

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4517225号  
(P4517225)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00	
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	
CO8K 9/04	(2006.01)	CO8K 9/04	
HO1B 1/20	(2006.01)	HO1B 1/20	Z
HO1B 5/16	(2006.01)	HO1B 5/16	

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-175124 (P2004-175124)  
 (22) 出願日 平成16年6月14日(2004.6.14)  
 (65) 公開番号 特開2005-350614 (P2005-350614A)  
 (43) 公開日 平成17年12月22日(2005.12.22)  
 審査請求日 平成19年6月12日(2007.6.12)

(73) 特許権者 591003275  
 新原 ▲暗▼一  
 新潟県長岡市学校町1-3-19長岡住宅  
 4-204  
 (73) 特許権者 504228564  
 関野 徹  
 大阪府豊中市緑丘3丁目29番15-11  
 1号  
 (73) 特許権者 390034728  
 イナバゴム株式会社  
 大阪府大阪市西区京町堀3丁目3番15号  
 (74) 代理人 100080182  
 弁理士 渡辺 三彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧導電性エラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無加圧・無変形状態では高い電気抵抗値を示し、圧縮変形時の荷重の増加に従って電気抵抗が減少して導電性を示す感圧導電性エラストマーであって、

非導電性エラストマー中に、10～40wt%の配合割合で板状、針状、又は繊維状の導電性フィラーと、2～20wt%の配合割合で有機化合物をインターカレートした層状無機化合物粒子であり粒径が5～100nmのセラミック粒子とを分散させたことを特徴とする感圧導電性エラストマー。

【請求項2】

前記層状無機化合物粒子は、有機化合物及び硬化前の非導電性エラストマーをインターカレートした層状無機化合物粒子である請求項1記載の感圧導電性エラストマー。

【請求項3】

前記導電性フィラーの体積抵抗率は $10^6$  / cm以下である請求項1又は2記載の感圧導電性エラストマー。

【請求項4】

前記導電性フィラーは、その面方向又は長さ方向を、シート状に形成された非導電性エラストマーの面方向に対して略平行に配向させたものである請求項1から3のいずれか記載の感圧導電性エラストマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、無加圧・無変形状態では高い電気抵抗値を示し、圧縮変形時の荷重の増加に従って電気抵抗値が減少して導電性を示す感圧導電性エラストマーに関するものである。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来の感圧導電性エラストマーとしては、非導電性エラストマー中に、球状の導電性カーボンブラック粒子又は導電性カーボンブラックの造粒物と、シリコンゴム粒子と、  
- アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 粒子とを配合したものが知られている (例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 参照。 )。

【特許文献 1】特公平 6 - 0 5 4 6 0 3 号公報 (第 1 - 5 頁)

10

【特許文献 2】特公平 7 - 0 0 7 6 0 7 号公報 (第 1 - 7 頁)

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、球状の導電性カーボンブラック粒子を配合したものでは、見かけ上の硬度が高く、圧縮変形時の電気抵抗値変化が小さいので、感圧導電性センサとしての感度が悪いという問題点がある。

## 【 0 0 0 4 】

一方、導電性カーボンブラックの造粒物を配合したものでは、圧縮変形時の電気抵抗値変化は大きいものの、造粒物が破損し易いので、耐久性や安定性に欠けるという問題点がある。

20

## 【 0 0 0 5 】

更に、これらの感圧導電性エラストマーでは、引き裂き強度が低いと共に、繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性 (信頼性) が良くないという問題点がある。

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、以上のような事情や問題点に鑑みてなされたものであり、機械的強度が高く、繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性が良好な感圧導電性エラストマーを提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 7 】

30

上記目的を達成するための請求項 1 の発明は、無加圧・無変形状態では高い電気抵抗値を示し、圧縮変形時の荷重の増加に従って電気抵抗が減少して導電性を示す感圧導電性エラストマーであって、非導電性エラストマー中に、 $10 \sim 40 \text{ wt} \%$  の配合割合で板状、針状 (ウイスキー状)、又は繊維状の導電性フィラーと、 $2 \sim 20 \text{ wt} \%$  の配合割合で有機化合物をインターカレートした層状無機化合物粒子であり粒径が  $5 \sim 100 \text{ nm}$  のセラミック粒子とを分散させたものである。

