

公 告 本

申請日期	86 年 10 月 23 日
案 號	86115720
類 別	C08L ^{23/04}

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		474970
一、 發明 新型 名稱	中 文	高度耐疲勞性液狀聚矽氧橡膠組成物之製造方法
	英 文	
二、 發明 創作 人	姓 名	(1) 木村憲一 (2) 吉田武男 (3) 鳴海学
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國群馬縣安中市磯部二丁目一三番一號 (2) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地一〇 (3) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一番地一〇
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	代 表 人 名 姓	(1) 金川千尋

裝 訂 線

申請日期	86 年 10 月 23 日
案 號	86115720
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 新型 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作 人	姓 名	(4) 荒川雅弥
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國群馬縣安中市鄉原三〇〇五
	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 1996年11月7日 8-311429 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關製造做為用於電器、汽車、事務用機器等之聚矽氧橡膠原料之聚矽氧橡膠基劑及由該基劑所取得之聚矽氧橡膠組成物之製造方法，特別是有關製造時無需花費太多時間，取得之組成物特別具有耐疲勞性佳之硬化物，且保存時粘度安定性亦良好者之高度耐疲勞性之液狀聚矽氧橡膠組成物之製造方法者。

最近之聚矽氧橡膠市場中，以具高流動性，擠壓成型機等之操作簡便者，且優異之自動化加工性之液狀聚矽氧橡膠組成物者頗被關注，其中又有開發出被廣用之製品組成做為主劑之含脂烯基之有機聚矽氧烷之附加硬化型液狀聚矽氧橡膠組成物之各種製造方法者。其製造方法因應多種生產線共通中間體之液狀聚矽氧橡膠基劑中配合硬化劑等所製造而成者。

上述聚矽氧橡膠基劑並不拘分批法、連續法可以各種方式製成，因此，連續法特別出現許多狀況造成問題。例如：特公平 3 - 4 7 6 6 4 號公報及特開昭 6 1 - 1 3 0 3 4 4 號公報中提出主劑之含脂烯基之有機聚矽氧烷與粉末狀二氧化矽填充劑之規定量混合者，惟，此法若以分批法務必花費 1 小時以上之初期混合時間與 1 ~ 3 0 個小時 1 4 0 °C 以上之加熱處理時間，且以大規模製造設備製造時，兩處理時間大約花費 3 0 小時之時，務必大費時間製造之。反之，以極短時間滯留於混煉機內之連續法中卻無法確保充份處理時間，因此伴隨液狀聚矽氧橡膠基劑之增粘而降低保存安定性，更且使得伸展、張力強度之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (2)

橡膠基本物性降低、填充劑分散不均，而造成了耐疲勞性之低下。

針對此缺點，又有特開平 6 - 3 2 9 0 9 號公報之液狀聚矽氧橡膠連續法中提出平均滯留時間為 1 5 分鐘以上之方法。更有於特開平 2 - 1 0 2 0 0 7 號公報中提出以更高粘度之有機聚矽氧烷（生橡膠）做為主劑原料、再配合二氧化矽之補強性填充劑及各種混合助劑後連續性混合基劑之製造方法。此製造方法中，用於該製造之製造混煉機做均勻混合時務必花費好長時間，因此必須預先將有機聚矽氧烷與二氧化矽填充劑經高速機械切斷法使均勻分散後，預先取得具流動性之粉體之製造後，再將該粉粒體於同方向 2 軸擠壓器進行連續性供給後，於短時間內製造二氧化矽混合物。

惟上述之製造方法中，雖以二苯基二羥基矽烷、二甲基二羥基矽烷、二羥基聚二甲基矽氧烷、二甲氧基聚二甲基矽氧烷等之有機矽烷類、低粘度有機聚矽氧烷做為混合助劑，而此混合助劑卻無法附與充份之流動性或更高度保存安定性於液狀聚矽氧橡膠基劑上。

又，以六甲基二矽胺烷取代上述聚矽氧油使用時，取得組成物之流動性雖不差，而其硬化性卻變差，保存粘度安定性亦低，且無法取得充份之耐疲勞性。

本發明鑑於上述各問題點而以提供一於製造液狀聚矽氧橡膠基劑時，可大幅縮短滯留時間，同時使該基劑附與高度耐疲勞性之硬化物，且可充份控制保存後粘度之上昇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (3)

之連續性取得高度保存安定性之液狀聚矽氧橡膠組成物之液狀聚矽氧橡膠組成物製造方法者為目的。

本發明者為達成上述目的，進行精密研究之結果發現，

(A) 1 分子中具有 2 個以上之結合矽原子之脂烯基於 25 °C 時粘度為 100 ~ 300,000 cSt 之有機聚矽氧烷，

(B) 比表面積 (BET 法) 為 50 m² / g 以上之補強性二氧化矽填充劑，

(C) 下記一般式 (1) 或 (2) 所示之混合助劑，及必要時之

(D) 促進濕潤劑效果之補助催化劑

連續性混合後製成液狀聚矽氧橡膠基劑時，預先以特定比率之部份上述含脂烯基有機聚矽氧烷與混合補助劑以及必要時之補助催化劑混合後製造預混合液體，此混合上述粉末狀二氧化矽填充劑製成預混合粉體，更將此預混合粉體以特定比率與上述含脂烯基有機聚矽氧烷之殘留部份於連續性混煉機使均勻混合後，可連續性取得大幅縮短滯留時間之聚矽氧橡膠基劑之同時，以該基劑取得之聚矽氧橡膠之物性亦可提昇，而可取得具有優異耐疲勞性之硬化劑，且可有效控制貯存後之粘度上昇，確保高度保存安定性之液狀聚矽氧橡膠組成物，進而完成本發明。

亦即，本發明係提供將

(A) 1 分子中含 2 個以上結合矽原子之脂烯基於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (4)

