(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
2008 年7 月10 日 (10.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/082001 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/075418

(22) 国際出願日: 2007 年12 月27 日 (27.12.2007)

(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 2006-356606
2006 年12 月28 日 (28.12.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・ダウコーニング株式会社 **(DOW CORNING TORAY CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目１番３号 Tokyo (JP). 宮崎義昭 **(MIYAZAKI, Yoshiaki)** [JP/JP]; 〒9190603 福井県あわら市矢地東レ・ダウコーニング株式会社内 Fukui (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川知一郎 **(HASEGAWA, Chiichiro)** [JP/JP]; 〒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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

WO 2008/082001 A1

(54) **Title:** THERMOSETTING SILICONE RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 加熱硬化性シリコーンゴム組成物

(57) **Abstract:** Disclosed is a thermosetting silicone rubber composition containing 0.001-10% by mass of a cerium oxide powder. This thermosetting silicone rubber composition is characterized in that when 0.1% by mass of the cerium oxide powder is dispersed in an alkenyl group-containing dimethylpolysiloxane raw rubber, the total light transmittance according to JIS K7105 through the resulting rubber having a thickness of 1 mm is not less than 90%. This thermosetting silicone rubber composition is excellent in thermal stability during production or in the uncured state, and enables to obtain a silicone rubber having excellent heat resistance after curing.

(57) 要約: 酸化セリウム粉末を、０．００１～１０質量%含有する加熱硬化性シリコーンゴム組成物であって、前記酸化セリウム粉末０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳＫ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上であることを特徴とする加熱硬化性シリコーンゴム組成物。製造時や未硬化時の熱安定性に優れ、硬化後は耐熱性に優れたシリコーンゴムを形成し得る。

明細書

加熱硬化性シリコーンゴム組成物

技術分野

[０００１]

本発明は特定の酸化セリウム粉末を配合した加熱硬化性シリコーンゴム組成物に関する。

背景技術

[０００２]

シリコーンゴム組成物に圧縮永久歪改良剤や耐熱剤として酸化セリウム粉末を配合することは知られている（例えば、特開昭５２－１４６５４号公報、特開昭６０－１７３０５０号公報参照）。しかし、酸化セリウム粉末を配合した未硬化シリコーンゴム組成物を７０℃を越える温度で放置すると、酸化セリウム粉末の高い反応性により、未硬化シリコーンゴム組成物の粘度が上昇したり、ゲルが発生したりするという問題があった。また、シリコーンゴム組成物製造工程において酸化セリウム粉末を配合する際には、このような不具合を避けるために、混練機中で混合物を十分に冷却するか、混練機から一旦取り出して冷却した後、別の混合機で配合する必要があり、製造時間の短縮が難しいという問題があった。また、従来の酸化セリウム粉末を配合したシリコーンゴム組成物の硬化物は不透明であり、使用用途が限定されるという問題もあった。

[０００３]

特開２０００－２１２４４４号公報には、水分散液のｐＨが特定の範囲である酸化セリウム粉末を配合したシリコーンゴム組成物が記載されている。しかし、未硬化のシリコーンゴム組成物の熱安定性はまだ十分でなく、当該シリコーンゴム組成物を硬化してなるシリコーンゴムの圧縮永久歪や２００℃を超える高温に曝した際の耐熱性を向上するために必要な酸化セリウムの配合量も多かった。

発明の開示

[０００４]

本発明の目的は、製造時や未硬化時の熱安定性に優れ、硬化後は耐熱性に優れたシリコーンゴムを形成し得る加熱硬化性シリコーンゴム組成物を提供することにある。

[０００５]

上記目的は、酸化セリウム粉末を、０．００１～１０質量%含有する加熱硬化性シリコーンゴム組成物であって、前記酸化セリウム粉末０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上であることを特徴とする加熱硬化性シリコーンゴム組成物により達成される。

[０００６]

上記加熱硬化性シリコーンゴム組成物は（Ａ）アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン　１００質量部、（Ｂ）補強性充填剤　５～１５０質量部、（Ｃ）硬化剤（本加熱硬化性シリコーンゴム組成物を硬化させるのに十分な量）および（Ｄ）０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上である酸化セリウム粉末（本加熱硬化性シリコーンゴム組成物中０．００１～１０質量%）からなることが好ましく、上記硬化剤としては有機過酸化物であることが好ましい。

