(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5872964号
(P5872964)

(45)発行日　平成28年3月1日(2016.3.1)　(24)登録日　平成28年1月22日(2016.1.22)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 83/08	(2006.01)	C08L	83/08
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04

請求項の数 7　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2012-121857(P2012-121857)
(22)出願日　平成24年5月29日(2012.5.29)
(65)公開番号　特開2013-245329(P2013-245329A)
(43)公開日　平成25年12月9日(2013.12.9)
審査請求日　平成26年11月14日(2014.11.14)

(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
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108578
弁理士　高橋　詔男
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサン、
（Ｂ）ＢＥＴ比表面積５０ｍ^2／ｇ以上のシリカ微細粉末、
（Ｃ）カーボンブラック、
（Ｄ）グラフェン構造を有する繊維状の炭素同素体、および
（Ｅ）一般式：Ｒ$^3{}_a$ＳｉＸ$_{4-a}$（式中、Ｒ^{3}は炭素原子数１～１０の一価炭化水素基であり、Ｘは加水分解性基であり、ａは０または１である）で表されるオルガノシラン、またはその部分加水分解縮合物であるオルガノシロキサンオリゴマーの架橋剤
を含み、
前記（Ｂ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して６～５０質量部の量で含まれ、
前記（Ｃ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１～２０質量部の量で含まれ、
前記（Ｄ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１．５質量部以上かつ５．０質量部以下の量で含まれ、
前記（Ｅ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１～３０質量部の量で含まれる、導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物。
【請求項２】
前記（Ａ）成分が、
ＨＯ（Ｒ^{1}Ｒ^{2}ＳｉＯ）$_n$ＯＨ

（式中、R^1は炭素原子数１～２０の一価炭化水素基、R^2のうち５０～１００モル％は炭素原子数１～１２のフッ素置換アルキル基であり、残りのR^2は炭素原子数１～２０の一価炭化水素基であり、ｎは２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓとなる値である）
で表されるフルオロポリシロキサンである、請求項１に記載の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物。
【請求項３】
前記ｎが１００～５００の値である、請求項２に記載の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物。
【請求項４】
前記（Ｄ）成分が、カーボンナノファイバまたはカーボンナノチューブである、請求項１～３のいずれか一項に記載の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物。
【請求項５】
前記（Ｅ）成分が、トリケトキシモシランまたはトリアセトキシシランである、請求項１～４のいずれか一項に記載の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物。
【請求項６】
さらに、（Ｆ）２５℃における粘度が１～９００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサンを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物。
【請求項７】
前記（Ｆ）成分が、前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～５０質量部の量で含まれる、請求項６に記載の導電性室温硬化型フルオロ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、導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
湿式電子写真装置に使用されるロール等の構成部材として、シリコーンゴム硬化物が使用されている。このシリコーンゴム組成物は、物理的強度に優れ、適度な導電性を有することが求められている。
【０００３】
従来、室温硬化型シリコーンゴム組成物は、シーラントとしての使用に適することが知られているが、引張強さ、および耐溶剤性等に問題があり、その使用が制限されていた。そこで、これらの問題を解決するために、フルオロシリコーンゴムを用いることが提案されている。
【０００４】
例えば、特開平２－４３２６４号公報では、引張強さを改良したシーラントを提供するために、フルオロシリコーン重合体および強化用シリカを含む組成物が提案されている。また、特開平６－２６２６２１号公報および特表２００４－５０５１３４号公報では、シーラントの耐溶剤性等を改良するために、シラノール末端フルオロシリコーンを含む組成物が提案されている。しかし、これらのシーラントは導電性を有するものではなく、あくまでもシーラントとして有用な組成物を提案するものに過ぎなかった。
【０００５】
これに対し、湿式電子写真装置に用いる部材としてフルオロシリコーンゴムを使用することも提案されている。例えば、特開平１１－１６７２９５号公報および特開平７－２９５４０３号公報では、湿式写真装置の金属ドラムの表面層として、導電性のフルオロシリコーンゴムを使用することが提案されている。しかし、これらのフルオロシリコーンゴムの具体的な組成等については十分に開示されておらず、その導電性、ならびに硬化後の物理的強度および表面平滑性等の特性についても、必要とされる性能を全て充足することが

