



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0067877
(43) 공개일자 2020년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) C08G 77/42 (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 83/02 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/128 (2013.01)
C08G 77/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7013679
(22) 출원일자(국제) 2018년10월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/037321
(87) 국제공개번호 WO 2019/078028
국제공개일자 2019년04월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-201011 2017년10월17일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
이노구치 요시노리
일본 3790224 군마켄 안나카시 마즈이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법 및 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자

(57) 요약

실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 제조하는 방법으로서, (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자, (B) 알칼리성 물질, (C) 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상, 및 (D) 물을 포함하는 액에, (E) 테트라알콕시실란을 첨가하고, 테트라알콕시실란을 가수분해·축합시킴으로써, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면을 실리카로 피복하는 공정을 포함하는, 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

대표도



(52) CPC특허분류

C08J 3/16 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 83/02 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 엘라스토머 구상 입자 100질량부에 대하여, 실리카 0.5~200질량부가 되는 비율로, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 실리카로 피복되어, 체적평균 입경이 0.1~100 μ m인 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 제조하는 방법으로서,

- (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자,
- (B) 알칼리성 물질,
- (C) 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상, 및
- (D) 물

을 포함하는 액에, (E) 테트라알콕시실란을 첨가하고, 테트라알콕시실란을 가수분해·축합시킴으로써, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면을 실리카로 피복하는 공정을 포함하는, 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (C) 성분의 양이 (D) 성분 100질량부에 대하여 0.01~2질량부인 것을 특징으로 하는 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (A)~(D) 성분을 포함하는 액의 25℃에서의 pH가 9.0~12.0인 것을 특징으로 하는 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (E) 성분이 테트라메톡시실란인 것을 특징으로 하는 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 성분이 알킬트리메틸암모늄염인 것을 특징으로 하는 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 입자 표면이 실리카로 피복된, 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법 및 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고무탄성을 갖는 실리콘 엘라스토머 입자는 수지의 응력 완화제로서 사용되고 있다. 예를 들면, 전자, 전기부품의 패키징에 사용되는 에폭시 수지 등의 열경화성수지에서는, 전기부품의 발열에 의한 팽창에 의해 패키지에 응력이 걸려도 깨지기 어렵게 하기 위해, 실리콘 엘라스토머 입자를 배합하는 것이 행해지고 있다. 또한 화장

료에서는, 부드러운 감촉, 매끄러움 등의 사용감 및 피집성을 부여할 목적으로 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 실리콘 엘라스토머 입자는 응집성이 강하고, 또한 수지나 화장료에 대한 분산성이 나쁘기 때문에, 특성 부여 효과가 충분히 얻어지지 않아, 수지의 강도를 저하시키거나, 화장료의 사용감을 반대로 저하시켜 버리는 경우가 있다.

[0004] 상기 문제를 해결하기 위해, 실리콘 엘라스토머 입자 표면을 실리카 등의 금속 산화물 입자로 피복한 입자가 제안되었고(특허문헌 1: 일본 특개 평4-348143호), 고무 탄성을 가지며, 응집성이 낮고, 수지나 화장료에 대한 분산성이 높은 것이 특징이다.

[0005] 모입자가 되는 입자의 표면에 다른 입자를 피복하기 위해서는, 불필이나 하이브리다이저 등의 장치를 사용하여 건식으로 입자를 혼합하고, 또한 충격력을 줌으로써 행하는 방법이 있다. 그러나, 모입자가 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 경우에는 응집성이 높기 때문에, 1차입자로까지 풀어내서 입자를 피복하는 것이 곤란하다. 또한 탄성체이기 때문에, 주어진 충격력이 흡수되어 버려, 잘 피복시키는 것이 곤란하다.

[0006] 상기 일본 특개 평4-348143호에서는, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 금속 산화물 용액으로부터 물을 제거함으로써, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면을 금속 산화물 입자로 피복한 입자를 제조하는 것이 제안되어 있고, 구체적으로는, 스프레이 드라이어로 물을 제거하는 방법이 예시되어 있다. 이 방법에서는, 피복되지 않은 금속 산화물 입자가 생성되는 경우가 있어, 효율이 좋지 않다. 또한, 특히 실리콘 엘라스토머 입자의 입경이 작은 경우에, 실리콘 엘라스토머 구상 입자끼리를 응집시키지 않고 제조하는 것이 곤란하게 되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특개 평4-348143호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 입자 표면이 실리카로 피복된 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 응집시키지 않고, 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 100질량부에 대하여, 실리카 0.5~200질량부가 되는 비율로, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 실리카로 피복되고, 체적평균 입경이 0.1~100 μ m인 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 제조하는 방법으로서,

[0010] (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자,

[0011] (B) 알칼리성 물질,

[0012] (C) 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상, 및

[0013] (D) 물

[0014] 을 포함하는 액에, (E) 테트라알콕시실란을 첨가하고, 테트라알콕시실란을 가수분해·축합시킴으로써, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면을 실리카로 피복하는 공정을 포함하는, 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법으로 함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 이루게 된 것이다.

[0015] 따라서, 본 발명은 하기 발명을 제공한다.

[0016] 1. 실리콘 엘라스토머 구상 입자 100질량부에 대하여, 실리카 0.5~200질량부가 되는 비율로, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 실리카로 피복되고, 체적평균 입경이 0.1~100 μ m인 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상

입자를 제조하는 방법으로서,

(A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자,

(B) 알칼리성 물질,

(C) 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상, 및

(D) 물

을 포함하는 액에, (E) 테트라알콕시실란을 첨가하고, 테트라알콕시실란을 가수분해·축합시킴으로써, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면을 실리카로 피복하는 공정을 포함하는, 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

2. (C) 성분의 양이 (D) 성분 100질량부에 대하여 0.01~2질량부인 1 기재의 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

3. 상기 (A)~(D) 성분을 포함하는 액의 25℃에서의 pH가 9.0~12.0인, 1 또는 2 기재의 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

4. (E) 성분이 테트라메톡시실란인 1~3 중 어느 하나에 기재된 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

5. (C) 성분이 알킬트리메틸암모늄염인 1~4 중 어느 하나에 기재된 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법.

6. 1~5 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자.

발명의 효과

본 발명의 제조 방법에 의하면, 입자 표면이 실리카로 피복된, 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 응집시키지 않고, 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자는 응집성이 낮고, 분산성이 높은 것이기 때문에, 수지의 응력 완화 효과가 높아지는 것이 기대된다. 또한, 화장료 용도에서는, 부드러운 감촉, 매끄러움 등의 사용감 및 퍼짐성의 부여 효과가 높아지는 것이 기대된다. 친수성의 입자로 하는 것도 가능하며, 수성의 화장료에 유화제 등의 분산제를 사용하지 않고 배합하는 것이 가능하게 진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

(발명을 실시하기 위한 형태)

이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

본 발명은, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 100질량부에 대하여, 실리카 0.5~200질량부가 되는 비율로, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 실리카로 피복되고, 체적평균 입경이 0.1~100 μ m인 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 제조하는 방법이다.

