

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5108204号
(P5108204)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 83/04 (2006.01) CO8L 83/04
CO8K 9/02 (2006.01) CO8K 9/02

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-542313 (P2004-542313)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成15年8月19日 (2003. 8. 19)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2005-538240 (P2005-538240A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成17年12月15日 (2005.12.15)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/009146		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02004/033544	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成16年4月22日 (2004. 4. 22)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成17年7月15日 (2005. 7. 15)	(74) 代理人	100099483
審査番号	不服2010-15545 (P2010-15545/J1)		弁理士 久野 琢也
審査請求日	平成22年7月12日 (2010. 7. 12)	(74) 代理人	100128679
(31) 優先権主張番号	10242798.4		弁理士 星 公弘
(32) 優先日	平成14年9月14日 (2002. 9. 14)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充填剤としてエアロゾルを使用してカリウムをドーピングしたヒュームドシリカを含有し、該充填剤が熱分解により火炎酸化または火炎加水分解により製造され、ドーピング物質 0.000001 ~ 40 質量%がドーピングされている酸化物であり、ドーピングされた酸化物の BET 表面積が 10 ~ 1000 m² / g であり、燻蒸された酸化物の DBP 吸収値が検出できないかまたはヒュームドシリカの標準値の 85% より少ないことを特徴とするシリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

シリコーンゴムが LSR シリコーンゴムである請求項 1 記載のシリコーンゴム組成物。

10

【請求項 3】

シリコーンゴムが HTV シリコーンゴムである請求項 1 記載のシリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシリコーンゴム、その製造方法および使用に関する。

【0002】

シリコーンゴムに充填剤として疎水性ヒュームドシリカを使用することは公知である (ドイツ特許第 19943666 号)。

【0003】

20

米国特許第6331588号は充填剤としてヒュームドシリカを含有するLSRシリコンゴムを記載する。シリコンゴムの機械的特性におけるシラノール基の好ましくない影響を避けるために、米国特許第6331588号によりヒュームドシリカの表面を疎水性にすることが必要である。

【0004】

技術水準によりLSR (liquid silicone rubber、液状シリコンゴム) の場合に親水性シリカをその場で疎水性にし、同時にきわめて高いせん断力にさらし、粘度および流動限度を低下することができるか、またはすでに疎水性にしたシリカを同じ理由で高いせん断力にさらす。

【0005】

本発明はエーロゾルを使用してカリウムがドーブされたヒュームドシリカを充填剤として含有することを特徴とするシリコンゴムを提供する。

【0006】

本発明の1つの構成において、充填剤は熱分解により火炎酸化によりまたは有利に火炎加水分解により製造した酸化物であってもよく、カリウム0.000001~40質量%がドーブされた酸化物であってもよく、ドーブした酸化物のBET表面積は10~1000m²/gであり、燻蒸した酸化物のDBP吸収値は検出できないかまたはこのようなヒュームドシリカの標準値の85%未満である。

【0007】

本発明の1つの有利な態様においてドーピングに使用されるカリウムの量は1~20000ppmの範囲内にあることができる。

【0008】

エーロゾルを使用してカリウムがドーブされた燻蒸二酸化珪素(シリカ)はドイツ特許第19650500A1号から公知である。

【0009】

前記の低く構造化された燻蒸二酸化珪素をシリコンゴムに配合する場合は、シリコンゴムの完全に新しい特性が生じる。

【0010】

本発明の1つの有利な態様においてシリコンゴムはLSRシリコンゴムであってもよい。本発明の他の有利な態様においてシリコンゴムはHTVシリコンゴムであってもよい。

【0011】

充填剤はドイツ特許第19650500号により製造できる。添加されるカリウムにより燻蒸二酸化珪素の形状が変化し、一次粒子の内部成長の程度が低く、従ってより低い構造を生じる。

【0012】

エラストマーの用途のために、分子量400000~600000を有し、ヘキサメチル-またはジビニルテトラメチルジシロキサンのような調節剤の添加により製造され、相当する末端基を有するポリジメチルシロキサンが使用される。加硫特性および引き裂き成長抵抗を改良するために、反応混合物(VMQ)にビニルメチルジクロロシランを添加することにより少量(1%未満)のビニル基をしばしば置換基として主鎖に配合する。

【0013】

HTVシリコンゴムは約10000個のSiO単位の鎖長を有する15~30kPasの粘度を有する水に透明な高い粘性の自己溶解性シリコンポリマーであると理解される。シリコンゴムの他の成分として架橋剤、充填剤、触媒、着色顔料、付着防止剤、可塑剤、付着促進剤が使用される。

【0014】

熱加硫において処理温度は一般に約140~230の範囲内であるが、冷間加硫は20~70の温度で実施する。加硫において過酸化物架橋、付加架橋および縮合架橋の間で区別される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

過酸化物架橋はラジカル反応機構により行う。過酸化物が熱の作用下にラジカルに分解し、ラジカルがポリシロキサンのビニル基またはメチル基に結合し、新しいラジカルを形成し、このラジカルが更に他のポリシロキサン鎖に結合し、空間的架橋を生じる。架橋の程度が増加するのに伴う2つのラジカルの再結合または鎖の移動性の制限の増加が架橋反応の終了を生じる。