25 °C 下粘度為 100 ~ 300,000 cSt 之有機聚矽氧烷，

(B) 比表面積 (BET 法) 為 50 m²/g 以上之補強性二氧化矽填充劑，

(C) 下記一般式 (1) 或 (2) 所示之混合助劑，以及必要時之

(D) 促進濕潤效果之補助催化劑

相互混合後連續性製造液狀聚矽氧橡膠基劑時，當上述 (B) 成份為 100 重量份時，預先使 (A) 成份 10 ~ 120 重量份與 (C) 成份 1 ~ 35 重量份及 (D) 成份 0 ~ 35 重量份相互混合後，製成預混合液體後，使上述 (B) 成份 100 重量份與此預混合液體混合後製成預混合粉體，再以當該粉體為 100 重量份時取 20 重量份以上之 (A) 成份混入此預混合粉體中相互混煉後製成液狀聚矽氧橡膠基劑，之後添加由

(E) 1 分子中含 2 個以上與矽原子結合之氫原子有機聚矽氧烷，以及

(F) 白金催化劑

所組成之硬化劑者為特徵之高度耐疲勞性液狀聚矽氧橡膠組成物之製造方法者。



五、發明說明 (5)



(式中，R¹代表甲基、三甲基甲矽烷氧基、乙烯基或三氟丙基。)

此時，使預混合粉體與(A)成份相互之混煉由混煉機之出口往入口側維持10~80%於200~350℃，混煉機之入口往出口側為50%以下，且於維持上述200~350℃之加熱範圍以外之部份為60℃以下之1軸、2軸或多軸之連續混煉機中進行之，此時將預混合粉體與必須混煉之部份(A)成份投入維持上述60℃以下範圍混煉機中同時將殘留部份投入200~350℃之加熱範圍中者，又，於混煉機之出口附近設置真空脫氣裝置，由液狀聚矽氧橡膠基劑去除低分子量物質及未反應物質者為宜，更於上述混煉機連續設置1軸、2軸或多軸之第2之連續混煉機，使此混煉部份維持於150~300℃，更於第2混煉機使聚矽氧橡膠基劑混煉者為宜。

以下更詳細說明本發明，亦即，本發明之(A)成份有機聚矽氧烷係為本發明液狀聚矽氧橡膠組成物之主成份者，此(A)成份有機聚矽氧烷之1分子中務必含2個以上與矽原子結合之脂烯基者。

做為，此(A)成份有機聚矽氧烷者，以下述平均組成式(3)

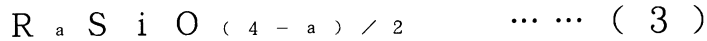
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)



所示者為佳。

其中，R 為於矽原子結合碳數 1 ~ 12，特別是 1 ~ 8 之非取代或取代 1 價烴基者，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基等之烷基、環戊基、環己基、環庚基等之環烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、己烯基、環己烯基等之脂烯基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯基等之芳基、聯苯醯基、苯乙基、苯丙基、甲基聯苯醯基等等之芳烷基，此些烴基中之部份或全部氫原子為 F、Cl、Br 等鹵原子、氰基等取代之氯甲基、2-溴乙基、3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氰乙基等例。

此時，上述有機聚矽氧烷之上述 R 所示有機基中至少含 2 個脂烯基者，較佳者為全 R 基中 0.001 ~ 20 莫耳%，更佳者為 0.001 ~ 10 莫耳% 之脂烯基者。當脂烯基佔有比例太少則取得之組成物硬化性減低，反之，太多時其硬化物之張力伸展度、引裂強度、伸縮性、耐疲勞性等之物理特性將減低。又，脂烯基可結合於分子鏈末端之矽原子，亦可結合於分子鏈中間之矽原子，或結合於兩者均可。

又，上述式 (3) 中，a 為 1.65 ~ 2.35，較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

佳者為 1 . 8 ~ 2 . 2 之整數，此有機聚矽氧烷之結構原則上以直鏈狀者佳，且於分子鏈末端具有脂烯基者為宜，部份具分枝結構者亦無妨。又，此有機聚矽氧烷之其分子鏈末端以三乙烯甲矽烷基、甲基二乙烯甲矽烷基、二甲基乙烯甲矽烷基或三甲基甲矽烷基等之三有機甲矽烷基被測壓者佳。

上述有機聚矽氧烷之分子量可依所需做選擇，而由硬化後成橡膠彈性體之面觀之，以及由附與液狀聚矽氧橡膠組成物之觀點，25℃下之粘度為 100 ~ 300, 000 c S t 者佳，特別是 1, 000 ~ 100, 000 c S t 者為宜。

做為本發明 (B) 成份比表面積 (B E T 法) 之 50 m² / g 以上之補強性二氧化矽填充劑者如：矽鎂二氧化矽、煅燒二氧化矽、沈降二氧化矽等等之，其 1 種或數種混合使用者均可。又其二氧化矽填充劑將此表面以鏈狀有機聚矽氧烷、己甲基二矽氮烷等處理者亦無法。

本發明 (B) 成份之二氧化矽填充劑其比表面積 (B E T 法) 務必為 50 m² / g 以上者，特別是取得聚矽氧橡膠組成物之透明性，補強性之比表面積為 50 ~ 600 m² / g，特別是 100 ~ 400 m² / g 之矽鎂二氧化矽者為較期待者。又，取得之聚矽氧橡膠組成物之成本，彈性等物性之比表面積以 50 ~ 600 m² / g，特別是 100 ~ 400 m² / g 之補強性沈降二氧化矽為特佳者。

五、發明說明 (8)

後述之製造預混合液體時之 (A) 成份與 (B) 成份之配合量以當 (B) 成份之上述二氧化矽填充劑為 1 0 0 重量份時， (A) 成份有機聚矽氧烷為 1 0 ~ 1 2 0 重量份之比例者佳，較佳者為 4 0 ~ 8 0 重量份。若配合量太多或太少時，所取得之聚矽氧橡膠組成物之成形性將低下，且其聚矽氧橡膠組成物硬化後取得之硬化物無法取得充份理想之伸展張力，引裂強度等之機械性強度。

