

(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2007-302829

(P2007-302829A)

(43) 公開日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.			F I		テーマコード (参考)	
CO8J	9/10	(2006.01)	CO8J	9/10	CFH	4F074
CO8L	83/07	(2006.01)	CO8L	83/07		4J002
CO8L	83/05	(2006.01)	CO8L	83/05		5G301
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K	3/04		
CO8K	5/14	(2006.01)	CO8K	5/14		
			審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2006-134383 (P2006-134383)		(71) 出願人	000002060		
(22) 出願日	平成18年5月12日 (2006. 5. 12)			信越化学工業株式会社		
				東京都千代田区大手町二丁目6番1号		
			(74) 代理人	100084308		
				弁理士 岩見谷 周志		
			(72) 発明者	五十嵐 実		
				群馬県安中市松井田町人見1-10 信越		
				化学工業株式会社シリコン電子材料技術		
				研究所内		
			F ターム (参考)	4F074	AA91	AA95
					AC02	AG08
					BA03	BA20
					BA29	BB02
					BB12	BB23
					CA29	CC04Y
					CC07Y	DA02
					DA47	
			最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 導電性シリコンゴム組成物及び導電性シリコンゴムスポンジ

(57) 【要約】

【課題】長時間のポストキュアーを必要とせず、安全に高発泡倍率の導電性シリコンゴムスポンジが得られる導電性シリコンゴム組成物、及びこの組成物を発泡硬化させることにより得られる導電性シリコンゴムスポンジを提供する。

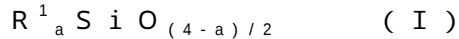
【解決手段】(A) 一分子中に珪素原子結合アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン：100質量部、(B) 導電性カーボンブラック：1～100質量部、(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン：(C)成分中のSiH基の量が(A)成分中の珪素原子結合アルケニル基に対して0.01～50モル%となる量、(D)白金族金属系触媒：有効量、(E)ジメチル1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)：0.01～50質量部、及び(F)有機過酸化物、を含有する導電性シリコンゴム組成物、並びに該組成物を発泡硬化させることにより得られる導電性シリコンゴムスポンジ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記平均組成式 (I)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基、 a は 1.95 ~ 2.04 の正数である。)

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン：100 質量部、

(B) 導電性カーボンブラック：1 ~ 100 質量部、

(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン：(C) 成分中の珪素原子に結合した水素原子の量が (A) 成分中の珪素原子に結合したアルケニル基に対して 0.01 ~ 50 モル % となる量、

(D) 白金族金属系触媒：有効量、

(E) ジメチル 1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)：0.01 ~ 50 質量部、および

(F) 有機過酸化物

を含有する導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

炭酸水素ナトリウム：0.1 ~ 20 質量部

を更に含有する請求項 1 に係る導電性シリコーンゴム組成物

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の導電性シリコーンゴム組成物を発泡硬化させることにより得られる導電性シリコーンゴムスポンジ。

【請求項 4】

請求項 3 に係る導電性シリコーンゴムスポンジであって、該導電性シリコーンゴム組成物を (E) 成分および (F) 成分の少なくとも一方が分解する温度より低い温度に加熱して (A) 成分と (C) 成分を (D) 成分によりヒドロシリル化反応させた後に、該導電性シリコーンゴム組成物を (E) 成分および (F) 成分の両方が分解する温度に加熱して発泡硬化させることにより得られる導電性シリコーンゴムスポンジ。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の導電性シリコーンゴム組成物を (E) 成分および (F) 成分の少なくとも一方が分解する温度より低い温度に加熱して (A) 成分と (C) 成分を (D) 成分によりヒドロシリル化反応させた後に、

