

## 發明專利說明書

89年3月22日修正替換頁

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94120848

※申請日期：94年06月22日

※IPC分類：B01D11/02, C09C1/28, C08K9/06

## 一、發明名稱：

(中) 用於從矽烷改質之填料中萃取物質之方法及裝置

(英) Process and device for the extraction of substances from silane-modified fillers

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 賀許 漢斯 2. 雪佛 馬修斯

(英) 1. HIRSCH, HANS-LUDWIG 2. SCHAEFER, MATTHIAS

地址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 卡斯頓 柯斯

(英) KORTH, KARSTEN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 朱根 海德勒斯

(英) HEIDLAS, JURGEN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 柯特 史達克

(英) STORK, KURT

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 魯道夫 索柏

國 籍：(英) ZOBEL, RUDOLF  
(中) 德國  
(英) GERMANY

修正替換本第2~58頁 847543  
97年3月24日

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2004/06/25 ; 102004030737.7 ☒ 有主張優先權

國籍：(英) ZOBEL, RUDOLF  
(中) 德國  
(英) GERMANY

修正替換本第2~58頁 847543  
97年3月24日

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2004/06/25 ; 102004030737.7 ☒ 有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關用於從矽烷改質之填料萃取物質之方法與裝置。

### 【先前技術】

兩種原則上已習知用於製備矽烷改質之填料的變化方法係諸如用於例如塑膠或橡膠工業。

例如，在供填料強化之橡膠混合物用的粗混合物的製備當中，已習知經有機改質烷氧基矽烷  $Y-R-Si(R'_x(OR''))_3$  之液體進流至待改質之填料 (US 3,997,356)。

另外，已知經由預形成有機改質之烷氧基矽烷與填料的物理性混合物進行具有強化作用之填料/矽烷混合物的進流 (DE 3314742、US 4,076,550)。此等未經後處理之烷氧基矽烷與填料之混合物的缺點係缺乏貯存安定性，因此該產物經常不存在性質安定性。在貯存期間，因該烷氧基矽烷水解與縮合而連續釋放出少量醇類。該填料/矽烷混合物的材料組成與後來的性能會因而改變。

EP 1,256,604 揭示一種在一壓縮氣體中用於反應至少一種生化聚合物、生化寡聚物、氧化物填料或矽酸鹽填料與至少一種矽烷的方法。該方法中，由於高通過率壓縮氣體可能使必須之萃取時間縮短或是增加每單位時間所萃取之物質質量，故需要通過率壓縮氣體。

在 EP 1,256,604 中，該壓縮氣體軸向流過該待萃取填

料，或是此等物質係於一壓力容器中攪拌。由實施例可看出，超臨界  $\text{CO}_2$  能達成軸向流過該待改質填料端視所使用之填料粒子大小分布及所使用之壓熱容器的長度而定。

就經濟因素而言，壓力熱壓器經常設計成瘦長容器。此種形式特別適用於大量製造設施。在本實例中，以工業規模進行的話，其會導致待改質填料的疏鬆材料高度很高。該習知製程的缺點係需要高通過率的壓縮氣體、進入該萃取作用的氣體與自該作用排出之氣體間的壓力差異大，其可能損壞該設施的組件（特別是保留該萃取材料的燒結板）。另外還有形成溝槽的風險，因而造成不均勻流過該疏鬆材料，導致該填料萃取不均勻。若僅能達到低通過率壓縮氣體，爲了保持低壓力差異，則會導致萃取時間長。在細碎粉末狀填料的特定實例中，以此種方式僅能達到無法符合需求之壓縮氣體通過量。

EP 1,357,156 揭示一種用於在壓縮氣體中製備低粉塵、微珠狀或微顆粒狀、矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料的方法。該習知方法的缺點係，作爲該實驗設備構件且於其中使壓縮氣體解壓縮的分離器並非符合要求的技術方法。該分離器無法達到令人滿意程度之確使該物質分離的需求，其中該等物質係包含在該壓縮氣體中，並儘可能有效且完全地自該填料萃取出。只會發生該等包含於壓縮氣體中的物質去除不完全，例如自該烷氧基矽烷釋放出之醇。該萃取物與該氣流未分離另外會導致萃取期間該壓縮氣體的再次污染。因此，將物質（例如乙醇）輸送通過該分離

器，並累積在該壓力設備其他部件，例如累積在該緩衝槽中。

該緩衝槽中的壓縮或液化氣體可確立該輸送通過分離器之物質的溶液平衡。

因此，自該緩衝槽反饋至該壓力熱壓器的壓縮氣體並非不含物質，例如不含乙醇，其導致該萃取槽中之壓縮氣體的吸收能力(負荷能力)降低。因此，使該壓力熱壓器中之壓縮氣體的物質吸收力降低。因此該壓縮氣體的負荷能力(例如負荷乙醇)降低會造成自該壓力熱壓器中的矽烷改質之填料去除乙醇的萃取時間延長。這對於需要最適化時間條件因而使成本最佳化的工業規模應用而言是一大障礙。

#### 【發明內容】

本發明目的係提出一種有效從矽烷改質之填料萃取物質之方法，其得使高通過率壓縮氣體通過填料整體床，並同時有效萃取該填料固定床。

本發明另一目的係於萃取矽烷改質之填料時，從作為輸送媒介的壓縮氣體有效去除物質。

本發明提出一種用於從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料萃取物質的方法，其中

-使用至少一種藉由壓力及/或溫度壓縮之氣體作為萃取劑，且

-將該壓縮氣體徑向導過該壓力容器中之填料，及/或

-以適當吸收劑，從該壓縮氣體去除自該矽烷改質之填料萃取的物質。

【實施方式】

本發明方法之一具體實施例中，

-使用至少一種藉由壓力及/或溫度壓縮之氣體作為萃取劑，且

-將該壓縮氣體徑向導過該壓力容器中之填料。

本發明方法另一具體實施例中，

-使用至少一種藉由壓力及/或溫度壓縮之氣體作為萃取劑，且

-以適當吸收劑，從該壓縮氣體去除自該矽烷改質之填料萃取的物質。

本發明方法另一具體實施例中，

-使用至少一種藉由壓力及/或溫度壓縮之氣體作為萃取劑，且

-將該壓縮氣體徑向導過該壓力容器中之填料，且

-以適當吸收劑，從該壓縮氣體去除自該矽烷改質之填料萃取的物質。

若以吸收裝置去除溶解於該壓縮氣體中之物質，則可以在一封閉設備中循環該壓縮氣體。

該壓縮、載有物質之壓縮氣體可通過至少一個吸收裝置。

本發明方法較佳係在均勻條件下進行，於該均勻條件

下，該壓縮氣體徑向流過該疏鬆材料，且在該均勻條件下，從該填料萃取出物質的萃取作用係與隨後該物質的吸收作用結合。

均勻條件可意指該在標的值附近的壓力變化不大於 $\pm 50$  巴之所有方法，該壓力變化不大於 $\pm 25$  巴為佳，不大於 $\pm 10$  巴特佳，不大於 $\pm 5$  巴尤佳。

藉由吸收作用自該氣流不可逆去除該壓縮氣體中的物質，可以改善從該矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料萃取的物質之去除作用。

可以各種形式與方式進行該技術實務。茲以更詳細方式簡短解釋或界定與本發明相關且所有具體實施例通用的術語，其細節可能有少許偏差：

軸向流過可意指以與圓筒狀設計壓力容器的旋轉對稱軸平行之方向流過。

徑向流過可意指以橫過圓筒狀設計之反應容器的旋轉對稱軸之方向流過。

應瞭解軸向流過意指該壓縮氣體流過之矽烷改質之填料的層厚度大於與該壓縮氣體流動方向垂直之填料的層厚度。

須瞭解徑向流過意指該壓縮氣體流過之矽烷改質之填料的層厚度小於與該壓縮氣體流動方向垂直之填料的層厚度。

應瞭解吸收作用意指吸附作用、吸收作用或化學吸附作用。

應瞭解吸收劑意指所有選擇性或非選擇性吸收與彼接觸之物質的合成或天然物質或材料。該吸收作用可包含或包括該等物質或材料與另一者的物理性交互作用以及化學反應。

例如，就吸附作用而言，從該壓縮氣體分離物質可在諸如沸石或活性炭等材料上面或當中進行。

該壓縮氣體可導過例如在壓力容器中作為吸附劑之吸收劑層。可使用沸石、活性炭、氧化矽、水、矽膠或其他具有高表面積之多孔物質或材料作為該吸收劑層。

例如，該吸收作用可藉由以水從該壓縮氣體洗出物質而進行。該洗出作用可在壓力或大氣壓力下進行。從該壓縮氣體洗出物質可在介於 1-2,000 巴之壓力下進行，較佳係 1-300 巴，特佳係 10-150 巴，尤佳係 10-120 巴。

以壓縮氣體從矽烷改質的氧化物填料或矽酸鹽填料萃取之物質的洗出作用可於萃取處理之後進行為佳。

該壓縮氣體可以例如以逆流導入液體中作為吸收劑，通過以封裝或其他裝置改良之壓力容器。

較佳情況係，該壓縮氣體可自底部且該液體係以逆流自頂部導入一塔或適當建構之壓力容器中。

可再次從該壓力槽頂部導出該經清洗氣體，而吸收液體與萃取物質係從該壓力容器底部排出。

可連續或不連續自作為清洗裝置的容器移除該液體（圖 1-7）。

於該方法中，該清洗液體可以通過至少一個作為清洗

裝置的壓力容器至少一次(圖 4)。

自該壓縮氣體吸收物質可與自該壓縮氣體吸附物質結合(圖 4 + 5 + 7)。

該以壓縮氣體萃取作用中不可或缺的壓力容器中可使用至少兩個額外裝置。該第一裝置可用以界定填充填充料之空間，同時可透氣。該第二裝置可用以輸入壓縮氣體。第三裝置可用以從該壓力容器移除該矽烷改質且經萃取之填充料，而且可適當地位於該壓力容器基部及/或位於該第一裝置基部。

本發明亦提出一種進行本發明方法的裝置，其中該裝置包括至少一個壓力容器，其具有至少一個用以容納該填充料之內部容器、篩或襯墊，其可透氣且可在該填充料整體床中進行供氣或除氣其中至少一者，並設計為徑向供氣至該填充料整體床或從該填充料整體床除氣。該裝置使設計為自內部朝外徑向流過或自外部朝內徑向流過之氣體流過方向成真。

該第一裝置可包括第二容器，其套管係由例如穿孔金屬板製得。該第一裝置可稱為「篩」或「套筒」。該套筒可包括穿孔金屬板或開槽網、流體可滲透之孔狀物質、流體可滲透之紡織品、流體可滲透之膜片、流體可滲透之聚合物或適當之機械配置，諸如開槽網、擋板等等。該第一裝置可適當地插入或固定於外部壓力容器中，也就是說，可以將其例如錨定、支撐或懸吊。

該第二裝置可以與該第一裝置(套筒、篩)的中心共軸

配置，因此也就與該原有壓力容器中心共軸配置。此可包括例如一中空管(「中心縮管」)等，其一端係封閉，但該套管可使壓縮氣體透氣。該第二裝置可適當地插入或固定於外部壓力容器或該第一裝置中，也就是說，可以將其例如錨定、支撐、以螺絲固定、熔接或懸吊。

該第三裝置可位於第一裝置基部或位於該壓力熱壓器基部。其可在萃取處理之後，用於排出該經萃取的矽烷改質之填料。此舉可能機械性地因提高壓力或降低壓力而發生。可以藉由提高之壓力將該填料輸送至耐壓中間容器內(藉由壓力輸送)。可以藉由降低之壓力將該等填料吸入耐真空中間容器(藉由吸力輸送)。

可經由該壓力容器中之開口，將該填料填充至介於該第一與第二裝置(例如套筒與中心縮管)間之中間空間(「環形空間」)。此處，自頂部，例如經由該壓力容器上蓋中之開口填充可能較佳。

該氣體可從頂部或從底部進料至第二裝置(例如，該軸中心軸管)。

圖 8-11 係可進行本發明方法之高壓萃取設施之構造的變體與組合。

該壓縮氣體可進料至該壓力容器之中心配置的軸中心軸管內，然後經由開口、孔等徑向送至該疏鬆材料內，由該處再向外流出。壓力容器中與該填料鄰接之套筒的內壁可以適當地使該壓縮氣體通過，同時留住該等填料(圖 12-18)。因此，該材料配備有適當選定尺寸裝置，其適於作

為諸如孔、隙縫、微孔、巨孔、穿孔、擋板等目的。

可在沒有連續或間歇攪拌或循環裝置的情況下使用該方法，該連續或間歇攪拌或循環裝置係於從該改質填料萃取該物質期間供矽烷/填料混合物用。

該熱壓器或壓力容器可以不包含從該改質填料萃取物質期間供該矽烷/填料混合物用之連續或間歇攪拌或循環裝置。攪拌或循環裝置可為例如活塞式攪拌器、槳式攪拌器、樑式攪拌器、穿孔樑式攪拌器、交叉式攪拌器、錨式攪拌器、格柵式攪拌器、葉片式磨機、螺旋槳攪拌器、螺旋攪拌器、渦輪攪拌器、圓盤式攪拌器、行星式攪拌器或葉輪攪拌器。

該壓縮氣體可徑向流過該疏鬆材料，或徑向進料至該疏鬆材料內，或是可以徑向再次離開該疏鬆材料。為達到從矽烷改質之填料萃取物質的符合需求萃取速率，該壓縮氣體並不一定係自內朝外徑向流過該填料，或是自外朝內徑向流過該填料。

至於該徑向過程，在工場實務中可證實若該流動方向係自內朝外流為佳。(圖 12-14+19)。可觀察到該填料粒子稍微沖流至外面，因此該中心縮管周圍形成空出且受保護空間。填料有可能壓縮在該套筒內緣，但未觀察到。

自外朝內進料氣體(圖 15-18)理論上比自內朝外進料氣體為佳。當該萃取作用結束時，可以藉由例如朝上或朝下之吸力協助從該壓力容器簡易地排出該矽烷改質之填料。

圖 12 顯示本發明從底部進料壓縮氣體之變體。該配置的優點係例如，該中心氣體入口管可以堅固且永久地機械性錨定於基部。該圖表示本發明此具體實施例的中心縮管長度必須與該填料的填充水平及該透氣構造之套筒的高度同等。

圖 13 顯示本發明自頂部進料壓縮氣體之變體。該配置優點係例如，該設備中之自由度提高有助於該第一裝置與該壓力熱壓器基部的改質填料排出。

圖 14 顯示本發明自頂部進料壓縮氣體之變體。顯示本發明自頂部進料壓縮氣體之變體。該配置優點係例如，該設備中之自由度提高有助於該第一裝置與該壓力熱壓器基部的改質填料排出。由於該中心縮管係固定或鎖在該底部與頂部，故橫向偏轉力所導致在該中心縮管上的機械應力呈現的問題比圖 12 之本發明具體實施例少。

本發明之技術實務可以各種形式與方式進行。本發明之技術實務在技術、材料或處理技術細節方面可加以改變。

本發明之方法可在至少一壓力熱壓器或至少兩個串聯或並聯之壓力容器中進行。

該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料可藉由在利用壓力及/或溫度壓縮之氣體中反應至少一種氧化物或矽酸鹽填料與至少一種矽烷而製得。

該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料可藉由在壓縮氣體中反應至少一種微珠狀、顆粒化或粉狀氧化物或矽酸鹽填

料與至少一種矽烷而製得。

可使用烷氧基矽烷作為該矽烷。可使用有機改質之烷氧基矽烷、部分水解且有機改質之烷氧基矽烷、完全水解且有機改質之烷氧基矽烷或其混合物作為該烷氧基矽烷。

該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料的物理性及化學性結合物質之含量介於 0 與 50 重量%間，較佳係介於 0 與 30 重量%間，特佳係介於 0 與 15 重量%間。

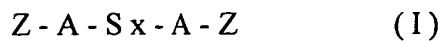
該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料可包含例如有機改質之烷氧基矽烷、部分水解且有機改質之烷氧基矽烷、完全水解且有機改質之烷氧基矽烷、醇類、胺類、水、元素硫、羧酸類、聚矽氧寡聚物或聚矽氧油或鹼金屬之硫酸鹽為其物理性及化學性結合物質。

以壓縮氣體萃取之後，該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料中從該烷氧基矽烷產生之醇的物理性及化學性結合殘留含量低於所供應之矽烷中所包含且經由水解而釋放出之醇的 100 莫耳%，較佳係低於 75 莫耳%，特佳係低於 30 莫耳%，尤佳係低於 15 莫耳%。

該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料可包含 0.1 至 50 重量%矽烷，較佳係 0.1 至 25.0 重量%，特佳係 0.1 至 15 重量%。

該矽烷可物理性及/或化學性結合於該填料表面。

可使用通式(I)之有機矽或有機矽化合物之混合物作為該矽烷：



其中

x 係 1 至 14 之數，較佳係 1 至 8，特佳係 2 至 6，

Z 係  $SiX^1X^2X^3$ ，且

各實例中  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  彼此獨立，可表示氫 (-H)、鹵素 (-Cl、-Br、-I) 或羥基 (-OH)、具有 1-18 個碳原子 (C1-C18) 之直鏈、支鏈或環形烴鏈，較佳係具有 C1-C10，較佳係甲基、乙基、丙基或丁基，烷基酸  $(C_xH_{2x+1})-C(=O)O-$  或烯基酸取代基，例如乙醯氧基  $CH_3-(C=O)O-$ 、經取代烷基或烯基酸取代基，例如肟  $R'_xC=NO-$ 、具有 5-12 個碳原子之環烷基、苺基或經鹵素取代或經烷基取代苯基、烷氧基，較佳係具有直鏈或支鏈烴鏈的 (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) 烷氧基，以甲氧基 (CH<sub>3</sub>O-)、乙氧基 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-)、丙氧基 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O-)、或丁氧基 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-)、及十二烷氧基 (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-)、十四烷氧基 ((C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>O-)、十六烷氧基 (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O-)、及十八烷氧基 (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O-) 特佳、具有 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 碳原子之直鏈或支鏈聚醚鏈的烷氧基，例如呈以下形式者： $-O-(CH_2-CH_2-O-)_z$ -烷基、 $-O-(C(CH_3)H-CH_2-O-)_z$ -烷基或  $-O-(CH_2-C(CH_3)H-O-)_z$ -烷基，其中  $z = 1-5$ ，較佳係  $z = 1-10$ ，特佳係  $z = 2-8$ ，而烷基 = C1-C30，較佳係 C1-C20，特佳係 C8-C18、具有 (C<sub>5-12</sub>) 碳原子之支鏈及 / 或非支鏈的環烷氧基、經鹵素取代或烷基取代之苯氧基或苺氧基，

