

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6859328号
(P6859328)

(45) 発行日 令和3年4月14日(2021.4.14)

(24) 登録日 令和3年3月29日(2021.3.29)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 27/12 (2006.01) CO8L 27/12
CO8K 3/34 (2006.01) CO8K 3/34
CO8K 3/04 (2006.01) CO8K 3/04

請求項の数 17 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2018-514277 (P2018-514277)	(73) 特許権者	515009664
(86) (22) 出願日	平成28年9月9日 (2016.9.9)		ナノメーカーズ
(65) 公表番号	特表2018-527450 (P2018-527450A)		NANOMAKERS
(43) 公表日	平成30年9月20日 (2018.9.20)		フランス共和国, F-78120 ランプ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/071346		イエ, リュ ドゥ クレールフォンテーヌ
(87) 国際公開番号	W02017/046014		1
(87) 国際公開日	平成29年3月23日 (2017.3.23)	(74) 代理人	100139594
審査請求日	令和1年6月21日 (2019.6.21)		弁理士 山口 健次郎
(31) 優先権主張番号	1558700	(74) 代理人	100185915
(32) 優先日	平成27年9月16日 (2015.9.16)		弁理士 長山 弘典
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(74) 代理人	100090251
			弁理士 森田 憲一
		(72) 発明者	マジョレ, オリヴィエ
			フランス共和国, 78000 ヘルサイユ
			, リュ ドゥ ラ サンチュール 15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー系材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

材料の製造方法であって、その方法において、混合物を製造するために下記の生成物：

- ポリマーと、
- ケイ素および炭素を含み、更に平均直径が100ナノメートル以下である粒子であって、前記平均直径は幾何学的平均に従う数学的形態学を用いた粒度分析による平均直径である、前記粒子と

が取り込まれ、

その粒子の取り込みの際に、その粒子が 0.3 g/cm^3 より大きい見掛け密度を有し、前記見掛け密度は ISO 3923-2 : 1981 規格によって規定されることを特徴とする、前記製造方法。

【請求項 2】

各粒子について、ケイ素原子 1 に対して炭素原子 $0.9 \sim 1.0$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記粒子が、

- 40 ppm 未満の濃度の鉄原子、および/または
 - 20 ppm 未満の濃度のクロム原子、および/または
 - 5 ppm 未満の濃度のニッケル原子
- を有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記粒子の取り込みの際に、前記粒子が 0.4 g/cm^3 を超える見掛け密度を有し、前記見掛け密度は ISO 3923 - 2 : 1981 規格によって規定されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記粒子の平均直径が、15 ナノメートル以上であって、前記平均直径は幾何学的平均に従う数学的形態学を用いた粒度分析による平均直径であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記粒子の平均直径が、この平均直径の 50 % 未満の標準偏差を有し、前記平均直径は幾何学的平均に従う数学的形態学を用いた粒度分析による平均直径であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記ポリマーが、フルオロポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記フルオロポリマーが、ペルフルオロポリマーであることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記混合物が、
 - 100 重量部の前記ポリマーと、
 - 少なくとも 0.01 重量部の前記粒子および/または最大で 30 重量部の前記粒子とを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記混合物に取り込まれた前記生成物が、カーボンブラックも含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記混合物が、
 - 100 重量部の前記ポリマーと、
 - 少なくとも 0.01 重量部のカーボンブラックおよび/または最大で 50 重量部のカーボンブラックと
 を含むことを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記混合物に取り込まれた前記生成物が、結合剤も含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記混合物中に取り込まれた前記生成物が、離型剤も含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記粒子の取り込みの際に、前記粒子の比表面積が $130 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の製造方法によって得られた材料。

【請求項 16】

前記ポリマーが、フルオロエラストマーであることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 17】

前記フルオロエラストマーが、ペルフルオロエラストマーであることを特徴とする、請求項 16 に記載の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー系材料の製造方法に関する。また、本発明は、このような方法によって得られる材料に関する。