該導電性シリコーンゴム組成物を (E) 成分および (F) 成分の両方が分解する温度に加熱して発泡硬化させること

を含む導電性シリコーンゴムスポンジの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性カーボンブラックを含む発泡性の導電性シリコーンゴム組成物、及びこの組成物を発泡硬化させることにより得られる導電性シリコーンゴムスポンジに関し、特に、常圧熱気加硫 (H A V) 法によっても物理特性が良好なゴム硬化物を得ることができる発泡性の導電性シリコーンゴム組成物、及びこの組成物を発泡硬化させることにより得られる導電性シリコーンゴムスポンジに関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーンゴムスポンジは、シリコーンゴム特有の物理特性をもっており、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、難燃性、耐圧縮永久ひずみ性等に優れる。シリコーンゴムスポンジは、基本的に、熱硬化性シリコーンゴム組成物と、硬化剤と、発泡剤とを組み合わせ、加熱により発泡、硬化させて形成させることができる。その場合、発泡性に優れ、均一で微細

10

20

30

40

50

なセル構造を有し、粘着性がなく、しかもシリコンゴム特有の物理特性を損なわないスポンジを得ることが重要である。

【0003】

また、加工成形方法としては、連続成形が可能となる常圧熱気中で発泡硬化させることが多く行われている。通常、常圧熱気加硫（H A V）させる場合、有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、2，4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイドなどのアシル系パーオキサイドが使用されるが、これを導電性カーボンブラックを含む系に使用すると、添加したカーボンブラックの影響で加硫は阻害され十分に行うことができない。また、ジクミルパーオキサイドや2，5 - ジt - ブチルパーオキサイド等のアルキル系パーオキサイドをカーボンブラックを含む系に使用すると、コンプレッション成型は可能であるが、常圧熱気加硫（H A V）では空気中の酸素の影響のため、表面加硫が十分でなく、満足な成型物を得ることができない。

10

【0004】

かかる問題を解決するために、付加加硫方法を用いた常圧熱気加硫（H A V）により、カーボンブラックを含むシリコンゴム組成物の発泡体を得られている。しかしながら、付加加硫方法に用いられるシリコンゴム組成物には、シェルフライフ（保存時間）に制限がある、可使時間が短い、アミン、硫黄等の触媒毒により硬化しなくなる、といった問題がある。

【0005】

特許文献1には、パーオキシジカーボネートを加硫剤として使用する方法が提案されているが、可使時間の点や、発泡体のセルの状態、発泡倍率の点で十分な特性が得られていない。

20

【0006】

特許文献2には、架橋剤として、1分間の半減期温度が110～150 のアルキルパーエステルと1分間の半減期温度が150～200 の有機過酸化物とを組み合わせる使用する方法が提案されている。しかしながら、2種類の加硫剤を組み合わせる使用する方法でも、発泡倍率を上げるためには、実施例に示されるようにアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を所定のジメチルビニルポリシロキサン100部に対し5部程度用いる必要がある。AIBNはその分解生成物中に有機シアノ化合物を含むため、この方法では、処理設備が整った加硫装置で十分なポストキュアを行うことが必要である。さらに、使用するアルキルパーエステルの分解温度が低いため、取り扱いに注意が必要である。

30

【0007】

特許文献3には、ノンシアンタイプの有機アゾ化合物を用いることにより、長時間のポストキュアを必要としなくても、安全性の高い発泡剤が得られる旨提案されているが、導電性カーボンブラックを含む系で良好な発泡体を得る方法に関しては記述されていない。

【特許文献1】特開平5 - 43802号公報

【特許文献2】特許第2752901号公報

【特許文献3】特開2002 - 146078号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、長時間のポストキュアを必要とせず、安全に高発泡倍率の導電性シリコンゴムスポンジが得られる導電性シリコンゴム組成物、及びこの組成物を発泡硬化させることにより得られる導電性シリコンゴムスポンジ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】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、導電性カーボンブラックを含むシリコンゴム組成物において、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、白金

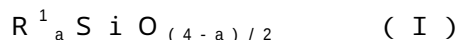
50

族金属系触媒、発泡剤としてジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート) を用いることにより、有機過酸化物での常圧熱気加硫 (H A V) が可能で、発泡状態が良好であり、長時間のポストキュアを行わなくても安全性の高い導電性シリコーンゴムスポンジが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、

