

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/110565 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/28 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08L 83/07 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086943
- (22) 国際出願日: 2016年12月12日(12.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-252782 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社(DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 昭宏(NAKAMURA, Akihiro); 〒2990108 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 Chiba (JP). 入江 正和(IRIE, Masakazu); 〒2990108 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 Chiba (JP). 野副 次雄(NOZOE, Tsugio); 〒2990108 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 Chiba (JP). 遠藤 修司(ENDO, Syuji); 〒2990108 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 Chiba (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SPONGE-FORMING LIQUID SILICONE RUBBER COMPOSITION AND SILICONE RUBBER SPONGE

(54) 発明の名称: スポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物およびシリコーンゴムスポンジ

(57) Abstract: A sponge-forming liquid silicone rubber composition which forms a low-density sponge having a uniform and fine open cell structure, and which is composed at least of (A) an organopolysiloxane having at least two alkenyl groups in each molecule, (B) an organopolysiloxane having at least two silicon atom-bonded hydrogen atoms in each molecule, (C) a mixture of water and an inorganic thickening agent, (D) a surfactant that is composed of a nonionic surfactant having an HLB value of 3 or more and a nonionic surfactant having an HLB value of less than 3, (E) a hydrosilylation catalyst and (F) a curing retardant.

(57) 要約: 均一で微細な連続気泡構造を有する低密度のスポンジを形成する、(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B) 一分子中に少なくとも2個の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、(C) 水と無機系増粘剤からなる混合物、(D) HLBの値が3以上であるノニオン系界面活性剤とHLBの値が3未満であるノニオン系界面活性剤からなる界面活性剤、(E) ヒドロシリル化反応触媒、および(F) 硬化遅延剤から少なくともなるスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物。



WO 2017/110565 A1

明 細 書

発明の名称：

スポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物およびシリコーンゴムスポンジ 技術分野

[0001] 本発明は、スポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物、および該組成物を架橋した後、水を除去して得られる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、耐熱性、耐候性に優れ、軽量であることから、自動車部品；複写機やプリンター等の画像形成装置のロールやベルト；その他、各種シール部品等に使用されている。

[0003] このようなシリコーンゴムスポンジを形成するためのシリコーンゴム組成物としては、例えば、一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、一分子中に少なくとも2個の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、スメクタイトクレーを含有する水、ノニオン系界面活性剤、およびヒドロシリル化反応用触媒からなるスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物（特許文献1参照）、分子鎖両末端がアルケニル基で封鎖され、分子鎖側鎖にアルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン、分子鎖側鎖にアルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個の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、水とスメクタイトクレーからなる混合物、ノニオン系界面活性剤、ヒドロシリル化反応用触媒、および硬化遅延剤からなるスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物（特許文献2参照）が知られている。

[0004] しかし、このようなスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物を用いて、低密度のスポンジを形成するため、水の配合量を増加させると、水中にシリコーンゴム組成物を均一に分散させることが困難であり、また、得られるシリコーンゴムスポンジに均一で微細な連続気泡構造を形成することが困難で

ある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-346248号公報

特許文献2：特開2008-214625号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、均一で微細な連続気泡構造を有する低密度のシリコーンゴムスポンジを形成するスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、均一で微細な連続気泡構造を有し、低密度であるシリコーンゴムスポンジを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物は、

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B) 一分子中に少なくとも2個の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 {前記(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.4～20モルとなる量}、

(C) 水と無機系増粘剤からなる混合物 100～1000質量部、

(D) (D-1) HLBの値が3以上であるノニオン系界面活性剤、および
(D-2) HLBの値が3未満であるノニオン系界面活性剤からなる界面活性剤 {但し、(D-2)成分に対する(D-1)成分の質量比が少なくとも1である。} 0.1～15質量部、

(E) ヒドロシリル化反应用触媒(本組成物を架橋させるのに十分な量)、および

(F) 硬化遅延剤 0.001～5質量部
から少なくともなる。

[0008] (A) 成分は、(A-1) 分子鎖末端にアルケニル基を平均 2 個有し、分子鎖側鎖にアルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン 10～90 質量%、および (A-2) 分子鎖側鎖にアルケニル基を少なくとも 2 個有するジオルガノポリシロキサン 10～90 質量%からなるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0009] (C) 成分中の無機系増粘剤はスメクタイトクレーであることが好ましい。