做為本發明之混合劑之 (C) 成份者為下述式 (1) 或 (2) 所示之含矽烷醇基之化合物者，與上述 (A) 成份及必要時加入後述之 (D) 成份預先混合後，製成預混合液體時相互配合後，明顯改善了本發明聚矽氧橡膠組成物之耐疲勞性、流動性、保存時之粘度。



(式中， R¹ 代表甲基、三甲基甲矽烷氧基、乙炔基或三氟丙基。)

其中，式 (1) 化合物可如特開平 7 - 2 2 8 7 8 2 號公報所載之公知方法取得，例如：將 1，1，1，3，5，7，7，7 - 辛甲基四矽氧烷、3，5 - 雙 (三甲基甲矽烷氧基) - 1，1，1，7，7，7 - 六甲基四矽氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

烷以 Pd / C 催化劑水解等方法後取得者。

相同的式 (2) 之化合物亦可以公知方法取得，例如：將 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - 七甲基三矽氧烷、3 - (三甲基甲矽烷氧基) - 1, 1, 1, 5, 5, 5 - 六甲基三矽氧烷經 Pd / C 催化劑水解等方法後取得者。

上述式 (1) 或 (2) 之化合物可單獨使用或 2 種以上合併使用亦可，其配合量以上述 (B) 成份之二氧化矽填充劑為 100 重量份時為 1 ~ 35 重量份者，較佳者為 1 ~ 20 重量份，更佳者為 2 ~ 10 重量份者。添加量若小於 1 重量份時，上述混合粉體之均一性及有機聚矽氧烷與上述混合粉末狀二氧化矽填充劑則無法充份混合，更由於二氧化矽之活性強，結果未能改善所取得組成物之耐疲勞性及保存時粘度之安定性，反之大於 35 重量份則混合助劑增加而無法期待上述效果之提昇，反而造成務必積極去除過剩混合助劑之工程，使得製造工程成本及時間之浪費，極不經濟。又，影響硬化物之機械特性惡化，耐疲勞性亦低下。

(D) 成份之補助催化劑於必要時添加後可輕易使得 (A)、(B)、(C) 各成份之混合所製成中間體之預混合粉體供與連續混煉機之效果維持，同時，兼具促進二氧化矽填充劑表面之一矽烷醇基與 (C) 成份之矽烷醇基之相互反應效果。其具體例如：氨、氨水、四丁銨氫氧化物等之銨鹽，下述所示之磷 - 矽酸鹽，下述所示之鈣 - 矽酸鹽等之鹼性化合物，辛酸錫、二丁錫二月桂酸鹽等錫化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

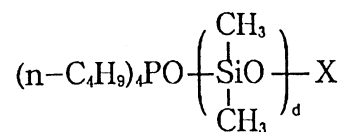
訂

線

五、發明說明 (10)

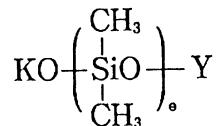
合物、四丁鈦酸酯等之鈦化合物、辛酸鋅、茶酸鋅等鋅化合物等之示例，其中又以氨、氨水為更佳使用者。

磷 - 矽酸鹽



(d : 3 ~ 100 之整數，X 為氫原子或
(C₄H₉)₄P - 基)

鈣 - 矽酸鹽



(e : 3 ~ 100 之整數，Y 為 K 或氫原子)

此成份之配合量以上述 (B) 成份 100 重量份時為 0 ~ 35 重量份者，較佳者為 1 ~ 10 重量份，又，(C) 成份 1.0 重量份時為 0 ~ 1.0 重量份，較佳者為 0.1 ~ 0.8 重量份。若針對 (C) 成份 1.0 重量份其配合量大於 1.0 重量份則可能影響硬化性，機械性特性等之惡化。

上述 (C) 成份之混合助劑及必要時添加 (D) 成份之補助催化劑易促使有機聚矽氧烷與粉末狀二氧化矽填充劑混合後形成預混合粉體，同時於下次工程時為易於與追

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

加之有機聚矽氧烷相混煉而添加，因此，與存在於 (B) 成份粉末狀二氧化矽填充劑表面之矽烷醇基反應後，可促使二氧化矽填充劑之分散，提升本發明所取得組成物之耐疲勞性，充份控制保存後粘度上昇之保存安定性之高利用價值者，且，為取得良好流動性而使用之。

再針對本發明液狀聚矽氧橡膠組成物之製造方法過程上進行更具體之說明，本發明中將 (A) 成份 25℃ 下粘度 100 ~ 300,000 cSt 之含脂烯基有機聚矽氧烷、(B) 成份之粉末狀二氧化矽填充劑、(C) 成份之混合助劑，以及必要時之 (D) 成份補助催化劑經連續性混合後製造液狀聚矽氧橡膠基劑時，以 (B) 成份之粉末狀二氧化矽填充劑為 100 重量份時預先使上述 (A) 成份之含脂烯基有機聚矽氧烷為 10 ~ 120 重量份者，較佳者為 40 ~ 80 重量份，上述 (C) 成份之混合助劑為 1 ~ 35 重量份，較佳者為 2 ~ 20 重量份以及必要時之 (D) 成份補助催化劑一般為 0 ~ 35 重量份，較佳者為 1 ~ 10 重量份預先相互混合後製成預混合液體之後，將該粉末狀二氧化矽填充劑 100 重量份與該預混合液體混合後製造預混合粉體。

因此，上述 (C) 成份之混合劑並非直接與上述 (B) 成份之粉末狀二氧化矽填充劑混合之，而是，事先將部分含脂烯基之有機聚矽氧烷 (A) 成份及必要時之補助催化劑 (D) 成份預先進行混合後做成均勻液體，添加於粉末狀二氧化矽填充劑者。此時取得預混合體之作業無須複

