

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-166312

(P2013-166312A)

(43) 公開日 平成25年8月29日(2013.8.29)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
B 2 9 B 17/04 (2006.01) B 2 9 B 17/04 Z A B 4 F 4 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-31195 (P2012-31195)	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成24年2月16日 (2012.2.16)	(71) 出願人	598173742 寺田紡績株式会社 大阪府貝塚市津田南町28番55号
		(74) 代理人	110001298 特許業務法人森本国際特許事務所
		(72) 発明者	正木 辰典 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチ カ株式会社宇治事業所内
		(72) 発明者	糸井 栄一 大阪府貝塚市津田南町28番55号 寺田 紡績株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンゴム粉砕物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】シリコーンゴム以外の不純物が効果的に除去されたシリコーンゴム粉砕物の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のシリコーンゴム粉砕物の製造方法は、水と、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物と、アミンとを含有する水溶液を含むシリコーンゴムを、減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより、水溶液の脱気除去および粉砕を同時におこなうことを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水と、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物と、アミンとを含有する水溶液を含むシリコンゴムを、減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより、水溶液の脱気除去および粉碎を同時におこなうことを特徴とするシリコンゴム粉碎物の製造方法。

【請求項 2】

水と、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物と酸とが反応してなる中和物と、アミンとを含有する水溶液を含むシリコンゴムを、減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより、水溶液の脱気除去および粉碎を同時におこなうことを特徴とするシリコンゴム粉碎物の製造方法。

10

【請求項 3】

シリコンゴムにポリアミド系が混入されており、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより該ポリアミド系をシリコンゴムから分離除去することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のシリコンゴム粉碎物の製造方法。

【請求項 4】

二軸ニーダーとして、そのブレードがシグマブレードであるものを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のシリコンゴム粉碎物の製造方法。

【請求項 5】

シリコンゴムとして、ポリアミド樹脂成形体の表面にシリコンゴム層が形成されるポリアミド複合体から分離されたシリコンゴムを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のシリコンゴム粉碎物の製造方法。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造されたものであることを特徴とするシリコンゴム粉碎物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、不純物を含むシリコンゴムに対して、該不純物の除去およびシリコンゴムの粉碎を同時におこなうことができるシリコンゴム粉碎物の製造方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

ポリアミド 6 やポリアミド 6 6 などのポリアミド樹脂からなる成形体（ポリアミド樹脂成形体）上にシリコンゴム層が形成されたポリアミド複合体が、自動車用部品や OA 機器などの広範な分野で用いられている。

【0003】

このようなポリアミド複合体をリサイクルする方法が、広く検討されている。例えば、特許文献 1 には、自動車用エアバッグのスクラップ布をアルカリ液に浸漬した後に脱水し、容器内で攪拌することで、スクラップ布表面のシリコンコーティング層を分離除去する方法が提案されている。

40

【0004】

特許文献 2 や特許文献 3 には、一種以上の樹脂成分を不純物として含むポリアミド 6 製品を、アルカリ水溶液や有機溶媒中で加熱することで、該不純物を除去する方法が提案されている。

【0005】

さらに、本発明者らは、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物と、特定のアミンと、必要に応じてスルホン酸ナトリウム系界面活性剤とを水に溶解させた洗浄液を用いることで、シリコン樹脂等が付着したポリアミド樹脂成形体から、シリコン樹脂等の付着物とポリアミド樹脂とを分離するという技術を見出している（例えば、特許文献 4）。

50

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 ~ 4 に記載されたような技術を用いることによりポリアミド樹脂成形体から分離したシリコンコーティング層（シリコンゴム層）には、分離工程に使用された処理液が吸収されているため、そのままではリサイクルに供することができないという問題がある。また、ポリアミド樹脂成形体が布帛である場合には、該ポリアミド基布から解れた糸屑が、分離されたシリコンゴムに絡まっている場合もある。この場合もやはり、そのままではリサイクルに供することが不可能である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 1 8 0 4 1 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 1 7 9 8 1 6 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 2 3 9 9 8 5 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 1 - 0 2 6 5 3 2 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

上記のような問題を解決するため、本発明の課題は、シリコンゴム以外の不純物が効果的に除去されたシリコンゴム粉砕物の製造方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は、以下の通りである。

(1) 水と、アルカリ金属水酸化物および / またはアルカリ土類金属水酸化物と、アミンとを含有する水溶液を含むシリコンゴムを、減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより、水溶液の脱気除去および粉砕を同時におこなうことを特徴とするシリコンゴム粉砕物の製造方法。