【 0 0 1 6 】

過酸化物架橋において、方法に特有の処理条件に架橋速度を適合するために、処理方法（例えば押し出し、射出成形、圧縮成形）に応じて種々の過酸化物を使用する。キャピタリーを充填する間に架橋の開始を避けるために、例えば押し出しのためにきわめて高い架橋速度が必要であり、射出成形または圧縮成形により注型した製品の製造には低い架橋速度が必要である。

10

【 0 0 1 7 】

使用される過酸化物の特性は構造に、従って加硫物の物理的特性に作用する。ジアロイルペルオキシド（ビス（2，4-ジクロロベンゾイル）ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド）はビニル基とメチル基の両方と架橋する。他方でジアルキルペルオキシド（ジクミルペルオキシド、2，5-（ジ-t-ブチルペルオキシ）-2，5-ジメチルヘキサン）を使用してビニル特有の架橋をほとんど排他的に行う。

【 0 0 1 8 】

混合物中のペルオキシドの量により加硫物のショア硬度を所定の程度に調節できる。ペルオキシドの量を増加する場合に、架橋位置の高い密度によりショア硬度が増加する。しかしペルオキシドの量が多すぎると最終的伸び、引っ張り強さおよび引き裂き成長抵抗が低下する。用途に応じて過酸化物架橋は、永久歪みを減少し、ペルオキシドの分解生成物を除去するために、加硫物の後硬化を必要とする。特にジクミルペルオキシドを使用して典型的に生じる芳香の香りのほかに分解生成物は加硫物の物理的特性の損失（例えば酸性分解生成物の場合に戻り）を生じることがある。

20

【 0 0 1 9 】

充填剤は、補強充填剤と非補強充填剤の間で区別される。

【 0 0 2 0 】

非補強充填剤はシリコーンポリマーとのきわめて弱い相互作用に特徴付けられる。非補強充填剤はチョーク、石英粉末、珪藻土、雲母、カオリン、 $Al(OH)_3$ および Fe_2O_3 を含む。粒子直径は $0.1 \mu m$ の大きさの程度である。その機能は加硫されていない状態で配合物の粘度を高め、加硫されたゴムのショア硬度および弾性率を増加することである。表面処理された充填剤の場合に引き裂き強度の改良が達成される。

30

【 0 0 2 1 】

補強充填剤は特に $125 m^2 / g$ より大きい表面積を有する高度に分散したシリカである。補強作用は充填剤とシリコーンポリマーの結合に起因する。この結合はシリカ表面のシラノール基（ $SiOH$ 基 $3 \sim 4.5 / nm^2$ ）と、 γ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンのシラノール基の間にシロキサン鎖の酸素に対する水素橋結合により形成される。これらの充填剤ポリマー相互作用の結果は粘度を増加し、ガラス転移温度および結晶化特性を変化する。他方でポリマー充填剤結合は機械的特性の改良を生じるが、ゴムの早すぎるクレープ硬化を生じることがある。

40

【 0 0 2 2 】

タルクは補強充填剤と非補強充填剤の中間の位置を占める。充填剤は付加的に特定の作用のために使用される。これらは熱安定性を高めるために、酸化鉄、酸化ジルコニウムまたはジルコン酸バリウムを含む。

【 0 0 2 3 】

シリコーンゴムは他の成分として触媒、架橋剤、着色顔料、付着防止剤、可塑剤および付着促進剤を含有することができる。

【 0 0 2 4 】

50

特に低い弾性率を設定するために、可塑剤が必要である。内部付着促進剤は官能性シランをベースとし、官能性シランは一方で基材と相互作用することができ、他方で架橋シリコンポリマーと相互作用することができる（原則的にRTVゴムでの使用）。

【0025】

低分子量またはモノマーシラノールの多い化合物（例えばジフェニルシランジオール、 H_2O ）は早すぎるクレープ硬化を妨害する。これらの化合物は充填剤とより速く反応することによりシリコンポリマーの充填剤のシラノール基との強すぎる相互作用を防ぐ。相当する作用は充填剤にトリメチルシリル基を部分的に装入する（メチルシランでの充填剤の処理）ことにより達成できる。

【0026】

シロキサンポリマーを化学的に変性する（フェニルポリマー、ホウ素含有ポリマー）かまたは有機ポリマー（ブタジエン-スチレンコポリマー）と混合することも可能である。

【0027】

液体シリコンゴム（LSR）はHTVと分子構造が実質的に同じであるが、平均分子鎖長が6分の1であり、粘度が1000分の1である（20~40Pa s）。加工者はすでに充填剤、加硫剤および場合により他の添加剤を含有する利用できる2つの成分（AおよびB）を等しい量で有する。

【0028】

充填剤としてHTV混合物と同じシリカおよび添加剤が使用される。出発ポリマーの低い粘度のために、均一な分散のために特別に開発された混合装置での特に強力な配合および混合が必要である。充填剤の配合を容易にし、クレープ硬化を避けるために、シリカは、多くはその場で混合作業中におよびヘキサメチルジシラザン（HMDS、すなわちHMDS）を使用して完全に疎水性にされる。

