



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I476151 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：099121507

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl. : C01B33/187 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

B01D1/18 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/03 世界智慧財產權組織 PCT/CN2009/000754

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：林納 高利伯喬治 LINDNER, GOTTLIEB-GEORG (DE)；坎普 麥克 KEMPF, MICHAEL (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I233427

TW 200811037

TW 200817281

CN 1903720A

US 4273589

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

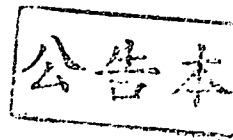
可於矽氧橡膠調合物中作為填料之親水性氧化矽

HYDROPHILIC SILICA AS A FILLER FOR SILICONE RUBBER FORMULATIONS

(57)摘要

本發明有關親水性沉澱氧化矽，彼等極適用於矽氧橡膠調合物(RTV-1、RTV-2、HTV 及 LSR)，特別是極適用於 HTV 矽氧橡膠調合物；有關該親水性沉澱氧化矽之製備方法，及其用於增稠與強化矽氧橡膠調合物的用途。

The present invention relates to hydrophilic precipitated silicas which are well suited to use in silicone rubber formulations (RTV-1, RTV-2, HTV and LSR), particularly well suited to use in HTV silicone rubber formulations, a process for the preparation thereof and the use thereof for thickening and reinforcing silicone rubber formulations.



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099121507

C01B 33/187 (2006.01)

※申請日：099 年 06 月 30 日

※IPC 分類：

C08K 3/36 (2006.01)

B01D 1/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

可於矽氧橡膠調合物中作為填料之親水性氧化矽

Hydrophilic silica as a filler for silicone rubber formulations

二、中文發明摘要：

本發明有關親水性沉澱氧化矽，彼等極適用於矽氧橡膠調合物（RTV-1、RTV-2、HTV及LSR），特別是極適用於HTV矽氧橡膠調合物；有關該親水性沉澱氧化矽之製備方法，及其用於增稠與強化矽氧橡膠調合物的用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to hydrophilic precipitated silicas which are well suited to use in silicone rubber formulations (RTV-1, RTV-2, HTV and LSR), particularly well suited to use in HTV silicone rubber formulations, a process for the preparation thereof and the use thereof for thickening and reinforcing silicone rubber formulations.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關親水性沉澱氧化矽，彼等極適用於矽氧橡膠調合物（RTV-1、RTV-2、HTV及LSR），特別是極適用於HTV矽氧橡膠調合物；有關該親水性沉澱氧化矽之製備方法，及其用於增稠與強化矽氧橡膠調合物的用途。

【先前技術】

矽氧橡膠係可轉化成彈性狀態，且含有具有易於交聯反應之基的聚二有機矽氧烷作為基底聚合物之材料。顯著適合者係諸如H原子、OH基及乙烯基存在該鏈末端但亦可結合於該鏈中。將填料（諸如例如親水性沉澱氧化矽）作為強化劑結合於該系統內，該填料之類型與數量實質上影響該硫化橡膠之機械與化學特性。矽氧橡膠可藉由無機顏料著色。可區分為高溫硫化與室溫硫化矽氧橡膠型（HTV及RTV）。在高溫硫化矽氧橡膠型之實例中，可進一步區分為HTV矽氧橡膠與液態矽氧橡膠（LSR）。

在室溫固化或RTV矽氧橡膠材料之實例中，可區分為單一組分系統及雙組分系統。第一組（RTV-1C）在大氣濕度影響下於室溫緩慢聚合，該交聯係藉由SiOH基之縮合與Si-O鍵之形成而發生。該等SiOH基係由具有OH端基之聚合物與所謂交聯劑R-SiX₃（例如X=-O-CO-CH₃，-NHR）所形成作為中間產物的物質之SiX基水解而形成。在雙組分橡膠（RTV-2C）之實例中，矽酸酯（例如矽酸乙酯）

與有機錫化合物之混合物係用作交聯劑，當交聯反應時發生藉由醇消除作用從 $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ 及 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ （ $\equiv$ = 甲基； R = 有機基團）形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 橋基。

特別是，氧化矽係用於增稠且強化RTV-1C矽氧橡膠。由於矽氧密封化合物對於水解的敏感性之故，必須儘可能將最少濕氣導入該系統內。因此，迄今實質上只有發煙氧化矽用於此應用。然而，EP 1860066亦揭示適於增稠RTV-1C調合物之具有特殊表面特徵的新穎親水性沉澱氧化矽。此外，US 5,395,605、US 2008/0019898及WO 2003/055801描述各種用於矽氧橡膠調合物之沉澱氧化矽，該等氧化矽在每一情況中係以低吸水性著稱。具有低吸水性之沉澱氧化矽需要非常特殊與複雜的沉澱方法。此外，製備與輸送相當費事。

同時，因水交聯之故，RTV-1C矽氧橡膠調合物對於任何導入的水都非常敏感，因此對於填料之導入水方面設定特殊要求，此問題在HTV矽氧橡膠調合物之實例中不致於發生到此種程度。此處，特別是必須確保在導入填料之後具有良好調合物操作性與矽氧橡膠產物之高機械負載能力，尤其是長期負載能力。此外，尤其是在透明矽氧橡膠調合物之實例中，該等填料應儘可能導致最少變色及容許高透明度。

在RTV-2C矽氧橡膠與液態矽氧橡膠調合物之情況中，由於矽氧橡膠製造商特別預處理或後處理該填料（例如，親水性沉澱氧化矽），水導入該系統亦並非相當重要。

如此，例如在原位混合期間使該等氧化矽具有拒水性，因此由該氧化矽所導入的濕氣係於該製備作用期間散逸或減少。

EP 1557446描述於擠製期間不發泡之HTV矽氧橡膠調合物。此處，亦提出降低該沉澱氧化矽之吸水性作為解決方法。

因此，仍需要供矽氧橡膠調合物（特別是HTV調合物）用之填料，其即使在較高水含量之情況下亦可使用且展現良好操作性質。

因此，本發明目的係提供不具有先前技術之沉澱氧化矽的至少某些缺點或是僅有減輕程度之該等缺點的新穎沉澱氧化矽。此外，希望提供製備該等新穎沉澱氧化矽的方法。

【發明內容】

本發明之特定目的係提供可容易結合且分散於矽氧橡膠調合物（特別是HTV調合物），且賦予該等矽氧橡膠調合物良好機械性質（特別是長期負載能力）的沉澱氧化矽。此外，本發明之特殊目的係提供容許製備具有非常高透明度，較佳係結合非常少變色之HTV調合物（化合物與硫化橡膠）的沉澱氧化矽。

從下列說明、實例及申請專利範圍的整體內容會出現出未明確提及的其他目的。

上述目的係藉由下列說明、實施例及申請專利範圍中

之更詳細界定的沉澱氧化矽以及其中更詳細界定之方法獲致。

因此本發明有關特徵係在於具有以下性質之親水性沉澱氧化矽：

BET表面積為	185至260 m ² /g
CTAB表面積為	100至160 m ² /g
BET/CTAB比為	1.2至2.6 m ² /g
傳導率為	< 250 (μS) /cm。