[실리콘 엘라스토머 구상 입자]

본 발명의 실리콘 엘라스토머 구상 입자는 입자 형상이 구상이며, 또한 체적평균 입경은 0.1~100 μ m가 바람직하고, 0.5~40 μ m가 보다 바람직하다. 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 체적평균 입경이 0.1 μ m 미만이면, 얻어지는 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자(이하, 실리카 피복 입자라고 기재하는 경우가 있다.)가 응집성이 높기 때문에 1차입자로까지 용이하게 분산되지 않을 우려가 있다. 한편, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 체적평균 입경이 100 μ m보다 크면, 수지의 응력 완화제 용도에서는, 기재 수지의 강도 등의 특성을 손상시키는데다, 응력 완화 효과도 충분히 발휘되지 않을 우려가 있다. 또한, 화장료 용도에서는, 부드러운 느낌, 매끄러움이 저하되고, 또 까칠까칠한 느낌이 생기는 경우가 있다.

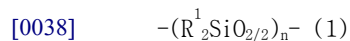
본 발명에서는, 체적평균 입경은 원료가 되는 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액에 대해, 입경에 맞추어,

현미경법, 광산란법, 레이저 회절법, 액상 침강법, 전기저항법 등에서 적당히 선택하여 측정된다. 상기 평균 입경의 한정은 1 μ m 이상은 전기저항법, 1 μ m 미만은 레이저 회절/산란법에 의한 측정이다. 전기저항법에서는, 측정 입자가 친수성 입자 또는 수분산액이면, 지정된 전해질 수용액에 그대로 첨가하고, 교반 분산시켜 측정할 수 있다. 레이저 회절/산란법에서는, 분산매를 물로 하고, 측정 입자가 친수성 입자 또는 수분산액이면, 물에 그대로 첨가하고, 교반 분산시켜 측정할 수 있다. 어느 측정법에서도, 시료가 발수성 입자인 경우에는, 계면활성제나 수용성 고분자를 병용하여, 물에 분산시킬 필요가 있다.

[0035] 또한, 본 명세서에 있어서, 「구상」이란 입자의 형상이 진구만을 의미하는 것이 아니고, 최장축의 길이/최단축의 길이(에스펙트비)가 평균하여, 통상, 1~4, 바람직하게는 1~2, 보다 바람직하게는 1~1.6, 더욱 더 바람직하게는 1~1.4의 범위에 있는 변형된 타원체도 포함하는 것을 의미한다. 입자의 형상은 입자를 광학현미경이나 전자현미경 등으로 관찰함으로써 확인할 수 있다.

[0036] 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 구성하는 실리콘 엘라스토머는 끈적임이 없는 것이 바람직하고, 그 고무 경도는 JIS K 6253에 규정되어 있는 타입 A 듀로미터에 의한 측정으로, 5~90이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~70의 범위이다. 5 이상으로 함으로써 얻어지는 실리카 피복 입자는 분산성이 보다 높아진다. 또한, 90을 초과하면, 수지의 응력 완화 효과가 저하될 우려가 있어, 부드러운 감촉이 저하될 우려가 있다. 또한, 고무 경도는, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 조성으로, JIS K 6253에 규정되어 있는 형상·치수의 시험편을 제작하여 측정할 수 있다.

[0037] 실리콘 엘라스토머는, 예를 들면, 하기 식 (1)

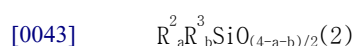


[0039] 로 표시되는 선상 오가노실록산 블록을 갖는 경화물을 들 수 있다. 식 중, R¹은 비치환 또는 치환의 탄소수 1~30의 1가 탄화수소기이며, n은 5~5,000의 정수이다.

[0040] R¹로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헤니코실기, 도코실기, 트리코실기, 테트라코실기, 트리아콘틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기; 비닐기, 알릴기 등의 알켄일기; 시클로헵틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기; 및 이들 기의 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부 또는 전부를 할로젠 원자(불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자) 등의 원자 및/또는 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 에폭시기, 글리시독시기, 카르복실기 등의 치환기로 치환한 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0041] 실리콘 엘라스토머는 경화성 액상 실리콘 조성물로부터 얻어지는 것이다. 그 경화는 메톡시실릴기(=SiOCH₃)와 히드록시실릴기(=SiOH) 등과의 축합 반응, 메르캅토프로필릴기(=Si-C₃H₆SH)와 비닐실릴기(=SiCH=CH₂)와의 라디칼 반응, 비닐실릴기(=SiCH=CH₂)와 히드로실릴기(=SiH)와의 부가 반응에 의한 것 등이 예시되지만, 반응성의 점에서, 부가 반응에 의한 경화가 바람직하다. 경화성 액상 실리콘 조성물이란 상기 경화 반응의 반응성기를 갖는 성분(양쪽의 반응성기를 갖는 것, 일방의 반응성기를 갖는 성분과 다른 일방의 반응성기를 갖는 성분)과, 경화 촉매를 함유하는 것이다. 반응성기를 갖는 성분으로서, 예를 들면, 양쪽의 반응성기를 갖는 오가노폴리실록산, 일방의 반응성기를 갖는 오가노폴리실록산과 다른 일방의 반응성기를 함유하는 오가노폴리실록산의 혼합 용해물, 일방의 반응성기를 함유하는 오가노폴리실록산과 다른 일방의 반응성기를 함유하는 실란의 혼합 용해물 등을 들 수 있다. 부가 반응 경화형의 경화성 액상 실리콘 조성물의 경우, 예를 들면, 1가 올레핀성 불포화기를 적어도 2개 갖는 오가노폴리실록산 및 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 3개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산 또는 1가 올레핀성 불포화기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산 및 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 2개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산과, 백금족 금속계 촉매를 함유한다.

[0042] 부가 반응에 의한 경화로 실리콘 엘라스토머로 만드는 경우, 하기 평균 조성식 (2)

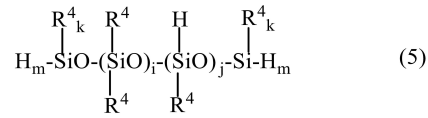


[0044] 로 표시되고, 1 분자 중에 1가 올레핀성 불포화기를 적어도 2개 갖는 오가노폴리실록산과, 하기 평균 조성식 (3)