【0002】

このような製造方法によって、例えば、破断強度が良好であり、および/または圧縮時において塑性変形が低いポリマー系材料を製造することが可能となる。

【背景技術】

【0003】

ポリマー系材料の製造方法は公知である。

【0004】

例えば、「Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed」(Vol 28 No. 4, August 2013)において発表された「マイクロおよびナノサイズのSiC/フルオロエラストマー複合材料の調製および機械的特性」と題する論文には、ポリマー(フルオロエラストマーFKM)を粒子(炭化ケイ素SiC)と混合する製造方法が記載されており、更に、粒子の取り込みによってポリマーの或る機械的特性(例えば、ポリマーの破壊強度)を改善することが示されている。

【0005】

本発明の目的は、最新技術に対してポリマーの或る機械的特性をさらに改善する製造方法を提案することである。

【発明の概要】

【0006】

本目的は、材料の製造方法であって、混合物を製造するために、下記の生成物：

- ポリマー、および
- ケイ素および炭素を含む粒子(好ましくは、炭化ケイ素の粒子)

が取り込まれている、前記方法で達成される。

【0007】

本発明の第1の観点によれば、粒子の取り込みの際に、粒子は、 0.16 g/cm^3 より大きく、好ましくは 0.2 g/cm^3 より大きく、最適には 0.3 g/cm^3 より大きく、理想的には 0.4 g/cm^3 より大きい。

【0008】

本発明の第2の観点によれば、粒子は、好ましくは、100ナノメートル以下の平均直径を有する。

【0009】

これらの2つの観点を、単独または組み合わせることを想定することができる。

以下に記載されるように、その粒子の小さい直径(好ましくは、標準偏差が小さい)と、その粒子の混合物への取り込みの際におけるその粒子の高い見かけ密度との両方によって、得られた材料の性能を向上させることができる。

【0010】

粒子は、好ましくは、この平均直径の50%未満の標準偏差をもつ平均直径を有する。

【0011】

粒子は、15ナノメートル以上の平均直径を有することができる。

【0012】

ポリマーは、好ましくはフルオロポリマー、好ましくはフルオロエラストマー(通常は、FKMまたはFFKMタイプ)である。

【0013】

ポリマーは、ペルフルオロポリマー、好ましくはペルフルオロエラストマーとすることができる。

10

20

30

40

50

【0014】

混合物は、

- 100重量部のポリマー、および
- 少なくとも0.01重量部の粒子および/または最大で30重量部の粒子を含むことができる。

【0015】

混合物中に取り込まれた生成物は、また、カーボンブラックを含むこともできる。この混合物は、

- 100重量部のポリマー、および
 - 少なくとも0.01重量部のカーボンブラックおよび/または最大で50重量部のカーボンブラック
- を含むことができる。

10

【0016】

混合物に取り込まれた生成物は、結合剤も含むこともできる。

【0017】

混合物に取り込まれた生成物は、離型剤を含むこともできる。

【0018】

粒子を取り込む際に、粒子の比表面積は、好ましくは $130\text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ 未満（好ましくは、 $75\text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ 未満）である。

【0019】

本発明のさらに別の観点によれば、本発明による製造方法によって得られる材料が提案される。

20

【図面の簡単な説明】

【0020】

本発明の他の利点および特徴は、決して限定的ではない実施態様および実施形態の詳細な説明を読むことによって、更に以下の添付図面によって明らかとなるであろう。

- 図1は、本発明による材料のサンプル番号2およびサンプル番号3に使用されるSiC粒子の粒度分布を示す（y軸において、頻度は、各直径における粒子の数に相当する）。
- 図2は、本発明による材料のサンプル番号4及びサンプル番号5に使用されるSiC粒子の粒度分布を示す（y軸において、頻度は、各直径における粒子の数に相当する）。
- 図3は、本発明による材料のサンプル番号6及びサンプル番号7に使用されるSiC粒子の粒度分布を示す（y軸において、頻度は、各直径における粒子の数に相当する）。