本發明另外有關製備根據本發明之沉澱氧化矽的方法，其特徵在於該方法包括以下步驟：

- a) 製備 Y 值為 10 至 30 之最初導入混合物，
- b) 同時將鹼金屬矽酸鹽及 / 或鹼土金屬矽酸鹽與酸化劑計量加入該最初導入混合物，且在 80 至 95℃ 攪拌 60 至 90 分鐘，
- c) 再酸化該沉澱懸浮液，
- d) 陳化該懸浮液 5 至 50 分鐘，
- e) 過濾、清洗及乾燥，

且其特徵在於：步驟 a) 及 / 或 b) 中所使用之該鹼金屬矽酸鹽及 / 或鹼土金屬矽酸鹽的鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物含量在 4 至 7 重量 % 之範圍內，且二氧化矽之含量在 12 至 28 重量 % 之範圍內；步驟 b) 及 / 或 c) 所使用之酸化劑係選自由濃縮無機酸類與碳酸（或 CO₂ 氣體）及對應之可能濃度的亞硫酸氫鈉（或 SO₂ 氣體）所組成之群組的酸化劑；於沉澱期間，該沉澱懸浮液之 Y 值保持固定在介於 10 與

30間之值，保持固定意指在同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽期間，該Y值相對於起始Y值（即，同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽前一刻之值）的變化不大於3%。

本發明亦有關含有本發明沉澱氧化矽之矽氧橡膠調合物，特別是HTV矽氧橡膠調合物，以及有關本發明之沉澱氧化矽作為矽氧橡膠調合物強化填料的用途。

本發明人已意外發現本發明之沉澱氧化矽可非常容易結合於矽氧橡膠調合物內，即，具有短結合時間。如此，可能獲致良好分散性及對於本發明沉澱氧化矽之高負載，即，將大量強化填料結合於該矽氧橡膠調合物。

此外，本發明之沉澱氧化矽賦予該矽氧橡膠調合物良好機械性質。特別是在高負載之情況中，本發明的沉澱氧化矽形成該矽氧橡膠調合物的良好長期能力。

本發明之另一優點係含有本發明沉澱氧化矽的矽氧橡膠化合物（即，尚未固化之混合物與已固化硫化橡膠）具有高透明度（半透明度）。因此本發明之沉澱氧化矽特別可結合於高度透明之調合物中。尤其是在特佳之具體實例中，彼等於此處形成極少之變色。

本發明之主題茲於下文中詳細描述。

本發明之沉澱氧化矽具有185至260 m^2/g 之高BET表面積。在本發明較佳具體實例中，該BET表面積較佳係在185至210 m^2/g 範圍內，特佳係190至205 m^2/g 。在另一較佳具體實例中，該BET表面積係在210至260 m^2/g 範圍內，較佳

係 211 至 260 m^2/g ，特佳係 215 至 250 m^2/g ，且更佳係 220 至 250 m^2/g 。該 BET 表面積影響沉澱氧化矽的強化潛力。該 BET 表面積愈高，則強化作用愈大。然而，高 BET 表面積亦造成該沉澱氧化矽與該矽氧橡膠調合物結合的可能性變差。本發明人現已發現若該沉澱氧化矽除了高 BET 表面積之以還具有相當低 CTAB 表面積以及高 BET 對 CTAB 表面積之比，則此缺點不會發生，即，可獲致非常良好之結合性質。

因此本發明之沉澱氧化矽的特色係 CTAB 表面積為 100 至 160 m^2/g ，較佳為 110 至 150 m^2/g ，特佳為 120 至 150 m^2/g ，且更佳為 126 至 145 m^2/g ，且 BET/CTAB 比為 1.2 至 2.6，較佳為 1.25 至 2.3，特佳為 1.3 至 2，且更佳為 1.4 至 1.9。該 BET/CTAB 比係一獨立參數，即，本發明沉澱氧化矽之獨立特徵。從通常表示該 BET 與 CTAB 的範圍可計算之比的子集（即，理論上可從該範圍計算之子集），可根據本發明之 BET/CTAB 比辨別具有初始參數者。換言之，具有 160 m^2/g 之 CTAB 的本發明沉澱氧化矽必須至少具有 200 m^2/g 之 BET。該 CTAB 表面積表示該橡膠可達表面之特徵。不受到特定理論限制，本發明人認為 BET/CTAB 比亦影響該沉澱氧化矽之折射率，該折射率反映出界面區之性質，而該等性質又取決於所使用之氧化矽的不同預定表面積，因此促成本發明沉澱氧化矽之良好透明度。

本發明沉澱氧化矽之另一重要特徵係粒度中值 d_{50} 。如此，可發現由於太小的粒子浮在該矽氧橡膠調合物上且不

會下沉，故彼等難以結合至該矽氧橡膠調合物中。因此，結合時間增加。另一方面，太大的粒子可能有在矽氧橡膠混合物中分散氧化矽方面的問題。因此本發明之沉澱氧化矽的粒度中值 d_{50} 較佳為 5 至 95 μm 。

在本發明第一特定變體中，藉由雷射繞射所測量的粒度中值 d_{50} 係在 5 至 25 μm ，範圍內，較佳為 8 至 24 μm ，特佳為 10 至 20 μm ，且更佳為 12 至 18 μm 。特佳情況係，在此變體中，極細粒子之大小（以 d_5 值表示）為 4 至 10 μm ，特別是 4.3 至 6 μm 。如前文已表示，太小之粒子造成與該矽氧橡膠調合物結合的缺點。藉由適當研磨可令該 d_5 值保持相當高。

在本發明第二較佳變體中，該粒度中值係在 25 至 95 μm 範圍內，較佳為 30 至 90 μm ，特佳為 30 至 80 μm ，尤佳為 40 至 75 μm 。與第一變體相比，此變體的優點係不必研磨該經乾燥沉澱氧化矽。同時，分散性的惡化卻也可能與該較大粒度相關聯。熟悉本技術之人士可藉由簡易手動操作實驗決定將沉澱氧化矽變體 1 或變體 2 用於個別矽氧橡膠調合物。

本發明沉澱氧化矽之另一基本特徵係其低傳導率，即，鹽含量低，該等鹽係例如硫酸鹽、氯化物或硝酸鹽。此促成良好結合性質；特別是，防止化合物及硫化橡膠變色以及該矽氧橡膠調合物製備之後黏度不當地增加。本發明之沉澱氧化矽的傳導率低於 250 (μS)/cm，較佳係低於 200 (μS)/cm，特佳為 1 至 200 (μS)/cm，更佳為 5 至 150