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

雜工程，只要具備簡單的攪拌棒之容器或瓶罐內之手磨棒等混合方法即可充份混勻。又，連續性混合時，亦可使用如靜力混合器之配管混合之機器者。

又，製造預混合粉體時，當 (B) 成份為 1 0 0 重量份時使由 (A) 成份之有機聚矽氧烷、(C) 成份，必要時添加之 (D) 成份所組成之預混合液體為 1 1 ~ 1 4 0 重量份，特別是 4 0 ~ 1 0 0 重量份與之相混者較理想。若超過 1 4 0 重量份則預混合液體與粉末狀二氧化矽填充劑混合後無法製成所產生之粉體狀之預混合粉體，形成液狀或塊狀，反之，小於 1 1 重量份時下次工程所追加之含脂烯基有機聚矽氧烷與混煉沒有促進效果之作用。

上述預混合粉體之製造以連續混合機用者為較理想。做為該連續混合機之例如：豎型、橫型、高速旋轉機 (1, 0 0 0 r p m 以上)、中速旋轉機、低速旋轉機 (5 0 ~ 1 0 0 r p m) 等均可，又，只要上述原料及添加重量份適當者，即可簡單製造預混合粉體。混合時之滯留時間通常可為 1 0 秒 ~ 5 分鐘者。又，亦可同時與下述第二工程連續製造之。

更當上述預混合粉體為 1 0 0 重量份時，使上述 (A) 成份之含脂烯基有機聚矽氧烷為 2 0 重量份以上，更佳者為 3 0 ~ 2 0 0 重量份，最理想則為 4 0 ~ 1 5 0 重量份於連續混煉機均勻混合後製造液狀聚矽氧橡膠基劑。此時，所加入之上述含脂烯基有機聚矽氧烷依其液狀聚矽氧橡膠基劑所需之粘度，最終製品時之橡膠強度而變化其添

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

13

加重量份數。又，加入連續混煉機之主劑含脂烯基有機聚矽氧烷之方法可一併添加亦可前段後段分批比例加入均無限定，而為提高最終製品之橡膠強度則以分段添加，而前半段之添加量較少者為較理想者。

做為連續混煉機者以1軸、2軸或多軸之可加熱混煉機者為佳，特別是2軸連續混煉機對於連續混煉更為有利可做為有效連續性混煉機使用之，另外陶瓷之石臼或石臼之多段軸方向組合之圓板型切斷產生裝置（例如：K C K 連續混煉機，（公司）K C K）等亦做為有效之連續混煉機使用之。

此時，連續混煉機中，以設定由混煉部之出口往入口側混煉部之10~80%（由出口之10%長度至由出口之80%長度部份之意。以下相同。），較佳者為50~80%之部份使加熱維持加熱範圍域為200~350℃，更佳者為250~300℃之較高溫者為宜。當小於200℃則貯存時黏度大大提昇，液狀聚矽氧橡膠基劑之保存安定性明顯下降。反之，大於350℃則出現主劑之含脂烯基有機聚矽氧烷之主鏈切斷，造成以液狀聚矽氧橡膠基劑為原料之最終製品之橡膠物性低減。又混煉部出口近傍為去除含於上述含脂烯基之有機聚矽氧烷中之未反應性低分子量及／或低聚物低分子量物質，未反應混合補助劑、補助催化劑，因此以設置真空脫氣裝置等者為宜。

又，上述連續混煉機更以由混煉部入口為小於混煉部之50%，且保持上述加熱域外之部份為60℃以下者佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

。當全混煉部超過 60℃ 加熱則上述預混合粉體供入連續混煉機時該粉體無法順利供入該混合機而浮出，造成液狀聚矽氧橡膠基劑之組成不均勻。又，上述預混合粉體與含脂烯基之有機聚矽氧烷之混合初期其混煉時設定溫度以 60℃ 以下，通常 5 ~ 60℃，較佳者則為室溫附近（10 ~ 35℃）之溫度者佳。

如此將上述預混合粉體投入設定好溫度之混煉機中，且加入（A）成份之含脂烯基有機聚矽氧烷，混煉時，將其務必添加之（A）成份之有機聚矽氧烷全量加入混煉機之入口域，即維持於 60℃ 以下，較佳為室溫附近之入口域中，亦可經前半後半之分割後將應加入之有機聚矽氧烷全量之四分之一至四分之三分批加入上述入口域同時將殘留部份加入上述加熱域者均可。

另外，混煉時間可適當調整，一般為 30 秒 ~ 10 分鐘，特別是 1 ~ 5 分鐘者。

以上述混煉機做為第 1 混煉機，由此連設 1 軸、2 軸或多軸之第 2 連續混煉機後，經上述第 1 混煉機所混煉之混煉物再做混煉者亦可。此時，第 2 混煉機之混煉部份使維持於 150 ~ 300℃ 之混煉者佳，且其混煉時間通常為 3 ~ 30 分鐘者。

圖 1 及圖 2 係代表上述聚矽氧橡膠基劑之製造裝置示例之 1。圖中 1 係為製造預混合粉體之液體混合槽，此液體混合槽 1 中有供與主劑之含脂烯基有機聚矽氧烷之線 2，連續供與混合助劑之線 3 以及供與補助催化劑之線 4 相

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

互連結之同時設有攪拌翼 5。更且，上述液體混合槽 1 中連結為供入所製造之預混合液體之線 6 於該混合槽 1，該線 6 更連接於橫型混合機 7。上述橫型混合機 7 與上述液體混合槽 1 相同配設有攪拌翼 8 同時配設有供入粉末狀二氧化矽填充劑之線 9，於該橫型混合機 7 內經上述預混合液體與粉末狀二氧化矽填充劑相混合後所製成之預混合粉體者。更於上述橫型混合機 7 中設置使混合粉體連結定量之粉體定量機 10 之線 11，上述預混合粉體係供與被定量之 2 軸型連續混煉機 12 內者。此連續混煉機 12 之供入主劑儲能回路 21 內含脂烯基有機聚矽氧烷之線 13 設於該混煉機 12 之入口 14 同時設有所製造液狀聚矽氧橡膠基劑之出口 15。另外，上述出口之近傍中，配置有供給上述主劑儲能回路 21 內含脂烯基有機聚矽氧烷之線 16，更於其出口 15 近傍中，設有去除低分子量物質用之通風口 17，介由冷凝器 19 連接真空泵 18 後進行減壓脫氣所形成者。