30

【実施態様の説明】

【0021】

実施態様は決して限定的なものではないので、本発明の変形例は、記載または例示されている他の特徴とは分離して、以下に記載または例示される特徴の1つのみを選択すること（たとえ、この選択が、他の特徴を含むフレーズ内において分離されている場合であっても）を含むものと考えることができる（但し、技術的利点を与えるのに十分であるかまたは従来技術の状態に対して本発明を区別するのに十分である場合に限る）。この選択は、構造的な詳細がないかおよび/または構造的な詳細の一部のみを有する、少なくとも1つの好ましくは機能的な特徴を含む（但し、この部分のみで、技術的優位性を与えるか、または先行技術に対して本発明を区別するのに十分である場合に限る）。

40

【0022】

まず、本発明による方法の第1の実施態様、およびこの方法で得られる本発明による材料について説明する。

【0023】

本発明によるこの第1の実施態様は、固体材料の製造方法である。

【0024】

この実施態様によれば、混合物を製造するために以下の生成物に取り込まれる：

- 100重量部のポリマー（好ましくはエラストマー、好ましくはフルオロポリマーまた

50

はフルオロエラストマー、好ましくはFKMまたはFFKMタイプ)、なお、このポリマーは、液状若しくはペースト状若しくは粉末状、または(例えば、エラストマーの場合には)ボールのままであるベースを通常含む;

- 少なくとも0.01重量部(好ましくは0.1重量部)及び/又は最大で30重量部(好ましくは25重量部)の(ケイ素および炭素を含む)粒子。

なお、その粒子は、炭化ケイ素SiCの粒子であることが好ましく;好ましくは、以下を有する:

- ・各粒子について、1原子のケイ素に対して0.9~1.0の炭素原子;
- ・0.8重量%未満である酸素含有量;
- ・好ましくは40ppm未満、好ましくは5ppm未満、好ましくは4ppm未満である鉄原子の濃度;
- ・好ましくは20ppm未満、好ましくは2ppm未満、好ましくは1ppm未満であるクロム原子の濃度;
- ・好ましくは5ppm未満、好ましくは1ppm未満、好ましくは0.5ppm未満であるニッケル原子の濃度。

【0025】

それらの取り込みにおいて、粒子は、「新鮮」(fresh)であり、すなわち、2ヶ月以内に(通常は、レーザー熱分解によって)生成されたものである。

【0026】

ポリマーは、1個または複数個の原子または原子グループの数回の繰り返しによって特徴付けられる分子から構成される物質である。

【0027】

エラストマーは、架橋後に得られる「弾性」特性(通常、20で1気圧の大気圧における0.001~0.1GPaの間に含まれる弾性係数)を有するポリマーである。

【0028】

場合により、使用されるポリマーに応じて、1種以上のポリマー架橋剤または加硫剤を混合物に添加することができる(これはポリマーによっては必須であり、このポリマーの使用のために説明書を参照する必要がある)。

【0029】

場合により、結合剤(例えば、Si69ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド $C_{18}H_{42}O_6Si_2S_4$ またはアミノプロピルトリエトキシシラン)を混合物に添加することもできる。結合剤の機能は、好ましくはエラストマートリックス中の粒子の分散を容易にすると共に、ポリマーと炭素及びケイ素を含む粒子との間においてカップリング又は結合を作り出すことである。「結合剤」は、粒子とポリマーとの間に化学的または物理的結合を生じさせるために配置される試薬であり、通常は、一般化学式Y-T-X(式中、Yは物理的または化学的に粒子と結合するために配置される官能基であり、Xはエラストマーと物理的または化学的に結合するために配置される官能基であり、そして、TはX基およびY基を結合する基である)を有する試薬を意味する。結合剤の例としては、米国特許第7,202,295号明細書に記載されている。

【0030】

場合により、離型剤を混合物に添加することもできる。離型剤の具体例は、当業者には容易に理解され、亜鉛、カルシウムまたはマグネシウムの脂肪酸、およびリチウム脂肪酸塩および有機リン酸エステルを含む。具体例としては、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、オレイン酸カルシウム、およびパルミチン酸亜鉛が挙げられる。

【0031】

場合により、カーボンブラック(通常は、少なくとも0.01(好ましくは0.1)重量部重量部のカーボンブラックおよび/または最大で50重量部のカーボンブラック)を混合物に添加することもできる。