[0010] さらに本組成物には、(G) シリカ微粉末を、(A) 成分 100 質量部に対して多くとも 20 質量部含有することが好ましい。

[0011] また、本発明のシリコーンゴムスポンジは、上記のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物を架橋した後、シリコーンゴムから水を除去して得られる。

[0012] このシリコーンゴムスポンジは、平均気泡径が 1 μ m 以上、50 μ m 未満であり、連続気泡率が 90% 以上であることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物は、均一で微細な連続気泡構造を有する低密度のスポンジを成形性良く形成できる。また、本発明のシリコーンゴムスポンジは、均一で微細な連続気泡構造を有し、低密度である。

発明を実施するための形態

[0014] (A) 成分は、本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A) 成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等の炭素数 2～12 のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、(A) 成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基としては、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数 1～12 のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシル基、ナフチル基等の炭素数 6～

12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～12のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換の前記アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

[0015] (A)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が例示され、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。(A)成分は、これらの分子構造を有する2種以上の混合物であってもよい。

[0016] このような(A)成分は、(A-1)分子鎖末端にアルケニル基を平均2個有し、分子鎖側鎖にアルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサンと(A-2)分子鎖側鎖にアルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサンの混合物であることが好ましい。

[0017] (A-1)成分は、分子鎖末端にアルケニル基を平均2個有し、分子鎖側鎖にアルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサンであり、具体的には、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、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、主鎖がジメチルシロキサン単位の繰り返しからなり、主鎖の一部が分岐し、分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、分岐鎖状のジメチルポリシロキサンが例示され、好ましくは、主鎖が実質的に直鎖状であるジオルガノポリシロキサンである。このような(A-1)成分の25℃における粘度は限定されないが、0.05～1000Pa・sの範囲内であることが好ましい。

[0018] (A-2)成分は、分子鎖側鎖にアルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサンであり、具体的には、トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、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、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・メチルフェニルシロキサン共重合体、主鎖がジメチルシロキサン単位とメチルビニルシロキサン単位の繰り返しからなり、主鎖の一部が分岐し、分子鎖末端がトリメチルシロキシ基で封鎖さ

れた、分岐鎖状のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体が例示され、好ましくは、主鎖が実質的に直鎖状であるジオルガノポリシロキサンである。このような(A-2)成分の25℃における粘度は限定されないが、0.05~1000 Pa・sの範囲内であることが好ましい。

[0019] (A-1)成分と(A-2)成分の配合比は限定されないが、得られるシリコンゴムスポンジの収縮率が改善することから、前記(A)成分は、(A-1)成分 10~90質量%、および(A-2)成分 10~90質量%からなることが好ましい。

[0020] (B)成分は、本組成物の架橋剤であり、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は限定されず、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が例示される。(B)成分中のケイ素原子結合有機基としては、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7~12のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフクロプロピル基等のハロゲン置換の前記アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

[0021] このような(B)成分としては、ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 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が例示され、好ましくは、直鎖状のオルガノポリシロキサンである。

[0022] (B)成分の含有量は、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本

成分中のケイ素原子結合水素原子が0.4～20モルの範囲内となる量であり、好ましくは、1.5～20モルの範囲内となる量、あるいは、1.5～10モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分中のケイ素原子結合水素のモル数が上記範囲内であると、得られるシリコーンゴムスポンジの圧縮永久歪が改善されるからである。

[0023] (C)成分は水と無機系増粘剤からなる混合物であり、本組成物を架橋して得られるシリコーンゴムから(C)成分中の水を除去することにより、シリコーンゴムスポンジとするための成分である。(A)成分中に(C)成分が安定して分散することから、(C)成分中の水はイオン交換水であることが好ましい。

[0024] (C)成分中の無機系増粘剤は、水の粘度を高め、(A)成分中に(C)成分が容易に分散し、(C)成分の分散状態を安定させるために配合される。この無機系増粘剤としては、天然または合成のものがあり、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイト、バイデライトおよびノントロナイト等の天然または合成のス멕タイトクレー；ケイ酸アルミニウムマグネシウム；および、これらとカルボキシビニルポリマーなどの水溶性有機ポリマーとの複合品が例示され、好ましくは、ベントナイトやモンモリロナイトなどのス멕タイトクレーである。このような、ス멕タイトクレーとしては、例えば、水熱合成品であるス멕トンSA（クニミネ工業株式会社製）、天然精製品であるベンゲル（株式会社ホーゲン製）が入手可能である。これらのス멕タイトクレーのpHはシリコーンゴムスポンジの耐熱性を維持する点からpH5.0～9.0の範囲内であることが好ましい。また、(C)成分中の無機系増粘剤の含有量は、水100質量部に対して0.1～10質量部の範囲内、あるいは0.5～5質量部の範囲内であることが好ましい。

