

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3613317号

(P3613317)

(45) 発行日 平成17年1月26日(2005.1.26)

(24) 登録日 平成16年11月5日(2004.11.5)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

<b>B 2 9 C</b>	<b>33/60</b>	B 2 9 C	33/60
<b>C 0 8 J</b>	<b>5/00</b>	C 0 8 J	5/00
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/10</b>	C 0 8 K	5/10
<b>C 0 8 L</b>	<b>83/04</b>	C 0 8 L	83/04
// <b>B 2 9 K</b>	<b>83:00</b>	B 2 9 K	83:00

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-268938	(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成10年9月7日(1998.9.7)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(65) 公開番号	特開平11-179742	(74) 代理人	100103595 弁理士 西川 裕子
(43) 公開日	平成11年7月6日(1999.7.6)	(72) 発明者	林田 修 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子 材料技術研究所内
審査請求日	平成13年7月23日(2001.7.23)	審査官	▲高崎▼ 久子
(31) 優先権主張番号	特願平9-270639		
(32) 優先日	平成9年9月17日(1997.9.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンゴム組成物及びシリコンゴム成形品の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

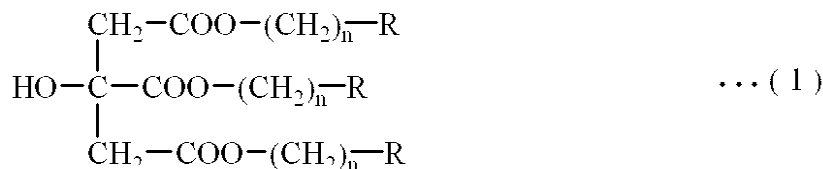
## 【請求項1】

オルガノポリシロキサンの、補強性シリカと、硬化剤とを必須成分とし、金型内で成形されるシリコンゴム組成物に、常圧での融点が40～150のエステルワックスを配合することを特徴とする金型成形用シリコンゴム組成物。

## 【請求項2】

エステルワックスが下記一般式(1)

## 【化1】



10

(式中、Rは互いに同一又は異種の炭素数1～4のアルキル基を示し、nは互いに同一又は異なる整数で、常圧での融点を40～150とする数である。)

で示されるものである請求項1記載のシリコンゴム組成物。

## 【請求項3】

請求項1又は2記載のシリコンゴム組成物を金型内に供給し、成形して、シリコンゴム成形品を得ることを特徴とするシリコンゴム成形品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、金型内で成形してシリコーンゴム成形品を得るために用いる金型成形用のシリコーンゴム組成物、及び金型によるシリコーンゴム成形品の製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来技術及び発明が解決しようとする課題 】

シリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、電気特性などに優れているため、広い分野で使用されている。また、その成形方法も、用途や目的に応じて圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、押出成形（常圧熱気加硫）等が行われている。

## 【 0 0 0 3 】

しかし、シリコーンゴムコンパウンドを金型を用いてシリコーンゴムに成形する場合、成形されたシリコーンゴムは金型との離型性が十分でなく、作業性が悪いという問題があった。

10

## 【 0 0 0 4 】

そのため、金型表面をクロムメッキしたり、テフロン樹脂をコーティングすることが行われているが、クロムメッキでは離型性は十分でなく、テフロン樹脂をコーティングすると高価なものになってしまう。

## 【 0 0 0 5 】

また、界面活性剤、ハロカーボンポリマー、タルクなどを金型に塗布する方法も行われているが持続性がなく、また成形品を汚染するという問題がある。

20

## 【 0 0 0 6 】

また、シリコーンゴム自体の離型性を向上させるために、特公昭 5 5 - 4 5 0 9 9 号公報や米国特許第 3 5 4 9 7 4 4 号公報ではシリコーンゴム組成物にカルボン酸やその金属塩を配合することが提案されているが、シリコーンゴムの圧縮永久歪特性や難燃性を大きく低下させ、離型性も不十分である。

## 【 0 0 0 7 】

更に、特公昭 5 5 - 1 9 9 5 1 号公報には高級脂肪酸金属塩を配合する方法、特開昭 5 7 - 4 4 6 5 5 号公報には高級脂肪酸を配合する方法、特開昭 5 8 - 2 7 7 4 9 号及び特開昭 5 8 - 1 9 4 9 4 9 号公報にはアミドと P T F E を併用する方法が提案されているが、これらは耐熱性を損ねたり、離型性が不十分等の問題があった。

30

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、シリコーンゴムの特性を損なうことなく金型離型性、金型内の流れ特性を著しく改良した金型成型用シリコーンゴム組成物及びこれを用いたシリコーンゴム成形品の製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 9 】