【0032】

10

20

30

40

50

これらの異なる生成物を混合物に取り込んだ後に、ポリマーは架橋される（固体の「ボール」形態で供給されるエラストマーの場合には、この架橋が、熱および耐力の同時作用の下でさらに得られる）。このようにして、固体材料が得られる。

【0033】

ポリマーは、好ましくは、フルオロポリマーまたはフッ素化ポリマー（すなわち、反復単位がフルオロカーボンであるポリマー、したがって、いくつかの炭素-フッ素結合を含むポリマー）である。このフルオロポリマーは、好ましくは、62重量%以上（および/または72%以下）のフッ素原子のフッ素含量を有する。このフルオロポリマーは、好ましくは、フルオロエラストマー（すなわち、弾性特性を有するフルオロポリマー）であり、好ましくは、以下から選択される。

- FKM（「フッ素化プロピレンモノマー」に関する、2015年8月1日の現行版でのASTM D1418規格に従うか、または、2015年8月1日の現行版でのISO（/DIN）1629：1995規格に従うFPMとも呼ばれる）、このFKMは、好ましくは、ASTM規格にリスト化されている以下の5つのサブカテゴリから、フッ化ビニリデン（VDFまたはVF2）から製造される：

- ・タイプ1のFKM：ヘキサフルオロプロピレン（HFP）とフッ化ビニリデン（VDFまたはVF2）とのコポリマー；
- ・タイプ2のFKM：テトラフルオロエチレン（TFE）とフッ化ビニリデン（VDFまたはVF2）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）とのターポリマー；
- ・タイプ3のFKM：テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）とフッ化ビニリデン（VDFまたはVF2）とのターポリマー；
- ・タイプ4のFKM：テトラフルオロエチレン（TFE）とプロピレンとフッ化ビニリデン（VDFまたはVF2）とのターポリマー；
- ・タイプ5のFKM：テトラフルオロエチレン（TFE）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）とエチレンとペルフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）とフッ化ビニリデン（VDFまたはVF2）とペンタポリマー。

- FKM（2015年8月1日の現行版でのASTM D1418規格に従うか、または、2015年8月1日の現行版でのISO（/DIN）1629：1995規格に従うFPMとも呼ばれる）またはペルフルオロエラストマー、又はパーフルオロ化ポリマー（従って、ペルフルオロポリマー又はパーフルオロポリマー、すなわち、それらの炭素鎖が完全にフッ素化されている）であり、一般に、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）と第3のモノマー（フッ化ビニリデン以外）とのターポリマーである。

- FEKM（2015年8月1日の現行版でのASTM D1418規格に従うか、または、2015年8月1日の現行版でのISO（/DIN）1629：1995規格に従うFPMとも呼ばれる）、このFEKMは、テトラフルオロエチレン（TFE）とプロピレンとのコポリマーである。

【0034】

粒子を取り込む際に（すなわち、粒子が混合物に入る直前に）、その粒子（通常は、顆粒または穀粒または粉末または粉末形状である）は、 0.16 g/cm^3 より大きく、好ましくは 0.2 g/cm^3 より大きく、最適には 0.3 g/cm^3 より大きく、理想的には 0.4 g/cm^3 より大きく、または、さらに 0.45 g/cm^3 以上である見掛け密度を有する。したがって、粒子の取り込みの際において、粒子については、少なくとも $5 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ の顆粒の形状が好ましい。

【0035】

見掛け密度（かさ密度とも呼ばれる）は、当業者にとって明らかな周知の変数である。これは、所定の総体積 V_{tot} に含まれる物質の重量 M を考慮するために、粉末または顆粒の形状で存在する物質と共に使用される変数であり、この総体積は、粉末の穀粒または粒子または顆粒の間に存在する間隙空気の体積を含んでいる。この観点から、全く同一の顆粒または粉末材料のかさ密度は、多かれ少なかれ詰まっているか、あるいは他方では

