

(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2005-290070  
(P2005-290070A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**CO8L 101/00**  
**CO1B 13/14**  
**CO1B 33/12**  
**CO1G 23/00**  
**CO8K 9/04**

F 1

CO8L 101/00  
CO1B 13/14  
CO1B 33/12  
CO1G 23/00  
CO8K 9/04

テーマコード(参考)

4 G 04 2  
4 G 04 7  
4 G 07 2  
4 J 00 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号  
(22) 出願日

特願2004-103614 (P2004-103614)  
平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000006714  
横浜ゴム株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号  
(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敏  
(74) 代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次  
(74) 代理人 100082898  
弁理士 西山 雅也  
(72) 発明者 関根 優子  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性金属酸化物粒子及びその有機重合体組成物

## (57) 【要約】

【課題】 導電性の良好な導電性金属酸化物粒子及びそれを含む有機重合体組成物の提供。

【解決手段】 (A) アニリン又はアニリン誘導体を重合させて得られるポリアニリン、(B) スルホン酸及び/又は(C) プロトン酸基を有する有機重合体、(D) チオール化合物及び/又はジチオール化合物並びに(E) 前記スルホン酸(B)、前記プロトン酸基を有する有機重合体(C)並びに前記チオール化合物及び/又はジチオール化合物(D)を溶解する有機溶媒(E)を含んでなる、有機溶媒(E)に安定的に分散した導電性ポリアニリン分散液で、金属酸化物を処理した導電性金属酸化物粒子並びにそれを含む導電性有機重合体組成物。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(A) アニリン又はアニリン誘導体を重合させて得られるポリアニリン、(B) スルホン酸及び/又は(C) プロトン酸基を有する有機重合体、(D) チオール化合物及び/又はジチオール化合物並びに(E) 前記スルホン酸(B)、前記プロトン酸基を有する有機重合体(C)並びに前記チオール化合物及び/又はジチオール化合物(D)を溶解する有機溶媒(E)を含んでなる、有機溶媒(E)に安定的に分散した導電性ポリアニリン分散液で、金属酸化物を処理した導電性金属酸化物粒子。

**【請求項 2】**

前記金属酸化物粒子がシリカ又は二酸化チタンである請求項1に記載の導電性金属酸化物粒子。 10

**【請求項 3】**

有機重合体及び請求項1又は2に記載の導電性微粒子を含んでなる導電性有機重合体組成物。

**【請求項 4】**

前記導電性金属酸化物粒子の配合量が、前記有機重合体100重量部当たり、0.5~100重量部である請求項3に記載の導電性有機重合体組成物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は良好な導電性を示す導電性金属酸化物粒子及びその有機重合体組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

導電性ゴム組成物などの各種導電性有機重合体組成物における導電性フィラーとして導電性金属酸化物粒子を用いることが知られており、最近では加工性、作業性、強度及び柔軟性などの良好な導電性材料を得るために、導電性高分子と無機粒子との複合化の研究が進められている。シリカに関しては非特許文献1には、シリカ粒子をそのまま表面処理することなく分散液に分散させ、その分散液中で導電性高分子の酸化重合を行うことにより導電性ポリマー層をシリカ上に形成させることができると記載されているが、シリカ表面上に均一にポリマー層を形成させることができず、また1μmを超えるような大粒径のシリカはほとんど処理できないといった問題があった。特許文献1には、シリカにシランカップリング剤処理を施してから導電性高分子を被覆処理することが提案されているが、この提案には前処理工程が必要とされ、しかも得られる表面処理シリカの導電率はそれほど高くない。

**【0003】****【特許文献1】特開平8-297295号公報**

【非特許文献1】POLYMER、1991年、32巻、13号、2325~2330頁

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

従って、本発明の目的は導電性が良好な導電性金属酸化物粒子及びそれを含む導電性有機重合体組成物を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明に従えば、(A) アニリン又はアニリン誘導体を重合させて得られるポリアニリン、(B) スルホン酸及び/又は(C) プロトン酸基を有する有機重合体、(D) チオール化合物及び/又はジチオール化合物並びに(E) 前記スルホン酸(B)、前記プロトン酸基を有する有機重合体(C)並びに前記チオール化合物及び/又はジチオール化合物(D)を溶解する有機溶媒(E)を含んでなる、有機溶媒(E)に安定的に分散した導電性

