

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3949301号  
(P3949301)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8K 3/34 (2006.01)** CO8K 3/34  
**CO8K 9/06 (2006.01)** CO8K 9/06  
**CO8L 83/04 (2006.01)** CO8L 83/04

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-347291	(73) 特許権者	000003182
(22) 出願日	平成10年12月7日(1998.12.7)		株式会社トクヤマ
(65) 公開番号	特開2000-169626(P2000-169626A)		山口県周南市御影町1番1号
(43) 公開日	平成12年6月20日(2000.6.20)	(72) 発明者	外池 弘
審査請求日	平成14年2月26日(2002.2.26)		山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
審判番号	不服2005-13786(P2005-13786/J1)	(72) 発明者	水谷 憲明
審判請求日	平成17年7月20日(2005.7.20)		山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	建部 和男
			山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	近藤 雅弘
			山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンゴム用充填材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メチル基を含有する疎水化剤により処理された、BET比表面積が $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の含水珪酸よりなり、該疎水化剤の含水珪酸の付着量(A)が、含水珪酸に対してカーボン換算割合で、下記の条件を満足することを特徴とするシリコーンゴム用充填材。

(i) 含水珪酸のBET比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合、

0.3重量%  $A < 0.6$ 重量%

(ii) 含水珪酸のBET比表面積が $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超え、 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合、

0.6重量%  $< A < 1.1$ 重量%

(iii) 含水珪酸のBET比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超え、 $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合、

1.1重量%  $< A < 1.5$ 重量%

10

【請求項2】

含水珪酸の平均粒子径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項1記載のシリコーンゴム用充填材。

【請求項3】

疎水化剤による処理前の含水珪酸の5重量%水懸濁液のPHが $6 \sim 7.5$ である請求項1記載のシリコーンゴム用充填材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含水珪酸よりなる新規なシリコーンゴム用補強充填材に関するものである。詳

20

しくは、シリコーンゴムへの配合において、その補強性を損なうことなく、可塑化戻りが低減され、優れた加工性を与えるシリコーンゴム補強充填材を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

アルカリケイ酸塩水溶液を鉱酸で中和分解する湿式法によって得られる含水珪酸の用途の1つとして、シリコーンゴム用充填材の用途が知られている。

【0003】

上記含水珪酸をシリコーンゴムに対して、例えば、30～40重量(wt)%以上の割合で多量に充填して補強性を付与しようとした場合、該含水珪酸表面の表面活性によると考えられているが、シリコーンゴムにシリカを配合したシリコーンコンパウンドが経時的に硬くなる現象、いわゆる“可塑化戻り”を起こすことが知られている。

10

【0004】

この表面活性の主要因の1つとして含水珪酸表面に存在するシラノール基が考えられている。特に、アルカリ珪酸水溶液から作られた含水珪酸はその表面に大量に“水”を含んでいるために含水珪酸とシリコーンゴムを混練する際に混練性が悪化するとともに、この“水”を除去するために長時間加熱混練する必要が生じてくる。

【0005】

このため、従来行われている方法はこの“水、シラノール基”の影響を軽減するために、シリカ表面に存在する活性基であるシラノール基との反応性に富んだシランカップリング剤(ウェッター)をシリコーンゴムとの混練時に同時に添加して加熱処理を行ったり、含水珪酸を分割投入することにより混練時間を短くするなどの工夫が行われていた。

20

【0006】

また、通常、市場に流通しているシリコーンゴムコンパウンドは、シリコーンゴムに含水珪酸粉末及びウェッターを混練し、加熱処理を行い、且つ目的に応じてその他の添加剤を配合混練した状態で販売されているのが通常である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記処理をされてシリコーンゴム中に分散される含水珪酸は、乾式法シリカと比べ、複雑な中和分解反応により合成され基本粒子である1次粒子が反応条件により種々複雑に凝集していわゆる2次凝集体構造を形成しており、その粒子構造は極めて複雑な状態となっている。また、反応工程中の濾過、水洗工程での操作により含水珪酸に残留する不純物塩類の種類、量も大きく変動し、それに付随して表面活性も大きく影響されてくる。更に、表面に多量のシラノール基が存在することにより含有水分量も大きく変動する。