【0029】

LSR混合物の加硫はヒドロシリル化により、すなわちppm量のPt(0)錯体による触媒作用によりポリマーのビニル基にメチル水素シロキサン（分子中に少なくとも3個のSiH基を有する）を添加することにより実施し、架橋剤と触媒は供給する場合に別の成分に存在する。特定の抑制剤、例えば1-エチニル-1-シクロヘキサノールが成分の混合後の加硫の早すぎる開始を抑制し、室温で約3日の滴下時間を設定する。条件は白金と抑制剤の濃度によりかなりの範囲で調節できる。

【0030】

LSR混合物は電導性シリコンゴム製品の製造にますます使用されており、それは付加架橋がHTVの場合に一般的である過氧化物架橋と異なりファーンズブラックにより妨害されないからである（HTV混合物においてアセチレンブラックが有利に使用される）。伝導性ファーンズブラックはグラファイトまたは金属粉末より容易に混合でき、分配できるが、銀が有利である。

【0031】

本発明によるシリコンゴムは以下の利点を有する。

【0032】

LSR（液体シリコンゴム）での試験により本発明による例1~4のドープした酸化物（VP's 3739、3650、3740、3744）が同じかまたは類似の表面積を有するドープしたエーロゾル（ヒュームドシリカ）に比較して液体シリコン中の顕著な低い粘度および降伏値を示すことが示される。特に顕著な低い降伏値が有利であり、それは液体シリコンゴムの処理する場合にきわめて良好な流れ特性が好ましいからである。

【0033】

親水性カリウムドープ酸化物を使用して、本発明により、低い構造によりすでにきわめて低い粘度および降伏値を有し、製造中に高いせん断力にさらされる必要がない材料を使用することが可能である。エネルギー費用と材料費用の節約が使用者に有利である。更に本発明のシリコンゴムは高い透明度の形の改良された光学的特性を示す。

【0034】

10

20

30

40

50

H T Vシリコンゴムの場合に本発明によるカリウムがドーブされた酸化物はレオロジー特性に関する利点を示す。粘度の尺度であるウィリアムス可塑性が匹敵する表面積のドーブされていないヒュームドシリカよりも特に貯蔵後に明らかに低い。この作用は延長した貯蔵の場合に更に強調される。22日の全試験時間にわたり本発明によるドーブした酸化物(V P 3 7 4 0、V P 3 7 4 4)のウィリアムス可塑性は親水性比較生成物(A 2 0 0、A 3 0 0)より明らかに低い。V P 3 7 4 0をR 1 0 4と比較した場合でさえもウィリアムス可塑性が類似の水準を達成することは驚くべきである。V P 3 7 4 4の場合にこの値は親水性エーロシルと疎水性エーロシルの間に存在する。

【0035】

貯蔵中の粘度の増加はクレープ硬化と呼ばれる。加工者のためにこの増加ができるだけ小さいことがきわめて重要であり、シリコン配合物は貯蔵または搬送後に処理可能であり、ローリングによる高価な柔軟化が必要でない。カリウムドーブ酸化物はこれに関して親水性ドーブされていないヒュームドシリカに比べて顕著な利点を示す。

10

【0036】

例

低い構造化された粉末の製造

ドイツ特許第19650500号に記載されるバーナー装置を使用する。

【0037】

例1

塩化カリウムの溶液から製造したエーロゾルでのドーピング(3739)

20

SiCl_4 4.44 kg/hを約130で蒸発させ、ドイツ特許第19650500号によるバーナーの中央パイプに移送する。更に水素 $3.25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ および x_1 : 空気 $5.25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ および酸素 $0.55 \text{ Nm}^3/\text{h}$ をこのパイプに供給する。ガス混合物が内部バーナーノズルから流出し、水冷フレーム管の燃焼室中で燃焼する。水素 $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (ジャケット)および窒素 $0.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を、付加的に中央ノズルを包囲するジャケットノズルに供給し、ケーキングを回避する。

【0038】

空気 $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を付加的にわずかに減圧下にあるフレーム管に周囲から取り入れる。

。

【0039】

30

軸パイプに導入される第2ガス成分は2.5%水性KCl塩溶液から製造したエーロゾルからなる。エーロゾル発生器としてエーロゾル $2.47 \text{ g}/\text{h}$ の噴霧出力を生じる二元ノズルを使用する。水性塩エーロゾルをキャリア空気 $3.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を使用して外部加熱したパイプを通して案内し、排出温度153で内部ノズルを離れる。こうして導入したカリウム塩含有エーロゾルをフレームに導入し、これにより製造したヒュームドシリカの特性が変化する。

【0040】

火炎加水分解の後に反応ガスおよび生じる(酸化)カリウムドーブヒュームドシリカを、減圧を適用することにより冷却装置を通過させ、これにより粒子ガス流を約100~160に冷却する。フィルターまたはサイクロンで排ガス流から固形物を分離する。

40

【0041】

生じる酸化カリウムドーブヒュームドシリカが微細分散した白い粉末の形で得られる。引き続き工程で付着する塩酸残留物を水蒸気を有する空気処理することにより400~700の温度でドーブシリカから除去する。

【0042】

ヒュームドシリカのBET表面積は $107 \text{ m}^2/\text{g}$ である。分析により決定された酸化カリウムの含量は0.18質量%である。

【0043】

製造条件を表1に記載し、フレームパラメーターを表2に記載し、こうして得られたシリカの分析データを表3に記載する。

50

【 0 0 4 4 】

例 2

塩化カリウムの溶液から製造したエアロゾルでのドーピング (3 6 5 0)