## 【 0 0 1 0 】

請求項 2 の発明においては、前記層状無機化合物粒子は、有機化合物及び硬化前の非導電性エラストマーをインターカレートした層状無機化合物粒子である。

## 【 0 0 1 1 】

40

請求項 3 の発明においては、前記導電性フィラーの体積抵抗率は  $10^6 / \text{cm}$  以下である。

## 【 0 0 1 2 】

請求項 4 の発明においては、前記導電性フィラーは、その面方向又は長さ方向を、シート状に形成された非導電性エラストマーの面方向に対して略平行に配向させたものである。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 3 】

請求項 1 の発明によれば、機械的強度が高いと共に、繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性が良好である。 また、層状無機化合物粒子の  $2 \sim 20 \text{ wt} \%$  の配合割

50

合での添加で絶縁特性が得られると共に、引張強度や耐久性を向上させることができる。また、層状無機化合物粒子とマトリックス（母材）としての硬化後の非導電性エラストマーとの親和性が高くなる。そのため、複合体中における亀裂生成を阻害できると共に、仮に亀裂が生成したとしても分子スケール（1 nm未満のスケール）又はナノメートルスケール（1000 nm未満のスケール）で亀裂の伝播を抑制できるので、荷重を印加及び除加した場合や熱的な変化を受けた場合における複合体の機械的強度や耐久性を飛躍的に向上させることができる。

【0016】

請求項2の発明によれば、請求項1の効果をより向上させることができる。

【0017】

請求項3の発明によれば、複合体の電気抵抗値がより低くなるので、複合体の電気抵抗値変化の範囲をより広くすることができる。

【0018】

請求項4の発明によれば、繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性や引張強度を更に向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態に係る感圧導電性エラストマーは、非導電性エラストマー中に、板状、針状、又は繊維状の導電性フィラーと、粒径がナノメートルサイズのセラミック粒子とを分散させたものである。

【0020】

非導電性エラストマーの種類は特に限定されるものではないが、1液型又は2液型の常温硬化シリコンゴムが好適である。1液型の常温硬化シリコンゴムとしては、空気中の湿気で加水分解を起こし、硬化（架橋）が進行する縮合型のもの等が挙げられ、オキシム型やアルコール型のもの等を使用することができる。2液型の常温硬化シリコンゴムとしては、錫（Sn）化合物等の有機金属脂肪酸塩によって常温硬化する縮合型のもの等が挙げられる。

【0021】

導電性フィラーとしては、板状、針状、又は繊維状のフィラー（セラミックフィラー、ガラスフィラー、ポリマーフィラー等）の表面に導電性物質（カーボン、金属、導電性セラミック等）をコーティングしたものが挙げられる。導電性物質のコーティング方法としては、CVD（chemical vapor deposition, 化学的蒸着）、PVD（physical vapor deposition, 物理的蒸着）、焼き付け、メッキ、析出、塗布等が挙げられる。セラミックフィラーとしては、マイカ（雲母、弾力に富む六角板状のアルミニウムけい酸塩鉱物）、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、シリカ（ $SiO_2$ ）、サファイヤ、炭化ケイ素（ $SiC$ ）等が挙げられる。ポリマーフィラーとしては、ポリスチレン、ポリエチレン、エポキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

【0022】

導電性フィラーのサイズ（粒径又は最大長さ）としては、1～30  $\mu m$ が好適である。これに対し、導電性フィラーのサイズが1  $\mu m$ 未満であれば複合体（感圧導電性エラストマー）の電気抵抗値変化が小さくなる一方、30  $\mu m$ を超えれば複合体の繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性が悪くなるので、いずれの場合も望ましくない。

【0023】

ここで、導電性フィラーのアスペクト比が2～30であれば、導電性フィラー同士が接触し易くなるので、複合体の圧縮変形に対する電気抵抗値変化の範囲を広げることができると共に、複合体の機械的強度を高くすることができるという利点がある。これに対し、導電性フィラーのアスペクト比が2未満であれば複合体中における導電性フィラーの配向度が低いために強度の改善ができない一方、30を超えれば複合体の圧縮変形に対する電気抵抗値変化が急激で広い荷重範囲での使用ができないので、いずれの場合も望ましくな