[0025] (C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して100～1000質量部の範囲内であり、好ましくは、100～800質量部の範囲内、100～500質量部の範囲、200～500質量部の範囲内、あるいは、2

00～350質量部の範囲内である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、低密度のシリコンゴムスポンジを形成できるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、均一で微細な連続気泡構造を有するスポンジを形成できるからである。

[0026] (D)成分の界面活性剤は、(D-1)HLBの値が3以上であるノニオン系界面活性剤、および(D-2)HLBの値が3未満であるノニオン系界面活性剤からなる。(D)成分の界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、スクロース脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドが例示される。

[0027] (D)成分は、(D-1)成分と(D-2)成分からなり、(D-2)成分に対する(D-1)成分の質量比が少なくとも1であり、好ましくは、少なくとも5、少なくとも8、少なくとも10、あるいは少なくとも15である。また、(D-2)成分に対する(D-1)成分の質量比は、多くとも100以下であることが好ましく、より好ましくは、多くとも80、多くとも70、多くとも60、あるいは多くとも50である。これは、この質量比が上記の下限以上であれば、均一で微細な連続気泡構造を有する低密度のスポンジを形成できるからであり、一方、上記の上限以下であれば、(A)成分中に(C)成分を安定性良く分散することができ、結果として、均一で微細な連続気泡構造を有するスポンジを形成できるからである。

[0028] (D)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.1～15質量部の範囲内であり、好ましくは、0.2～3質量部の範囲内である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、均一で微細な連続気泡構造を有するスポンジを形成できるからであり、一方、上記範囲の上限以下

であると、耐熱性の優れるシリコーンゴムスポンジを形成できるからである。

- [0029] (E) 成分は、本組成物のヒドロシリル化反応を促進するためのヒドロシリル化反应用触媒であり、例えば、白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒が例示され、好ましくは白金系触媒である。このような (E) 成分としては、塩化白金酸；アルコール変性塩化白金酸；塩化白金酸とオレフィン類、ビニルシロキサン又はアセチレン化合物との配位化合物；白金とオレフィン類、ビニルシロキサン又はアセチレン化合物との配位化合物；その他、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムが例示される。
- [0030] (E) 成分の含有量は本組成物を架橋させるに十分な量であり、具体的には、(A) 成分および (B) 成分の合計量に対して、(E) 成分中の触媒金属が質量単位で 0.01 ~ 500 ppm の範囲内となる量、あるいは 0.1 ~ 100 ppm の範囲内となる量であることが好ましい。
- [0031] (F) 成分は、本組成物の硬化速度や作業可使時間を調整するための硬化遅延剤である。このような (F) 成分としては、3-メチルー1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチルー1-ヘキシン-3-オール、3-フェニルー1-ブチン-3-オール、1-エチニルー1-シクロヘキサノール等のアルキンアルコール；3-メチルー3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチルー3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニル基含有環状シロキサン；メチルトリス(3-メチルー1-ブチン-3-オキシ)シラン、ビニルトリス(3-メチルー1-ブチン-3-オキシ)シラン等のアルキン含有シランが例示される。
- [0032] (F) 成分の含有量は、本組成物の使用方法や成形方法に応じて適宜選択されるが、一般的には、(A) 成分 100 質量部に対して 0.001 ~ 5 質量部の範囲内である。
- [0033] 本組成物には、得られるシリコーンゴムスポンジの強度を向上させるため

、さらに（G）シリカ微粉末を含有してもよい。このような（G）成分としては、ヒュームドシリカ、沈降シリカ；これらのシリカ微粉末の表面を、例えば、鎖状のオルガノポリシロキサン、環状のオルガノポリシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、あるいは各種オルガノシラン等で表面処理したものが例示される。また、このような（G）成分のBET比表面積は限定されないが、好ましくは、 $50 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内、あるいは $80 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である。

[0034] （G）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、多くとも20質量部であり、好ましくは、多くとも15質量部であり、あるいは多くとも10質量部である。また、（G）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、少なくとも0.1質量部であることが好ましい。