(μS)/cm，尤佳為5至100(μS)/cm，最佳為10至50(μS)/cm。

若本發明沉澱氧化矽具有低裝填密度，則可進一步加強其正面性質。不受特定理論限制，本發明人認為裝填密度有助於特別良好之分散性。

在藉由雷射繞射測量的粒度中值 d_{50} 係在5至25 μm 範圍內，較佳為8至24 μm ，特佳為10至20 μm ，更佳為12至18 μm ，且較佳係同時以 d_5 值表示之極細粒子部分為4至10 μm ，特別是4.3至6 μm 之本發明較佳具體實例中，本發明之沉澱氧化矽的裝填密度較佳為50至150 g/l，特佳為80至150 g/l，更佳為90至140 g/l，尤佳為100至130 g/l。

在藉由雷射繞射測量的粒度中值 d_{50} 係在25至95 μm 範圍內，較佳為30至90 μm ，特佳為30至80 μm ，尤佳為40至75 μm 的本發明第二較佳具體實例中，本發明之沉澱氧化矽的裝填密度較佳為150至350 g/l，特佳為180至300 g/l，更佳為200至300 g/l，尤佳為210至290 g/l。

較佳情況係，本發明之沉澱氧化矽的濕氣含量低於7重量%。在本發明特殊變體中，本發明之沉澱氧化矽的濕氣含量為5至7重量%，特佳為5.5至7重量%。已發現雖然本發明之沉澱氧化矽具有5至7重量%之較高濕氣含量，但其可容易地結合至可擠製HTV矽氧橡膠調合物中。由於先前技術中製備具有低濕氣含量與低吸水性的沉澱氧化矽相當費工，故此點很令人意外。由於該特殊參數組合之故，即使在高濕氣含量情況下，本發明之沉澱氧化矽亦可容易地

作為彈性體混合物的強化填料。此使得該沉澱氧化矽的製備、輸送及貯存成本大幅降低。

本發明之沉澱氧化矽的DBP吸收性較佳為240至300 g/100 g，特佳為250至300 g/100 g，且更佳為260至290 g/100 g。具有此DBP吸收性之沉澱氧化矽具備特別良好之分散性。

本發明之沉澱氧化矽的pH較佳係在5至8之範圍，特佳為6至7。

本發明之沉澱氧化矽可藉由包括以下步驟的方法製備：

a) 製備Y值為10至30之最初導入混合物，

b) 同時將鹼金屬矽酸鹽及/或鹼土金屬矽酸鹽與酸化劑計量加入該最初導入混合物，且在80至95℃攪拌60至90分鐘，

c) 再酸化該沉澱懸浮液，

d) 陳化該懸浮液5至50分鐘，

e) 過濾、清洗及乾燥，

且其特徵在於：步驟a)及/或b)中所使用之該鹼金屬矽酸鹽及/或鹼土金屬矽酸鹽的鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物含量在4至7重量%之範圍內，且二氧化矽之含量在12至28重量%之範圍內；步驟b)及/或c)所使用之酸化劑係選自由濃縮無機酸類與碳酸（或CO₂氣體）及對應之可能濃度的亞硫酸氫鈉（或SO₂氣體）所組成之群組的酸化劑；於沉澱期間，該沉澱懸浮液之Y值保持固定在介於10與

30間之值，保持固定意指在同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽期間，該Y值相對於起始Y值（即，同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽前一刻之值）的變化不大於3%。

本發明內容中術語沉澱氧化矽與氧化矽係作為同義詞使用。此外，術語矽酸鹽溶液與鹼金屬矽酸鹽溶液及/或鹼土金屬矽酸鹽溶液係作為同義詞使用。本發明所使用之矽酸鹽溶液鹼金屬或鹼土金屬含量係在4至7重量%範圍內，較佳在5至6.5重量%範圍內，特佳為5.5至6.5重量%。更明確地說，本發明方法中所使用之矽酸鹽溶液係矽酸鈉溶液（水玻璃）或矽酸鉀溶液。在本發明特佳具體實例中，使用高純度矽酸鹽溶液。高純度矽酸鹽溶液之特徵係 Fe^{2+} 含量係低於或等於200 mg/kg，較佳係低於或等於180 mg/kg，特佳係低於或等於150 mg/kg，且 Al_2O_3 含量係低於或等於0.55重量%，較佳係低於或等於0.45重量%，特佳係低於或等於0.25重量%。

本發明所使用之矽酸鹽溶液中的二氧化矽含量為12至23重量%，較佳為13至23重量%，特佳為14至18重量%。該模數（即，本發明矽酸鹽溶液中之二氧化矽對鹼金屬氧化物或鹼金屬氧化物之重量比）較佳為2.0至5.75，特佳為2.5至4.5，更佳為3至4，尤佳為3.2至3.7。

本發明方法中，較佳係使用濃縮無機酸類（諸如氫氯酸、硫酸、硝酸或磷酸）或 CO_2 作為該酸化劑。濃縮無機酸在氫氯酸實例中意指濃度為36至47.2重量%，較佳為40

至 47 重量 %；在硫酸實例中意指濃度為 90 至 98.5 重量 %，較佳為 93 至 98.5 重量 %，更佳為 96 至 98 重量 %；在硝酸實例中意指濃度為 60 至 68 重量 %，在磷酸實例中意指 80 至 100 重量 %，較佳為 80 至 90 重量 %，特佳為 80 至 85 重量 %。

此外，已證實若使用去礦物質水（較佳係藉由蒸餾或逆滲透去礦物質）作為本發明方法中至少一個步驟（較佳係至少於清潔過程期間）的水較為利。

步驟 a) 中之最初導入混合物係由添加有鹼之水，或鹼之水溶液所組成；其較佳包含至少一種鹼金屬矽酸鹽及/或鹼土金屬矽酸鹽。已證實若該最初導入混合物係在該沉積開始（即，一起添加酸化劑與矽酸鹽溶液）之前加熱至 40 至 90℃ 之溫度較為有利。藉由添加該矽酸鹽溶液或鹼，將該最初導入混合物之 Y 值調整至該沉澱期間欲維持之值。該最初導入混合物之 Y 值的調整較佳係以亦用於該沉澱之矽酸鹽溶液進行。

本發明另外發現基本上本發明方法中在同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽期間該 Y 值保持恆定，即變化不大於起始 Y 值（即，開始同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽或鹼土金屬矽酸鹽之前的值）上下 3 %。該 Y 值表示反應溶液中之鹼金屬離子濃度。因此，該 Y 值反映出該沉澱期間之化學反應，特別是離子結合至該氧化矽骨架中。由此可推斷出有關該氧化矽之基本結構的推論，因此可在最終產物之物理化學分析之前即做出與相關製造的有關之品質與重現性的報告書。在本發明方法中，於沉澱期

間該 Y 值係在 10 至 30 範圍內保持恆定，較佳為 15 至 25，特佳為 18 至 22。

該沉澱係在 80 至 95℃，較佳係在 85 至 90℃ 之溫度進行。該純沉澱時間，即，一起添加矽酸鹽溶液與酸化劑的期間（不考慮中斷時間）為 60 至 90 分鐘，較佳為 65 至 85 分鐘，特佳為 70 至 80 分鐘。該酸化劑與該矽酸鹽溶液之流速係經選擇，如此可維持所希望之沉澱時間但同時亦維持所希望之沉澱懸浮液的 Y 值變化。