10

20

30

40

50

い。なお、ここでいうアスペクト比とは、板状の導電性フィラーではその厚みに対する等価円直径の比をいい、針状又は繊維状の導電性フィラーではその断面の等価円直径に対する長さの比をいう。

【0024】

導電性フィラーの配合割合としては、10～40wt%が好適である。これに対し、導電性フィラーの配合割合が10wt%未満であれば複合体の電気抵抗値が高くなる一方、40wt%を超えれば複合体の伸びや弾性が低下すると共に、無加圧時の複合体の絶縁性が保たれないので、いずれの場合も望ましくない。なお、導電性フィラーの体積抵抗率が $10^6$  / cm以下、好ましくは $10^5$  / cm以下、より好ましくは $10^4$  / cm以下であれば、複合体の電気抵抗値がより低くなるので、複合体の電気抵抗値変化の範囲をより広くできるという利点がある。

10

【0025】

セラミック粒子としては、粒径がナノメートルサイズの等軸状セラミック粒子、板状セラミック結晶、針状セラミック結晶、セラミック単結晶粒子、セラミック多結晶粒子、造粒セラミック粉体、セラミック顆粒、後述する層状無機化合物粒子等が挙げられる。

【0026】

セラミック粒子の粒径としては、5～100nmが好適である。これに対し、セラミック粒子の粒径が5nm未満であればセラミック粒子の均一分散が困難になると共に、複合体の電気抵抗値変化が小さくなる一方、100nmを超えれば複合体の繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性が悪くなるので、いずれの場合も望ましくない。

20

【0027】

セラミック粒子の配合割合としては、2～20wt%が好適である。これに対し、セラミック粒子の配合割合が2wt%未満であれば複合体の電気抵抗値が低くなると共に、複合体の強度を高くすることができないために繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性が悪くなる一方、20wt%を超えれば複合体の伸びや弾性が低下するので、いずれの場合も望ましくない。

【0028】

このように、板状、針状、又は繊維状の導電性フィラーを用いれば、複合体中の導電パスが生じ易くなるので、複合体の電気抵抗値変化の範囲を広げることができる。また、導電性フィラーの他に粒径がナノメートルサイズのセラミック粒子も配合しておけば、導電性フィラーが均一に分散すると共に、複合体の機械的強度も高くなる。そのため、このような感圧導電性エラストマーによれば、機械的強度が高く、繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性が良好であるという利点がある。

30

【0029】

ここで、セラミック粒子が極めて大きい表面積を有する層状無機化合物粒子であれば、少量の添加で絶縁特性が得られると共に、引張強度や耐久性を向上させることができるという利点がある。このような層状無機化合物粒子としては、粘土鉱物（モンモリロナイト、スメクタイト、ハイドロタルサイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンスイト、ベントナイト、雲母鉱物、チタン酸化合物等）等が挙げられる。

40

【0030】

また、有機化合物をインターカレートした層状無機化合物粒子を配合すれば、層状無機化合物粒子とマトリックス（母材）としての硬化後の非導電性エラストマーとの親和性が高くなる。そのため、複合体中における亀裂生成を阻害できると共に、仮に亀裂が生成したとしても分子スケール又はナノメートルスケールで亀裂の伝播を抑制できるので、荷重を印加及び除加した場合や熱的な変化を受けた場合における複合体の機械的強度や耐久性を飛躍的に向上させることができるという利点がある。

【0031】

有機化合物としては、炭素数6以上のアルキル基を有しかつ末端にイオン化可能な極性基（アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アルデヒド基等）を有するアミン、アル

50

コール、カルボン酸、アルデヒド等が挙げられる。層状無機化合物粒子に有機化合物をインターカレートする方法としては、層状無機化合物粒子の懸濁液に有機化合物を添加、溶解させて所定時間攪拌する方法等が挙げられる。この場合、混合液に超音波を照射しながら攪拌すれば、より効率良くインターカレートできるという利点がある。