[0035] 本組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、ヒュームド酸化チタン等の補強性充填剤；粉碎石英、結晶性シリカ、珪藻土、アスベスト、アルミノ珪酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強性充填剤；これらの充填剤をオルガノシラン、オルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理したもの；カーボンブラック、ベンガラ等の顔料；その他、耐熱剤、難燃剤、内部離型剤、可塑剤等を含有してもよい。

[0036] 本組成物は、上記各成分あるいはこれらに必要なに応じて各種添加剤を配合した組成物を公知の混練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。ここで使用するミキサーとしては、ホモミキサー、パドルミキサー、ホモディスペー、コロイドミル、真空混合攪拌ミキサー、自転公転ミキサーが例示されるが、（C）成分と（D）成分を（A）成分に十分に分散させることができるものであれば特に限定されるものではない。

[0037] かかる（A）～（F）成分、または（A）～（G）成分を含有して成るシリコーンゴム組成物は、例えば、次のような方法で製造することができる。なお、（G）成分を配合する場合は、予め、（A）成分の一部と（G）成分とを配合したシリカマスターバッチを調製した後、残余の（A）成分と他の成分を混合することが好ましい。

[0038] (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分、(F) 成分、および必要に応じて (G) 成分をミキサーに投入し、所定時間攪拌混合し、使用直前に (E) 成分を配合する方法；(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分、(E) 成分、および必要に応じて (G) 成分をミキサーに投入し、所定時間攪拌混合し、使用直前に (B) 成分と (F) 成分を配合する方法；(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分、および必要に応じて (G) 成分をミキサーに投入し、所定時間攪拌混合し、使用直前に (B) 成分、(E) 成分、および (F) 成分を配合する方法が例示される。

[0039] 保存安定性の点から、(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分、(E) 成分、および必要に応じて (G) 成分からなり、(B) 成分と (F) 成分を含まない組成物 (I)；(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分、(F) 成分、および必要に応じて (G) 成分からなり、(B) 成分と (E) 成分を含まない組成物 (II)；(B) 成分からなり、(C) 成分、(E) 成分、および (F) 成分を含まない組成物 (III)；(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分、(E) 成分、および必要に応じて (G) 成分からなり、(B) 成分と (F) 成分を含まない組成物 (I)；(F) 成分からなり、(B) 成分、(C) 成分、および (E) 成分を含まない組成物 (II)；(B) 成分からなり、(C) 成分、(E) 成分、および (F) 成分を含まない組成物 (III) からなる 3 成分型スポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物として保存し、成形に供する直前に組成物 (I) ~ (III) を混合することが好ましい。また、(A) 成分、(C) 成分、(D) 成分、(E) 成分、および必要に応じて (G) 成分からなり、(B) 成分と (F) 成分を含まない組成物 (I')；(B) 成分および (F) 成分からなり、(C) 成分と (E) 成分を含まない組成物 (II') からなる 2 成分型スポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物として保存し、成形に供する直前に前記組成物 (I') および (II') を混合することが好ましい。

[0040] 本組成物から種々の方法でシリコーンゴムスポンジを形成することができる。具体的には、本組成物を成型用の金型のキャビティに注入し、加圧下で

100℃未満、好ましくは50～90℃の温度に保持して含水状態のシリコーンゴム成形体を成形し、金型から取り出して120～250℃で加熱して含水状態のシリコーンゴム成形体から水を除去することにより、微細で均一な連続気泡を有するシリコーンゴムスポンジを得ることができる。また、本組成物をノズルからロッド状に吐出し、例えば、80～100℃の熱水中に導入して硬化させ、硬化物を熱風乾燥することにより紐状のシリコーンゴムスポンジを作製することもできる。また、本組成物を樹脂フィルム等の剥離性基材上にコーティングし、例えば50～120℃に加熱して硬化させ、熱風乾燥して水を除去する、あるいは、加熱して水を除去しつつ硬化させた後、剥離性基材を除くことによりシリコーンゴムスポンジシートを形成することができる。あるいは、本組成物を合成繊維織物やガラスクロス上にコーティングし、例えば、50～120℃に加熱して硬化させ、熱風乾燥して水を除去する、あるいは、加熱して水を除去しつつ硬化させることによりシリコーンゴムスポンジコーティング布を形成することができる。

