

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4947858号
(P4947858)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J 5/00 C F H
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05
HO1B 1/24	(2006.01)	HO1B 1/24 Z

請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-249709 (P2001-249709)	(73) 特許権者	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(22) 出願日	平成13年8月21日(2001.8.21)	(72) 発明者	樋口 和男 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 研究開発本部内
(65) 公開番号	特開2003-55554 (P2003-55554A)	(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
(43) 公開日	平成15年2月26日(2003.2.26)	(72) 発明者	中村 明人 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
審査請求日	平成20年8月20日(2008.8.20)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性液状シリコンゴム組成物、導電性シリコンゴム成形物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有する液状ジオルガノポリシロキサンの導電性充填剤との混合物、(B) 一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有する液状ジオルガノポリシロキサンと導電性充填剤とからなり、体積抵抗率が(A)成分と異なる混合物、(C)白金系触媒を含む触媒剤、および、(D)一分子中にケイ素原子結合水素原子を2個以上有するオルガノポリシロキサンを含む硬化剤とからなり、(A)成分と(C)成分および(D)成分とを混合し、加熱硬化して得られる成形物の体積抵抗率を R_a 、(B)成分と(C)成分および(D)成分とを混合し、加熱硬化して得られる成形物の体積抵抗率を R_b としたとき、 R_a と R_b は、 $10^2 \cdot \text{cm}$ R_a $10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10^2 \cdot \text{cm}$ R_b $10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10 R_a/R_b$ 100000 の関係を満たし、(A)成分と(B)成分の配合比が80:20~20:80の範囲であることを特徴とする導電性液状シリコンゴム組成物。

【請求項2】

(A)成分と(B)成分に含まれる導電性充填剤が、体積抵抗率が $10^3 \cdot \text{cm}$ 以下の非金属系の導電性充填剤であることを特徴とする請求項1記載の導電性液状シリコンゴム組成物。

【請求項3】

非金属系の導電性充填剤がカーボンブラックであり、導電性液状シリコンゴム組成物中のカーボンブラック含有量が1~30重量%であることを特徴とする請求項2記載の導

電性液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 4】

導電性液状シリコーンゴム組成物の硬化物の体積抵抗率が $10^6 \cdot \text{cm} \sim 10^{12} \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の導電性液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 5】

(C) 成分と (D) 成分の配合量が、(A) 成分と (B) 成分を合計した配合量 100 重量部に対し各々 1 ~ 20 重量部である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の導電性液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 6】

下記 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および (D) 成分を (A) 成分と (B) 成分の配合比が $80 : 20 \sim 20 : 80$ となる範囲で混合し、加熱硬化させて導電性シリコーンゴム成形物を製造することを特徴とする導電性シリコーンゴム成形物の製造方法。

(A) 一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を 2 個以上有する液状ジオルガノポリシロキサンと導電性充填剤との混合物、

(B) 一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を 2 個以上有する液状ジオルガノポリシロキサンと導電性充填剤とからなり、体積抵抗率が (A) 成分と異なる混合物、

(C) 白金系触媒を含む触媒剤

および

(D) 一分子中にケイ素原子結合水素原子を 2 個以上有するオルガノポリシロキサンを含む硬化剤

ただし、(A) 成分と (C) 成分および (D) 成分とを混合し、加熱硬化して得られる成形物の体積抵抗率を R_a 、(B) 成分と (C) 成分および (D) 成分とを混合し、加熱硬化して得られる成形物の体積抵抗率を R_b としたとき、 R_a と R_b は、 $10^2 \cdot \text{cm}$

$R_a \quad 10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10^2 \cdot \text{cm}$ $R_b \quad 10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10 \quad R_a/R_b$

1000000 の関係を満たす。

【請求項 7】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および (D) 成分をそれぞれ個別のタンクに貯蔵し、それぞれのタンクに接続した供給ポンプにより、これらの成分を混合装置に供給し、得られた混合物を直ちに加熱硬化させて導電性シリコーンゴム成形物を製造することを特徴とする請求項 6 記載の導電性シリコーンゴム成形物の製造方法。

【請求項 8】

(A) 成分と (B) 成分の混合比を変化させることにより、体積抵抗率の異なる導電性シリコーンゴム成形物を製造することを特徴とする請求項 6 あるいは請求項 7 記載の導電性シリコーンゴム成形物の製造方法。