(A) 下記平均組成式 (I)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基、 a は 1 . 9 5 ~ 2 . 0 4 の正数である。)

10

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン： 1 0 0 質量部、

(B) 導電性カーボンブラック： 1 ~ 1 0 0 質量部、

(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン： (C) 成分中の珪素原子に結合した水素原子の量が (A) 成分中の珪素原子に結合したアルケニル基に対して 0 . 0 1 ~ 5 0 モル % となる量、

(D) 白金族金属系触媒：有効量、

(E) ジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート) : 0 . 0 1 ~ 5 0 質量部、および

(F) 有機過酸化物

20

を含有する導電性シリコーンゴム組成物、及びこの組成物を発泡硬化させることにより得られる導電性シリコーンゴムスポンジを提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、導電性カーボンブラックが添加された系でも、常圧熱気加硫 (H A V) が可能で、該組成物を発泡硬化させることにより発泡状態の良好な導電性シリコーンゴムスポンジを得ることができる。また、長時間のポストキュアを行わなくても安全性の高い導電性シリコーンゴムスポンジが得られる。本発明の導電性シリコーンゴムスポンジは、建築ガasket、各種スポンジシート、工業用ロール、複写機等の事務機用スポンジロール、断熱シートなどに好適に使用することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

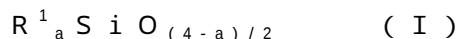
【 0 0 1 2 】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【 0 0 1 3 】

- (A) 成分 -

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、下記平均組成式 (I)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基、 a は 1 . 9 5 ~ 2 . 0 4 の正数である。)

で表され、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンである。

40

【 0 0 1 4 】

平均組成式 (I) において、 R^1 としては、例えば、同一又は異種の非置換もしくは置換の好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 2 の、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 8 の 1 価炭化水素基が挙げられる。 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基などのアリール基； β - フェニルプロピル基などのアラルキル基；又はこれらの炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。中

50

でも、メチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基が好ましく、特に、全 R^1 に対してメチル基の割合が 80 ~ 99.999 モル%であることが好ましく、95 ~ 99.999 モル%であることが更に好ましい。

【0015】

a は 1.95 ~ 2.04 の正数である。(A) 成分のオルガノポリシロキサンは実質的に直鎖状であり、具体的には主鎖が主にジオルガノシロキサン単位からなる直鎖状のジオルガノポリシロキサンであるが、硬化後のシリコーンゴムスポンジのゴム弾性が損なわれない範囲で分岐していてもよい。

【0016】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端がトリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基、トリビニルシリル基などで封鎖されたものとすることができる。

【0017】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、一分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 2 個有し、具体的には、 R^1 のうち 0.001 ~ 5 モル%、特に 0.01 ~ 0.5 モル%がアルケニル基、とりわけビニル基であることが好ましい。

【0018】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、通常、その構造中に含まれるシロキサン単位の割合に応じて、相当するオルガノハロシランの 1 種又は 2 種以上を加水分解縮合することによって、あるいは環状オルガノポリシロキサン（オルガノシロキサンの 3 量体あるいは 4 量体など）をアルカリ性又は酸性の触媒を用いて開環重合することによって得ることができる。

【0019】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンの平均重合度は、数平均重合度であり、200 ~ 20,000 であることが好ましく、より好ましくは 2,000 ~ 10,000、更に好ましくは 3,000 ~ 8,000 である。該平均重合度がこの範囲内にあると、(A) 成分のオルガノポリシロキサンを本発明組成物に配合させやすく、配合後の該組成物の粘度を適切な高さに保ちやすく、該組成物の硬化物において十分なゴム感を得やすい。なお、数平均重合度は、ポリスチレンを分子量マーカーとして GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により数平均分子量を測定し、式：