例 1 に示されるように実施する。

SiCl_4 4.44 kg/h を約 130 °C で蒸発させ、ドイツ特許第 19650500 号によるバーナーの中央パイプに移送する。更に水素 $4.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ および空気 $5.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ および酸素 $1.15 \text{ Nm}^3/\text{h}$ をこのパイプに供給する。ガス混合物が内部バーナーノズルから流出し、水冷フレーム管の燃焼室中で燃焼する。水素 $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (ジャケット) および窒素 $0.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を付加的に中央ノズルを包囲するジャケットノズルに供給し、ケーキングを回避する。

10

【 0 0 4 5 】

空気 $25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を付加的にわずかに減圧下にあるフレーム管に周囲から取り入れる。

【 0 0 4 6 】

軸パイプに導入される第 2 ガス成分は 9 % 水性 KCl 塩溶液から製造したエアロゾルからなる。エアロゾル発生器としてエアロゾル 197 g/h の噴霧出力を生じる二元ノズルを使用する。水性塩エアロゾルをキャリア空気 $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を使用して外部加熱したパイプを通して案内し、排出温度 123 °C で内部ノズルを離れる。こうして導入したカリウム塩含有エアロゾルがこれにより製造したヒュームドシリカの特性を変化する。

20

【 0 0 4 7 】

火炎加水分解の後に反応ガスおよび生じるドーピングしたヒュームドシリカを、減圧を適用することにより冷却装置を通過させ、これにより粒子ガス流を約 100 ~ 160 °C に冷却する。フィルターまたはサイクロンで排ガス流から固形物を分離する。

【 0 0 4 8 】

生じる酸化カリウムドーピングヒュームドシリカが微細分散した白い粉末の形で得られる。引き続き工程で付着する塩酸残留物を、水蒸気を有する空気処理することにより 400 ~ 700 °C の温度でシリカから除去する。

【 0 0 4 9 】

ヒュームドシリカの BET 表面積は $127 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【 0 0 5 0 】

製造条件を表 1 に記載し、フレームパラメーターを表 2 に記載し、こうして得られたシリカの分析データを表 3 に記載する。

30

【 0 0 5 1 】

例 3

塩化カリウムの溶液から製造したエアロゾルでのドーピング (3 7 4 0)

SiCl_4 4.44 kg/h を約 130 °C で蒸発させ、ドイツ特許第 19650500 号によるバーナーの中央パイプに移送する。更に水素 $2.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ および酸素 $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ をこのパイプに供給する。ガス混合物が内部バーナーノズルから流出し、水冷フレーム管の燃焼室中で燃焼する。水素 $0.3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (ジャケット) および窒素 $0.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を付加的に中央ノズルを包囲するジャケットノズルに供給し、ケーキングを回避する。

40

【 0 0 5 2 】

空気 $45 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を付加的にわずかに減圧下にあるフレーム管に周囲から取り入れる。

【 0 0 5 3 】

軸パイプに導入される第 2 ガス成分は 2.48 % 水性 KCl 塩溶液から製造したエアロゾルからなる。エアロゾル発生器としてエアロゾル 204 g/h の噴霧出力を生じる二元ノズルを使用する。水性塩エアロゾルをキャリア空気 $3.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を使用して外部加熱したパイプを通して案内し、排出温度 160 °C で内部ノズルを離れる。こうして導入したカリウム塩含有エアロゾルが製造したヒュームドシリカの特性を変化する。

50

【 0 0 5 4 】

火炎加水分解の後に反応ガスおよび生じる酸化カリウムでドーブしたヒュームドシリカを、減圧を適用することにより冷却装置を通過させ、これにより粒子ガス流を約 1 0 0 ~ 1 6 0 に冷却する。フィルターまたはサイクロンで排ガス流から固形物を分離する。

【 0 0 5 5 】

生じる酸化カリウムドーブヒュームドシリカが微細分散した白い粉末の形で得られる。引き続き工程で付着する塩酸残留物を、水蒸気を有する空気処理することにより 4 0 0 ~ 7 0 0 の温度でシリカから除去する。

【 0 0 5 6 】

ヒュームドシリカの B E T 表面積は $2 0 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。分析により決定した酸化カリウムの含量は 0 . 1 8 質量 % である。

10

【 0 0 5 7 】

製造条件を表 1 に記載し、フレイムパラメーターを表 2 に記載し、こうして得られたシリカの分析データを表 3 に記載する。

【 0 0 5 8 】

例 4

塩化カリウムの溶液から製造したエアロゾルでのドーピング (3 7 4 4)

SiCl_4 4 . 4 4 k g / h を約 1 3 0 で蒸発させ、ドイツ特許第 1 9 6 5 0 5 0 号によるバーナーの中央パイプに移送する。更に水素 $2 . 0 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ および空気 $6 . 7 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ をこのパイプに供給する。ガス混合物が内部バーナーノズルから流出し、水冷フレイム管の燃焼室中で燃焼する。水素 $0 . 3 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ (ジャケット) および窒素 $0 . 2 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ を付加的に中央ノズルを包囲するジャケットノズルに供給し、ケーキングを回避する。