【請求項 9】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および (D) 成分の混合比を変化させることにより、硬さの異なる導電性シリコーンゴム成形物を製造することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項記載の導電性シリコーンゴム成形物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載された製造方法により製造された導電性シリコーンゴム成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、任意の体積抵抗率を安定的かつ再現性良く与える導電性液状シリコーンゴム組成物ならびに導電性シリコーンゴム成形物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ヒドロシリル化反応硬化型の液状シリコーンゴム組成物に導電性充填剤としてカーボンブ

10

20

30

40

50

ラック、金属粉、導電性金属酸化物などを配合した導電性液状シリコーンゴム組成物は、生産性などの利点から幅広く利用されている。中でも、複写機、プリンターおよび普通紙ファクシミリなどに代表される電子写真方式の機器の部品である、帯電ロール、現像ロール、転写ロールや定着ロール用途に多用されている。

【0003】

このような用途においては、再現性良く一定範囲の体積抵抗率の成形物を得ることが重要であるが、比較的体積抵抗率が高い $10^6 \cdot \text{cm} \sim 10^{12} \cdot \text{cm}$ の範囲においては、任意の目標体積抵抗率を持つ成形物を再現性良く得ることは容易なことではなかった。さらには、必要とされる体積抵抗率の範囲が、場合によってはOA機器の機種ごと、部品ごとに異なるほど多種多様であり、かかる成形物の体積抵抗率を簡便かつ再現性良く調整する方法が求められていた。

10

【0004】

かかる範囲の体積抵抗率を再現性良く安定して得る組成物としては、特開平8-208995号公報に、導電性カーボン1~10重量%および体積固有抵抗値が $10^1 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ の範囲の導電性カーボン以外の導電性フィラー90~99重量%からなる導電性物質を20~60重量%含有するヒドロシリル化反応硬化型シリコーンゴム組成物が提案されている。しかし、この組成物でも多種の範囲の体積抵抗率の要求に応えるためには、各範囲の体積抵抗率毎にそれぞれ別の組成物を準備しなければならず、経済的に不合理である。

【0005】

20

また、特開平3-190964号公報には、メチル基含有量の低いオルガノポリシロキサンとカーボンブラックとを含む導電性シリコーンゴム組成物(A)と、メチル基含有量の高いオルガノポリシロキサンを含む非導電性シリコーンゴム組成物(B)とを混合して得られるゴム組成物、(A)成分と(B)成分の配合比率を変えて混合して行われるゴム組成物の製造方法が開示されている。しかし、(A)成分と(B)成分の粘性や相溶性の相違に起因する混合不良のため、導電性液状シリコーンゴム組成物では成形物の体積抵抗率のバラツキがかえって大きくなってしまおうという問題があった。

【0006】

また、カーボンブラックを配合したヒドロシリル化反応硬化型の導電性液状シリコーンゴム組成物においては、カーボンブラックと白金系触媒あるいは硬化剤であるケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを同時に配合した場合、カーボンブラック表面に存在する活性基、カーボンブラックの吸着能、カーボンブラック中の不純物に起因して、白金系触媒が失活したり、ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンが縮合反応を起こして変質したりして、その硬化速度が遅延したり硬化後の硬度が低下したりするという問題があった。

30

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記従来技術の問題点を解消するため鋭意検討した結果本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、長期保存安定性に優れ硬化速度を任意に調整可能なヒドロシリル化反応硬化型の導電性液状シリコーンゴム組成物、得られる導電性シリコーンゴム成形物の体積抵抗率および硬さが容易に調整可能である導電性シリコーンゴム成形物の製造方法および該製造方法で製造される導電性シリコーンゴム成形物を提供することにある。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、「(A)一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有する液状ジオルガノポリシロキサンと導電性充填剤との混合物、(B)一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有する液状ジオルガノポリシロキサンと導電性充填剤とからなり、体積抵抗率が(A)成分と異なる混合物、(C)白金系触媒を含む触媒剤、および、(D)一分子中にケイ素原子結合水素原子を2個以上有するオルガノポリシロキサンを含む硬化剤とからなり、(A)成分と(C)成分および(D)成分とを混合し、加熱硬化して得ら

50

れる成形物の体積抵抗率を R_a 、(B)成分と(C)成分および(D)成分とを混合し、加熱硬化して得られる成形物の体積抵抗率を R_b としたとき、 R_a と R_b は、 $10^2 \cdot \text{cm} / R_a$ 、 $10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10^2 \cdot \text{cm} / R_b$ 、 $10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10 / R_a / R_b$ 、 1000000 の関係を満たし、(A)成分と(B)成分の配合比が $80 : 20 \sim 20 : 80$ の範囲であることを特徴とする導電性液状シリコンゴム組成物」、「上記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を混合し、加熱硬化させて導電性シリコンゴム成形物を製造することを特徴とする導電性シリコンゴム成形物の製造方法」および「該方法により製造される導電性シリコンゴム成形物」に関する。