[０００７]

上記酸化セリウム粉末としては、ゾルゲル法で製造された表面処理酸化セリウム粉末であることが好ましい。

[０００８]

本発明の加熱硬化性シリコーンゴム組成物は、製造時、比較的高温で酸化セリウム粉末を配合することができるので製造時間を短縮でき、製造時や未硬化時の熱安定性に優れている。本発明の加熱硬化性シリコーンゴム組成物は、硬化して圧縮永久歪が小さく、２００℃を超える高温に曝しても引張強さなどの物理特性の低下が

少ない、耐熱性に優れたシリコーンゴム成形品を形成し得るという特徴を有する。また、本発明の加熱硬化性シリコーンゴム組成物は、硬化して圧縮永久歪が小さく、２００℃を超える高温に曝しても引張強さなどの物理特性の低下が少ない、耐熱性に優れた透明～半透明のシリコーンゴム成形品を形成し得るという特徴を有する。また、０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上となる酸化セリウム粉末は、より少ない配合量で、加熱硬化性シリコーンゴム組成物の硬化物の圧縮永久歪を低減することができ、その硬化物が透明～半透明の外観を有するという特徴がある。

発明を実施するための最良の形態

［０００９］

本発明に使用される酸化セリウム粉末は、０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上であることを特徴とする。ここで、酸化セリウム粉末とは、式：ＣｅＯａ（式中、ａは０．２～２．１の数である。）で示される化合物の粉末であり、この化合物に少量の結晶水が結合したいわゆる水和化合物の粉末も含まれる。

［００１０］

酸化セリウム粉末を分散させるアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムは、取り扱い作業性の点からゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算の数平均分子量が２００，０００～１，０００，０００の範囲であることが好ましく、３００，０００～７００，０００の範囲であることがより好ましい。当該アルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムはジメチルシロキサン単位を主成分とし、架橋反応基としてアルケニル基を含有する。アルケニル基としてはビニル基、アリル基、ヘキセニル基が例示され、ビニル基が好ましい。酸化セリウムを分散させた後硬化させたときの取り扱い作業性の点から、アルケニル基の含有量は０．０３～０．１０質量%の範囲であることが好ましい。

[００１１]

上記アルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに酸化セリウム粉末を分散する方法は、特に限定されないが、２本ロールや３本ロールを用いることができる。全光透過率を測定する際、厚さを一定とするために有機過酸化物により上記アルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムと酸化セリウム粉末の混合物を硬化することが好ましい。有機過酸化物としては、加熱硬化性シリコーンゴム組成物の硬化剤として従来公知の有機過酸化物を使用することができる。具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーベンゾエート、オルトメチルベンゾイルパーオキサイド、パラメチルベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、１，１－ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキシンが例示される。これらは１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。有機過酸化物の配合量は、通常アルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴム１００質量部に対して０．１～２質量部の範囲である。

[００１２]

本発明で使用される酸化セリウム粉末は、炭酸セリウムなどの酸化セリウム前駆体を５００℃以上の温度で焼成後機械的に粉砕して酸化セリウム粉末を製造する方法；炭酸セリウムなどの酸化セリウム前駆体を酸化剤と反応させた後機械的に粉砕したり酸によって解膠したりして酸化セリウム粉末を製造する方法；硝酸セリウムや硝酸セリウムアンモニウムなどのセリウム塩化合物水溶液をアルカリ金属ナトリウム塩やアンモニアなどと反応させ酸化セリウムコロイドゲルを得るゾルゲル法により酸化セリウムを製造する方法；酢酸セリウムや塩化セリウムなどの水溶液からなる酸化セリウム前駆体溶液を火炎中に噴霧して気相熱分化して酸化セリウム粉末を製造する方法などの従来公知のいずれの製造方法で製造されたものであってもよい。中でも、結晶化度を低く保つことができ、粒子の再凝集を防ぐことが比較的容易な点から、酸化セリウム前駆体を焼成する方法、酸化セリウム前駆体を酸化剤に