10

20

30

40

50

通気されているかどうかに応じて、取り扱いの手段に応じて変化し得る：

【数 1】

$$\rho = \frac{M}{V_{tot}}$$

【0036】

一般の実務によれば、この嵩密度は、通常、グラム / 立方センチメートル ($g \times cm^{-3}$) で表される。

【0037】

粒子の取り込みの際において (すなわち、粒子が混合物に入る直前において)、粒子は、15 ナノメートル以上および / または 100 ナノメートル以上 (または、さらには 35 ナノメートル以下) の平均直径を有する。 10

【0038】

平均直径は、好ましくは、幾何平均に従って統計的に計算または測定される。

【0039】

平均直径は、好ましくは、数学的形態学を用いた粒度分析 (通常は以下を有する: ImageJ ソフトウェア、c.f. ソフトウェアプラットフォーム Cepia - ImageJ .url 下での数学的形態学による粒度分析: <http://www.pfl-cepia.inra.fr/index.php?%20page=ijGululometry>) によって、計算または測定される。 20

【0040】

数学的形態学的粒度分布および幾何学的平均の利用に関しては、例えば、D. Regland 等による表題「果物スケールのトマト果皮の細胞形態の地図作成 (Cartography of cell morphology in tomato pericarp at the fruit scale)」(Journal of Microscopy Vol. 247, 78 ~ 93 頁 (2012 年)、特に第 81 頁) の記事を参照することができる。

【0041】

より具体的には、或るタイプの粒子の平均直径は、好ましくは、幾何平均に従って統計的に計算され、この平均は、数学的形態学を用いた粒度分析によるこのタイプの異なる粒子の直径の測定を数 (少なくとも 100、好ましくは数百) によって計算される。 30

【0042】

粒子の取り込みの際に (すなわち、粒子が混合物に入る直前に)、粒子は、この粒子の平均直径の 50% (好ましくは 40%) 未満の標準偏差を有する平均直径を有する。

【0043】

或るタイプの粒子の直径の標準偏差 (散布度とも呼ばれる) は、好ましくは、以下に詳述する下記の標準式に従って計算され、そして、この標準偏差は、数学的形態学を用いた粒状分析によって、このタイプの様々な粒子の直径のすべての測定から得られる (なお、この数学的形態学は、この直径の平均を計算するのに役立つ) :

【数 2】

$$s = \left[\sum_{i=1}^n g_i \cdot (x_i - m)^2 \right]^{1/2}$$

40

【0044】

本発明により得られる材料のサンプル 2 ~ 7 及び参考サンプル 1 の説明

本発明による方法の第 1 の実施態様は、3 つのタイプの粒子で実施された：

- タイプ 1 : 平均直径 35 ナノメートル (13 ナノメートルの標準偏差を有する : 平均直径の 13 / 35 = 37.1%) の炭化ケイ素粒子、その粒度分布を図 1 に示す。
- タイプ 2 : 平均直径 60 ナノメートルの炭化ケイ素粒子 (17 ナノメートルの標準偏差を有する : 平均直径の 17 / 60 = 28.3%)、その粒度分布を図 2 に示す。
- タイプ 3 : 平均直径 70 ナノメートル (21 ナノメートルの標準偏差を有する : 平均直 50

径の 21 / 70 (30%) の炭化ケイ素粒子、その粒度分布を図 3 に示す。

【0045】

本発明による方法で使用されるこれらのタイプの粒子の各々について、200 ナノメートルより大きな直径を有する粒子は存在しないことに留意されたい。

【0046】

本発明による方法で使用されるタイプ 1 の粒子であっても、100 ナノメートルより大きな直径を有する粒子は存在しないことに留意されたい。

【0047】

材料 1 の (参考) サンプルおよび材料 2 ~ 7 の (本発明による) サンプルは、上記の本発明による方法の第 1 の実施態様により得られた。そして、それらのサンプルは、混合物