## 【 課題を解決するための手段及び発明の実施の形態 】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、オルガノポリシロキサン、補強性シリカ、硬化剤を含むシリコーンゴム組成物を金型内で成形するに際し、シリコーンゴム組成物にエステルワックスを含有させると、シリコーンゴム組成物の金型内の流れ特性及びシリコーンゴムの金型離型性が著しく向上すると共に、シリコーンゴムの特性を損なわないことを見出し、本発明をなすに至った。

40

## 【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、オルガノポリシロキサンと、補強性シリカと、硬化剤とを必須成分とし、金型内で成形されるシリコーンゴム組成物に、常圧での融点が 4 0 ~ 1 5 0 のエステルワックスを配合することを特徴とする金型成形用シリコーンゴム組成物、及び、このシリコーンゴム組成物を金型内に供給し、成形して、シリコーンゴム成形品を得ることを特徴とするシリコーンゴム成形品の製造方法を提供する。

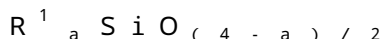
## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のシリコーンゴム組成物は、金型内の成形に用いられるもので、

50

(A) 下記平均組成式



(式中、 $R^1$  は同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、 $a$  は 1.90 ~ 2.05 の正数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン

(B) 補強性シリカ

(C) 硬化剤

を必須成分とするものである。

【0012】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、平均組成式  $R^1_a Si O_{(4-a)/2}$  で表されるもので

、式中、 $R^1$  はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される同一又は異種の好ましくは炭素数 1 ~ 10、より好ましくは炭素数 1 ~ 8 の置換又は非置換の一価炭化水素基である。これらの中で、メチル基、フェニル基、ビニル基、トリフルオロプロピル基が好ましい。また、 $R^1$  は脂肪族不飽和基(アルケニル基)を少なくとも 2 個有していることが必要であるが、 $R^1$  中の脂肪族不飽和基の含有量は 0.001 ~ 20 モル%、特に 0.025 ~ 5 モル%であることが好ましい。また、 $a$  は 1.90 ~ 2.05 の正数である。上記式のオルガノポリシロキサンは基本的には直鎖状であることが好ましいが、分子構造の異なる 1 種又は 2 種以上の混合物であってもよい。

【0013】

更に、上記オルガノポリシロキサンは、平均重合度が 100 ~ 20,000、特に 3,000 ~ 10,000 であることが好ましい。

【0014】

この種のオルガノポリシロキサンは、通常選択されたオルガノハロゲノシランの 1 種又は 2 種以上を共加水分解縮合することによって、あるいは環状ポリシロキサン(シロキサンの 3 量体あるいは 4 量体など)をアルカリ性又は酸性の触媒を用いて開環重合することによって得ることができる。

【0015】

(B) 成分の補強性シリカは、比表面積が少なくとも  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のものが好ましく、特に  $100 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることが好ましい。このようなシリカとしては、ヒュームドシリカ(煙霧質シリカ)、沈降シリカ(湿式シリカ)、焼成シリカ等が例示され、またこれらの表面をアルコキシシラン、クロロシラン、シラザン、低分子量の鎖状又は環状オルガノポリシロキサン等で疎水化処理したものであってもよい。これらは 1 種又は 2 種以上を組合せて用いてもよい。補強性シリカは、(A) 成分のオルガノポリシロキサン 100 重量部に対して 5 ~ 100 重量部、特に 10 ~ 50 重量部配合することが好ましい。5 重量部未満であると十分な補強性が得られないことがあり、100 重量部を超えるとシリコンゴムコンパウンドの加工性が悪くなることがある。

【0016】

(C) 成分の硬化剤としては、過酸化物架橋の場合は有機過酸化物及び付加反応架橋の場合は 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を 2 個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと白金系触媒が例示される。

【0017】

有機過酸化物としては、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシヘキサン)、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、1,6-ビス(t-ブチルパーオキシカルボキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパー

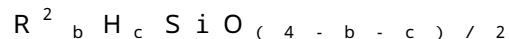
オキサイド、パラメチルベンゾイルパーオキサイド、オルトメチルベンゾイルパーオキサイド等が例示される。

【0018】

有機過酸化物の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1~10重量部である。

【0019】

1分子中に2個以上のSiH基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、直鎖状、環状、分岐状のいずれであってもよく、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の硬化剤として公知のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができるが、通常、下記平均組成式