できるものではなかった。
【０００６】
また、特開２００４－２２１０７１号公報では、導電性塗料または導電性接着剤において、その導電性、マイグレーションの防止等を目的として、特定の構造を有する気相法炭素繊維と、黒鉛粒子および／または非晶質炭素粒子とを含む導電性組成物用炭素質材料が提案されている。さらに、その樹脂製分としてシリコーンが例示されている。この組成物は導電性に優れるものの、硬化後の引張強さ等の物理的強度については問題があった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開平２－４３２６４号公報
【特許文献２】特開平６－２６２６２１号公報
【特許文献３】特表２００４－５０５１３４号公報
【特許文献４】特開平１１－１６７２９５号公報
【特許文献５】特開平７－２９５４０３号公報
【特許文献６】特開２００４－２２１０７１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
したがって、従来の室温硬化型シリコーンゴム組成物は、導電性を有する用途として使用する場合、十分な導電性と優れた物理的強度を兼ね備えることができないという欠点があった。また、硬化後の表面平滑性、耐溶剤性、および接着性についても満足できるものではなかった。
【０００９】
本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、硬化後の優れた物理的強度と導電性を兼ね備えた硬化物を与えるための導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物を提供することを目的とする。また、取扱い性に優れた粘度を有し、硬化後の表面平滑性、耐溶剤性、および接着性にも優れる導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物を提供することも目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者らは上記目的を達成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、
（Ａ）２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサン、
（Ｂ）ＢＥＴ比表面積５０ｍ^2／ｇ以上のシリカ微細粉末、
（Ｃ）カーボンブラック、
（Ｄ）グラフェン構造を有する繊維状の炭素同素体、および
（Ｅ）架橋剤
を含み、（Ｄ）成分は（Ａ）成分１００質量部に対して１．５質量部以上の量で含まれる、導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物によって達成される。
【００１１】
前記（Ａ）成分は、
$HO(R^1R^2SiO)_nOH$
（式中、R^1は炭素原子数１～２０の一価炭化水素基、R^2のうち５０～１００モル％は炭素原子数１～１２のフッ素置換アルキル基であり、残りのR^2は炭素原子数１～２０の一価炭化水素基であり、ｎは２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓとなる値である）
で表されるフルオロポリシロキサンであることが好ましく、ｎは１００～５００の値であることが特に好ましい。

【００１２】
前記（Ｂ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して６～５０質量部の量で含まれることが好ましい。
【００１３】
前記（Ｃ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１～２０質量部の量で含まれることが好ましい。
【００１４】
前記（Ｄ）成分は、カーボンナノファイバまたはカーボンナノチューブであることが好ましい。
【００１５】
前記（Ｄ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して５．０質量部以下の量で含まれることが好ましい。
【００１６】
前記（Ｅ）成分は、トリケトキシモシランまたはトリアセトキシシランであることが好ましい。
【００１７】
前記（Ｅ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１～３０質量部の量で含まれることが好ましい。
【００１８】
本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は、さらに（Ｆ）２５℃における粘度が１～９００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサンを含むことができる。
【００１９】
前記（Ｆ）成分は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～５０質量部の量で含まれることが好ましい。
【発明の効果】
【００２０】
本発明によれば、硬化後の引張強さ等の物理的強度に優れ、かつ導電性を示す導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物を提供することができる。
【００２１】
また、本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は、硬化後の表面平滑性、耐溶剤性、および接着性にも優れる。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は、
（Ａ）２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサン、
（Ｂ）ＢＥＴ比表面積５０ｍ^2／ｇ以上のシリカ微細粉末、
（Ｃ）カーボンブラック、
（Ｄ）グラフェン構造を有する繊維状の炭素同素体、および
（Ｅ）架橋剤
を含み、（Ｄ）成分は（Ａ）成分１００質量部に対して１．５質量部以上の量で含まれることを特徴とする。
【００２３】
（Ａ）成分は、２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは５，０００～５００，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１０，０００～１００，０００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサンである。
【００２４】
本発明の（Ａ）成分は、２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサンであれば特に限定されないが、

