

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4842840号  
(P4842840)

(45) 発行日 平成23年12月21日 (2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日 (2011.10.14)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 K 9/06 (2006.01)	C O 8 K 9/06
C O 8 L 83/04 (2006.01)	C O 8 L 83/04
C O 1 B 33/18 (2006.01)	C O 1 B 33/18 C
C O 9 C 3/12 (2006.01)	C O 9 C 3/12

請求項の数 33 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-550116 (P2006-550116)	(73) 特許権者	390023135
(86) (22) 出願日	平成17年1月28日 (2005.1.28)		ロディア・シミ
(65) 公表番号	特表2007-519793 (P2007-519793A)		フランス国92408クルブボワ、ケ・
(43) 公表日	平成19年7月19日 (2007.7.19)		ポール・ドゥーメ、25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/000843	(73) 特許権者	000002060
(87) 国際公開番号	W02005/075551		信越化学工業株式会社
(87) 国際公開日	平成17年8月18日 (2005.8.18)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
審査請求日	平成19年2月23日 (2007.2.23)	(74) 代理人	100067817
(31) 優先権主張番号	04290243.7		弁理士 倉内 基弘
(32) 優先日	平成16年1月30日 (2004.1.30)	(74) 代理人	100126527
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 遠藤 朱砂
		(74) 代理人	100130465
			弁理士 吉田 匠
		(74) 代理人	100129333
			弁理士 中島 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンエラストマー用の補強充填剤としての予備処理された沈降シリカの使用、および常温混合によって得られた硬化性シリコーンエラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のオルガノシラン疎水化合物または少なくとも1種の疎水シリコーン油により予備処理された沈降シリカより成る、シリコーンエラストマー中へ混合時間 0.2 ~ 5 時間で常温混合されるシリコーンエラストマー用補強充填剤であって

前記予備処理された沈降シリカが、

- 50 ~ 450 m<sup>2</sup> / g の B E T 比表面積、
- 10 ~ 75 の水湿潤性、
- 0.1 重量%より低い硫黄含有量、

を有することを特徴とするシリコーンエラストマー用補強充填剤。

10

【請求項 2】

前記 B E T 比表面積が 60 ~ 250 m<sup>2</sup> / g であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 3】

前記 B E T 比表面積が 65 ~ 150 m<sup>2</sup> / g であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 4】

前記水湿潤性が 35 ~ 75 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 5】

20

前記硫黄含有量が 0.05 重量%より低い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エラストマー用補強充填剤。

【請求項 6】

前記予備処理された沈降シリカの炭素含有量が、少なくとも 1.8 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 7】

前記予備処理された沈降シリカの炭素含有量が、2 ~ 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 8】

前記予備処理された沈降シリカの BET 定数 C が、80 より低いことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

10

【請求項 9】

前記予備処理された沈降シリカの BET 定数 C が、50 より低いことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 10】

制御相対湿度 71%、温度 20 の条件で測定された水分吸収について、予備処理前のシリカと前記予備処理された沈降シリカとの差が少なくとも 1.5%である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 11】

制御相対湿度 51%、温度 20 の条件で測定された水分吸収について、予備処理前のシリカと前記予備処理された沈降シリカとの差が少なくとも 1.0%である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

20

【請求項 12】

予備処理前のシリカが、BET 比表面積  $S_{BET}$  および CTA B 比表面積  $S_{CTAB}$  の差 ( $S_{BET} - S_{CTAB}$ ) が  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きくなるように  $S_{BET}$  および  $S_{CTAB}$  を示す請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 13】

予備処理前のシリカが、 $110 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 比表面積と、 $70 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$  の CTA B 比表面積を有する請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

30

【請求項 14】

予備処理前のシリカが、0.1 重量%より低い硫黄含有量を有する請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 15】

前記予備処理された沈降シリカが、少なくとも 1 種のオルガノシラン疎水化合物によって予備処理されたことを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 16】

前記オルガノシラン疎水化合物が、式  $R_n Si X_{(4-n)}$  を有し、ここで、同一または異なる R は、アルキルおよび/またはアルケニル基であり、同一または異なる X は、ハロゲン基またはアルコキシ基またはシラノレート基であり、n は、1、2 または 3 に等しい、請求項 15 に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

40

【請求項 17】

前記同一または異なる R が、ビニル基および/またはアルキル基である請求項 16 に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 18】

前記同一または異なる X が、ハロゲン基またはシラノレート基である請求項 16 または 17 に記載のシリコンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 19】

50

前記オルガノシラン疎水化合物が、ジメチルジクロロシラン、またはジメチルジクロロシランおよびメチルピニルジクロロシランの混合、またはカリウムメチルシリコネートである請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 20】

前記シリコーンエラストマーが少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサンである請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 21】

前記シリコーンエラストマーが平均組成式  $R^1_p Si O_{(4-p)/2}$  (ここで  $R^1$  は同一または異なり、非置換または置換の一価の炭化水素基を表し、 $p$  は  $1.90 \sim 2.05$  の数値である。) によって表されるオルガノポリシロキサンである請求項 20 に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

10

【請求項 22】

前記  $R^1$  基の少なくとも 80 mol % は、メチル基である前記シリコーンエラストマーに用いられる請求項 21 に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 23】

前記  $R^1$  基の全体量内のアルケニル基の混合率が、0.01 ~ 20 mol % である前記シリコーンエラストマーに用いられる請求項 21 または 22 に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 24】

末端ヒドロキシ基またはアルコキシ基を持ち、20 以下の重合度を有する 1 重量 % 未満のオルガノポリシロキサンを有する前記シリコーンエラストマーに用いられる請求項 20 ~ 23 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