より酸化する方法およびゾルゲル法で製造された酸化セリウムであることが好ましく、特に、より少ない配合量で、加熱硬化性シリコーンゴム組成物の圧縮永久歪を低減させることができることからゾルゲル法で製造された酸化セリウム（特開平１－３０６４３５号公報、特開平４－３００６４４号公報、特開平９－１４２８４０号公報参照）であることが好ましい。また、機械的に粉砕する方法としては、ハンマーミルやジェットミルなどによる乾式粉砕法、湿式ビーズミルなどによる湿式粉砕法が例示され、微粒子化や粗大粒子除去が比較的容易な点から湿式粉砕法が好ましい。

［００１３］

また、本発明で使用される酸化セリウム粉末表面を界面活性剤で表面処理してもよく、酸化セリウム粉末を湿式粉砕する際や、ゾル化した際などに、界面活性剤による酸化セリウム表面処理を同時に行ってもよい。界面活性剤で酸化セリウム粉末の表面を処理することで、酸化セリウム粉末の再凝集を防止し、オルガノポリシロキサンへの分散を良好にする効果が期待できる。界面活性剤としては、特に限定されず、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤など従来公知の界面活性剤を使用することができる。オルソリン酸、縮合リン酸および／またはこれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を酸化セリウム粉末の表面処理剤として用いることもできる。

［００１４］

本発明で使用される酸化セリウム粉末の一次粒子径は１～１００ｎｍの範囲であることが好ましく、特に１～３０ｎｍの範囲であることが好ましく、平均粒子径は１０～１０００ｎｍであることが好ましく、１０～２００ｎｍであることが特に好ましい。また、酸化セリウム粉末の結晶化度は、本発明の加熱硬化性シリコーンゴムを硬化してなるシリコーンゴムの高温での耐熱性を向上するという点から、１０～７５％であることが好ましく、特には１０～５０％であることが好ましい。また、酸化セリウム粉末のＢＥＴ法比表面積は、本発明の加熱硬化性シリコーンゴムを硬化してなるシリコーンゴムの高温での耐熱性を向上するという点から、３０m^2／ｇ～３００m^2／ｇの範囲であることが好ましく、５０m^2／ｇ～３００m^2

／ｇの範囲であることがより好ましく、１００m^2／ｇ～２５０m^2／ｇの範囲であることが特に好ましい。

［００１５］

本発明の加熱硬化性シリコーンゴム組成物は、上記の特定の酸化セリウム粉末を０．００１～１０質量%、好ましくは０．００１～２質量%、さらに好ましくは０．００５～１質量%含有することを特徴とし、硬化機構は特に限定されず、有機過酸化物硬化型、ヒドロシリル化反応硬化型などの従来公知の加熱硬化性シリコーンゴム組成物が例示される。典型的には、（Ａ）アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン　１００質量部、（Ｂ）補強性充填剤　５～１５０質量部、（Ｃ）硬化剤（本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物を硬化させるのに十分な量）および（Ｄ）０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上である酸化セリウム粉末（本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物中０．００１～１０質量%）からなる加熱硬化性シリコーンゴム組成物であることが好ましい。（Ｄ）成分は上記の特定の酸化セリウム粉末である。

［００１６］

（Ａ）ジオルガノポリシロキサンは加熱硬化性シリコーンゴム組成物の主成分であり、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ことが好ましい。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基等が例示され、アルケニル基以外の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、オクチル基、デシル基、ドデシル基等で例示されるアルキル基；フェニル基、トリル基等で例示されるアリール基；β－フェニルエチル基等のアラルキル基；３，３，３－トリフロロプロピル基、３－クロロプロピル基等で例示されるハロゲン置換アルキル基等が挙げられる。また、分子鎖末端などに少量の水酸基を有していてもよい。（Ａ）成分の分子構造は直鎖状、分岐を含む直鎖状、環状、網目状のいずれであっても良く、二種以上のジオルガノポリシロキサンを併用してもよい。（Ａ）成分の分子量は特に限定はなく、粘度の低い液状のものから粘度の高い生ゴム状のものまで使用できるが、硬化してゴム状弾性体にな