(2) 水と、アルカリ金属水酸化物および / またはアルカリ土類金属水酸化物と酸とが反応してなる中和物と、アミンとを含有する水溶液を含むシリコンゴムを、減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより、水溶液の脱気除去および粉砕を同時におこなうことを特徴とするシリコンゴム粉砕物の製造方法。

(3) シリコンゴムにポリアミド系が混入されており、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより該ポリアミド系をシリコンゴムから分離除去することを特徴とする (1) または (2) のシリコンゴム粉砕物の製造方法。

(4) 二軸ニーダーとして、そのブレードがシグマブレードであるものを用いることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかのシリコンゴム粉砕物の製造方法。

(5) シリコンゴムとして、ポリアミド樹脂成形体の表面にシリコンゴム層が形成されてなるポリアミド複合体から分離されたシリコンゴムを用いることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかのシリコンゴム粉砕物の製造方法。

(6) (1) ~ (5) のいずれかの製造方法により製造されたものであることを特徴とするシリコンゴム粉砕物。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、不純物を含有するシリコンゴムを、減圧下で加熱しながら二軸ニーダーを用いて攪拌するという簡易な操作により、シリコンゴム以外の不純物を効果的に除去しつつ、取扱性に優れたサイズにまで粉砕されたシリコンゴム粉砕物を製造することができる。このようなシリコンゴム粉砕物は、リサイクル性に顕著に優れたものである。

【 発明を実施するための形態 】

10

20

30

40

50

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるシリコーンゴムは、通常シリコーンオイル又はシリコーン生ゴムと称されている、平均組成式が $R_1 m Si O_{(4-m)/2}$ で示される直鎖状のオルガノポリシロキサンを主成分とするものである。上記組成式中、 m は1.98~2.02の数を示し、 R_1 はアルケニル基、およびアルケニル基以外の有機基を示す。

【0012】

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基を挙げることができる。なかでも、オルガノポリシロキサンの加硫特性、耐熱性の観点から、ビニル基が好ましい。なお、ビニル基の含有量は、通常、オルガノポリシロキサン100mol%中、0.03~0.3mol%程度であることが好ましい。

10

【0013】

アルケニル基以外の有機基は、ケイ素原子に結合するものである。このような有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化アルキル基を挙げることができる。なかでも、オルガノシロキサンの性能のバランスに優れ、かつ耐寒性に優れる観点から、メチル基、フェニル基が好ましい。

20

【0014】

オルガノポリシロキサンにおいては、本発明の効果を損なわない範囲内で、上述のアルケニル基以外の有機基が結合していてもよい。

【0015】

オルガノポリシロキサンの分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が挙げられる。

【0016】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルポリシロキサン・メチルビニルシロキサン・フェニルメチルポリシロキサン共重合体、これらのオルガノポリシロキサンのメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化アルキル基で置換したオルガノポリシロキサン、これらのオルガノポリシロキサンのビニル基の一部または全部をアリル基、プロペニル基などのアルケニル基で置換したオルガノポリシロキサン、およびこれらのオルガノポリシロキサンの2種以上の混合物を挙げることができる。

30

【0017】

オルガノポリシロキサンの重合度は、2以上であることが好ましく、3~300であることがより好ましく、5~200であることがさらに好ましい。オルガノポリシロキサンの重合度が2未満であると、得られるシリコーンゴムの柔軟性などの機能が低下する場合がある。一方、重合度が300を越えると、後述する二軸ニーダーによる攪拌に際しての操作性が低下する場合がある。

40

【0018】

本発明にて用いられるシリコーンゴムは、水と、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物と、アミンとを含有する水溶液を含むものである。このような水溶液は、ポリアミド樹脂成形体の表面にシリコーンゴム層が形成されてなるポリアミド複合体から、シリコーンゴムを分離させるために用いられるものであり、分離後のシリコーンゴムに不純物として含まれるものである。

【0019】

50

ポリアミド樹脂成形体からシリコンゴムの分離をおこなうと、このような水溶液が分離後のシリコンゴム100質量部に対して10質量部以上含まれている。しかしながら、このような水溶液が10質量部以上含まれたシリコンゴムは、そのままの状態ではシリコン樹脂製品として再利用することが困難である。しかしながら、本発明においては、二軸ニーダーを用いて攪拌するという簡易な操作により、シリコンゴムから該水溶液を効果的に脱気除去することができ、該シリコンゴムの容易に再利用に供することが可能となる。

【0020】

該水溶液における水の含有割合は、シリコンゴム100質量部に対して5質量部以上となるような範囲であることが好ましい。

10

【0021】

アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属水酸化物は、ポリアミド樹脂成形体からシリコンゴムの分離させる効果を有するものであり、通常、シリコンゴムのリサイクルに用いられるものである。そのため、本発明に用いられるシリコンゴム中には、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物を含有する水溶液が含まれるのである。