数平均重合度 = 数平均分子量 / (A) 成分の繰り返し単位の分子量

により計算して求めることができる。(A) 成分中に複数種の繰り返し単位が含まれる場合、上記式中の「(A) 成分の繰り返し単位の分子量」はこれら複数種の繰り返し単位の数平均分子量である。

【0020】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは 1 種単独で用いてもよいし、分子構造、平均重合度等の異なる 2 種又はそれ以上を混合して用いてもよい。

【0021】

- (B) 成分 -

(B) 成分の導電性カーボンブラックとしては、導電性ゴム組成物に常用されているものを使用し得る。(B) 成分としては、例えば、アセチレンブラック、コンダクティブファーンズブラック (CF)、スーパーコンダクティブファーンズブラック (SCF)、エクストラコンダクティブファーンズブラック (XCF)、コンダクティブチャンネルブラック (CC)、及び 1,500 程度の高温で熱処理されたファーンズブラック又はチャンネルブラック等を挙げることができる。(B) 成分は一種単独で使用しても二種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0022】

アセチレンブラックの具体例としては、電化アセチレンブラック（商品名、電気化学工業株式会社製）、シャウニガンアセチレンブラック（商品名、シャウニガンケミカル株式会社製）等が挙げられる。コンダクティブファーンズブラックの具体例としては、コンチ

10

20

30

40

50

ネックスCF（商品名、コンチネンタルカーボン株式会社製）、バルカンC（商品名、キャボット株式会社製）等が挙げられる。スーパーコンダクティブファーンブラックの具体例としては、コンチネックスSCF（商品名、コンチネンタルカーボン株式会社製）、バルカンSC（商品名、キャボット株式会社製）等が挙げられる。エクストラコンダクティブファーンブラックの具体例としては、旭HS-500（商品名、旭カーボン株式会社製）、バルカンXC-72（商品名、キャボット株式会社製）等が挙げられる。コンダクティブチャンネルブラックとしては、コウラックスL（商品名、デグッサ株式会社製）等が挙げられる。また、ファーンブラックの一種であるケッチェンブラック（登録商標）EC及びケッチェンブラックEC-600JD（ともに、商品名、ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製）も用いることができる。

10

【0023】

なお、これらのうちではアセチレンブラックが、不純物含有量が少ない上、発達した二次ストラクチャー構造を有することから導電性に優れており、本発明において好適に用いられる。更に、卓越して高い比表面積を有することから、低充填量でも優れた導電性を示すケッチェンブラックECやケッチェンブラックEC-600JD等も好ましく使用できる。

【0024】

（B）成分の導電性カーボンブラックの配合量は、（A）成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対して1～100質量部、好ましくは5～80質量部、より好ましくは10～70質量部である。該配合量が1質量部より少ない場合、得られるシリコーンゴム組成物およびシリコーンゴムスポンジにおいて所望の導電性を得にくい。また、該配合量が100質量部を超えると、（B）成分を他の成分に配合するのが困難になりやすく、得られる組成物の加工性が悪化しやすく、得られる硬化物の硬度が過度に高くなりやすい。

20

【0025】

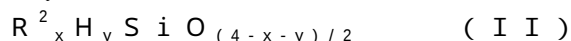
-（C）成分-

（C）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、（D）成分の白金族金属系触媒により（A）成分中のアルケニル基と架橋反応（ヒドロシリル化反応）し、スポンジの発泡倍率を高くするものである。（C）成分は一種単独で使用しても二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0026】

（C）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、下記平均組成式（II）

30



（式中、 R^2 は同一又は異種の非置換もしくは置換の1価炭化水素基であり、 x 及び y はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ を満たす正数であって、ただし、 $x+y$ は $1 \leq x+y \leq 3$ を満たす正数である。）

で示されるものが挙げられる。

【0027】

式（II）中の R^2 で表される同一又は異種の非置換もしくは置換の1価炭化水素基としては、前記 R^1 と同様に、例えば、炭素原子数1～12の、特に好ましくは1～8のものが挙げられ、 R^2 の具体例としては、 R^1 について具体的に例示したものを挙げることができる。