$HO(R^1R^2SiO)_nOH$

（式中、R^1は炭素原子数１～２０の一価炭化水素基、R^2のうち５０～１００モル％は炭素原子数１～１２のフッ素置換アルキル基であり、残りのR^2は炭素原子数１～２０の一価炭化水素基であり、ｎは２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓとなる値である）

で表されるフルオロポリシロキサンであることが好ましい。

【００２５】

R^1およびR^2の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、およびヘプチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、およびヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、およびナフチル基等のアリール基；ベンジル基、およびフェネチル基等のアラルキル基；ならびにクロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、およびノナフルオロブチルエチル基等の置換アルキル基が例示される。

【００２６】

R^2のフッ素置換アルキル基は、その１つ以上の水素がフッ素で置換されたアルキル基を表し、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、およびヘプチル基が例示される。フッ素置換アルキル基としては、３，３，３－トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、およびノナフルオロブチルエチル基等のパーフルオロアルキル基が例示される。

【００２７】

ｎは２５℃における粘度が１，０００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓとなる値であるが、１００～５００の値であることが好ましい。

【００２８】

本発明の（Ｂ）成分は、ＢＥＴ比表面積５０m^2／ｇ以上のシリカ微細粉末であり、未硬化時および硬化後の組成物の物理的強度を高める働きをする。シリカ微細粉末としては、例えばヒュームドシリカ等の乾式シリカ、湿式シリカ等の合成シリカ、およびこれらの混合物が使用される。これらのシリカは表面に多量のシラノール基を有しているため、例えばハロゲン化シラン、アルコキシシラン、および各種シラザン化合物（例えばヘキサメチルジシラザン、およびテトラメチルジビニルジシラザン）等のシリル化剤により表面処理されたいわゆる疎水性シリカとして使用することもできる。なお、疎水性シリカを使用する代わりに、（Ａ）成分のフルオロポリシロキサンとシリカ微細粉末とを混合して得られたマスターバッチを使用することも可能である。

【００２９】

本発明の（Ｂ）成分のシリカ微細粉末は、ＢＥＴ法で測定した比表面積が５０m^2／ｇ以上であり、１００～３００m^2／ｇであることが好ましい。比表面積が５０m^2／ｇ未満では、十分な強度特性を付与できないおそれがあるからである。

【００３０】

本発明の（Ｂ）成分のシリカ微細粉末は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して６～５０質量部の量で含まれることが好ましく、１０～２０質量部の量で含まれることがより好ましい。（Ｂ）成分の量が上記範囲に含まれる場合、硬化物に十分な引張強さを与えることができる。

【００３１】

本発明の（Ｃ）成分はカーボンブラックであり、硬化物に導電性を付与する働きをする。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、ガスブラック、ランプブラック、サーマルブラックおよびチャンネルブラックが例示される。なお、（Ａ）成分のフルオロポリシロキサンとカーボンブラックとを混合して得られたマスターバッチを使用することも可能である。

【００３２】

本発明の（Ｃ）成分のカーボンブラックは、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１～

２０質量部の量で含まれることが好ましく、５～１０質量部の量で含まれることがより好ましい。（Ｃ）成分の量が上記範囲に含まれる場合、硬化物を導通させ、体積抵抗率を低下させることができる。

【００３３】

本発明の（Ｄ）成分はグラフェン構造を有する繊維状の炭素同素体であり、硬化物の体積抵抗率を低下させる働きをする。グラフェン構造を有する繊維状の炭素同素体は、カーボンナノファイバまたはカーボンナノチューブであることが好ましい。カーボンナノファィバのグラフェン層の配向構造は特に限定されず、プレート状構造、ヘリンボーン型構造、カップスタック型構造、およびリボン型構造が例示される。カーボンナノチューブは中空で繊維状の炭素材料を意味し、一方の端部が閉じられた円錐状を呈するカーボンナノホーンであってもよい。カーボンナノチューブのグラフェン面は単層、二層、または三層以上の多層であってもよい。気相成長炭素繊維はカーボンナノチューブの一種であり、炭素網面の結晶が年輪状に巻かれて積層した構造を有している炭素繊維であり、内部に中空部を有するものである。