A 係直鏈或支鏈、飽和或不飽和脂族、芳族或混合脂

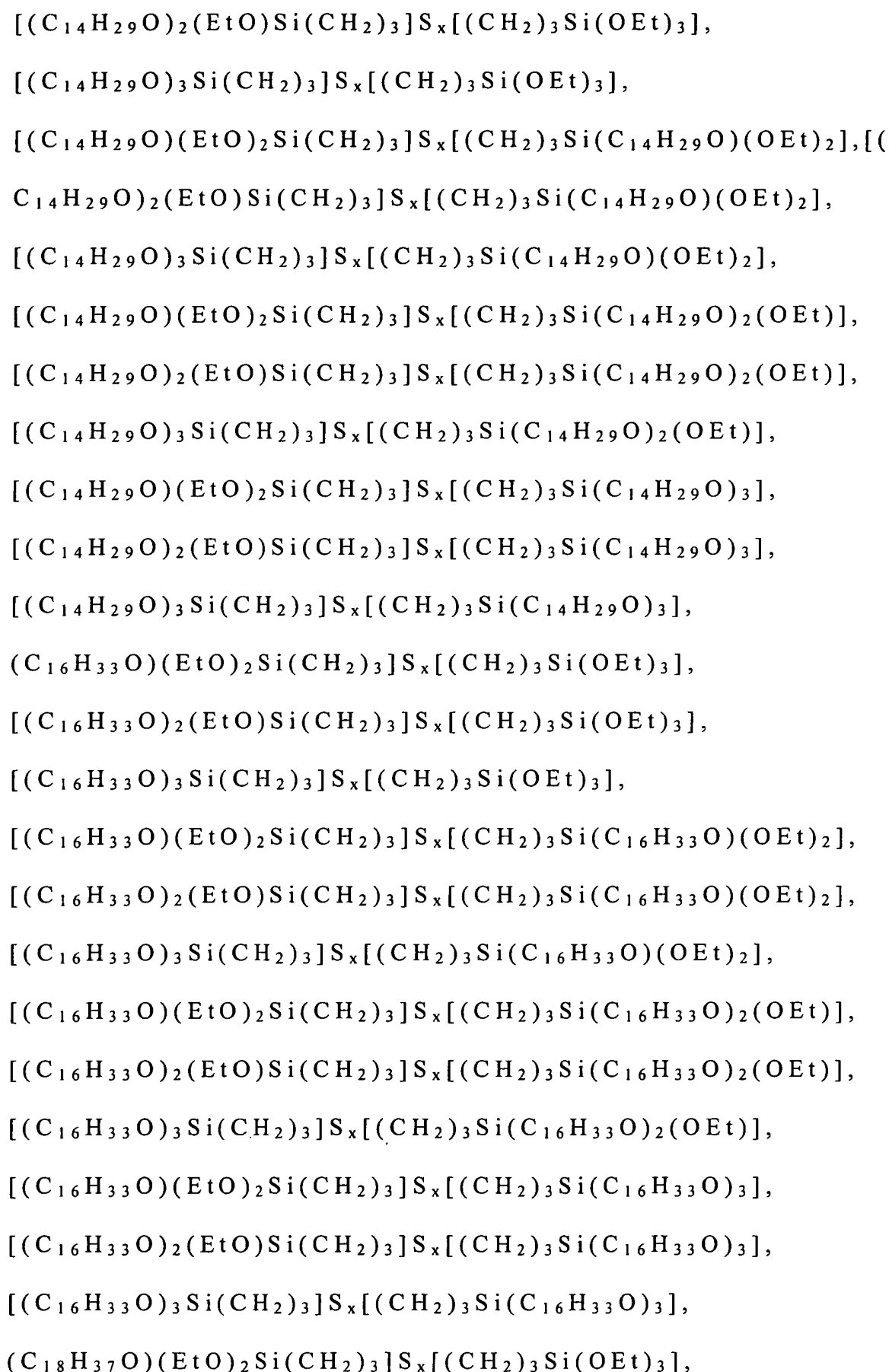
族 / 芳族二價  $C_1-C_{30}$ ，較佳係  $C_1-C_3$  烴鏈，較佳係  $C_1-C_3$ ，特佳係  $(-CH_2-)$ 、 $(-CH_2-)_2$ 、 $(-CH_2-)_3$ 、 $(-CH(CH_3)-CH_2-)$  或  $(-CH_2-CH(CH_3)-)$ 。

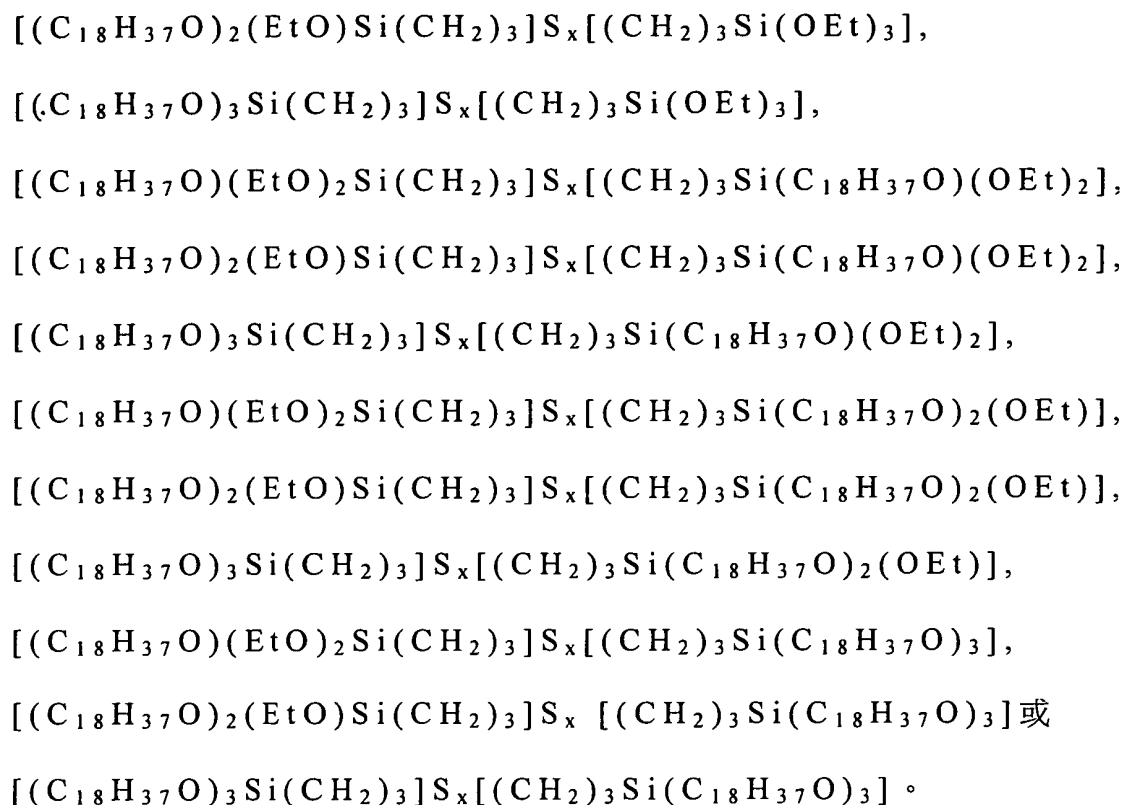
A 可為直鏈或支鏈，包含飽和亦可包含不飽和鍵。A 可具有最多樣性取代基替代氫取代基，此等最多樣性取代基係諸如例如  $-CN$ 、鹵素，例如  $-Cl$ 、 $-Br$  或  $-F$ ，醇官能基  $-OH$ 、烷氧化物  $-OR'$  或  $-O-(C=O)-R'$  ( $R'$ =烷基、芳基)。A 較佳係  $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH(CH_3)$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH(CH_3)$ 、 $CH_2CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)$  或  $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)$ 。

下列化合物例如可作為通式(I)之矽烷：

$[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S$ ， $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$ ，  
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$ ， $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_4$ ，  
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_5$ ， $(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_6$ ，  
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_7$ ， $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_8$ ，  
 $(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_9$ ， $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{10}$ ，  
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{11}$ ， $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{12}$ ，  
 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S$ ， $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$ ，  
 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$ ， $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_4$ ，  
 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_5$ ，  
 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_6$ ， $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_7$ ，  
 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_8$ ，

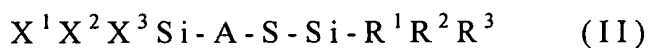






描述於 DE 10122269.6 之該等化合物亦可作為式 I 之矽烷。

可使用通式 (II) 之有機矽化合物或有機矽化合物之混合物作為該矽烷：



其中

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  彼此獨立，具有式 (I) 所表示之意義，

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  在各實例中彼此獨立，且表示 ( $C_1$ - $C_{16}$ ) 烷基，較佳係 ( $C_1$ - $C_4$ ) 烷基，特佳係甲基與乙基、( $C_1$ - $C_{16}$ ) 烷氧基，較佳係 ( $C_1$ - $C_4$ ) 烷氧基，特佳係甲氧基與乙氧基、

(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)鹵代烷基、芳基、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)芳烷基、-H-、鹵素或  
 $X^1X^2X^3Si-A-S-$ 。

例如，可使用下列化合物作為通式(II)之矽烷：

(EtO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、[(EtO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-  
 S]<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、[(EtO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S]<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)、[(EtO)<sub>3</sub>-Si-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S]<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>、[(EtO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S]<sub>4</sub>Si、(EtO)<sub>3</sub>-Si-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(OEt)<sub>3</sub>、(MeO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、  
 [(MeO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S]<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、[(MeO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-  
 S]<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)、[(MeO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S]<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>、[(MeO)<sub>3</sub>-Si-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S]<sub>4</sub>Si、(MeO)<sub>3</sub>-Si-((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(OMe)<sub>3</sub>、(EtO)<sub>3</sub>-  
 Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(EtO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
 CH(CH<sub>3</sub>)-S-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、(EtO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-S-  
 Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 或 (EtO)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。

可使用通式(III)之有機矽化合物或有機矽化合物之混  
 合物作為該矽烷：



其中

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup> 在各實例中彼此獨立，具有式(I)所表示  
 之意義，且

Alk 係直鏈、支鏈或環狀(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烷基，例如甲基、  
 乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、異丙基或第三  
 丁基、(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異

丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基或戊氧基、鹵素，例如氟、氯、溴或碘、羥基、硫羥、腈、 $(C_1-C_4)$ 鹵代烷基、 $-NO_2$ 、 $(C_1-C_8)$ 硫代烷基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $NH(SiX^1X^2X^3)$ 、烯基、烯丙基、乙烯基、芳基或 $(C_7-C_6)$ 芳烷基。

該乙烯基與可包含一或多個碳雙鍵之直鏈、支鏈或環形部分可合併在烯基項目裡。

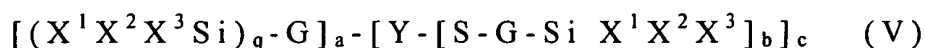
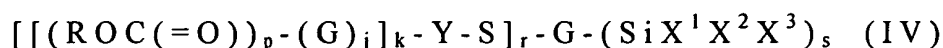
具有烷基取代基之單環與雙環二者或多環結構以及環形結構，例如原冰片基、原冰片烯基、乙基原冰片基、乙基原冰片烯基、乙基環己基、乙基環己烯基或環己基環己基可合併在環烷基或烯基部分項目裡。

應瞭解芳基意指苯類、聯苯或其他苯型化合物，其係視情況被 $(C_1-C_3)$ 烷基、 $(C_1-C_3)$ 烷氧基、鹵素、羥基或被雜原子，諸如 $NR^1R^2OR^1$ 、 $PR^1R^2R^3$ 、 $SH$ 或 $SR^1$ 取代。

可使用例如下列化合物作為通式(III)之矽烷：

$(C_{12}H_{25}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$ ,  $(C_{14}H_{29}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$ ,  
 $(C_{16}H_{33}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$ ,  $(C_{18}H_{37}O)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$ ,  
 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-H$ ,  $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-H$ ,  $(EtO)_3-Si-C(CH_3)_3$ ,  
 $(MeO)_3-Si-C(CH_3)_3$ ,  $(EtO)_3-Si-(CH_2)_8-H$ ,  $(MeO)_3-Si-(CH_2)_8-H$ ,  
 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$ ,  $(MeO)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$ ,  $(Me)_3Si-(OMe)$ ,  
 $((Et)_3Si-(OMe)$ ,  $(C_3H_7)_3Si-(OMe)$ ,  $(C_6H_5)_3Si-(OMe)$ ,  
 $(Me)_3Si-(OEt)$ ,  $((Et)_3Si-(OEt)$ ,  $(C_3H_7)_3Si-(OEt)$ ,  
 $(C_6H_5)_3Si-(OEt)$ ,  $(Me)_3Si-(OC_3H_7)$ ,  $(Et)_3Si-(OC_3H_7)$ ,  
 $(C_3H_7)_3Si-(OC_3H_7)$ ,  $(C_6H_5)_3Si-(OC_3H_7)$ ,  $(Me)_3SiCl$ ,  $(Et)_3SiCl$ ,  
 $(C_3H_7)_3SiCl$ ,  $(C_6H_5)_3SiCl$ ,  $Cl_3-Si-CH_2-CH=CH_2$ ,  $(MeO)_3-Si-CH_2-$   
 $CH=CH_2$ ,  $(EtO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$ ,  $(EtO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$   $Cl_3-Si-$   
 $CH=CH_2$ ,  $(MeO)_3-Si-CH=CH_2$ ,  $(EtO)_3-Si-CH=CH_2$ ,  $(Me_3Si)_2N-C(O)-H$   
或  $(Me_3Si)_2N-H$ .

可使用式(IV)或(V)之有機矽化合物或有機矽化合物的混合物作為該矽烷：



其中，Y表示多價物質 $(\text{Q})_z\text{D}(=\text{E})$ ，其中適用下列條件：

p係0至5，r係1至3，z係0至2，q係0至6，a係0至7，b係1至3，j係0至1，但若 $p=1$ ，j亦可能為0，c係0至6，較佳係1至4，s係1至3，k係1至2，其先決條件係

(1) 若(D)為碳、硫或磺基，則 $a+b=2$ 且 $k=1$ ，

(2) 若(D)為磷原子，則只要 $c \geq 1$ 且 $b=1$ ，則 $a+b=3$ ，其中 $a=c+1$ ，

(3) 若(D)為磷原子， $k=2$ ，則

Y表示表示多價物質 $(\text{Q})_z\text{D}(=\text{E})$ ，較佳係 $-\text{C}(=\text{NR})-$ ， $-\text{SC}(=\text{NR})-$ ， $-\text{SC}(=\text{O})-$ ， $(-\text{NR})\text{C}(=\text{O})-$ ， $(-\text{NR})\text{C}(=\text{S})-$ ， $-\text{OC}(=\text{O})-$ ， $-\text{OC}(=\text{S})-$ ， $-\text{C}(=\text{O})-$ ， $-\text{SC}(=\text{S})-$ ， $-\text{C}(=\text{S})-$ ， $-\text{S}(=\text{O})-$ ， $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ， $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ ， $(-\text{NR})\text{S}(=\text{O})_2-$ ， $-\text{SS}(=\text{O})-$ ， $-\text{OS}(=\text{O})-$ ， $(\text{NR})\text{S}(=\text{O})-$ ， $-\text{SS}(=\text{O})_2-$ ， $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{O})-$ ， $-(\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ ， $-\text{P}(=\text{O})(-)_2$ ， $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{S})-$ ， $-(\text{S})\text{P}(=\text{S})-$ ， $-\text{P}(=\text{S})(-)_2$ ， $(-\text{NR})_2\text{P}(=\text{O})-$ ， $(-\text{NR})(\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ ， $(-\text{O})(-\text{NR})\text{P}(=\text{O})-$ ， $(-\text{O})(\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ ， $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-$ ， $-(\text{O})\text{P}(=\text{O})-$ ， $-(\text{NR})\text{P}(=\text{O})-$ ， $(-\text{NR})_2\text{P}(=\text{S})-$ ， $(-\text{NR})(\text{S})\text{P}(=\text{S})-$ ， $(-\text{O})(-\text{NR})\text{P}(=\text{S})-$ ， $(-\text{O})(-$

$S)P(=S)-$ ,  $(-O)_2P(=S)-$ ,  $-(-O)P(=S)-$  或  $-(-NR)P(=S)-$ ,

此等基團各者當中，原子(D)與雜原子(E)形成兩個鍵，其依序與該硫原子(S)結合，其係藉由基團(G)與該矽原子(Si)鍵結，

R 彼此獨立，表示 H、直鏈、環形或支鏈烷基鏈，較佳係(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烷基，特佳係(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基，視情況為包含不飽和內容烷基鏈，諸如雙鍵(烯類)、三鍵(炔類)或烷基芳族化合物(芳烷基)或芳族化合物，且其具有與式(II)相同意義，

G 獨立於其他取代基之外，表示氫或一具有(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)之直鏈、環形或支鏈烷基鏈，其中該烷基鏈可選擇性包含一不飽和內容物，諸如雙鍵(烯類)、三鍵(炔類)或烷基芳族化合物(芳烷基)或芳族化合物，

若式(IV)中之  $p = 0$ ，G 較佳係氫(H)，G 不相當  $\alpha, \beta$ -不飽和部分之結構，其中該  $\alpha, \beta$ -不飽和部分係以會形成  $\alpha, \beta$ -不飽和硫代羰基部分之方式與該 Y 部分結合，

$X^1$ 、 $X^2$  與  $X^3$  在各實例中彼此獨立，具有式(I)所表示之意義

指數 p 係 0 至 2 為佳，其中  $X^1$ 、 $X^2$  或  $X^3$  係 RO-，例如 RC(=O)O-。以  $p = 0$ ， $X^1$ 、 $X^2$  或  $X^3$  = 乙氧基且其中 G = 具有 C<sub>3</sub> 至 C<sub>12</sub> 之烷基骨架或經取代基烷基骨架特佳。

在  $(Q)_zD(=E)$  中，Q 可為氧、硫或(-NR-)，D 可為碳、硫、磷或磺醯，E 可為氧、硫或(=NR<sup>1</sup>)。

式(IV)與(V)中之官能基(-YS-)較佳實例可為：

硫代羧酸酯  $-C(=O)-S-$ 、二硫代羧酸酯  $-C(=S)-S-$ 、硫代碳酸酯  $-O-C(=O)-S-$ 、二硫代碳酸酯  $-S-C(=O)-S-$  與  $-O-C(S=)-S-$ 、三硫代碳酸酯  $-S-C(=S)-S-$ 、二硫代胺基甲酸酯  $-N-C(=S)-S-$ 、硫代磺酸酯  $-S(=O)_2-S-$ 、硫代硫酸酯  $-O-S(=O)_2-S-$ 、硫代胺基磺酸酯  $(-N-)S(=O)_2-S-$ 、硫代亞磺酸酯  $-C-S(=O)-S-$ 、硫代亞硫酸酯  $-O-S(=O)-S-$ 、硫代硫鹽亞胺酸酯  $N-S(=O)-S-$ 、硫代磷酸酯  $P(=O)(O-)_2(S-)$ 、二硫代磷酸酯  $P(=O)(O-)(S-)_2$  或  $P(=S)(O-)_2(S-)$ 、三硫代磷酸酯  $P(=O)(S-)_3$  或  $P(=S)(O-)(S-)_2$ 、四硫代磷酸酯  $P(=S)(S-)_3$ 、硫代磷鹽胺酸酯  $-P(=O)(-N-)(S-)$ 、二硫代磷鹽胺酸酯  $P(=S)(-N-)(S-)$ 、硫代胺基磷酸酯  $(-N-)P(=O)(O-)(S-)$ 、二硫代胺基磷酸酯  $(-N-)P(=O)(S-)_2$  或  $(-N-)P(=S)(O-)(S-)$  或三硫代胺基磷酸酯  $(-N-)P(=S)(S-)_2$ 。