40

【0028】

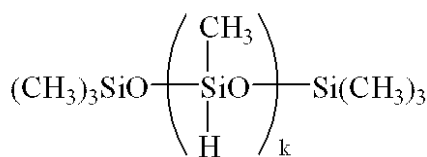
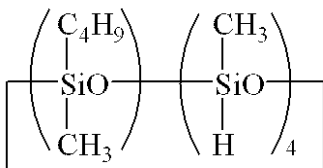
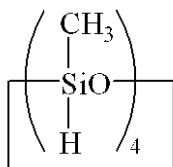
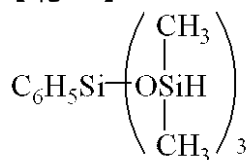
（C）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの平均重合度は、 $2 \sim 1,000$ であることが好ましく、更に好ましくは $2 \sim 500$ である。

【0029】

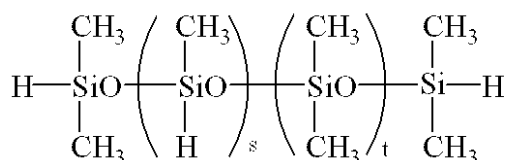
（C）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの具体例としては、下記構造式の化合物が挙げられる。

【0030】

【化 1】



10



(式中、k は 2 ~ 10 の整数、s 及び t は 0 ~ 10 の整数である。)

20

【0031】

(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの添加量は、該オルガノハイドロジェンポリシロキサン中の珪素原子に結合した水素原子(以下、Si-H基という場合がある。)の量が(A)成分のオルガノポリシロキサン中の珪素原子に結合したアルケニル基に対して0.01~50モル%、好ましくは0.2~10モル%、より好ましくは0.5~5モル%となる量である。該添加量がこれより少ないと、得られるスポンジの発泡倍率が低くなりやすく、該添加量がこれより多いと、得られる組成物は、硬くなりやすく、ロールミルなどによる混練りの作業性が悪化しやすい。

【0032】

- (D)成分 -

30

(D)成分の白金族金属系触媒は、(A)成分中の脂肪族不飽和結合(アルケニル基及びジエン基など)と、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子とを付加反応(ヒドロシリル化反応)させるための触媒である。(D)成分は一種単独で使用しても二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0033】

(D)成分の白金族金属系触媒としては、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の触媒として従来公知のものが使用できる。(D)成分の例としては、白金族金属の単体およびその化合物が挙げられ、その具体例としては、シリカ、アルミナ又はシリカゲルのような担体上に吸着させた微粒子状白金金属、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸6水塩のアルコール溶液、パラジウム触媒、ロジウム触媒などが挙げられるが、白金族金属として白金を含むものが好ましい。

40

【0034】

(D)成分の白金族金属系触媒の添加量は、上記の付加反応を促進できる有効量であればよく、好ましくは白金族金属量に換算して全組成物に対して1ppm(質量基準。以下、同様)~1質量%の範囲であり、より好ましくは10~100ppmの範囲である。該添加量がこの範囲内にあると、付加反応が十分に促進されやすく、また、硬化、発泡が十分となりやすく、更に、該添加量の増加に応じて付加反応の速度が向上しやすいので、経済的にも有利となりやすい。

【0035】

- (E)成分 -

50

(E)成分のジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)は、発泡剤であり、本発明の組成物に本発明の効果を付与するための特徴となる成分である。即ち、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)は、融点および分解温度(ともに105)が、シリコーンゴムスポンジの成形に適しており、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)を含むシリコーンゴム組成物は常圧における熱風下においても発泡性に優れ、このシリコーンゴム組成物から得られるシリコーンゴムスポンジは均一で微細なセル構造を有する。先に述べたように、アゾビスイソブチロニトリルは長時間のポストキュアを必要としていたが、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)は特にポストキュアを必要としない。