20

【請求項 25】

室温で混合することによってシリコーンエラストマーに混合して用いられる請求項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 26】

15 ~ 25 で混合することによってシリコーンエラストマーに混合して用いられる請求項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 27】

加工助剤 / 可塑剤の添加をせずに、常温混合によってシリコーンエラストマーに混合して用いられる請求項 1 ~ 26 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

30

【請求項 28】

シリコーンエラストマーとの混合時間を 0.2 ~ 2.5 時間として用いられる請求項 1 ~ 27 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 29】

加工助剤 / 可塑剤の添加をせずに、室温で混合することによってシリコーンエラストマーに混合し、シリコーンエラストマーとの混合時間を 0.2 ~ 5 時間として用いられる請求項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 30】

40

加工助剤 / 可塑剤の添加をせずに、15 ~ 25 で混合することによってシリコーンエラストマーに混合し、シリコーンエラストマーとの混合時間を 0.2 ~ 2.5 時間として用いられる請求項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のシリコーンエラストマー用補強充填剤。

【請求項 31】

少なくとも 1 種のシリコーンエラストマーおよび請求項 1 ~ 30 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種のシリコーンエラストマー用補強充填剤を含む硬化性シリコーンエラストマー組成物。

【請求項 32】

請求項 31 記載の組成物を硬化することにより得られた組成物。

【請求項 33】

50

請求項 3 2 記載の硬化組成物により形成された最終製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコーンエラストマー用の補強充填剤としての予備処理された沈降シリカの使用、およびこのようにして得られた硬化性シリコーンエラストマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーンエラストマーは、多くの工業的用途（例えば、電気的性能、耐薬品性、高温安定性）により要求される機械的および化学的特性の非常に良好なバランスの製品を提供する特殊な合成エラストマーであることが知られている。これは薬学および健康管理用途においても使用できる。

【0003】

シリコーンポリマー自体は比較的弱い。有用な工学的性質を得るために、そのようなエラストマーと化学的に適合した充填剤の配合によって、このシリコーンエラストマーを補強することが必要である。さらに、シリコーンエラストマーと充填剤（すなわち、配合剤）との混合の際に、加工助剤あるいは可塑剤（または軟化剤あるいは非構造化剤（antiructural agent））と呼ばれる反応性液体を添加することは、良好な保存安定性の調整だけでなく加工性のためにも必要とされる。したがって、シリコーンエラストマー、補強充填剤および加工助剤（可塑剤）は、シリコーンエラストマー組成物の主な構成要素である。それから、硬化剤（curing compound）は架橋のために必要とされる。

【0004】

補強充填剤は、機械的強度を与える。シリコーンゴム組成物用の補強充填剤としてヒュームドシリカを使用することは当技術分野において周知である。熱分解法シリカは、シリコーンゴム組成物中の成分を補強するものとして使用されるが、得られた特性は常に充分とは言えず、また熱分解法シリカはかなり費用がかかるという不利な点をも有する。

【0005】

シリコーンエラストマー用の他の補強充填剤には、沈降シリカがある。しかし、沈降シリカは、たいていヒュームドシリカの使用により得られるものほど高い機械的性質を与えない。さらに、その表面上の吸着水の存在のため、もし圧力が維持できなければ、スポンジ化（sponging）が硬化工程の間に起こり得る。したがって、沈降シリカは、主に成形工程用途のためのシリコーンエラストマー組成物を補強することに使用される。

【0006】

加工助剤（または可塑剤）は、シリコーンエラストマー／充填剤の相互作用の程度を減少させるために、シリカ補強充填剤の表面を化学的に改質する機能性液体（またはかかる液体を製造するための配合の間に加水分解する化学物質）である。加工助剤を使用しないと、水素結合が形成され、実際、充填剤表面上の側鎖のヒドロキシル基（OH）は、シリコーンエラストマー主鎖の酸素（O）との二次結合を形成する。この結合は、時間の経過につれて増加するため、シリコーンエラストマーとシリカ充填剤とを単に含むだけの未硬化の組成物は時間が経つにつれて硬化または構造化する。この作用は、“クレープ硬化”作用として知られている。これは、均質で連続した帯状のものを形成する代わりに、逆に粉砕機上で砕けたり亀裂が入ったりなど組成物の加工性に悪影響を及ぼす。

【0007】

シリコーンエラストマーは、一般に密閉式混合機（例えばBanbury型混合機またはドウミキサー）内で他の成分と混合される（混合または配合段階）。シリコーンエラストマーは、たいていまず最初に装填され、次いで加工助剤、補強充填剤および使用可能である添加剤が装填されるが、この順序は変更できる。

【0008】

配合段階中の加工助剤の添加は、加熱処理を必要とする。補強シリカ充填剤は、組成物を不揮発化させて性質を安定させることを可能にする高温混合によりシリコーンエラスト

10

20

30

40

50

マー中に導入される。

【0009】

高温混合工程は、多くのエネルギーを消費する。さらに、これら工程の混合には、一般に時間がかかり、そして生産性を不利にする。最後に、加工助剤は常に安価な成分ではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的の1つは、先行技術の補強方法に代わる方法を提供することである。

【0011】

本発明の1つの目的は、高温混合を行わず（すなわち、配合（混合）段階中に熱をもたさず）減少した混合時間で、好ましくはシリコンエラストマー中への補強充填剤の配合中に加工助剤／可塑剤の添加をしないで、硬化性の強化シリコンエラストマー組成物を得ることを可能にすることである。

【0012】

本発明の範囲内で行われるシリコンエラストマー／補強充填剤の混合は、常温での混合（cold mixing）方法であり、すなわち、補強充填剤は、室温で混合されることによってシリコンエラストマー中に配合することができる。