10

を製造するために以下の生成物を取り込んだ：
 - 100 重量部のポリマー；本発明が他のポリマーのために作用している（更に、それは、FKM および FFKM のすべてに対して特に良好に作用している）にもかかわらず、この図では、同じフルオロポリマーが使用されている：Dyneon™ FC 2181（これは、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーである）。得られた材料に対する粒度分布および見掛け密度の影響を後に容易に同定できるようにするために、これによって、サンプルとサンプルとの間に最も小さい可能な変化を導入することが可能となる；

- 0 重量部の SiC 粒子（サンプル 1（参考サンプル）の場合）、及び 4 重量部の SiC（サンプル 2 及び 3 についてはタイプ 1 粒子、サンプル 4 及び 5 についてはタイプ 2 粒子、並びにサンプル 6 及び 7 についてはタイプ 3 粒子）。SiC 粒子の見かけ密度も変化した、

20

- 混合物中におけるポリマーの架橋または加硫のための 6 重量部の水酸化カルシウムおよび 3 重量部の酸化マグネシウム；

- 離型剤としての 0.3 重量部の Struktol HT 290；

- 結合剤としての 0.2 重量部のビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド。

【0048】

サンプル 1 ~ 7 の場合、ミキサー（参照 Poly Lab Rheomix 3000）の充填レベルは常に同じであり、66% と同等である。

30

【0049】

以下の表 1 は、サンプル 2 ~ 7 のそれぞれに利用される SiC 粒子のタイプをまとめたものである。

【表 1】

使用される SiC 粒子のサンプル番号	SiC 粒子の平均直径 [nm]	SiC 粒子の標準偏差 [nm]	混合物への取り込みの際の SiC 粒子の見掛け密度 [g × cm ⁻³]	混合物中の SiC 粒子の充填率 [pcc=エラストマーの割合]
1	-	-	-	-
2	35	13	0.045	4
3	35	13	0.45	4
4	60	17	0.175	4
5	60	17	0.45	4
6	70	21	0.125	4
7	70	21	0.195	4

40

【0050】

使用される種々の SiC 粒子の直径の平均直径および標準偏差を特徴付けるために、これらの種々のタイプまたはバッチの粒子を、200 kV の加速電圧で動作する J E O L

50

2000EX透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析した。ナノメートルの粉末の形状で供給されるバッチを、以下のように調製した：薬さじの先端で取って、エタノール中に分散させた。次いで、良好な分散を得るために、混合物を超音波浴に5分間放置した。シリンジを用いて、10 μ lの混合物をフォルムパール/カーボンの膜で覆われた400メッシュの銅グリッド上に沈着させた。このようにして得られたグリッドは、TEMにおいて観察された。

【0051】

各バッチのSiC粒子について、約10枚の画像を取得した。サイズ分布の決定のために、ImageJを用いた数学的形態学による粒度分析を行った。この目的のために、“ijGranulometry”のプラグインが使用された。

10

【0052】

数学的形態学による粒度分析の原理を以下に述べる。数学的形態学による粒度分析の考え方は、所定の形状(ここでは八角形)の構造要素によって規定されるフィルタや画像に適用される。その大きさは、様々である(P. Soille, “Morphological Image Analysis” 第2版, Springer, 2003参照)。フィルタの2つのサイズの間における画像の変化を測定することによって、観察された構造の粒度分布に関する(グレイ・レベルでの)情報を提供する曲線を構築することができる。

【0053】

サイズが大きくなる開始時または終了時を適用することによって、ますます大きくなる明るいかまたは暗い構造を消滅させることができる。画像のスクリーニングは、サイズの関数として画像の構造を分離することによって行われる。2つの画像の差は、各画像のグレイ・レベルの合計を計算することによって測定される。グレイ・レベルの合計の曲線は、単調に増加または減少し、平坦に達して終了する。この曲線の微分は、画像内の構造の粒度分布に対応する。数学的に、 V_i が繰り返し*i*における画像の量(グレイ・レベルの合計)である場合において、対応する粒度分布曲線は、以下の式で与えられる：

20

【数3】

$$g_i = \frac{V_{i+1} - V_i}{V_\infty - V_0}$$

(ここで、 V_∞ は安定時におけるグレイ・レベルの合計に相当し、 V_0 は開始時点の画像におけるグレイ・レベルの合計に相当する)