るためには２５℃での粘度が１００ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算の数平均分子量が２００，０００～７００，０００の範囲の生ゴム状であることがより好ましい。

[００１７]

（Ｂ）補強性充填剤は、本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物を架橋硬化して得られるシリコーンゴムに優れた機械的強度を付与するための成分である。このような補強性充填剤としては、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挙げられ、さらにそれらの表面が、オルガノシラン、ヘキサオルガノジシラザン、ジオルガノポリシロキサン、ジオルガノシクロポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で疎水化処理された微粉末状シリカも使用できる。本成分は、その粒子径が５０μｍ以下であることが好ましく、またその比表面積が５０m^2／ｇ～４００m^2／ｇ、好ましくは１００～４００m^2／ｇである。本成分の配合量は、（Ａ）成分１００質量部に対して５～１５０質量部の範囲である。これは、５質量部未満であると本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物の硬化後の機械的強度が不足し、１５０質量部を越えると、（Ａ）成分への配合が困難になるためである。

[００１８]

（Ｃ）硬化剤は、本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物を加熱時に架橋・硬化させるための成分であり、有機過酸化物またはヒドリシリル化反応触媒と架橋剤としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンの併用であることが好ましい。

[００１９]

有機過酸化物としては、上記同様の従来公知の化合物を用いることができる。中でも、１，１－ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキシンであることが好ましい。有機過酸化物の配合量は、通常（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～５質量部である。

[００２０]

（Ａ）成分が分子中に２個以上のアルケニル基を含有するジオルガノポリシロキサンである場合、（Ｄ）成分としてヒドロシリル化反応触媒と架橋剤としてオルガノハイドロジェンポリシロキサンを併用することができる。ヒドロシリル化反応触媒は従来公知のものを使用することができ、例えば、塩化白金酸，塩化白金酸のアルコール溶液，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錯化合物、白金黒、白金を固体表面に担持させたもの等の白金系触媒；テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等のパラジウム系触媒；クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等のロジウム系触媒が例示される。中でも白金系触媒であることが好ましい。ヒドロシリル化反応触媒の配合量は（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計量１００万質量部に対して触媒金属元素換算で０．１～５００質量部であり、好ましくは１～５０質量部である。これは０．１質量部未満では硬化が充分に進行せず、５００質量部を超えると不経済であるためである。

[００２１]

オルガノハイドロジェンポリシロキサンは上記ヒドロシリル化反応触媒存在下、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が、（Ａ）成分中のケイ素原子結合アルケニル基と付加反応することで架橋し硬化するものである。オルガノハイドロジェンポリシロキサンは１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。ケイ素原子結合水素原子以外の有機基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等で例示されるアルキル基；フェニル基、トリル基等で例示されるアリール基；３，３，３－トリフロロルロピル基、３－クロロプロピル基等で例示される置換アルキル基等が挙げられる。（Ｂ）成分の分子構造としては直鎖状、分岐を含む直鎖状、環状、網目状のいずれでも良く、二種以上のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを併用してもよい。

[００２２]

オルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は特に限定はないが、２５℃における粘度が３～１０，０００センチポイズの範囲であることが好ましい。オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成

物中のケイ素原子結合水素原子のモル数とケイ素原子結合アルケニル基のモル数の比が（０．５：１）～（２０：１）となるような量であり、好ましくは（１：１）～（３：１）が好ましい。これは本組成中のケイ素原子結合アルケニル基のモル数１に対して本組成中のケイ素原子結合水素原子のモル数が０．５よい小さいと加熱硬化性シリコーンゴム組成物が充分に硬化することができず、２０より大きいと硬化物が発泡することがあるからである。

［００２３］

本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物には、その他にシリコーンゴムに通常使用される各種の配合剤を本発明の目的を損なわない程度で配合してもよい。例えば、けいそう土、石英粉末、炭酸カルシウムなどの増量充填剤；酸化チタン、カーボンブラック、弁柄などの顔料；ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸及びそれらの金属塩などの金型離型剤；ヒドロシリル化反応硬化遅延剤が例示される。