【0032】

更に、有機化合物及び硬化（架橋）前の非導電性エラストマーをインターカレートした層状無機化合物粒子を配合すれば、より効果的である。有機化合物及び硬化前の非導電性エラストマーをインターカレートする方法としては、上記のようにして有機化合物をあらかじめインターカレートしておいた層状無機化合物粒子を硬化前の非導電性エラストマーの溶液に添加し、この混合液を所定時間攪拌する方法等が挙げられる。この場合、混合液に超音波を照射しながら攪拌すれば、上記と同様、より効率良くインターカレートできるという利点がある。

10

【0033】

加えて、導電性フィラーの面方向又は長さ方向を、シート状に形成された非導電性エラストマーの面方向に対して略平行に配向させておけば、繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性や引張強度を更に向上させることができるという利点がある。導電性フィラーの面方向又は長さ方向を非導電性エラストマーの面方向に対して略平行に配向させる方法としては、カレンダー成形等により複合体を所定厚さのシート状に圧延する方法等が挙げられる。

【実施例】

20

【0034】

次に、本発明の実施例について説明する。

非導電性エラストマーとしては、1液型の常温硬化シリコーンゴム（信越化学工業株式会社製，KE-445）を用いた。導電性フィラーとしては、板状の導電性セラミック粉末（大塚化学株式会社製，BK400M，サイズ：3～8 $\mu\text{m}$ ，平均アスペクト比：2.7）を用いた。セラミック粒子としては、ヘキサデシルアミンをインターカレートしたモンモリロナイト粉末（クニミネ工業株式会社製，クニピアF，平均2次粒子径：5 $\mu\text{m}$ ）を用いた。

【0035】

感圧導電性エラストマーの作製に際しては、まず、硬化前の非導電性エラストマーを表1の配合量でヘキサン溶媒に溶かして非導電性エラストマー溶液とし、これに導電性フィラーやセラミック粒子を表1の割合で配合し、混合機で十分に混合した。

30

【0036】

【表1】

	配合量 (g)	配合割合 (wt%)
導電性フィラー	5.50	約29.2
セラミック粒子	3.00	約15.9
非導電性エラストマー	10.34	約54.9

40

【0037】

次いで、混合物に超音波（振動数：22.9kHz，2時間）を照射して硬化前の非導電性エラストマーをセラミック粒子にインターカレートしながらエバポレーションによりヘキサン溶媒を留去し、十分に脱泡した。脱泡後の混合物をカレンダー成形機により圧延し、その圧延物を室温で24時間放置して硬化させ、厚さ1mmの感圧導電性エラストマ

50

シートを作製した。

【0038】

得られた感圧導電性エラストマーシートから5mm×5mm角(面積:25mm<sup>2</sup>)の角形シートを切り取り、繰り返し(2~10回)の圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性(F-R特性)を調べた。その結果を図1に示す。なお、電気抵抗値の測定に際しては、1対の電極を上面に有する電極基板上に角形シートを載置し、更にその上をゴムカバーで覆うことにより、角形シートの上面全体に負荷(荷重)が加わるようにした。

【0039】

更に、繰り返し(2000回、20000回、100000回、200000回)の圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性(耐久特性)を調べた。その結果を図2に示す。なお、圧縮サイクルは、3000gfの負荷を1秒-ON(印加)、1秒-OFF(除加)のサイクルとした。

【0040】

次に、得られた感圧導電性エラストマーシートの機械的特性(引張強度、伸び率、硬度)を調べた。その結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

機械的特性	比較例1	比較例2	実施例
引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	11.9	14.9	18.7
伸び率(%)	45.2	72.0	69.0
硬度(Hs)	68.0	49.5	59.4

【0042】

〔比較例1〕

導電性フィラーとしてカーボンブラック粒子(日本カーボン株式会社製,粒径:1~10μm,平均粒径:5μm)を用い、セラミック粒子の代わりにシリコンゴム粒子(東レダウコウニング株式会社製,粒径:20~120μm,平均粒径:70μm)を用いた他は、実施例と同様の操作を行った。その結果を図3、図4、及び表2に示す。なお、耐久特性については、繰り返し回数を4000回と17000回とした。

【0043】

図1~図4から明らかなように、比較例1では圧縮変形の回数による電気抵抗値変化特性のばらつきが大きいのに対し、実施例ではそのばらつきが小さく、繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化の再現性(ヒステリシス)や耐久性が良好であることが分かる。また、表2から明らかなように、実施例の引張強度や伸び率は比較例1よりも向上していることが分かる。