10

20

30

40

50

ポリアニリン分散液で、金属酸化物を処理した導電性金属酸化物粒子が提供される。

【0006】

本発明に従えば、また、有機重合体及び請求項1又は2に記載の導電性微粒子を含んでなる導電性有機重合体組成物が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明に従って、導電性ポリアニリン高分散有機溶媒液で金属酸化物粒子を処理して金属酸化物粒子の表面に導電性高分子ポリアニリン層で被覆することによって、良好な導電性を有する導電性金属酸化物粒子が得られ、これを有機重合体に配合することにより所望の導電性有機重合体組成物を得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明者らは、ポリアニリン(A)、スルホン酸(B)及び/又はプロトン酸基を有する有機重合体(C)及びチオール化合物及び/又はジチオール化合物と、前記スルホン酸(B)、前記プロトン酸基を有する有機重合体(C)と、前記チオール化合物及び/又はジチオール化合物(D)を溶解する有機溶媒(E)、を含有する、前記有機溶媒に安定的に分散可能な導電性ポリアニリン分散液で金属酸化物粒子を処理することによって、金属酸化物粒子表面に導電性高分子ポリアニリン層を被覆したところ、良好な導電性を有する導電性金属酸化物粒子が得られ、これを配合したゴム組成物に良好な導電性が付与されることを見出した。

20

【0009】

本発明に係る導電性ポリアニリン分散液を構成するポリアニリン(A)は、通常、アニリンもしくはその誘導体又はこれらの任意の混合物を酸化重合することによって得られる。アニリン誘導体としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基を置換基として有するアニリン誘導体が例示できる。好ましくは炭素数1~5のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシアルキル基を置換基として有するアニリン誘導体が例示できる。

【0010】

アニリンの酸化重合のための酸化剤としては、上記アニリン又はその誘導体を重合し得るものであれば特に限定はなく、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸類、過酸化水素、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過酸化水素-第一鉄塩等のレドックス開始剤等が好ましく用いられる。これら酸化剤は単独で使用しても2種以上併用してもよい。これら酸化剤の用いる量としては、上記アニリン又はその誘導体を酸化重合し得る量であれば特に限定はないが、アニリン又はその誘導体1モルに対して好ましくは0.01~10モル、より好ましくは0.1~5モルである。

30

【0011】

本発明においては、アニリン又はその誘導体の酸化重合に際して、スルホン酸(B)及び/又はプロトン酸を有する有機高分子化合物(C)の存在下にチオール化合物及び/又はジスルフィド化合物(D)を共存させ、重合は水層及び有機層の混合層で実施する。

40

【0012】

本発明において使用するスルホン酸(B)としては従来からアニリンの酸化重合に使用されている任意のスルホン酸を用いることができ、具体的には一つ又は複数のスルホン酸基を有する脂肪族又は芳香族スルホン酸及びこれらの塩であり、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、アルキルアリールスルホン酸、-オレフィンスルホン酸、高級脂肪酸エステルのスルホン酸、(ジ)アルキルスルホコハク酸、高級脂肪酸アミドのスルホン酸、カンファースルホン酸及びこれらの塩類をあげることができる。これらの有機スルホン酸の使用量には特に限定はないが、アニリン又はその誘導体1モル当り0.0.1~5モル使用するのが好ましく、0.1~3モル使用するのが更に好ましい。前記重合に際し

50

ては、有機スルホン酸を加えて、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸などの無機酸、m-ニトロ安息香酸、トリクロロ酢酸などの有機酸等のプロトン酸を必要に応じて添加してもよい。