若在本發明方法的步驟之一當中高剪力作用於該沉澱氧化矽粒子上（例如藉由內部或外部剪切單元），則本發明方法可能特別有利。

步驟 c) 中，進行該沉澱懸浮液的再酸化作用，較佳係進行至 pH 為 1 至 7，特佳為 2 至 5，更佳為 3 至 4。由於此步驟，該沉澱反應停止，且將該沉澱懸浮液中之剩餘水玻璃與酸化劑反應。

在步驟 c) 之沉澱反應驟停之後，於步驟 d) 中進行該沉澱懸浮液的陳化 5 至 50 分鐘，較佳為 10 至 40 分鐘，特佳為 10 至 30 分鐘，且更佳為 15 至 25 分鐘。該陳化步驟對於 BET 與 CTAB 表面積之確立尤其具有影響。

就本發明之沉澱氧化矽而言，該懸浮液於步驟 c) 之後貯存至多達 48 小時（例如於懸浮液槽中）時亦無害。此使得製造彈性較高。

藉由本發明方法製造之沉澱氧化矽懸浮液係在步驟 e) 中予以過濾，且以水清洗該濾餅。可進行複數次清洗步

驟。如前先已提及，至少一個清洗步驟使用去礦物質水時特別有利。如此，清洗較佳可先以普通水且僅在較後階段或最後階段以去礦物質水進行。此做法降低該沉澱作用成本。

熟悉本技術之人士通曉本發明氧化矽之過濾、流化（例如，根據 DE 2447613）及長時間或短時間乾燥，且該等步驟係描述於例如本說明書中所提及的文件中。該氧化矽之過濾與清洗較佳係進行到令最終產物的傳導率低於 250 (μS) /cm，較低係低於 200 (μS) /cm，特佳為 1 至 200 (μS) /cm，更佳為 5 至 150 (μS) /cm，尤佳為 5 至 100 (μS) /cm，又更佳為 10 至 50 (μS) /cm。

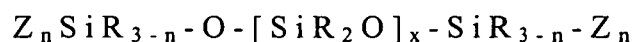
較佳情況係，本發明之氧化矽係在氣流乾燥器、噴霧乾燥器、臺架式乾燥器、帶式乾燥器、Büttner 乾燥器、旋轉管式乾燥器、閃蒸乾燥器、自旋閃蒸乾燥器或噴嘴塔乾燥器中乾燥。該等乾燥變體包括以霧化機、單一流體噴嘴或雙流體噴嘴或整合之流體化床操作。以噴霧乾燥（特別是具有霧化機者）特別佳。此可根據例如 US 4094771 進行。特佳情況係，該噴霧乾燥係以固體含量為 15 至 20 重量 % 且 pH 為 4 至 7（較佳為 5 至 6）之進料進行。該經噴霧乾燥之粒子的直徑中值大於 15 μm ，較佳為 25 至 95 μm ，特佳為 30 至 80 μm ，更佳為 30 至 75 μm ，尤佳為 40 至 75 μm ，此係藉由雷射繞射測量。US 4094771 與 EP 0 937755 的內容明確地引用至本申請案內容。

在本發明方法之較佳變體中，研磨該經乾燥沉澱氧化

矽。研磨本發明沉澱氧化矽之技術係為熟悉本技術之人士所習知且描述於例如 Ullmann 第 5 版，B2，5-20。較佳係使用衝擊式研磨機或對向噴射研磨機或機械式研磨機研磨本發明之氧化矽。該研磨參數較佳係經選擇以使得藉由雷射繞射所測量的本發明之沉澱氧化矽的粒度中值 d_{50} 係在 5 至 25 μm 範圍內，較佳為 8 至 25 μm ，特佳為 10 至 20 μm ，更佳為 12 至 18 μm 及 / 或 d_5 值係在 4 至 10 μm 範圍內，特別是 4.3 至 6 μm 。

本發明之沉澱氧化矽較佳係用作 RTV-1C、RTV-2C 及 LSR 系統之矽氧橡膠調合物（特別是 HTV 矽氧橡膠調合物）中的填料。

可使用之有機聚矽氧烷係迄今已使用或迄今已可能使用作為室溫可硫化或硫化材料（RTV）、僅稍微提高溫度可硫化或硫化材料（LTV）或高溫可硫化或硫化材料（HTV）實例中之有機聚矽氧烷彈性體的基質之所有聚矽氧烷。彼等可藉由例如以下通式說明



其中基團 Z 與 R 可相同或不同，或基團 R 與 Z 本身亦可相同或不同，且其中該等基團係界定如下：

R = 具有 1 至 50 個碳原子之碳原子之烷基、烷氧基、芳基、羥基、氫化物或烯基，其係未經取代或經 O、S、F、Cl、Br、I 取代，各實例中係相同或不同，及 / 或為具有 50 至 10000 個重複單元之聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸

酯，及聚丙烯腈基團。

Z= H、OH、Cl、Br、胺基、胺氧基、烯氧基、芳氧基或磷酸基，該等有機基團可能具有至多達20個碳原子，且各實例中該等有機基團係相同或不同。

n= 1至3

X= 100至15000，較佳為100至11000，特佳為100至8000。

尤其適用於RTV-1C矽氧橡膠調合物的聚矽氧烷可具有例如下列結構：



其中R= 具有1至50個碳原子之烷基、乙醯氧基、肟、烷氧基、醯胺基、芳基或烯基，其係未經取代或經O、S、F、Cl、Br、I取代，各實例中係相同或不同，及/或具有50至10000個重複單元之聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯，及聚丙烯腈基團。

Z= OH、Cl、Br、乙醯氧基、胺基、醯胺基、胺氧基、肟、烷氧基、烯氧基、丙烯醯氧基或磷酸基，該等有機基團可能具有至多達20個碳原子，且各實例中該等有機基團係相同或不同。

Z'= 肟、烷氧基、醯胺基或乙醯氧基。

n= 1至3

X= 100至15000，較佳為100至11000，特佳為100至

8000。

在上述式中之矽氧烷鏈內或沿著該矽氧烷鏈，通常僅存在作為雜質的其他矽氧烷單元亦可存在作為二有機矽氧烷單元，例如具有式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 $\text{R}_3\text{O}_{1/2}$ 及 $\text{SiO}_{4/2}$ 者，其中各實例中 R 具有上述意義。該等其他矽氧烷單元之量不應超過 10 莫耳 %。

具有所指之烷基的 R 實例係例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基，及辛基；可使用乙烯基、烯丙基、乙基烯丙基及丁二烯基作為烯基；可使用苯基及甲苯基作為芳基。