20

【 0 0 5 9 】

空気 $3 5 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ を付加的にわずかに減圧下にあるフレイム管に周囲から取り入れる。軸パイプに導入される第 2 ガス成分は 2 . 4 8 % 水性 K C l 塩溶液から製造したエアロゾルからなる。エアロゾル発生器としてエアロゾル $2 4 6 \text{ g} / \text{h}$ の噴霧出力を生じる二元ノズルを使用する。水性塩エアロゾルをキャリア空気 $3 . 5 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ を使用して外部加熱したパイプを通して案内し、排出温度 1 6 0 で内部ノズルを離れる。こうして導入したカリウム塩含有エアロゾルをフレイムに導入し、これにより製造したヒュームドシリカ

30

【 0 0 6 0 】

火炎加水分解の後に反応ガスおよび生じる酸化カリウムでドーブしたヒュームドシリカを、減圧を適用することにより冷却装置を通過させ、これにより粒子ガス流を約 1 0 0 ~ 1 6 0 に冷却する。フィルターまたはサイクロンで排ガス流から固形物を分離する。

【 0 0 6 1 】

生じる酸化カリウムドーブヒュームドシリカが微細分散した白い粉末の形で得られる。引き続き工程で付着する塩酸残留物を、水蒸気を有する空気処理することにより 4 0 0 ~ 7 0 0 の温度でドーブシリカから除去する。

【 0 0 6 2 】

ヒュームドシリカの B E T 表面積は $3 2 4 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。分析により決定した酸化カリウムの含量は 0 . 1 8 質量 % である。

40

【 0 0 6 3 】

製造条件を表 1 に記載し、フレイムパラメーターを表 2 に記載し、こうして得られたシリカの分析データを表 3 に記載する。

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

表 1 ドープしたヒュームドシリカ の製造の実験 条件

No.	SiCl ₄ kg/h	一次空気 Nm ³ /h	O ₂ 添加量 Nm ³ /h	H ₂ コア Nm ³ /h	H ₂ ジャケット Nm ³ /h	H ₂ ジャケット Nm ³ /h	ガス温度 °C	カリウム 塩溶液 KCl-質量%	エアロゾル 量 g/h	空気 エアロゾル Nm ³ /h	BET m ² /g
1	4.44	5.25	0.55	3.25	0.5	0.2	153	2.5	247	3.5	107
2	4.44	5.7	1.15	4.7	0.5	0.2	123	9	195	4	127
3	4.44	7	0	2.5	0.3	0.2	160	2.48	204	3.5	208
4	4.44	6.7	0	2.0	0.3	0.2	139	2.48	246	3.5	324

注 :

一次空気 = 中央パイプ中の空気の量 ; H₂ コア = 中央パイプ中の水素 ガス温度 = 中央パイプのノズルでのガス温度

エアロゾル量 = エアロゾルの形に変換された塩溶液の物質流 空気エアロゾル = エアロゾルのキャリア ガス量 (空気)

【 0 0 6 5 】

表 2

ドープしたヒュームドシリカの製造のフレームパラメーター

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

【表 2】

No.	ガンマコア [-]	ラムダコア [-]	vk_{norm} [m/sec]
1	2.77	1.01	20.8
2	4.00	1.00	25.9
3	2.13	1.17	21.6
4	1.71	1.40	20.0

注： ガンマコア = 中央パイプ中の水素 割合

ラムダコア = 中央パイプ中の酸素 割合

ガンマおよびラムダの 正確な計算および定義 については EP 0 855 368 参照

vk_{norm} = 標準条件下での排出速度 (273 K, 1 atm)

【0067】

表 3

例 1 ~ 4 により得られた試料の分析データ

【0068】

【表 3】

No.	BET [m ² /g]	pH 4% 水性 分散液 [-]	カリウム 含量 K ₂ O として [wt.%]	16 g の重さの量 での DBP [g/100 g]	かさ密度 [g/l]	タンピング 密度 [g/l]
1	107	7.07	0.18	n.e.-p.	24	32
2	127	7.71	0.316	n.e.-p.	31	42
3	208	6.66	0.15	234	19	25
4	324	6.35	0.18	305	17	22

注： pH 4 % sus. = 4 % 水性懸濁液の pH 値 ; DBP = ジブチル

フタレート吸収 ; n.e.-p. = 装置が最終点を検出しない

【0069】

低い構造

ヒュームドシリカの構造化の程度の尺度はジブチルフタレート吸収値 (DBP) である。DBP 値が小さいほど、シリカ、すなわち一次粒子の構造化 (すなわち内部成長の程度) が低い。しかし DBP 吸収それ自体は比表面積 (BET) に大きく依存するので、DBP 値は常に比表面積と結合して示されなければならない。

【0070】

測定装置で終点を検出しない場合は、構造はきわめて低い (DBP 値は明らかに 100

10

20

30

40

50

質量%より低い)とみなすことができる。

【0071】

標準値：標準的構造のエーロシルに関するDBPとBETの関係を示すグラフはDegussa社、ピグメントNo11の記録の列に示される(30頁)。このグラフはヒュームドシリカに関する標準値として定義される。

【0072】

従って本発明の例1および2に関して約270質量%のDBP吸収値はそこに記載されたグラフにより予測されたが、終点が検出されず、これがきわめて低いDBP値(明らかに100質量%より低い)を示す。