［００２４］

本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物は上記（Ａ）～（Ｄ）成分を均一に混合することで製造することができる。好ましい製造方法としては、（Ａ）成分に（Ｂ）成分を８０～２５０℃加熱下均一に混合してシリコーンゴムベースコンパウンドを調製、冷却した後（Ｃ）、（Ｄ）成分を配合する方法が例示される。（Ｂ）成分を混合する際、予めまたは（Ｂ）成分と同時に低分子量の分子鎖両末端水酸基封鎖ジオルガノシロキサンやヘキサメチルジシラザンなどの（Ｂ）成分の表面処理剤を（Ｂ）成分配合量の１～３０質量%の割合で配合することが好ましい。（Ｄ）成分は比較的高温で配合してもシリコーンゴムベースコンパウンドのゲル化を起し難いので、シリコーンゴムベースコンパウンドの温度が１２０～１５０℃まで冷却された段階で配合し、混合物を混合機から取り出すことができるので、製造時間を短縮することができる。

実施例

[００２５]

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。実施例中、部は質量部を意味し、粘度は２５℃における値であり、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いてポリスチレン換算した値である。

[００２６]

[参考例１]＜シリコーンゴムベース１の調製＞

ジメチルシロキサン単位９９．８モル%とメチルビニルシロキサン単位０．１３モル%からなり、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム（数平均分子量約３５０，０００）１００部、ＢＥＴ法における比表面積が３００mm^2／ｇの乾式法シリカ微粉末４０部、可塑剤として粘度３０ｍＰａ・ｓの両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー１０部をニーダーミキサーに投入して均一に混練し、次いで１７５℃で６０分間混練してシリコーンベースコンパウンド１を調製した。

[００２７]

[参考例２]＜シリコーンゴムベース２の調製＞

ジメチルシロキサン単位９９．８モル%とメチルビニルシロキサン単位０．１３モル%からなり、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム（数平均分子量約３５０，０００）１００部、湿式法シリカ微粉末４５部、可塑剤として粘度３０ｍＰａ・ｓの両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー５部をニーダーミキサーに投入して均一に混練した。次いで１７５℃で６０分間混練してシリコーンベースコンパウンド２を調製した。

[００２８]

[実施例１～３、比較例１、２]

参考例１で調製したシリコーンゴムベースコンパウンド１　１００部に表１に示す酸化セリウム粉末１．５部を２本ロール上で均一に混合し、この混合物の保存安

定性を調べた。また、参考例１で調製したシリコーンゴムベースコンパウンド１００部に表１に示す酸化セリウム粉末０．１部と２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン０．４部を２本ロール上で均一に混合し、得られた加熱硬化性シリコーンゴム組成物を加熱硬化して圧縮永久歪測定用試験片並びに耐熱性測定用試験片を調製した。これらの試験片を用いて圧縮永久歪の測定と耐熱性試験を行った。これらの結果を後記する表２に示した。

［００２９］

［実施例４～６、比較例３］

参考例１で調製したシリコーンゴムベースコンパウンド１に表３に示す酸化セリウム粉末を０．０５質量%または０．０１質量%となる配合量で２本ロール上で均一に混合し、得られた混合物１００部に２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン０．４部を２本ロール上で均一に混合した。得られた加熱硬化性シリコーンゴム組成物を加熱硬化して圧縮永久歪測定用試験片を調製し、圧縮永久歪を測定し、酸化セリウム粉末の配合量と圧縮永久歪の関係を比較した。また、酸化セリウム粉末を０．００５質量%含有する上記加熱硬化性シリコーンゴム組成物を加熱硬化して厚さ２mmのシリコーンゴムシートを作製し、その透明性を肉眼で観察した。これらの結果を後記する表３に示した。

［００３０］

［実施例７、比較例４，５］

参考例２で調製したシリコーンゴムベースコンパウンド２　１００部、表４に示す配合量の酸化セリウム粉末および２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン０．４部を２本ロール上で均一に混合した。得られた加熱硬化性シリコーンゴム組成物を加熱硬化して耐熱性測定用試験片を調製し、耐熱性を測定した。これらの結果を後記する表４に示した。