【0013】

本発明において使用するプロトン酸基を有する水不溶性有機高分子化合物(C)は、プロトン酸基を有する複数の側鎖と有機溶媒に対して親和性を示す複数の側鎖が主鎖に結合した構造のものである。プロトン酸基は側鎖末端に限らず、側鎖の途中に複数存在してもよい。プロトン酸基としては、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、硫酸基が挙げられ、好ましくはスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基である。プロトン酸基を有する水不溶性高分子化合物としては、上記構造を満たしていれば時に限定されないが、プロトン酸基を有するエチレン系不飽和モノマーと有機溶媒に対して親和性を示す側鎖を有するエチレン系不飽和モノマーとの共重合体を挙げることができる。プロトン酸基を有するエチレン系不飽和モノマーとしては、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエチル-1-スルホン酸、3-メタクリロイルオキシプロパン-1-メチル-1-スルホン酸、3-メタクリロイルオキシプロパン-1-スルホン酸、4-メタクリロイルオキシブタン-1-スルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノエチルヘキシル、マレイン酸ヒドロキシプロピル、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、りん酸エチル(メタ)アクリレート、りん酸ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、りん酸プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等を挙げができる。また、これらプロトン酸基を有するエチレン系不飽和モノマーのプロトン酸基がアンモニウム基、アルカリ金属塩もしくは有機アミン基の塩になっていてもよい。有機溶媒に対して親和性を示す側鎖を有するエチレン系不飽和モノマーとしては、スチレン、1-メチルスチレン、クロロスチレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル及び炭素数1~30で、ヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を有するスチレン誘導体、(メタ)アクリル酸エステル誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエーテル誘導体、カルボン酸ビニルエステル誘導体を挙げができる。上記共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。上記重合体は公知の重合法を用いることにより得ができる。プロトン酸基を有する水不溶性有機高分子化合物として、市販されている水不溶性の顔料分散剤を用いることも可能である。上記市販品としては、例えばディスパービック-110、ディスパービック-111、ディスパービック171、ディスパービック174、BYK-P104(ビックケミー製)、ソルスパース26000、ソルスパース32000(アビシア製)等を挙げができる。これらのプロトン酸を有する有機高分子化合物の使用量にも特に限定はないが、アニリン又はその誘導体1モル当りプロパン酸性基が0.05~20モルの比となるように有機高分子化合物を使用するのが好ましく、0.1~10モル使用するのが更に好ましい。

【0014】

本発明において使用するチオール化合物及び/又はジスルフィド化合物(D)としては、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-メチレンチオールなどのチオール化合物、ジエチルジスルフィド、ジブチルジスルフィド等のアルキルジスルフィド類、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド等の芳香族ジスルフィド類、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類などのジスルフィド化合物をあげることができ、また-n-メチルスチレンダイマー等を併用してもよい。これらは公知の化合物であり、その多くは一般

10

20

30

40

50

に市販されている。これらの化合物の使用量にも特に限定はないが、アニリン又はその誘導体 1 モル当り  $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-1}$  モル使用するのが好ましく、 $2.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-1}$  モル使用するのが更に好ましい。

【0015】

本発明に従ってアニリン又はその誘導体を酸化重合させる方法については、前記反応成分を使用することも必須の要件とする以外は従来通りの方法を採用することができ、その他の汎用添加剤も本発明の目的を損なわない限り、従来通りとすることができます。本発明の重合媒体は、水及び有機溶媒といった 2 種類の液体媒体を溶媒として用いる。上記有機溶媒としては、アニリン又はその誘導体とを溶解し、非水溶性であれば特に限定されず、その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル等のエステル類が挙げられ、このうち好ましくは、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類及びハロゲン化炭化水素類であり、特に好ましくは、安価で毒性の低いトルエン及びキシレンである。上記有機溶媒は、2 種以上を混合して用いても良い。液体媒体の使用量としては攪拌可能な量であれば良く、通常は、アニリン又はその誘導体に対して、1 ~ 500 重量倍量用いられ、好ましくは 2 ~ 300 重量倍量である。ここで、有機溶剤の使用量は、水に対して、1 ~ 30 重量倍量用いられ、好ましくは、1 ~ 10 重量倍量用いられる。

【0016】

上記混合層でポリアニリンを調製する際、相間移動触媒を添加しても良い。相間移動触媒としては、一般に相間移動触媒として用いられているものであれば特に限定されないが、具体的には、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアイオダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハライド類；テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド類のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド類；メチルトリフェニルホスホニウムプロマイド等のテトラアルキルホスホニウムハライド類；12-クラウン4, 15-クラウン-5, 18-クラウン-6 等のクラウンエーテル類等が挙げられ、このうち反応後の触媒の除去等の取り扱い易さの点でテトラアルキルアンモニウムハライド類が好ましく、特には工業的に安価に入手できるテトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド又はテトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドが好ましい。相間移動触媒の量は、特に限定されないが、アニリン又はその誘導体に対して、通常、0.0001 モル倍量以上、好ましくは 0.005 モル倍量以上用いられるが、相間移動触媒を過剰に用いすぎると反応終了後の単離、精製工程が困難になるため、通常、5 モル倍量以下、好ましくは、等モル量以下の範囲で用いられる。反応温度には特に制限はないが、好ましくは -10 ~ 80 である。

【0017】

本発明に従って酸化重合されたポリアニリンは収率が非常に高く、通常は 80 % 以上であり、またその電気伝導度は  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  以上である。