【0022】

なお、これらアルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物は、二軸ニーダーによる粉碎処理を行う前に、あらかじめ酸を用いた中和がほどこされていてもよい。このような中和がほどこされることで、原料として用いられるシリコンゴムは、水と、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物と酸とが反応してなる中和物と、アミンとを含有する水溶液を含むものとなる。あるいは、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物の含有量が低減された水溶液を含むものとなる。

20

【0023】

中和に用いられる酸としては、アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物を効率よく中和できるものであればよく、例えば、酢酸などが挙げられる。

【0024】

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。これらのうち、シリコンゴムとポリアミド樹脂成形体との分離性の観点から、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が汎用され、なかでも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特によく用いられる。

30

【0025】

アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物の含有量は、特に限定されないが、通常、水溶液100質量%中に0.01~40質量%程度であることが多く、特に、0.1~30質量%であり、1~20質量%であってもよい。アルカリ金属水酸化物および/またはアルカリ土類金属水酸化物の含有量を、水溶液100質量%中0.01~40質量%とすることで、攪拌時の潤滑性を高めることができ、その結果、粉碎効果が向上する。また、粉碎時の過剰な発熱を抑制することが可能となるため、粉碎物の粒同士の溶着を抑制することができる。それにより、得られる粉碎物の粒径を所定の大きさとし、かつ粒度の均一化を図ることが可能となる。

40

【0026】

つまり、上記の含有量が0.01質量%未満であると、後述する攪拌工程における潤滑性が低下するため、攪拌に要する時間が長くなるばかりか、粒径、粒度が不均一となる場合がある。反対に40質量%を超えると、粉碎時の過剰な発熱に起因して、後述する攪拌工程に用いる二軸ニーダーを腐食してしまう恐れがある。加えて、得られたシリコンゴム粉碎物を再利用に付する際の用途が限定されてしまう。

50

【0027】

アミンとしては、特に限定されないが、通常、以下のような1級アミン、2級アミンを挙げることができる。

すなわち、1級アミンとしては、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,2-ジメチル-1,5-ペンタンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジアミン等が挙げられる。

【0028】

2級アミンとしては、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、N-ベンジルイソプロピルアミン等が挙げられる。

【0029】

中でも、水溶液と、ポリアミド樹脂成形体およびシリコーンゴムとの反応性に優れる観点から、1級アミンを用いることが一般的であり、そのアミンが水溶性である場合が多い。本発明における水溶液に含有される、1級アミンとして、脂肪族1級アミン、特に、炭素数2~8の脂肪族ジアミン、より具体的には、炭素数2~8の直鎖脂肪族ジアミンである。炭素数2~8の直鎖脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンが挙げられる。中でも、ヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

【0030】

アミンの働きについて説明する。上記のような水溶液を用いてポリアミド複合体からシリコーンゴムを分離する場合において、ポリアミド樹脂成形体とシリコーンゴムとの界面に水溶液が浸透すると、水溶液中のアミンが、ポリアミド樹脂成形体とシリコーンゴムとの間の化学的結合、物理的結合を低下させる。このため、アミンを含有する水溶液を用いることにより、シリコーンゴムの分離、除去を容易に行うことができる。そのため、本発明に用いられるシリコーンゴム中には、アミンを含有する水溶液が含まれるのである。

【0031】

アミンの配合量は、通常、水溶液100質量%中に0.01~10質量%であり、特に、1~8質量%であり、より具体的には、2~5質量%である。0.01質量%未満、または10質量%を超えると、シリコーンゴムの分離効果が低くなる場合があるからである。

【0032】

該水溶液には、必要に応じて、スルホン酸ナトリウム系界面活性剤などの界面活性剤が含有されていてもよい。また、界面活性剤を水または灯油などの溶媒に溶解させたものを、前処理液として使用し、水溶液による分離処理前に前処理をおこなってもよい。

【0033】

本発明で用いられるシリコーンゴムには、ポリアミド系が混入されていてもよい。これは、ポリアミド樹脂成形体が布帛の形態である場合に、ポリアミド複合体からシリコーンゴムを分離させると、該布帛から解かれたポリアミド系の断片がシリコーンゴム中に残存し、混入される場合があるためである。本発明においては、ポリアミド系が混入されたシリコーンゴムであっても、後述するような減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーにより攪拌するという簡易な操作により、上記の水溶液の脱気除去と同時に、ポリアミド系を分離除去することが可能であるという効果が奏される。