又，此時，如圖 2 所示於上述第 1 連續混煉機 12 上可連設第 2 連續混煉機 20。

本發明之高度耐疲勞性液狀聚矽氧橡膠組成物於如上所取得液狀聚矽氧橡膠基劑中添加硬化劑。

此時做為硬化劑者以

(E) 於 1 分子中含 2 個以上與矽原結合之氫原子之有機氫化聚矽氧烷及 (F) 白金催化劑使用之。

做為 (E) 成份之有機氫化聚矽氧烷及 (F) 成份之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

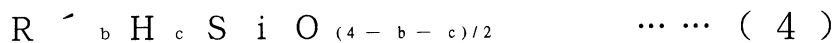
線

五、發明說明 (16)

白金催化劑者可使用調製附加反應硬化型液狀聚矽氧橡膠組成物時公知者所使用者。

其中，(E)成份之有機氫化聚矽氧烷係做為本發明聚矽氧橡膠組成物之交聯劑之進行反應者。亦即，此(E)成份之矽原子結合氫原子經下記(F)成份之白金系催化劑之存在下於上述(A)成份矽原子結合脂烯基附加反應後，經交聯後，使聚矽氧橡膠組成物硬化者。因此，本發明之(E)成份有機氫化聚矽氧烷之1分子中務必含有至少2個以上，通常2~200個，較佳者3~50個之矽原子結合氫原子(即，SiH基)者。

做為此有機氫聚矽氧烷者可使用如下述一般組成式(4)所示者為宜。



其中，R'為碳數1~12，特別是1~8之非取代或取代1價烴基，與上述R所示之基相同，較理想者以不含脂肪族不飽和鍵者為例，特別是烷基、芳基、芳烷基、取代烷基者為佳。b為 $0.8 \leq b \leq 2.2$ 、c為 $0.002 \leq c \leq 1.0$ 之正數，又 $b + c$ 為 $1.0 < b + c \leq 3.0$ 者為宜、(E)成份之分子結構為直鏈狀、環狀、分枝狀、網目狀、任何形狀均可，SiH基亦可存在於分子鏈之末端、或於分子鏈之中間均可。(E)成份之分子量更無特別限定，一般以25℃之粘度為1~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

17

1,000 厘粕，特別是 3 ~ 500 厘粕者為佳。

上述 (E) 成份之有機氫化聚矽氧烷之配合量以 (E) 成份中之矽原子結合氫原子 (即 Si H 基) 之數與上述 (A) 成份中之矽原子結合脂烯基之數之比率為 0.5 : 1 ~ 20 : 1 之量者為宜，更佳者為 1 : 1 ~ 3 : 1 之量者。若此脂烯基之結合矽原子之氫原子比率太小時則組成物無法充份硬化，反之太大時則有起泡之困擾。

本發明 (F) 成份之白金系催化劑係為使本發明組成物硬化之催化劑者。做為此白金系催化劑之例者如：微粉末金屬白金催化劑 (如載於美國專利第 2970150 號公報者)，氯化白金酸催化劑 (如載於美國專利第 2823218 號公報者)、白金-烴基配位化合物 (如載於美國專利 3159601 號公報者或同第 3159662 號公報者)、氯化白金酸-烯烴化合物 (如美國專利第 3516946 號公報所載者)、白金-乙炔基矽氧烷配位化合物 (如美國專利第 3775452 號或同第 3814780 號公報所載者) 等例。此 (F) 成份之添加量以上述 (A) 成份與 (E) 成份之合計量時其白金金屬為 0.1 ~ 1,000 ppm 者為佳，較理想者為 1 ~ 100 ppm 者。若小於 0.1 ppm 則組成物硬化無法完成，反之，超出 1,000 ppm 者則成本太高。

本發明聚矽氧橡膠組成物係具有流動性之液狀組成物者，其粘度並無特別限制，通常 25 °C 下粘度為 50 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

18

50,000 粘、較佳者為 200 ~ 20,000 粘者。又，本發明聚矽氧橡膠組成物只要在不損及本發明效果下，必要時可添加各種添加劑，如：反應抑制劑、顏料、難燃劑、脫膜劑等任意成份配合之，此些成份以液狀將 (A) 成份於預混合液體之製造時或預混合粉體中混煉時，或以粉粒狀 (B) 成份之混合時添加，使添加，混合於聚矽氧橡膠基劑中亦可。

本發明液狀聚矽氧橡膠組成物之製造方法可大幅減少滯留時間縮短製造液狀聚矽氧橡膠基劑之時間，取得具有優異的高度耐疲勞性之硬化物，以及高度保存時粘度安定性極佳之液狀聚矽氧橡膠組成物。

以下以實施例與比較例做本發明之具體說明，惟，本發明並不僅限定於此。又，下列中之部係代表重量份，粘度為 25℃ 下之測定值。另外，本實施例之聚矽氧橡膠基劑之製造方法中，以圖 1 或圖 2 所示之製造裝置使用之。

[實施例 1]

以圖 1 所示之裝置，使主劑分子鏈兩末端被二甲基乙烯基甲矽烷測壓之直鏈狀二甲基聚矽氧烷 (粘度 10,000 cSt) 45 重量份、1,1,1,3,5,7,7,7-辛甲基-3,5-二羥基四矽氧烷 3 重量份於攪拌翼之混合槽混合後，與二氧化矽粉末 (NIP SIL LP, 日本二氧化矽公司製) 55 重量份一起於橫型連續混煉機 (吹煉共用混合機) 內滯留 1 分鐘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