- [0045] $R^4_c H_d SiO_{(4-c-d)/2}(3)$
- [0046] 으로 표시되고, 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자(Si-H)를 적어도 3개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산으로 이루어지는 조합, 또는 하기 평균 조성식 (2)
- [0047] $R^2_a R^3_b SiO_{(4-a-b)/2}(2)$
- [0048] 로 표시되고, 1 분자 중에 1가 올레핀성 불포화기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산과, 하기 평균 조성식 (3)
- [0049] $R^4_c H_d SiO_{(4-c-d)/2}(3)$
- [0050] 으로 표시되고, 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 2개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산으로 이루어지는 조합의 어느 일방에 있어서, 1가 올레핀성 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산과 오가노하이드로젠폴리실록산이 1가 올레핀성 불포화기 1개에 대하여 히드로실틸기가 0.5~2개가 되는 비율로 배합된 액상 실리콘 조성물을 백금족 금속계 촉매의 존재하에서 부가 반응시키면 된다.
- [0051] 여기에서, 식 중의 R^2 , R^4 는 지방족 불포화기를 제외한, 비치환 또는 치환의 탄소수 1~30의 1가 탄화수소기이며, R^3 은 탄소수 2~6의 1가 올레핀성 불포화기이다.
- [0052] a, b는, $0 < a < 3$, $0 < b < 3$, $0.1 \leq a+b \leq 3$ 으로 표시되는 정수이며, 바람직하게는 $0 < a \leq 2.295$, $0.005 \leq b \leq 2.3$, $0.5 \leq a+b \leq 2.3$ 이다. R^4 는 지방족 불포화기를 제외한, 비치환 또는 치환의 탄소수 1~30의 1가의 탄화수소기이다. c, d는 $0 < c < 3$, $0 < d \leq 3$, $0.1 \leq c+d \leq 3$ 으로 표시되는 정수이며, 바람직하게는 $0 < c \leq 2.295$, $0.005 \leq d \leq 2.3$, $0.5 \leq c+d \leq 2.3$ 이다. 1 분자 중에, 1가 올레핀성 불포화기를 적어도 2 또는 3개 갖는 오가노폴리실록산, 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 2 또는 3개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산이 되도록 적당히 선택된다.
- [0053] R^2 로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헤니코실기, 도코실기, 트리코실기, 테트라코실기, 트리아콘틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기; 및 이들 기의 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부 또는 전부를 할로젠 원자(불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자) 등의 원자 및/또는 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 에폭시기, 글리시독시기, 카르복실기 등의 치환기로 치환한 탄화수소기 등을 들 수 있지만, 공업적으로는 전체 R^2 기 중의 50mol% 이상이 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0054] R^3 으로서는 비닐기, 알릴기, 부텐일기, 펜텐일기, 헥센일기 등을 들 수 있지만, 공업적으로는 비닐기가 바람직하다. R^4 로서는 상기 R^2 와 동일한 것이 예시된다.
- [0055] 이 올레핀성 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산 및 오가노하이드로젠폴리실록산의 25℃에서의 동점도가 100,000mm²/s를 초과하면, 후기의 제조 방법에 있어서, 분포가 좁은 입자를 얻는 것이 어렵게 되는 경우가 있으므로, 1~100,000mm²/s의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10,000mm²/s 이하이다. 또한, 올레핀성 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산 및 오가노하이드로젠폴리실록산의 구조로서는 직쇄상, 환상, 분기상의 어느 것이어도 되지만, 특히 직쇄상이 바람직하다. 또한, 이 동점도는 오스왈드 점도계에 의한 측정값이다.
- [0056] 직쇄상 구조의 올레핀성 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산으로서의 하기 일반식 (4)로 표시되는 것이 예시된다.
- [0057]
$$\begin{array}{c} R^2_g \quad R^2 \quad R^3 \quad R^2_g \\ | \quad | \quad | \quad | \\ R^3_h - SiO - (SiO)_e - (SiO)_f - Si - R^3_h \\ | \quad | \\ R^2 \quad R^2 \end{array} \quad (4)$$
- [0058] (식 중, R^2 및 R^3 은 상기 식 (2) 중의 것과 동일한 것을 나타낸다. e는 1~1,500의 정수, f는 0 또는 1~500의

정수, g 및 h 는 0, 1, 2 또는 3이며, 또한 $g+h=3$, $2h+f \geq 2$ 이다.)

[0059] 직쇄상의 구조의 오가노하이드로젠폴리실록산으로서는 하기 일반식 (5)로 표시되는 것이 예시된다.



[0060]

[0061] (식 중, R^4 는 상기 식 (3) 중의 것과 동일한 것을 나타낸다. i 는 1~1,500의 정수, j 는 0 또는 1~500의 정수, k 및 m 은 0, 1, 2 또는 3이며, 또한 $k+m=3$, $2m+j \geq 2$ 이다.)

[0062] 전술한 바와 같이, 올레핀성 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산은 1 분자 중에 1가 올레핀성 불포화기를 적어도 2개 갖고, 오가노하이드로젠폴리실록산은 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 3개 갖는 조합으로 하거나, 또는, 올레핀성 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산은 1 분자 중에 1가 올레핀성 불포화기를 적어도 3개 갖고, 오가노하이드로젠폴리실록산은 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 2개 갖는 조합으로 하는 것이 바람직하다. 폴리실록산의 구조 및 조합을 그렇게 하지 않으면, 얻어지는 엘라스토머 경화물은 끈적임이 있는 것으로 될 우려가 있다.

[0063] 이것들의 반응에 사용하는 백금족 금속계 촉매로서는 히드로실릴화 반응에 사용되는 주지의 촉매를 들 수 있고, 그 구체예로서는 백금(백금족을 포함함), 로듐, 팔라듐 등의 백금족 금속 단체; $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PtCl_2 , $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (단, 식 중, n 은 0~6의 정수이며, 바람직하게는 0 또는 6임) 등의 염화백금, 염화백금산 및 염화백금산염; 알코올 변성 염화백금산(미국 특허 제3,220,972호 명세서 참조); 염화백금산과 올레핀과의 복합체(미국 특허 제3,159,601호 명세서, 동 제3,159,662호 명세서, 동 제3,775,452호 명세서 참조); 백금족, 팔라듐 등의 백금족 금속을 알루미늄, 실리카, 카본 등의 담체에 담지시킨 것; 로듐-올레핀 복합체; 클로로트리스(트리페닐 포스핀)로듐(윌킨슨 촉매); 백금, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 비닐기 함유 실록산과의 복합체, 특히 백금과 비닐기 함유 디실록산 또는 비닐기 함유 환상 실록산과의 복합체 등을 들 수 있다.

[0064] 백금족 금속계 촉매의 배합량은 히드로실릴화 반응 촉매로서의 유효량이면 되고, 상기 경화 반응의 반응성 기를 갖는 성분의 합계량에 대한 촉매 중의 백금족 금속의 양이, 질량 환산으로 통상, 0.1~500ppm 정도, 바람직하게는 0.5~200ppm 정도, 더욱 바람직하게는 0.1~100ppm 정도가 되는 양이다.

[0065] 실리콘 엘라스토머 구상 입자는 입자 중에 미반응의 액상 실리콘이 남아 있어도 되지만, 피복하고 있는 실리카의 간극으로부터, 그 액상 실리콘이 스며 나오는 경우가 있다. 액상 실리콘이 피복하고 있는 실리카의 표면에 부착되어 있으면 발수성으로 되기 때문에, 친수성의 입자를 소망하는 경우에는, 미반응의 액상 실리콘을 적게 하는 것이 바람직하다.

[0066] 실리콘 엘라스토머 구상 입자는, 그 입자 중에, 실리콘 오일, 오가노실란, 무기계 분말, 유기계 분말 등을 함유하고 있어도 된다.

[0067] 실리콘 엘라스토머 구상 입자는 공지의 방법에 의해 수분산액의 형태로 제조할 수 있다. 예를 들면, 부가 반응에 의한 경화로 실리콘 엘라스토머로 만드는 경우, 상기 올레핀성 불포화기를 갖는 오가노폴리실록산과 오가노하이드로젠폴리실록산으로 이루어지는 경화성 액상 실리콘 조성물에, 계면활성제와 물을 첨가하고 유화를 행하여, 에멀션으로 만든 후에 백금족 금속계 촉매를 첨가하여 부가 반응을 행하는 방법을 들 수 있다.

[0068] 이 경화성 액상 실리콘 조성물을 유화하고, 그 후 경화 반응을 행하는 방법이면, 얻어지는 입자의 형상은 구상이 된다.