【0034】

該ポリアミド系のシリコーンゴム中における混入量は特に限定されないが、シリコーンゴム成分100質量部に対して30質量部以下であることが好ましい。ポリアミド系混入

10

20

30

40

50

量が30質量部を超えると、後述する攪拌処理によるポリアミド系の除去効率が低下してしまう恐れがある。

【0035】

ポリアミド系は、ポリアミド樹脂からなる繊維である。

ポリアミド樹脂は、アミノカルボン酸、ラクタムを主な原料とするか、ジアミンとジカルボン酸、ジアミンとジカルボン酸を主な原料とするか、あるいはジアミンとジカルボン酸の一对の塩を主たる原料とするアミド結合を主鎖内に有する重合体である。

【0036】

ポリアミド樹脂の具体例としては、ポリカプラミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリカプラミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリウンデカミド(ナイロン11)、ポリカプラミド/ポリウンデカミドコポリマー(ナイロン6/11)、ポリドデカミド(ナイロン12)、ポリカプラミド/ポリドデカミドコポリマー(ナイロン6/12)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド(ナイロン116)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリカプラミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6T)、ポリカプラミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMdT)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン10T)ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)およびこれらの混合物、あるいは共重合体等が挙げられる。中でも、ナイロン66が汎用されている。

10

20

30

【0037】

シリコーンゴムには、必要に応じて他の充填材、安定剤などの添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、タルク、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ、グラファイトのような充填材、酸化チタン、カーボンブラックなどのような顔料、そのほか、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、鉱物油、界面活性剤などが挙げられる。

【0038】

上記のようなシリコーンゴムを得る方法として、以下の方法が挙げられる。

すなわち、ポリアミド樹脂成形体の表面にシリコーンゴム層が形成されてなるポリアミド複合体を上記のような水溶液に浸漬し、必要に応じて加温することで、シリコーンゴム層を膨潤させ、分離する。

40

【0039】

本発明でいうポリアミド樹脂成形体とは、ポリアミド樹脂を溶融、成形して得られる成形体であれば、特に限定されず、成形体の形態としては、フィルム、シート、繊維、織物、編物、不織布、ボトル、容器などの各種成形体が挙げられる。

【0040】

ポリアミド樹脂成形体の形態が、繊維、織物、編物、不織布などの布帛である場合、ポリアミド複合体の具体例として、以下のようなものが挙げられる。つまり、衣料用品としては、雨具、防寒着、スキーウェア、ジャケット、水着、ユニフォーム等が挙げられる。また、工業用品としては、カーテン、カーペット、魚網、船舶用ロープ、エアバッグ等が挙げられる。

50

【0041】

ポリアミド樹脂成形体の形状が布帛以外である場合、複合体の具体例として、電線ケーブル、チューブ、ホース等の押出成形品、センサー、コネクタ等の電気、電子部品で用いられる射出成形品などが挙げられる。

【0042】

シリコンゴムを分離する手法の一例を、以下に示す。

ポリアミド複合体として、ポリアミド66製の基布にシリコンゴム層が塗布されたエアバッグ端材を、作業性に応じて、元の大きさのまま、または適当な大きさに粉碎または裁断した後、上記の水溶液に投入し、浸漬させる。または、ポリアミド複合体であるエアバッグ端材に対して、水溶液を塗布あるいは散布してもよい。

【0043】

なお、水溶液に浸漬させる際においては、水溶液が十分にポリアミド複合体に浸透すればよく、ポリアミド複合体と水溶液との質量比率は特に限定されるものではない。

【0044】

ポリアミド複合体を水溶液中に浸漬させる際の水溶液の温度は、常温から水溶液の沸点の範囲とすることができる。

【0045】

水溶液へのポリアミド複合体の浸漬時間は、特に限定されないが、通常、0.5～48の範囲とすることができる。

【0046】

上記のような手法によりポリアミド複合体から分離されたシリコンゴムを水溶液から取り出した後、必要に応じて、該シリコンゴムの表面に付着されたアルカリ性の水溶液を塩酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液で中和してもよい。さらに、該シリコンゴムの表面を水で数回洗浄してもよい。

【0047】

次に、該シリコンゴムから、シリコンゴム以外の不純物（上記の水溶液やポリアミド系）を除去すると同時に、シリコンゴムを粉碎する手法について以下に説明する。

【0048】

上記のようなシリコンゴムを、減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーを用いて攪拌することにより、水溶液が脱気除去される。加えて、シリコンゴムを粉碎することができる。その結果、リサイクルにおける取扱性に優れたシリコンゴム粉碎物を得ることができる。