30

【0054】

粒度分布曲線はしばしば対数正規法に従うことに留意されたい。これらの曲線のいくつかの合成パラメータ(特に、グレイ・レベルの平均サイズ)を計算することができる：

【数4】

$$m = \sum_{i=1}^n g_i \cdot x_i$$

【0055】

分布の標準偏差を計算することも可能である：

40

【数5】

$$s = \left[\sum_{i=1}^n g_i \cdot (x_i - m)^2 \right]^{1/2}$$

【0056】

最後に、曲線の出現により、グレイ・レベルの平均値はしばしばモードから非常に遠い。したがって、代替案は、幾何平均によって平均サイズを計算することから構成される：

【数6】

$$m_g = \exp \left[\sum_{i=1}^n g_i \cdot \log x_i \right]$$

【0057】

真密度は、ヘリウム比重計で測定される。サンプルを120 で4時間脱気してから測定される。

【0058】

見掛け密度は、ISO3923-2:1981規格に従って測定される。120 で4時間予め乾燥した材料(粉末または顆粒)を、既知の体積のシリンダーに入れ、(シリンダーが一杯になるまで、すなわち)25cm³にした。

10

【0059】

以下の表2は、サンプル2~7の各々で使用された様々なタイプのSiC粒子の様々な物理的特性をまとめたものである。

【表2】

使用されるSiC粒子の サンプル番号	2	3	4	5	6	7
SiC粒子の平均直径 [nm]	35	35	60	60	70	70
SiC粒子の見掛け密度 [g×cm ⁻³]	0.045	0.45	0.175	0.45	0.125	0.195
Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法による比表面積 [m ² ×g ⁻¹]	56	59	27	28	20	21
He比重瓶法による真密度 [g×cm ⁻³]	3.1	3.1	3.2	3.2	3.2	3.2

20

【0060】

粒子の取り込みの際に(すなわち、粒子が混合物に入る直前に)、粒子の比表面積は、15m²×g⁻¹以上、および/または130m²×g⁻¹未満(好ましくは、75m²×g⁻¹未満)である。

30

【0061】

下記の表3は、パラメータ(100サイクル/分(1.66Hz)、0.5度の振幅)を用いて、Alpha Technologies社のMonsanto Moving Die Rheometer reference MDR 2000に由来する標準ASTM D 2084に従うサンプル1~7の177における様々なレオロジー特性をまとめている。

【表 3】

サンプル番号	ML=最小トルク [dN×m]	MH=最大トルク [dN×m]	T _{s2} =最小トルクに対する2 inch-lb (S I 単位で2.26 dN×m相当)の増加を観察するための時間 [分]	T ₉₀ =90%の架橋を得るための時間 [分]	架橋時間 [分]
1	1.1	11.6	1	1.5	6
2	1.3	12.1	0.8	1.2	6
3	1.5	14.1	0.9	1.2	6
4	1.2	12.5	0.9	1.3	6
5	1.2	12.4	0.9	1.3	6
6	1.2	12.4	0.9	1.3	6
7	1.2	12.5	0.9	1.3	6

10

【0062】

以下の表4は、架橋後のサンプル1～7の様々な機械的特性をまとめたものである。

【表 4】

サンプル番号	硬度 [ショアーA]	M50=50%伸長時の弾性率 [MPa]	M100=100%伸び時の弾性率 [MPa]	M200=200%伸び時の弾性率 [MPa]	BS=破断強度 [MPa]	EB=破断点伸び	DRC=圧縮セット [%]
1	58±0.3	1.1±0.1	1.8±0.1	5.6±0.2	11.7±0.8	316±12	x
2	61±0.2	1.3±0.1	2.3±0.1	7±0.2	12.2±1	294±30	6±0.05
3	65±0.2	1.6±0.1	3.4±0.1	11.2±0.1	15.6±1	249±25	5±0.15
4	62±0.3	1.3±0.1	2.4±0.1	7.2±0.2	11.8±0.7	286±30	6±0.51
5	62±0.2	1.3±0.1	2.3±0.1	6.8±0.2	12±1	293±29	6±0.21
6	61±0.3	1.3 ± 0.1	2.3 ± 0.1	7±0.2	11.2±1	283±20	7±0.24
7	61±0.3	1.2 ± 0.1	2.1 ± 0.1	6.6±0.1	11.3±1	285±23	7±0.5

