

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3739533号

(P3739533)

(45) 発行日 平成18年1月25日(2006.1.25)

(24) 登録日 平成17年11月11日(2005.11.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 3/20 (2006.01)

C O 8 J 3/20 C F H B

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 3/04

C O 8 K 3/36 (2006.01)

C O 8 K 3/36

C O 8 L 83/07 (2006.01)

C O 8 L 83/07

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-166610
 (22) 出願日 平成9年6月9日(1997.6.9)
 (65) 公開番号 特開平10-152563
 (43) 公開日 平成10年6月9日(1998.6.9)
 審査請求日 平成15年12月26日(2003.12.26)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-280362
 (32) 優先日 平成8年9月30日(1996.9.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
 (74) 代理人 100091579
 弁理士 久保田 芳馨
 (72) 発明者 山寺 豊彦
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコン株式会社 エンジ
 ニアリング部内
 (72) 発明者 森 秀之
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコン株式会社 エンジ
 ニアリング部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状シリコンゴムベースの連続的製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 25 における粘度が100～500, 000センチポイズであり、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(B) 非導電性無機質充填剤1～150重量部および(C) 比表面積0.5 m²/g以上の導電性充填剤0.1～700重量部(但し、(B)成分と(C)成分の合計量は5～700重量部である)を、ケーシング上部に原料供給口を設け、ケーシング下部に混合物の排出口を設け、ケーシング内部に回転円盤[但し、(回転円盤の直径)の(円筒状ケーシングの内径)に対する比率が0.80～0.95である]を設けた連続混練装置内に連続的に供給し、該回転円盤を回転させることにより前記3成分を混練し、混練物を該排出口から排出することを特徴とする、液状シリコンゴムベースの連続的製造方法。

【請求項2】

オルガノポリシロキサンがジオルガノポリシロキサンであり、非導電性無機質充填剤が補強性シリカであり、導電性充填剤がカーボンブラックであり、補強性シリカが5～60重量部であり、カーボンブラックが0.5～20重量部である請求項1記載の連続的製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は液状シリコンゴムベース、詳しくは、導電性液状シリコンゴムベースの連続

10

20

的製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術とその問題点】

従来、ヒドロシリレーション反応により硬化して色もしくは導電性を有するゴム状となる液状シリコンゴムコンパウンドはよく知られており、電気、電子、建築、機械などの分野において多用されている。導電性液状シリコンゴムコンパウンドの主剤である導電性液状シリコンゴムベースは、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと導電性充填剤、必要に応じて非導電性無機質充填剤を主剤としており、これら原料を双腕ニーダー（ドウミキサー）、ヘンシェルミキサー、遊星型ミキサーのようなミキサーに投入して均一になるまで混合することによりバッチ式に製造されることが多く、特公平 4 - 2 8 0 0 8 号公報に記載されている 2 軸押出機に連続的に投入し連続的に混合しつつ吐出することにより連続的に製造されることもある。しかし、バッチ式の製造方法は、カーボンブラックのような微細な導電性充填剤が均一に分散しにくい、生産性が劣る、設備コストが高価であるという問題があり、2 軸押出機による製造方法でもカーボンブラックのような微細な導電性充填剤が均一に分散しにくいという問題があった。

また、特開平 8 - 9 7 5 号公報には、液体と粉体を混合するための連続混練装置が提案されているが、液状シリコンポリマーにカーボンブラックのような微細な導電性充填剤を均一に配合するための条件は開示されていない。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の有する問題点を解消した新規な製造方法を提供すること、すなわち、液状シリコンゴムベースを簡易な装置で分散性と生産性よく製造する方法を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題の解決手段】