【0013】

さらに、この方法は急速な混合方法であり、混合時間は、高温混合方法における混合時間と比較して減少している。

【0014】

加えて、本発明の1つの目的は、少なくとも高温混合を行うことによって得られる性質と同様の性質、特に可塑性（初期可塑性、経時的な可塑性の変化）に関して、非常に良好な物理的性質を示す強化シリコンエラストマー組成物を提供することである。

【0015】

最後に、本発明によるこれら強化シリコンエラストマー組成物を硬化することによって得られた硬化組成物の性質は、非常に満足のものである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

これらの目的のために、本発明の主題は、シリコンエラストマー用の補強充填剤として、少なくとも1種のオルガノシラン疎水化合物または少なくとも1種の疎水シリコン油により予備処理された沈降シリカの使用にあり、

前記予備処理されたシリカは常温混合によってシリコンエラストマー中に配合され、前記予備処理されたシリカは、以下の特徴：

- 50 ~ 450 m<sup>2</sup> / g の B E T 比表面積、
- 80 より低い水湿潤性、
- 0.1 重量% より低い硫黄含有量、

を有する。

【0017】

本明細書において、予備処理された（または表面を改質された）シリカとは、少なくとも1種のオルガノシラン疎水化合物または少なくとも1種の疎水シリコン油による沈降シリカの処理後に得られたシリカに相当する。同様に、非予備処理のシリカとは、少なくとも1種のオルガノシラン疎水化合物または少なくとも1種の疎水シリコン油による処理前の沈降シリカに相当し、この非予備処理のシリカは、予備処理されたシリカを得るものとなる沈降シリカである。

【0018】

沈降シリカは、アルカリ金属ケイ酸塩（例えばケイ酸ナトリウム）等のケイ酸塩と酸（例えば硫酸）との沈降反応によって得られたシリカを意味する。ここでシリカの沈降方法、特に、ケイ酸塩媒質中への酸の添加、水またはケイ酸塩媒質中への酸およびケイ酸塩の

10

20

30

40

50

全部または一部の同時添加が使用できる。

【0019】

本発明において使用される予備処理されたシリカは、 $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $60 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $65 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する。このBET比表面積は、 $75 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ を含むことができる。

【0020】

BET比表面積は、「the Journal of the American Chemical Society」Vol.60, 309頁(1938年2月)に記載のBRUNAUER-EMMET-TELLER法によって決定され、NF T 45007規格(1987年11月)に従う。

【0021】

本発明において使用される予備処理されたシリカの水湿潤性は、80より低く、好ましくは10～75であり、特に35～75である。50～75、例えば55～70であり得る。

【0022】

水湿潤性(または疎水化指数)は、均質な懸濁液を形成するために50 mlの水および200 mgの $\text{SiO}_2$ からなる混合物に添加することが必要なメタノールの体積Vによって決定される。水湿潤性は、 $[V / (V + 50)] \times 100$ に等しい。

【0023】

本発明において実施される予備処理されたシリカは、0.1重量%より低く、好ましくは0.05重量%より低い硫黄含有量を有する。

【0024】

前記予備処理されたシリカは、一般に、少なくとも1.8重量%、好ましくは2～5重量%の炭素含有量を示す。その炭素含有量は、2～4重量%、例えば2～3重量%であり得る。

【0025】

有利には、本発明によって使用された予備処理されたシリカは、80より低く、好ましくは50より低く、特に30より低いパラメーターCを有する。これは一般に15より大きい。

【0026】

パラメーターC(またはBET定数C)は、無機材料(シリカ)の表面極性を決定する、無機材料(シリカ)表面での不活性ガス吸着の正味熱の指数関数である。吸着の正味熱は、残りの表面極性基の濃度と相互的に関連する。パラメーターCは、シリカの疎水性の程度を反映する。シリカが疎水性であればあるほど、パラメーターCはより小さくなる。より詳細には、米国特許第6,193,412号に記載されている。

【0027】

予備処理されたシリカは、好ましくは $30 \mu\text{m}$ より低く、特に $25 \mu\text{m}$ より低く、例えば $20 \mu\text{m}$ より低い中央粒径を示す。その中央粒径は、 $15 \mu\text{m}$ より低く、例えば $10 \mu\text{m}$ より低く、さらに $5 \mu\text{m}$ より低くなり得る。それは一般に $1 \mu\text{m}$ より大きい。

【0028】

平均粒径は、以下の方法によって測定される。:

この方法は、レーザー回析粒度計を用いた無水エタノール中のシリカの粒度分析の解析からなる。

以下の装置/材料が使用される: レーザー回析粒度計 Malvern Mastersizer 2000 (モジュール: hydro 2000 S; ポンプ速度:  $1700 \text{ rpm}$ ; 分析時間: 12秒; 光学模型: エタノール中のP2シリカ)、50 mlのトールピーカー、精密はかり、50 mlのメスシリンダー、無水エタノール、電磁攪拌機、パストゥールピペット。

【0029】

無水エタノールで粒度計の測定皿を2回濯ぐ。次いで、以下のような方法を行なった。:

- 2 gの粉体シリカ試料を計量し、ピーカー内にこれら2 gを入れ、

10

20

30

40

50

- ビーカーに50 mlの無水エタノールを加えて、電磁攪拌機で5分間攪拌し、
- 得られた試料溶液を、約10～20%、たいてい10%の光学濃度が得られるまで、パストゥールピペットで粒度計の測定皿へ注ぎ（該試料溶液はピペット内で均質な試料溶液を有するために攪拌中にビーカーから採取しなければならず、その試料溶液は沈殿を避けるためにピペット内で保持してはいけない）、
- コンピュータにパラメーターを入力して、
- 分析サイクルを実行し、
- 無水エタノールで粒度計の測定皿を2回濯ぐ。