【0009】

以下、これを詳細に説明する。

(A)成分および(B)成分は、本発明組成物の主剤であり、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液状ジオルガノポリシロキサンと導電性充填剤とからなる。この(A)成分と後述する(C)成分および(D)成分とを混合し、加熱硬化して得られる成形物の体積抵抗率を R_a 、(B)成分から同様にして得られる成形物の体積抵抗率を R_b とすると、両者の間に $10 / R_a / R_b$ 、 1000000 (ただし、 $10^2 \cdot \text{cm} / R_a$ 、 $10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10^2 \cdot \text{cm} / R_b$ 、 $10^{13} \cdot \text{cm}$) の関係が成り立つことが好ましく、特に $10 / R_a / R_b$ 、 1000 (ただし、 $10^2 \cdot \text{cm} / R_a$ 、 $10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 $10^2 \cdot \text{cm} / R_b$ 、 $10^{13} \cdot \text{cm}$) の関係が成り立つことが好ましい。これは、これら2種の主剤、(A)成分と(B)成分の配合比を変えることで、本発明組成物を加熱硬化させて得られる導電性シリコンゴム成形物の体積抵抗率を任意に調整する際、広い体積抵抗率の範囲で安定した体積抵抗率を得るためである。

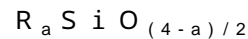
【0010】

(A)成分および(B)成分は液状であることが好ましく、その粘度は $100 \sim 10,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが好ましく、特に $1000 \sim 2,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満であると、取扱い作業性が低下したり、金型を用いた成型を行う際にバリが発生したりする場合があるからであり、また上記範囲の上限を超えると本成分をポンプなどで搬送することが困難になる場合があるからである。

【0011】

(A)成分および(B)成分中の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ジオルガノポリシロキサンは、本発明組成物が架橋してゴムとなるための主成分である。かかるジオルガノポリシロキサンは、通常平均単位式

【式1】



[式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシルなどのアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、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；3,3,3-トリフロロプロピル基、3,3,3-トリクロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基で例示される置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、aは1.8~2.2である。]を有する。その粘度は通常 $100 \sim 1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内にある。

その分子構造は直鎖状であることが好ましいが、分子鎖の一部が分岐した直鎖状構造でもよい。かかるジオルガノポリシロキサンの具体例としては分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両

10

20

30

40

50

末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、およびこれらの2種以上からなる混合物が例示される。

【0012】

(A)成分と(B)成分中の導電性充填剤は組成物に導電性を付与するために用いられる成分であり、各種カーボンブラック；銀、銅、鉄、アルミニウムなどの金属粉末；酸化亜鉛、酸化錫などの金属酸化物；およびこれらで硫酸バリウムや酸化チタンなどの芯材を被覆した導電性被覆フィラーが例示される。この他に各種界面活性剤を導電性付与助剤として配合することもでき、これらを併用して使用してもかまわない。これらの導電性充填剤の配合量は、(A)成分および(B)成分それぞれについて、その中に含まれる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液状ジオルガノポリシロキサン100重量部に対して、1~100重量部であり、特に2~70重量部とすることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満であると目的とする導電性が得られない場合があり、上記範囲の上限を超えると材料の流動性が失われたり成形物の物理強度が低下したりする場合があるからである。

10

【0013】

これらの導電性充填剤の中でも、少量の添加で良好な導電性が得られることから、特にカーボンブラックが好ましい。通常導電性ゴム組成物に常用されているカーボンブラックが好ましいが、本発明組成物の硬化障害を避けるために、低硫黄の原料から製造されたpH6~10の範囲のカーボンブラックが好ましい。また、カーボンブラックの平均粒子径は特に限定されないが、30~90nmの範囲であることが好ましい。

20

【0014】

好ましいカーボンブラックとしては、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)及び1500程度の高温で熱処理されたファーネス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。アセチレンブラックの具体例としてはデンカブラック(電気化学株式会社製)、シャウニガンアセチレンブラック(シャウニガンケミカル株式会社製)等が、コンダクティブファーネスブラックの具体例としてはコンチネックスCF(コンチネタルカーボン株式会社製)、バルカンC(キャボット株式会社製)等が、スーパーコンダクティブファーネスブラックの具体例としてはコンチネックスSCF(コンチネタルカーボン株式会社製)、バルカンSC(キャボット株式会社製)等が、エクストラコンダクティブファーネスブラックの具体例としては旭HS-500(旭カーボン株式会社製)、バルカンXC-72(キャボット株式会社製)等が、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(デグッサ株式会社製)等が例示され、また、ファーネスブラックの一種であるケッチェンブラックECおよびケッチェンブラックEC-600JD(ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製)がある。