[0069] 여기에서 사용하는 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 또는 양쪽 이온성 계면활성제이다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다. 음이온 계면활성제는 후술하는 실리카를 피복하는 공정에서 사용하는 양이온성 계면활성제 또는 양이온성 수용성 고분자 화합물의 작용을 억제하고, 또 양이온성 계면활성제 또는 양이온성 수용성 고분자를 첨가했을 때 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 분산성이 손상됨으로써 응집을 일으켜 버리는 경우가 있다.

[0070] 여기에서 사용하는 비이온성 계면활성제로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스

테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비트 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 프로필렌글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌피마자유, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌 지방산 아마이드, 폴리옥시에틸렌 변성 오가노폴리실록산, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 변성 오가노폴리실록산 등을 들 수 있다.

[0071] 양이온성 계면활성제로서는 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염, 폴리옥시에틸렌 알킬디메틸암모늄염, 디폴리옥시에틸렌알킬메틸암모늄염, 트리폴리옥시에틸렌알킬암모늄염, 알킬벤질디메틸암모늄염, 알킬피리디늄염, 모노알킬아민염, 모노알킬아미드아민염 등을 들 수 있다.

[0072] 양쪽 이온성 계면활성제로서는 알킬디메틸아민옥시드, 알킬디메틸카르복시베타인, 알킬아미도프로필디메틸카르복시베타인, 알킬히드록시술포베타인, 알킬카르복시메틸히드록시에틸이미다졸리늄베타인 등을 들 수 있다.

[0073] 계면활성제로서는, 소량으로 상기 경화성 액상 실리콘 조성물을 유화할 수 있고, 미세한 입자로 할 수 있는 점에서, 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 계면활성제가 지나치게 많으면, 후술하는 제조 방법에 의해 실리카를 피복하는 것이 곤란하게 되는 경우가 있다. 계면활성제의 사용량은 상기 경화 반응의 반응성 기를 갖는 성분 100질량부에 대하여 20질량부 이하인 것이 바람직하다. 또한, 0.01질량부 미만에서는 미세한 입자로 하는 것이 곤란하게 되므로, 0.01~20질량부의 범위로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05~5질량부이다.

[0074] 유화를 행하기 위해서는, 일반적인 유화 분산기를 사용하면 되고, 호모디스퍼 등의 고속회전 원심방사형 교반기, 호모 믹서 등의 고속회전 전단형 교반기, 호모지나이저 등의 고압 분사식 유화 분산기, 콜로이드 밀, 초음파 유화기 등을 들 수 있다. 유화할 수 있고, 원하는 입경으로 할 수 있으면, 교반의 속도, 시간 등은 특별히 한정되지 않는다. 또한, 유화물의 형은 수중유형 에멀션이다.

[0075] 백금족 금속계 촉매가 물에 대한 분산성이 나쁠 경우에는, 계면활성제에 용해한 상태에서 에멀션에 첨가하는 것이 바람직하다. 계면활성제로서는 상기의 것을 들 수 있고, 특히 비이온성 계면활성제가 바람직하다.

[0076] 부가 반응은 실온에서 행해도 되고, 반응이 완결되지 않을 경우에는, 100℃ 미만의 가열하에서 행해도 된다. 부가 반응 시간은 적당히 선정된다.

[0077] 상기한 바와 같이, 경화성 액상 실리콘 조성물을 유화하고, 그 후 경화 반응을 행한 경우, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액을 얻을 수 있다.

[0078] [실리카]

[0079] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 실리카 피복 입자에 있어서, 피복하고 있는 실리카는 테트라알콕시실란의 가수분해·축합 반응에 의해 얻어지고, SiO_2 단위로 이루어지는 구조이지만, 원료인 테트라알콕시실란에 유래하는 알콕시기나 축합 반응 하지 않은 실란올기를 함유하고 있어도 된다.

[0080] 피복하고 있는 실리카는 그 형상은 입상이며, 그 입자 직경은 500nm 이하이다. 실리카는 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면의 일부 또는 전부이어도 되지만, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면 전체에 걸쳐, 거의 간극 없이 피복되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 피복의 상태 및 입자 직경은 입자 표면을 전자현미경으로 관찰함으로써 확인할 수 있다.

[0081] [실리카 피복 입자]

[0082] 본 발명의 제조 방법에서 얻어진, 입자 표면이 실리카로 피복된, 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자는 실리콘 엘라스토머 구상 입자 100질량부에 대하여 실리카 0.5~200질량부가 되는 비율이며, 바람직하게는 1~50질량부가 되는 비율이다. 실리카의 양이 0.5질량부 미만이면, 응집성이 강하여, 분산성이 나빠지고, 200질량부보다 많으면 응력 완화 성능이 부족하게 되어, 부드러운 감촉이 발현되지 않게 된다.

[0083] 실리카 피복 입자는 입자 형상이 구상이다. 체적평균 입경은 0.1~100 μm 이며, 0.5~40 μm 가 바람직하다. 실리카 피복 입자의 체적평균 입경이 0.1 μm 미만이면, 응집성이 높기 때문에 1차입자로까지 용이하게 분산되지 않는다. 한편, 실리카 피복 입자의 체적평균 입경이 100 μm 보다 크면, 수지의 응력 완화제 용도에서는, 기재 수지의 강도 등의 특성을 손상시키는 데다, 응력 완화 효과도 충분히 발휘되지 않는다. 또한, 화장료 용도에서는, 부드러운 느낌, 매끄러움이 저하되고, 또한 까칠까칠한 느낌이 생기는 경우가 있다.

[0084] [실리카 피복 입자의 제조 방법]