**【0030】**

好ましくは、制御相対湿度71%（または51%）で、20で測定された非予備処理のシリカと予備処理されたシリカとの間の水分吸収の差は、少なくとも1.5%（または少なくとも1.0%）である。特に、オルガノシラン疎水化合物あるいは疎水シリコーン油による処理後のシリカの水分吸収の減少は、表面のシラノール基は大部分が中性化されたことを示す。

10

**【0031】**

水分吸収は、与えられた相対湿度（51または71%）下で、シリカ試料によって吸収された水分量を示す。

**【0032】**

本発明の場合において、水分吸収は以下のとおりに測定される。：

はじめに、200で3時間、乾燥炉内でシリカ試料を脱着させる。その後、一定の相対湿度（51%または71%）および一定の温度（20）で、シリカ試料をデシケーターに置く。水分吸収は、乾燥物に対するパーセントで試料の重量により測定される。

20

**【0033】**

非予備処理の沈降シリカ（予備処理されたシリカを得るもととなる）の特徴は重要であり得る。

**【0034】**

好ましくは、この非予備処理のシリカは微孔質であり、そして一般に、BET比表面積、 $S_{BET}$ とCTAB比表面積、 $S_{CTAB}$ との差（ $S_{BET} - S_{CTAB}$ ）が、 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ より高く、特に $35 \text{ m}^2/\text{g}$ より高いようなBET比表面積、 $S_{BET}$ およびCTAB比表面積、 $S_{CTAB}$ を示す。

30

**【0035】**

CTAB比表面積は、NF T 45007 規格（1987年11月）（5.12）にしたがってトリメチルセチルアンモニウムの吸収により決定された外表面積である。

**【0036】**

通常、非予備処理のシリカは、 $110 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば $185 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する。その非予備処理のシリカは、一般に $70 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $110 \sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば $115 \sim 185 \text{ m}^2/\text{g}$ のCTAB比表面積を有する。

**【0037】**

非予備処理のシリカの硫黄含有量は、好ましくは0.1重量%未満、特に0.05重量%未満である。

40

**【0038】**

非予備処理のシリカは、5.0～6.5、特に5.4～6.3のpHで示してよい。

**【0039】**

pHは、ISO 787/9規格（水で5%の懸濁液のpH）にしたがって測定される。

**【0040】**

非予備処理のシリカは、少なくとも0.15重量%、特に0.15%～0.6重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ として表現されるアルミニウム含有量を有してよく、この含有量は、例えば0.2～0.4重量%である。

**【0041】**

50

たいてい、本発明の範囲内において、100重量部のシリコーンエラストマーに対して、10～60重量部、特に20～60重量部、例えば30～50重量部の予備処理されたシリカが使用される。

#### 【0042】

本発明の1つの具体例において、沈降シリカは、少なくとも1種の疎水性シリコーン油、好ましくはポリシロキサン油、特にポリジメチルシロキサン油またはヒドロキシル基末端のポリシロキサン油によって予備処理されたものである。

#### 【0043】

この具体例の1つの別形態にしたがって、予備処理は以下のように行われる：

例えば沈降反応により生じる濾過ケーキによって構成されて解砕された、好ましくは水性懸濁液またはスラリー（例えば乾燥固形分14～24%、特に18～22重量%を有する）の形の沈降シリカは、疎水シリコーン油、好ましくは界面活性剤とともに混合される。この混合は、一般に室温で行われる。シリコーン油/シリカの重量比（乾燥シリカの重量に基づく）は、5～20%、特に6～15%であってよい。界面活性剤/シリカの重量比（乾燥シリカの重量に基づく）は、0～2%、特に0.2～2%、例えば0.5～1.5%であってよい。混合の数分後、安定なエマルションが形成され、沈降シリカ上へのシリコーン油の均一なコーティングを行うために更に噴霧乾燥される。次いで、結果として生じた固体（例えば粉体）は、特に予備処理されたシリカの疎水特性の永続性を確実にするために、1時間超（例えば2時間）の間に（200より高い温度での）熱処理を受けてよい。

#### 【0044】

本発明の具体例の好ましい別の形態によると、予備処理はさらに以下の乾式含浸方法で構成される：

固体の形態、好ましくは未粉碎の沈降シリカは、好ましくは15～100、特に50～85、例えば65～75の温度で単独で混合した後に、シリカ粒子全体内で均質な温度分布を確実にするために、15～100、特に50～85、例えば65～75の温度下で、疎水シリコーン油とともに有利に混合される（好ましくは、沈降シリカを混合している間に疎水シリコーン油が数分間加えられ、均質な表面処理を確実にするために、例えば45～90分、混合が維持される。）。

有利な方法において、疎水シリコーン油はエマルション形態下では使用されない。シリコーン油/シリカの重量比は、7～22%、特に10～18%であってよい。特に、予備処理されたシリカの疎水特性の永続性を確実にするための最後の熱処理は、一般に、特に1時間以上、例えば1.5～3時間、150～370、好ましくは230～360の温度で行われる。この温度は、230～300、特に240～295、例えば245～290、または245～275であり得る。この温度は、300～360、特に310～360、または310～350であり得る。そして、得られたシリカは、所望の中央粒径を得るために粉碎できる。