30

【0008】

そのため、含水珪酸はそれらの複雑な、凝集粒子構造、表面活性により、シリコーンゴムに混練した際、常に安定した性能を発揮することは難しく、例えば、同一の配合条件で、シリコーンゴムコンパウンドを製造したとしても、そのシリコーンゴムコンパウンドの粘度は、可塑化戻り等の問題が十分改善されることなく、不安定である。

【0009】

この様に、シリコーンゴムコンパウンドの粘度が安定しない場合、シリコーンゴム加工メーカーが使用する場合において、一定の混練条件での操業を維持することが難しくなり、極端な場合においては、混練時毎に配合剤の種類、量を調整したり、混練条件を変更するなど加工性や、生産性に大きな影響を及ぼす。

40

【0010】

従って、安定した粘度、加工性を有するシリコーンゴムコンパウンドを得ることの可能なシリコーンゴム補強充填材用含水珪酸の開発が強く求められている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、含水珪酸をシリコーンゴムに混練する際に、可塑化戻りが抑制され、加工

50

性が良好であり、且つその補強性を十分に維持できるようなシリコーンゴム用含水珪酸について鋭意研究を重ねた。

【0012】

その結果、特定の比表面積を有する含水珪酸において、該比表面積に応じて疎水化剤による処理量を特定の範囲に調整することにより、表面処理された含水珪酸が、上記目的を全て達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は、メチル基を含有する疎水化剤により処理された、BET比表面積が $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の含水珪酸よりなり、該疎水化剤の含水珪酸の付着量(A)が、含水珪酸に対してカーボン換算割合で、下記の条件を満足することを特徴とするシリコーン

10

【0014】

(i) 含水珪酸のBET比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合、  
0.3重量% A 0.6重量%

(ii) 含水珪酸のBET比表面積が $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超え、 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合、  
0.6重量% < A 1.1重量%

(iii) 含水珪酸のBET比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超え、 $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の場合、  
1.1重量% < A 1.5重量%

一般に、含水珪酸の表面に存在するシラノール基は極性基であり、シリコーンゴムのような非極性溶媒とはなじみが悪く、そのため、このような含水珪酸をシリコーンゴムに混練すると混練時の粘度が上昇し加工性が悪くなる。含水珪酸の表面を疎水化剤で表面処理することにより表面に存在するシラノール基の量を軽減でき、なじみが悪い極性基の量を減らすことが出来る。更に、一般的に用いられる表面処理剤であるシランカップリング剤等はシラノール基と反応しない反対側は親油性である有機基になっているのでシリコーンゴムとは非常になじみが良くなる。このため、加工時のシリコーンゴムコンパウンドの粘度は表面処理を施していないときに比べて大きく下がり良好な加工性を得ることができる。

20

【0015】

しかしながら、上記疎水化剤の量がある範囲を超えると、加工性は確かに向上するものの、反対に混練中の粘度が十分に上がらず混練時にシエアがかからなくなり含水珪酸を良好に分散することが出来なくなる。また、シリコーンゴムとインターラクシオンする基が失

30

【0016】

本発明者らは、かかる現象の起こる疎水化剤の添加量が比表面積によって大きく変化するという知見を得た。かかる知見に基づいて鋭意研究を重ねた結果、特定の比表面積の範囲内で、該比表面積に対する疎水化剤の上記問題を解決するための効果を発揮し得る前記特定の範囲が存在することを見出したのである。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のシリコーンゴム用充填材を構成する含水珪酸は、先ず、窒素吸着によるBET比表面積が $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは、 $170 \sim 230 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが重要である。上記比表面積がこの値より低い場合には、後記する疎水化剤の処理量の最適範囲を見出し、かかる量に調整したとしても、補強性に劣り、又シリコーンコンパウンドの粘度が低くなりすぎてロール粘着性が悪くなる。逆に、上記比表面積がこの範囲よりも高い場合には、シリコーンゴムコンパウンドの粘度が高くなりすぎて加工性が悪くなるばかりでなく、可塑化戻りも悪くなる。

40

【0018】

本発明において使用する含水珪酸は、上記特性を満足するものであれば、他の特性値は特に制限されることはない。例えば、本発明の含水珪酸は、pH値が5%水懸濁液で6.0 ~ 7.5、好ましくは、6.5 ~ 7.5であるものが良く、pH値がこの範囲より低すぎ