後製造預混合粉體。再藉由定量供給機將該預混合粉體加入 2 軸型之連續混煉機內。此時，同時加入上述主劑之直鏈狀二甲基聚矽氧烷 3.7 重量份，更將 7.9 重量份連續混煉機出口附近分層加入。連續混煉機上所加入之主劑合計為 11.6 重量份者。又，連續混煉機之混煉部份使由連續混煉機入口至 30% 之部份維持於 10℃ ~ 50℃，由連續混煉機至 55% 之部份維持於 280℃。另外，於連續混煉機出口附近設置低分子量物質去除用之通風口，接續於真空泵後，進行減壓脫氣。滯留於連續混煉機內之時間為 90 秒以內。

[實施例 2]

以圖 2 所示之裝置將主劑之分子鏈兩末端被二甲基乙炔甲矽烷基測壓之直鏈狀二甲基聚矽氧烷（粘度 10,000 cSt）4.5 重量份、1,1,1,3,5,7,7,7-辛甲基-3,5-二羥基四矽氧烷 3 重量份於攪拌翼之混合槽混合後，與二氧化矽粉末（NIP SIL LP，日本二氧化矽公司製）5.5 重量份同時於橫型連續混煉機（吹煉共用混合器）內滯留 1 分鐘後製造預混合粉體。再藉由定量供給機將該預混合粉體加入 2 軸型之連續混煉機內。此時，同時加入上述主劑之直鏈狀二甲基聚矽氧烷 3.7 重量份後，更將 7.9 重量份於連續混煉機出口附近分次加入。連續混煉機上所添加之合計為 11.6 重量份。又，連續混煉機之混煉部份使由連續混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

煉機入口至 30% 部份維持於 10 ~ 50 °C，由連續混煉機出口至 55% 部份維持於 280 °C。另外，於連續混煉機出口近傍設置低分子量物質去除用通風口，接續於真空泵後，進行減壓脫氣。滯留於連續混煉機內之時間為 90 秒以內者。取得之混合物更於連設於上述連續混煉機之另一台連續混煉機上加熱混煉之。連續混煉機保持全域 250 °C，滯留時間為 13 分鐘。

[實施例 3]

利用圖 2 所示裝置，將主劑之分子鏈兩末端被二甲基乙烯甲矽烷基測壓之直鏈狀二甲基聚矽氧烷（粘度 10,000 cSt）45 重量份、1,1,1,3,5,7,7,7-辛甲基-3,5-二羥基四矽氧烷 3 重量份於攪拌翼之混合槽內混合後，與二氧化矽粉末（NIPSI L L P，日本二氧化矽公司製）55 重量份一起於橫型連續混煉機（吹煉共用混合器）內滯留 1 分鐘後製造預混合粉體。再藉由定量供給機將該預混合體加入 2 軸型連續混煉機。此時，同時加入主劑之直鏈狀二甲基聚矽氧烷 37 重量份，更將 79 重量份分次加入連續混煉機出口附近。連續混煉機上所加入之主劑合計為 116 重量份者。又，連續混煉機之混煉部份使由連續混煉機入口至 30% 之部份維持於 10 °C ~ 50 °C，由連續混煉機出口至 55% 之部份維持於 900 °C。另外，於連續混煉機出口近傍設置低分子量物質去除用之通風口，接續真空泵

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

後，進行減壓脫氣。滯留於連續混煉機內之時間為90秒以內者。取得之混合物更可於連設於上述連續混煉機之另一台連續混煉機上加熱混煉之。保持連續混煉機全域為150℃，滯留時間為13分鐘。

〔比較例1〕

利用圖1所示之裝置使主劑之分子鏈兩末端被二甲基乙炔甲矽烷基測壓之直鏈狀二甲基聚矽氧烷（粘度10,000 cSt）45重量份、己甲基二矽胺烷3重量份於攪拌翼之混合槽內混合後，與二氧化矽粉末（NIPSI L L P，日本二氧化矽公司製）55重量份共同於橫型連續混煉機（吹煉共用混合器）中滯留1分鐘後製造預混合粉體。再藉由定量供給機將該預混合體加入2軸型連續混煉機。此時，同時加入上述主劑之直鏈狀二甲基聚矽氧烷37重量份，更將79重量份分次加入連續混煉機出口附近。連續混煉機上所加入之主劑合計為116重量份。又，連續混煉機之混煉部使由連續混煉機入口至30%部份維持於10℃~50℃，由連續混煉機出口至55%部份維持於280℃。另外，於連續混煉機出口近傍設置低分子量物質去除用之通風口，接續真空泵後，進行減壓脫氣。連續混煉機內之滯留時間為90秒以內。

〔比較例2〕

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

利用圖 2 所示裝置，使主劑之分子鏈兩末端被二甲基乙烯基甲矽烷基測壓之直鏈狀二甲基聚矽氧烷（粘度 10,000 cSt）45 重量份、己甲基二矽胺烷 3 重量份於攪拌翼之混合槽內混合後，與二氧化矽粉末（NIP SIL LP，日本二氧化矽公司製）55 重量份共同於橫型連續混煉機（吹煉共用混合器）中滯留 1 分鐘後製造預混合粉體。再藉由定量供給機將該預混合體加入 2 軸型連續混合機。此時，同時加入上述 37 重量份之上述主劑之直鏈狀二甲基聚矽氧烷，更使 79 重量份分次加入連續混煉機出口附近。連續混煉機上所加入主劑之合計為 116 重量份。又，連續混煉機之混煉部份使由連續混煉機入口至 30% 部份維持於 10℃ ~ 50℃，由連續混煉機出口至 55% 部份維持於 280℃。另外，於連續混煉機出口附近設置去除低分子量物質用之通風口，接續於真空泵後，進行減壓脫氣。連續混煉機內之滯留時間為 90 秒以內。取得混合物更於上述連續混煉機所連設之另一台連續混煉機加熱混合之。連續混煉機維持全域 250℃，滯留時間為 13 分鐘。