30

40

【0015】

また、本発明組成物を加熱硬化させて得られる導電性シリコンゴム成形物に高い体積抵抗率が要求される場合は、DBP吸油量が100cc/100g以下のカーボンブラックを単独あるいは上記のカーボンブラックと併用して用いることが好適である。このようなカーボンブラックとしてはRCF#5、RCF#10(三菱化学株式会社製)；旭#50、アサヒサーマル(旭カーボン株式会社製)；モナーク120(Monarch120)、ブラックパール120(Black Pearls120)、ブラックパール130(Black Pearls130)(キャボットCORP製)などが例示される。

【0016】

導電性充填剤としてカーボンブラックを使用する場合、本発明組成物中のカーボンブラッ

50

クの含有量は1～30重量%であることが好ましく、特に2～15重量%の範囲であることが好ましい。上記範囲の下限未満であると安定した体積抵抗率を得ることが難しく、上記範囲の上限を超えると材料の流動性が悪くなるため好ましくないからである。

【0017】

(A)成分および(B)成分は、上記一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有する液状ジオルガノポリシロキサンと導電性充填剤とからなるが、任意成分として補強性微粉末状シリカ充填剤を含有してもよい。このような補強性微粉末状シリカ充填剤としては、ヒュームドシリカ等の乾式法シリカ、沈澱シリカ等の湿式法シリカが例示され、さらにそれらの表面が、オルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、ヘキサオルガノジシラザン、ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ポリジオルガノシロキサン、シクロポリジオルガノシロキサン等の有機ケイ素化合物で疎水化処理された補強性微粉末状シリカ充填剤が例示される。これらの補強性微粉末状シリカ充填剤は単独で用いても組み合わせて使用してもよい。さらに、(A)成分および/または(B)成分を調製する際、未処理の補強性微粉末状シリカと上記の表面処理剤を混練しながら、補強性微粉末状シリカ表面を疎水化処理してもよい。該シリカは、BET法比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、さらに $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。補強性微粉末状シリカの配合量は、(A)成分および/または(B)成分中の一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有するジオルガノポリシロキサン100重量部に対して1～65重量部の範囲であり、2～45重量部であることがより好ましい。これは、上記範囲の下限未満であると本発明組成物を硬化させて得られる成形物の機械的強度が不足する場合があります、
上記範囲の上限をこえると(A)成分および/または(B)成分への配合が困難になるとともに本発明組成物の粘度が過大となって取扱い作業性が低下する場合がありますためである。

【0018】

その他任意の成分として、焼成シリカ、炭酸マンガ、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、石英粉末、けいそう土、アルミノケイ酸塩、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、けい酸カルシウム、マイカ等の無機質充填剤；酸化鉄、二酸化チタンなどの顔料；酸化セリウム、水酸化セリウム等の耐熱材；炭酸マンガ、炭酸亜鉛、ヒュームド二酸化チタン等の難燃剤を含有してもよい。これらの無機質充填剤は未処理のものを使用してもよく、また予め、これらの表面をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、ヘキサオルガノシラザン、ポリオルガノシロキサン等の表面処理剤により処理したものをを用いてもよい。

【0019】

(A)成分および(B)成分は、ニーダーミキサー、加圧ニーダーミキサー、ヘンシェルミキサー、ロスミキサーなどのバッチミキサー；1軸連続混練機、二軸連続混練機などの連続混練機など種々の混合装置を用いることにより容易に製造することができる。

【0020】

(C)成分中の白金系触媒は(A)成分および(B)成分中の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ジオルガノポリシロキサンと後述する(D)成分中の一分子中にケイ素原子結合水素原子を2個以上有するオルガノポリシロキサンとのヒドロシリル化反応を促進する触媒であり、公知のものが使用できる。かかる白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯体、およびこれらの白金系触媒を含有してなる熱可塑性樹脂粉末が例示される。白金系触媒は、本発明組成物中に白金金属として $0.1\sim 500\text{ ppm}$ となるような量であることが好ましい。