【0049】

さらに、シリコンゴムにポリアミド系が混入される場合は、該ポリアミド系も分離除去することができる。二軸ニーダーによりシリコンゴムからポリアミド系が分離される原理は、次の通りである。まず、水溶液およびポリアミド系が含まれたシリコンゴムを二軸ニーダーで減圧加熱しつつ攪拌を行うと、水溶液が脱気除去されていき、次第にシリコンゴムの粘性が上昇する。その状態で攪拌を継続すると、適度なせん断応力により、高粘度のシリコンゴムからポリアミド系が排除され始める。そして、排除されたポリアミド系同士が絡みあって、回転している二軸ニーダーのスクリュに絡みつく。さらに攪拌を継続することで次々とポリアミド系がシリコンゴムからスクリュへと絡みついていき、完全にシリコンゴムから分離されるのである。

【0050】

攪拌には、二軸ニーダーを用いることが必要である。二軸ニーダーは、通常、複数の樹脂の混練・捏和に用いられるものである。つまり、不純物の除去に二軸ニーダーを用いることは、従来は行われていなかった。本発明においては、二軸ニーダーを用いることで、不純物の除去、およびシリコンゴムの粉碎を効率よく同時におこなうことができる。なお、ニーダー以外の装置（例えば、二軸押出機など）を用いたとしても、水溶液やポリアミド系の除去、およびシリコンゴムの粉碎を同時におこなうために必要なせん断応力が不足するため、本発明の効果を達成することはできない。また、三軸以上のニーダーを用いたとしても、ブレード同士の隙間が大きくなるために、ポリアミド系同士の絡み合いが

10

20

30

40

50

起きにくいいため、本発明の効果を達成することはできない。

【0051】

二軸ニーダーのブレードは特に限定されるものではなく、シグマブレード、マスチケータブレード、Zブレード、ダブルナーベンブレードなどの各種ブレードが挙げられる。なかでも、ポリアミド系を効率よく分離除去しうる観点から、シグマブレードを用いることが好ましい。シグマブレードが好ましい理由は、ブレード長が長く、さらに左右のブレードのオーバーラップ幅が十分であるために、シリコンゴムが左右のブレードによって効率よく攪拌されてポリアミド系同士の絡み合いを促進し、絡み合ったポリアミド系をブレードに絡みつかせやすくなるからであると推測される。ここで、ブレード長とは、ブレードの中心線の長さを言う。また、オーバーラップ幅とは、軸に対して垂直方向での左右のブレードが重なり合っている長さを言う。

10

【0052】

二軸ニーダーの具体例としては、井上製作所社製、商品名「KH-1-S」などが挙げられる。

【0053】

攪拌時の温度は、水溶液を十分に脱気除去しうる温度であれば、特に限定されないが、80 ~ 200 であることが好ましい。80 未満であると、水溶液の脱気除去が不十分となる場合がある。一方、200 を超えると、シリコンゴムが熱の影響を受け、弾力を失い脆くなってしまう場合がある。

20

【0054】

攪拌は減圧下（真空下）でおこなわれる。本発明で言うところの「減圧」とは、水溶液を十分に脱気除去しうる圧力を示すものであり、例えば、-0.02 MPa G以下であることが好ましい。なお、減圧時の圧力の下限は、汎用な減圧装置の能力の観点から、-0.1 MPa Gである。

【0055】

なお、攪拌時の回転速度や処理時間は、上記の加熱温度と減圧度により適宜調整されるものである。具体的には、攪拌時の回転速度は、水溶液の脱気除去効率の観点から、10 ~ 300 rpmとすることが好ましく、30 ~ 100 rpmとすることがより好ましい。また、攪拌時の処理時間は、水溶液の脱気除去効率の観点から、0.5 ~ 24 時間であることが好ましく、2 ~ 5 時間であることがより好ましい。

30

【0056】

上記のようにして得られたシリコンゴム粉砕物のサイズは、リサイクルに供される際の取扱性の観点から、例えば、50 μm ~ 2 mmであることが好ましい。シリコンゴム粉砕物のサイズをこのような範囲とするためには、二軸ニーダーによる攪拌処理を、可能な範囲で高温かつ高回転で行えばよい。

【0057】

本発明の製造方法により得られたシリコンゴム粉砕物は、不純物の除去が良好に行われておりリサイクルが容易である。そして、該シリコン粉砕物は、耐震マットなどのシート成形品、電線被覆材やチューブ等の押出成形品などの用途において、好適に用いられる。

40

【実施例】

【0058】

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。本発明はこれらによって限定されるものではない。

本発明の実施例および比較例で用いられた原料を以下に示す。

(1) ポリアミド複合体

・自動車用エアバック

ポリアミド66製の布帛表面に、メチルビニル系シリコン樹脂によるシリコンゴム層が形成されている。該シリコンゴム層は、布帛100質量%に対し10質量%の割合で形成されている。