【0044】

〔比較例2〕

導電性フィラーとして針状の導電性セラミック粉末(大塚化学株式会社製, BK400W, サイズ(長さ):10~20μm,平均アスペクト比:43)を用い、セラミック粒子を添加しない他は、実施例と同様にして繰り返し(2~10回)の圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性(F-R特性)を調べた。その結果を図5及び表2に示す。

【0045】

図5及び図1から明らかなように、比較例2では圧縮変形の回数による電気抵抗値変化特性のばらつきが大きく、高い荷重値において圧縮変形の増大に伴う電気抵抗値の低下が認められないのに対し、実施例ではそのばらつきが小さく、繰り返しの圧縮変形に対する

電気抵抗値変化の再現性や高い荷重値における電気抵抗値変化の度合いが良好であることが分かる。また、表2から明らかなように、伸び率は実施例よりも比較例2の方がわずかに高いものの、実施例の強度及び硬度は比較例2よりも向上していることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

以上のように、本発明の感圧導電性エラストマーは、無加圧・無変形状態では高い電気抵抗値を示し、圧縮変形時の荷重の増加に従って電気抵抗値が減少して導電性を示す感圧導電性センサとして有用であり、特に、板状、針状、又は繊維状の導電性フィラーの他に粒径がナノメートルサイズのセラミック粒子も添加することにより、高い機械的強度と繰り返し圧縮変形に対する電気抵抗値変化の良好な再現性(信頼性)を与えるのに適している。

10

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】実施例における繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性を表すグラフ。

【図2】実施例における繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性(耐久特性)を表すグラフ。

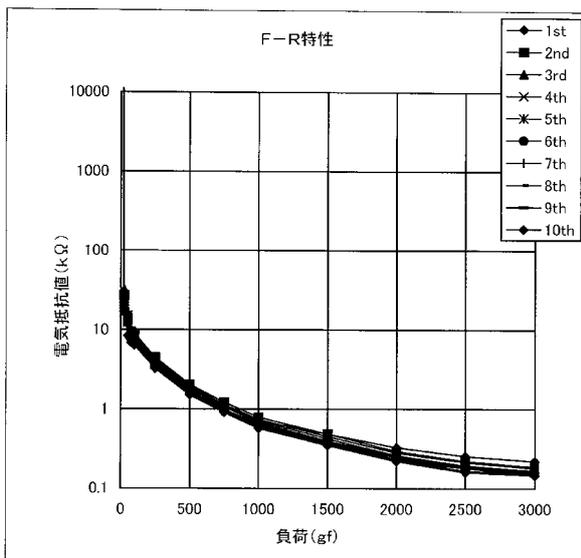
【図3】比較例1における繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性を表すグラフ。