經取代烴基 R 之實例特別為鹵代烴基，諸如 3,3,3-三氟丙基、氯苯基，及溴甲苯基；以及氰烷基，諸如氰乙基。

作為基團 R 之聚合物的實例係經由碳鍵結於矽之聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯，及聚丙烯腈基團。

由於較容易可達性之故，多數部分的基團 R 較佳係由甲基組成。其他基團 R 特別為乙烯基及 / 或苯基。

特別是存在可於無水狀況下貯存且於水進入時在室溫下固化產生彈性體的調合物實例中，Z 為可水解基。此等基之實例為胺基、胺氧基、烯氧基（例如 $\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3\text{CO}-)$ ）、醯氧基及磷酸基。尤其是由於較容易可達性之故，較佳係以醯氧基，特別是乙醯氧基作為 Z。可水解原子 Z 之實例為鹵素與氫原子。烯基 Z 之實例特別為乙烯基。

較佳情況係，本發明中所使用的聚矽氧烷之黏度於

25℃係超過500000 cP，特佳係於25℃為150000 cP。因此，該x值較佳不超過40000。亦可能使用不同有機聚矽氧烷之混合物。

該等有機聚矽氧烷與本發明氧化矽及隨意地與本發明調合物的其他成分之混合可以任何習知方式進行，例如於機械式混合設備中進行。不論該混合物中之成分的添加順序為何，該混合非常迅速與容易地進行。

較佳情況係，本發明所使用之氧化矽的量以可固化產生彈性體的材料之總重計為0.5至60重量%，較佳為5%至60重量%，特佳為10%至40重量%，更佳為20至30重量%。在HTV有機聚矽氧烷彈性實例中，同樣可使用至多達60重量%。

上述有機聚矽氧烷的比例以可固化產生彈性的材料之總重計較佳為30至99.5重量%。

若此等鍵結Si之羥基僅存在作為含有末端單元之反應性二有機聚矽氧烷中的反應性末端單元，則該等二有機聚矽氧烷必須以習知方式（隨意地存在縮合觸媒）與交聯劑反應，以便以本身已習知之方式將其固化或藉由該空氣中存在水（隨意地添加額外水）將其固化而轉化成化合物以產生彈性體。在HTV二有機聚矽氧烷彈性體之實例中，在對應的有利溫度，可使用數量為0.5至5.0重量%之有機過氧化物，例如2,5-二甲基-2,5-（二-第三丁基過氧基）己烷、過氧化雙-2,4-二氯苯甲醯、過氧化苯甲醯、過苯甲酸第三丁酯或過乙酸第三丁酯。

較佳使用的高溫硫化有機聚矽氧烷為其中的有機取代基係由甲基、乙基、苯基、三氟甲基 [F₃CC₆H₄] 或三甲基亞甲聯二矽基 [(CH₃)₃SiCH₂-] 組成者，例如二甲基-、二乙基-、苯甲基-、苯乙基-、乙基甲基-、三甲基亞甲聯二矽基甲基-、三甲基亞甲聯二矽基乙基-、三氟甲基苯甲基-或三氟甲基苯乙基-矽氧烷，或此等化合物的共聚物。此外，該等聚合物較佳可含有有限量之二苯基矽氧烷、雙三甲基亞甲聯二矽基矽氧烷或雙三氟甲基苯矽氧烷單元，以及具有式 RSiO_{1.5} 及 R₃SiO_{0.5}，（其中 R 表示上述基團中之一者）之單元的矽氧烷。

本發明之調合物可藉由添加矽烷予以交聯。因此該矽氧橡膠調合物另外含有 0.01 至 20 重量%，較佳為 0.5 至 5 重量%之具有以下通式的交聯劑：



其中 R' = 具有 1 至 50 個碳原子之烷基、烷氧基、芳基或烯基，其係未經取代或經 O、S、F、Cl、Br、I 取代，各實例中係相同或不同，及 / 或具有 5 至 5000 個重複單元之聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯，及聚丙烯腈基團。

Z' = H、OH、Cl、Br、胺基、胺氧基、烯氧基、芳氧基或磷酸基，該等有機基團可能具有至多達 20 個碳原子，且於各實例中係相同或不同。

t = 3 或 4。

上述式之矽烷的實例為甲基三乙醯氧基矽烷、乙基三

乙醯氧基矽烷、異丙基三乙醯氧基矽烷、異丙氧基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、甲基參二乙基胺氧基矽烷、甲基參（環己基胺基）矽烷、甲基參（二乙基磷）矽烷及甲基參（甲基乙基酮肟基）矽烷。

此外本發明之矽氧橡膠調合物除該有機聚矽氧烷與該交聯劑之外，可能額外含有0.5至99.5重量%，較佳為2.0至30.0重量%之未經官能化之聚矽氧烷。

此處所使用之聚矽氧烷的黏度可至高達500000 cP（500 Pa·s）。例如，特別是Baysilone MS 10（黏度10至20 mPa·s）或分布油（distributor oil）Si 200（黏度約28 mPa·s）適用於本發明之HTV矽氧橡膠，此二者均可從Momentive Performance Materials購得。就RTV-2C矽氧橡膠而言，可使用例如同一製造商之油M 100（黏度約100 mPa·s）。

除了有機聚矽氧烷、本發明之氧化矽、交聯劑與交聯觸媒之外，本發明之調合物當然可隨意地照慣例含有可固化以產生彈性體的材料中通常或經常使用之填料。此等物質之實例為表面積低於50 m²/g之填料，諸如石英粉末、高嶺土、頁矽酸鹽、 τ 礦物質、矽藻土、另外還有矽酸鋁與碳酸鈣、另外還有未經處理的熱解所產生之二氧化矽、有機樹脂（諸如聚氯乙烯粉末、有機聚矽氧烷樹脂）、纖維填料（諸如石綿、玻璃纖維），以及有機顏料、可溶性染料、香料、腐蝕抑制劑、安定影響水之礦物質的組成物（諸如乙酸酐）、延遲固化之組成物（諸如苯並三唑），以

及增塑劑（諸如以三甲基矽氧基封端之二甲基聚矽氧烷）。

調合物成分與添加劑的其他實例為用於確立抗靜電性質或比導電率之碳黑、UV安定劑、抗變色組成物，例如產品 TSF-484（Momentive Performance Materials）或 KF 99（Shin-Etsu Silicones）。

此外，該矽氧橡膠調合物可另外含有 0.01 至 6 重量 % 之金屬 Pt、Sn、Ti 及 / 或 Zn 的有機或無機化合物作為觸媒，及 / 或 0.01 至 6 重量 % 之抑制劑及 / 或 0.01 至 6 重量 % 之殺真菌劑或殺菌劑及 / 或 0.01 至 6 重量 % 之黏著促進劑。

RTV-1C 矽氧橡膠調合物可隨意地含有 0.1 至 20，較佳為 0.1 至 15，特佳為 0.1 至 10 重量 %（根據該調合物的總量計）之水鍵聯物質。適用於此目的之物質為例如羧酸酐，例如乙酸酐或順丁烯二酸酐，及 / 或碳酸酯，諸如碳酸二乙酯、碳酸乙二酯，及 / 或烯氧基化合物及 / 或縮酮，諸如二甲基二噁茂烷。可能使用該等物質之一或更多者。