例如可使用下列化合物作為式(IV 或(V))之矽烷：

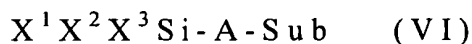
硫代醋酸 2-三乙氧基甲矽烷基-1-乙酯、硫代醋酸 2-三甲氧基甲矽烷基-1-乙酯、硫代醋酸 2-(甲基二甲氧基甲矽烷基)-1-乙酯、硫代醋酸三甲氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸三乙氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸三甲氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸三異丙氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸甲基二乙氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸甲基二甲氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸甲基二異丙氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸二甲基二乙氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸二甲基二甲氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸二甲基二異丙氧基甲矽烷基甲酯、硫代醋酸 2-三異丙氧基甲矽烷基-1-乙酯、硫代醋酸

2-(甲基二乙氧基甲矽烷基)-1-乙酯、硫代醋酸 2-(甲基二異丙氧基甲矽烷基)-1-乙酯、硫代醋酸 2-(二甲基乙氧基甲矽烷基)-1-乙酯、硫代醋酸 2-(二甲基甲氧基甲矽烷基)-1-乙酯、硫代醋酸 2-(二甲基異丙氧基甲矽烷基)-1-乙酯、硫代醋酸 3-三乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸 3-三異丙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸 3-甲基二乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸 3-甲基二甲氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸 3-甲基二異丙氧基甲矽烷基-1-丙酯、1-(2-三乙氧基甲矽烷基-1-乙基)-4-硫代乙醯基環己烷、1-(2-三乙氧基甲矽烷基-1-乙基)-3-硫代乙醯基環己烷、2-三乙氧基甲矽烷基-5-硫代乙醯基原冰片烯、2-三乙氧基甲矽烷基-4-硫代乙醯基原冰片烯、2-(2-三乙氧基甲矽烷基-1-乙基)-5-硫代乙醯基原冰片烯、2-(2-三乙氧基甲矽烷基-1-乙基)-4-硫代乙醯基原冰片烯、1-(1-氧代-2-噁-5-三乙氧基甲矽烷基戊基)苯酸、硫代醋酸 6-三乙氧基甲矽烷基-1-己酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲矽烷基-5-己酯、硫代醋酸 8-三乙氧基甲矽烷基-1-辛酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲矽烷基-7-辛酯、硫代醋酸 6-三乙氧基甲矽烷基-1-己酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲矽烷基-5-辛酯、硫代醋酸 8-三甲氧基甲矽烷基-1-辛酯、硫代醋酸 1-三甲氧基甲矽烷基-7-辛酯、硫代醋酸 10-三乙氧基甲矽烷基-1-癸酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲矽烷基-9-癸酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲矽烷基-2-丁酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲矽烷基-3-丁酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲矽烷基-3-甲基-2-丁酯、硫代醋酸 1-三乙氧基甲

矽烷基-3-甲基-3-丁酯、硫代辛酸 3-甲氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代棕櫚酸 3-乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代辛酸 3-乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代十四烷酸 3-乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代十六烷酸 3-乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代十八烷酸 3-乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代苯酸 3-乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代-2-乙基己酸 3-乙氧基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸 3-甲基二醋酸基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸 3-醋酸基甲矽烷基-1-丙酯、硫代醋酸 2-甲基二醋酸基甲矽烷基-1-乙酯、硫代醋酸 2-三醋酸基甲矽烷基-1-乙酯、硫代醋酸 1-甲基二醋酸基甲矽烷基-1-乙酯或硫代醋酸 1-三醋酸基甲矽烷基-1-乙酯。

亦可使用 EP0958298 或 WO9909036 所述之該等化合物作為式 IV 與 V 之矽烷。

可使用式(VI)有機矽化合物或有機矽化合物之混合物作為該矽烷：



其中  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  與 A 在各實例中彼此獨立，具有與式(I)相同意義，而 Sub 係

-SH, -NH<sub>2</sub>, -NH(A-SiX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>), -N(A-SiX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, O-C(O)-CMe=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub> 或 -SCN。

●



$(C_{16}H_{33}O)_2(C_{12}H_{25}O)-Si-(CH_2)_3-SCN$ ,  $(C_{16}H_{33}O)_2(C_{14}H_{29}O)-Si-(CH_2)_3-SCN$ ,  
 $(C_{16}H_{33}O)_2(C_{18}H_{37}O)-Si-(CH_2)_3-SCN$ ,  
 $(C_{18}H_{37}O)_2(C_{12}H_{25}O)-Si-(CH_2)_3-SCN$ ,  $(C_{18}H_{37}O)_2(C_{14}H_{29}O)-Si-(CH_2)_3-SCN$ ,  
 $(C_{18}H_{37}O)_2(C_{16}H_{33}O)-Si-(CH_2)_3-SCN$ ,  
 $(C_{12}H_{25}O)_2(MeO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,  
 $(C_{12}H_{25}O)_2(EtO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,  
 $(C_{14}H_{29}O)_2(MeO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,  
 $(C_{14}H_{29}O)_2(EtO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,  
 $(C_{16}H_{33}O)_2(MeO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,  
 $(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,  
 $(C_{18}H_{37}O)_2(MeO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,  
 $(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)-Si-(CH_2)_3-O-C(O)CMe=CH_2$ ,

或上述矽烷之混合物。

可使用式(I)-(VI)之矽烷的寡聚物(即，寡聚物與聚矽氧烷)或共聚寡聚物或其混合物作為該矽烷。該矽氧烷可藉由添加水及添加專精此領域者所習知之添加劑，寡聚或共聚寡聚通式(I)-(VI)之對應矽烷化合物而製得。

寡聚矽烷係描述於例如 EP 652 245 B1、EP 0 700 951 B1、EP 0978 525 A2 與 DE 199 29 021 A1。

本發明內容中，為了從矽烷改質之填料萃取物質，亦應瞭解矽烷具有矽烷之混合物的意義，例如通式(I)-(VI)之矽烷的混合物或通式(I)-(VI)之矽烷的寡聚或聚合矽氧烷之混合物，或通式(I)-(VI)之矽烷的混合物與該通式(I)-(VI)之矽烷的寡聚或聚合矽氧烷之混合物。

應瞭解未經處理氧化物或矽酸鹽填料的意義係例如微珠狀、顆粒或粉狀天然及/或合成填料，或微珠狀、顆粒或粉狀天然及/或合成填料的混合物。

以壓縮氣體萃取出物質之矽烷改質之氧化物或矽酸鹽

填料主要為粉狀、珠狀、球狀、圓形及/或單一形狀。

該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料可與橡膠相容，且在聚合物基質中具有細碎與強化作用，此係此用途中必要的性質。

可使用矽酸鹽，例如高嶺土、雲母、矽藻土(kieselguhr)、矽藻土(diatomaceous earth)、滑石、矽灰石或黏土，或者亦可使用特別是呈玻璃珠、經碾磨玻璃片(粉末狀玻璃)、玻璃纖維或玻璃織物形式之矽酸鹽作為該矽酸鹽填料。

可使用所有種類之金屬氧化物作為氧化物填料，例如氧化鋁、氫氧化鋁或三氫氧化鋁、氧化鋅、硼之氧化物、鎂之氧化物以及過渡金屬之氧化物，諸如二氧化鈦。

此外，可使用 BET 表面積(以氣態氮測量)為 1 至 1,000 m<sup>2</sup>/g，較佳至高達 300 m<sup>2</sup>/g 之鋁的矽酸鹽、矽酸鹽、沸石、沉澱或熱解氧化矽作為該氧化物或矽酸鹽填料。

例如，可使用 Degussa AG 銷售之沉澱氧化矽 Ultrasil 7000、Ultrasil 7005、VN2 或 VN3，及 PPG Industries Inc 銷售之氧化矽 Hi-Sil®170G、Hi-Sil®190G、Hi-Sil®195G、Hi-Sil®210、Hi-Sil®233、Hi-Sil®243LD、Hi-Sil®315 或 Hi-Sil®EZ，以及 Rhodia 銷售之產品 Zeosil 115 GR、Zeosil 125 GR、Zeosil 165 GR、Zeosil 175 GR、Zeosil 195 GR、Zeosil 215 GR、Zeosil 1115 MP、Zeosil 1135 MP、Zeosil 1165 MP、Zeosil 1165 MPS 或 Zeosil 1205 MP。

例如，可使用 Degussa AG 銷售之 Aerosil 系列的熱解氧化矽或鈦、鋅或其他過渡金屬的熱解氧化物。

例如，可使用 Cabot 銷售之 Cabosil 系列的熱解氧化矽。

亦可使用具有與前上述氧化矽或氧化物或相似物類似性質、相當之分析資料(尤其是 BET 表面積、CTAB 表面積、BET/CTAB 比、Sears 數、珠級分或粒子大小分布、形狀因數、圓度因數與 DBP 指數)之得自其他製造商的氧化物或矽酸鹽填料，於製備與萃取該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料時不會發生問題。

可使用在正常溫度及壓力條件下呈氣態，且適於作為該矽烷/填料混合物之反應基質的化合物作為該壓縮氣體。例如，可使用二氧化碳、氮、氬、一氧化二氮、六氟化硫、具有 1 至 5 個碳原子之氣態烷類(例如，甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、異丁烷與新戊烷)、具有 2 至 4 個碳原子之氣態烯類(例如，乙烯、丙烯與丁烯)、氣態炔類(例如乙炔、丙炔與丁-1-炔)、氣態二烯類(例如，丙二烯)、氣態氟代烴與氯-及/或氟氯烴類或因現行法律規定而使用之彼等的代替物，或氮以及此等物質之混合物。

使用二氧化碳作為該壓縮氣體為佳，此係因其無毒、不可燃、反應性不高且價格低廉之故。此外，由於臨界壓力與臨界溫度僅為 73 巴與 31℃，故容易達到所需之超臨界條件或接近臨界之條件。

壓縮氣體可根據例如 E. Stahl, K.W. Quirin, D.

Gerard, "Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination [Compressed Gases for Extraction and Refining]", Springer-Verlag, 1988 定義。壓縮氣體可為超臨界氣體、臨界氣體或呈液態之氣體。

超臨界氣體、臨界氣體與呈液態氣體係描述於例如 P. G. Jessop 與 W. Leitner "Chemical Synthesis using Supercritical Fluids" Wiley-VCH Verlag, 1999。

該填料的矽烷化作用結束之後，由於壓縮氣體在正常條件係呈氣態，其優點係可以輕易地分離壓縮氣體與該填料，此外，特別是在二氧化碳實例中，由於其會被吸收在自然碳循環或是很容易再循環，故其對環境幾乎沒有危險性。

可在壓力下將該壓縮氣體置於一氣密且容納待處理材料之室中或容器中。此處理期間，可提高該壓力，通常自大氣壓力開始，至高達本發明方法的工作壓力。

該矽烷可以未溶解或部分亦或完全溶解形式用於該壓縮氣體中。

該氧化物或矽酸鹽填料與該矽烷可以先充分混合，或使之接觸，然後使其與呈壓縮狀態之氣體混合或接觸。

該氧化物或矽酸鹽填料可以先充分混合或與該呈壓縮狀態之氣體接觸，然後與該矽烷混合或與之接觸。

該矽烷可先與該呈壓縮狀態之氣體充分混合或使之接觸，然後與對應之氧化物或矽酸鹽填料混合或使之接觸。

應瞭解「使之接觸」意指將上述材料受浸漬、濕潤或

覆蓋、係呈溶解或未溶解形式，或呈懸浮或被吸附或被吸收形式。

該「使之接觸」可於例如一容器或密封室中進行，於其中該未改質填料、該矽烷組份與可能轉變成壓縮狀態之氣體係經適當結合。

可以在例如一適當導入填料與矽烷之混合物的容器或密封室內確立該均勻混合之矽烷與填料組份和可能轉變成壓縮狀態之氣體間的接觸。應瞭解「確立接觸」意指上述材料係浸於該萃取媒介中，並被其濕潤並覆蓋，較佳情況係完全浸漬該氧化物或矽酸鹽填料，亦或該氧化物或矽酸鹽填料的外表面與內表面完全與該壓縮氣體接觸。

本發明用於從矽烷改質之填料萃取物質的方法中，該壓力(其亦稱為工作壓力)通常介於 1 與 2,000 巴，較佳係介於 1 與 300 巴，特佳係介於 1 與 200 巴，尤佳係介於 1 與 150 巴。

進行該方法的溫度(工作溫度)係介於 0 與 300℃，較佳係介於 0 與 200℃，特佳係介於 0 與 130℃。

該萃取作用可於供高溫/高壓反應或高壓萃取用之代表性壓力容器中進行。

在不同壓力水準下，於萃取期間該壓力可維持固定至多達 720 分鐘較佳係 1-360 分鐘，特佳係 1-180 分鐘，且於此時段內該填料係浸於壓縮氣體中，並以該壓縮氣體流過該填料。

可於以壓縮氣體萃取之前，在該氧化物或矽酸鹽填料

及 / 或該矽烷中添加添加劑。

於以壓縮氣體萃取期間，可使該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料與額外添加劑接觸。

於以壓縮氣體萃取該氧化物或矽酸鹽填料期間，可以另外將添加劑導入進料至該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料或自該填料移除且流過該填料的壓縮氣體流中。

可使用之添加劑係氨、二氧化硫、水、短鏈或長鏈聚醚或聚醚醇，例如二甘醇、三甘醇或其他聚乙二醇，亦或聚乙二醇烷基醚  $[\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{x'}-\text{烷基}]$ ； $x'=1-15$ ，其分子量  $>100$  g/莫耳，分子量  $>50$  g/莫耳之短鏈或長鏈胺類、乳化劑或短鏈或長鏈聚矽氧油，例如分子量  $>100$  g/莫耳或循環單位  $D>2$  之聚矽氧油，或上述化合物之混合物。在萃取期間，可使該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料與除了壓縮氣體或壓縮氣體混合物以外之其他物質接觸。

於萃取之後，該矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料可通過一抽真空或壓力釋放階段，自該最終產物去除該壓縮氣體與所添加之添加劑或一部分添加之添加劑。

該抽真空或壓力釋放階段可進行至多達 180 分鐘，較佳係介於 1 分鐘與 120 分鐘，特佳係介於 1 分鐘與 60 分鐘。

該抽真空或壓力釋放階段可在介於  $-50^{\circ}\text{C}$  與  $300^{\circ}\text{C}$  間之溫度進行，較佳係佳於 1 與  $200^{\circ}\text{C}$ ，特佳係介於 1 與  $150^{\circ}\text{C}$ ，更佳係在介於 1 與  $130^{\circ}\text{C}$  之溫度進行。

可以對該以壓縮氣體處理之矽烷改質之氧化物或矽酸

鹽填料進行額外壓縮或工作步驟。

該以壓縮氣體處理之矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料可用於塗料、漆、印刷墨水、覆蓋物、塗層、黏著劑與潤滑劑、化妝品、牙膏、建築輔助材料或作為可硫化橡膠或聚矽氧或是塑膠中之填料。

以本發明方法製備之矽烷改質之氧化物或矽酸鹽填料具有較高貯存安定性之優點，因此與習知之矽烷改質之填料——例如雙(3-三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫烷——相較，其具有較高性能安定性。相較之下，以本發明方法製備之填料另外可能釋放出之醇含量較低，其通常為乙醇。於貯存期間，釋放出之揮發性有機成份(VOC)數量較少。

#### 實施例

1、對照實例 1-9 (未再循環 CO<sub>2</sub> 之實驗)：

表 1 與 2 所列之對照實例係在熱壓器容積為 50 升之供固體用高壓萃取設備中進行。

各實例中，在一 Ruberg 混合器中，物理性混合 8 kg 沉澱氧化矽 Ultrasil 7005 (Degussa AG；根據 ISO 5794/Annexe D 之分析特徵數值：BET = 185 m<sup>2</sup>/g，CTAB 表面積 = 173 m<sup>2</sup>/g、乾燥失重 = 5.5 重量%(DIN ISO 787-2)) 與 580 g Si 226 (Degussa AG；平均鏈長為 2.25 之雙[3-三乙氧基甲矽烷基丙基]二硫烷。

將該經物理性預處理之氧化矽填充至一嵌入容器(容積 35 l)中，其頂部與底部係以燒結板封閉。將該完全填

充之嵌入容器插入高壓萃取設備(固定床)的熱壓器內。根據表 1-2 所列之壓力、溫度與時間，借由高壓膜式泵之助使該熱壓器處於壓力下，並使二氧化碳流過該熱壓器，該二氧化碳係由高壓泵輸送。試圖避免壓力變動。將表 1-2 所示之水量計入進入該熱壓器之前的  $\text{CO}_2$  流中。

流過該高壓萃取設備的熱壓器之後，將該載有乙醇之二氧化碳進料至一分離器，二氧化碳於該處轉變成氣態，伴隨壓力降低(及溫度降低)，該流體之成份(水、乙醇)的溶解度降低，因而大量分離。

在該分離器之後，經由一冷凝器冷凝該氣態二氧化碳，並進料至一壓力容器，將該二氧化碳留於該處。不進行循環操作，但是一直以上述高壓膜式泵從獨立之儲存槽輸送清潔之無乙醇  $\text{CO}_2$ ，將之壓縮並用於萃取該矽烷改質之氧化矽。

表 1：

|        | 參數             |           |            |                           |                                      |                                                  | 樣本   | 水(Karl-Fischer<br>滴定) | EtOH<br>EtOH 總量<br>以重量%計 |
|--------|----------------|-----------|------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------|------|-----------------------|--------------------------|
|        | Si266<br>[phf] | 壓力<br>[巴] | 時間<br>[分鐘] | CO <sub>2</sub> 量<br>[kg] | CO <sub>2</sub> 進入該熱壓器時<br>之最低溫度[°C] |                                                  |      |                       |                          |
| 對照實例 1 | 7.25           | 70        | 30         |                           | 100                                  | 0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 10.5                  | 1.1                      |
|        |                | 80        | 30         | 200                       |                                      |                                                  |      |                       |                          |
|        |                | 100       | 60         |                           |                                      |                                                  |      |                       |                          |
|        |                | 260       | 30         |                           |                                      |                                                  |      |                       |                          |
| 對照實例 2 | 7.25           | 100       | 120        | 200                       | 100                                  | 0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 10.8                  | 1.2                      |
|        |                | 260       | 30         |                           |                                      |                                                  |      |                       |                          |
| 對照實例 3 | 7.25           | 100       | 150        | 200                       | 100                                  | 0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 9.7                   | 1.3                      |
| 對照實例 4 | 9.06           | 100       | 120        | 200                       | 100                                  | 0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 8.4                   | 1.5                      |
|        |                | 260       | 30         |                           |                                      |                                                  |      |                       |                          |
| 對照實例 5 | 11.8           | 100       | 150        | 240                       | 100                                  | 0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 9.3                   | 1.6                      |
|        |                | 260       | 30         |                           |                                      |                                                  |      |                       |                          |
| 對照實例 6 | 9.06           | 100       | 210        | 240                       | 100                                  | 0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 11.5                  | 0.9                      |
|        |                | 260       | 30         |                           |                                      |                                                  |      |                       |                          |
| 對照實例 7 | 11.8           | 100       | 240        | 280                       | 100                                  | 0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 12.2                  | 1.4                      |
|        |                | 260       | 30         |                           |                                      |                                                  |      |                       |                          |