[００３１]

表１

	BET比表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (nm)	全光線透過率 (%)	一次粒子径 (nm)	結晶化度 (%)	純度 (%)
酸化セリウム粉末Ａ	115	85	90	7	36	70
酸化セリウム粉末Ｂ	115	34	93	7	36	65
酸化セリウム粉末Ｃ	55	959	90	15	63	99.8
酸化セリウム粉末Ｄ	135	3268	87	6	46	99.9
酸化セリウム粉末Ｅ	8	662	85	110	85	99.9

[００３２]

表１中の酸化セリウム粉末は以下の通りであり、表１中の各特性は下記の方法で測定した。

酸化セリウム粉末Ａ：セリウム塩水溶液からゾルゲル法で製造した酸化セリウム粉末（多木化学株式会社製 商品名：ニードラールＵ－１００）：セリウム塩水溶液からゾルゲル法で製造し、アニオン系界面活性剤で表面処理した表面処理酸化セリウム粉末。

酸化セリウム粉末Ｂ：（多木化学株式会社製、商品名：ニードラールＷ－１００）：セリウム塩水溶液からゾルゲル法で製造し、リン酸およびカチオン系界面活性剤で表面処理した表面処理酸化セリウム粉末。

酸化セリウム粉末Ｃ：（シーアイ化成株式会社製　商品名：Ｎａｎｏｔｅｋ　CeO_2）：気相熱分解法で製造された酸化セリウム粉末。

酸化セリウム粉末Ｄ：炭酸セリウムを焼成後乾式法で機械粉砕して製造された炭酸セリウム粉末（ニッキ株式会社製　商品名：高純度酸化セリウム）に炭酸ガスを吹き込んで３質量%水分散液のｐＨを３．８に調製した炭酸セリウム粉末。

酸化セリウム粉末Ｅ：　気相熱分解法で製造された酸化セリウム粉末（ローディアジャパン株式会社製）。

[００３３]

＜一次粒子径＞

ＢＥＴ法による比表面積と、酸化セリウムの真密度から球近似で換算した。

＜結晶化度＞

島津Ｘ線回析装置ＸＲＤ－７０００、および結晶化度ソフトウェア島津Ｘ線回析装置ＸＲＳ－６１００を用いて測定データの積分強度を結晶質部分と非結晶部分とに分離し、その比率を基に、結晶化度を算出した。

＜平均粒子径＞

粒度分布を動的散乱法による粒子径測定装置（Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｉｎｇ Ｓｙｓｔｅｍｓ社製ＮＩＣＯＭＰ　ＭＯＤＥＬ３７０）及びレーザー式粒度分布計（日機装（株）ＭＩＣＲＯＴＲＡＣ　ＨＲＡ　ＭＯＤＥＬ９３２０－Ｘ１００）で測定し、平均粒子径を求めた。

＜純度＞

蛍光Ｘ線分析により純度を測定した。

＜全光線透過率＞

ジメチルシロキサン単位９９．８モル%とメチルビニルシロキサン単位０．１３モル%からなり、分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム（数平均分子量約３５０，０００）に酸化セリウム粉末０．１質量%を２本ロール上で均一になるまで混練した。得られた混合物１００部に、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン０．４部を配合し、１７０℃１０分間の条件で圧縮成形して厚さ１ｍｍの硬化シートを作成した。得られた硬化シートの全光透過率を、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準じて日本電色工業株式会社製　Ｗａｔｅｒ　Ａｎａｌｙｚｅｒ－２００Ｎを用いて測定した。レファレンスとして空気を用いた。

[００３４]

表２

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
酸化セリウム粉末	A	B	C	D	E
圧縮永久歪（%）	8	7	8	15	16
耐熱性（250℃×96時間）					
硬さ変化	15	13	8	35	32
引張強さ残率（%）	74	75	85	20	22
伸び残率（%）	52	59	70	10	15
保存安定性					
70℃×72時間	○	○	○	○	○
100℃×72時間	○	○	○	×	○

[００３５]