- [0085] 본 발명의 실리카 피복 입자의 제조 방법은
- [0086] (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자,
- [0087] (B) 알칼리성 물질,
- [0088] (C) 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상, 및
- [0089] (D) 물
- [0090] 을 포함하는 액에, (E) 테트라알콕시실란을 첨가하고, 테트라알콕시실란을 가수분해·축합시킴으로써, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면을 실리카로 피복하는 공정을 포함하는 것이다. 우선, (A)~(D) 성분에 대해 설명한다.
- [0091] (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자
- [0092] 실리콘 엘라스토머 구상 입자는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액을 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 수분산액 중에, (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자 및 (D) 물이 포함되고, 경우에 따라서는, (C) 양이온성 계면활성제가 포함되는 경우도 있다. 수분산액을 그대로 사용해도 되고, 물을 더 첨가해도 된다. (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자는 (A)~(D)를 포함하는 액 중의 (D) 물 100질량부에 대하여 1~150질량부가 되는 양이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~70질량부의 범위이다. 1질량부 미만에서는 목적으로 하는 입자의 생성 효율이 낮아질 우려가 있고, 150질량부보다 많게 하면 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면에 실리카를 피복시키는 것이 곤란하게 되어, 입자의 응집, 용착이 생길 우려가 있다.
- [0093] (B) 알칼리성 물질
- [0094] 알칼리성 물질은 테트라알콕시실란의 가수분해·축합 반응 촉매로서 작용한다. 알칼리성 물질은 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0095] 알칼리성 물질은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬 등의 알칼리 금속 수산화물; 수산화칼슘, 수산화바륨 등의 알칼리 토류 금속 수산화물; 탄산칼륨, 탄산나트륨 등의 알칼리 금속 탄산염; 암모니아; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 테트라알킬암모늄히드록시드; 모노메틸아민, 모노에틸아민, 모노프로필아민, 모노부틸아민, 모노헥틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민 등의 아민류 등을 사용할 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다. 그중에서도, 휘발시킴으로써, 얻어지는 실리카 피복 입자의 분말로부터 용이하게 제거할 수 있는 점에서, 암모니아가 가장 적합하다. 암모니아로서는 시판되고 있는 암모니아 수용액을 사용할 수 있다.
- [0096] (B) 성분의 첨가량은 (A)~(D) 성분을 포함하는 액의 25℃에서의 pH가 9.0~12.0이 되는 양이 바람직하고, 10.0~11.0의 범위가 되는 양이 보다 바람직하다. pH가 9.0~12.0이 되는 양의 알칼리성 물질을 첨가하면, 테트라알콕시실란의 가수분해·축합 반응의 진행 및 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면의 실리카의 피복이 특히 충분한 것으로 된다.
- [0097] (C) 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상
- [0098] 양이온성 계면활성제나 양이온성 수용성 고분자 화합물은 가수분해한 테트라알콕시실란의 축합 반응을 촉진하여, 실리카를 생성시키는 작용이 있다. 또한, 생성한 실리카를 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면에 흡착시키는 작용이 있을 가능성도 있다. 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0099] 양이온성 계면활성제로서는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 제조 방법에서 예시된 것이 예시된다.
- [0100] 양이온성 수용성 고분자 화합물로서는, 예를 들면, 디메틸디알릴암모늄클로라이드의 중합체, 비닐이미다졸린의 중합체, 메틸비닐이미다졸륨클로라이드의 중합체, 아크릴산 에틸트리메틸암모늄클로라이드의 중합체, 메타크릴산 에틸트리메틸암모늄클로라이드의 중합체, 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄클로라이드의 중합체, 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄클로라이드의 중합체, 에피클로로히드린/디메틸아민 중합체, 에틸렌의 중합체, 에틸렌의 중합체의 4차화물, 알릴아민염산염의 중합체, 폴리리신, 양이온 전분, 양이온화 셀룰로오스, 키토산, 및 이것들에 비이온성 기나 음이온성 기를 갖는 모노머를 공중합하는 등 한 이것들의 유도체 등을 들 수 있다.

- [0101] (C) 성분으로서는 양이온성 계면활성제의 알킬트리메틸암모늄염이 바람직하고, 그중에서도 라우릴트리메틸암모늄 및 세틸트리메틸암모늄염이 보다 바람직하다.
- [0102] (C) 성분의 첨가량은 (A)~(D)를 포함하는 액 중의 물 100질량부에 대하여 0.01~2질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~1질량부의 범위이다. 0.01질량부 미만에서는 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면에 피복되지 않는 실리카가 생성될 우려가 있고, 2질량부보다 많은 경우도 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면에 피복되지 않는 실리카가 생성될 우려가 있다.
- [0103] (D) 물
- [0104] 물은 특별히 한정되지 않고, 정제수 등이 사용되고, 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중의 물 및 필요에 따라 첨가한 물이 포함된다.
- [0105] (E) 테트라알콕시실란
- [0106] 테트라알콕시실란은 하기 일반식 (6)으로 표시된다.
- [0107] $\text{Si}(\text{OR}^5)_4(6)$
- [0108] (식 중, R^5 는 알킬기이다.)
- [0109] 알킬기로서는 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기를 들 수 있지만, 반응성의 점에서 메틸기 또는 에틸기인 것이 보다 바람직하다. 즉, 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란이 보다 바람직하다. 가장 바람직하게는 테트라메톡시실란이다. 테트라알콕시실란은 알콕시기의 일부 또는 전부가 가수분해한 것을 사용해도 된다. 또한, 일부가 축합한 것을 사용해도 된다.
- [0110] (E) 성분의 첨가량은, (A) 실리콘 엘라스토머 구상 입자 100질량부에 대하여, 실리카의 양이 0.5~200질량부, 바람직하게는 1~50질량부의 범위가 되는 양으로 한다.
- [0111] [가수분해·축합 반응]
- [0112] (A)~(D)를 포함하는 액에, (E) 테트라알콕시실란을 첨가하고, 테트라알콕시실란을 가수분해·축합시킴으로써, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면을 실리카로 피복한다. 구체적으로는, 실리콘 엘라스토머 구상 입자가 분산되어 있고, (B) 알칼리성 물질과, (C) 양이온성 계면활성제 및 양이온성 수용성 고분자 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 용해시킨 수용액에, (E) 테트라알콕시실란을 첨가하고, 가수분해·축합시킨다. 축합물, 즉 실리카는 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면에 부착되고, 그것에 의해 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면이 실리카로 피복되게 된다.
- [0113] 테트라알콕시실란의 첨가는, 프로펠러 날개, 평판 날개 등의 통상의 교반기를 사용하여 교반하에서 행하는 것이 바람직하다. 테트라알콕시실란은 한번에 첨가해도 되지만, 시간을 들여 첨가하는 것이 바람직하다. 적하 시간은 1분~6시간의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10분~3시간이다.
- [0114] 이때의 온도는 0~60℃로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~40℃의 범위이다. 온도가 0~60℃이면, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면에 실리카를 피복할 수 있다.
- [0115] 교반은 테트라알콕시실란의 첨가 후에도, 테트라알콕시실란의 가수분해·축합 반응이 완결할 때까지 계속한다. 가수분해·축합 반응을 완결시키기 위해서는, 반응은 실온에서 행해도 40~100℃ 정도의 가열하에서 행해도 된다.
- [0116] [분말화]
- [0117] 가수분해·축합 반응 후, 얻어진 본 발명의 입자의 수분산액으로부터 수분을 제거한다. 수분의 제거는, 예를 들면, 반응 후의 수분산액을 상압하 또는 감압하에 가열함으로써 행할 수 있고, 구체적으로는, 분산액을 가열하에서 정치하여 수분을 제거하는 방법, 분산액을 가열하에서 교반 유동시키면서 수분을 제거하는 방법, 스프레이 드라이어와 같이 열풍 기류 속에 분산액을 분무, 분산시키는 방법, 유동 열매체를 이용하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 이 조작의 전처리로서 가열 탈수, 여과 분리, 원심 분리, 디캔테이션 등의 방법으로 분산액을 농축해도 되고, 필요하면 분산액을 물이나 알코올로 세정해도 된다.
- [0118] 반응 후의 수분산액으로부터 수분을 제거함으로써 얻어진 생성물이 응집해 있을 경우에는, 제트밀, 볼밀, 해머

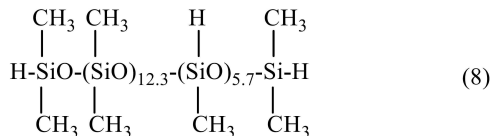
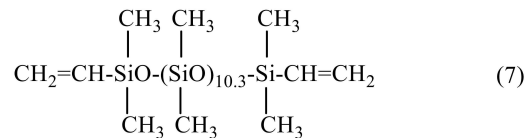
밀 등의 분쇄기로 해쇄함으로써, 입자 표면이 실리카로 피복된 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 얻을 수 있다.

[0119] 실시예

[0120] 이하, 실시예 및 비교예를 제시하고, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에서 특별히 명기가 없는 경우에는, 농도 및 함유율을 표시하는 「%」는 질량%, 부는 질량부를 나타낸다. 동점도는 25℃에서 측정된 값이다.