表 2：

|        | 參數             |           |            |                           |                                                         | 樣本   | 水(Karl-Fischer<br>滴定) | EtOH 總量<br>以重量%計 |
|--------|----------------|-----------|------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|------|-----------------------|------------------|
|        | Si266<br>[phf] | 壓力<br>[巴] | 時間<br>[分鐘] | CO <sub>2</sub> 量<br>[kg] | CO <sub>2</sub> 進入該熱壓器時<br>之最低溫度[°C]                    |      |                       |                  |
| 對照實例 8 | 7.25           | 90<br>260 | 120<br>30  | 200                       | 100<br>0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 以重量%計                 | 1.1              |
| 對照實例 9 | 11.8           | 90<br>260 | 240<br>30  | 360                       | 100<br>0.7% H <sub>2</sub> O 進料<br>至該 CO <sub>2</sub> 流 | 混合樣本 | 13.0                  | 1.6              |

實施例 2、對照實例 10-11(根據 EP 1256604 A2；實施例 A 與 B)：

對照實例 10(根據 EP 1256604 A2)：

將 1,500 g Ultrasil VN3 填充至鼓式混合器(4 個高度為 7 cm 之擋板)中。在一滾動座上以 18°之傾斜位置，以 20 rpm 旋轉該鼓。以市售手動噴霧泵，經由該鼓套中之 6 cm 孔，歷時 55 分鐘期間將 120 g Si 69(8phf)噴入。然後，該鼓維持後運轉 5 分鐘。

然後，將 130 g 預塗覆有 Si 69 之氧化矽填充至該高壓萃取設備熱壓器的 600 ml 嵌入容器中，其已預熱至 70 °C。藉由打入 CO<sub>2</sub> 使壓力緩慢提高至 150 巴。維持 15 分鐘後，藉由該熱壓器的套管加熱將溫度提高至 100°C。該系統在 200 巴下於 100°C 保持固定狀態一小時。然後使壓力緩慢降至 80 巴。在 80 巴、100°C 下以 1.2 kg 之 CO<sub>2</sub> 進行萃取 25 分鐘。最後，在 300 巴、80°C 下以 0.5 kg 之 CO<sub>2</sub> 進行萃取 30 分鐘。然後使該系統降下，並移除該改質填料。

對照實例 11(根據 EP 1256604 A2)：

在一循環空氣櫥中，以 105°C 乾燥 2,000 g Ultrasil VN3 歷時 2 小時。將 1,500 g 該乾燥之 Ultrasil VN3 填充至一鼓式混合器(4 個高度為 7 cm 之擋板)中。在一滾動座上以 18°之傾斜位置，以 20 rpm 旋轉該鼓。以市售手動噴霧泵，經由該鼓套中之 6 cm 孔，歷時 55 分鐘期間將 120

g Si 69(8phf)噴入。然後，該鼓維持後運轉 5 分鐘。

然後，將 130 g 預塗覆有 Si 69 之氧化矽填充至該高壓萃取設備熱壓器的 600 ml 嵌入容器中，其已預熱至 70 °C。藉由打入 CO<sub>2</sub> 使壓力緩慢提高至 150 巴。維持 15 分鐘後，藉由該熱壓器的套管加熱將溫度提高至 100 °C。該系統在 200 巴下於 100 °C 保持固定狀態一小時。然後使壓力緩慢降至 80 巴。在 80 巴、100 °C 下以 1.2 kg 之 CO<sub>2</sub> 進行萃取 25 分鐘。最後，在 300 巴、80 °C 下以 0.5 kg 之 CO<sub>2</sub> 進行萃取 30 分鐘。然後使該系統降下，並移除該改質填料。分析結果示於表 3。

表 3：對照實例 10 與 11 之分析結果

|      | 單位              | 對照實例 10 | 對照實例 11 |
|------|-----------------|---------|---------|
| 乙醇含量 | 重量 %            | 1.8     | 3.0     |
| 乙醇含量 | 產品的 $\mu$ mol/g | 388     | 649     |

實施例 3、對照實例 12-17(根據 EP 1357156 A2；實施例 16-21)：

得自 EP 1357156 A2 之對照實例：

下列實驗係在熱壓器容積為 50 升之供固體用高壓萃取設備中進行。

各實例中，在一 Ruberg 混合器中，物理性預塗覆 8 kg 沉澱氧化矽 Ultrasil 7005 (Degussa AG；根據 ISO

5794/Annexe D 之分析特徵數值：BET =  $185 \text{ m}^2/\text{g}$ ，CTAB 表面積 =  $173 \text{ m}^2/\text{g}$ 、乾燥失重 = 5.5 重量 % (DIN ISO787-2))，並與 640 g Si 69 (Degussa AG；雙(三乙氧基甲矽烷基丙基四硫烷))加以混合。在某些實驗中，然後將額外量之水噴霧至氧化矽與矽烷之混合物上(對照實例 13+14 與 16+17)。

將該物理性預塗覆 Si69 之氧化矽填充至一嵌入容器中，其頂部與底部係以燒結板封閉。將該完全填充之嵌入容器插入一高壓萃取設備(固定床)的熱壓器中。根據表 4+5 所列之壓力與溫度，在特定時間內，藉由高壓膜式泵之助使該熱壓器處於壓力下，並使界定量之二氧化碳流過該熱壓器，該二氧化碳係由高壓泵輸送。須瞭解主要反應意指該矽烷在該填料上之化學及/或物理性固定。須瞭解萃取作用意指部分/完全水解該矽烷，並移除該醇。在所列實施例中，將 0.2 重量 % 水(相對於所使用之  $\text{CO}_2$  質量計)計量至進入該熱壓器前的  $\text{CO}_2$  流中。經過該固定床反應器之後，將受載之二氧化碳進料至一分離器，二氧化碳於該處轉變成氣態，伴隨壓力降低及/或溫度提高，該流體之成份(水、乙醇)的溶解度降低，因而大量分離。在該分離器之後，經由一冷凝器冷凝該氣態二氧化碳，並進料至一緩衝容器，從該處藉由高壓將其再次吸出，並供萃取作用(循環方法)。

表 4：

| 對照實例<br>編號 | 氧化矽              | 矽烷塗層<br>phf (Si69) | 添加之水<br>phf | 計入 sc CO <sub>2</sub> 之水                        | 壓力<br>巴 | 溫度<br>℃ | 時間<br>分鐘 | 二氧化碳通過率<br>Kg |
|------------|------------------|--------------------|-------------|-------------------------------------------------|---------|---------|----------|---------------|
| 12         | Ultrasil<br>7005 | 8                  | 0           |                                                 | 100     | 平均 70   | 10       |               |
| 萃取         | Ultrasil<br>7005 |                    |             | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 100     | 80-87   | 60       | 160 kg        |
| 13         | Ultrasil<br>7005 | 8                  | 5           |                                                 | 100     | 平均 70   | 10       |               |
| 萃取         | Ultrasil<br>7005 |                    |             | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 100     | 80-87   | 60       | 160 kg        |
| 14         | Ultrasil<br>7005 | 8                  | 8           |                                                 | 100     | 平均 70   | 10       |               |
| 萃取         | Ultrasil<br>7005 |                    |             | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 100     | 77-88   | 80 分鐘    | 160 kg        |

表 5 :

|    | 氧化矽              | 矽烷塗層<br>phf (Si69) | 添加之水<br>phf | 計入 sc CO <sub>2</sub> 之水                        | 壓力<br>巴                   | 溫度<br>°C | 時間<br>分鐘 | 二氧化碳通過率<br>Kg |
|----|------------------|--------------------|-------------|-------------------------------------------------|---------------------------|----------|----------|---------------|
| 15 | Ultrasil<br>7005 | 8                  | 0           | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 8<br>壓力波動介於<br>60 與 100 巴 | 平均 70    | 150      |               |
| 萃取 | Ultrasil<br>7005 |                    |             | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 100                       | 85       | 60       | 160 kg        |
| 16 | Ultrasil<br>7005 | 8                  | 5           | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 8<br>壓力波動介於<br>60 與 100 巴 | 平均 70    | 150      |               |
| 萃取 | Ultrasil<br>7005 |                    |             | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 100                       | 85       | 60       | 160 kg        |
| 17 | Ultrasil<br>7005 | 8                  | 8           | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 8<br>壓力波動介於<br>60 與 100 巴 | 平均 70    | 150      |               |
| 萃取 | Ultrasil<br>7005 |                    |             | 相對於 CO <sub>2</sub> ,<br>+0.2% H <sub>2</sub> O | 100                       | 85       | 60       | 160 kg        |

對照實例 12-17 的分析結果係彙整於表 6。

表 6、對照實例 12-17 之分析結果

| 實施例編號 | 平均乙醇含量            | 平均乙醇含量 | 水含量  |
|-------|-------------------|--------|------|
|       | $\mu\text{mol/g}$ | 重量 %   | 重量 % |
| 12    | 609               | 2.8    | 3.79 |
| 13    | 540               | 2.5    | 4.15 |
| 14    | 444               | 2      | 5.07 |
| 15    | 502               | 2.3    | 4.09 |
| 16    | 472               | 2.2    | 4.28 |
| 17    | 499               | 2.3    | 4.95 |

實施例 1-17：

下列本發明實施例(表 7-8)係在熱壓器容積為 50 升之供固體用高壓萃取設備中進行。

各實例中，在一 Ruberg 混合器中，物理性混合 8 kg 沉澱氧化矽 Ultrasil 7005 (Degussa AG；根據 ISO 5794/Annexe D 之分析特徵數值：BET =  $185\text{ m}^2/\text{g}$ ，CTAB 表面積 =  $173\text{ m}^2/\text{g}$ 、乾燥失重=5.5 重量%(DIN ISO787-2))與 580 g Si 226 (Degussa AG；平均鏈長為 2.25 之雙[3-三乙氧基甲矽烷基丙基]二硫烷。

將該經物理性預處理之氧化矽填充至一嵌入容器(容積 35 升)中，其頂部與底部係以燒結板封閉。將該完全填充之嵌入容器插入高壓萃取設備(固定床)的熱壓器內。根

據表 7-8 所列之壓力、溫度與時間，藉由高壓膜式泵之助使該熱壓器處於壓力下，並使二氧化碳流過該熱壓器，該二氧化碳係由高壓泵輸送。試圖避免壓力變動。將表 7-8 所示之水量計入進入該熱壓器之前的  $\text{CO}_2$  流中。

經過該固定床萃取器之後，該受載二氧化碳係進料至一高壓清洗裝置，於該處該二氧化碳與表 7-8 所述之水(吸收劑)量接觸。該高壓清洗裝置包括一壓力容器，其係經填充改質。使新鮮水自頂部進料至該高壓清洗裝置，同時使二氧化碳自底部進入該清洗裝置。該水(吸收劑)可連續或間歇地填充至該清洗裝置內，或自彼移除。

經過該高壓清洗裝置之後，將該二氧化碳進料至一分離器，於該處使該二氧化碳轉變成氣態，伴隨因壓力降低，該流體的成份溶解度降低，而使該二氧化碳與該成份大量分離。

經過該分離器之後，該氣態二氧化碳係經由一冷凝器冷凝，並進料至一緩衝容器，藉由高壓泵自該處再次吸出該二氧化碳，並用於該萃取作用(循環方法)。

表 7:

| 實施例編號 | 參數    |                       |        |       |                             |        |     |                              | 在該熱壓器頂部、中間及底部取相同體積之樣本；充分混合並分析之 | 水<br>(Karl-Fischer<br>滴定) | EtOH<br>(殘留量) |
|-------|-------|-----------------------|--------|-------|-----------------------------|--------|-----|------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------|
|       | Si226 | CO <sub>2</sub><br>壓力 | 溫度     |       | H <sub>2</sub> O 進料         |        | 時間  | CO <sub>2</sub> 通過量<br>(熱壓器) |                                |                           |               |
|       |       |                       | 熱壓器    | 清洗裝置  | 在熱壓器前之<br>CO <sub>2</sub> 中 | 在清洗裝置中 |     |                              |                                |                           |               |
|       |       |                       |        |       |                             |        |     |                              |                                | °C                        | °C            |
|       | phf   | 巴                     |        |       |                             |        | 分鐘  | kg                           | 重量%                            | 重量%                       |               |
| 1     | 7.25  | 90-100                | 90     | 50-73 | 0.4                         | 20     | 120 | 100                          | 混合樣本                           | 5.6                       | 1.8           |
| 2     | 7.25  | 91-99                 | 72-99  | 42-65 | 0.55                        | 35     | 180 | 155                          | 混合樣本                           | 9.1                       | 1.5           |
| 3     | 7.25  | 91-99                 | 72-98  | 42-53 | 0.5                         | 35     | 120 | 102                          | 混合樣本                           | 7.5                       | 1.6           |
| 4     | 7.25  | 91-99                 | 74-98  | 42-52 | 0.5                         | 50     | 120 | 100                          | 混合樣本                           | 7.5                       | 1.7           |
| 5     | 7.25  | 91-99                 | 80-113 | 50-71 | 0.5                         | 20     | 120 | 165                          | 混合樣本                           | 7.3                       | 1.5           |
| 6     | 7.25  | 91-99                 | 70-106 | 40-63 | 0.5                         | 50     | 120 | 160                          | 混合樣本                           | 7.5                       | 1.4           |
| 7     | 7.25  | 90-99                 | 73-105 | 44-65 | 0.5                         | 35     | 120 | 170                          | 混合樣本                           | 7.3                       | 1.6           |
| 8     | 7.25  | 89-102                | 85-88  | 32-50 | 0.5                         | 80     | 120 | 170                          | 混合樣本                           | 6.8                       | 1.6           |

表 8 :

| 實施<br>例<br>編<br>號 | 參數    |                       |        |       |                              |            |    |                              | 在該熱壓器頂<br>部、中間及底<br>部取相同體積<br>之樣本；充分<br>混合並分析之 | 水<br>(Karl-Fischer<br>滴定) | EtOH<br>(殘留量) |                |
|-------------------|-------|-----------------------|--------|-------|------------------------------|------------|----|------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|---------------|----------------|
|                   | Si226 | CO <sub>2</sub><br>壓力 | 溫度     |       | H <sub>2</sub> O 進料          |            | 時間 | CO <sub>2</sub> 通過量<br>(熱壓器) |                                                |                           |               |                |
|                   |       |                       | 熱壓器    | 清洗裝置  | 在熱壓器前<br>之 CO <sub>2</sub> 中 | 在清洗<br>裝置中 |    |                              |                                                |                           |               |                |
|                   |       |                       |        |       |                              |            |    |                              |                                                | °C                        | °C            | 相對於通過<br>量之重量% |
| 9                 | 7.25  | 90-101                | 75-100 | 35-50 |                              | 0.5        | 80 | 120                          | 210                                            | 混合樣本                      | 7.15          | 1.3            |
| 10                | 7.25  | 91-102                | 56-90  | 39-50 |                              | 0.5        | 60 | 120                          | 210                                            | 混合樣本                      | 6.8           | 1.4            |
| 11                | 7.25  | 91-100                | 60-84  | 38-62 |                              | 0.5        | 60 | 120                          | 165                                            | 混合樣本                      | 6.7           | 1.4            |
| 12                | 7.25  | 90-100                | 57-81  | 37-66 |                              | 0.75       | 60 | 120                          | 165                                            | 混合樣本                      | 9.4           | 1.8            |
| 13                | 7.25  | 90-100                | 55-83  | 39-52 |                              | 0.75       | 60 | 90                           | 210                                            | 混合樣本                      | 9.0           | 1.4            |
|                   |       |                       |        |       |                              | 0          |    | 30                           |                                                |                           |               |                |
| 14                | 7.25  | 92-102                | 61-90  | 37-47 |                              | 0.75       | 80 | 90                           | 200                                            | 混合樣本                      | 8.6           | 1.3            |
|                   |       |                       |        |       |                              | 0          |    | 30                           |                                                |                           |               |                |
| 15                | 7.25  | 93-100                | 55-81  | 37-55 |                              | 0.75       | 80 | 90                           | 160                                            | 混合樣本                      | 7.9           | 1.4            |
|                   |       |                       |        |       |                              | 0          |    | 30                           |                                                |                           |               |                |
| 16                | 7.25  | 90-100                | 60-87  | 37-66 |                              | 0.5        | 80 | 120                          | 200                                            | 混合樣本                      | 6.7           | 1.4            |
| 17                | 7.25  | 09-102                | 60-93  | 42-63 |                              | 0.5        | 80 | 120                          | 300                                            | 混合樣本                      | 7.2           | 1.0            |

若將未再循環  $\text{CO}_2$  之對照實例的乙醇含量所得結果 (表 1-2 ; 對照實例 3) 與表 7+8 之本發明實施例之乙醇含量結果做比較，可發現高壓清洗裝置係從本實例萃取氣體移除乙醇的意外有效方法。該未將  $\text{CO}_2$  再循環至  $\text{CO}_2$  循環的對照實例係相當於或模擬此處對於該超臨界  $\text{CO}_2$  (sc  $\text{CO}_2$ ) 中所含之乙醇具有 100% 洗出效力的清洗裝置。

若將對照實例 10 與 11 或 12-17 中乙醇含量所得結果 (循環方法，其中將 sc  $\text{CO}_2$  輸送通過該填料固定床) 與本發明實施例 1-17 加以比較，藉由本發明方法

- 因該改質填料的乙醇含量降低，或
  - 因該待改質填料的相對萃取時間較短
- 所形成的改善變得相當明顯。

實施例 18-25：

下表 9+10 所列之實驗係在一熱壓器為 6,500 l 之供固體用高壓萃取設備中進行。該高壓萃取設備的構造係概示於圖 20。該高壓萃取設備中之高壓熱壓器的結構係概示於圖 12。

以氧化矽 Ultrasil 7005 進行之實施例

在各實例中，在一混合器中物理性混合 1,300 kg 沉澱氧化矽 Ultrasil 7005 (Degussa AG；根據 ISO 5794/Annexe D 之分析特徵數值：BET =  $185 \text{ m}^2/\text{g}$ ，CTAB 表面積 =  $173 \text{ m}^2/\text{g}$ 、乾燥失重 = 5.5 重量 % (DIN ISO 787-2)) 與 140 kg

之 Si 69 (Degussa AG; 雙[三乙氧基甲矽烷基丙基]四硫烷)或 94 kg 之 Si 266 (Degussa AG; 雙[三乙氧基甲矽烷基丙基]二硫烷)。然後，將表 9+10 所示之水量均勻分布在該填料與矽烷的物理性混合物上。

以氧化矽 Ultrasil 7000(粉末)進行之實施例

在各實例中，在一混合器中物理性混合 1,410 kg 沉澱、粉狀未壓實之氧化矽 Ultrasil 7000 (Degussa AG; CTAB 表面積(pH 值 9)為  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ 、乾燥失重=5.5 重量%(DIN ISO 787-2))與 112 kg 之 Si 69 (Degussa AG; 雙[三乙氧基甲矽烷基丙基]四硫烷)或 102 kg 之 Si 266 (Degussa AG; 雙[三乙氧基甲矽烷基丙基]二硫烷)。然後，將表 9+10 所示之水量均勻分布在該填料與矽烷的物理性混合物上。

將以此方式物理性改質的氧化矽填充至該高壓萃取設備的熱壓器內，並根據表 9+10 所示之條件以壓縮二氧化碳(sc CO<sub>2</sub>)處理及萃取。

通過該熱壓器之後，將載有該萃取物質的萃取氣體送至一分離器，於該處一部分物質係與該萃取氣體分離。然後，將該萃取氣體再次流化，並送至一儲存容器內。該儲存容器容納表 9+10 所列之水量作為吸收劑。以該儲存容器中之水吸附夾帶之乙醇之後，將該 CO<sub>2</sub> 再次進料至該處理中，並以此方法用於循環製程。