50

・シリコーン樹脂プリント衣服

ポリアミド6製の布帛表面の一部に、メチルビニル系シリコーン樹脂によるシリコーンゴム層が形成されている。該シリコーンゴム層は、布帛100質量%に対し5質量%の割合で形成されている。

・シリコーン樹脂充填センサー用ボックス

長さ10mm、幅20mm、深さ10mm、厚み1mmのポリアミド66製の箱型成形品に、メチルビニル系シリコーン樹脂によるシリコーンゴムが充填されている。該シリコーンゴム層は、成形品100質量%に対し100質量%の割合で形成されている。

【0059】

本発明においては、以下のような方法にしたがって評価をおこなった。

10

(1)シリコーンゴム中の水溶液の含有率、およびポリアミド系の混入率

得られたシリコーンゴムを真空乾燥機(ADVANTEC社製、「VO-620型」)に投入し、油回転式真空ポンプ(ULVAC社製、「GCD-200XA型」)を用い、200、-0.1MPaGで12時間真空乾燥を行った。この際、乾燥中に発生したガスは冷却トラップにより液体で回収した。真空乾燥前後において、シリコーンゴムの質量を測定し、真空乾燥後における質量減少量をX(g)とした。

【0060】

真空乾燥中に回収した液体をロータリーエバポレーターにより減圧下60で蒸留し、水を分離した。このとき分離により得られた水分の量を、水溶液中の水分量とした。

【0061】

20

次に、得られた乾燥済みのシリコーンゴムを、6N塩酸に浸し、還流させながら24時間攪拌することにより、シリコーンゴム中のポリアミド系を溶出させた。その後、該シリコーンゴムを水洗し、100、-0.1MPaGで12時間真空乾燥した。塩酸処理前後において、シリコーンゴムの質量を測定し、質量減少量をY(g)とした。なお、乾燥済みであって攪拌前のシリコーンゴムの質量を、Z(g)とした。

【0062】

シリコーンゴムにおける水溶液の含有率を、下記式(I)により求めた。

(シリコーンゴムにおける水溶液の含有率)(質量%) = (X/Z) × 100 (I)

シリコーンゴムにおけるポリアミド系の混入率を、下記式(II)により求めた。

(シリコーンゴムにおけるポリアミド系の混入率)(質量%) = (Y/Z) × 100

30

(II)

【0063】

(2)シリコーンゴム粉砕物中の水溶液の含有率、およびポリアミド系の混入率

得られたシリコーンゴム粉砕物を、真空乾燥機(ADVANTEC社製、「VO-620型」)に入れ、油回転式真空ポンプ(ULVAC社製、「GCD-200XA型」)を用い、200、-0.1MPaGで12時間真空乾燥を行った。真空乾燥前後において、シリコーンゴム粉砕物の質量を測定し、質量減少量をXn(g)とした。

【0064】

次に、得られた乾燥済みシリコーンゴムを6N塩酸に浸し、還流させながら24時間攪拌した。その後、シリコーンゴムを水洗し、100、-0.1MPaGで12時間真空乾燥した。塩酸処理前後での重量減少量をYn(g)とした。シリコーンゴム粉砕物の重量をZn(g)とした。

40

シリコーンゴム粉砕物における水溶液の含有率を、下記式(III)により求めた。

(シリコーンゴム粉砕物における水溶液含有率)(質量%) = (Xn/Zn) × 100

(III)

シリコーンゴム粉砕物におけるポリアミド系混入率を、下記式(IV)により求めた。

(シリコーンゴム粉砕物におけるポリアミド系混入率)(質量%) = (Yn/Zn) × 100

(IV)

【0065】

(3)シリコーンゴムの粉砕

50

得られたシリコーンゴム粉砕物を、目開きが2 mmのフィルター（SUS304製）（奥谷金網製作所社製、商品名「JIS試験用ふるい」）にかけた。以下の基準で評価した。

○：全てのシリコーンゴム粉砕物がフィルターを通過した。

×：シリコーンゴム粉砕物の一部がフィルターを通過しなかった。

【0066】

（シリコーンゴムAの製造）

200 L容器に、水酸化カリウム15 kg、エチレンジアミン2 kg、および水83 Lを投入し、水溶液100 kgを作製した。そして、一辺約15 mmの切片に裁断した自動車用エアバック（ポリアミド66製の布帛表面に、メチルビニル系シリコーン樹脂によるシリコーンゴム層が形成されている構成を有するもの）5 kgを、上記の水溶液の入った容器中に投入して、60 × 2時間加熱することにより、布帛とシリコーンゴム層を分離させた。その後、分離させたシリコーンゴム層を容器から取り出して別の容器内で水洗し、遠心分離により水切りを行い、シリコーンゴムAを得た。得られたシリコーンゴムAの水溶液含有量およびポリアミド系混入量を表1に示す。