10

【0036】

(E)成分の添加量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対して、通常、0.01~50質量部、好ましくは1.0~20質量部である。該添加量が0.01質量部未満であると、発生ガスの量が不十分となりやすいので、得られる硬化物がスポンジ状態となりにくい。該添加量が50質量部を超えると、(E)成分を他の成分と混合することが物理的に困難となる場合があり、またスポンジ成型時に発生ガスが多くなるために、セルが不均一となったり、得られるスポンジが内部より割れたりする場合がある。

【0037】

より高発泡倍率のスポンジを得るためには、無機発泡剤を併用することができる。無機発泡剤は結晶水を有しないことが好ましい。無機発泡剤の具体例としては、炭酸水素ナトリウム(重曹)、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等が挙げられる。中でも、炭酸水素ナトリウムが好ましい。炭酸水素ナトリウムは他の無機発泡剤、例えば、炭酸アンモニウム系無機発泡剤、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物などと異なって、分解によって強酸や強アルカリを発生することがなく、無臭・無毒であり、シリコーンの有機過酸化物架橋や白金系触媒による付加架橋を阻害しないので、スポンジを得るために多量に添加できるというメリットがある。

20

【0038】

- (F)成分 -

(F)成分の有機過酸化物は(A)成分を硬化させるために使用する加硫剤である。(F)成分は1種単独でも2種以上の混合物としても使用することができる。(F)成分の具体例としては、2, 4-ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-ビス(2, 5-t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、1, 6-ヘキサジオール-ビス-t-ブチルパーオキシカーボネート等が挙げられる。

30

【0039】

(F)成分の配合量は加硫剤としての有効量でよく、具体的には、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対して好ましくは0.01~50質量部、より好ましくは0.5~10質量部である。該配合量がこの範囲内にあると、該配合量の増加に応じて硬化速度が向上しやすいので、経済的に有利となりやすく、また、得られる硬化物から未反応物や分解残渣を短時間で除去しやすい。

40

【0040】

- その他の成分 -

本発明のシリコーンゴム組成物には補強性シリカ微粉末が添加されていることが望ましい。補強性シリカ微粉末は、機械的強度の更に優れたシリコーンゴムスポンジを得るために、該組成物に添加される。この目的のためには、補強性シリカ微粉末の比表面積は、50 m²/g以上であることが好ましく、100~400 m²/gであることがより好ましい。補強性シリカ微粉末としては、例えば、煙霧質シリカ(乾式シリカ)、沈殿シリカ(湿式シリカ)が挙げられ、煙霧質シリカ(乾式シリカ)が好ましい。また、これらの表面をオルガノポリシロキサン、オルガノポリシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等で疎水化処理してもよい。補強性シリカ微粉末は一種単独でも2種以上併用してもよい。なお、補強性シリ

50

力微粉末の添加量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部当り好ましくは5~100質量部、より好ましくは10~90質量部、特に好ましくは30~80質量部である。該添加量がこの範囲内にあると、補強性シリカ微粉末による補強効果が十分となりやすく、得られる組成物の加工性および得られるシリコーンゴムスポンジの物理特性が良好となりやすい。

【0041】

本発明のシリコーンゴム組成物には導電性金属酸化物微粒子を添加してもよい。これにより、本発明組成物および本発明シリコーンゴムスポンジの導電性を更に向上させることができる。導電性金属酸化物微粒子としては、例えば、導電性亜鉛華（導電性酸化亜鉛）、酸化チタン（例えば、白色導電性酸化チタン）、スズアンチモン系酸化物微粒子等が挙げられる。導電性酸化亜鉛の具体例としては、ハクスイテック(株)製の酸化亜鉛23-K（商品名）や本庄ケミカル株式会社製の導電性亜鉛華FX（商品名）が挙げられる。白色導電性酸化チタンとしては、例えば、ET-500W（商品名、石原産業(株)製）が挙げられる。導電性金属酸化物微粒子は一種単独でも2種以上併用してもよい。導電性金属酸化物微粒子の添加量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部当り好ましくは1~300質量部である。