この目的は、[1] (A) 25 における粘度が 1 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 センチポイズであり、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 1 0 0 重量部、(B) 非導電性無機質充填剤 1 ~ 1 5 0 重量部および (C) 比表面積 0 . 5 m² / g 以上の導電性充填剤 0 . 1 ~ 7 0 0 重量部 (但し、(B) 成分と (C) 成分の合計量は 5 ~ 7 0 0 重量部である) を、ケーシング上部に原料供給口を設け、ケーシング下部に混合物の排出口を設け、ケーシング内部に回転円盤 [但し、(回転円盤の直径) の (円筒状ケーシングの内径) に対する比率が 0 . 8 0 ~ 0 . 9 5 である] を設けた連続混練装置内に連続的に供給し、該回転円盤を回転させることにより前記 3 成分を混練し、混練物を該排出口から排出することを特徴とする、液状シリコンゴムベースの連続的製造方法。[2] 前記 [1] においてオルガノポリシロキサンがジオルガノポリシロキサンであり、非導電性無機質充填剤が補強性シリカであり、導電性充填剤がカーボンブラックであり、補強性シリカが 5 ~ 6 0 重量部であり、カーボンブラックが 0 . 5 ~ 2 0 重量部であることを特徴とする前記 [1] 記載の連続的製造方法により達成される。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明に使用される (A) 成分のオルガノポリシロキサンは、液状シリコンゴムベースの主剤であり、架橋反応により硬化させるために 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有することが必要である。このようなアルケニル基としてはビニル基、アリル基、プロペニル基が例示される。また、アルケニル基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基で例示されるアルキル基；フェニル基、トリル基で例示されるアリール基；3, 3, 3 - トリフロロプロピル基、3 - クロロプロピル基で例示される置換アルキル基などが挙げられる。本成分の分子構造は直鎖状、分枝を含む直鎖状のいずれでもよい。本成分は、粘度が 1 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 センチポイズの範囲にある。1 0 0 センチポイズ未満では良好なゴム物性を得ることが困難となり、5 0 0 , 0 0 0 センチポイズを超えると本発明の製造方法により得られた液状シリコンゴムベースの押出し

作業性や流動性が悪くなるからである。

【0006】

本発明に使用される（Ｂ）成分の非導電性無機質充填剤は液状シリコンゴムベースに粘稠性を付与し、その硬化物に機械的強度を与えるためのものである。このような無機質充填剤としては、煙霧質シリカ（ヒュームドシリカ）、沈殿シリカ（湿式法シリカ）、およびこれらの表面をジメチルジクロロシランやトリメチルクロロシランのようなオルガノクロロシラン類、オクタメチルシクロテトラシロキサンや両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマーのようなオルガノシロキサンオリゴマー類、あるいはヘキサメチルジシラザンなどで疎水化したもの、シリカアエロゲル、炭酸カルシウム粉末、炭酸マグネシウム粉末、石英粉末、珪藻土粉末、酸化マグネシウム粉末等が例示される。これらのうちでも、（Ｃ）成分の導電性充填剤の分散性が良好になるので、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の補強性シリカが好ましい。この（Ｂ）成分は、（Ａ）成分 100 重量部に対して 1 ~ 150 重量部、より好ましくは 5 ~ 60 重量部の範囲で配合される。（Ｂ）成分の配合量が 200 重量部を超えると、液状シリコンゴムベース自体の粘度が高くなりすぎるといふ欠点が生ずる。

10

【0007】

本発明に使用される（Ｃ）成分の比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の導電性充填剤は液状シリコンゴムベースに色もしくは導電性を付与するものであり、導電性カーボンブラックが好ましく、具体的にはコンダクティブファーネスブラック（ＣＦ）、スーパーコンダクティブファーネスブラック（ＳＣＦ）、エクストラコンダクティブファーネスブラック（ＸＣＦ）、コンダクティブチャンネルブラック（ＣＣ）、黒鉛粉末、あるいは 1500 程度の高温で熱処理されたファーネスブラックやチャンネルブラックが例示される。また、金属微粉末も好ましく、金、銀、ニッケルなどの微粉末が例示される。（Ｃ）成分は、（Ａ）成分 100 重量部に対して 0.1 ~ 700 重量部の範囲で使用される。0.1 重量部より少ないと導電性が不十分となり、700 重量部を超えると液状シリコンゴムベース自体の粘度が高くなりすぎてハンドリングが困難になるという欠点が生じる。なお、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の合計量は、5 ~ 700 重量部である。5 重量部より少ないと硬化後の機械的強度が小さく、700 重量部を越えると粘度が高くなりすぎてハンドリングが困難になるからである。もっとも（Ｃ）成分がカーボンブラックのように比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である充填剤であるときは 0.1 ~ 50 重量部であり、金属微粉末のように比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ をかなり下回る充填剤であるときは、100 ~ 700 重量部であることが好ましい。この際、必要に応じて可塑剤、例えば、シラノール基を有するジオルガノシロキサンオリゴマー、ヘキサオルガノジシラザン、付加反応遅延剤、耐熱剤、着色剤、接着促進剤、非反応性シリコンオイルなどを添加してもよい。