(式中、 $R^2$ は上記 $R^1$ と同様の好ましくは炭素数1~12、特に1~8のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基や、これらのハロゲン置換体、シアノ基置換体などの置換又は非置換一価炭化水素基であり、 $b, c$ は1 ≤  $b$  ≤ 2, 0 ≤  $c$  ≤ 1で、1 ≤  $b + c$  ≤ 3を満たす正数である。)

で示されるものを用いることができる。

【0020】

上記SiH基は1分子中に2個以上、好ましくは3個以上有するが、これは分子鎖末端にあっても、途中にあってもよい。またこのオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、25℃における粘度が300cS以下であることが好ましい。

【0021】

オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01~10重量部配合される。好ましくは、(A)成分中のアルケニル基1個に対し、ケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)の割合が0.5~1.0の範囲が適当であり、好ましくは1~4となるような範囲が適当である。

【0022】

白金系触媒としては、従来より付加反応触媒として知られたいずれのものでもよく、具体的には白金族の金属単体及びその化合物を用いることができる。例えば、シリカ、アルミナ又はシリカゲルのような担体上に吸着させた微粒子状白金金属、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸6水塩とオレフィン又はジビニルジメチルポリシロキサンとの錯体、塩化白金酸6水塩のアルコール溶液、パラジウム触媒、ロジウム触媒などが挙げられる。これら触媒の添加量は触媒量であり、通常、白金系金属量に換算して1~1,000ppmの範囲で使用されるが、好ましくは10~100ppmの範囲が適当である。1ppmより少ないと架橋反応が十分促進されず、硬化が不十分であり、一方、1,000ppmより多く加えても反応性に対する影響も少なく、また不経済である。

【0023】

本発明は、(A)~(C)成分を必須成分とするシリコーンゴム組成物にエステルワックスを含有させるものである。

【0024】

エステルワックスとしては、常圧での融点が40~150℃、特に40~100℃のものが好ましい。融点が40℃未満であると熱時の金型離型性が不十分となることがあり、150℃を超えるとシリコーンゴムコンパウンド中への分散性が低下することがある。

【0025】

また、エステルワックスは、炭素数6以上のカルボン酸と多価アルコールのエステル化合物、炭素数6以上の多価カルボン酸とアルコールからなるエステル化合物が好ましい。このようなエステルワックスとして、下記一般式(1)で示される化合物を挙げることができる。

【0026】

【化2】

10

20

30

40



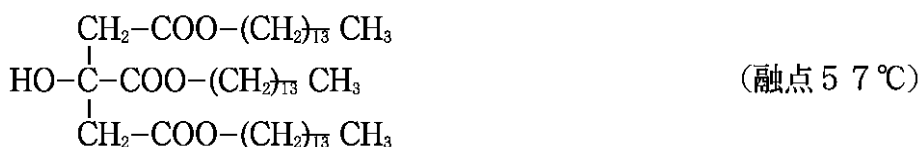
(式中、Rは互いに同一又は異種の炭素数1～4のアルキル基を示し、nは互いに同一又は異なる整数で、常圧での融点を40～150とする数であり、好ましくは6～20である。)

【0027】

具体的には、上記式(1)のエステルワックスとして下記のを例示することができる。

【0028】

【化3】



【0029】

なお、エステルワックスとしては市販品を用いることができ、例えば花王ワックス220や花王ワックス85(花王(株)製)等を挙げることができる。

【0030】

エステルワックスは、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.05～5重量部、特に0.1～3重量部含有させることが好ましい。0.05重量部より少ないと離型性が不十分となることがあり、5重量部より多いと耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。

【0031】

エステルワックスのシリコーンゴムコンパウンドへの添加方法は特に制限されないが、ニーダーやロール等の混練装置を用いて、(A)成分と(B)成分を混練りする時に同時に配合するか、(A)成分と(B)成分を混練り後、配合することが好ましい。その場合、混練り温度は、エステルワックスがシリコーンゴムコンパウンド中に均一に分散するようにエステルワックスの融点より少し高めにするのが好ましい。その後、(C)成分の硬化剤を添加することが好ましい。

【0032】

なお、シリコーンゴム組成物には、(A)～(C)及び上記エステルワックスの必須成分の他に、必要に応じ通常シリコーンゴムに配合される配合剤を添加してもよい。例えば粉砕シリカ、珪藻土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、カーボンブラック、酸化バリウム、酸化マグネシウム、水酸化セリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、アスベスト、ガラスウール、微粉マイカ、溶融シリカ粉末等を配合してもよい。また、必要に応じて顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、酸化アンチモン、塩化パラフィンなどの難燃剤、発泡剤、窒化ホウ素、酸化アルミニウムなどの熱伝導性向上剤を配合してもよい。