【００３４】

（Ｄ）成分の外径は２～１０００ｎｍであることが好ましく、１０～５００ｎｍであることがより好ましい。また、長さは１０ｎｍ～１００μｍであることが好ましく、１００ｎｍ～２０μｍであることがより好ましい。外径および長さが上記範囲に含まれる場合、良好な表面平滑性を得ることができる。

【００３５】

本発明の（Ｄ）成分のグラフェン構造を有する繊維状の炭素同素体は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１．５質量部以上の量で含まれることが必要であり、５．０質量部以下の量で含まれることが好ましい。（Ｄ）成分の量が上記範囲に含まれる場合、硬化物の体積抵抗率を低下させることができ、良好な表面平滑性を得ることができる。

【００３６】

本発明の（Ｅ）成分は（Ａ）成分の架橋剤であり、ケイ素原子結合加水分解性基を少なくとも２個、好ましくは３個または４個有する。一般式：$R^3{}_aSiX_{4-a}$（式中、R^3は炭素原子数１～１０の一価炭化水素基であり、Ｘは加水分解性基であり、ａは０または１である）で表されるオルガノシラン、およびその部分加水分解縮合物であるオルガノシロキサンオリゴマーが代表的である。Ｒの一価炭化水素基としては、R^1およびR^2で例示したものと同じものを例示することができ、Ｘとしては、ジメチルケトキシモ基，メチルエチルケトキシモ基などのケトキシモ基（ケトキシミノ基と称されることもあり、一般式：-Ｏ-Ｎ=ＣR^4 R^5で示される基（式中、R^4およびR^5は同一または異なるアルキル基であり、炭素原子数１～６のアルキル基が好ましい）]；メトキシ基、およびエトキシ基などのアルコキシ基；アセトキシ基などのアシロキシ基；Ｎ－ブチルアミノ基、およびＮ、Ｎ－ジエチルアミノ基などのアルキルアミノ基；Ｎ－メチルアセトアミド基などのアシルアミド基；ならびにＮ，Ｎ－ジエチルアミノキシ基などのＮ，Ｎ－ジアルキルアミノキシ基；プロペノキシ基などのアルケニロキシ基が例示される。なかでも、ケトキシモ基およびアシロキシ基が好ましい。

【００３７】

（Ｅ）成分の架橋剤は、テトラケトキシモシラン、トリケトキシモシラン、トリアセトキシシランおよびこれらの混合物が好ましい。トリケトキシモシランとしては、メチルトリケトキシモシラン、およびビニルトリケトキシモシランが例示され、トリアセトキシシランとしては、メチルトリアセトキシシラン、およびエチルトリアセトキシシランが例示される。

【００３８】

本発明の（Ｅ）成分の架橋剤は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して１～３０質量部の量で含まれることが好ましい。（Ｅ）成分の量が上記範囲に含まれる場合、組成物を十分に硬化させることができ、また、優れた接着性を得ることができる。

【００３９】

本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は、さらに（Ｆ）２５℃における粘度が１～９００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサンを含むことができる。

【００４０】

本発明の（Ｆ）成分の２５℃における粘度が１～９００ｍＰａ・ｓの分子鎖末端水酸基封鎖フルオロポリシロキサンは、前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～５０質量部の量で含まれることが好ましい。

【００４１】

本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他の任意成分として、各種の添加剤、例えば、ヒュームド酸化チタン等の補強充填剤；珪藻土、アルミノ珪酸、酸化鉄、酸化亜鉛、および炭酸カルシウム等の非補強充填剤；酸化アルミニウム、および銀粉末などの熱伝導性充填剤；ならびにこれらの充填剤をオルガノシラン、およびポリオルガノシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理したものを配合してもよい。また、必要に応じてメチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンなどの溶媒、顔料、染料、耐熱剤、難燃剤、内部離型剤、可塑剤、ミネラルオイル、および無官能のシリコーンオイル等のシリコーンエラストマー組成物に汎用される添加剤を配合してもよい。