20

30

【0008】

本発明の液状シリコンゴムベースは、これにオルガノハイドロジェンポリシロキサンおよび白金系触媒を添加し、室温下長時間放置するか、加熱して硬化させることによりシリコンゴムとすることができる。また、有機過酸化物を添加し、加熱して硬化させることによりシリコンゴムとすることができる。本発明においては、上記のような（Ａ）成分 ~ （Ｃ）成分各所定量を、ケーシング上部に原料供給口を設け、ケーシング下部に吐出口を設け、ケーシング内部に回転円盤を設けた連続混練装置内に連続的に供給し、該回転円盤を回転させることにより、前記（Ａ）成分 ~ （Ｃ）成分各所定量を混練するのであるが、その際に、好ましくは図 1 により示されるような連続混練装置が使用される。

40

【0009】

図 1 において、20 は混練装置本体、30 はその原料供給部である。本体 20 の外殻を形成する円筒状のケーシング 1 は、その上板 1a の中央に液体 / 粉体の混合物を受け入れる供給口 2 を設け、またその下部を倒立円錐状の傾斜面 1b に形成し、その傾斜面 1b に混合物の排出口 3 を設けている。また、その下部中央には円錐部 15 が設けられ、傾斜面 1b との間に環状の V 溝底部を形成している。原料供給部 30 の外殻を形成する円筒状のケーシング 4 は、その側面に液体供給管 5 を接線方向に連結すると共に、その内側に貯液

50

槽 6 を形成している。一方、本体 20 の供給口 2 の上方には、倒立円錐状の溢流管 7 が貯液槽 6 側に立ち上がるように連結され、さらに溢流管 7 の入口に粉体供給管 8 の下端が臨んでいる。この原料供給部 30 には、原料のオルガノポリシロキサンが液体供給管 5 から供給され、また原料の充填剤が粉体供給管 8 から供給される。液体供給管 5 から供給されたオルガノポリシロキサンは貯液槽 6 に貯留されたのち、溢流管 7 の上縁から内壁に沿って流下し、これに粉体供給管 8 から供給された充填剤が混合して供給口 2 に投下される。

【0010】

混練装置本体 20 のケーシング 1 の内部には、供給口 2 に対面するように回転円盤 11 が水平に設けられており、この回転円盤 11 によってケーシング内部が第 1 段目の混練を行う上部混練室 10 と、第 2 段目の混練を行う下部混練室 12 とに区分されている。回転円盤 11 は回転中心を回転軸 16 の上端に固定され、また回転軸 16 は軸受部 16a に支持されてケーシング 1 の外側に延長している。この回転軸 16 の下端にはプーリが固定され、このプーリ 17 に図示しない原動機から回転動力が入力されるようになっている。その回転数としては、導電性充填剤の分散性の点で 400 ~ 3000 rpm の範囲が好ましい。上板 1a には、上部混練室 10 に向かって開口するように添加剤供給管 9 が設けられている。添加剤供給管 9 は、添加剤を配合しないときは、必要でない。

【0011】

上記回転円盤 11 は、上面、外周、下面にそれぞれ 3 個ずつのスクレーパ 13a, 13b, 13c を等角度に取り付けており、回転円盤の攪拌作用のみならず、これらスクレーパの攪拌作用や掻き取り作用により混合物を混練操作する。上部混練室 10 のスクレーパ 13a は上板 1a に付着した混合物を掻き落とし、スクレーパ 13b は上部混練室 10 と下部混練室 12 との境界においてケーシング内側壁に付着した混合物を掻き落とし、また下部混練室 12 のスクレーパ 13c はケーシング下部の傾斜面 1b に付着した混合物を掻き取ることによって混練を行うようになっている。回転円盤 11 の直径とケーシング 1 の円筒状の内径に対する比率は (C) 成分の分散上、特に重要であり、その比率は 0.8 ~ 0.95、好ましくは 0.85 ~ 0.9 の範囲で設定される。その比率が 0.8 以下では、粉体のショートパスにより分散不良が発生し、その比率が 0.95 以上では、分散はするものの、混練された材料が下部混練室 12 に移動できなくなるからである。

これらスクレーパ 13a, 13b, 13c の数は、必ずしも 3 個ずつである必要はなく、1 個以上の任意の数を設ければよく、またスクレーパ相互に異なった数であってもよい。このうち回転円盤 11 の外周に設けたスクレーパ 13b は、必要により設置を省略するようにしてもよい。また、回転円盤 11 上面には、必要により多数の混練ピン 14 を立設し、これらのピンによる攪拌作用によって一層の攪拌混合を促進するようにしてもよい。混練装置本体 20 のケーシング 1 の外周面に温度調節のためのジャケットを密接させておいてもよい。