[0121] [실시예 1]

[0122] 하기 평균식 (7)로 표시되는, 동점도가 8.4mm²/s의 메틸비닐폴리실록산 348g과, 하기 평균식 (8)로 표시되는, 동점도가 12mm²/s의 메틸하이드로젠폴리실록산 152g(올레핀성 불포화기 1개에 대하여 히드로실틸기가 1.15개가 되는 배합량)을 용량 1리터의 유리 비이커에 장입하고, 호모 믹서를 사용하여 2,000rpm으로 교반 용해시켰다. 이어서, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수=9몰) 2g과 물 50g을 가하고, 호모 믹서를 사용하여 6,000rpm으로 교반한 바, 수중유형으로 되고, 증점이 확인되었고, 15분간 더 교반을 계속했다. 이어서, 2,000rpm으로 교반하면서, 물 446g을 가한 바, 균일한 백색 에멀션이 얻어졌다. 이 에멀션을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 1리터의 유리 플라스크에 옮기고, 15~20℃로 온도 조절한 후, 교반하에 백금-비닐기 함유 디실록산 착체의 이소도데칸 용액(백금 함유량 0.5%) 1g과 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수=9몰) 1g의 혼합 용해물을 첨가하고, 동 온도에서 12시간 교반하여, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액을 얻었다.



[0123] 얻어진 수분산액 중의 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 형상을 광학현미경으로 관찰한 바, 구상이었고, 체적평균 입경을 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 콜터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 체적평균 입경은 5μm이었다.

[0125] 또한, 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 구성하는 실리콘 엘라스토머의 경도를 이하와 같이 측정했다. 평균 식 (7)로 표시되는 메틸비닐폴리실록산, 평균식 (8)로 표시되는 메틸하이드로젠폴리실록산, 및 백금-비닐기 함유 디실록산 착체의 이소도데칸 용액(백금 함유량 0.5%)을 상기 배합 비율로 혼합하고, 두께가 10mm가 되도록 알루미늄 샤알레에 부어 넣었다. 25℃에서 24시간 방치 후, 50℃의 항온조 내에서 1시간 가열하여, 끈적임이 없는 실리콘 엘라스토머를 얻었다. 실리콘 엘라스토머의 경도를, 듀로미터A 경도계로 측정한 바, 68이었다.

[0126] 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 210g을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 704g, 2.8% 암모니아수 3.7g, 및 30% 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 캐치온 BB, 니치유(주)제) 12g(물 100부에 대하여 라우릴트리메틸암모늄클로라이드가 0.44부가 되는 양)을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.4이었다. 5~10℃로 온도 조절한 후, 테트라메톡시실란 70.7g(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 가수분해·축합 반응 후의 실리카가 27부가 되는 양)을 60분 걸쳐 적하하고, 이 동안의 액 온도를 5~10℃로 유지하고, 3시간 교반을 더 행했다. 이어서, 70~75℃까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행하고, 테트라메톡시실란의 가수분해, 축합 반응을 완결시켰다.

[0127] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 테트라메톡시실란을 가수분해·축합 반응시킨 액을, 가압여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105℃의 온도로 건조하고, 건조물을 제트밀로 해쇄하여, 유동성이 있는 입자를 얻었다. 얻어진 입자를 물에 투입하

고 교반한 바, 입자는 물에 분산되었다.

- [0128] 얻어진 입자를 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 전체면에 걸쳐, 입상 형상의 실리카로 피복된 입자(실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자)로 되어 있는 것이 확인되었다. 사진을 도 1에 나타낸다.
- [0129] 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 입경을, 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 콜터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 입도 분포는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 동등하며, 체적평균 입경은 $5\mu\text{m}$ 이었다.
- [0130] [실시에 2]
- [0131] 상기 평균식 (7)로 표시되는, 동점도가 $8.4\text{mm}^2/\text{s}$ 의 메틸비닐폴리실록산 139g과, 상기 평균식 (8)로 표시되는, 동점도가 $12\text{mm}^2/\text{s}$ 의 메틸하이드로젠폴리실록산 61g(올레핀성 불포화기 1개에 대하여 히드로실틸기가 1.16개가 되는 배합량)을 용량 1리터의 유리 비이커에 장입하고, 호모 믹서를 사용하여 2,000rpm으로 교반 용해시켰다. 이어서, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(에틸렌옥사이드 부가 물수=9몰) 1g과 물 200g을 가하고, 호모 믹서를 사용하여 6,000rpm으로 교반한 바, 수중유형으로 되고, 증점이 확인되었고, 15분간 교반을 더 계속했다. 이어서, 2,000rpm으로 교반하면서, 물 446g을 가한 후, 호모지나이저에 30MPa의 압력으로 1회 걸어, 균일한 백색 에멀션이 얻어졌다. 이 에멀션을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 1리터의 유리 플라스크에 옮기고, 15~20℃로 온도 조절한 후, 교반하에 백금-비닐기 함유 디실록산 착체의 이소도데칸 용액(백금 함유량 0.5%) 0.5g과 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(에틸렌옥사이드 부가 물수=9몰) 1g의 혼합 용해물을 첨가하고, 동 온도에서 12시간 교반하여, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액을 얻었다.
- [0132] 얻어진 수분산액 중의 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 형상을 광학현미경으로 관찰한 바, 구상이며, 체적평균 입경을 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 콜터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 체적평균 입경은 $2\mu\text{m}$ 이었다.
- [0133] 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 400g을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 549g, 2.8% 암모니아수 2.4g, 및 30% 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 캐치온 BB, 니치유(주)제) 13g(물 100부에 대하여 라우릴트리메틸암모늄클로라이드가 0.44부가 되는 양)을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.5이었다. 5~10℃로 온도 조절한 후, 테트라메톡시실란 35.8g(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 가수분해·축합 반응 후의 실리카가 18부가 되는 양)을 30분 걸쳐서 적하하고, 이 동안의 액 온도를 5~10℃로 유지하고, 3시간 교반을 더 행했다. 이어서, 70~75℃까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행하고, 테트라메톡시실란의 가수분해, 축합 반응을 완결시켰다.
- [0134] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 테트라메톡시실란을 가수분해, 축합 반응시킨 액을, 가압 여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105℃의 온도에서 건조하고, 건조물을 제트밀로 해쇄하여, 유동성이 있는 입자를 얻었다.
- [0135] 얻어진 입자를 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 전체면에 걸쳐, 입상 형상의 실리카로 피복된 입자(실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자)로 되어 있는 것이 확인되었다.
- [0136] 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 계면활성제를 사용하여 물에 분산시키고, 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 콜터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 입도 분포는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 동등하며, 체적평균 입경은 $2\mu\text{m}$ 이었다.
- [0137] [실시에 3]
- [0138] 실시예 2와 동일하게 하여 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 750g을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 203g, 2.8% 암모니아수 2.3g, 및 30% 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 캐치온 BB, 니치유(주)제) 12g(물 100부에 대하여 라우릴트리메틸암모늄클로라이드가 0.44부가 되는 양)을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.6이었다. 5~10℃로 온도 조절한 후, 테트라메톡시실란 33.1g(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 가수분해·축합 반응 후의 실리카가 8.7부가 되

는 양)을 30분 걸쳐 적하하고, 이 동안의 액 온도를 5~10℃로 유지하고, 3시간 더 교반을 행했다. 이어서, 70~75℃까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행하여, 테트라메톡시실란의 가수분해, 축합 반응을 완결시켰다.