【0073】

シリコンゴムでのカリウムドープヒュームドシリカの試験

表4

分析データ

【0074】

【表4】

	バッチ no.	BET 表面積 [m ² /g]	pH 値	K ₂ O 含量 [wt. %]	タンピング 密度 [g/l]	DBP 吸収値 [wt. %]	乾燥損失 [%]
例1	VP 3739	107	7.07	0.18	32	-	1.1
例2	VP 3650	127	7.71	0.315	42	-	1.7
例3	VP 3740	208	6.66	0.15	25	234	1.4
例4	VP 3744	324	6.35	0.18	22	305	2.5

【0075】

表4からの生成物を種々のシリコン組成(HTV、LSR)で試験する。比較材料として匹敵する表面積を有する標準タイプのエーロシル(Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie、21巻(第4版)462頁以降(1982)から知られている)を使用する。

【0076】

HTVシリコンゴム

シリカ40部およびVHM(加工助剤)6部を含有する配合物を二軸ローラー上で標準的処方により製造する。7日後、混合物を、DCLBPペルオキドを用いて架橋する。

【0077】

例3によるカリウムドープ試料(VP3740)および例4によるカリウムドープ試料(VP3744)の機械的特性は比較例の機械的特性より僅かに低い(表5)。

【0078】

表5

加硫物の機械的特性および配合物のレオロジー

【0079】

10

20

30

40

【表 5】

生成物	引っ張り 強さ [N/mm ²]	最終的 伸び [%]	引き裂き 成長抵抗 [N/mm]	硬度 【ショア A】	反撥レジリ エンス [%]	ウィリアムス 0d/7d
{VP 3740} 例 3	7.4	370	7.9	52	47	457/191
Aerosil 200	8.5	470	9.8	56	48	830/339
{VP 3744} 例 4	8.6	445	9.9	60	48	820/233
Aerosil 300	9.0	455	12.5	64	52	864/546

10

【 0 0 8 0 】

配合物のウィリアムス可塑性を配合後におよび 7 日後に決定する（表 5）。
配合物は貯蔵時間の間に起こるシリカの湿潤により柔軟になる。貯蔵を延長した場合に配合物のクレープ硬化が起こり、ウィリアムス可塑性が再び増加する。

20

【 0 0 8 1 】

標準的な親水性熱分解により製造した二酸化珪素（エーロシル 200）の場合に、7 日の貯蔵時間の後にウィリアムス可塑性が明らかに低下し、引き続き再び急激に増加する。比較として、例 3 による生成物（VP 3740）は明らかに低い開始時可塑性を示すが、7 日後に更に低下する。この場合も貯蔵が継続した場合に、可塑性は再び増加するが、ドープされていない比較材料の場合より少ない程度である。例 3 による生成物（VP 3740）の可塑性曲線の経過は、少なくとも最初の部分では、ドープされていないエーロシル 200 の可塑性曲線に比較できないが、疎水性エーロシル R 104 の可塑性曲線に比較できる（図 1）。

30

【 0 0 8 2 】

例 4 による生成物（VP 3744）の場合に、ウィリアムス可塑性は 7 日後に明らかに低下するが、その後再び連続的に増加する。対照的にドープされていないエーロシル 300 の場合に、ウィリアムス可塑性は貯蔵時間全体にわたり一定の高い水準である。7 日後の減少はきわめてわずかである（図 2）。

【 0 0 8 3 】

L S R シリコンゴム

遊星型ディスソルバー中で、10%シリカを遅い速度で導入し（50 / 500 分⁻¹ 遊星型ミキサー / ディスソルバープレート）、引き続き高い速度で（100 / 2000 分⁻¹）30 分の間分散する。

40

【 0 0 8 4 】

導入後、混合物が高い粘性のほとんど固体の塊を形成する。30 分の分散後に、粘度および降伏値が明らかに低下する。例 3 による生成物（VP 3740）および例 4 による生成物（VP 3744）はなおきわめて高い降伏値を示すが、例 1 による生成物（VP 3739）および例 2 による生成物（VP 3650）は流動可能な組成物を形成する。

【 0 0 8 5 】

ドープされていない比較シリカは明らかに高い増粘作用および顕著な降伏値を示す（表 6）。

【 0 0 8 6 】

50

表 6
 10%シリカでのレオロジー特性
 【0087】
 【表6】

シリカ	降伏価 [Pa]	粘度 $D = 10 \text{ s}^{-1}$ [Pa·s]
(VP 3739) 例1	0	62
Aerosil 90	482	97
(VP 3650) 例2	0	60
Aerosil 130	866	138.5
(VP 3740) 例3	533	98
Aerosil 200	2176	260
(VP 3744) 例4	1535	286
Aerosil 300	2370	291

10

20

30

【0088】

引き続き例1による生成物(VP3739)および例2による生成物(VP3650)および比較試料エーロシル90およびエーロシル130を使用して同じやり方で試験を繰り返す。

【0089】

30分の分散が終了した場合に、シリカ含量が遅い速度で($50/500 \text{分}^{-1}$)15%に増加する。引き続き30分の分散時間($100/200 \text{分}^{-1}$)を5分後および15分後に中断して試料を取り出す。分散時間の終了時にこれらの試料のレオロジー特性を決定する。