【００４２】

本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は、上記（Ａ）～（Ｅ）成分、好ましくは上記（Ａ）～（Ｅ）成分および（Ｆ）成分を配合した組成物、またはこれらに必要に応じて上記の各種添加剤を配合した組成物を公知の混合手段により均一に混合することにより容易に製造することができる。ここで、使用する混合手段としては、ホモミキサー、パドルミキサー、ホモディスパー、コロイドミル、真空混合攪拌ミキサー、およびプラネタリーミキサーが例示されるが、少なくとも（Ａ）～（Ｅ）成分を均一に混合できるものであれば特に限定されるものではない。なお、（Ｂ）シリカ微細粉末および（Ｃ）カーボンブラックは、予め、（Ａ）成分の一部と（Ｂ）シリカ微細粉末または（Ｃ）カーボンブラックとを配合したシリカマスターバッチまたはカーボンマスターバッチを調製した後、これらのマスターバッチと残りの（Ａ）成分および他の成分を混合することが好ましい。

【００４３】

本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は、いわゆる一成分硬化型でも二成分硬化型でもよいが、作業性の点では一成分硬化型であることが好ましい。本発明の接着剤が一成分硬化型の場合は、本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は密閉カートリッジ等の容器中に封入されて貯蔵され、使用時に当該容器から取り出して空気中に曝露した状態で使用される。これにより、一成分硬化型の本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物は空気中に存在する水分によって硬化して、ゴム弾性を有するシリコーンゴムとなる。

【００４４】

本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の硬化物は、ＪＩＳ Ｋ ６２５１に規定された破断時の引張強さおよび伸びが、それぞれ、２．０ＭＰａ以上、２００％以上であることが好ましい。導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の硬化物の引張強さおよび伸びがこの範囲であると、硬化物が薄い被膜等であっても十分な柔軟性と強度を有するからである。

【００４５】

本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の硬化物は、５Ｖ印加時の体積抵抗率が1×10^{2}～1×10^{12}Ω・ｃｍであることが好ましく、1×10^{5}～1×10^{11}Ω・ｃｍであることがより好ましい。

【００４６】

本発明の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の硬化物は、湿式電子写真装置に使用される中間転写体等のロールやベルト等の構成部材として好適に使用することが

できる。
【実施例】
【００４７】
以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、部はいずれも質量部を意味する。
【００４８】
＜導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の調製＞
（シリカマスターバッチの作製）
２５℃における粘度が約６０Ｐａ．ｓの両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン１００部をプラネタリーミキサーに投入した。次にヘキサメチルジシラザンで処理したヒュームドシリカ［日本アエロジル（株）製、商品名：アエロジルＲＤＸ２００（ＢＥＴ法比表面積２００ｍ^2／ｇ）］４０部を攪拌と投入を繰り返しながら１０分割にて投入した。次に１３３３Ｐａ以下になるようタンク内を減圧し、１７５℃に加熱しながら９０分間攪拌した。続いて減圧レベルをキープしながら、冷却攪拌を６０分間実施した。次いで攪拌を止め、窒素パージさせながら常圧に戻し、シリカマスターバッチを作成した。
【００４９】
（カーボンマスターバッチ－１の作製）
２５℃における粘度が約６０Ｐａ・ｓの両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン１００部とカーボンブラック（電気化学工業（株）製、デンカブラック（登録商標））１２部をプラネタリーミキサーに投入し、常圧下、常温にて攪拌した。次に得られた混合物を３本ロールミルにかけ、５パスさせることによってカーボンブラックを均一分散させたカーボンマスターバッチを作成した。カーボンの分散性はグラインドメーターを用いて、ＪＩＳ　Ｋ５４００に基づいて測定し、１μｍ以上は不合格とした。
【００５０】
（カーボンマスターバッチ－２の作製）
カーボンブラック（電気化学工業（株）製、デンカブラック（登録商標））の部数を１７部にした以外は同様の方法で、カーボンマスターバッチ－２を作製した。
【００５１】
［実施例１］
２５℃における粘度が約６０Ｐａ・ｓの両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルポリシロキサンを２４．２部、カーボンマスターバッチ－１を５１．３部、シリカマスターバッチを４２部、直径が１５０ｎｍ、長さが約８μｍのマルチウォールカーボンナノチューブ（気相成長炭素繊維）を２．０部、および２５℃における粘度が約１０ｍＰａ．ｓの両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルシロキサンを６．０部、容量２５０ｃｃのプラスチックボトルに投入した。これをシンキー（株）製スーパーミキサー（ＡＲ－２５０）に投入し、攪拌モードにて２分間混合した。底部および内面をかき落とした後、再度同じ条件で２分間混合し、ベースとした。あらかじめＴＥＣＨＣＯＭ　ＳＹＳＴＥＭＳ社製ミックスヘッドをセットした３２５ｍＬカートリッジにベース１２５．５部を移し、遠心分離してカートリッジ内の空気を強制的に排気したのち、真空引きしたチャンバー内にて２３±２℃、相対湿度５５±５％環境下で一晩放置した。
【００５２】
このベース粘度を、２５℃においてＴＡインスツルメンス社製ＡＲ－５００を用いてコンティニュアスランプステップモードにて測定し、せん断速度が１０（１／ｓ）における見掛粘度を粘度とした。この結果を表１に示す。
【００５３】
ベース１２５．５部に対して、１４．７部のケトキシモシラン（ハネウェル社製：商品名ＯＳ－４０１５：テトラキス（メチルエチルケトキシモ）シランとビニルトリス（メチルエチルケトキシモ）シランの混合物）を８インチラムロッドに投入した後、前述のカートリッジに取り付け、パッケージキットを作成した。これをＴＥＣＨＣＯＭ　ＳＹＳＴＥ