50

るとシリコンゴムコンパウンドのロール粘着性が悪くなり、高すぎるとシリコンゴムコンパウンドの粘度が高くなり、加工性が悪くなるとともに伸び等の物性が低下してくる。

【0019】

更に、本発明において使用する含水珪酸の平均粒径は、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、特に、 $5 \sim 14 \mu\text{m}$ がよい。上記平均粒径が、この範囲よりも大きい場合には、シリコンゴム中で十分に分散し難くなるくなり、補強性の低下、ホワイトブレークの発生などの問題が生じてくる。

【0020】

また、上記含水珪酸は、嵩比重が $0.07 \sim 0.12 \text{ g/cc}$ の範囲のものが好適である。

10

【0021】

前記した本発明の含水珪酸を得るための製造方法は、特に制限されることはなく、種々公知の反応方法が採用できる。例えば、アルカリケイ酸塩水溶液と鉱酸を反応させて含水珪酸を沈澱析出させる場合、通常の市販の珪酸ソーダ及び硫酸等が使用される。

【0022】

含水珪酸を中和沈澱させる方法としては、例えば、所定の濃度に調整されたアルカリ珪酸ソーダ水溶液中に一定の速度で硫酸を数段階若しくは連続的に滴下させる方法、或いは、予め所定の濃度に調整されたアルカリ珪酸ソーダ水溶液中に、所定の一定の温度で攪拌しながら、アルカリ珪酸ソーダ及び硫酸を同時に滴下する方法、さらには、両者の中間的な方法等いずれの方法も採用することができる。

20

【0023】

本発明の特定のBET比表面積を有するような含水珪酸を得るためには、上記反応において、反応の温度、熟成温度、時間、仕込のシリカ濃度、添加の珪酸ソーダ濃度等を制御する方法が好適に採用できる。この比表面積の制御方法の1つである反応温度を例にとると、反応温度を高くすると比表面積は低くなり、温度を低くすると比表面積は高くなる。従って、これらの条件を適宜調節することによって比表面積を前記範囲に制御することができる。

【0024】

中和沈澱された含水珪酸は、公知の方法で濾過、水洗され、反応中に副生した $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等の塩類は十分な水洗により除去される。

30

【0025】

また、その後の乾燥、粉碎、分級も公知の方法が採用でき例えば、乾燥方法としては、気流乾燥または静置乾燥等が利用できる。粉碎方法としては、衝撃式あるいは、ジェット式粉碎機が利用できる。

【0026】

一方、本発明において、疎水化剤は、例えば、モノメチルトリクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン等のシラン類、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン類等のシランカップリング剤、シリコンオイル等のメチル基を有するものが挙げられる。

【0027】

本発明において、重要な要件は、上記疎水化剤の含水珪酸に対する付着量(A)を、含水珪酸に対してカーボン換算割合で、下記の条件を満足するように調整することにある。

40

【0028】

即ち、(i)含水珪酸のBET比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、 $0.3 \text{ 重量}\% < A < 0.6 \text{ 重量}\%$ の範囲、(ii)含水珪酸のBET比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、 $0.6 \text{ 重量}\% < A < 1.1 \text{ 重量}\%$ の範囲、また、(iii)含水珪酸のBET比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え、 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、 $1.1 \text{ 重量}\% < A < 1.5 \text{ 重量}\%$ となるように付着量が調整される。

【0029】

含水珪酸の各比表面積に対応する疎水化剤の付着量Aが、上記上限を超えた場合は、シリ

50

コーンコンパウンドの粘度が低くなりすぎて分散時に十分なシエアが得られずシリカ凝集粒子の分散が悪くなり、更にゴムとのインターアクションが取れず十分な補強性が得られなくなる。例えば、疎水化剤の付着量 A がかかる範囲の上限を超えたものは、範囲内のものに対して物理強度の 1 つである伸びが 15 % 程度以上低下する。また、該付着量 A が上記下限より少ない場合は、未だ含水珪酸表面に未処理のシラノール基が多く存在し、混練操作を行う際にシリコーンゴムとのなじみが悪くなり、加工性の改善が見られない。例えば、疎水化剤の付着量 A がかかる範囲の下限より少ないものは、後記の可塑化戻り率が 100 % を超えてしまうが、この範囲内であればその戻り量は 70 % 程度以下に抑えることができる。