表３

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3
酸化セリウム粉末	A	B	C	D
圧縮永久歪（%）				
酸化セリウム粉末 0.05(%)	7	8	8	16
酸化セリウム粉末 0.01(%)	8	8	10	16
透明性				
酸化セリウム粉末 0.05(%)	透明	透明	半透明	不透明

[００３６]

表４

	実施例７	比較例４	比較例５
ｼﾘｺｰﾝｺﾞﾑﾍﾞｰｽｺﾝﾊﾟｳﾝﾄﾞ２（部）	100	100	100
酸化セリウム粉末B （部）	0.1	－	－
酸化セリウム粉末D （部）	－	－	1
耐熱性（230℃×96時間）			
硬さ変化	-2	-2	-4
引張強さ残率(%)	67	59	60
伸び残率(%)	79	70	70

[００３７]

＜シリコーンゴムベースコンパウンドの保存安定性試験＞

参考例１で調製したシリコーンゴムベースコンパウンド１　２００ｇに表１に示す酸化セリウム粉末３ｇを２本ロール上で均一に混合し１リットルの金属製丸缶中に密閉した。次いで、この丸缶を７０℃または１００℃、に設定された加熱オーブン中に静置して３日間加熱した。その後、この加熱後のシリコーンゴムベースコンパウンドを６インチの２本ロールで、ロール間隙３ｍｍ、回転数２０ｒｐｍと２８ｒｐｍの条件下で３分間混練した。混練後のシリコーンゴムベースコンパウンドをロールからシート状に引き剥がし、その表面の平滑性を肉眼にて観察し、以下のように評価した。

○：　表面は平滑であった。

×：表面が波打っており、凹凸が発生しており、シリコーンゴムコンパウンドは増粘して一部ゲル化していた。

＜圧縮永久歪＞

加熱硬化性シリコーンゴム組成物を１７０℃、１０分間の条件下で圧縮成形して圧縮永久歪測定用試験片を作製した。次いで、この試験片を２００℃に設定された加熱オーブン中に入れ、４時間加熱して２次硬化を行った。得られた試験片を用い

て　ＪＩＳ　Ｋ６２６２に準じて、１８０℃、２５％圧縮という条件で、２２時間後の圧縮永久歪を測定した。

＜シリコーンゴムの耐熱性試験＞

加熱硬化性シリコーンゴム組成物を１７０℃で、１０分間の条件で圧縮成形して厚さ２mmのシリコーンゴムシートを作製し、次いで、このシリコーンゴムシートを２００℃に設定された加熱オーブン中で４時間加熱して２次硬化を行った。上記シリコーンゴムシートについて、ＪＩＳ　Ｋ６２５３に規定されたタイプＡデュロメータで硬さを測定し、ＪＩＳ　Ｋ６２５１に規定された方法で引張強さおよび伸びを測定した。また、上記のようにして作製したシリコーンゴムシートを、さらに２３０℃または２５０℃のオーブン中で９６時間加熱する熱老化処理を行った。この熱老化後のシリコーンゴムシートについても、同様にして硬さ、引張強さ、伸びを測定した。加熱前後の硬さ変化、引張強さ残率、伸び残率を下記により算出した。

○硬さ変化＝熱老化後のシートの硬さ－熱老化前のシートの硬さ

○引張強さ残率（％）＝（熱老化後の引張り強さ／熱老化前の引張強さ）×１００

○伸び残率（％）＝（熱老化後の引張伸び／熱老化前の引張伸び）×１００

産業上の利用可能性

［００３８］

本発明の加熱硬化性シリコーンゴム組成物は、硬化後、圧縮永久歪が小さい、２００℃を超える高温に曝されても熱劣化が小さく、耐熱性に優れたシリコーンゴム成形品となり得る。したがって、かかる特性の要求される用途、例えば、自動車のエンジン周辺部で使用されるゴム部品、電子写真複写機の定着ロールや加圧ロールに使用されるゴム、電線被覆用ゴム等高温度条件下で使用されるゴムとして好適である。また、本発明の加熱硬化性シリコーンゴム組成物は、硬化後、圧縮永久歪が小さい、２００℃を超える高温に曝されても熱劣化が小さく、耐熱性に優れた透明～半透明のシリコーンゴム成形品となり得る。したがって、ランプカバーなどの高温度条件下で使用され透明性の要求される用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