【図4】比較例1における繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性(耐久特性)を表すグラフ。

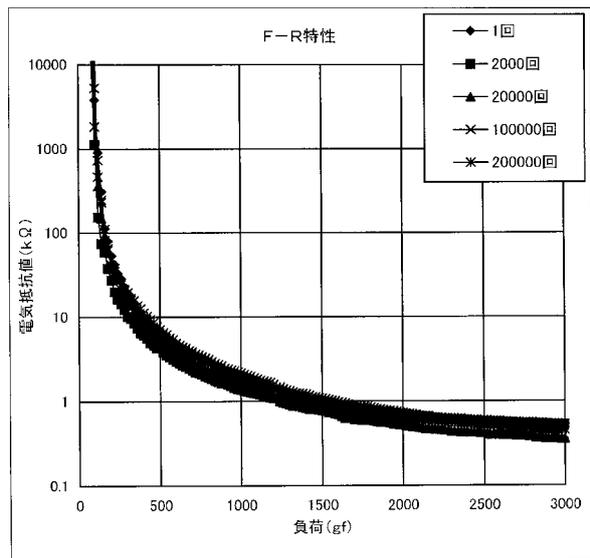
20

【図5】比較例2における繰り返しの圧縮変形に対する電気抵抗値変化特性を表すグラフ。

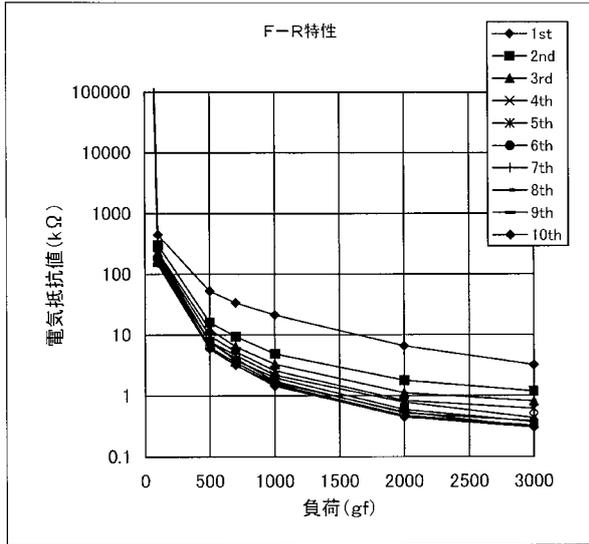
【図1】



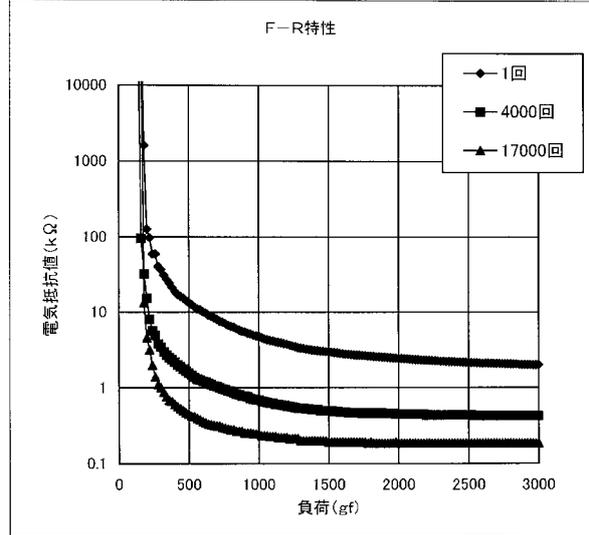
【図2】



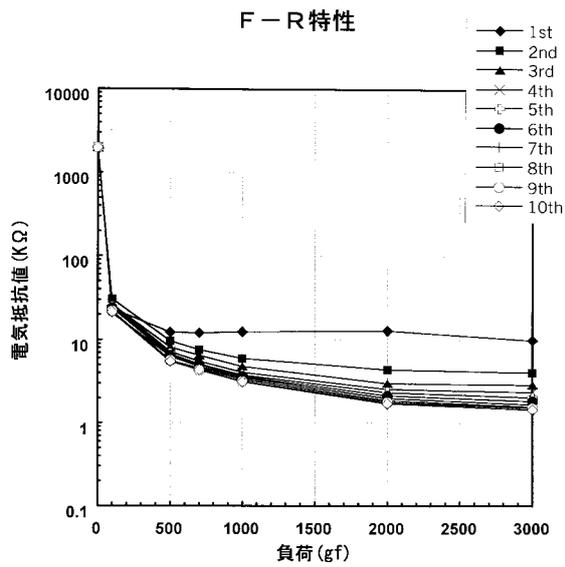
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 新原 皓 一  
大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号
- (72)発明者 関野 徹  
大阪府豊中市緑丘3丁目29番15-111号
- (72)発明者 西田 弘  
大阪府池田市神田4丁目6番5号
- (72)発明者 浜橋 喜幸  
大阪市西区京町堀3丁目3番15号 イナバゴム株式会社内
- (72)発明者 河原 宏太郎  
大阪市西区京町堀3丁目3番15号 イナバゴム株式会社内
- (72)発明者 村田 亘史  
大阪市西区京町堀3丁目3番15号 イナバゴム株式会社内

審査官 米村 耕一

- (56)参考文献 特開2000-299016(JP,A)  
特開平02-186604(JP,A)  
特開平07-090236(JP,A)  
国際公開第03/002682(WO,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00-13/08  
C08L 1/00-101/14