#### 【0030】

本発明において、含水珪酸を疎水化剤で処理する方法は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、気相流動層中で含水珪酸を流動させた状態で、必要に応じて加熱下に、疎水化剤をガス状又は液状で供給する方法、ヘンシェルミキサーの様な攪拌層中で、必要に応じて加熱下に、疎水化剤をガス状又は液状で供給する方法等が挙げられる。

#### 【0031】

具体的な一方法として、流動層中に一定量の含水珪酸を仕込んでおき、加熱しながら窒素気流で流動化させ、そこにスプレー式のノズルから、疎水化剤、例えば、ジメチルジクロルシランを該含水珪酸の比表面積に応じて決定される前記範囲量を 15 分くらいの時間をかけて流動層中に吹き込んで表面処理を行う方法が採用される。

#### 【0032】

本発明の含水珪酸よりなるシリコーンゴム用充填材をシリコーンゴムに充填する方法は、公知の方法が特に制限なく採用される。一般には、シリコーンゴムへの含水珪酸の配合は、ロール又はニーダーで練り込む方法が採用される。また、加硫剤を配合したシリコーンゴムコンパウンドの加硫方法も一般的に行われている公知の方法が特に制限なく利用できる。

#### 【0033】

本発明のシリコーンゴム用含水珪酸のシリコーンゴムへの充填量も特に限定されるものではない。一般には、シリコーンゴムに対して 25 ~ 45 wt % の広い範囲で充填することが可能である。

#### 【0034】

##### 【発明の効果】

本発明のシリコーンゴム用充填材は、シリコーンゴムへ配合した際に、優れた補強性を維持しつつ、可塑化戻りもなく、シリコーンゴムコンパウンドの粘度を低く保てるという特徴を有している。

#### 【0035】

従って、加工性に優れたシリコーンゴムを得ることが可能となる。

#### 【0036】

##### 【実施例】

以下に本発明を更に具体的に実施例及び比較例を上げて説明する。尚、各物性値等の測定は次に示す方法により実施した。

#### 【0037】

##### (1) BET 比表面積

N<sub>2</sub> 吸着法による BET 1 点法により求めた。

#### 【0038】

##### (2) pH

蒸留水 (1 晩以上汲み置きしたもの) 50 ml とメタノール 50 ml を混合した溶液に、試料 5 g を加え 5 分間充分攪拌した後、10 分間静置し、pH メーターから指示値を読み取った。

#### 【0039】

##### (3) 平均粒径

10

20

30

40

50

コールターマルチサイザーを用いて200 μmのアパチャーで測定を行った。

【0040】

(4) カーボン含有量の測定

EMIA-100(堀場製作所)を用いて、含水珪酸1g当たりのカーボン含有量を測定した。

【0041】

(5) 加工性及びムーニー粘度の評価

シリコーンゴムコンパウンドの作成については、シリカ粒子の特性の違いをはっきりとするため、シリコーン生ゴム100 phrに対して含水珪酸40 phrのみの配合として、4インチロールを用いて室温下で10~11分混練した。ムーニー粘度は、混練後24時間放置したシリコーンコンパウンドをムーニー粘度測定機を使用して、150でLローターを用いて測定し、 $ML_{1+12}$ の数値で示した。また、シリコーンゴムコンパウンドに加硫剤を配合するときの加工性を以下の基準により評価した。

10

【0042】

・・・ロールへの粘着性がなく、ロールに巻き付き易いもの

x・・・ロールへの粘着性がみられるか、ロールに巻き付き難いもの

可塑化戻りは次のようにして測定を行った。含水珪酸を混練したシリコーンゴムコンパウンドから2.32gの円筒を2つ抜き取る。1つは、混練直後にウィリアムス可塑度計で可塑度を測定する。もう一つは40度恒温槽中に放置、混練7日後に同様に可塑度を測定し7日後の可塑度と0日後の可塑度の比で示した。

20

【0043】

(6) ゴム補強性の評価

JIS K6301に従って測定した。

【0044】

実施例1

1m<sup>3</sup>反応槽に予め、水170及び、珪酸ソーダ溶液7L(市販の珪酸ソーダ:SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.38)を投入し、攪拌しながら水溶液を90に調整した。次いで、液温を90に保ちながら珪酸ソーダを3.3L/min、22%硫酸を0.54L/minの割合で110分同時に添加し中和反応を行った。この後、珪酸ソーダの投入を止め、反応液のPHが3になるまで硫酸を添加して反応を終了した。次いで、この反応液をフィルタープレスを用いて濾過、水洗した後ケーキを乾燥し、更に粉碎、分級して含水珪酸を得た。