[液狀聚矽氧橡膠基劑之評定]

將上述實施例 1 ~ 3、比較例 1, 2 所取得之液狀聚矽氧橡膠基劑依以下方法做評定。

取得液狀聚矽氧橡膠基劑之粘度測定係以東京計器公司製 B 型旋轉粘度計測定初期粘度及 105℃ / 6 小時加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

熱後之粘度特性。

又，為測定上述液狀聚矽氧橡膠基劑之各物性及耐疲勞性，以取得液狀聚矽氧橡膠基劑為100重量份時，加入直鏈狀二甲基聚矽氧烷25重量份，交聯劑之下述所示之甲基氫化聚矽氧烷3重量份，白金催化劑之氯化白金酸1%之異丙醇溶液0.3重量份及反應抑制劑之乙烯基環己醇0.3重量份相互混合後，120℃，硬化10分鐘後作成測定用薄片。一般物性以JIS-K-6301為基準做測定。更由同薄片以啞鈴3號型穿孔，固定於以JIS-K-6301為準之德馬蒂亞屈撓試驗機（東洋精機（公司）製）後，以300次/分之速度100%伸展之返復運動（0~100%之間重複伸展）至試驗片斷裂為止之重覆次數予以測定之，測定一定伸展疲勞性。結果示於表1。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

表 1

	基劑混合物粘度 (P)		硬 度 (JIS-A)	張力強 度 (kgf/ cm ²)	伸 展 度 (%)	耐 疲 勞 性 (萬 回)
	初 期	105 °C / 6 時 間				
實 施 例 1	800	1400	40	80	370	1200
實 施 例 2	800	900	39	80	400	1350
實 施 例 3	800	2000	40	70	280	1100
比 較 例 1	790	1600	40	65	260	700
比 較 例 2	850	2600	41	61	260	650

由以上結果證明本發明製造液狀聚矽氧橡膠基劑之方法其製造時間極短，且所取得液狀聚矽氧橡膠組成物具優異之耐疲勞性，更具有高度保存時之粘度安定性。

〔圖面之簡單說明〕

〔圖 1 〕

代表本發明所使用之製造裝置概略圖示例。

五、發明說明 (25)

[圖 2]

代表本發明所使用之製造裝置另一示例之概略圖。

[符號說明]

- 1 液體混合槽
- 2 主劑供給線
- 3 混合助劑供給線
- 4 補助催化劑供給線
- 5 攪拌翼
- 6 預混合液體供給線
- 7 橫型高速混合機
- 8 攪拌翼
- 9 粉體供給線
- 1 0 粉體定量機
- 1 1 預混合粉體供給線
- 1 2 連續混煉機
- 1 3 主劑供給泵及線
- 1 4 入口
- 1 5 出口
- 1 6 主劑供給泵與線
- 1 7 通風口
- 1 8 真空泵
- 1 9 冷凝器
- 2 0 連續混煉機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()
26

2 1 主劑儲能回路

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

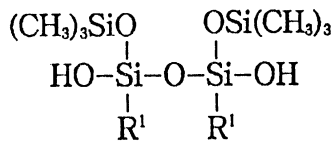
訂

線

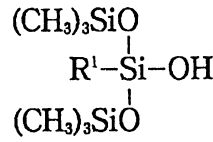
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱： 高度耐疲勞性液狀聚矽氧橡膠組成物之製造方法)

以(A)具有於1分子中含2個以上與矽原子結合之脂烯基之有機聚矽氧烷、(B)補強性二氧化矽填充劑、(C)下記一般式(1)或(2)所示之混合劑，以及必要時混入促進濕潤劑效果之補助催化劑後連續性製造液狀聚矽氧橡膠基劑時，當(B)成份為100重量份時，預先使(A)成份為10~120重量份、(C)成份為1~35重量份(D)成份為0~35重量份相互混合後製成預備混合液體後，於預混合粉體與該粉體100重量份時之20重量份以上之比例下使(A)成份混煉後製造液狀聚矽氧橡膠基劑後，加入由(E)有機氫化聚矽氧烷，及(F)白金催化劑所組成之硬化劑者為其特徵之製造高度耐疲勞性液狀聚矽氧橡膠組成物之方法。



(1)



(2)

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

以本發明製造液狀聚矽氧橡膠組成物之方法可取得大幅減短滯留時間後縮短製造液狀聚矽氧橡膠基劑之時間，特別具有優異之耐疲勞性之硬化物，保存時之粘度安定性亦佳之液狀聚矽氧橡膠組成物者。

選擇圖為圖 1。

英文發明摘要 (發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍修正補充

第 86115720 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 4 月修正

1. 一種高度耐疲勞性液狀聚矽氧橡膠組成物之製造方法，其特徵係由

(A) 具有於 1 分子中結合 2 個以上矽原子之烯基且於 25 °C 下粘度為 1,000 ~ 300,000 cSt 之有機聚矽氧烷、

(B) 比表面積 (BET 法) 為 50 m²/g 以上之補強性二氧化矽填充劑、

(C) 下述一般式 (1) 或 (2) 所示之混合助劑、



(式中 R¹ 為甲基、三甲基矽烷氧基、乙烯基或三氟丙基) 以及必要時混合

(D) 促進濕潤劑效果之至少一種選自氨、氨水、四丁銨氫氧化物等之銨鹽，下述所示之磷-矽酸鹽，下述所示之鈣-矽酸鹽等之鹼性化合物，辛酸錫、二丁錫二月桂酸鹽等錫化合物、四丁鈦酸酯等之鈦化合物、辛酸鋅、萘酸鋅等鋅化合物等的補助催化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

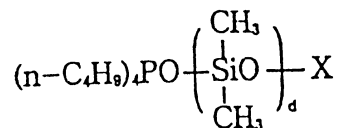
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