#### 【0045】

別の具体例において、沈降シリカは、少なくとも1種のオルガノシラン疎水化合物によって予備処理される。

#### 【0046】

前記オルガノシラン疎水化合物は、好ましくは、式  $R_n Si X_{(4-n)}$  を有し、ここで、

同一または異なるRは、アルキルおよび/またはアルケニル基であり、

同一または異なるXは、ハロゲン基またはアルコキシ基またはシラノレート基（例えばK-シラノレート（ $Si-OK$ ）、Na-シラノレート（ $Si-ONa$ ）など）であり、

nは、1、2または3に等しい。

#### 【0047】

一般に、同一または異なるRは、ビニル基および/または $C_1-C_6$ アルキル基、好ましくはメチル、エチルまたはプロピルである。



同一または異なる X は、通常ハロゲン基、好ましくは Cl、またはシラノレート基であり、

n は、好ましくは 2 に等しい。

【0048】

オルガノシラン疎水化合物が上記の式を有した場合、予備処理されたシリカは、好ましくは、

- n = 1 の場合、7 より大きく、
- n = 2 の場合、3 より大きく、
- n = 3 の場合、2 より大きい、

シリカの  $\text{nm}^2$  単位での有機グラフト数を有する。

10

【0049】

例えば、オルガノシラン疎水化合物は、ジエチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランであってよい。好ましくは、オルガノシラン疎水化合物は、ジメチルジクロロシランである。

【0050】

オルガノシラン疎水化合物は、ジメチルジクロロシランおよびメチルビニルジクロロシランの混合物であり得る。これは、カリウムメチルシリコネートであり得る。

【0051】

20

上記の具体例において、予備処理は、好ましくは特に攪拌下で、オルガノシラン疎水化合物を、例えば中性または好ましくは塩基性 pH 条件 ( $\text{pH} > 7$ 、例えば  $\text{pH}$  約 8) 下で、沈降反応由来の濾過ケーキにより構成されて解砕された沈降シリカの水性懸濁液またはスラリー (例えば乾燥固形分 3 ~ 15 重量%、特に 5 ~ 13 重量%を有する) へ添加することにより行われる。これは、かかるオルガノシラン化合物の添加前および添加中に、オルガノシラン疎水化合物と混合した沈降シリカの懸濁液 (またはスラリー) は、中性または好ましくは塩基性 pH ( $\text{pH} > 7$ 、例えば  $\text{pH}$  約 8) を有することを意味する。

【0052】

1 つの可能な代替例によると、沈降シリカの懸濁液 (またはスラリー) はオルガノシラン化合物の添加の終了まで室温で保つことができ、温度は好ましくは少なくとも 70 (特に少なくとも 75) の温度まで増加し、そして得られた懸濁液は、例えば少なくとも 45 分間、このように達した温度のままの状態であることが可能である。

30

【0053】

他の可能な代替例によると、沈降シリカの懸濁液 (またはスラリー) の温度は、オルガノシラン化合物の添加の間、高い値、好ましくは少なくとも 75 (特に少なくとも 80) の値に維持され、得られた懸濁液は、例えば少なくとも 45 分間、同じ温度の状態であることが可能である。

【0054】

これら両方の代替例において、可能な維持期間 (エイジング) 後、得られた懸濁液の pH は好ましくは 6 未満の値まで低くなる。

40

【0055】

次いで、懸濁液は濾過 / 洗浄され、そして乾燥 (特に噴霧乾燥) される。

【0056】

1 時間以上 (例えば 2 時間) のさらなる熱処理 (200 より高温で、好ましくは 290 より低い温度で) は、特に予備処理されたシリカの疎水特性の永久性を確実にするために行われ得る。

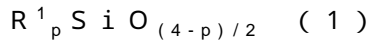
【0057】

本発明で使用されるシリコーンエラストマーは、一般に少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサンである。

【0058】

50

本発明によって、シリコーンエラストマーは、組成物の平均組成式



によって表されるオルガノポリシロキサンである。

【0059】

この式(1)において、 $R^1$ は、同一または異なり、

好ましくは1~10の炭素原子の、より好ましくは1~8の炭素原子の、特にアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基)、アルケニル基(例えばビニル基)、アリル基、ブテニル基、アリール基(例えばフェニル基)およびトリル基の中から選択され、また同様に上記の基の炭素原子に結合した水素原子の一部あるいは全部がシクロメチル基、トリフルオロプロピル基およびシアノエチル基のようなハロゲン原子あるいはシアノ基などと置換された基の中からも選択される、非置換または置換の一価の炭化水素基を表す。

10

【0060】

少なくとも80mol%、特に少なくとも95mol%の $R^1$ 基は、好ましくはメチル基である。

【0061】

さらに、 $R^1$ 基の全体量中のアルケニル基の混合の比率は、好ましくは0.01~20mol%、より好ましくは0.025~5mol%であるべきである。0.01mol%未満の値では、硬化は満足いくものではないが、20mol%を超える値であっても、ゴムの加工性および機械的特性は悪くなるであろう。

20

【0062】

さらに、 $p$ は、1.90~2.05の数値である。

【0063】

式(1)のオルガノポリシロキサンは、異なる分子構造を有する2またはそれ以上の化合物の混合物でもあってよいが、好ましくは本質的に直鎖構造であるべきである。分子鎖の末端は、好ましくは、例えばジメチルビニルシリル基、メチルジビニルシリル基またはトリビニルシリル基などのシリル基を含むビニル基で封鎖されるべきである。加えて、上記のオルガノポリシロキサンの平均重合度は、一般に100~20,000、好ましくは3,000~10,000であるべきである。100未満の値では、良好な機械的特性は達成されないが、20,000を超える値であっても充填剤の添加および混合は困難である。

30

【0064】

一般に、本発明で使用されたシリコーンエラストマーは、末端ヒドロキシ基またはアルコキシ基を持つ、20以下の重合度を有する1重量%未満のオルガノポリシロキサンを有する。