【0012】

上述した連続混練装置において、供給口 2 から上部混練室 10 に投入されたオルガノポリシロキサン / 充填剤混合物は、回転円盤 11 上を半径方向外側に移動しながら、スクレーパ 13a と混練ピン 14 の攪拌や掻き取りによって第 1 段目の混練操作を受ける。第 1 段目の混練を受けた混合物は、回転円盤 11 の外周とケーシング 1 の内壁間の剪断力やスクレーパ 13b の攪拌や掻き取りによって第 2 段目の混練操作を受ける。

下部混練室 12 へ移動した混合物は、さらに傾斜面 1b に落下すると共に、スクレーパ 13c の端部によって掻き取られながら剪断を受けて、充填剤はさらに分散するため、混合物の見掛け粘度は低粘度化して、排出口 3 から取り出される。なお、下部混練室 12 におけるオルガノポリシロキサン / 充填剤混合物の温度は、分散性の点で 30 以上、300

以下となっていることが好ましい。もちろん、(C) 成分が金属微粉末であって融点を持つ場合は、その融点より低い必要がある。(C) 成分の配合量が 5 重量部以下と小さい場合であっても小塊状物を形成することがなく、(A) 成分中に均一に分散させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

【 実施例 】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。実施例中の粘度、電気抵抗値およびゴム物性は 2 5 における値である。実施例中の特性は次に示す方法に従って測定した。

(1) カーボンブラックおよび金属微粉末の分散性は、カーボンブラックまたは金属微粉末含有液状シリコンゴムベースを透明ポリエステルフィルム上に薄膜状に拡げて、肉眼で観察することによって判定した。

(2) 液状シリコンゴムベース自体の電気抵抗値は 1 m m の電極間に入れて測定した。

(3) 硬化後のゴム物性と体積抵抗値は、液状シリコンゴムベースを脱泡して、そのベース中のオルガノポリシロキサン 1 0 0 重量部に対して、粘度 7 . 0 センチポイズのメチルハイドロジェンポリシロキサン (ケイ素原子結合水素原子含有量 0 . 7 5 重量 %) 2 重量部および塩化白金酸とテトラメチルジビニルジシロキサンとの錯塩をオルガノポリシロキサンに対し白金重量として 1 5 p p m となるように加え、よく混練してから 1 5 0 で 1 0 分間加熱してシート状に硬化させ、 J I S K 6 3 0 1 および J I S C 2 1 2 3 に規定する方法に従って測定した。

10

【 0 0 1 4 】

【 実施例 1 】

図 1 に示される連続混練装置 [回転円盤 1 1 の直径が 3 0 0 m m であり、 (回転円盤 1 1 の直径) の (ケーシング 1 の内径) に対する比率は 0 . 9 0 である] の粉体供給管 8 から、溢流管 7 内に比表面積 2 3 0 m² / g の湿式シリカ 3 5 重量部、比表面積 6 0 m² / g のアセチレンブラック 1 . 0 重量部を連続的に供給し、同時に、ビニル基含有量 0 . 2 3 重量 % 、粘度が 4 , 0 0 0 センチポイズの両末端ビニル基封鎖ジメチルポリシロキサン 1 0 0 重量部を液体供給管 5 より貯液槽 6 内に連続的に供給し、それらを供給口 2 を経て回転円盤 1 1 上に落下させ、回転円盤 1 1 を 9 0 0 r p m で連続的に回転させることにより温度 2 0 0 で混練し、混練物を排出口 3 より外部に連続的に排出した。得られた液状シリコンゴムベースの諸特性を測定し、その結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 1 5 】

【 比較例 1 】

実施例 1 において、回転円盤 1 1 の直径が 2 3 0 m m であり、 (回転円盤 1 1 の直径) の (ケーシング 1 の内径) に対する比率は 0 . 7 0 である連続混練装置を使用した他は、同一条件で液状シリコンゴムベースをつくり、その諸特性を測定し、その結果を表 1 に示した。

30

【 0 0 1 6 】

【 表 1 】

項 目	特 性	
	実施例 1	比較例 1
未硬化時		
外 観	黒色	黒色
カーボンブラックの分散性	小塊状物が皆無であり、きわめて良好	小塊状物があり、不良
見掛け粘度	2 5 0 0 ポイズ	2 4 8 0 ポイズ
硬化後		
硬 さ	4 1	4 1
引張り強さ (kgf/cm ²)	5 0	5 0
伸び (%)	3 6 5	3 6 0
引裂き強さ (kgf/cm)	1 2	1 2