表 9：

| 實施例<br>編號 | 氧化矽   | 矽烷     | 添加於混合<br>器中之水 | 熱壓器入口<br>之 CO <sub>2</sub> 溫度 | 熱壓器入<br>口之壓力                      | 萃取<br>時間                         | 於熱壓器前泵<br>唧輸送之 CO <sub>2</sub>     | 萃取開始時該儲<br>存容器中之水量 | 進料至該 CO <sub>2</sub><br>循環之水    |
|-----------|-------|--------|---------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------------------|
|           |       | phf    | phf           | °C                            | 巴                                 | 分鐘                               | 噸/小時                               | kg                 | kg/h                            |
| 18        | U7005 | Si 69  | 8             | 100                           | 70<br>80<br>90<br>90<br>100<br>60 | 60<br>60<br>30<br>30<br>30<br>20 | 4.5<br>6<br>6<br>8.4<br>8.4<br>0   | 150                | 20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>0 |
| 19        | U7005 | Si 69  | 11            | 108                           | 70<br>100<br>150                  | 30<br>30<br>60                   | 4.5<br>6<br>8.4                    | 150                | 0<br>0<br>0                     |
| 20        | U7005 | Si 266 | 8             | 100                           | 70<br>80<br>90<br>90<br>100<br>60 | 60<br>60<br>30<br>30<br>30<br>20 | 4.5<br>6<br>6<br>8.4<br>8.4<br>8.4 | 150                | 20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>0 |
| 21        | U7005 | Si 266 | 11            | 108                           | 70<br>100<br>150                  | 30<br>30<br>60                   | 4.5<br>6<br>8.4                    | 150                | 0<br>0<br>0                     |
| 22        | U7000 | Si 69  | 15            | 108                           | 70<br>80<br>90<br>100<br>100      | 30<br>30<br>30<br>30<br>60       | 4.5<br>4.5<br>4.5<br>4.5<br>4.5    | 150                | 40<br>40<br>40<br>40<br>0       |

表 10：

| 實施例<br>編號 | 氧化矽   | 矽烷     | 添加於混合<br>器中之水 | 熱壓器入口<br>之 CO <sub>2</sub> 溫度 | 熱壓器入口<br>口之壓力 | 萃取<br>時間 | 於熱壓器前泵<br>唧輸送之 CO <sub>2</sub> | 萃取開始時該儲<br>存容器中之水量 | 進料至該 CO <sub>2</sub><br>循環之水 |
|-----------|-------|--------|---------------|-------------------------------|---------------|----------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|
|           |       | phf    | phf           | °C                            | 巴             | 分鐘       | 噸/小時                           | kg                 | kg/h                         |
| 23        | U7000 | Si 69  | 11            | 108                           | 70            | 30       | 4.5                            | 150                | 0                            |
|           |       |        |               |                               | 85            | 30       | 4.5                            |                    | 0                            |
|           |       |        |               |                               | 100           | 30       | 4.5                            |                    | 0                            |
|           |       |        |               |                               | 150           | 30       | 4.5                            |                    | 0                            |
| 24        | U7000 | Si 266 | 15            | 108                           | 70            | 30       | 4.5                            | 150                | 40                           |
|           |       |        |               |                               | 80            | 30       | 4.5                            |                    | 40                           |
|           |       |        |               |                               | 90            | 30       | 4.5                            |                    | 40                           |
|           |       |        |               |                               | 100           | 30       | 4.5                            |                    | 40                           |
|           |       |        |               |                               | 100           | 60       | 4.5                            |                    | 0                            |
| 25        | U7000 | Si 266 | 11            | 108                           | 70            | 30       | 4.5                            | 150                | 0                            |
|           |       |        |               |                               | 85            | 30       | 4.5                            |                    | 0                            |
|           |       |        |               |                               | 100           | 30       | 4.5                            |                    | 0                            |
|           |       |        |               |                               | 150           | 30       | 4.5                            |                    | 0                            |

以製備之改質填料填充之後，每個鼓進行一次樣本之  
取樣與分析(表 11)。

表 11 :

| 實施例編號 | 樣本編號 | 水<br>(Karl-Fischer)<br>重量 % | 乙醇含量<br>(HPLC)<br>重量 % |
|-------|------|-----------------------------|------------------------|
| 18    | 1    | 6.2                         | 1.6                    |
|       | 2    | 7.5                         | 1.5                    |
|       | 3    | 7.6                         | 1.5                    |
|       | 4    | 7.5                         | 1.3                    |
|       | 5    | 8.9                         | 1.2                    |
|       | 6    | 9.0                         | 1.2                    |
| 19    | 1    | 6.5                         | 1.7                    |
|       | 2    | 6.4                         | 1.8                    |
|       | 3    | 8.7                         | 1.6                    |
|       | 4    | 10.0                        | 1.3                    |
|       | 5    | 11.2                        | 1.3                    |
|       | 6    | 10.3                        | 1.1                    |
| 20    | 1    | 6.5                         | 1.5                    |
|       | 2    | 7.6                         | 1.4                    |
|       | 3    | 8.3                         | 1.4                    |
|       | 4    | 10.2                        | 1.2                    |
|       | 5    | 9.8                         | 1.1                    |
| 21    | 1    | 5.6                         | 1.8                    |
|       | 2    | 7.9                         | 1.5                    |
|       | 3    | 7.3                         | 1.7                    |
|       | 4    | 8.8                         | 1.6                    |
|       | 5    | 11.0                        | 1.1                    |
| 22    | 1    | 16.6                        | 1.5                    |
|       | 2    | 16.6                        | 1.3                    |
|       | 3    | 17.2                        | 1.2                    |
|       | 4    | 15.3                        | 1.1                    |
|       | 5    | 15.9                        | 1.0                    |
| 23    | 1    | 13.8                        | 1.3                    |
|       | 2    | 14.4                        | 1.4                    |
|       | 3    | 13.3                        | 1.4                    |
|       | 4    | 13.2                        | 1.4                    |
|       | 5    | 13.7                        | 1.2                    |
| 24    | 1    | 12.3                        | 1.3                    |
|       | 2    | 12.8                        | 1.5                    |
|       | 3    | 14.9                        | 1.2                    |
|       | 4    | 14.6                        | 1.1                    |
|       | 5    | 17.0                        | 1.0                    |
| 25    | 1    | 9.4                         | 1.6                    |
|       | 2    | 9.4                         | 1.4                    |
|       | 3    | 10.0                        | 1.3                    |
|       | 4    | 10.6                        | 1.4                    |
|       | 5    | 6.5                         | 1.4                    |

若將未再循環  $\text{CO}_2$  之對照實例的乙醇含量所得結果(表 1-2；對照實例 3)與表 9+10 之本發明實施例之乙醇含量結果做比較，可發現使用吸收劑(水)係達到減少本實例改質填料上乙醇含量的意外有效方法。與對照實例 10-17 相比，使用吸收劑具有改良效果(減少該改質填料上之乙醇殘留量)，惟用於萃取且以循環方式使用之  $\text{CO}_2$  亦循環使用，且不像未再循環  $\text{CO}_2$  之對照實例般獨立收集。

若將對照實例 10 與 11 或 12-17 中乙醇含量所得結果(循環方法，其中將 sc  $\text{CO}_2$  輸送通過該填料固定床)與本發明實施例 18-25 加以比較，藉由本發明方法

- 因該改質填料的乙醇含量降低，或
  - 因該待改質填料的相對萃取時間較短
- 所形成的改善變得相當明顯。

用於描述該矽烷改質之填料的分析方法：

如下述測定該樣本的水含量：

以一碾磨機將 10 g 該矽烷化氧化矽粉碎 15 秒，然後根據熟悉使用 Karl Tischer 滴定器(Metrohm, 720 KFS, Titrino)與 Karl Tischer 滴定化學藥劑之專家習知的規則測定水含量，其中該 Karl Tischer 滴定化學藥劑係得自默克之 no. 1.09241、no. 1.09243 與 no. 1.06664(酒石酸二鈉二水合物)。

如下述根據 Hunsche 等人於 Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 51, (1998) 525 所述之工作指導書測定該填料

上之殘留醇(乙醇)：

在一填充後具有密封蓋的玻璃安瓿中，將 10 ml 二甘醇一丁醚(DEGMBE)與 0.3 ml 0.5 莫耳/l 之  $H_2SO_4$  加入 1 g 本發明之填料中。於一  $60^{\circ}C$  之水浴中，在該玻璃安瓿裡徹底混合該混合物 20 分鐘。然後於該混合物中添加 10 ml 癸烷，其溫度迅速控制在  $25^{\circ}C$ 。然後，自該徹底混合之有機相移除適當數量作乙醇之 HPLC 分析(具有 Jasco 自動取樣器 851-AS、Jasco 泵 PU 980、RI 偵測器 7515A 之 HPLC 裝置； $TiO_2$  塔，25 x 4.5 mm， $5\mu m$ ，YMC；可移動相：具有環己烷之 DEGMBE；溫度  $25^{\circ}C$ )。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1-7 係萃取設備之構造的變化與組合，其中一容器係作為清洗裝置。

圖 8-11 係高壓萃取設備之結構的變化與組合，於其中可進行本發明方法。

圖 12-14 與 19 係自內朝外之流動方向的變化。

圖 15-18 係自外朝內之流動方向的變化。

圖 20 顯示高壓萃取設備的結構。

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：用於從矽烷改質之填料中萃取物質之方法及裝置

本發明揭示一種用於從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料萃取物質之方法，其中

-使用至少一種以壓力及/或溫度壓縮之氣體作為萃取劑，且

-該壓縮氣體係以徑向導入通過在該壓力容器內之填料，及/或

-以適當吸收劑自該壓縮氣體移除從該矽烷改質之填料萃取的物質。

本發明另外揭示一種用於進行該方法之裝置，其中該裝置包括至少一個壓力容器，其具有至少一個用以容納該填料之內部容器、篩或襯墊，其可透氣且可在該填料整體床中進行供氣或除氣其中至少一者，並設計為徑向供氣至該填料整體床或從該填料整體床除氣。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

**Process and device for the extraction of substances from silane-modified fillers**

Process for the extraction of substances from at least one silane-modified oxidic or silicatic filler, wherein

- at least one gas compressed by means of pressure and / or temperature is employed as the extraction agent and
- the compressed gas is led in the radial direction through the filler in the pressure container and / or
- the substances extracted from the silane-modified filler are removed from the compressed gas with a suitable sorbent.

A device for carrying out the process is furthermore described, wherein this comprises at least one pressure container having at least one internal container, sieve or insert for accommodation of the fillers which is permeable to gas and at least one gas feed and gas removal in the bulk bed of filler, and has a radially designed gas feed or gas removal from the bulk bed of filler

## 十、申請專利範圍

1.一種用於從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中

-使用至少一種以壓力及/或溫度壓縮之氣體作為萃取劑，且

-該壓縮氣體係以徑向導入通過在該壓力容器內之填料，及/或

-以適當吸收劑自該壓縮氣體移除從該矽烷改質之填料萃取的物質。

2.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，使用活性炭、沸石、氧化矽、矽膠或水作為該吸收劑。

3.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，該載有物質之壓縮氣體通過至少一吸收裝置。

4.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，以壓縮氣體萃取之後，該矽烷改質之填料的醇殘餘含量低於 75 莫耳%，該醇係包含在所施用的矽烷中，且會因水解而釋放出。

5.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，使用二氧化碳、氮、氬、一氧化二氮、六氟化硫、具有 1 至 5 個碳原子之氣態烷類、具有 2 至 4 個碳原子之氣態烯類、氣

態炔類、氣態二烯類、氣態氟代烴、氯-及/或氟氯烴類或其代替物，或氨，及上述氣體的混合物作為該壓縮氣體。

6.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，該壓力介於 1 與 300 巴之間。

7.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，該萃取作用係於介於 0 與 200℃ 之間的溫度進行。

8.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，在各種壓力水準下，於萃取期間該壓力維持固定至多達 720 分鐘，且於此時段內該填料係浸於壓縮氣體中，並以該壓縮氣體流過該填料。

9.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，物質之萃取作用係在均勻條件下進行。

10.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，在該壓縮氣體中反應期間，使該矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料與額外添加劑接觸。

11.如申請專利範圍第 10 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，使用氨、水、二氧化硫、短鏈或長鏈聚醚類或短鏈或長鏈胺類、乳化形成劑亦或短鏈或長鏈聚矽氧油作為添加劑。

12.如申請專利範圍第 1 項之從至少一種矽烷改質之氧化物填料或矽酸鹽填料中萃取物質的方法，其中，該方法在至少一個壓力熱壓器或於至少兩個串聯或並聯的壓力容器中進行。

13.一種用於進行如申請專利範圍第 1 項之方法的裝置，其中，該裝置包括至少一個壓力容器，其具有至少一個用以容納該填料之內部容器、篩或襯墊，其可透氣且可在該填料整體床中行供氣及除氣中至少一者，並設計為徑向供氣至該填料整體床或從該填料整體床除氣。