【0021】

(D)成分中の一分子中にケイ素原子結合水素原子を2個以上有するオルガノポリシロキサンは、(C)成分中の白金系触媒の作用により(A)成分および(B)成分中の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ジオルガノポリシロキサン中のアルケニル基とヒドロシリル化反応により結合し、本発明組成物を架橋・硬化させる。このようなオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポ

10

20

30

40

50

リメチルヒドロジェンシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、環状ポリメチルヒドロジェンシロキサン、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位で表されるシロキサン単位、式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位で表されるシロキサン単位および式： $\text{SiO}_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位で表されるシロキサン単位および式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位で表されるシロキサン単位、式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位および式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)シロキサンおよびこれらのオルガノポリシロキサンの2種以上の混合物が例示される。本オルガノポリシロキサンの25における粘度は特に限定されないが2~100,000 mPa・sの範囲であることが好ましい。本オルガノポリシロキサンは、そのケイ素原子結合水素原子の合計モル数と(A)成分と(B)成分中のアルケニル基の合計モル数との比が(0.3:1)~(10:1)となるような量であることが好ましい。

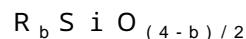
10

【0022】

20

(C)成分が白金系触媒のみであると、少量すぎたり、固形状であったりして他成分と配合しにくく、(D)成分が一分子中にケイ素原子結合水素原子を2個以上有するオルガノポリシロキサンのみであると少量過ぎたり粘性が低すぎたりして他成分と配合しにくいので、希釈剤で希釈しておくことが好ましい。希釈剤として平均単位式

【式2】



[式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシルなどのアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、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アル基；3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基で例示される置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、bは1.8~2.2である。]で示される液状オルガノポリシロキサン、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタンなどの補強性無機質充填剤；粉碎石英、ケイ藻土、酸化鉄、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸、炭酸カルシウムなどの非補強性充填剤；これらの無機質充填剤を表面処理したものおよびこれらの2種以上の混合物が例示される。

30

【0023】

(A)成分~(D)成分が均一になるまでの混合時間が短縮され、またスタティックミキサーなどの静的混練機の使用が可能になるので、(C)成分および/または(D)成分と、(A)成分および(B)成分との粘度の比は0.1~1000であることが好ましく、1~100であることがより好ましい。

40

【0024】

本発明組成物には、硬化速度調整のため、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、フェニルブチノールのようなアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3, 5-ジメチル-3-ヘキセン-1-インなどのエンイン化合物；1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサンなどのアルケニル基含有オルガノポリシロキサン；ベンゾトリアゾール、テトラメチルエチレンジアミンなどの窒素含有化合物およびそれらの混合物を配合してもよい。

【0025】

50

このような硬化抑制剤は、(A)～(D)成分のいずれの成分に配合してもよく、独立した別個の成分として成形直前に本発明組成物に配合してもよい。中でも、(D)成分に配合することが好ましい。

【0026】

更に本発明組成物には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体などの、ケイ素原子結合アルケニル基およびケイ素原子結合水素原子を有しないポリオルガノシロキサンや、シリコーンゴム粉、シリコーン樹脂粉などのシリコーン粉状添加剤、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸セリウムなどのカルボン酸もしくはカルボン酸金属塩、耐熱剤、難燃剤、顔料、接着付与剤などを配合することができる。これらは、必要に応じて(A)～(D)成分のうち任意の成分に配合してもよく、別個の独立した成分として成形直前に本発明組成物に配合してもよい。

10

【0027】

本発明の導電性液状シリコーンゴム組成物は、ニーダーミキサー、加圧ニーダーミキサー、ヘンシェルミキサー、ロスミキサーなどのバッチミキサー；1軸連続混練機、二軸連続混練機などの連続混練機など種々の混合装置を用いることにより容易に製造することができる。

20

【0028】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物から導電性シリコーンゴム成形物を製造する方法は(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分をそれぞれ主剤タンク1、主剤タンク2、触媒剤タンクおよび硬化剤タンクに貯蔵し、それぞれのタンクに接続した供給ポンプにより、これらの成分を混合装置に供給し、得られた混合物を直ちに加熱硬化させる方法が例示される。

【0029】

導電性液状シリコーンゴム組成物が液状ないしペースト状であり、正常に硬化すれば各成分の混合比は特に限定されないが、(A)成分：(B)成分の比が、20：80～80：20、(A)成分と(B)成分の合計：(C)成分：(D)成分の比が、100：1：1～100：20：20の範囲にあることが好ましい。この(A)成分および(B)成分に対する触媒剤および硬化剤の混合比は2つの主剤供給ポンプ、触媒剤供給ポンプおよび硬化剤供給ポンプにそれぞれ接続した主剤用供給量調節器、触媒剤用供給量調節器および硬化剤用供給量調節器により調節する方法が例示される。