10

【0067】

【表1】

【表1】

	水溶液含有率 (質量%)	水溶液中の水分率 (質量%)	ポリアミド系混入率 (質量%)
シリコーンゴムA	12	12	5.2
シリコーンゴムB	28	27	9.4
シリコーンゴムC	63	57	8.1
シリコーンゴムD	75	66	7.7
シリコーンゴムE	43	25	0
シリコーンゴムF	60	52	7.9

20

なお、表1における数値（質量部）は、シリコーンゴム全体を100質量部とするものである。

【0068】

30

（シリコーンゴムBの製造）

200 L容器に、水酸化カリウム15 kg、エチレンジアミン2 kg、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム500 g、および水83 Lを加え、水溶液100 kgを作製した。そして、一辺約15 mmの切片に裁断した自動車用エアバック（ポリアミド66製の布帛表面に、メチルビニル系シリコーン樹脂によるシリコーンゴム層が形成されている構成を有するもの）5 kgを、上記の水溶液の入った容器中に投入して、60 × 2時間加熱することにより、布帛とシリコーンゴム層を分離させた。その後、分離させたシリコーンゴム層を容器から取り出して別の容器内で水洗し、遠心分離により水切りを行い、シリコーンゴムBを得た。得られたシリコーンゴムBの水溶液含有量およびポリアミド系混入量を表1に示す。

40

【0069】

（シリコーンゴムCの製造）

灯油に界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.5質量%の割合で配合した溶液を前処理液とし、これにエアバック（ポリアミド66製の布帛表面に、メチルビニル系シリコーン樹脂によるシリコーンゴム層が形成されている構成を有するもの）5 kgを、1分間浸漬して前処理をおこなった。その後、該溶液からエアバックを取り出し、次いで、シリコーンゴムAの製造に用いられたものと同様の水溶液を用い、60 × 2時間加熱することにより、布帛とシリコーンゴム層を分離させた。その後、分離させたシリコーンゴム層を容器から取り出して別の容器内で水洗し、遠心分離により水切りを行い、シリコーンゴムCを得た。得られたシリコーンゴムCの水溶液含有量およびポリア

50

ミド系混入量を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

(シリコーンゴム D の製造)

シリコーン樹脂プリント衣服を用いた以外はシリコーンゴム C の製造と同様にしてシリコーンゴム D を得た。得られたシリコーンゴム D の水溶液含有量およびポリアミド系混入量を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

(シリコーンゴム E の製造)

シリコーン樹脂充填センサー用ボックスを用いた以外はシリコーンゴム C の製造と同様にしてシリコーンゴム E を得た。得られたシリコーンゴム E の水溶液含有量およびポリアミド系混入量を表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

(シリコーンゴム F の製造)

灯油に界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 0.5 質量% の割合で配合した溶液を前処理液とし、これにエアバック (ポリアミド 66 製の布帛表面に、メチルビニル系シリコーン樹脂によるシリコーンゴム層が形成されている構成を有するもの) 5 kg を、1 分間浸漬して前処理をおこなった。その後、該溶液からエアバックを取り出し、次いで、シリコーンゴム A の製造に用いられたものと同様の水溶液を用い、60 で 2 時間加熱することにより、布帛とシリコーンゴム層を分離させた。その後、分離させたシリコーンゴム層を容器から取り出して別の容器内で水洗し、さらに酢酸水溶液を満たした容器に投入して中和処理を行った後、遠心分離により水切りを行い、シリコーンゴム F を得た。得られたシリコーンゴム F の水溶液含有量およびポリアミド系混入量を表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

実施例 1

500 g のシリコーンゴム A を、シグマブレードが設置された二軸ニーダー (井上製作所社製、「KHD-10」) に投入し、トロフ温度 (捏和槽の温度) 100、回転数 50 rpm、-0.08 MPa G の減圧状態で、5 時間攪拌を行った。混練終了後、シリコーンゴムは粉状の粉砕物になっており、トロフ内ではポリアミド系がスクリュに巻き付いていた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 2】