[0041] なお、上記シリコーンゴム層の厚さは適宜選定されるが、0.05～80mm、特に、0.1～50mmであることが、シリコーンゴムのゴム弾性を有効に利用する点で好ましい。また、その上に形成されるフッ素樹脂又はフッ素ゴム層の厚さは、5～200μm、特に10～100μmが好ましい。

[0042] 本発明のシリコーンゴムスポンジは、加熱による熱変形（熱膨張）が小さく、変形回復性に優れる点から、90%以上の気泡が連続気泡であることが好ましい。ここで気泡が連続気泡であるかどうかは、スポンジを水中に沈め、所定時間減圧してスポンジ気泡中の空気を水に置換することで調べることができる。

実施例

[0043] 本発明のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物およびシリコーンゴムスポンジを実施例により詳細に説明する、なお、実施例中の粘度は25℃における値である。

[0044] <密度>

シリコーンゴムスポンジの密度を J I S K 6 2 6 8 に準じて測定した。
。

[0045] <硬さ (A s k e r C) >

シリコーンゴムスポンジの硬さを J I S K 7 3 1 2 に規定されたタイプ C 硬さ試験機を用いた試験方法に準じて測定した。なお、測定においては、厚さ 6 m m のシリコーンゴムスポンジ試験片を 2 枚重ねて使用した。

[0046] <引張強さ、伸び>

シリコーンゴムスポンジの引張強さ及び伸びを J I S K 6 2 5 1 に準じて測定した。

[0047] <気泡の状態>

シリコーンゴムスポンジ試験片の断面を目視にて観察し、
・断面全体にわたって気泡状態が均一なものを均一、
・一部過大気泡が認められるものを不均一
として評価した。

[0048] <平均気泡径>

シリコーンゴムスポンジ試験片をカミソリ刃で切断した中心部分を走査型電子顕微鏡にて観察し、0.04 m m²面積当り（気泡の数は 2 0 0 ~ 3 0 0 個程度）の気泡の直径を測定し、その数平均値を平均気泡径とした。

[0049] <収縮率>

長さ 7 0 m m 、幅 5 0 m m 、厚さ 6 m m のキャビティを有する金型を用いて成型したシリコーンゴムスポンジからなる硬さ測定用試験片の長尺方向の長さを測定して、次の式より収縮率を求めた。

[0050] [数1]

$$\text{収縮率 (\%)} = \frac{70 \text{ (mm)} - \text{測定値 (mm)}}{70 \text{ (mm)}} \times 100$$

[0051] <連続気泡率>

シリコーンゴムスポンジ試験片の質量と密度を測定し、次の式に代入して気泡部分の体積を求めた。なお、式中、シリコーンゴムの密度とは、(C)

成分と（D）成分を含まない他は同様に調製したシリコーンゴム組成物を架橋・硬化してなるシリコーンゴム試験片の密度である。

[0052] [数2]

$$\text{気泡部分の体積} = \left(\frac{\text{スポンジの質量}}{\text{スポンジの密度}} \right) - \left(\frac{\text{スポンジの質量}}{\text{シリコーンゴムの密度}} \right)$$

[0053] さらに、シリコーンゴムスポンジ試験片を水中に保持し、760 mmHg 減圧下3分間放置して水を吸収させ、吸水した水の質量を計り、水の密度を 1.0 g/cm^3 として次の式に代入し連続気泡率を求めた。

[0054] [数3]

$$\text{連続気泡率 (\%)} = \frac{\text{吸水した水の体積}}{\text{気泡部分の体積}} \times 100$$

[0055] [実施例1、2、比較例1、2]

下記のシリカマスターバッチ、（A）成分、（C）成分、（D）成分およびその他の成分を表1の配合比でホモミキサー（特殊機化株式会社製）に投入し、25℃で均一になるまで混合した。得られた混合物の一部を保存し、保存安定性を調べた。次いで、得られた混合物に、（B）成分、（E）成分および（F）成分を配合し、脱気してスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物を調製した。なお、表1中の[S i H/V i]は、組成物中、（A）成分に相当する成分中のビニル基の合計に対する（B）成分に相当する成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比を表す。