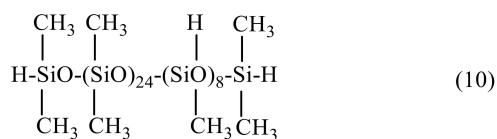
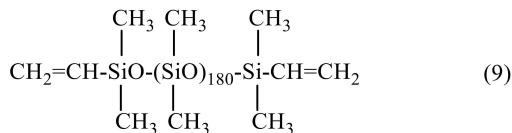
[0139] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 테트라메톡시실란을 가수분해, 축합 반응시킨 액을 가압 여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105℃의 온도로 건조하고, 건조물을 제트밀로 해쇄하여, 유동성이 있는 입자를 얻었다.

[0140] 얻어진 입자를 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 전체면에 걸쳐, 입상 형상의 실리카로 피복된 입자(실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자)로 되어 있는 것이 확인되었다.

[0141] 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 계면활성제를 사용하여 물에 분산시키고, 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 콜터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 입도 분포는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 동등하며, 체적평균 입경은 2 μ m이었다.

[0142] [실시예 4]

[0143] 하기 평균식 (9)로 표시되는, 동점도가 600mm²/s의 메틸비닐폴리실록산 500g과, 하기 평균식 (10)으로 표시되는, 동점도가 27mm²/s의 메틸하이드로젠폴리실록산 20g(올레핀성 불포화기 1개에 대하여 히드로실틸기가 1.13개가 되는 배합량)을 용량 1리터의 유리 비이커에 장입하고, 호모 믹서를 사용하여 2,000rpm으로 교반 용해시켰다. 이어서, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수=9몰) 3g과 물 65g을 가하고, 호모 믹서를 사용하여 6,000rpm으로 교반한 바, 수중유형으로 되고, 증점이 확인되었고, 15분간 교반을 더 계속했다. 이어서, 2,000rpm으로 교반하면서, 물 410g을 가한 바, 균일한 백색 에멀션이 얻어졌다. 이 에멀션을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 1리터의 유리 플라스크에 옮기고, 15~20℃로 온도 조절한 후, 교반하에 백금-비닐기 함유 디실록산 착체의 톨루엔 용액(백금 함유량 0.5%) 1g과 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수=9몰) 1g의 혼합 용해물을 첨가하고, 동 온도에서 12시간 교반하여, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액을 얻었다.



[0144]

[0145] 얻어진 수분산액 중의 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 형상을 광학현미경으로 관찰한 바, 구상이며, 체적평균 입경을 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 콜터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 체적평균 입경은 5 μ m이었다.

[0146] 또한, 실리콘 엘라스토머 구상 입자를 구성하는 실리콘 엘라스토머의 경도를 이하와 같이 측정했다. 상기 평균식 (9)로 표시되는 메틸비닐폴리실록산, 상기 평균식 (10)으로 표시되는 메틸하이드로젠폴리실록산, 및 백금-비닐기 함유 디실록산 착체의 톨루엔 용액(백금 함유량 0.5%)을 상기 배합 비율로 혼합하고, 두께가 10mm가 되도록 알루미늄 샤알레에 부어 넣었다. 25℃에서 24시간 방치 후, 50℃의 항온조 내에서 1시간 가열하여, 끈적임이 없는 실리콘 엘라스토머를 얻었다. 실리콘 엘라스토머의 경도를, 듀로미터A 경도계로 측정한 바, 28이었다.

[0147] 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 288g을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 671g, 28% 암모니아수 2.2g, 및 30% 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 캐치온 BB, 니치유(주)제) 6g(물 100부에 대하여 라우릴트리메틸암모늄클로라이드가 0.22부가 되는 양)을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.2이었다. 5~10℃로 온도 조절한 후, 테트라메톡시실란 33.1g(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 가수분해·축합 반응 후의 실리카가 8.7부가 되는 양)을 30분 걸쳐서

적하하고, 이 동안의 액 온도를 5~10℃로 유지하고, 3시간 교반을 더 행했다. 이어서, 55~60℃까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행하고, 테트라메톡시실란의 가수분해, 축합 반응을 완결시켰다.

[0148] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 메틸트리메톡시실란을 가수분해, 축합 반응시킨 액을 가압 여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105℃의 온도로 건조하고, 건조물을 제트밀로 해쇄하여, 유동성이 있는 입자를 얻었다.

[0149] 얻어진 입자를 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 전체면에 걸쳐 입상 형상의 실리카로 피복된 입자(실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자)로 되어 있는 것이 확인되었다.

[0150] 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 계면활성제를 사용하여 물에 분산시키고, 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 쿨터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 입도 분포는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 동등하며, 체적평균 입경은 5 μ m이었다.

[0151] [실시에 5]

[0152] 실시예 1과 동일하게 하여 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 300g을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 659g, 2.8% 암모니아수 2.3g, 30% 라우릴트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 캐치온 BB, 니치유(주)제) 1.8g 및 30% 세틸트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 코타민 60W, 카오(주)제) 4.2g(물 100부에 대하여 라우릴트리메틸암모늄클로라이드와 세틸트리메틸암모늄클로라이드의 합계량이 0.22부가 되는 양)을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.6이었다. 5~10℃로 온도 조절한 후, 테트라메톡시실란 33.1g(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 가수분해·축합 반응 후의 실리카가 8.7부가 되는 양)을 30분 걸쳐서 적하하고, 이 동안의 액 온도를 5~10℃로 유지하고, 3시간 교반을 더 행했다. 이어서, 70~75℃까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행하여, 테트라메톡시실란의 가수분해, 축합 반응을 완결시켰다.

[0153] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 테트라메톡시실란을 가수분해, 축합 반응시킨 액을 가압 여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105℃의 온도로 건조하고, 건조물을 제트밀로 해쇄하여, 유동성이 있는 입자를 얻었다.

[0154] 얻어진 입자를 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 전체면에 걸쳐 입상 형상의 실리카로 피복된 입자(실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자)로 되어 있는 것이 확인되었다.

[0155] 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 계면활성제를 사용하여 물에 분산시키고, 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 쿨터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 입도 분포는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 동등하며, 체적평균 입경은 5 μ m이었다.

[0156] [실시에 6]

[0157] 상기 평균식 (7)로 표시되는, 동점도가 8.4mm²/s의 메틸비닐폴리실록산 73g과, 상기 평균식 (8)로 표시되는, 동점도가 12mm²/s의 메틸하이드로젠폴리실록산 32g(올레핀성 불포화기 1개에 대하여 히드로실틸기가 1.15개가 되는 배합량)을 용량 1리터의 유리 비이커에 장입하고, 호모 믹서를 사용하여 2,000rpm으로 교반 용해시켰다. 이어서, 폴리옥시에틸렌베헤닐에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수=10몰) 0.6g, 폴리옥시에틸렌베헤닐에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수=20몰) 0.9g 및 물 30g을 가하고, 호모 믹서를 사용하여 6,000rpm으로 교반한 바, 수중유형으로 되고, 증점이 확인되었고, 15분간 교반을 더 계속했다. 이어서, 2,000rpm으로 교반하면서, 물 863g을 가한 후, 호모지나이저에 70MPa의 압력으로 1회 걸어, 균일한 백색 에멀션이 얻어졌다. 이 에멀션을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 1리터의 유리 플라스크에 옮기고, 15~20℃로 온도 조절한 후, 교반하여 백금-비닐기 함유 디실록산 착체의 이소도데칸 용액(백금 함유량 0.5%) 0.3g과 폴리옥시에틸렌베헤닐에테르(에틸렌옥사이드 부가 몰수=10몰) 0.3g의 혼합 용해물을 첨가하고, 동 온도에서 12시간 교반하여, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액을 얻었다.