10

【0042】

本発明のシリコーンゴム組成物には、必要に応じてさらに、熱伝導性付与剤として粉碎石英、酸化亜鉛、アルミナ、酸化アルミを、非補強性シリカとして珪藻土を添加してもよいほか、炭酸カルシウム等の充填剤、着色剤、耐熱向上剤、難燃性向上剤、受酸剤、熱伝導向上剤等の添加剤や離型剤、アルコキシシラン、ジフェニルシランジオール、カーボンファンクショナルシラン、両末端シラノール封鎖低分子シロキサン等の分散剤などを添加してもよい。

20

【0043】

- 製造方法 -

本発明のゴム組成物の製造方法は、特に限定されないが、上述した成分の所定量を2本ロールミル、ニーダー、パンバリーミキサー等で混練りすることによって得ることができる。また、必要により熱処理（加熱下、例えば、100~250度の混練り）をしてもよい。

【0044】

- 発泡硬化方法 -

本発明のゴム組成物の発泡硬化方法は、常圧熱気加硫が望ましく、押出成形を用いた加熱炉による連続加硫、バッチ式乾燥器による熱気加硫などが好適に採用される。金型内部に十分な空間が確保されている場合には、金型加硫も好適に用いることができる。一般的には、80~400、特に100~300の温度で5秒~1時間程度、常圧熱気加硫により発泡硬化させることにより、良好な発泡状態のスポンジ、例えば、高発泡倍率のスポンジを得ることができる。また、100~230で10分~10時間程度ポストキュアしてもよい。

30

【0045】

好ましい実施形態においては、本発明組成物を（E）成分および（F）成分の少なくとも一方が分解する温度より低い温度（以下、「温度1」とする。）に加熱して（A）成分と（C）成分を（D）成分によりヒドロシリル化反応させた後に、該組成物を（E）成分および（F）成分の両方が分解する温度（以下、「温度2」とする。）に加熱して発泡硬化させることにより良好な発泡状態の導電性シリコーンゴムスポンジを得ることができる。本発明組成物が上記の無機発泡剤を含む場合には、温度1の代わりに、（E）成分、（F）成分および該無機発泡剤の少なくとも一つが分解する温度より低い温度が用いられ、温度2の代わりに、（E）成分、（F）成分および該無機発泡剤のいずれもが分解する温度が用いられる。

40

【実施例】

【0046】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に

50

制限されるものではない。なお、下記の例で、部は質量部を示し、粘度は回転粘度計により測定した25における値を示し、平均粒径はレーザー回折法による粒度分布測定装置により測定した値を示す。

【0047】

[実施例1]

ジメチルシロキサン単位99.825モル%、メチルビニルシロキサン単位0.15モル%、ジメチルビニルシロキサン単位0.025モル%からなり、平均重合度が約8,000であるオルガノポリシロキサン100部、

BET比表面積200m²/gの乾式シリカArosil200(商品名、日本エアロジル(株)製)20部、

両末端にシラノール基を有し、粘度が29mPa・sであるジメチルポリシロキサン2部

をニーダーに投入し、180で2時間、混練りを行って、ベースゴムコンパウンドを製作した。得られたベースゴムコンパウンド120部に対し、

アセチレンブラックであるデンカブラック(商品名、電気化学工業(株)製、平均粒径:40nm)30部

をニーダーで混合した後、更に、

ジメチル1,1'-アゾピス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)(和光純薬(株)製、商品名:VE-073)1.5部、

炭酸水素ナトリウム(試薬グレード、平均粒径:5.0μm)4部、

両末端及び側鎖にSi-H基を有するメチルハイドロジェンポリシロキサン(重合度17、Si-H基量0.0030mol/g)0.03部(Si-H基の量:上記オルガノポリシロキサン中の珪素原子に結合したアルケニル基に対して4.5モル%)