[0056] 得られたスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物を圧縮成形機を用いて、90℃/10分の条件下で架橋・硬化させ、含水状態のシリコーンゴム試験片を作製した。次に、この試験片を200℃で4時間、開放系に放置して試験片中の水を除去し、シリコーンゴムスポンジ試験片を得た。このシリコーンゴムスポンジ試験片を用いて、密度、硬さ、引張強さ、伸び、収縮率、連続気泡率を測定し、その結果を表1に示した。

[0057] シリカマスターバッチとして、粘度40 Pa・sの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 100質量部、BET比表

面積 $225 \text{ m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカ 40 質量部、ヘキサメチルジシラザン 7 質量部、水 2 質量部、粘度 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の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・メチルビニルシロキサン共重合体（ビニル基含有量＝約 10.9 質量％） 0.2 質量部をロスミキサーに投入し、室温で均一になるまで混合した後、減圧下、 200°C で 2 時間加熱処理したものを用いた。

[0058] (A-1) 成分として、次の成分を用いた。

(a-1) 成分：粘度 $9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の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（ビニル基含有量＝0.14 質量％）。

(a-2) 成分：粘度 $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の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（ビニル基含有量＝0.23 質量％）。

[0059] (A-2) 成分として、次の成分を用いた。

(a-3) 成分：粘度 $7.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルメチルビニルポリシロキサン（ビニル基含有量＝0.31 質量％）。

(a-4) 成分：粘度 $350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の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（ビニル基含有量＝約 1.17 質量％）。

(a-5) 成分：粘度 $350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 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＝約 0.9 質量％）。

[0060] (B) 成分として、粘度 $63 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 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・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子含有量＝約 0.70 質量％）を用いた。

[0061] (C) 成分として、スメクタイトクレー（株式会社ホーゲン製の有機ポリマー複合精製ベントナイト； $\text{pH} 6.5$ ） 1 質量部とイオン交換水 99.0 質量部をホモミキサーに投入し、室温で均一になるまで混合して調製した、水とスメクタイトクレーの混合物を用いた。

[0062] (D) 成分として、次の成分を用いた。

(d-1) 成分：HLB 4.3 のノニオン系界面活性剤（ソルビタン脂肪酸エステル、花王社製のレオドールSP-O10V）。

(d-2) 成分：HLB 1.8 のノニオン系界面活性剤（ソルビタン脂肪酸エステル、花王社製のレオドールSP-O30V）。

[0063] (E) 成分として、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（白金金属含有量＝約4000ppm）を用いた。。

[0064] (F) 成分として、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 2質量部と粘度10Pa・sの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（ビニル基含有量＝0.13質量%） 98質量部の混合物を用いた。

[0065] 顔料マスターバッチとして、ベンガラ（商品名：バイフェロクス、バイエル社製） 40質量部と粘度10Pa・sの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（ビニル基含有量＝0.13質量%） 60質量部の混合物を用いた。

[0066]

[表1]

		実施例		比較例	
		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
シリカマスターバッチ		17. 0	15. 0	15. 0	25. 0
(A-1)成分	(a-1)成分	44. 5	40. 0	32. 0	36. 0
	(a-2)成分	—	10. 0	—	—
(A-2)成分	(a-3)成分	8. 0	—	—	13. 0
	(a-4)成分	16. 5	—	21. 0	—
	(a-5)成分	—	20. 0	20. 0	15. 0
(B)成分		6. 4	6. 5	4. 5	5. 8
(C)成分		150	150	150	120
(D)成分	(d-1)成分	0. 98	1. 50	0. 5	0. 6
	(d-2)成分	0. 045	0. 08	—	1. 0
(E)成分		0. 22	0. 23	0. 20	0. 22
(F)成分		0. 74	0. 75	0. 75	0. 75
顔料マスターバッチ		6. 0	6. 0	6. 0	3. 0
SiH/Vi		4. 3	4. 6	1. 8	4. 0
密度(g/m ³)		0. 42	0. 43	0. 41	0. 48
硬さ(Asker C)		23	22	18	31
引張強さ(MPa)		0. 25	0. 25	0. 15	0. 20
伸び(%)		70	75	38	45
気泡の状態		均一	均一	不均一	不均一
平均気泡径(μm)		5	5	25	30
収縮率		4. 0	4. 0	5. 5	4. 5
連続気泡率(%)		100	100	90	75