30

【0030】

また、上記混合装置としては、一軸連続混練機、二軸連続混練機、二本ロール、ニーダーミキサーなどの動的混合装置や、スタティックミキサーなどの静的混合装置が例示される。

40

【0031】

そして、この導電性液状シリコーンゴム組成物を硬化させる成形機としては、射出成形機、圧縮成形機、押出成形機、トランスファー成形機、注入成形機が例示される。また、金型におけるシリコーンゴム組成物の硬化は、例えば、60～250、好ましくは80～220の温度範囲で5秒～1時間加熱することにより達成される。

【0032】

本発明の導電性シリコーンゴム成形物の製造方法によれば、導電性液状シリコーンゴム組成物の硬化速度の調整ならびに導電性シリコーンゴム成形物の体積抵抗率および硬さの調整が各成分を含む液の混合比の変更のみにより容易に行なえるので、特に体積抵抗率および硬さの異なる導電性シリコーンゴム被覆ロール、シリコーンゴムシートなどを効率良く

50

製造する方法として好適である。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

以下に実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の部は重量部を示し、粘度は25において回転粘度計を用いて測定したものである。体積抵抗率は、各導電性液状シリコンゴム組成物を金型を用いて加熱硬化させて長辺240mm、短辺120mm、厚さ2mmの導電性シリコンゴムシートを成型し、そのシートを50mmの電極ではさんで100gの荷重をかけ、市販のテスターを用いて測定した。各組成物につき10枚のシリコンゴムシートを作製し、各シートの体積抵抗率を測定し、その平均値、最大値および最小値を求めた。また、上記シリコンゴムシートの硬さ(JISタイプA)をJIS K 6253に従って測定した。

10

【 0 0 3 4 】

【実施例1】

[主剤1の調製]

粘度40,000mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基含有量0.12重量%)100部、平均粒子径5μmの石英粉33部、DBP吸油量70cc/100g、平均粒子径75nmのファネスブラック5.5部を混合して主剤1を得た。なお、本主剤1を100部と後述する触媒剤および硬化剤をそれぞれ5部とを均一になるまで混合し、これを金型を用いて加熱硬化させてプレス成形機で金型を用いて金型温度150、加熱時間5分、型締め圧力50トンの条件で加熱硬化させて得た長辺240mm、短辺120mm、厚さ2mmの導電性シリコンゴムシートの硬さは20であり、体積抵抗率の平均値、最大値および最小値はそれぞれ 4×10^{11} 、 8×10^{11} および 2×10^{11} であった。

20

[主剤2の調製]

粘度40,000mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基含有量0.12重量%)100部、平均粒子径5μmの石英粉33部、DBP吸油量70cc/100g、平均粒子径75nmのファネスブラック5.5部、DBP吸油量160cc/100g、平均粒子径40nmの導電性ファネスブラック3.3部を均一混合して主剤2を得た。なお、本主剤2を100部と後述する触媒剤および硬化剤をそれぞれ5部とを均一になるまで混合し、これをプレス成形機で金型を用いて金型温度150、加熱時間5分、型締め圧力50トンの条件で加熱硬化させて得た長辺240mm、短辺120mm、厚さ2mmの導電性シリコンゴムシートの硬さは21であり、体積抵抗率の平均値、最大値および最小値はそれぞれ 2×10^7 、 3×10^7 および 1×10^7 であった。

30

[触媒剤の調製]

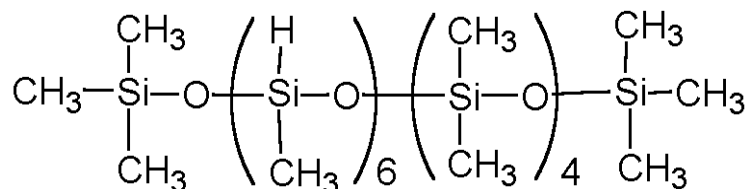
粘度40,000mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基含有量0.12重量%)100部と、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体3.3部(白金濃度0.5重量%)とを均一混合し触媒剤とした。

[硬化剤の調製]

粘度40,000mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基含有量0.12重量%)100部に、平均分子式が

40

【式3】



50

で示される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体 2.4 部、および硬化抑制剤として、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール 1.2 部を加え、均一になるまで混合し、硬化剤とした。

【0035】

[シリコンゴムシートの成形]