【0065】

予備処理されたシリカは、懸濁液あるいはスラリーの形態下、または好ましくは固体の形態下で本発明に従って使用されてよい。

【0066】

本発明にしたがって、予備処理されたシリカは、シリコーンエラストマー中に混合することにより、室温で、特に15~25℃で有利に混合される。

40

【0067】

そして、本発明の範囲内で行われる混合(配合)段階は、エネルギー節約型の方法である。

【0068】

本発明は、好ましくは少なくとも3つ、例えば4つの要因により、高温での混合方法におけるシリコーンエラストマー/補強充填剤の混合時間に比べて、シリコーンエラストマー/補強充填剤の混合時間を減少させることができる。本発明において、シリコーンエラストマー/補強充填剤の混合時間は、一般に0.2~5時間、特に0.2~2.5時間、例えば0.4~1.5時間である。

50

## 【 0 0 6 9 】

そして、本発明の範囲内で行われる混合段階は、生産性が向上する方法である。

## 【 0 0 7 0 】

予備処理されたシリカは、常温混合によって、好ましくは加工助剤 / 可塑剤の添加なしに、シリコーンエラストマーに配合される。

## 【 0 0 7 1 】

本発明の範囲内で行われる混合段階は、好ましくはコストを削減する方法である。

## 【 0 0 7 2 】

本発明による使用によって得られたシリコーンエラストマー組成物は、少なくとも高温混合を行うことにより得られるものと同様の物理的性質、特に可塑性を示す。

10

## 【 0 0 7 3 】

本発明は、前記予備処理されたシリカと混合したシリコーンエラストマー、すなわち得られたシリコーンエラストマー組成物、時間が経つにつれての可塑度の増加を減少することができる。

## 【 0 0 7 4 】

本発明にしたがって予備処理されたシリカと混合されたシリコーンエラストマー、それから得られたシリコーンエラストマー組成物は、一般に 2 0 0 ~ 3 0 0 の初期可塑度を有する。シリコーンエラストマー組成物の粘度は高すぎず、また該組成物は粘着しすぎない。加工性は、非常に満足のいくものである。

## 【 0 0 7 5 】

20

予備処理されたシリカと混合したシリコーンエラストマー、すなわち、本発明にしたがって得られたシリコーンエラストマー組成物の、24 時間後の初期可塑度の増加は、一般に 1 1 0 より低く、特に 9 0 より低く、例えば 7 0 より低い（特にアルキルシラン疎水化合物または疎水シリコーン油が使用される場合）。クレープ硬化作用は少しも起こらない。

## 【 0 0 7 6 】

可塑度は、JIS K 6249 規格 ( 2 0 0 3 ) にしたがって測定される。

## 【 0 0 7 7 】

上記で定義された予備処理されたシリカの使用によって得られるシリコーンエラストマー組成物は、有利なことに経時的に有利には曇り現象を生じない。

30

## 【 0 0 7 8 】

本発明はまた、少なくとも 1 のシリコーンおよび少なくとも 1 種の補強充填剤からなる硬化性シリコーンエラストマー組成物において、予備処理された沈降シリカを上記のように使用することをも目的とする。

## 【 0 0 7 9 】

本発明はまた、本発明の上記の組成物を硬化することにより得られた組成物にも向けられる。

## 【 0 0 8 0 】

硬化とは、一般に高温で、好ましくは少なくとも 1 5 0 の温度での硬化である。既知の硬化添加剤が使用できる。

40

## 【 0 0 8 1 】

最後に、本発明は、例えば電子計算機および押しボタン式電話およびキーボードのゴム接点用など多くの用途において使用できる本発明の硬化組成物によって形成される最終製品に向けられる。

## 【 0 0 8 2 】

本発明の硬化組成物の特性は、非常に満足のいくものである。

一般に、プレス加硫でのこれらの硬度（デュロメーター A ）は、少なくとも 4 5、例えば少なくとも 5 0 であり、プレス加硫でのこれらの圧縮永久ひずみ（ 1 5 0 、 2 2 時間）は、3 0 より低い、例えば 2 5 より低い、またはさらに 2 0 より低い。

## 【 0 0 8 3 】

50

以下の実施例によって本発明をさらに説明するが、これに限定されない。

# 【実施例】

## 【0084】

実施例 1 ~ 4 において、最初に使用される沈降シリカは、Z132 (Rhodia社製のシリカ) の沈降反応由来の濾過ケーキにより構成され、解砕されたスラリー (乾燥固形分 20 重量 %) 形態である。したがって、これらの実施例において“沈降シリカ”は該スラリーを意味する。

## 【0085】

### 実施例 1

pH および温度制御システムを備えた 3 L (リットル) 反応器内に、攪拌 (Mixel TT - 300 rpm (回転/分)) 下で、500 g の脱イオン水および 500 g の沈降シリカを導入した。反応媒質を均一化して、温度を室温に保った。次いで、水酸化ナトリウム溶液 (3 M) を使用して、pH を pH 8 に安定させた。純ジメチルジクロロシランを、pH をその初期値に維持するような割合で水酸化ナトリウム溶液 (3 M) とともに、25 分間、同時に導入した。この同時添加の終了後、反応媒質の温度を 80 の値になるまで上昇し、このようにして得られた懸濁液は、1 時間、80 のままの状態に放置した。その後、懸濁液の pH を、硫酸溶液 (80 g/L) の添加によって 6 よりも低下させた。

