調節した。メチルメタクリレート90gを計量供給し、 $K_2S_2O_8$ （モノマーに対して0.6質量%）5.2gと $NaHSO_3$ （モノマーに対して2.1質量%）18g（水中で37質量%）の添加により重合を開始させた。1時間の間に、さらにメチルメタクリレート780gを計量供給し、引き続き65に加熱し、3時間の間に完全に重合させた。グラフトコポリマー中でポリメチルメタクリレート24質量%を有し、かつ固体含有量26.7質量%、平均粒径127nm、かつ多分散性指数 $\alpha_2 = 0.02$ を有するラテックスが生じた。

30

【0060】

例2（本発明によらない）：

グラフト基体の製造：

水950g及びドデシルベンゼンスルホン酸1.0g（Si化合物に対して0.9質量%）を80で2時間のうちにメチルトリメトキシシラン91.8g（0.7mol、88mol%）及びテトラエトキシシラン17.2g（0.1mol、12mol%）を計量供給し、30分間後攪拌した。

40

【0061】

シェルBのグラフト：

引き続き、90に温度を高め、1.5時間のうちにオクタメチルシクロテトラシロキサン80g並びに10%のドデシルベンゼンスルホン酸18gを水中に計量供給し、3.3時間後攪拌し、もとの容積に留去した。12.7%の固形物含有量及び36nmの平均粒径を有するヒドロゾルを得た。

【0062】

シェルDのグラフト：

50

ヒドロゾル 800 g を炭酸ナトリウム溶液で pH 5 に調整し、窒素で飽和させた。新たに洗浄したメチルメタクリレート 3 g を添加した後に、 $K_2S_2O_8$ 0.04 g (モノマーに対して 0.13 質量%) 及び $NaHSO_3$ 0.05 g (モノマーに対して 0.16 Mol%) (水中で 37 質量%) の添加によって開始させ、次いで 30 分間さらにメチルメタクリレート 27.5 g を計量供給し、引き続き 65 に加熱し、3 時間のうちに十分に重合させた。グラフトコポリマー中でポリメチルメタクリレート 23 質量% を有し、かつ固体含有量 17 質量%、平均粒径 50 nm、かつ多分散性指数 $\alpha_2 = 0.02$ を有するラテックスが生じた。

【0063】

例 3 (本発明による) :

グラフト基体の製造 :

水 3000 g、ドデシルベンゼンスルホン酸 5 g (Si 化合物に対して 0.5 質量%) 及び酢酸 8 g を 90 に加熱した。オクタメチルシクロテトラシロキサン 855 g (92 Mol%) 及びビニルトリメトキシシロキサン 95 g (5 Mol%) からなる混合物を 2 時間のうちに計量供給し、3 時間後撹拌した。

【0064】

シェル B のグラフト :

引き続き、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 63 g (2 Mol%) を計量供給し、1 時間 90 で後撹拌した。23 質量% の固形物含有量及び 132 nm の平均粒径を有する分散液を得た。

【0065】

シェル D のグラフト :

この分散液 13050 g を、15 リットルの反応器中で窒素で不活性化しかつ pH 4 に調節した。メチルメタクリレート 90 g を供給し、 $K_2S_2O_8$ (モノマーに対して 0.6 質量%) 5.2 g と $NaHSO_3$ (モノマーに対して 2.1 質量%) 18 g (水中で 37 質量%) の添加により重合を開始させた。1 時間の間に、さらにメチルメタクリレート 780 g を計量供給し、引き続き 65 に加熱し、3 時間の間に完全に重合させた。グラフトコポリマー中でポリメチルメタクリレート 24 質量% を有し、かつ固体含有量 26.7 質量%、平均粒径 127 nm、かつ多分散性指数 $\alpha_2 = 0.02$ を有するラテックスが生じた。

【0066】

例 4 (本発明による) :

グラフト基体の製造 :

水 3000 g、ドデシルベンゼンスルホン酸 5 g (Si 化合物に対して 0.5 質量%) 及び酢酸 8 g を 90 に加熱した。オクタメチルシクロテトラシロキサン 855 g (92 Mol%) 及びビニルトリメトキシシロキサン 95 g (5 Mol%) を 2 時間のうちに計量供給し、3 時間後撹拌した。

【0067】

シェル B のグラフト

引き続き、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 63 g (2 Mol%) を計量供給し、1 時間 90 で後撹拌した。23 質量% の固形物含有量及び 132 nm の平均粒径を有する分散液を得た。

【0068】

シェル D のグラフト

この分散液 13050 g を、15 リットルの反応器中で窒素で不活性化しかつ pH 4 に調節した。メチルメタクリレート 90 g を計量供給し、 $K_2S_2O_8$ (モノマーに対して 0.6 質量%) 5.2 g と $NaHSO_3$ (モノマーに対して 2.1 質量%) 18 g (水中で 37 質量%) の添加により重合を開始させた。