14.如申請專利範圍第 13 項之裝置，其中，該裝置可使氣體流過方向設計為自內部朝外徑向流過或自外部朝內徑向流過。

图 1

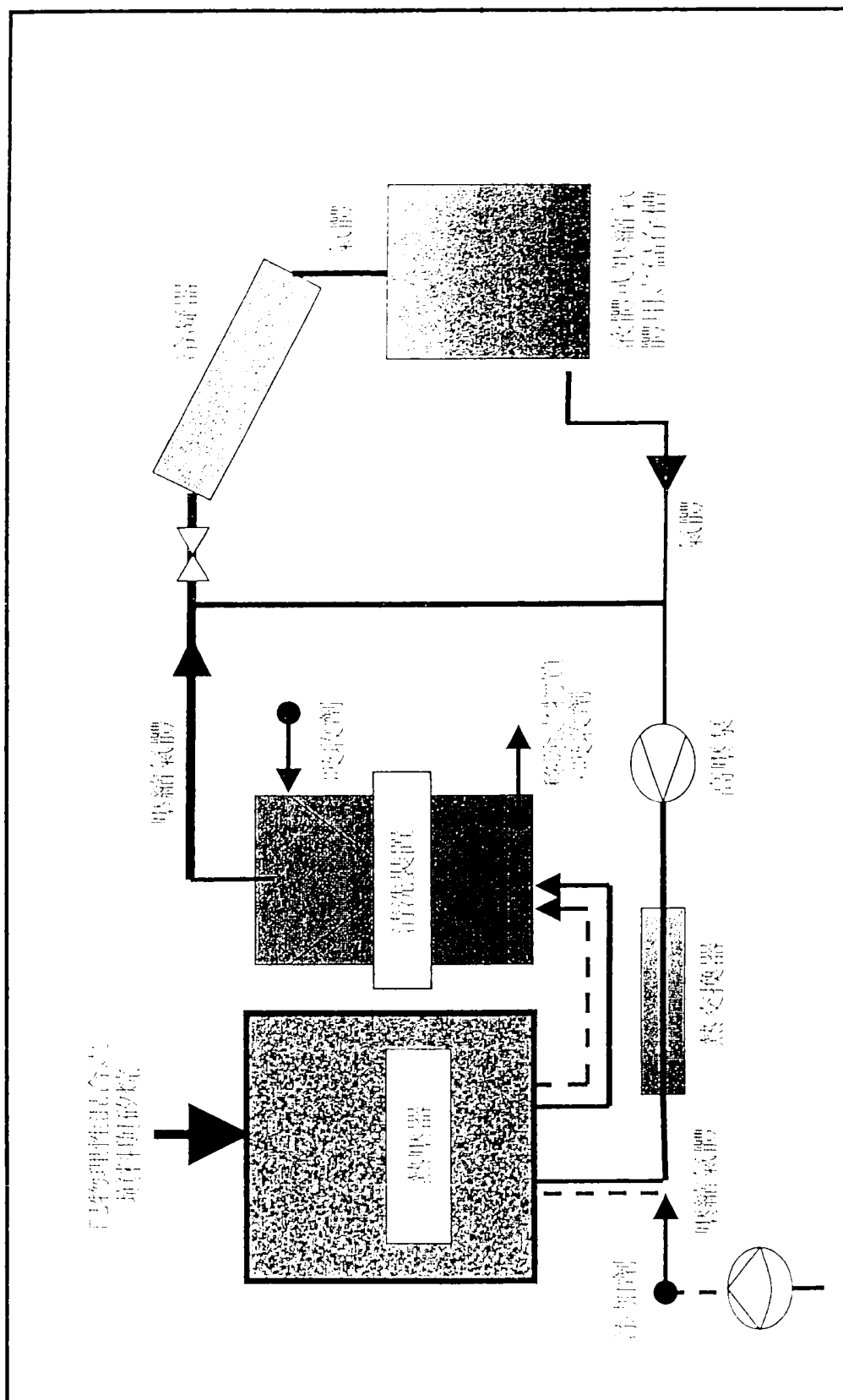




圖 3

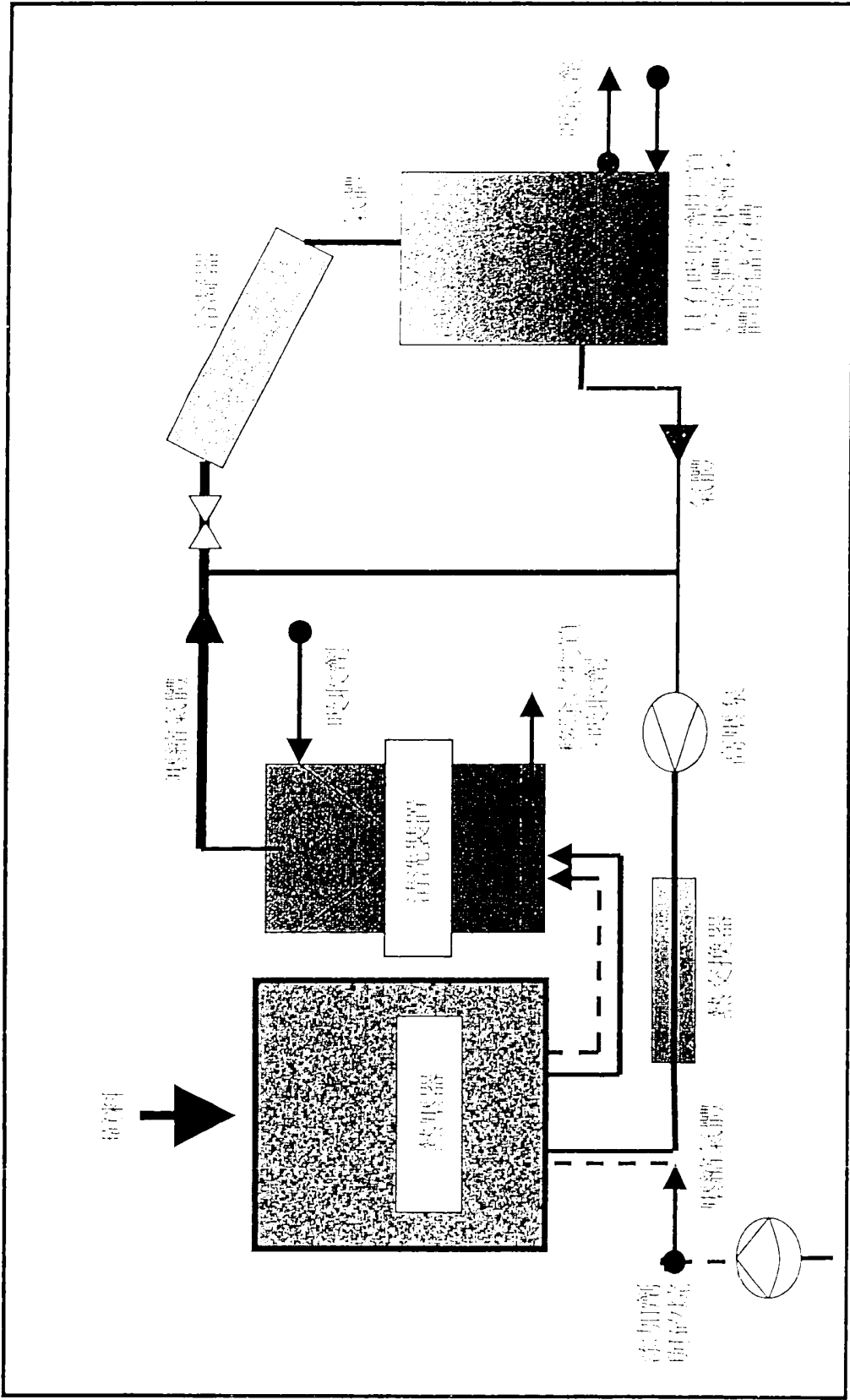




圖5

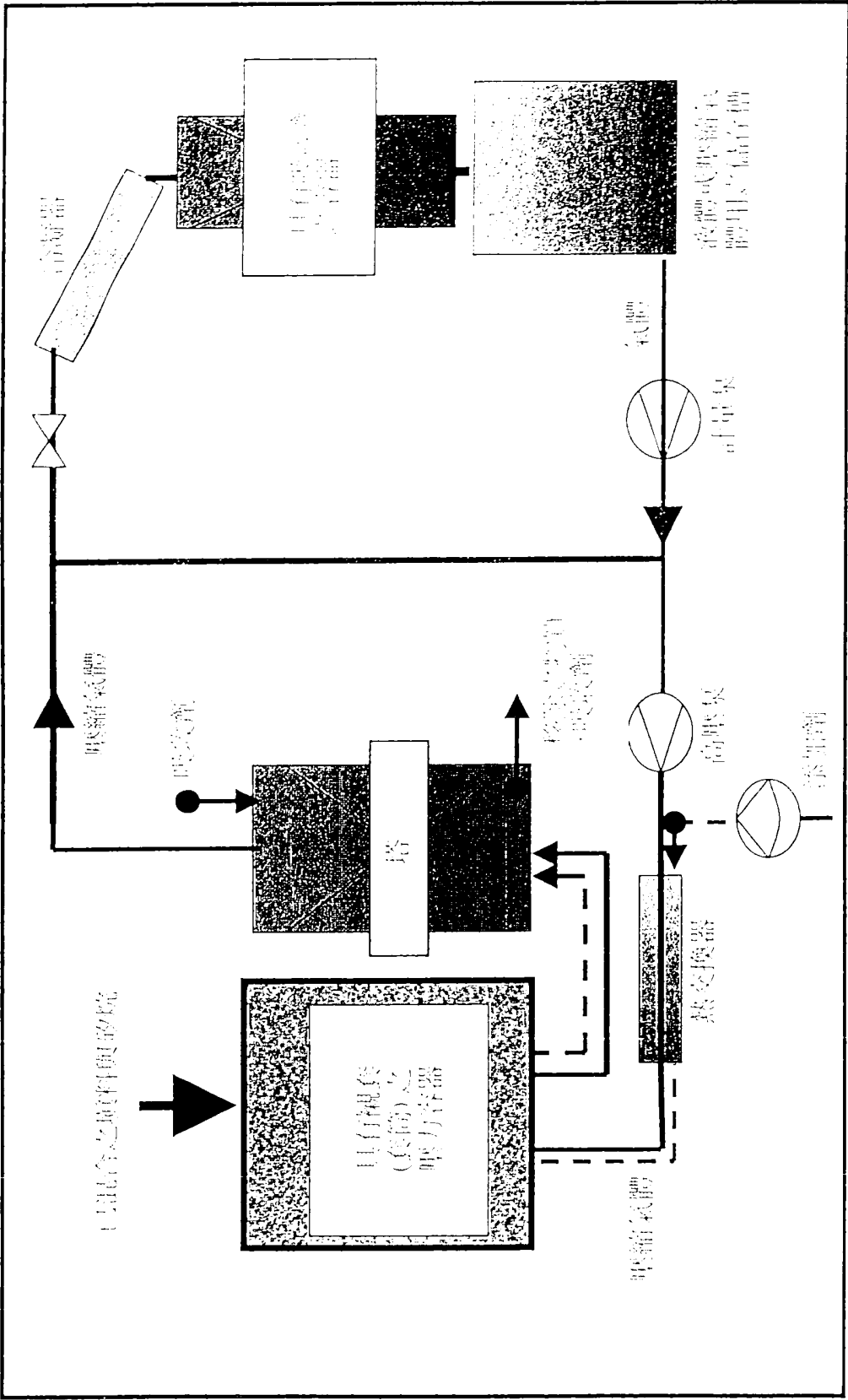


圖6

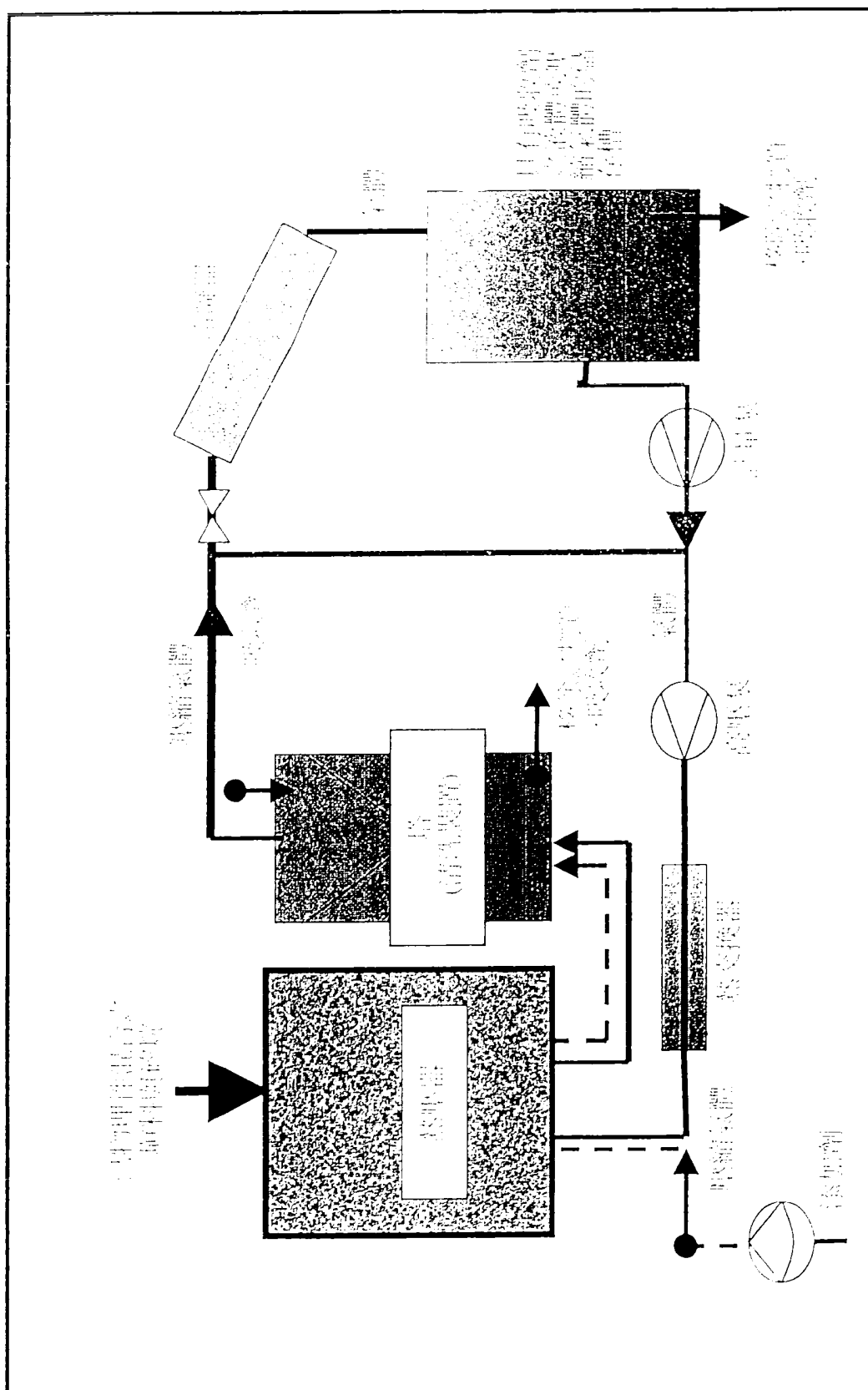


圖7

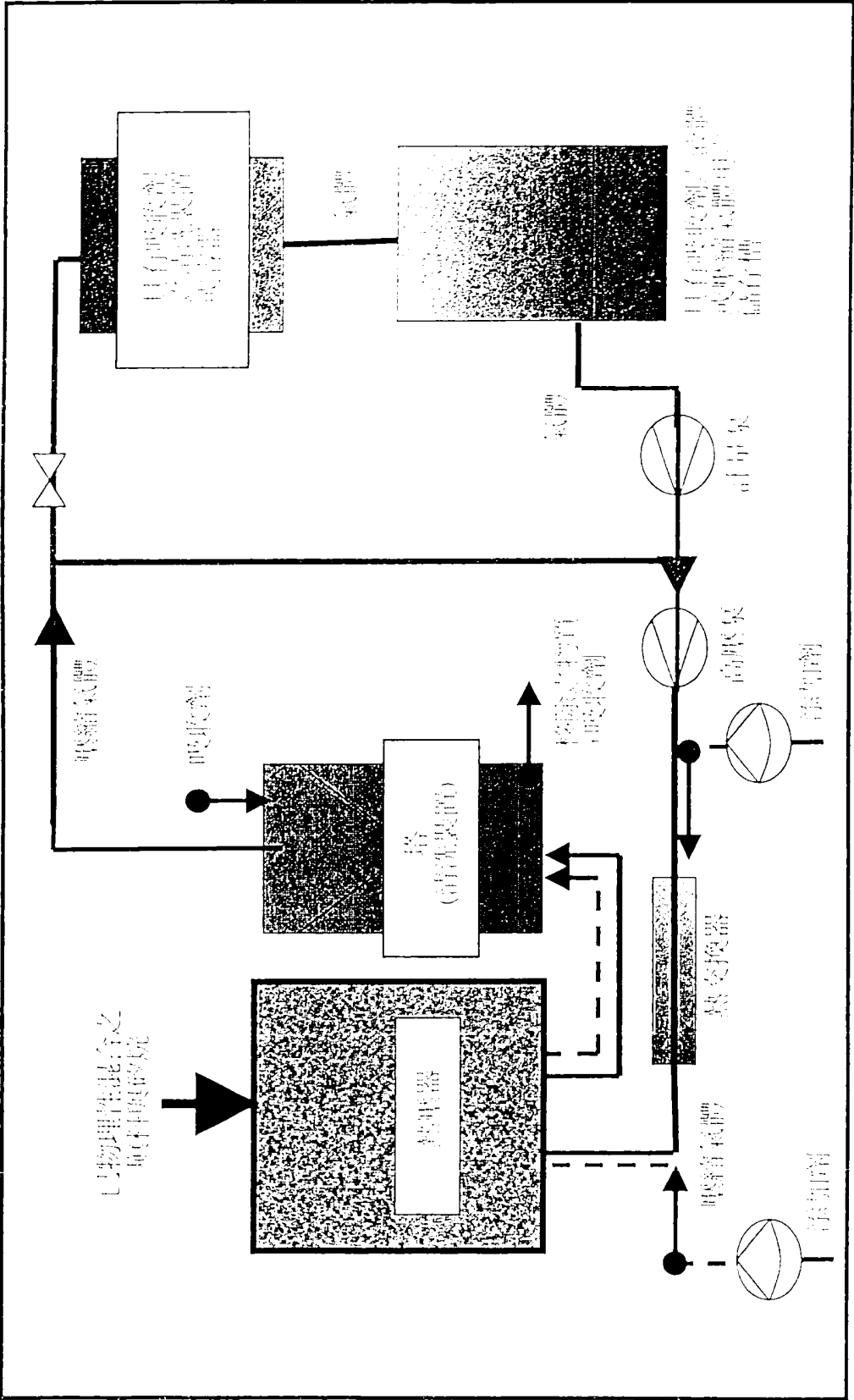




圖 6