上述數量範圍不應視為相加之範圍。熟悉本技術之人士瞭解必須在上述數量範圍內選擇該等組分以獲達總計 100 重量 %。

其他矽氧橡膠調合物或上述矽氧橡膠調合物的修改已為熟悉本技術之人士習知。彼等之實例係描述於例如 EP 1557446 A1。本發明之沉澱氧化矽亦可用於該等調合物中。

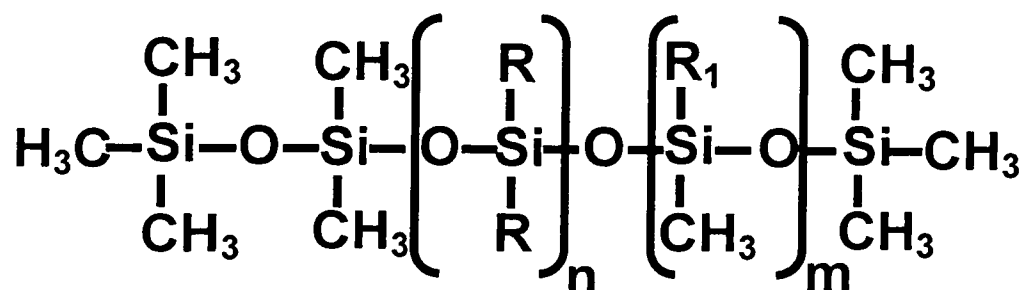
本發明內容中，應瞭解特佳之 HTV 矽氧橡膠調合物意指下列調合物成分：

第一調合物成分：

100份之HTV矽氧聚合物，其為乙烯基官能基聚矽氧烷（乙烯基含量約0.15%），且分子量為600000 g/mol，可藉由以下結構式界定。

R = 甲基、苯基

R₁ = 乙烯基



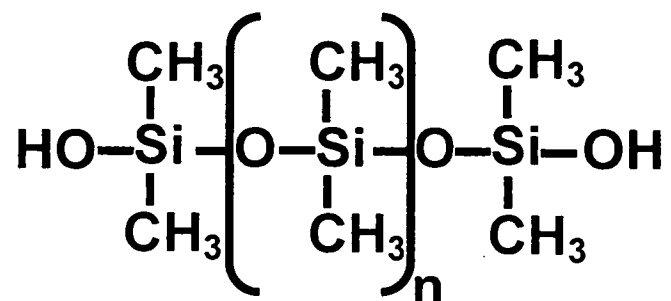
產品名稱：Dongjue 110-2，製造商：中國南京 Dongjue

第二調合物成分：

40份之本發明沉澱氧化矽。

第三調合物成分：

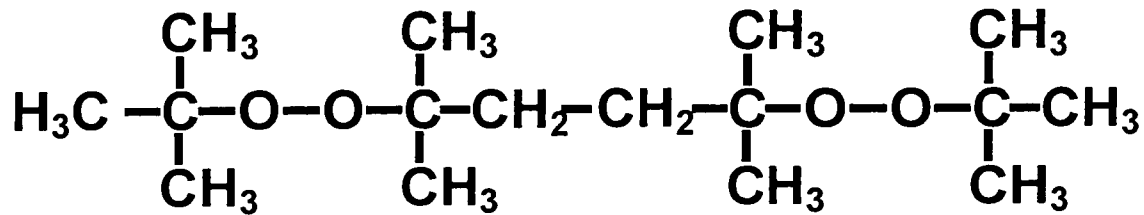
3.2份之處理輔助劑，其為OH濃度為約8%之短鏈OH官能基矽氧油（α,ω-二羥基矽氧烷），可藉由以下結構式界定。



製造商：中國上海 HuaRun Chemical Co., Ltd.。

第四調合物成分：

1%之交聯劑，其為有機過氧化物，（2,5-二甲基-2,5-二-第三丁基過氧基）己烷，可藉由以下結構式界定。



產品名稱：DHBP-C8BS（過氧化物濃度為45%之DHBP糊），

製造商：中國 Qiangsheng Chemical Co., Ltd.。

本發明沉澱氧化矽之物理化學參數及該程序參數係如下測定。

Y值之測定：

該Y值係以硫酸作為標準溶液且以酚酞作為指示劑來測定。

試劑

- 於乙醇中濃度為10 g/l之酚酞溶液
- 濃度為1 mol/l之硫酸溶液

製程

將100 ml待研究之樣本（例如沉澱懸浮液）導入500

ml 燒杯，且添加約 10 ml 之水與 3 至 5 滴酚酞溶液。藉由磁性攪拌器攪拌該混合物，且藉由滴定管添加該硫酸溶液，直到酚酞顏色從紅變成淺粉紅為止。再添加 3 至 5 滴酚酞且繼續滴定。重複該程序直到無法再察覺顏色變化為止。

Y 值係如下計算：

$$Y = C * V * N$$

其中：

C = 硫酸之濃度，以 mol/l 計

V = 滴定中所消耗的硫酸體積，以 ml 計

N = 酸之當量濃度

最初導入混合物或沉澱懸浮液之 pH 的測定

取得 50 至 100 ml 之最初導入混合物或沉澱懸浮液樣本且於 60℃ 測定 pH。

氧化矽進料於乾燥前之固體含量的測定

在陶瓷皿（直徑 45 mm）中於紅外線乾燥燈之下以 120 至 140℃ 將 10 g 該樣本（取得重量 E）乾燥至恆重。之後，在乾燥箱中以矽膠作為乾燥劑將該樣本冷卻至室溫。重量測得最終重量 A。根據 $SC = A/E * 100\%$ 測得固體含量（SC），其係以 % 計，

其中 A = 以 g 計之最終重量且 E = 以 g 計之取得重量。

氧化矽（最終產物）之 pH 的測定

氧化矽之 pH 的測定係以 5% 濃度水性懸浮液在室溫下根據 DIN EN ISO 787-9 進行。取得之重量改成與該標準之規格（每 100 ml 去離子水有 5.00 g 之氧化矽）比較。

濕氣含量之測定

氧化矽之濕氣含量係根據 ISO 787-2 於循環乾燥爐中以 105℃ 乾燥 2 小時之後測定。乾燥時之損失主要由水分組成。

BET 表面積之測定

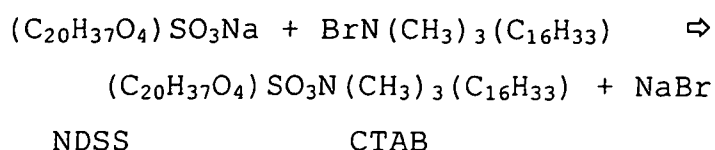
該粉碎、球形或顆粒狀氧化矽之氮比表面積（以下稱為 BET 表面積）係根據 ISO 5794-1/Annex D 使用 AREA Meter（得自 Ströhlein, JUWE）測定。