【0069】

1 時間の間に、更なるメチルメタクリレート 700 g 及びグリシジルメタクリレート 9

10

20

30

40

50

0 g からなる混合物を計量供給し、引き続き 65 に加熱し、3 時間の間に完全に重合させた。グラフトコポリマー中でポリメチルメタクリレート 24 質量%を有し、かつ固体含有量 26.4 質量%、平均粒径 121 nm、かつ多分散性指数 $\text{PDI} = 0.03$ を有するラテックスが生じた。

【0070】

例 5 - 8

噴霧乾燥によるコア - シェル材料の単離：

例 1 - 4 中で製造された分散液を水性分散液から噴霧した。この際、Nubiosa社（高さ 12 m、直径 2.2 m）の噴霧乾燥塔中で、33 bar の圧力でこの分散液を一流体ノズルから噴霧した。この入口温度は 145 、この出口温度 75 であり、その際この分散液を 55 に予備加熱してある。この流量は、1 時間あたり 65 l 分散液であり、この乾燥空気量は 2000 m³/h であった。

【0071】

全ての 3 つの分散液から粉末状生成物を得た。

【表 1】

	例 5*	例 6*	例 7	例 8
使用した分散液	例 1	例 2	例 3	例 4
分散液量	300 kg	300 kg	300 kg	300 kg
粉末量	72 kg	48 kg	74 kg	3 kg
ガラス転移温度 コア	- 115 °C	測定せず	- 115 °C	- 115 °C
ガラス転移温度 シェル	96 °C	測定せず	94 °C	91 °C
平均粒径	67 μm	58 μm	43 μm	35 μm

* 本発明によらない。

【0072】

適用技術的試験：

例 9 - 20

例 5 - 8 において獲得した粉末を様々な溶媒中で混合し、一晩攪拌した。引き続き 16 時間の攪拌時間後に、ペーパーフィルターを用いて濾別し、乾燥した。引き続きこの濾過物の固形物含有量を測定した。

【0073】

【表 2】

	例 9*	例 10*	例 11	例 12
使用した粉末	例 5	例 6	例 7	例 8
THF 量	90 g	90 g	90 g	90 g
粉末量	10 g	10 g	10 g	10 g
理論的な 固形物含有量 (100% 再分散)	10 %	10 %	10 %	10 %
混合物外観	白色、沈殿	白色、沈殿	半透明、 沈殿なし	半透明、 沈殿なし
固形物含有量 濾過物	0,5 %	0,6 %	9,9 %	9,5 %
再分散化	5 %	6 %	99 %	95 %

* 本発明によらない。

【0074】

【表 3】

	例 13*	例 14*	例 15	例 16
使用した粉末	例 5	例 6	例 7	例 8
トルエン量	90 g	90 g	90 g	90 g
粉末量	10 g	10 g	10 g	10 g
理論的な 固形物含有量 (100% 再分散)	10 %	10 %	10 %	10 %
混合物外観	白色、沈殿	白色、沈殿	半透明、 沈殿なし	半透明、 沈殿なし
固形物含有量 濾過物	0,7 %	0,6 %	9,8 %	9.6 %
再分散化	7 %	6 %	98 %	96 %

* 本発明によらない。

【0075】

【表 4】

	例 17*	例 18*	例 19	例 20
使用した粉末	例 5	例 6	例 7	例 8
MIBK量	90 g	90 g	90 g	90 g
粉末量	10 g	10 g	10 g	10 g
理論的な 固形物含有量 (100% 再分散)	10 %	10 %	10 %	10 %
混合物外観	白色、沈殿	白色、沈殿	半透明、 沈殿なし	半透明、 沈殿なし
固形物含有量 濾過物	0,6	0,5	9.9 %	9.4 %
再分散化	6 %	5 %	99 %	94 %

10

20

* 本発明によらない。

【0076】

本発明による粉末は、80%を超える再分散性を有する。

【0077】

この完全な再分散化は、この得られる溶液の半透明性(Transluzenz)に関しても光学的に明らかに検出可能である。これは、この粉末アグロメレートが再分散化によりその一次粒子に崩れることを全く明らかに示す。

【0078】

本発明によらない粉末は、はるかにずっと劣悪な再分散性を一般的に示す。

30

【0079】

この粒径及び多分散指数を、Phillips社の透過型電子顕微鏡(Phillips CM 12)及びZeiss社の評価装置(Zeiss TGA 10)を用いて測定した。この測定されるラテックスを、水を用いて希釈し、1 μ lの植菌用ループを用いて標準的な銅ネットに設けた。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルムート オスヴァルトパウアー

ドイツ連邦共和国 シュトゥーベンベルク ハルトシュトラッセ 1

(72)発明者 クリスティーナ パウアー

ドイツ連邦共和国 ジムバッハ アム イン マックス - ヘルンドルバー - シュトラッセ 16

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平04 - 277507 (JP, A)

特表2008 - 513556 (JP, A)

特表2005 - 517058 (JP, A)

特開昭63 - 077968 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F2, 251 - 289, 291 - 297

C08G 77/42