産業上の利用可能性

[0067] 本発明のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物は、均一で微細な連続気泡構造を有する低密度のスポンジを形成することができるので、電子写真複写機、レーザビームプリンター、オンデマンド印刷機、ファクシミリ等の画像形成装置に使用されるロールやベルトの弾性材料；断熱材、吸音材、クッション、パッキン、ガスケット、パッド等の高温下で使用されるシリコーンゴムスポンジの形成用途に好適に使用される。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100質量部、
- (B) 一分子中に少なくとも2個の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 {前記(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.4～20モルとなる量}、
- (C) 水と無機系増粘剤からなる混合物 100～1000質量部、
- (D) (D-1)HLBの値が3以上であるノニオン系界面活性剤、および(D-2)HLBの値が3未満であるノニオン系界面活性剤からなる界面活性剤{但し、(D-2)成分に対する(D-1)成分の質量比が少なくとも1である。} 0.1～15質量部、
- (E) ヒドロシリル化反応用触媒(本組成物を架橋させるのに十分な量)、および
- (F) 硬化遅延剤 0.001～5質量部
- から少なくともなるスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物。
- [請求項2] (A)成分が、(A-1)分子鎖末端にアルケニル基を平均2個有し、分子鎖側鎖にアルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン 10～90質量%、および(A-2)分子鎖側鎖にアルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサン 10～90質量%からなるオルガノポリシロキサンである、請求項1に記載のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物。
- [請求項3] (C)成分中の無機系増粘剤がスメクタイトである、請求項1または請求項2に記載のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物。
- [請求項4] さらに(G)シリカ微粉末を、(A)成分100質量部に対して多くとも20質量部含有する、請求項1に記載のスポンジ形成性液状シリコーンゴム組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のスポンジ形成性液状シリコー

ンゴム組成物を架橋した後、シリコーンゴムから水を除去して得られるシリコーンゴムスポンジ。

[請求項6] 平均気泡径が $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $50\ \mu\text{m}$ 未満であり、連続気泡率が 90% 以上である、請求項 5 に記載のシリコーンゴムスポンジ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/28(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/28, C08K3/34, C08K5/103, C08L83/05, C08L83/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-214625 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims 1, 2, 3, 6, 8; paragraphs [0024], [0025], [0046] & US 2011/0021649 A1 claims 1, 2, 3, 6, 8; paragraphs [0030], [0031], [0063] & WO 2008/096882 A1 & EP 2118202 A1 & KR 10-2009-0114440 A & CN 101663358 A & AT 513879 T	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 February 2017 (07.02.17)

Date of mailing of the international search report
21 February 2017 (21.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086943

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/013847 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0012], [0027], [0028] & JP 5577250 B2 & US 2011/0190410 A1 paragraphs [0009] to [0016], [0044], [0045] & EP 2311912 A1 & CN 102112556 A & KR 10-2011-0039565 A	1-6
A	WO 2005/085357 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims 1, 2, 3, 4, 5, 11 & US 2008/0021125 A1 claims 1, 2, 3, 4, 5, 11 & EP 1724308 A1 & CN 1926195 A	1-6
A	JP 2004-143332 A (Shindo Sen'i Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 May 2004 (20.05.2004), claims 1, 3, 4; paragraph [0019] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/28, C08K3/34, C08K5/103, C08L83/05, C08L83/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-214625 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2008.09.18, 【請求項1】【請求項2】【請求項3】【請求項6】【請求項8】 【0024】【0025】【0046】 & US 2011/0021649 A1, claim1.2.3.6.8. [0030][0031][0063] & WO 2008/096882 A1 & EP 2118202 A1 & KR 10-2009-0114440 A & CN 101663358 A & AT 513879 T	1 - 6
A	WO 2010/013847 A1（東レ・ダウコーニング株式会社）2010.02.04, 【0012】【0027】【0028】	1 - 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|---|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

0 7 . 0 2 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横島 隆裕

4 F

3 9 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	& JP 5577250 B2 & US 2011/0190410 A1, [0009]-[0016] [0044] [0045] & EP 2311912 A1 & CN 102112556 A & KR 10-2011-0039565 A WO 2005/085357 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2005. 09. 15, 請求の範囲 1. 2. 3. 4. 5. 11. & US 2008/0021125 A1, claim 1. 2. 3. 4. 5. 11. & EP 1724308 A1 & CN 1926195 A	1 - 6
A	JP 2004-143332 A (新道繊維工業株式会社) 2004. 05. 20, 【請求項 1】 【請求項 3】 【請求項 4】 【0019】 (ファミリーなし)	1 - 6