そして、懸濁液を濾過し、水で洗浄して、乾燥した (70、1 晩)。

250 に等しい温度で 2 時間、さらなる熱処理をシリカ上で行った。

このようにして得られた予備処理されたシリカの特性 (シリカ S1) を以下の表に示す。

## 【0086】

### 【表 1】

		S1
BET 比表面積		79 m <sup>2</sup> /g
水湿潤性		63
硫黄含有量 (重量に対して)		0.03 %
炭素含有量 (重量に対して)		3.1 %
パラメーター C		22
水吸収	相対湿度 51%	5.69
	相対湿度 71%	5.78
グラフト数		6.5/nm <sup>2</sup>
乾燥固形分 (重量に対して)		98.6 %

## 【0087】

### 実施例 2

1250 g の沈降シリカを、25 g の疎水シリコーン油 (ポリジメチルシロキサン、OH 末端: X93 - 1509、25 で 60 mm<sup>2</sup>/s の粘度) および 2.5 g の界面活性剤 (Rhodia社より販売されている Antarox SC 138) とともに、10 分間、室温で、ULTRA-TU RRAX 装置を使用して混合した。このようにして安定なエマルションを形成して、沈降シリカ上へのシリコーン油の均一なコーティングを行うために更に噴霧乾燥 (出口温度: 約 115) した。次いで、得られた粉体を、350 で 2 時間、熱処理に曝した。

このようにして得られた予備処理されたシリカの特性 (シリカ S2) を以下の表に示す。

## 【0088】

【表 2】

		S2
BET 比表面積		91 m <sup>2</sup> /g
水湿潤性		58
硫黄含有量(重量に対して)		< 0.01 %
炭素含有量(重量に対して)		2.6 %
パラメーター C		20
水吸収	相対湿度 51%	5.31
	相対湿度 71%	5.97
グラフト数		5.4/nm <sup>2</sup>
乾燥固形分 (重量に対して)		98.0 %

10

【 0 0 8 9 】

## 実施例 3

pH および温度制御システムを備えた 3 L 反応器内に、攪拌 (Mixel TT - 3 0 0 r p m) 下で、7 5 0 g の脱イオン水、9 g の硫酸ナトリウムおよび 2 5 0 g の沈降シリカを導入した。反応媒質を均一化して、温度を 9 0 まで上昇させた。次いで、水酸化ナトリウム溶液 (3 M) を使用して、pH を pH 8 に安定させた。カリウムメチルシリコネート (2 3 0 g / L) を、pH をその初期値に維持するような割合で硫酸溶液 (8 0 g / L) とともに、4 0 分間、同時に導入した。この同時添加の終了後、懸濁液の pH を、硫酸溶液 (8 0 g / L) の添加によって 6 よりも低下させた。

20

次いで、懸濁液は、濾過し、水で洗浄し、噴霧乾燥 (出口温度: 約 1 1 5 ) した。

このようにして得られた予備処理されたシリカの特性 (シリカ S 3) を以下の表に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 3】

		S3
BET 比表面積		103 m <sup>2</sup> /g
水湿潤性		10
硫黄含有量(重量に対して)		0.03 %
炭素含有量(重量に対して)		2.7 %
パラメーター C		43
水吸収	相対湿度 51%	5.67
	相対湿度 71%	5.70
グラフト数		11.2/nm <sup>2</sup>
乾燥固形分 (重量に対して)		93.6 %

30

【 0 0 9 1 】

## 実施例 4

pH および温度制御システムを備えた 3 L 反応器内に、攪拌 (Mixel TT - 3 0 0 r p m) 下で、5 0 0 g の脱イオン水および 5 0 0 g の沈降シリカを導入した。反応媒質を均一化して、温度を室温に保った。次いで、水酸化ナトリウム溶液 (3 M) を使用して、pH を pH 8 に安定させた。ジメチルジクロロシランおよびメチルビニルジクロロシラン (ジメチルジクロロシラン / メチルビニルジクロロシランのモル比が 9 7 . 5 / 2 . 5 で) の混合物を、pH をその初期値に維持できるような割合で水酸化ナトリウム溶液 (3 M) とともに、2 5 分間、同時に導入した。この同時添加の終了後、反応媒質の温度を 8 0 の値になるまで増加し、このようにして得られた懸濁液は、1 時間、8 0 のままの状態で

40

50

あることができた。その後、懸濁液のpHを、硫酸溶液（80 g / L）の添加によって6よりも低下させた。

ついで、懸濁液は、濾過し、水で洗浄して乾燥（70℃、1晩）した。

250℃に等しい温度で2時間、さらなる熱処理をシリカ上で行った。

このようにして得られた予備処理されたシリカの特性（シリカS4）を以下の表に示す。

【0092】

【表4】

		S4
BET 比表面積		91 m <sup>2</sup> /g
水湿潤性		60
硫黄含有量(重量に対して)		< 0.01 %
炭素含有量(重量に対して)		2.6 %
パラメーター C		26
水吸収	相対湿度51%	5.77
	相対湿度71%	5.94
グラフト数		5.5/nm <sup>2</sup>
乾燥固形分（重量に対して）		95.5%

10

20

【0093】

#### 実施例 5

この実施例において、最初に使用された沈降シリカは未粉碎のZ132（Rhodia社製のシリカ）であり、粉体の形態下で、以下の特性を示す。：

【表5】

BET 比表面積		205 m <sup>2</sup> /g
CTAB 比表面積		125 m <sup>2</sup> /g
硫黄含有量(重量に対して)		0.04 %
中央粒径 (*)		130 μm
水吸収	相対湿度51%	7.70
	相対湿度71%	8.75
乾燥固形分（重量に対して）		94.0 %