40

【0090】

例2による試料(VP3650)、例1による試料(VP3739)および比較試料エーロシル90において粘度の僅かな差が存在するが、この差は分散時間の間に明らかに低下する。対照的に試料エーロシル130は明らかに高い粘度を有し、分散時間の影響が少ない(図3)。

【0091】

降伏価の差は明らかにより顕著である(図4)。

【0092】

例2による生成物(VP3650)が5分後に顕著な降伏価($= 753 \text{ Pa}$)を示すが

50

、降伏価は15分後にもはや検出できない。

【0093】

例1による生成物(VP3739)は5分後に1763Paの降伏価を示すが、この値は15分後に46Paに低下し、30分後に降伏価がもはや検出できない。

【0094】

2つの比較試料は30分の分散後に1975Pa(エアロシル90)および3196Pa(エアロシル130)の降伏価を示す。

【0095】

引き続き遅い速度で(50/500分⁻¹)シリカ含量を20%に増加することにより試験を継続する。前記の工程と同様に引き続き30分の分散時間(100/2000分⁻¹)を5分後におよび15分後に中断して試料を取り出す。

【0096】

表7a

20%シリカでのレオロジー特性

【0097】

【表7】

シリカ	降伏価 [Pa]	粘度 D = 10 s ⁻¹
(VP 3739) 例1	0	192
Aerosil 90	1000	214
(VP 3650) 例2	0	177
Aerosil 130	3068	615

【0098】

分散時間の終了時に、例2による試料(VP3650)および例1による試料(VP3739)の場合に降伏価が検出できない。エアロシル90の場合の粘度はカリウムドープ試料より僅かに高いが、降伏価が明らかに顕著である。エアロシル130は2つの値の約3倍高い値を示す。

【0099】

図5において降伏価の成長が明らかである。例1による生成物(VP3739)は5分後に例2による生成物(VP3650)より明らかに高い降伏価を示し、2つの試料の場合に15分後に降伏価が検出できない。比較試料エアロシル90とエアロシル130の場合に降伏価はきわめて高い最初の値から出発して明らかに低下する(エアロシル130の値はもはや測定できない)が、分散後に降伏価はなお極めて高い。

【0100】

引き続き混合物を架橋する。架橋において標準的組成(0.3%の最大乾燥損失を有する疎水性充填剤に最適にされた)が変動し、使用される親水性充填剤の高い乾燥損失により架橋剤の量が増加する(触媒および抑制剤は変化しない)。

【0101】

表7b

10

20

30

40

50

20%シリカを有する加硫物の機械的特性および光学的特性

【0102】

【表8】

シリカ	引っ張り 強さ [N/mm ²]	最終的 伸び [%]	引き裂き 成長抵抗 [N/mm]	硬度 [ショアA]	反撥 レジリエンス [%]	ウィリアムス 0d/7d
(VP 3739) 例1	3.4	220	2.5	41	62	17.8
Aerosil 90	4.1	380	2.8	50	60	13.8
(VP 3650) 例2	2.4	290	2.0	34	57	21.7
Aerosil 130	3.9	190	4.0	52	60	16.4

10

20

【0103】

2つのカリウムドープ試料は引っ張り強さ、引き裂き成長抵抗および硬度に関する低い値を示す。しかし2つの試料は比較試料より明らかに透明である。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明の例3によるVP3740のクレープ硬化の経過を示す図である。

【図2】本発明の例4によるVP3744のクレープ硬化の経過を示す図である。

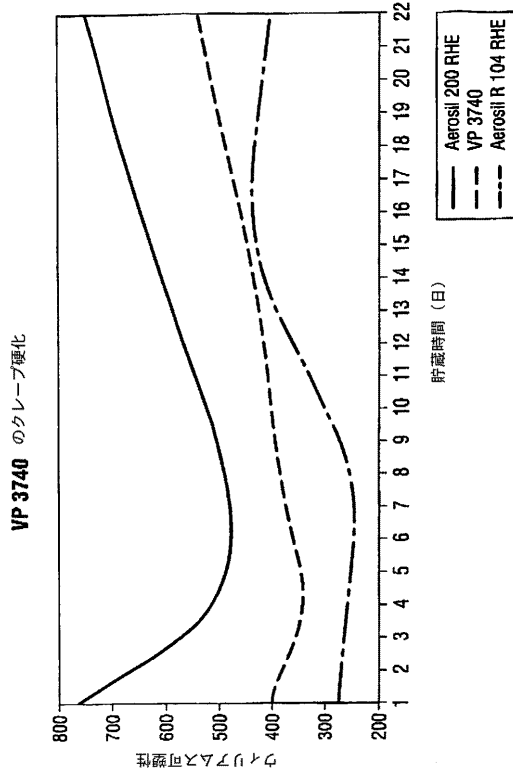
【図3】シリカ含量を15%に増加した場合の本発明の例1による生成物(VP3739)および例2による生成物(VP3650)および比較試料エアロシル90およびエアロシル130の粘度の経過を示す図である。