白金触媒(塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体、Pt濃度1質量%)0.1部

を添加し、2本ロールミルで混合した。得られたコンパウンドに、さらに、

有機過酸化物2,5-ジメチル-ビス-(2,5-t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂(株)製)0.8部

を二本ロールミルにて混合してシリコーンゴム組成物を得た。得られた組成物を成形して、4mm厚のシートを作製した。

【0048】

1時間、40で放置した後、この4mm厚シートを常圧下、250の熱風乾燥器で15分間常圧熱気加硫させてシリコーンゴムスポンジを得た。その後、200、4時間の2次加硫を行った。得られたスポンジからスキン層をとり除いた後に、スポンジ特性としてスポンジ硬さ、発泡倍率、セル径を下記方法により調べた。結果を表1に示す。

【0049】

《スポンジ硬さ》

JIS S 6050に準拠してアスカーC型ゴム硬度計で測定

アスカーC型ゴム硬度計で測定できない低硬度スポンジの場合はアスカーF型ゴム硬度計で測定

《発泡倍率》

発泡後の体積/発泡前の体積×100(%)

《セル径》

平均セル径(μm):スポンジ切断面におけるセル径の平均値。

【0050】

[実施例2]

有機過酸化物として、2,5-ジメチル-ビス-(2,5-t-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.8部の代わりにジクミルパーオキサイド(日本油脂(株)製)1.0部を用いた以外は実施例1と同様な方法により、シリコーンゴムスポンジを成型し、上記スポンジ特性を調べた。結果を表1に示す。

【 0 0 5 1 】

[実施例 3]

炭酸水素ナトリウムを添加しない以外は実施例 1 と同様な方法によりスポンジを成型し、上記スポンジ特性を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

[比較例 1]

ジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート) の代わりに、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) (大塚化学 (株) 製) を使用した以外は実施例 1 と同様な方法によりシリコンゴムスポンジを成型し、上記スポンジ特性を調べた。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 3 】

[比較例 2]

上記メチルヒドロジェンポリシロキサンを添加しない以外は実施例 1 と同様な方法によりシリコンゴムスポンジを成型し、上記スポンジ特性を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

[比較例 3]

上記メチルヒドロジェンポリシロキサンの添加量を 0 . 3 6 部 (Si - H 基の量 : 上記オルガノポリシロキサン中の珪素原子に結合したアルケニル基に対して 5 4 モル %) とした以外は実施例 1 と同様な方法により 2 本ロールミルによる混合を検討したが、コンパウンドが硬くなったため、ロール作業が困難となり、スポンジを作成することができなかった。

20

【 0 0 5 5 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
加硫剤 (a)	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8
加硫剤 (b)		1.0				
発泡剤 (a)	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5
発泡剤 (b)	4	4			4	4
発泡剤 (c)				1.5		
Si-H シロキサン (a)	0.03	0.03	0.03	0.03		0.36
スポンジ特性						
硬さ (アスカ-C)			13	33	35	
硬さ (アスカ-F)	50	50				
発泡倍率 (%)	660	680	300	190	200	
セル径 (μm)	200	250	150	100	100	
その他						成型困難

30

40

【 0 0 5 6 】

加硫剤 (a) : 2 , 5 - ジメチル - ビス - (2 , 5 - t - ブチルパーオキシ) ヘキサン
加硫剤 (b) : ジクミルパーオキサイド

発泡剤 (a) : ジメチル 1 , 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート)
発泡剤 (b) : 炭酸水素ナトリウム (重曹)
発泡剤 (c) : アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)

50

Si-Hシロキサン (a) : 両末端及び側鎖に Si - H 基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサン (重合度 17、Si - H 基量 0.0030 mol / g)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 B 1/24 (2006.01)	H 0 1 B 1/24 Z	
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B 13/00 5 0 1 P	

F ターム(参考) 4J002 CP042 CP141 DA036 DD077 DE259 EK039 EK059 EK089 EQ018 FD010
FD116 FD149 FD157 FD328 FD329 GQ02
5G301 DA18 DA42 DD05 DE01