作製した主剤 1、主剤 2、触媒剤および硬化剤の各成分の混合重量比を後記する表 1 に示すように変えて均一混合し、これをプレス成形機で金型を用いて金型温度 150、加熱時間 5 分、型締め圧力 50 トンの条件で加熱硬化させて得た長辺 240 mm、短辺 120 mm、厚さ 2 mm の導電性シリコンゴムシートの硬さと体積抵抗率を測定し、その結果を表 1 に示した。

10

【0036】

[保存安定性の確認]

室温で 1 ヶ月間放置した主剤 1、主剤 2、触媒剤および硬化剤を用いて、上記と同様にしてシリコンゴムシートを作製し、硬さと体積抵抗率を測定した。その結果、調製直後の各成分を用いて得た測定値と、調整後室温で 1 ヶ月放置した各成分を用いて得た測定値との間に差は認められなかった。調整後室温で 1 ヶ月放置した各成分を用いて得た測定結果を表 1 に示した。

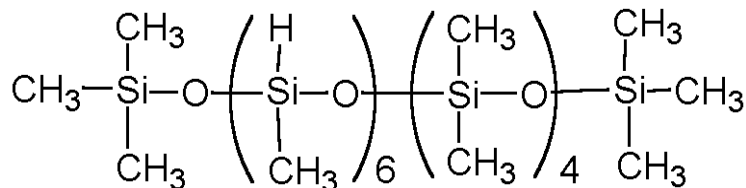
【0037】

【比較例 1】

主剤 1 および主剤 2 をそれぞれ 50 部：50 部の比率で混合した組成と同様になるように、実施例 1 で用いた粘度 40,000 mPa・s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ビニル基含有量 0.12 重量%）100 部、平均粒子径 5 μm の石英粉 30 部、DBP 吸油量 160 cc / 100 g、平均粒子径 40 nm の導電性ファーンブラック 1.5 部、DBP 吸油量 70 cc / 100 g、平均粒子径 75 nm のファーンブラック 5 部を均一混合した混合物を調製した。さらに、この混合物に白金の 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン錯体（白金濃度 0.5 重量%）を 0.25 重量部、および硬化抑制剤として、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノールを 0.06 部とを均一混合した後に、平均分子式が

20

【式 4】



30

で示される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体 1.2 部を加え、均一になるまで更に混合した。これを用いて実施例 1 と同様にしてシリコンゴムシートを作製し、シートの硬さと体積抵抗率を測定した。その測定結果を表 1 に示した。

【0038】

【比較例 2】

実施例 1 で調製した主剤 2 を 100 部と実施例 1 で調製した触媒剤 5 部とを混合して組成物 A を調製した。また主剤 2 を 100 部と実施例 1 で調製した硬化剤 5 部とを混合し組成物 B を調製した。続いて、組成物 A には実施例 1 で調製した硬化剤を 5 部、組成物 B には実施例 1 で調製した触媒剤を 5 部混合して、実施例 1 と同様にしてそれぞれシリコンゴムシートの作製を行い、硬さと体積抵抗率の測定を行った。また、これらの組成物の保存安定性を調べるために、組成物 A および組成物 B を室温で 1 ヶ月放置した後、上記と同様にしてそれぞれシリコンゴムシートの作製を行い、硬さと体積測定率の測定を行った。その結果、組成物 A については全く硬化せず触媒の失活が認められた。また、組成物 B においても JIS タイプ A 硬さが初期に比べて低い値となり、硬化剤のカーボンによる吸着

40

50

や切断と推察される変化が認められた。これらの測定結果を表 1 に示した。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

配合比 (部)	実施例 1			比較例 1	比較例 2	
主剤 1	7 5	5 0	2 5	—		
主剤 2	2 5	5 0	7 5	—		
触媒剤	5	5	5	—		5
硬化剤	5	5	5	—	5	
組成物 A					1 0 5	
組成物 B						1 0 5
調製直後の各成分を用いた実験結果						
硬さ(JIS タイプ A)	2 0	2 0	2 1	2 1	2 1	2 1
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)						
平均値	2×10^9	7×10^8	8×10^7	8×10^8	2×10^7	2×10^7
最大値	3×10^9	8×10^8	1×10^8	5×10^9	3×10^7	3×10^7
最小値	8×10^8	1×10^8	5×10^7	1×10^8	1×10^7	1×10^7
調整後室温 1 ヶ月放置の各成分を用いた実験結果						
硬さ(JIS タイプ A)	2 0	2 0	2 1	—	未硬化	1 5
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)				—	未硬化	
平均値	2×10^9	6×10^8	7×10^7		—	1×10^7
最大値	3×10^9	8×10^8	9×10^7		—	3×10^7
最小値	9×10^8	2×10^8	4×10^7		—	1×10^7