【0033】

本発明は、上記したエステルワックスを含有するシリコーンゴム組成物を圧縮成形用金型やトランスファー成形用金型等の金型に導入し成形するものであり、金型を用いるすべてのシリコーンゴムの成形に適用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0034】

その成形条件は通常行われている金型成形と同様とすればよいが、100～200、特に120～180で、1～30分の成形条件とすることが好ましい。

## 【0035】

また、金型も通常のもので使用し得、シリコンゴム組成物が接触する内表面がSUSやクロムメッキされた汎用の金型を用いることができる。

## 【0036】

## 【実施例】

以下、実施例と比較例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

## 【0037】

〔実施例1、比較例1、2〕

ポリオルガノシロキサンとして(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO単位99.85モル%、(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH)SiO単位0.15モル%からなり、分子鎖末端が(CH<sub>2</sub>=CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO単位で封鎖された重合度が約7,000のメチルビニルポリシロキサン生ゴム100重量部、比表面積が200m<sup>2</sup>/gのヒュームドシリカ25重量部、分散剤として分子鎖末端に水酸基を含有するジメチルポリシロキサン(重合度10)1重量部及び分子両末端に水酸基を含有するメチルビニルポリシロキサン(重合度15,全有機基に対するビニル基含有量5モル%)3重量部をニーダー中で均一に混合し、170で2時間熱処理を行い、ベースコンパウンドを得た。次に、100でこのベースコンパウンド100重量部に融点が57のエステルワックス(商品名花王ワックス220,花王(株)製)を0.3重量部投入し、組成物(I)を調製した(実施例1)。

## 【0038】

また、上記組成物(I)の調製において、エステルワックスの代わりにステアリン酸亜鉛0.3重量部を用いた他は同様にして組成物(II)を調製した(比較例1)。

## 【0039】

更に比較のために、上記組成物(I)の調製において、エステルワックスを全く使用しない他は同様にして組成物(III)を調製した(比較例2)。

## 【0040】

これらの組成物に、それぞれ2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン0.5重量部を加えた後、組成物が接触する内表面がSUSにて形成された圧縮成形用金型を用いて、170×10分間、プレスキュアして円盤状(25mm×1.2mm)に成形し、この成形品から金型を剥離するのに必要な力を設定した。またあわせて、一般物性として反発弾性、圧縮永久歪(180/22時間)を測定した。測定結果を表1に示す。

## 【0041】

## 【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
離型剤	エステルワックス (花王ワックス220) 0.3重量部	ステアリン酸亜鉛 0.3重量部	なし
金型剥離力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	2.8	2.8	6.3
反発弾性 (%)	85	50	89
圧縮永久歪 (%) (180℃/22時間)	13.0	30.0	12.0

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

〔実施例 2、比較例 3〕

離型剤を表 2 に示すものとした以外は実施例 1 と同様にして組成物を作成した（ただし、ブチルステアレートは常温で液体である）。

## 【 0 0 4 3 】

次に、これらの組成物に、それぞれ 2, 5 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン 0.5 重量部を加えた後、レオヴァルカメーター（独, G O T T E R F E R T 社製）にて次の条件で射出成形を行い、その吐出量を調べた。

ゲート 2 mm × 20 mm

圧力 25 bar

射出時間 90 秒

温度 150

材料仕込量 8 g

## 【 0 0 4 4 】

吐出量及び成形されたシリコンゴム物性の結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 4 5 】

## 【表 2】

	実施例 2	比較例 3
離型剤	エステルワックス (花王ワックス 220) 0.4 重量部	ブチルステアレート  0.4 重量部
吐出量 (g)	4.3	2.7
反発弾性 (%)	80	88
圧縮永久歪 (%) (180℃/22時間)	15.0	13.0

## 【 0 0 4 6 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、シリコンゴム組成物を金型成形する場合、シリコンゴムの特性を損なうことなく、金型内のシリコンゴム組成物の流れ性を著しく向上させると共に、シリコンゴムの金型との離型性を著しく向上させたものである。よって、金型成形するシリコンゴムの成形に有用である。

10

20

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-124941(JP,A)

特開平08-151521(JP,A)

「便覧」編集室, 便覧 ゴム・プラスチック配合薬品, 日本, 株式会社ラバーダイジェスト社,  
1993年10月30日, 改訂第二版, p.340~p.341

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

B29C35/00-35/18

B29C39/00-39/44

B29C43/00-43/58

B29C45/00-45/84

B29C33/00-33/76;41/38-41/44;49/48-49/56;49/70;51/31-51/40;51/44