- [0158] 얻어진 수분산액 중의 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 형상을 광학현미경으로 관찰한 바, 구상이며, 체적평균 입경을 사용하여 측정한 바, $0.8\mu\text{m}$ 이었다.
- [0159] 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 963g을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 2.8% 암모니아수 2.4g, 및 30% 라우틸트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 캐치온 BB, 니치유(주)제) 6g(물 100부에 대하여 라우틸트리메틸암모늄클로라이드가 0.21부가 되는 양)을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.4이었다. $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 로 온도 조절한 후, 테트라메톡시실란 28.5g(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 가수분해·축합 반응 후의 실리카가 11부가 되는 양)을 30분 걸쳐 적하하고, 이 동안의 액 온도를 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 3시간 교반을 더 행했다. 이어서, $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행하여, 테트라메톡시실란의 가수분해, 축합 반응을 완결시켰다.
- [0160] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 테트라메톡시실란을 가수분해, 축합 반응시킨 액을 가압 여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105°C 의 온도로 건조하고, 건조물을 제트밀로 해쇄하여, 유동성이 있는 입자를 얻었다.
- [0161] 얻어진 입자를 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 전체면에 걸쳐 입상 형상의 실리카로 피복된 입자(실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자)로 되어 있는 것이 확인되었다.
- [0162] 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 계면활성제를 사용하여 물에 분산시키고, 레이저 회절/산란법 입도 분포 측정 장치(LA-960, (주)호리바세사쿠쇼)를 사용하여 측정한 바, 입도 분포는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 동등하며, 체적평균 입경은 $0.8\mu\text{m}$ 이었다.
- [0163] [실시에 7]
- [0164] 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 100밀리리터의 유리 플라스크에 테트라메톡시실란 45.2g을 장입했다. 이어서, 온도 조절하지 않고, pH가 4.2인 $1\times 10^{-4}\text{M}(\text{mol/L})$ 의 염산수 15.6g을 첨가하고, 1시간 교반을 행하여, 테트라메톡시실란을 가수분해했다.
- [0165] 실시예 1과 동일하게 하여 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 300g을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 631g, 2.8% 암모니아수 2.2g, 30% 라우틸트리메틸암모늄클로라이드 수용액(상품명: 캐치온 BB, 니치유(주)제) 5.9g(물 100부에 대하여 라우틸트리메틸암모늄클로라이드가 0.22부가 되는 양)을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.5이었다. $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 로 온도 조절한 후, 먼저 작성한 테트라메톡시실란의 가수분해물의 전량(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 축합 반응 후의 실리카가 8.7부가 되는 양)을 30분 걸쳐 적하하고, 이 동안의 액 온도를 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 3시간 교반을 더 행했다. 이어서, $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행하고, 테트라메톡시실란의 축합 반응을 완결시켰다.
- [0166] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 테트라메톡시실란의 가수분해물을 축합 반응시킨 액을 가압 여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닻형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105°C 의 온도로 건조하고, 건조물을 제트밀로 해쇄하여, 유동성이 있는 입자를 얻었다.
- [0167] 이 입자를 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면이 전체면에 걸쳐 입상 형상의 실리카로 피복된 입자(실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자)로 되어 있는 것이 확인되었다.
- [0168] 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자를, 계면활성제를 사용하여 물에 분산시키고, 전기저항법 입도 분포 측정 장치(멀티 사이저 3, 베크만 콜터(주)제)를 사용하여 측정한 바, 입도 분포는 상기 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액과 동등하며, 체적평균 입경은 $5\mu\text{m}$ 이었다.
- [0169] [비교예 1]
- [0170] 실시예 1과 동일하게 하여 얻어진 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 210g을 닻형 교반 날개에 의한 교반

장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 716g, 및 2.8% 암모니아수 3.7g을 첨가했다. 이때의 액의 pH는 10.4이었다. 5~10℃로 온도 조절한 후, 테트라메톡시실란 70.7g(실리콘 엘라스토머 구상 입자 100부에 대하여, 가수분해·축합 반응 후의 실리카가 27부가 되는 양)을 60분 걸쳐서 적하하고, 이 동안의 액 온도를 5~10℃로 유지하고, 3시간 교반을 더 행했다. 이어서, 70~75℃까지 가열하고, 그 온도를 유지한 채 1시간 교반을 행했다.

[0171] 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서 테트라메톡시실란을 반응시킨 액을, 가압 여과기를 사용하여 수분 약 30%로 탈수했다. 탈수물을 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 다시 닛형 교반 날개에 의한 교반 장치가 부착된 용량 2리터의 유리 플라스크에 옮기고, 물 1,000g을 첨가하고, 30분간 교반을 행한 후, 가압 여과기를 사용하여 탈수했다. 탈수물을 열풍 유동 건조기 중에서 105℃의 온도로 건조했다. 얻어진 건조물은 응집성이 높고, 그 때문에 체트밀로 해쇄 처리할 수 없었다.

[0172] 이 건조물을 전자현미경으로 관찰한 바, 실리콘 엘라스토머 구상 입자 표면에는 피복물은 관찰되지 않았다.

[0173] [비응집성의 평가(메시 통과량의 측정)]

[0174] 상기 실시예에서 얻어진 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자와, 비교예 1에서 얻어진 건조물에 대해, 하기 방법으로 비응집성을 평가했다.

[0175] 위에서부터, 60메시의 체, 100메시의 체, 200메시의 체의 순으로 겹치고, 60메시의 체 위에 입자 시료를 약 2g 칭량하여 취하고, 분체 특성 장치(파우더 테스터 PT-E형, 호소카와미크론(주)제)를 사용하여, 90초간, 진폭 2mm의 진동을 주어, 각각의 메시의 통과량을 측정했다. 메시 통과량은 %로 표시하고, 패스량이 많을수록 비응집성이 높다고 판단된다.

표 1

	비응집성 (메시 통과량, %)		
	60 메시	100 메시	200 메시
실시예 1	99	96	93
실시예 2	94	79	72
실시예 3	91	73	62
실시예 4	96	81	72
실시예 5	98	86	81
실시예 6	87	71	42
실시예 7	90	70	49
비교예 1	2	0	0

[0176]

[0177] 실시예 1~7의 실리카 피복 실리콘 엘라스토머 구상 입자는, 양이온성 계면활성제를 배합한 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 수분산액 중에서, 테트라메톡시실란을 반응시켰고, 이 경우, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면이 테트라메톡시실란의 가수분해·축합 반응물인 실리카로 피복되었다. 그 입도는 실리콘 엘라스토머 구상 입자와 동등하며, 응집성이 낮은 것으로 되었다.

[0178] 비교예 1의 입자는 양이온성 계면활성제를 사용하지 않았고, 이 경우, 실리콘 엘라스토머 구상 입자의 표면에 실리카는 확인되지 않는다.

도면

도면1