ＭＳ社製ＴＥＣＫＫＩＴ　ＭＩＸＥＲ　ＴＳ６５００に装着して密閉下にてベースとオキシムシランを５分間混合した。混合後、ラムロッドを外してその箇所にノズルをとりつけ、シーラントコーキング用ガンにセットした。２ｍｍ厚シート状になるよう打設して、２３±２℃、相対湿度５５±５％で２週間硬化させた後にＪＩＳ　Ｋ　６２４９に基づいて測定したゴム物性を表２に示す。

【００５４】

［実施例２および比較例１～６］

表１の組成で組成物を調製した以外は実施例１と同様にして、粘度およびゴム物性を評価した。結果を表１および表２に示す。なお、表１中の「展開後組成」とは、シリカマスターバッチおよびカーボンマスターバッチに含まれる成分を、それぞれ両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルポリシロキサンとヒュームドシリカ、および両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルポリシロキサンとカーボンブラックのそれぞれの成分とした場合の組成を示す。

【００５５】

【表１】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン	部	24.2	24.2	24.2	44.2	40.0	20.0	24.2	24.2
カーボンマスターバッチ－1	部	51.3	51.3	51.3	51.3	－	－	51.3	51.3
カーボンマスターバッチ－2	部	－	－	－	－	58.5	58.5	－	－
シリカマスターバッチ	部	42.0	42.0	42.0	14.0	14.0	42.0	42.0	42.0
マルチウォールカーボンナノチューブ(D:150nm、L:8μm)	部	2.0	4.0	－	－	－	－	1.0	6.0
両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルシロキサンオリゴマー	部	6.0	6.0	6.0	7.8	6.0	6.0	6.0	6.0
オキシムシラン	部	14.7	14.7	14.7	18.4	14.7	14.7	14.7	14.7
合計	部	140.2	142.2	138.2	135.7	133.2	141.2	139.2	144.2
展開後組成									
両末端水酸基封止トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン	部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ヒュームドシリカ	部	12.0	12.0	12.0	4.0	4.0	12.0	12.0	12.0
カーボンブラック	部	5.5	5.5	5.5	5.5	8.5	8.5	5.5	5.5
気相法炭素繊維(D:150nm、L:8μm)	部	2.0	4.0	－	－	－	－	1.0	6.0
両末端水酸基封鎖トリフルオロプロピルメチルシロキサンオリゴマー	部	6.0	6.0	6.0	7.8	6.0	6.0	6.0	6.0
オキシムシラン	部	14.7	14.7	14.7	18.4	14.7	14.7	14.7	14.7
合計	部	140.2	142.2	138.2	135.7	133.2	141.2	139.2	144.2
ベース粘度(せん断速度10(1／s)での読み取り値)	Pa･s	414	564	293	135	196	437	373	694