30

(\*)(上記の方法において無水エタノールを水で置換することによる)  
Malvern方式によって測定される。

【0094】

800 gの沈降シリカを5 LのLodigeに導入した。次いで、70℃になるまで反応媒質の温度を増加する間、粉体の混合を行った。

40

【0095】

混合している際、112 gのシリコーン油（ポリジメチルシロキサン、OH末端：X93-1509、25℃で60 mm<sup>2</sup>/sの粘度）を10分間加えた。その後、もう1時間混合を行った。

ついで、300℃に等しい温度での熱処理をシリカ上で2時間行った。

最後に、23.2 μmの中央粒径を得られるようにシリカを粉碎した。

このようにして得られた予備処理されたシリカの特性（シリカS5）を以下の表に示す。

【0096】

【表 6】

		S5
BET 比表面積		65 m <sup>2</sup> /g
水湿潤性		70
硫黄含有量(重量に対して)		0.02 %
炭素含有量(重量に対して)		4.1 %
パラメーター C		16
水吸収	相対湿度 51%	5.73
	相対湿度 71%	6.56
グラフト数		8.2/nm <sup>2</sup>
乾燥固形分(重量に対して)		95.0 %

10

## 【0097】

## 実施例 6

この実施例は、シリコーンエラストマー組成物中の、実施例 1～5 (S1、S2、S3、S4 および S5) において調製された予備処理された沈降シリカの使用および性質を明らかにする。

## 【0098】

20

組成物を以下の方法において調整した。

99.825 mol % のジメチルシロキサン単位、0.15 mol % のメチルビニルシロキサン単位および 0.025 mol % のジメチルビニルシロキサン単位を含み、平均重合度 8,000 を有する 100 重量部のオルガノポリシロキサンを、室温で塩基性組成物を製造するために、この混合(配合)段階の間に熱をもたらしないうで、混練機内で 40 重量部の予備処理されたシリカまたは非予備処理のシリカとともに混合した。混合時間は 1 時間であった。これは急速な混合方法である。

## 【0099】

予備処理されたシリカの 1 つに代わって、Z132 (Rhodia 社製のシリカ) からなる非予備処理の沈降シリカ[11 μm の平均粒径を有するまで (Malvern 方法(上記の方法において無水エタノールを水に置換することによって)により測定される) 粉碎されて、上記の実施例 5 の第 1 の表中に記載されている他の特徴を示す]を、同様の混合において使用することに関しては、混練機内で塩基性組成物を調製することができなかった。実際、オルガノポリシロキサン中に非予備処理の沈降シリカを混合することができなかった。

30

## 【0100】

1 種の予備処理された沈降シリカ (S1、S2、S3、S4 または S5) を用いて各塩基性組成物を得るために、2 つのロールミルを使用して、0.5 重量部の 2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (tertiary - ブチルペルオキシ) ヘキサンを添加した。次いで、混合物は、165 の温度で 10 分間加熱され、2 mm のシートを生じるように成形するため圧力をかけた。

40

200 の温度で、続く後硬化を 4 時間行った。

## 【0101】

5 つの最終組成物の機械的 / 物理的性質を、JIS K 6249 規格 (2003) (プレス加硫条件: 165 / 10 分、後硬化条件: 200 / 4 時間) にしたがって測定した。それに対応する結果を表 1 に示す。

## 【0102】

【表 7】

表 1

	S1	S2	S3	S4	S5
<b>プレス加硫</b>					
硬度、デュロメーター-A	53	50	52	59	52
引張強さ (Mpa)	6.5	6.4	4.0	6.8	5.2
伸張 (%)	510	560	440	330	480
反発弾性 (%)	65	65	65	65	70
圧縮永久ひずみ 150 °C / 22 時間 (%)	17	26	27	28	15
<b>後硬化</b>					
硬度、デュロメーター-A	56	55	57	62	54
引張強さ (Mpa)	7.6	7.4	5.0	6.9	6.1
伸張 (%)	480	490	320	310	480
反発弾性 (%)	64	62	65	63	71
圧縮永久ひずみ 150 °C / 22 時間 (%)	7	9	10	9	4
可塑度 (初期) P0	241	227	224	222	204
(1日目) P1	316	286	271	328	242
Δ可塑度 (P1 - P0)	65	59	47	106	38

10

20



## フロントページの続き

- (72)発明者 アニエス ボティエ  
フランス国 エフ 7 5 0 1 3 パリ、スクワル ド ポルルワイアル、 1 1
- (72)発明者 ホワン キュミン  
大韓民国 ソウル市 クログ、ゲボン 2 ドン、ヒュンダイ アパートメント 1 1 7 - 2 3 0  
2 4 8 1
- (72)発明者 五十嵐 実  
群馬県安中市梁瀬 7 8 7 - 2
- (72)発明者 中村 勉  
群馬県安中市原市 1 3 1 8 - 5
- (72)発明者 原田 直彦  
神奈川県逗子市久木二丁目 1 0 - 5

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 3 0 5 0 7 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 0 1 4 8 0 9 ( J P , A )  
特開昭 5 4 - 0 1 1 8 9 9 ( J P , A )  
特開昭 5 6 - 1 6 4 0 0 8 ( J P , A )  
特開昭 5 3 - 0 0 2 3 9 8 ( J P , A )  
特表平 0 5 - 5 0 8 6 0 5 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 2 8 3 7 6 4 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 1 6 8 1 1 7 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 3 2 1 5 1 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 2 5 6 1 7 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 3 3 8 8 1 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 0 0 2 8 4 3 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 3 4 6 1 0 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 3 4 6 0 9 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 3 4 6 0 8 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 3 3 1 4 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/ 00-101/ 16  
C08K 3/ 00- 13/ 08  
C08G 77/ 00- 77/ 62  
C09C 1/ 00- 17/ 00  
C01B 33/ 00- 33/193