30

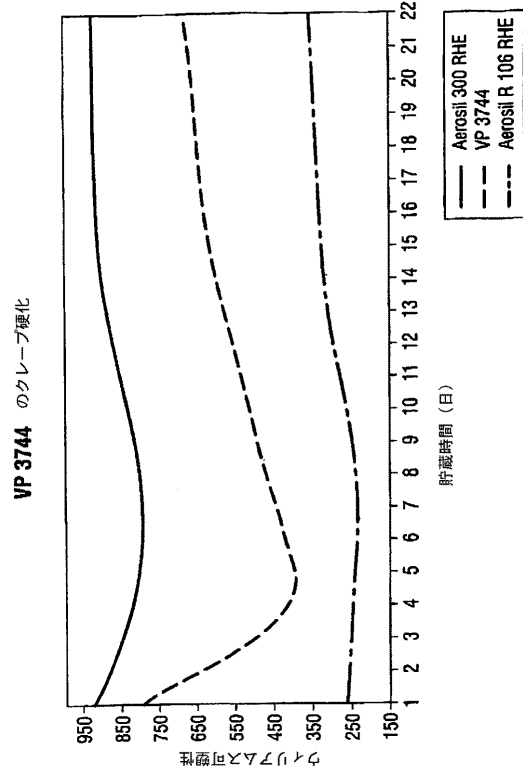
【図4】シリカ含量を15%に増加した場合の本発明の例1による生成物(VP3739)および例2による生成物(VP3650)および比較試料エアロシル90およびエアロシル130の降伏価の経過を示す図である。

【図5】シリカ含量を20%に増加した場合の本発明の例1による生成物(VP3739)および例2による生成物(VP3650)および比較試料エアロシル90およびエアロシル130の降伏価の経過を示す図である。

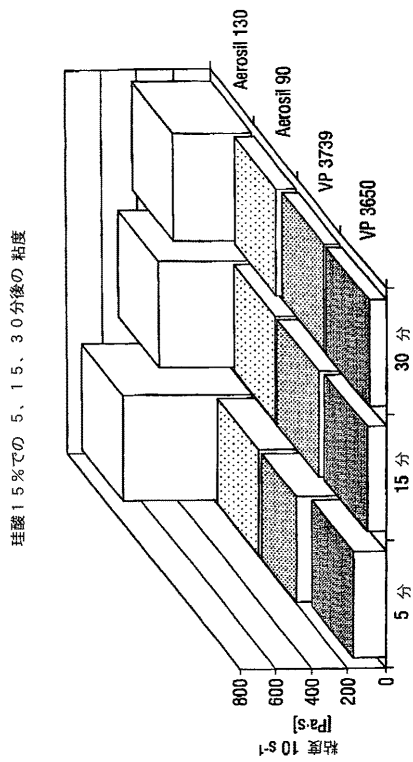
【図 1】



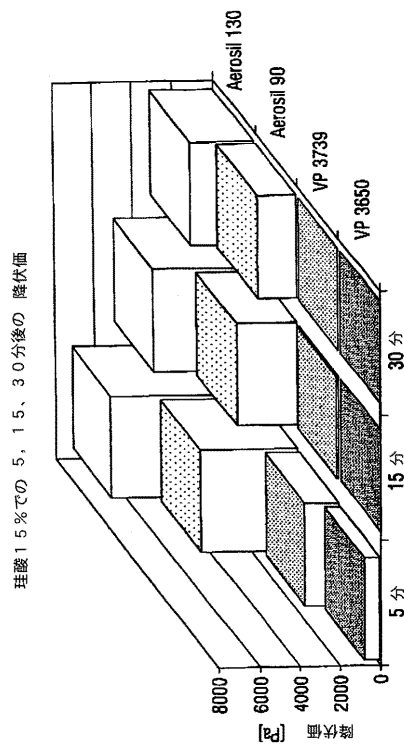
【図 2】



【図 3】

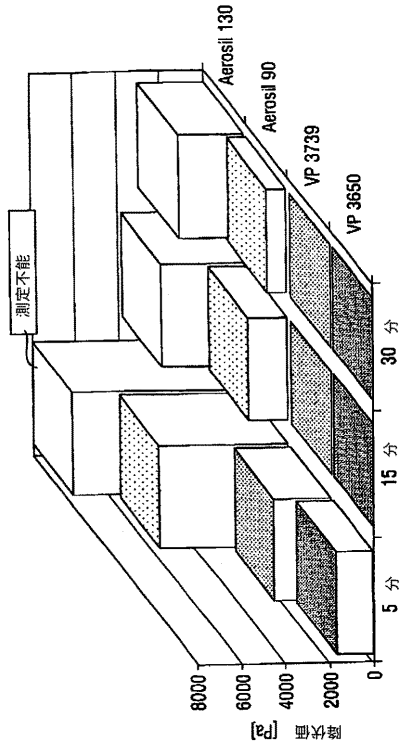


【図 4】



【 図 5 】

珪酸20%での5, 15, 30分後の降伏値



フロントページの続き

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 マリオ ショルツ

ドイツ連邦共和国 グリューンダウ ヴァインベルクシュトラッセ 35

(72)発明者 ヘルムート マンゴルト

ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ インデアガルテル 2

合議体

審判長 蔵野 雅昭

審判官 加賀 直人

審判官 大島 祥吾

(56)参考文献 特開2002-234722(JP,A)

特開平10-167717(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/04

C08K 9/02