【0018】

本発明の有機溶媒に安定的に分散するポリアニリンは、以下操作を行うことにより単離できる。

(a) 上記反応溶液から有機溶媒を蒸発等により除去して、ポリアニリンを沈殿させた後、水を除去することによりポリアニリンを単離する方法。

(b) 上記反応溶液に水及び/又は極性有機溶媒を添加し、有機層および水層に分離した反応溶液から水層のみを除去することにより有機溶媒に分散しているポリアニリンを単離する方法。

(c) 上記反応溶液に極性有機溶媒を過剰量添加してポリアニリンを沈殿させた後、ろ

過またはデカンテーション等により溶媒を除去することによりポリアニリンを単離する方法。好ましい単離方法は、(a)、(b)法であり、より好ましくは(b)法である。

また、ポリアニリン分散液は、前記(b)法に加えて以下操作を行うことによっても調製できる。

(d) (a)又は(c)で単離されたポリアニリンをアニリン又はアニリン誘導体を酸化重合する際に用いた有機溶媒に分散させる方法。

(e) (b)法で調製されたポリアニリン分散液に分散液を調製する際に用いた有機溶媒及び/又はこの有機溶媒と相溶する有機溶媒を添加する方法。

上記ポリアニリン分散液を調整する際、サンドミル、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ヘンシェルミキサー、ジェットミル等の分散機を用いても良い。

#### 【0019】

本発明によれば、以上のようにして得た(A)~(D)成分を含む有機溶媒(E)の分散液を用いて金属酸化物を処理するが、分散液中の各成分の濃度には特に限定はないが、ポリアニリン分散液の分散安定性、金属酸化物微粒子を処理する際の作業性などの観点から、ポリアニリン(A)0.01~90重量%、有機スルホン酸(B)0~80重量%、プロトン酸基を有する有機重合体(C)0~80重量%、チオール化合物及び/又はジチオール化合物(D)0.01~20重量%であるのが好ましい。

#### 【0020】

本発明に従って処理される金属酸化物粒子としては、例えばシリカ、二酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化タンクスチタン、酸化鉄、酸化スズなどがあげられ、これらの酸化物粒子の粒径には特に限定はないが0.01~500μmであるのが好ましい。また、金属酸化物粒子の形状には特に限定はないが、例えば、真球状、星形、薄片状、纖維状、多孔体などが挙げられる。具体的には、真球状のものでは、真球状アルミナ(例えばアドマテック社製アドマファインAOシリーズ)、真球状シリカ(例えばアドマテック社製アドマファインSOシリーズ)、が挙げられる。また、薄片状のものでは、薄片シリカ(例えば朝日化学工業社製ルクセレンD)、薄片状酸化亜鉛(例えば朝日化学工業社製ルクセレンFZT)などが挙げられる。また、オルガノシリカゾル(例えば日産化学(株)のXBA-ST, MEK-ST)などが挙げられる。

#### 【0021】

本発明に従って前記金属酸化物粒子を導電性ポリアニリン分散液で処理して金属酸化物粒子を導電性ポリアニリン層で被覆する方法には特に限定はないが、例えば以下の通りの方法で実施することができる。

#### 【0022】

無機系微粒子の処理法として知られている公知の方法、例えば乾式法、湿式法が使用できる。乾式法としては、金属酸化物微粒子に上記ポリアニリン分散液をスプレー等で噴霧する方法や金属酸化物微粒子粉末を攪拌等により流動状態にし、ここに上記ポリアニリン分散液を添加あるいは滴下する方法などが挙げられる。湿式法としては、溶媒中でポリアニリン分散液と金属酸化物微粒子を分散混合する方法などが挙げられ、分散混合機としては、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ボールミル、ホモジナイザー等が挙げられ、混合の際に用いる溶媒としては、ポリアニリン分散液の有機溶媒と相溶する溶媒が好ましい。

#### 【0023】

本発明に係る導電性有機重合体組成物は前記導電性ポリアニリン複数金属酸化物粒子を有機重合体組成物100重量部に対し、好ましくは0.5~100重量部、更に好ましくは1~60重量部配合する。この配合量が少な過ぎると有機重合体組成物の導電率が $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ 以下となってしまうおそれがあり、逆に多過ぎると添加量に見合っただけの効果が得られないおそれがある。