30

【0045】

この含水珪酸をヘンシェルミキサーに仕込みヘキサメチルジシラザンを所定量霧状にして吹きかけた。この後、窒素気流中で200で5時間加熱処理を行うことにより表面処理を行い、含水珪酸よりなるシリコーンゴム用充填材を得た。

【0046】

この含水珪酸の特性値を表1に示した。加硫ゴム物性を測定するためのシリコーンゴムシートは、シリコーン生ゴム100 phrに対してシリカ粒子40 phrを配合して、4インチロールで混練し、1昼夜放置した。このシリコーンゴムコンパウンドに加硫剤を0.5 phr添加し前記ロールで混練し、1次加硫170で10分、2次加硫200で4時間行った。このシートを用いて、ゴムの引張強度を測定した。また、加硫剤を添加する際に加工性を評価した。

40

【0047】

また、可塑化戻り率も併せて測定を行った。

【0048】

実施例2

実施例1において、珪酸ソーダ及び硫酸の添加時間を150分にした以外は実施例1と同様の製法、表面処理を実施し、含水珪酸よりなるシリコーンゴム用充填材を得た。

【0049】

50

得られた含水珪酸の特性及びシリコーンゴム物性を表1に示した。

【0050】

実施例3

実施例1において、反応温度を80にされた以外は実施例1と同様の製法、表面処理を行い、含水珪酸よりなるシリコーンゴム用充填材を得た。含水珪酸を得た。

【0051】

得られた、含水珪酸の特性及びシリコーンゴム物性を表1に示した。

【0052】

実施例4

実施例1において、表面処理剤にシリコーンオイルを用いた以外は実施例1と同様の製法及び表面処理を実施し、含水珪酸よりなるシリコーンゴム用充填材を得た。

【0053】

得られた、含水珪酸の特性及びシリコーンゴム物性を表1に示した。

【0054】

比較例1～2

実施例1において、含水珪酸の合成方法は変えずに処理剤の処理の程度を変えて表面処理を行った含水珪酸を得た。

【0055】

得られた、含水珪酸の特性及びシリコーンゴム物性を表1に示した。

【0056】

比較例3

10L反応槽に予め、水2.6L及び、珪酸ソーダ溶液1.3L(市販の珪酸ソーダ:  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.01$ )を投入し、攪拌しながら水溶液を調整した。次いで、硫酸を0.3L添加し、1次中和を行う。ついで、液温を90に昇温し22%硫酸を14mL/minの割合で60分添加し中和反応を行った。この後、更に硫酸を反応液のPHが3になるまで添加した。この反応スラリーを実施例1と同様に濾過乾燥粉碎を行い、ヘキサメチルジシラザンで表面処理を行い、表面処理された含水珪酸を得た。

【0057】

得られた含水珪酸の特性及びシリコーンゴム物性を表1に示した。

【0058】

【表1】

表1

	含水珪酸の特性				シリコーンゴム物性			
	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	カーボン量 %	PH	平均粒径 $\mu\text{m}$	ムーニー 粘度	加工性	可塑化戻り率 %	伸び %
実施例1	191	0.9	6.3	10.2	9.5	○	56	320
実施例2	143	0.5	6.5	9.8	7.3	○	37	280
実施例3	242	1.3	6.4	11.1	11.2	○	64	330
実施例4	190	1.0	6.5	10.1	9.2	○	50	310
比較例1	191	1.8	6.4	10.4	6.4	×	40	260
比較例2	191	0.4	6.0	10.5	13.2	○	111	290
比較例3	278	1.8	6.8	8.9	16.5	×	121	285

---

フロントページの続き

合議体

審判長 宮坂 初男

審判官 船岡 嘉彦

審判官 一色 由美子

- (56)参考文献 特開平02 - 029463 (JP, A)  
特開平10 - 046030 (JP, A)  
特開平10 - 316862 (JP, A)  
特開平09 - 040805 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L1/00-101/16 C08K3/00-13/08