【 0 0 4 0 】

【実施例 2】

実施例 1 で調製した主剤 1、主剤 2、触媒剤および硬化剤をそれぞれ主剤 1 用タンク、主剤 2 用タンク、触媒剤用タンクおよび硬化剤用タンクに入れ、各タンクに接続した供給ポンプおよび各供給ポンプに接続した供給量調整器により各成分を後記する表 2 に示した重量比で動的混合装置に供給して均一に混合し、混合装置に直結した射出成形機に導入し、射出時間 5 秒、金型温度 150、加熱時間 5 分、型締め圧力 100 トンの条件で長辺 240 mm、短辺 120 mm、厚さ 2 mm のシリコンゴムシートの成形を行った。得られたシリコンゴムシートの硬さと体積抵抗率を測定し、その結果を表 2 に示した。また、上記の各実験において、混合装置吐出部から導電性液状シリコンゴム組成物を一部抜き

10

20

30

40

50

取り、キュラストメーターV型を用いてその硬化速度を調べた。その結果も表2に示した。

【0041】

【表2】

配合比 (部)	実施例2				
	75	50	25	50	50
主剤1	75	50	25	50	50
主剤2	25	50	75	50	50
触媒剤	5	5	5	7	5
硬化剤	5	5	5	5	7
硬さ (JIS タイプ A)	20	20	20	20	25
インダクションタイム (秒) 130℃	30	30	30	24	37
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)					
平均値	2×10^9	5×10^8	7×10^7	5×10^8	1×10^8
最大値	3×10^9	8×10^8	9×10^7	8×10^8	3×10^8
最小値	7×10^8	1×10^8	3×10^7	1×10^8	8×10^7

【0042】

【実施例3】

[主剤3の調製]

粘度40,000 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基含有量0.12重量%)100部、平均粒子径5 μm の石英粉33部、DBP吸油量70cc/100g、平均粒子径75nmのファネスブラック6.6部を均一混合した。本主剤3を100部と前述した触媒剤および硬化剤をそれぞれ5部とを均一になるまで混合し、実施例1と同様にして得た厚さ2mmの導電性シリコンゴムシートの硬さは20であり、体積抵抗率の平均値、最大値および最小値はそれぞれ 6×10^{10} 、 8×10^{10} および 2×10^{10} であった。

[主剤4の調製]

粘度40,000 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基含有量0.12重量%)100部、平均粒子径5 μm の石英粉33部、デンカブラック(アセチレンブラック)4.4部、DBP吸油量70cc/100g、平均粒子径75nmのファネスブラック6.6部を混合した。本主剤4を100部と前述した触媒剤および硬化剤をそれぞれ5部とを均一になるまで混合し、実施例1と同様にして得た厚さ2mmの導電性シリコンゴムシートの硬さは20であり、体積抵抗率の平均値、最大値および最小値はそれぞれ 3×10^6 、 3×10^6 および 1×10^6 であった。

[シリコンゴムの成形]

調製した主剤3および主剤4ならびに実施例1で調製した触媒剤および硬化剤の混合重量比を50:50:5:5の比率で均一に混合し、実施例1と同様にして得たシリコンゴ

ムシートの硬さは20であり、体積抵抗率の平均値、最大値および最小値はそれぞれ 1×10^7 、 3×10^7 および 7×10^6 であった。

【0043】

[発明の効果]

本発明の導電性液状シリコーンゴム組成物は、(A)成分～(D)成分からなるので、使用可能期間が長く、任意の安定した体積抵抗率を有する導電性シリコーンゴム成形物になり得るという特徴を有する。また本発明の導電性シリコーンゴム成形物の製造方法は、任意の硬さおよび体積抵抗率を有する該導電性シリコーンゴム成形物を再現性良くかつ効率よく製造できるという特徴を有する。また本発明の導電性シリコーンゴム成形物は安定した体積抵抗率を有するという特徴を備える。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 13/00 (2006.01) H 0 1 B 13/00 5 0 1 P

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特許第3235434(JP, B2)
特開平08-120176(JP, A)
特開平10-030059(JP, A)
特開平10-152563(JP, A)
特開平09-031331(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00-83/16
C08J 5/00-5/24
C08K 3/00-3/40
H01B 1/00-1/24
13/00-13/32