	シリコーン ゴム種類	ニーダー		攪拌条件		水溶液含 有率 質量%	ポリアミド 系混入率 質量%	シリコー ンゴムの 破砕
		軸	ブレード	温度 (°C)	時間 (h)			
実施例1	A	二軸	シグマ	100	5	2.7	0.7	○
実施例2	A	二軸	シグマ	150	3	0.8	1.1	○
実施例3	A	二軸	シグマ	200	2	0.2	0.9	○
実施例4	B	二軸	シグマ	200	2	0.1	1.5	○
実施例5	C	二軸	シグマ	200	2	0.3	0.9	○
実施例6	D	二軸	シグマ	200	2	0.1	0.7	○
実施例7	E	二軸	シグマ	200	2	0.1	0	○
実施例8	F	二軸	シグマ	200	2	0.2	0.8	○
実施例9	C	二軸	マスチケーター	200	2	0.5	2.5	○
実施例10	C	二軸	Zブレード	200	2	0.7	2.0	○
比較例1	A	-	-	200	-	5.5	4.9	○
比較例2	A	単軸	リボン	200	-	8.2	6.6	×
比較例3	A	三軸	枠型	200	2	0.5	3.5	○

※表中、比較例1においては、ニーダーではなく二軸押出機を用いて混練をおこなった。

なお、表 2 中の「-」は、ニーダーを用いなかったため、粉砕されていなかったことを示す。

【 0 0 7 5 】

実施例 2 ~ 5

表 2 に示すように、シリコーンゴムの種類、攪拌温度、攪拌時間を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、シリコーンゴム粉砕物を得た。そして、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

実施例 6

シリコーンゴム D を用いた以外は、実施例 3 と同様にしてシリコーンゴム粉砕物を得、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

実施例 7

シリコーンゴム E を用いた以外は、実施例 3 と同様にしてシリコーンゴム粉砕物を得、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

実施例 8

シリコーンゴム F を用いた以外は、実施例 3 と同様にしてシリコーンゴム粉砕物を得、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 9 】

実施例 9

シグマブレードの代わりにマスチケータブレードが設置された二軸ニーダーを用いた以外は、実施例 3 と同様にしてシリコーンゴム粉砕物を得、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 0

シグマブレードの代わりに Z ブレードが設置された二軸ニーダーを用いた以外は、実施例 3 と同様にしてシリコーンゴム粉砕物を得、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

比較例 1

2 0 0 g のシリコーンゴム A を、二軸押出機（池貝社製、「PCM 3 0」）に投入し、バレル温度 2 0 0 、回転数 1 0 0 r p m で混練を行い、先端のダイスからシリコーンゴム押出物を得た。得られたシリコーンゴム押出物について、上記のシリコーンゴム粉砕物と同様にして、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

比較例 2

2 0 0 g のシリコーンゴム A を、単軸ニーダー（ケミカルエンジニアリング社製、「一軸式リボンブレンダー」、ブレードの形状：リボン型）に投入し、比較例 1 と同様の条件でシリコーンゴム押出物を得た。得られたシリコーンゴム押出物について、上記のシリコーンゴム粉砕物と同様にして、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

比較例 3

2 0 0 g のシリコーンゴム A を、三軸ニーダー（井上製作所社製、「TX - 1 5」、ブレードの形状：棒型）に投入し、比較例 1 と同様の条件でシリコーンゴム押出物を得た。得られたシリコーンゴム押出物について、上記のシリコーンゴム粉砕物と同様にして、水溶液含有量およびポリアミド系混入量を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 6 および 8 では、水溶液とポリアミド系を含んだシリコーンゴムを、減圧下で加熱しながら、二軸ニーダーで攪拌したため、水溶液とポリアミド系を同時に高効率で除去することができ、加えて、良好に粉砕されていた。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

実施例 7 では水溶液のみを含んだシリコンゴムから水溶液を高効率で除去することができ、加えて良好に粉碎されていた。

【 0 0 8 6 】

実施例 9 および 10 では、シグマブレードではないブレードが設置された二軸ニーダーを用いたため、ポリアミド系の除去性に改善の余地を残すものとなったが、十分に実用に耐えうるものであった。

【 0 0 8 7 】

比較例 1 では二軸ニーダーではなく二軸押出機を用いて混練したため、水溶液が十分に除去されておらず、ポリアミド系はほとんど残った状態であった。また、攪拌されなかったため、粉碎されていなかった。

10

【 0 0 8 8 】

比較例 2 では二軸ニーダーではなく単軸ニーダーを用いたため、水溶液混入率やポリアミド系混入率が高く、さらにシリコンゴムの粉碎も十分ではなかった。

【 0 0 8 9 】

比較例 3 では二軸ニーダーではなく三軸ニーダーを用いたため、ポリアミド系混入率が高く、十分にポリアミド系を除去できないという結果であった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F401 AA05 AB10 AC01 CA16 CA34 CA41 CA89 CB18 EA04 EA10
EA67