20

30

【0063】

得られる材料の機械的特性を向上することを可能にする2つの要素があることに留意されたい。

- サンプル3とサンプル5との間での硬度、M100、M200、BSおよびDRCの値の差によって示されるような、小さな粒度分析（小さい平均直径、および好ましくは小さい標準偏差）、

- サンプル2とサンプル3の間での硬度、M100、M200、BSおよびDRCの値の差によって示されるような、高い見掛け密度。この驚くべき技術的效果は、とりわけ、好ましくは50nm未満、好ましくは35nm以下の平均直径を有する小さな粒子について得られる。

40

【0064】

技術水準に対する本発明の利点は顕著である：

- 本発明によれば、破断強度（BS）は、SiC粒子を含まないサンプル1と、100重量部のポリマーに対して4重量部のSiCを含むサンプル3との間で33%向上し、更に、

- 従来技術（「マイクロ及びナノサイズのSiC /フルオロエラストマー複合材料の調製と機械的特性」 “Preparation and Mechanical Prop

50

erties of Micro - and Nano - sized SiC / Fluoro elastomer Composites” Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci., Vol. 28 No. 4, 2013) によれば、しかしながら、わずかに多いSiCの使用(ポリマー100重量部に対して5重量部のSiC)によって、破断強度を7%だけ向上することを可能にするだけである(この論文の第660頁の下部の表(サンプルFKM-0とサンプルFKM-5との間の引張強度の比較)を参照)。

【0065】

カーボンブラックの任意の利用

他のサンプルは、サンプル1~7と同じミキサーの充填レベルで、9または18重量部のカーボンブラックを(サンプル2~7の)混合物に添加することによって製造した。これによって、機械的特性を更に向上させることができ、さらに9または18重量部のSiC粒子を添加した場合よりも費用がかからない。

10

【0066】

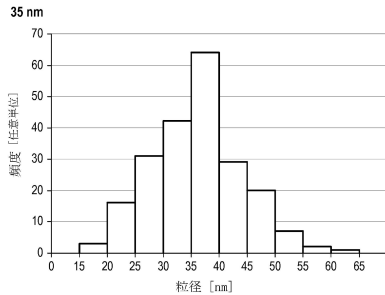
もちろん、本発明は、上記の実施例に限定されず、更に、本発明の範囲を逸脱することなくこれらの実施例に対して多くの調整を行うことができる。

【0067】

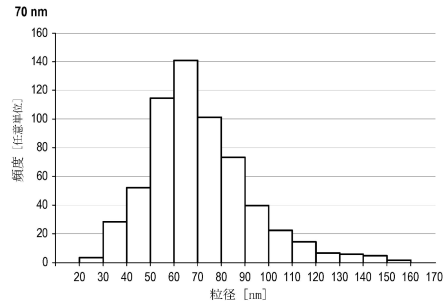
もちろん、本発明の種々の特徴、形態、変形および実施態様は、それらに互換性がないかまたは互いに排他的でない限り、様々な組み合わせと一緒に組み合わせることができる。特に、上記の全ての変形及び実施態様は、一緒に組み合わせることができる。

20

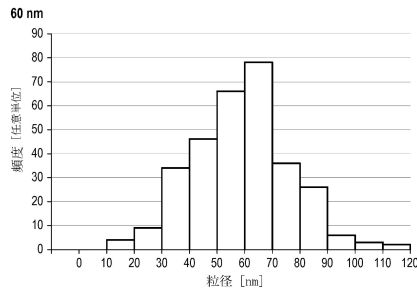
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0122150 (US, A1)

特表2012-509975 (JP, A)

特表2004-517183 (JP, A)

特開2012-046401 (JP, A)

国際公開第2014/132445 (WO, A1)

特開2014-015339 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08