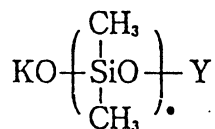
磷－矽酸鹽



(d : 3 ~ 100 之整數 , X 為氫原子或

(C₄H₉)₄P - 基)

鈣－矽酸鹽



(e : 3 ~ 100 之整數 , Y 為 K 或氫原子) 經混合以連續製造液狀聚矽氧橡膠基劑時 , 對 100 重量份的上述 (B) 成份而言 , 預先混合 10 ~ 120 重量份的 (A) 成份與 1 ~ 35 重量份的 (C) 成份及 0 ~ 35 重量份的 (D) 成份後製成預混合液體後 , 再混合 100 重量份的上述成份 (B) 與此預混合液體製造預混合粉體 , 於此預混合粉體中對 100 重量份的該粉體而言混煉 20 重量份至 200 重量份上述 (A) 成份。此預混合粉體與 (A) 成份之混煉係於混煉機出口往入口側之 10 ~ 80 % 部份維持於 200 ~ 350 °C , 由混煉機入口往出口側之未滿 50 % 部份 , 且上述 200 ~ 350 °C 之加熱領域以外部份維持於 60 °C 以下之 1 軸、2 軸或多軸之連續混煉機內進行 , 其中與預混合粉體混煉的一部份 (A) 成份投入維

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

持於上述 60 °C 以下之區域，同時將殘留部份投入上述 200 ~ 350 °C 之加熱區域，製成液狀聚矽氧橡膠基劑，之後再添加 (E) 1 分子中含 2 個以上結合於矽原子之氫原子的有機基氫化聚矽氧烷及 (F) 白金催化劑所成之硬化劑者。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中將真空脫氣裝置設於混煉機之出口附近，使由液狀聚矽氧橡膠基劑去除低分子量物質及未反應物質者。

3 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之製造方法，其中，於上述混煉機更設置 1 軸、2 軸或多軸之第 2 連續混煉機，此混煉機使維持於 150 ~ 300 °C，更使聚矽氧橡膠基劑於第 2 混煉機進行混煉者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

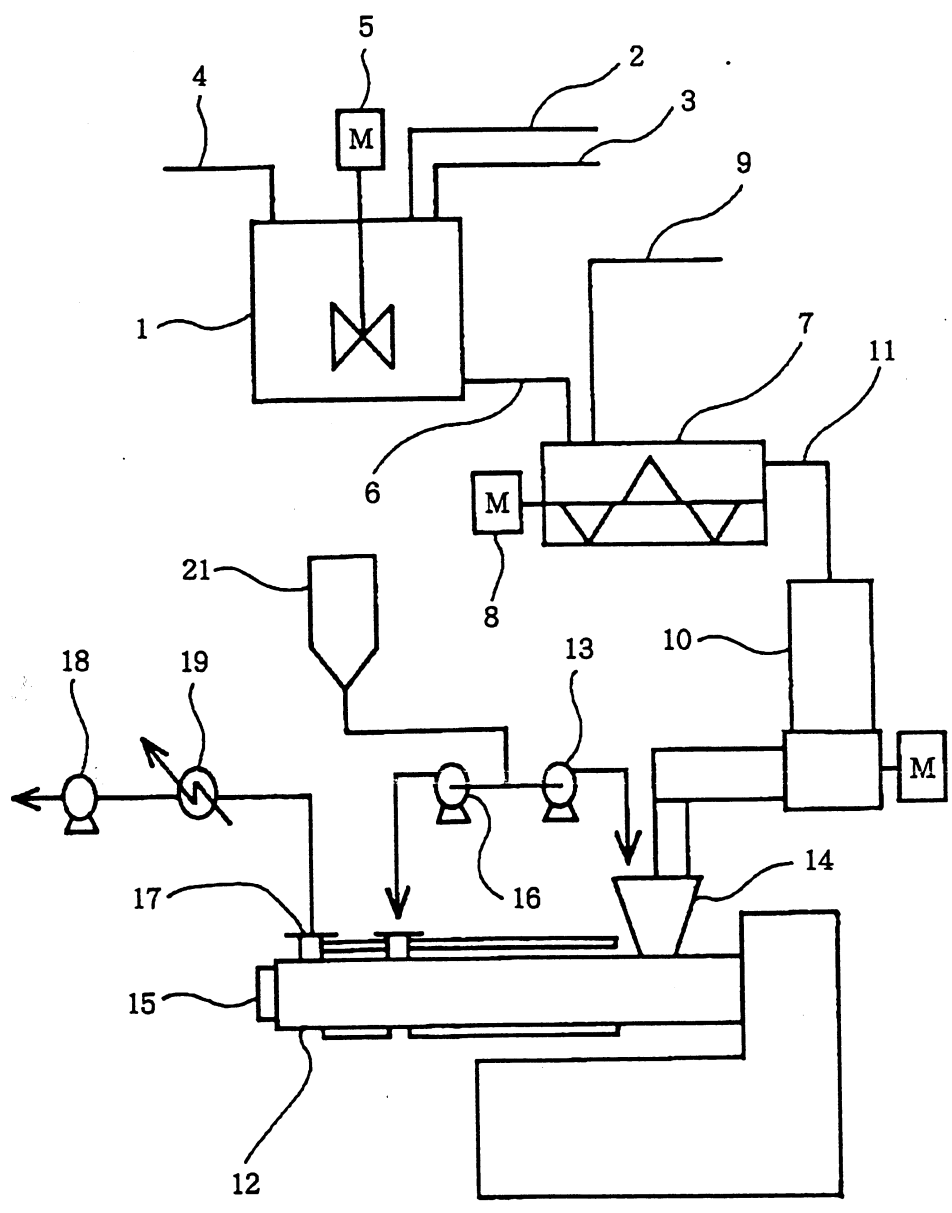
裝

訂

線

86115720

第 1 圖



第 2 圖