#### 【0024】

本発明の有機重合体組成物に用いられる有機重合体には特に限定はなく、好ましい例と

10

20

30

40

50

しては天然ゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴム（例えばアクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエンゴム等）、水素化ニトリルゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-  
- a オレフィンゴム（例えばエチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム、エチレン・ブテン・非共役ジエンゴム等）、ポリノルボルネンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、エチレン・酢酸ビニルゴム、エピクロロヒドリンゴム、エピクロロヒドリン・エチレンオキサイド共重合ゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロブレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、フッ素化ゴム、ポリウレタンゴム等のゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ナイロン 6 やナイロン 6, 6 等のポリアミド樹脂、変性 P P E 樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂又はこれらの変性物などの樹脂などが挙げられる。

10

[ 0 0 2 5 ]

これらの有機重合体と導電性ポリアニリン被覆酸化物粒子との混合方法には特に限定はなく、例えば、従来の混合方法、例えばロール、インターナルミキサー、バンパリーミキサー、2軸押し出し機等の混合機を用いた方法が挙げられる。

〔 0 0 2 6 〕

本発明に係る有機重合体組成物には、その他の成分として、カーボンブラックやシリカなどのその他の補強剤(フィラー)、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、シランカッピング剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのゴム又は樹脂用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができます。

20

### 【实施例】

〔 0 0 2 7 〕

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

[ 0 0 2 8 1 ]

導電性ポリアニリン分散液の合成及びそれを用いた導電性金属酸化物数の調製

### 調製例 1

水 500 g にアニリン 0.5 g (53.7 mmol)、塩酸 0.56 g (35%、53.7 mmol)、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) 1.75 g (53.7 mmol) を加え、70 °C で 30 分間攪拌した後、シリカ (ニップシールAQ、日本シリカ工業(株)製、平均粒径 200 μm) 10 g を添加した。70 °C を維持した状態で 1 時間攪拌した後、氷浴にて 0 °C にし、水 10 g に溶解させたペルオキソニ硫酸アンモニウム 1.47 g (6.25 mmol) を滴下した。0 °C において 7 時間攪拌し、その後室温で 15 時間攪拌した後、メタノールを反応溶液に加え、ろ別、水にて洗浄、乾燥し、導電性シリカ粒子を得た。

30

( 0 0 2 9 )

## 調製例 2

蒸留水 20 g にアニリン 5 g、6 N 塩酸 9 ml、硫酸 5.4 g を順に溶解し、0 にて攪拌した。そこに過硫酸アンモニウム 14.7 g を蒸留水 30 g に溶解しゆっくり滴下し、4 時間反応後、反応液を水メタノール溶液で洗浄しろ過を行った。得られたろ過物（ポリアニリン）をアンモニア水溶液中で 17 時間攪拌しポリアニリンの脱ドープを行った。ろ別、水、メタノールの順で洗浄後、乾燥させ、脱ドープポリアニリン粉末を得た。脱ドープポリアニリン 1 g を N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 49 g に溶解させポリアニリン NMP 溶液を得た。次に得られたポリアニリン NMP 溶液 25 g をシリカ（ニップシール AQ、日本シリカ工業（株）製、平均粒径 200  $\mu\text{m}$ ）10 g に加え、混合攪拌することによりシリカの表面処理を行った。ポリアニリンで表面処理されたシリカを 70 真空乾燥することにより NMP を留去した。得られたポリアニリン表面処理シリカを DB SA 5 g を溶解させた水 300 g に加え、室温下で 16 時間攪拌後、ろ別、水、メタノ-

40

50

ルの順で洗浄、乾燥して導電性シリカ粒子を得た。

【0030】

調製例3

トルエン100gにアリニン2g、ドデシルベンゼンスルホン酸4.19g、ポリカルボン酸誘導体(アビシア製ソルスパース26000)0.5g、ドデカンチオール0.1gを溶解させた後、6N塩酸3.6mlを溶解させた蒸留水50gを加えた。この混合溶液を5以下に冷却した後、過硫酸アンモニウム5.36gを溶解させた蒸留水30gを添加した。5以下の状態で5時間反応を行った。反応終了時トルエンを50g、ついで水メタノール溶液を加え、攪拌を行った。攪拌終了後、トルエン層と水層に分離した反応溶液のうち、水層のみを除去することによりポリアニリン分散トルエン液を得た(ポリアニリンの収率96%)。次に得られたポリアニリン分散液20.1gをシリカ(ニップシリルAQ、日本シリカ工業(株)製、平均粒径200μm)10gに加え、混合攪拌することによりシリカの表面処理を行った。ポリアニリン表面処理シリカを室温下で真空乾燥し、トルエンを留去することにより導電性シリカ粒子を得た。