【００５６】

＜硬化物の評価方法＞

（１）タックフリータイム

テフロン（登録商標）シート上に未硬化の試料を平らになるように置き、エチルアルコールで清浄にした指先でゴム表面に触れた。時間経過とともに異なる場所でそれを繰り返し、指先に試料が付着しなくなるまでの時間を計測した。

【００５７】

（２）硬さ
ＪＩＳ　Ｋ　６２５３に規定のタイプＡデュロメータを用いて測定した。
【００５８】
（３）引張強さおよび伸び
ＪＩＳ　Ｋ　６２５１に規定の方法により、破断時の引張強さおよび伸びを測定した。
【００５９】
（４）体積抵抗率
厚さ２ｍｍのゴムシートをＳＵＳ３０４製金属板に乗せ、この上に直径５０ｍｍのＳＵＳ３０４製円筒電極を置いた。金属板および電極を日置電機株式会社製ハイテスター３２２２に結線して５Ｖ電圧印加したときの体積抵抗率を測定した。電極をゴムシートに載せてから１分後の体積抵抗率を読み取り、５回測定した平均値とした結果を表２に示す。
【００６０】
（５）アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）との接着性および耐溶剤性
ＮＢＲ製スポンジを覆うように室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物をコーティングして、２３±２℃、相対湿度５５±５％の環境にて２週間かけて硬化させた。このサンプルをイソパラフィン系溶剤（エクソンモービル社製、アイソパーＧ）中に浸漬した。浸漬開始から１週間後の膨潤度合い、およびＮＢＲとの接着性を、目視およびコーティングを爪により剥がすことにより評価した。膨潤度合いはコーティング層の長さ方向の寸法変化で評価し、膨潤度合いが５％以下であり、コーティング層に亀裂や剥離が認められなかったサンプルを良好と判断した。
【００６１】
（６）表面平滑性
室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物１００部をメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）１００部に均一溶解させた後、テフロン（登録商標）シート上にコーティングし、室温下でドラフト内で１日放置し、ＭＩＢＫを揮発させた。次いで２３±２℃、相対湿度５５±５％環境にて２週間かけて硬化させた。株式会社ハイロックス社製デジタルマイクロスコープＫＨ－７７００を用いて表面観察を実施した。１０００μｍ×６００μｍ範囲中の凸部分の数をカウントし、１０μｍ以上の高さの突部分の数が１０個以上のものの表面性を不良、５個以上のものをやや良好、５個未満のものを良好とした。
【００６２】

【表２】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
タックフリータイム	分:秒	10:33	10:01	09:33	14:05	11:02	09:53	11:04	10:25
硬さ(JISタイプA)	—	41	44	37	29	27	43	37	47
引張強さ(3号形)	MPa	2.6	2.5	2.6	1.1	1.7	2.6	2.5	2.9
伸び(3号形)	%	290	270	280	240	290	280	330	300
体積抵抗率	Ω・cm	6.1×10^{9}	5.3×10^{5}	導通せず	1.3×10^{6}	6.7×10^{4}	導通せず	導通せず	5.4×10^{3}
接着性	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐溶剤性	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
表面平滑性	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	やや良好

【００６３】

表２から明らかなように、実施例１および２の導電性室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物を硬化した場合には、適度な体積抵抗率を有し、硬さ、引張強さ、接着性、耐溶剤性、および表面平滑性のいずれも良好な硬化物が得られた。気相成長炭素繊維を含まない比較例１および４、ならびにその配合量が少ない比較例５の室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の硬化物は、導電性を示さなかった。また、シリカの配合量が少ない比較例２および３の室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の硬化物は、引張強さが小さく、物理的強度が劣っていた。さらに、気相成長炭素繊維の配合量の多い比較例６の室温硬化型フルオロシリコーンゴム組成物の硬化物は、表面平滑性が劣っていた。

フロントページの続き

(72)発明者　吉田　宏明
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング株式会社内

審査官　山村　周平

(56)参考文献　特開２０００－２７３３０７（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５０８９９９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００６／０６４７８３（WO，Ａ１）
国際公開第２００８／１２６６９０（WO，Ａ１）
特開２００７－１６９３５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　８３／００－８３／１６
Ｃ０８Ｋ　３／００－１３／０８
Ｈ０１Ｂ　１／００－１／２４