CTAB 表面積之測定

該方法係依據根據 ASTM 3765 或 NFT 45-007（5.12.1.3 節）之在氧化矽「外」表面上的 CTAB（溴化 N-十六基-N,N,N-三甲銨）之吸附進行。

CTAB 之吸附係在水溶液中藉由攪拌與超音波處理進行。過量未被吸附之 CTAB 係藉由以 NDSS（二辛基磺酸丁二酸鈉溶液，「Aerosol OT」溶液）使用滴定儀（titroprocessor）逆滴定來測定，終點係由該溶液之濁度最大值且使用光度電極（phototrode）決定。所有操作期間

之溫度均為 23 至 25℃，以防止 CTAB 結晶析出。該逆滴定係根據以下等式：



設備

METTLER Toledo DL 55 型滴定儀及 METTLER Toledo DL 70 型滴定儀，各配備有：pH 電極（Mettler 牌 DG 111 型）及光度電極（Mettler 牌，DP 550 型）

100 ml 聚丙烯滴定燒杯

150 ml 有蓋之滴定玻璃容器

加壓過濾設備，容量 100 ml

包含硝酸纖維素之膜過濾器，細孔大小 0.1 μm，直徑 47 mm，例如 Whatman（序號 7181-004）

試劑

獲得立即可用形式之 CTAB 溶液（ C_{CTAB} = 於去離子水中 0.015 mol/l）與 NDSS 溶液（濃度 = 於去離子水中 0.00423 mol/l）（得自 Bernd Kraft GmbH, 47167 Duisburg：濃度為 0.015 mol/l 之序號 6056.4700 的 CTAB 溶液；0.00423 mol/l 之序號 6057.4700 的 NDSS 溶液），於 25℃ 貯存且在一個月內使用。

製程

1. 空白滴定

應在每一測量系列之前，每天檢查滴定 5 ml 之 CTAB 溶液消耗的 NDSS 溶液一次。為此，在滴定開始之前將光度電極設定為 1000 ± 20 mV（相當於透明度 100%）。

將正好 5.00 ml 之 CTAB 溶液用滴管滴入滴定燒杯，且添加 50.0 ml 之去離子水。於攪拌同時，藉由熟悉本技術之人士通曉的測量方法，使用 DL 55 滴定儀以 NDSS 溶液滴定至該溶液的最大濁度。以 ml 測定 NDSS 溶液的 V_A 消耗。每一滴定均應進行作為三重測定。

2. 吸附作用

使用研磨機（得自 Krups，型號 KM 75，產品編號 2030-70）將 10.0 g 濕氣含量為 $5 \pm 2\%$ （濕氣含量係在乾燥爐中以 105°C 乾燥或均勻增濕而隨意地調整）之粉碎、球形或顆粒狀氧化矽研細 30 秒。將正好 500.0 mg 之經研細樣本（取重量 E）轉移至 150 ml 之具有磁性攪拌棒的滴定容器，且計量加入正好 100.0 ml 之 CTAB 溶液（ T_1 ）。以蓋關上該滴定容器且使用 Ultra Turrax T 25 攪拌器（攪拌器軸 KV-18G，直徑 18 mm）以 18000 rpm 攪拌不多於 1 分鐘至到完全濕潤為止。將該滴定容器用螺絲鎖至 DL 70 滴定儀且以 KOH（0.1 mol/l）將該懸浮液之 pH 調整至 9 ± 0.05 之值。

該懸浮液之超音波處理係於超音波槽（得自 Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz, 100 W 有效或 200 W 弱功率）以 25°C 進行 4 分鐘。然後，在氮壓力為 1.2 巴下通過膜過濾器

進行中間加壓過濾。丟棄最初過濾出的 5 ml。

3. 滴定

將 5.00 ml 之剩餘濾液用滴管滴入 100 ml 之滴定燒杯，且以去離子水補足 50.00 ml。將該滴定燒杯用螺絲鎖至 DL 55 滴定儀，且藉由攪拌以 NDSS 溶液進行該滴定至最大濁度。以 ml 測定 NDSS 溶液的 V_B 消耗。每一滴定均應進行作為三重測定。

計算

$$CTAB(\text{無濕氣} - \text{經校正}) = \frac{V_A}{V_A} \cdot \frac{V_B}{V_A} \cdot \frac{C_{CTAB} \cdot M_{CTAB} \cdot T_1 \cdot P}{E}$$

V_A = 該空白樣本滴定中之 NDSS 溶液消耗，以 ml

計

V_B = 使用該濾液時的 NDSS 溶液消耗，以 ml 計

C_{CTAB} = 該 CTAB 溶液之濃度，以 mol/l 計

M_{CTAB} = CTAB 之莫耳質量 = 364.46 g/mol

T_1 = CTAB 溶液之添加量，以 l 計

P = CTAB 之空間需求 = 578.435 m²/g

E = 所取之氧化矽重量

該 CTAB 表面積係根據無水氧化矽計，其原因係為進行以下校正。

$$CTAB = \frac{\text{以 m}^2/\text{g 計之 CTAB}(\text{無濕氣} - \text{經校正}) \cdot 100\%}{100\% - \text{以 \% 計之濕氣含量}}$$

根據所述方法「濕氣含量之測定」測定該氧化矽的濕氣含量。

DBP吸收性之測定

該 DBP 吸收性（DBP 數，其係該沉澱氧化矽的吸收率之量測標準）係根據如下之標準 DIN 53601 測定：

將濕氣含量為 0 至 10%（該濕氣含量係在乾燥爐中以 105°C 乾燥而隨意地調整）之 12.50 g 粉碎或球形氧化矽導入 Brabender 吸收儀「E」的捏合機處理室（產品編號 279061）（不蒸發該轉矩轉換器的出口過濾器）。在顆粒之實例中，使用 1 至 3.15 mm 篩分部分（得自 Retsch 之不鏽鋼篩）（藉由使用塑膠刮勺將該等顆粒輕壓通過細孔大小為 3.15 mm 之篩）。在恆定混合（捏合機葉片之循環速度為 125 rpm）之下，藉由「Dosimat Brabender T 90/50」於室溫以 4 ml/分鐘之速率逐滴加入磷酸二丁酯。混合僅需要少許力道，且依據數位顯示器來監控。在朝測定結束時，該混合物變糊狀，其係由所需要的力道陡增顯示。在顯示數字 600（轉矩為 0.6 Nm）時，藉由電接點關閉捏合機與 DBP 計量。該 DBP 進料之同步馬達係偶合至數字計數器，如此可以讀取以 ml 計之 DBP 消耗。