1. 酸化セリウム粉末を、０．００１～１０質量%含有する加熱硬化性シリコーンゴム組成物であって、前記酸化セリウム粉末０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上であることを特徴とする加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

2. 酸化セリウム粉末がゾルゲル法で製造された酸化セリウム粉末であることを特徴とする請求項１に記載の加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

3. 酸化セリウム粉末が表面処理酸化セリウム粉末であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

4. （Ａ）アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン　１００質量部、（Ｂ）補強性充填剤　５～１５０質量部、（Ｃ）硬化剤（本加熱硬化性シリコーンゴム組成物を硬化させるのに十分な量）および（Ｄ）０．１質量%をアルケニル基含有ジメチルポリシロキサン生ゴムに分散させたときのＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定された１mm厚さの全光透過率が９０%以上である酸化セリウム粉末（本加熱硬化性シリコーンゴム組成物中０．００１～１０質量%）からなる加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

5. 酸化セリウム粉末がゾルゲル法で製造された表面処理酸化セリウム粉末であることを特徴とする請求項４に記載の加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

6. （Ｃ）成分が有機過酸化物である請求項４または請求項５に記載の加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/075418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L83/04(2006.01)i, *C08K3/22*(2006.01)i, *C08K5/14*(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)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C01B13/00-13/36

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
Y	JP 2002-179917 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. Nos. [0005] to [0016]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-212444 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-299126 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 November, 2006 (02.11.06), Claims; Par. Nos. [0001], [0017], [0019] to [0036] (Family: none)	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	Date of mailing of the international search report
01 April, 2008 (01.04.08)	15 April, 2008 (15.04.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/075418

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-247904 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; Par. Nos. [0014] to [0022] (Family: none)	1-6
Y	JP 4-300644 A (Taki Chemical Co., Ltd.), 23 October, 1992 (23.10.92), Claims; Par. No. [0001]; examples & DE 4210153 A1 & US 5376304 A	1-6
Y	JP 1-306435 A (Taki Chemical Co., Ltd.), 11 December, 1989 (11.12.89), Claims; page 1, left column, lines 9 to 14; examples (Family: none)	1-6
P,A	JP 2007-063388 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims; examples (Family: none)	1-6
P,A	JP 2007-179047 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 July, 2007 (12.07.07), Claims; examples (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７５４１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L83/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/14(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C01B13/00-13/36

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００２－１７９９１７　Ａ（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社）２００２．０６．２６，特許請求の範囲、【０００５】～【００１６】、実施例（ファミリーなし）	１－６
Ｙ	ＪＰ　２０００－２１２４４４　Ａ（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社）２０００．０８．０２，特許請求の範囲、【０００１】、実施例（ファミリーなし）	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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０１．０４．２００８	国際調査報告の発送日 １５．０４．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｊ　３９７２ 吉備永　秀彦 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００６－２９９１２６　Ａ（日産自動車株式会社）２００６．１１．０２，特許請求の範囲、【０００１】、【００１７】、【００１９】～【００３６】（ファミリーなし）	１－６
Ｙ	ＪＰ　２００５－２４７９０４　Ａ（住友ベークライト株式会社）２００５．０９．１５，特許請求の範囲、【００１４】～【００２２】（ファミリーなし）	１－６
Ｙ	ＪＰ　４－３００６４４　Ａ（多木化学株式会社）１９９２．１０．２３，特許請求の範囲、【０００１】、実施例 ＆　ＤＥ　４２１０１５３　Ａ１ ＆　ＵＳ　５３７６３０４　Ａ	１－６
Ｙ	ＪＰ　１－３０６４３５　Ａ（多木化学株式会社）１９８９．１２．１１，特許請求の範囲、第１頁左欄第９～第１４行、実施例（ファミリーなし）	１－６
Ｐ，Ａ	ＪＰ　２００７－０６３３８８　Ａ東レ・ダウコーニング株式会社）２００７．０３．１５，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－６
Ｐ，Ａ	ＪＰ　２００７－１７９０４７　Ａ（信越化学工業株式会社）２００７．０７．１２，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－６