10

20

【 0 0 1 7 】

【 実施例 2 】

図 1 に示される連続混練装置 [回転円盤 1 1 の直径が 3 0 0 m m であり、(回転円盤 1 1 の直径) の (ケーシング 1 の内径) に対する比率は 0 . 9 0 である] の粉体供給管 8 から、溢流管 7 内に比表面積 2 3 0 m² / g の湿式シリカ 1 0 重量部、比表面積 6 0 m² / g のアセチレンブラック 1 2 重量部、石英粉末 (平均粒径 5 ミクロン) 4 0 重量部の混合体を連続的に供給し、同時に、ビニル基含有量 0 . 2 3 重量 %、粘度が 4 , 0 0 0 センチポイズの両末端ビニル基封鎖ジメチルポリシロキサン 1 0 0 重量部を液体供給管 5 より貯液槽 6 内に連続的に供給し、粘度 5 0 センチポイズの両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン 3 . 0 重量部を添加剤供給管 9 から上部混練室 1 0 内に連続的に供給し、回転円盤 1 1 を 1 2 0 0 r p m で連続的に回転させることにより温度 8 0 で混練し、混練物を排出口 3 より外部に連続的に排出した。得られた導電性液状シリコンゴムの諸特性を測定し、その結果を表 2 に示した。

30

【 0 0 1 8 】

【 表 2 】

40

項目	特性
硬化前	
外観	黒色
カーボンブラックの分散性	小塊状物が皆無であり、きわめて良好
見掛け粘度	400 ポイズ
電気抵抗値 (MΩ)	0.05
硬化後	
比重	1.29
硬さ	40

10

20

【0022】

【比較例2】

ビニル基含有0.23重量%、粘度が4000センチポイズの両末端ビニル基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部を、回転比1.0対1.5の遊星型ミキサーに投入し、比表面積 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ の銀粉体550重量部を連続的に供給しつつ混合後、更に30分間混合した。得られた混合物は銀粉体が継粉状となっており、液状シリコーンゴムベースと呼べるものではなかった。その諸特性を測定しようとしたが見掛け粘度を測定できず、シート状にならないので体積抵抗値を測定できなかった。

【0024】

30

【発明の効果】

本発明の製造方法によると、導電性充填剤の比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上というように微細なものであっても、小塊状物をつくることなく液状オルガノポリシロキサン中に均一に分散した液状シリコーンゴムベースをきわめて短時間に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の実施例で使用される連続混練装置の断面図である。

【符号の説明】

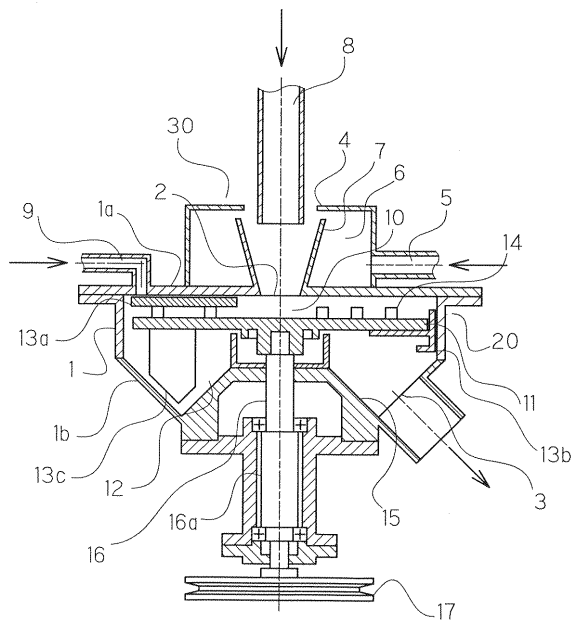
- 1 ケーシング
- 1 a 上板
- 1 b 傾斜面
- 2 供給口
- 3 排出口
- 4 ケーシング
- 5 液体供給管
- 6 貯液槽
- 7 溢流管
- 8 粉体供給管
- 9 添加剤供給管
- 10 上部混練室
- 11 回転円盤

40

50

- 1 2 下部混練室
 1 3 a , 1 3 b , 1 3 c
 スクレーパ
 1 4 混練ピン
 1 5 円錐部
 1 6 回転軸
 1 7 プーリ
 2 0 混練装置本体
 3 0 原料供給部

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 来栖 行利
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 石田 浩一
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 エンジニアリング部内
- (72)発明者 小松 厚志
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 エンジニアリング部内
- (72)発明者 浜田 光男
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 エンジニアリング部内

審査官 森川 聡

- (56)参考文献 特開平08-000975(JP,A)
米国特許第4929391(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 3/20
C08L 83/04- 83/12
WPI/L(QUESTEL)