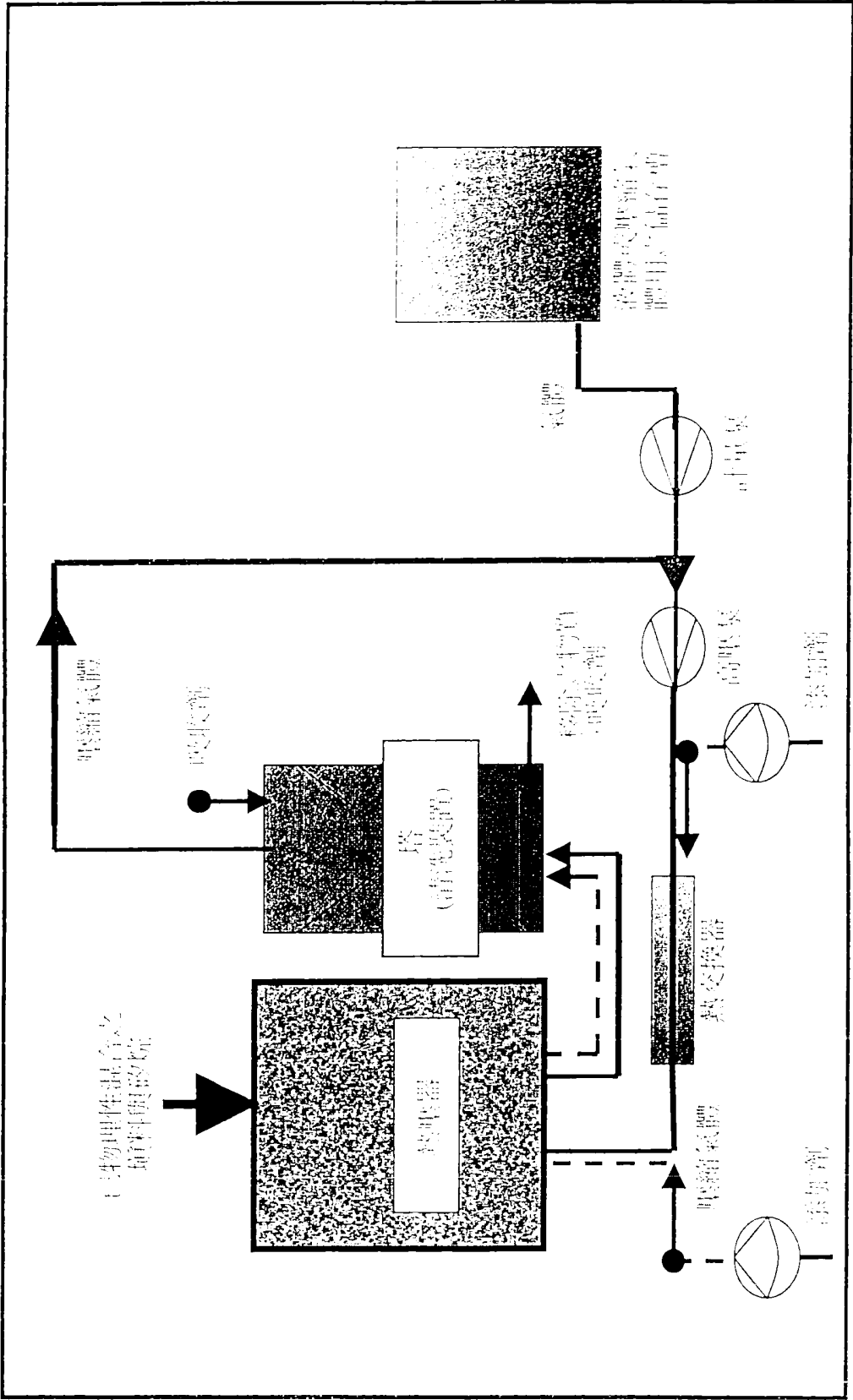


圖10

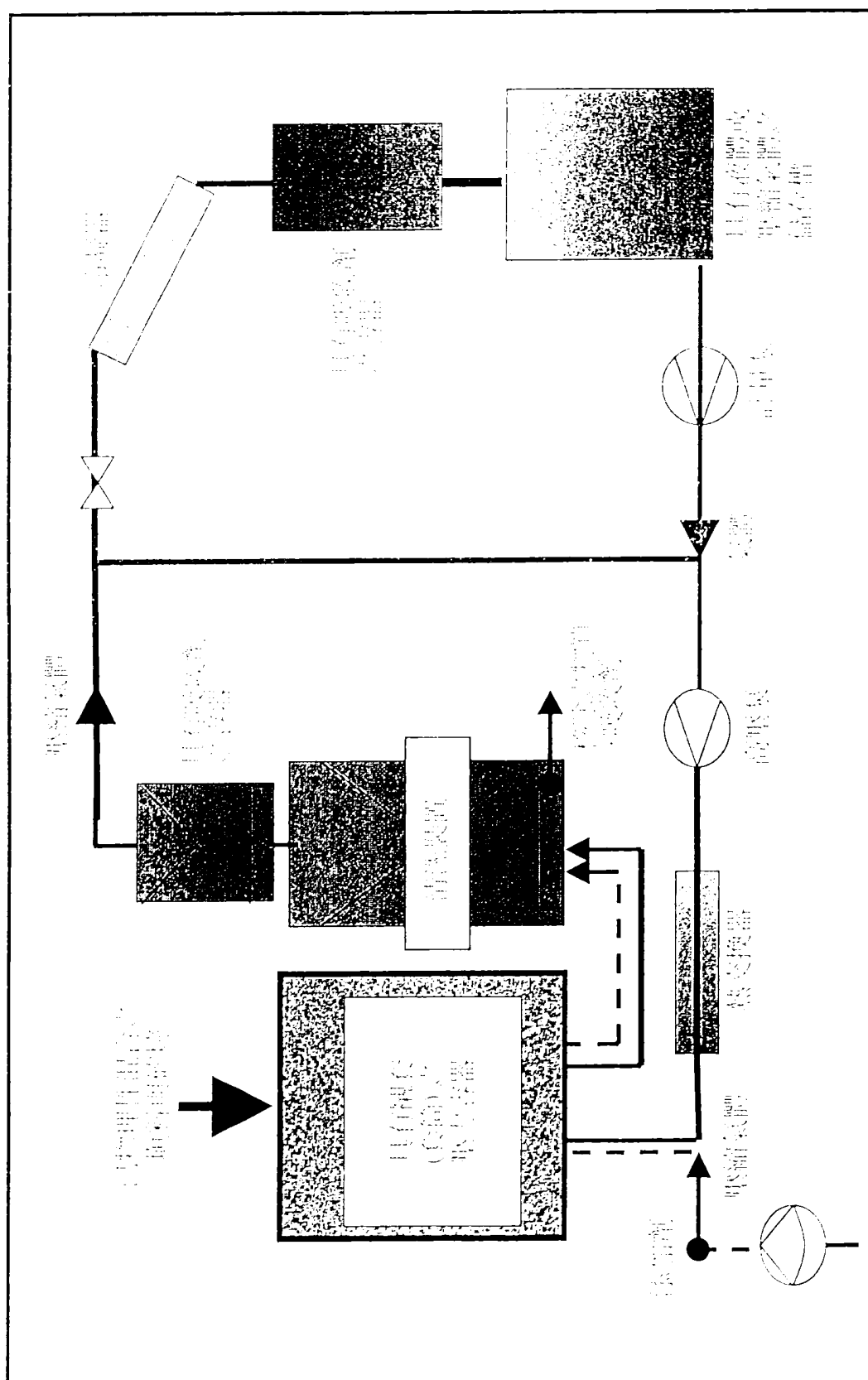


圖11

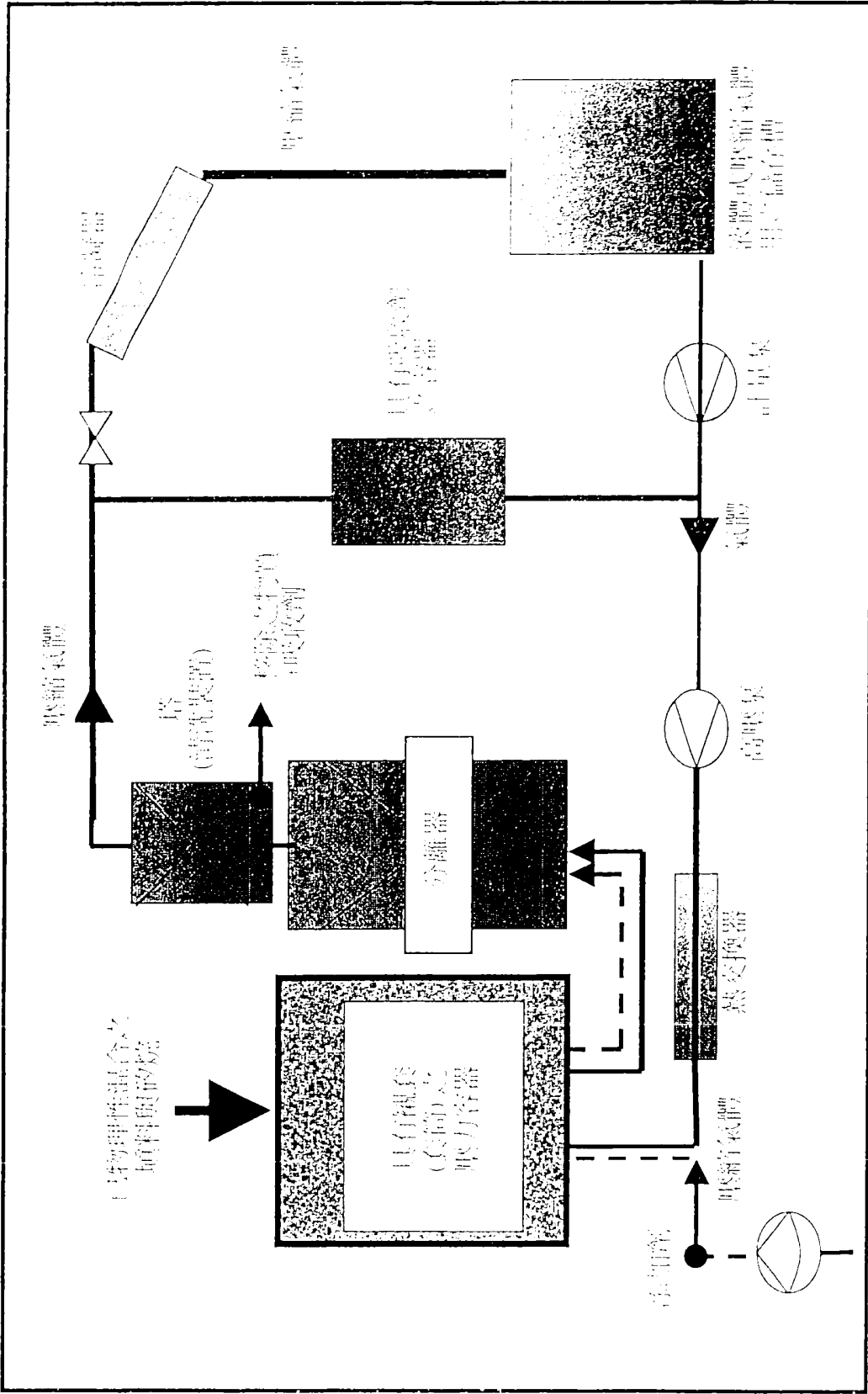


圖12

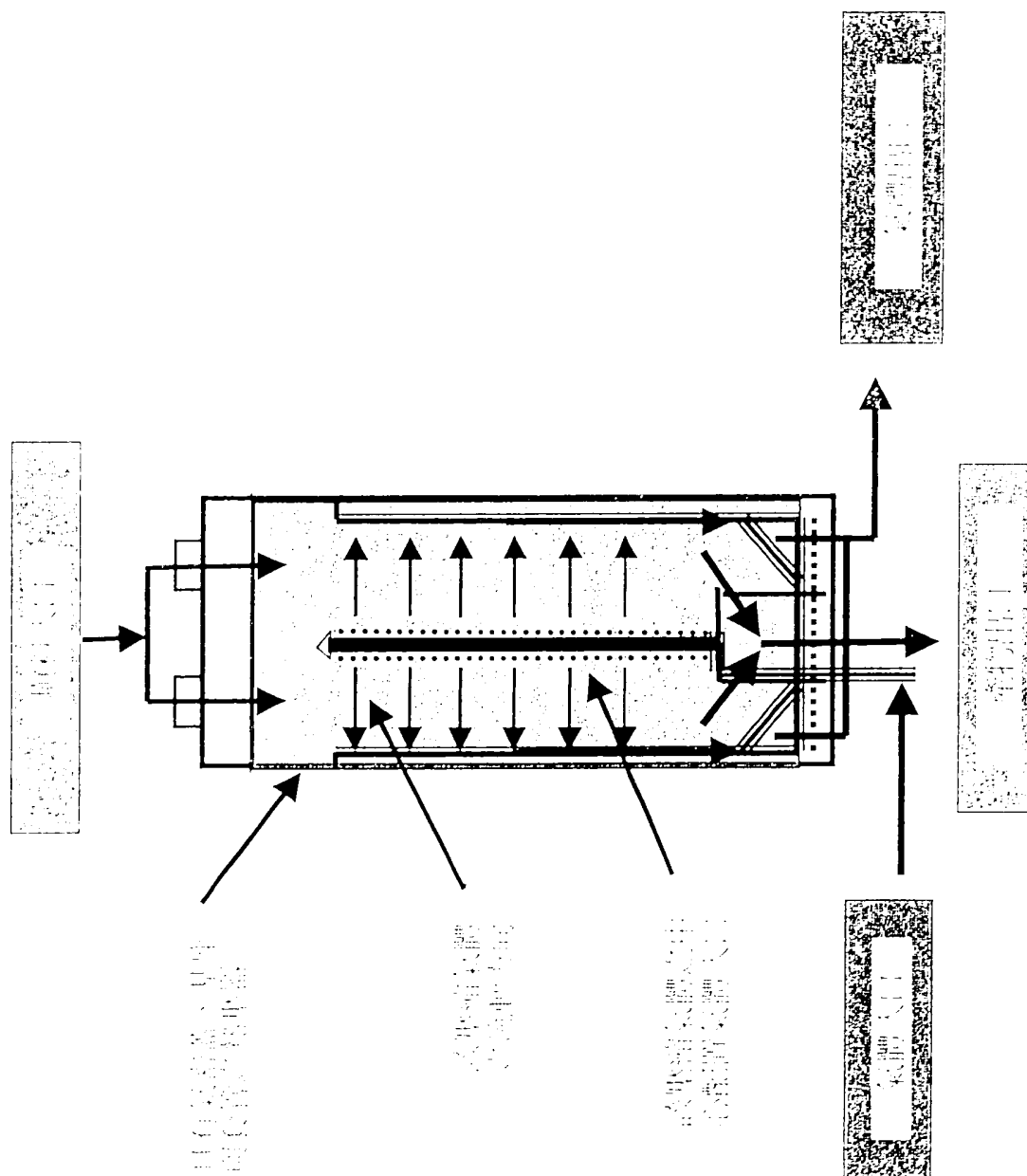


圖13

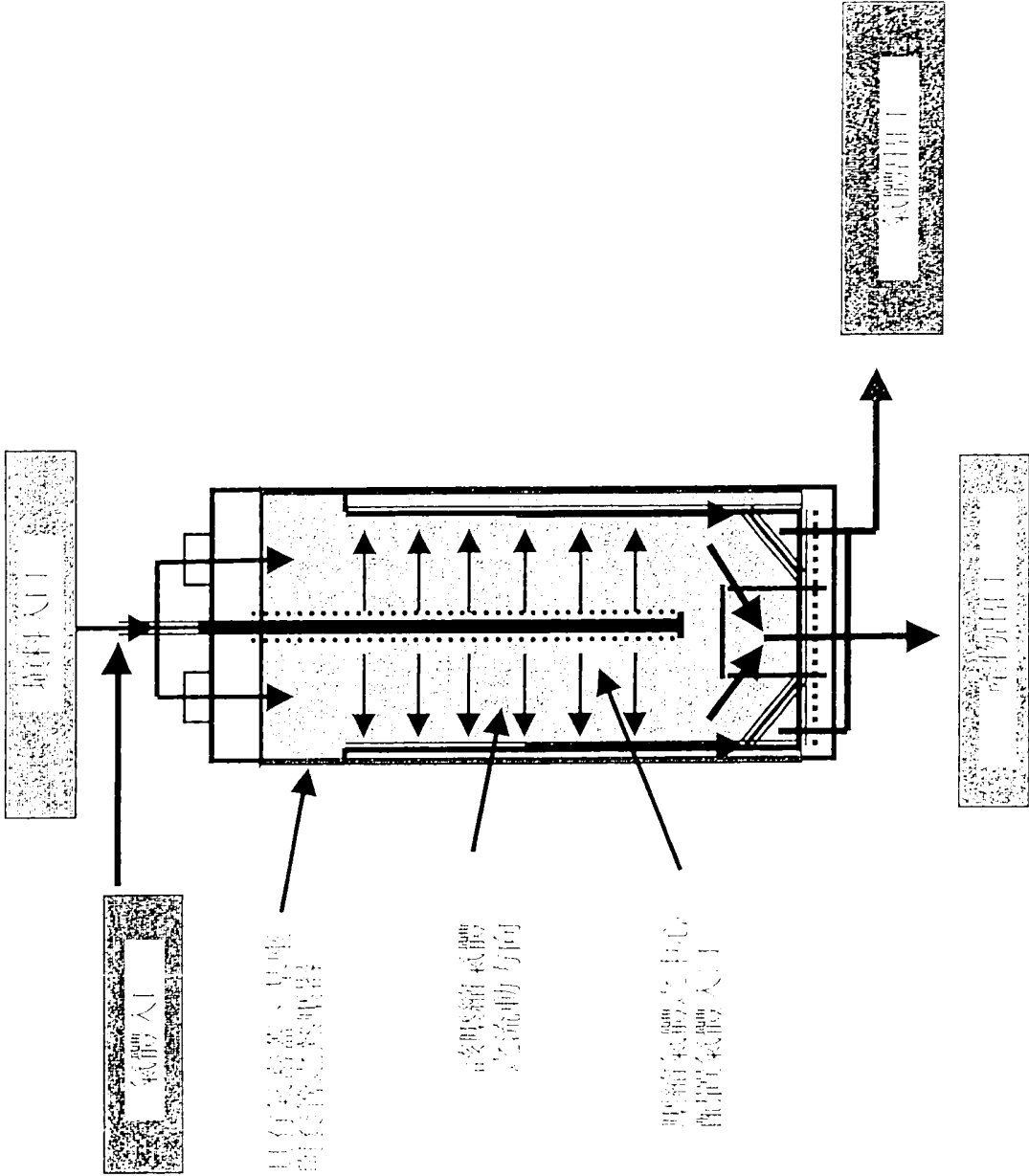


圖14

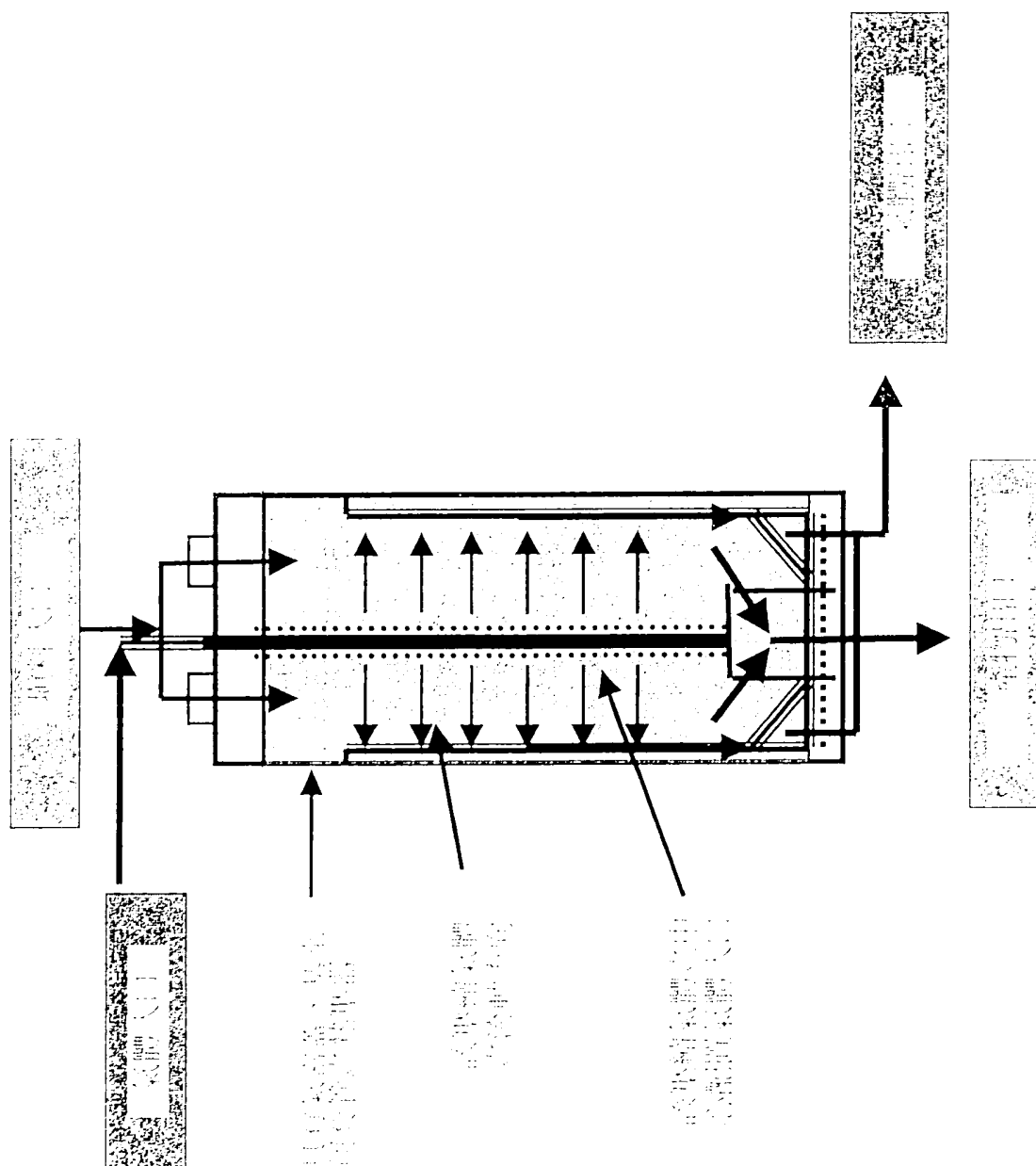


圖15

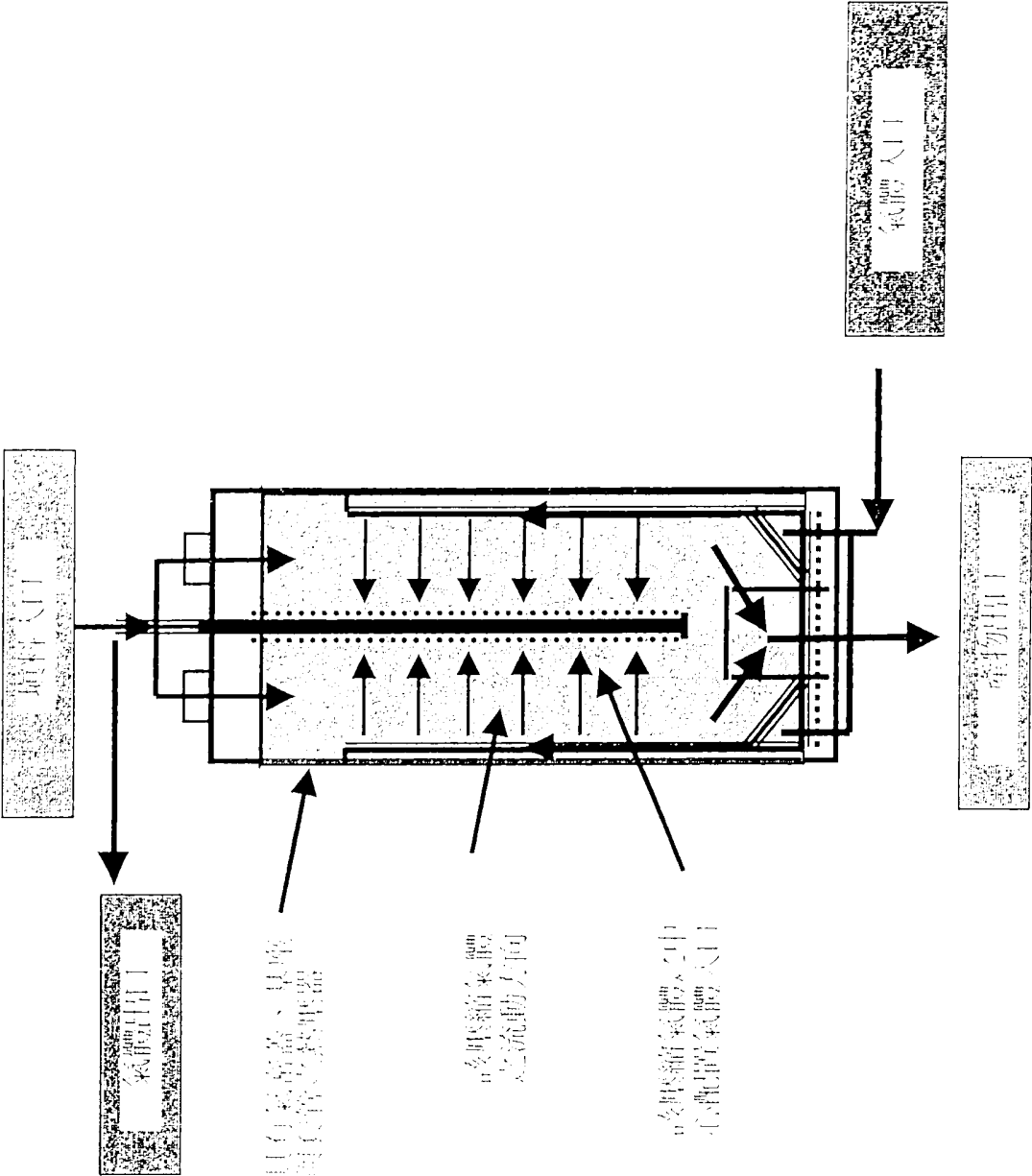