10

【0031】

調製例4

ポリアニリン分散液を40.2gをシリカ10gに加え、混合攪拌した以外は調製例3と同じ方法で導電性シリカ微粒子を得た。

【0032】

調製例5

金属酸化物粒子として日本エロジル(株)製二酸化チタンP25(粒径21nm)を用い、そして二酸化チタン10gに調製例3で得られたポリアニリン分散液40.2gを加え混合攪拌した以外は調製例3と同様にして導電性酸化チタン粒子を得た。

20

【0033】

【表1】

表1：導電性金属酸化物粒子の調製

30

No	調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5
シリカ(g)	10	10	10	10	—
酸化チタン(g)	—	—	—	—	10
ポリアニリン(g) <sup>*1</sup>	0.5	0.5	0.25	0.5	0.5
導電率 $\delta$ (S $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>*2</sup>	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$

\*<sup>1</sup>：金属酸化物粒子に処理されたポリアニリン量

\*<sup>2</sup>：加圧成型器でペレット状にし、四端子法でJIS K7194に準じて測定した

40

【0034】

標準例1、実施例1～3及び比較例1～2

サンプルの調製

表IIに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.5リットルの密閉型ミキサーで6分間混練し、165±5に達したときに放出してマスター バッチを得た。このマスター バッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

【0035】

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で100で10分間プレス加硫して加硫ゴムシートを調製し、その電気伝導度をJIS K 7194に準拠して三菱化学(株)製ロレスタGPを用いて室温で測定した。結果は表IIに示す。

50

【0036】

【表2】

表11：組成物評価例

	標準例1	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3
<u>配合量（重量部）</u>						
油展SBR <sup>*1</sup>	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
シリカ <sup>*2</sup>	80	-	-	-	-	-
調製例1のシリカ	-	84	-	-	-	-
調製例2のシリカ	-	-	84	-	-	-
調製例3のシリカ	-	-	-	84	-	-
調製例4のシリカ	-	-	-	-	84	-
調製例5の酸化チタン	-	-	-	-	-	84
シランカップリング剤Si69 <sup>*3</sup>	8	8	8	8	8	8
亜鉛華 <sup>*4</sup>	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 <sup>*5</sup>	2	2	2	2	2	2
老化防止剤6C <sup>*6</sup>	1	1	1	1	1	1
アロマオイル <sup>*7</sup>	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
粉末硫黄 <sup>*8</sup>	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
加硫促進剤(CBS) <sup>*9</sup>	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤(DPG) <sup>*10</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(合計)	(248.25)	(252.25)	(252.25)	(252.25)	(252.25)	(252.25)
160°C30分加硫ゴムの 体積抵抗(Ω・cm)	10 <sup>13</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>

【0037】

30

## 表I I 脚注

\* 1 : 日本ゼオン(株)製Nipol 1712

\* 2 : 日本シリカ工業(株)製ニップシールAQ

\* 3 : デグサ(株)製ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

\* 4 : 正同化学(株)製亜鉛華3号

\* 5 : 日本油脂(株)製ビーズステアリン酸

\* 6 : 日本モンサント(株)製サンフレックス13

\* 7 : 富士興産(株)製

\* 8 : 軽井沢精鍊所(株)製

\* 9 : 大内新興化学(株)製N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

\* 10 : 三新化学工業(株)製ジフェニルグアニジン

## 【産業上の利用可能性】

【0038】

40

本発明に従えば、導電性に優れたポリアニリン被覆金属酸化物粒子を有機溶媒分散性のポリアニリンを用いて容易に得ることができ、そしてこのポリアニリン被覆金属酸化物粒子を有機重合体と混合して導電性有機重合体組成物が容易に得られるため、帯電防止、除電材料などとして有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

F ター ム(参考) 4G042 DA03 DB21 DB22 DB27 DB28 DB31 DC01 DD04  
4G047 CA10 CC03 CD03  
4G072 AA38 BB05 DD02 EE01 EE07 GG02 HH14 JJ14 JJ41 KK15  
LL06 MM01 MM33 TT19 UU07 UU08  
4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 AC091 AC111 BB021 BB051 BB061  
BB111 BB151 BB181 BB241 BB271 BD121 BD141 BG041 BN151 CB001  
CF061 CF081 CG001 CH041 CH071 CK021 CL011 CL031 CP031 DE096  
DE106 DE116 DE136 DE146 DJ016 FA016 FB266 FD086 GQ00