圖16

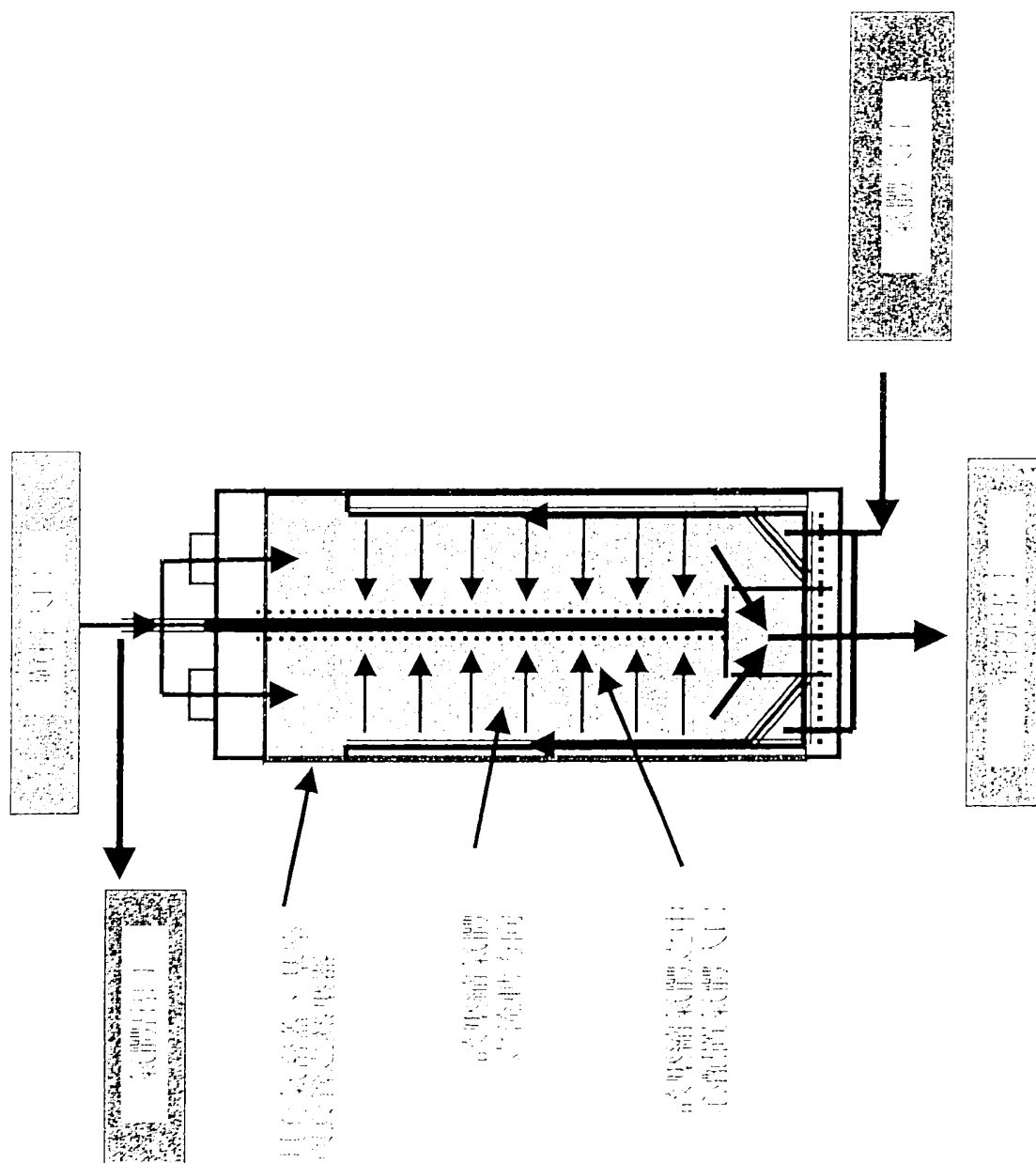


圖17

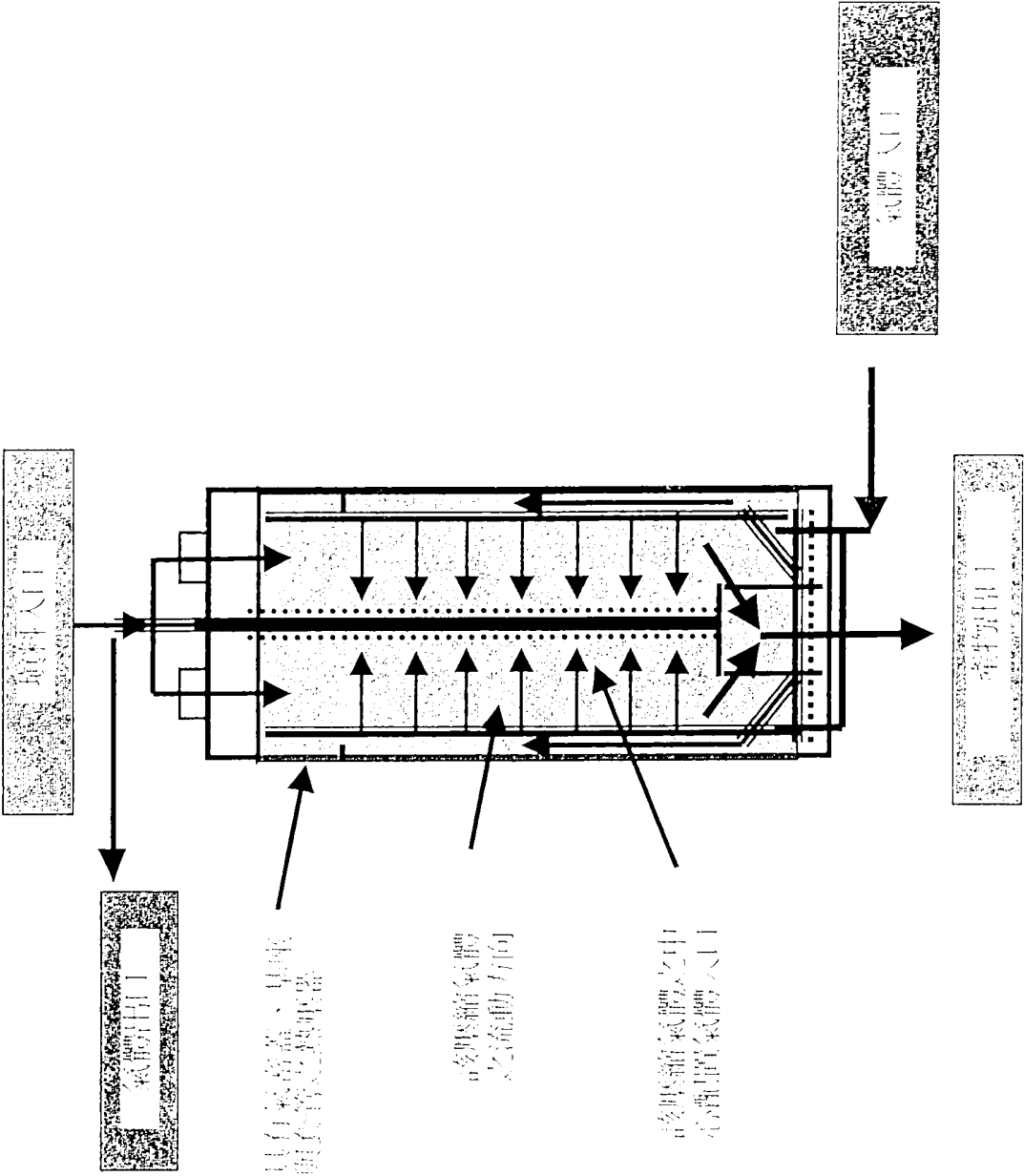


圖18

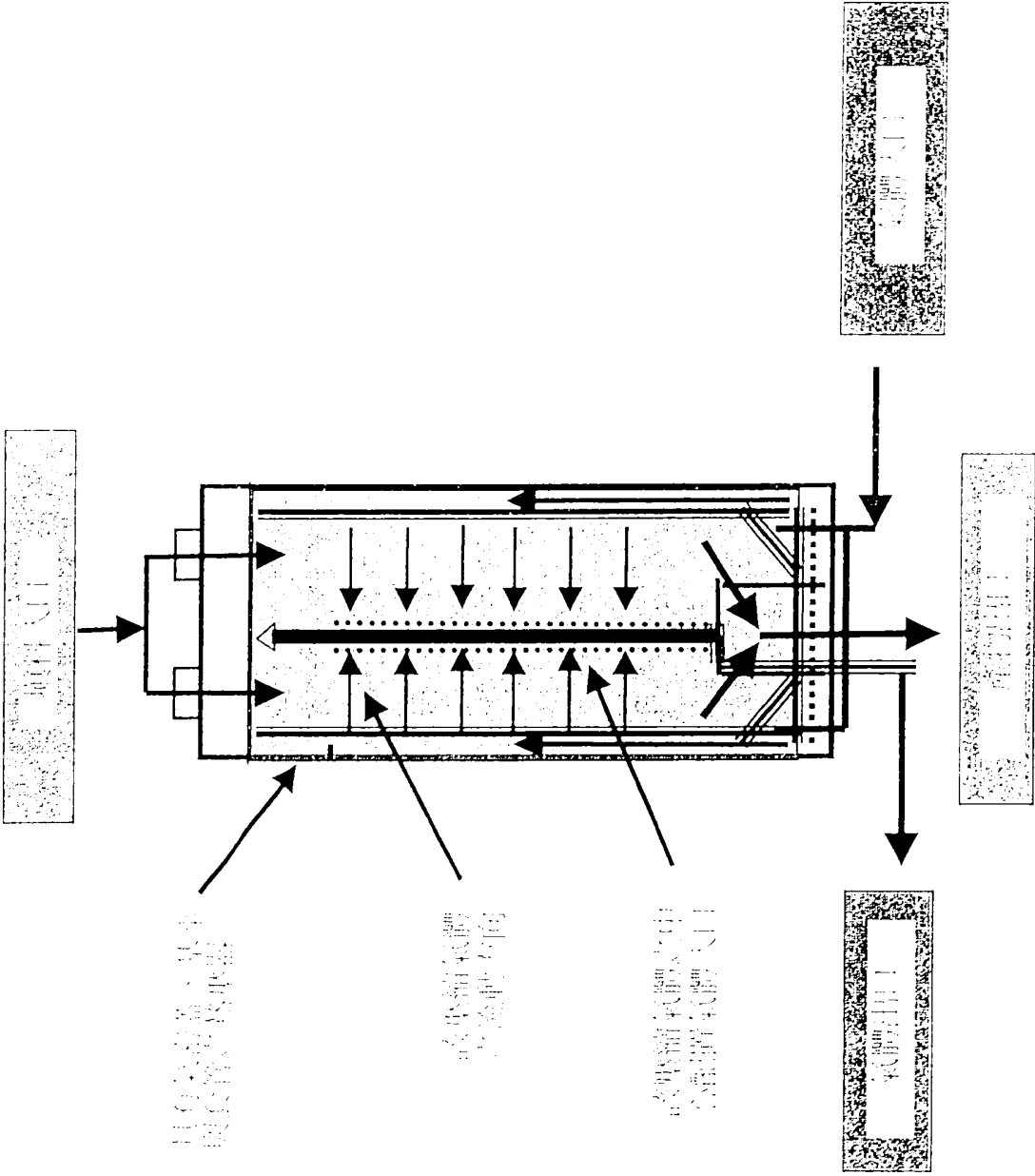


圖19

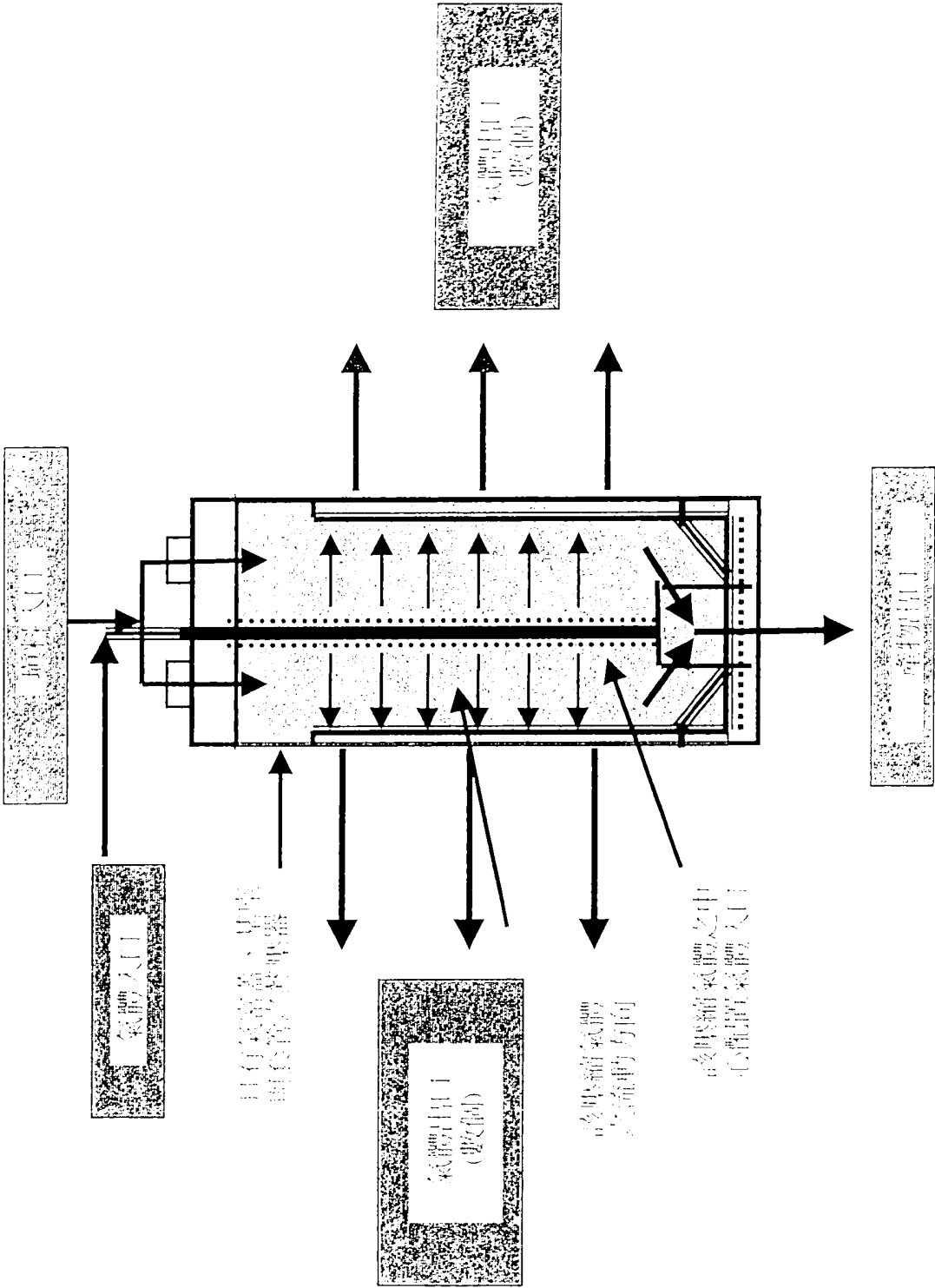
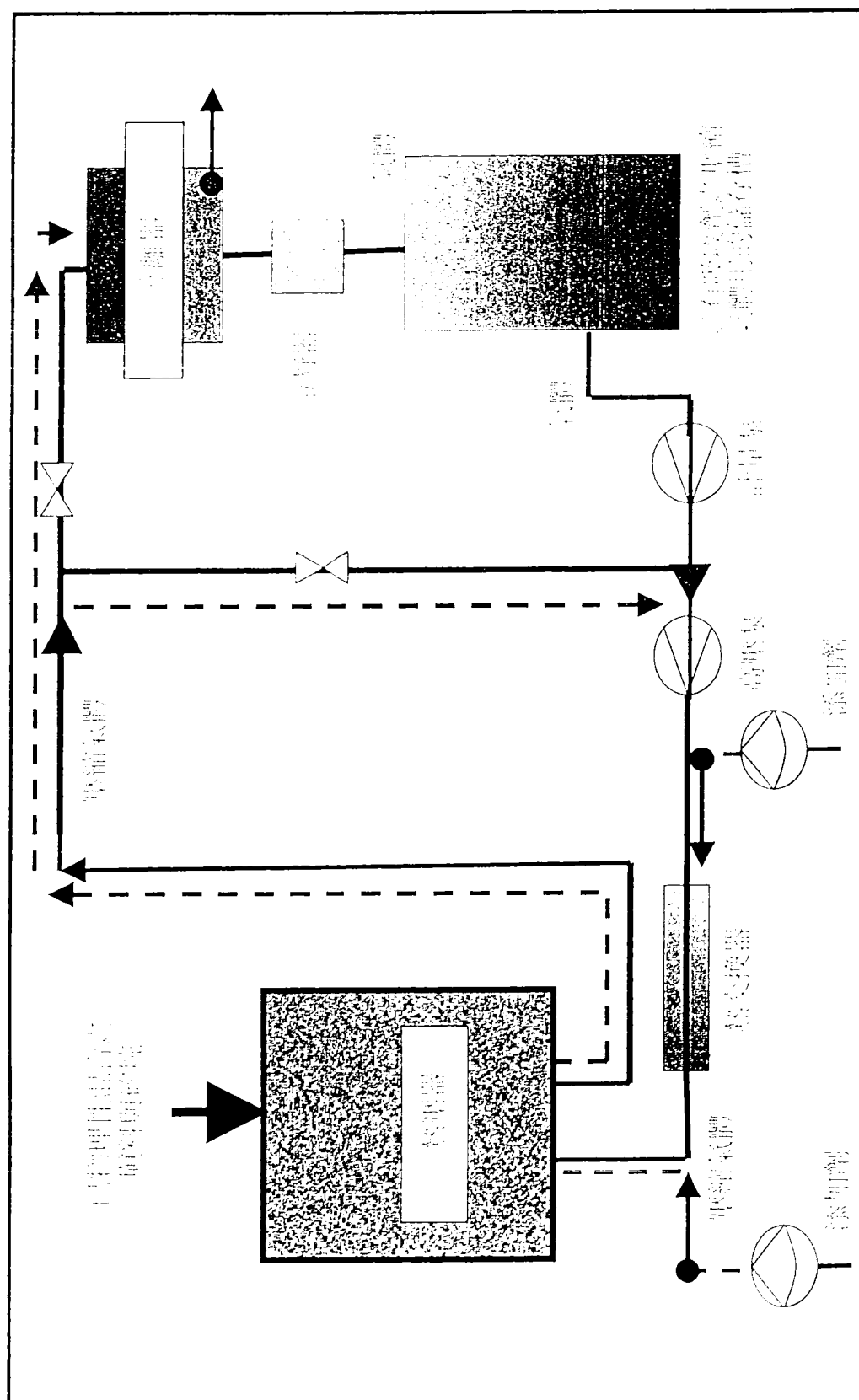


圖20



七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無