該 DBP 吸收性係以 g/（100 g）表示，且根據下式計算：

$$\text{DBP} = \frac{V \cdot D \cdot 100}{E} \cdot \frac{g}{100 g} + K$$

其中 DBP=DBP 吸收性，以 g/(100 g) 計

V =DBP 之消耗，以 ml 計

D =DBP 之密度，以 g/ml 計（於 20℃ 時為 1.047 g/ml）

E =取得重量，以 g 計

K =根據濕氣校正表之校正值，以 g/(100 g) 計

該 DBP 吸收性係為無水之經乾燥氧化矽而界定。使用濕潤沉澱氧化矽，計算該 DBP 吸收性時應考慮該校正值 K。此值可以下列校正表測定；例如氧化矽中之水含量為 5.8% 意指該 DBP 吸收性增加 33 g/(100 g)。該氧化矽的濕氣含量係根據「濕氣含量或乾燥時之損失」方法測定。

表 1：苯二甲酸二丁酯（無水）吸收性之濕氣校正表

濕氣 %	濕氣 %				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

導電率之測定

氧化矽之導電率的測定係以 4% 濃度水性懸浮液在室溫

下根據 DIN EN ISO 787-14 進行。取得重量改成與該標準之規格（每 100 ml 去離子水有 4.00 g 之氧化矽）比較。

藉由雷射繞射測定該粒度

使用雷射繞射測定粒子之粒度係以粒子散射單色光在所有方向具有不同強度圖案之現象為根據。該散射係取決於粒度。粒子愈小，則散射角度愈大。

在親水性沉澱氧化矽實例中，樣本製備與測量（清洗模組等）係以分散液（於去礦物質水中之 0.05 m-% 二磷酸四鈉）進行。在以水無法充分濕潤的沉澱氧化矽實例中使用純乙醇/水混合物（體積比為 1：1）。

於測量開始之前，使雷射設備 LS 230（得自 Beckmann Coulter，產品編號 6605210）與包括超音波處理器 SONICS Vibracell（Modul VCX 130）之液體模組（Small Volume Module Plus, 120 ml，得自 Beckmann Coulter，其具有內部超音波指形棒（直徑 6 mm），產品編號 6605506）暖機 2 小時，且使用該分散液體清洗該模組三次，予以校準，且在疏水性沉澱氧化矽實例中以乙醇/水混合物清洗三次。

在該設備軟體（例如 3.29 版）的控制列中，經由功能表選項「測量」選擇視窗「計算最適模型」，且該折射率係詳細列舉於 .rfd 檔：液態折射率 R.I. 實際值 = 1.332（乙醇為 1.359）；材料折射率實際值 = 1.46；虛數 = 0.1；係數自 1 起。在視窗「樣本資訊」、「樣本名稱」、「檔案名稱」中為了節省測量資料，界定「分散液體」且確認為「OK

」。然後，在控制列中，選擇「測量循環」。在該視窗中必須確認「新樣本」作為第一步驟，然後分別定義以下活動：「偏移測量」、「調整」、「背景值測量」、「設定樣本濃度」、「輸入樣本資訊」（確認「樣本資訊」中所界定之樣本必要步驟）、「開始1測量」，及停用PIDS功能。除了選擇光學模型「Fraunhofer-rfd」之外，啟動「大小分布」（於「測量中」畫鉤）及「安全資料」。將該設備上的泵速率（分別在Small Volume Modul）設為30%。

從待研究之氧化矽樣本製備懸浮液。在經研磨之產物實例中，使用得自Vibra Cell（70 W）之超音波處理器VC 70 T型與超音波指形棒CV 181，藉由超音波處理1分鐘進行再分散。在未經研磨之產物實例中，該分散係使用泵在該Small Volume Module Plus中循環1分鐘來進行。然後，藉由2 ml單向滴管將於40 ml之去礦物質水中1 g氧化矽的均勻懸浮液以獲致8至12%吸光率的恆定濃度之方式添加至該設備的液體模組，且該設備報告為「OK」。該測量係在室溫進行。該軟體從原始資料曲線，根據將Mie理論與光學模型參數（.rfd檔案）考慮在內的體積分布來計算粒度分布（ d_5 值）及 d_{50} 值（中位值）。

裝填密度之測定

裝填密度之測定係根據DIN EN ISO 787-11進行。

水玻璃之 Fe^{2+} 及 Al_2O_3 含量的測定

測量原理

在氫氟酸與硫酸之混合物中加熱蒸發至乾燥的矽酸鹽溶液。此使得形成氣態四氟化矽，其係發煙蒸發，且因此移除該矽。將殘留的金屬鹽裝入氫氨酸中且以水稀釋。

鐵含量

該金屬鹽溶液的鐵含量係藉由測量波長 248.3 nm 之吸光率的原子吸收光譜來測定。

鋁含量

該鋁含量之測定係藉由安定三元鋁-鉻天青 S-溴化十六烷基吡啶鎘錯合物比色進行。

所需試劑

（括號中的數字代表個別試劑去離子水呈混合物之含量，以（體積份/體積份）計。第一個數字代表試劑含量，而第二個數字代表去離子水含量）。

- 於蒸餾水中 2 重量 % 之抗壞血酸溶液（使用前製備）。
- 1 重量 % 之鄰啡啉溶液係以 100 ml 乙醇溶液製備（1+1）。
- 0.2 重量 % 之鉻天青 S 溶液係以 100 ml 乙醇溶液製備（1+3）。
- 0.4 重量 % 溴化十六烷基吡啶鎘溶液 100 ml（1+3）。

) 。

- 1000 $\mu\text{g/ml}$ 之 Al標準溶液。
- 10 $\mu\text{g/ml}$ 之 Al標準溶液係將 1 ml該 1000 $\mu\text{g/ml}$ 之 Al標準溶液與 2 ml之氫氯酸溶液導入 100 ml刻度量瓶，且以蒸餾水補至 100 ml而製備。
- 98%之硫酸
- 36%之氫氯酸
- 氫氯酸 (2+5) (V/V)
- 40%之氫氟酸
- Cu標準溶液，1000 $\mu\text{g/ml}$
- Fe標準溶液，1000 $\mu\text{g/ml}$
- Mn標準溶液，1000 $\mu\text{g/ml}$
- 金屬含量為 10 $\mu\text{g/ml}$ 之 Cu、Fe、Mn混合溶液在各實例中係藉由將 1 ml之該 Fe、Mn及 Cu標準溶液與 2 ml之混合物氫氯酸導入 100 ml之刻度量瓶，且以蒸餾水稀釋至該刻度而製備。
- 在各實例中金屬含量為 0、0.2、0.4、0.6、0.8 $\mu\text{g/ml}$ 之 Cu、Fe、Mn混合溶液係於 250 ml之刻度量瓶中以蒸餾水稀釋而製備。

所需設備

- GGX-9 AAS光譜儀，北京 Kechuang Haiguang Instrument Co., Ltd
- 721E光譜儀，中國上海 Analytical Instrument

Factory

- 10 ml、100 ml及150 ml之刻度量瓶
- 1、2、3、5、10、15、20 ml容量滴管
- $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 之乾燥爐
- 精確度為 $\pm 0.1\text{ mg}$ 之分析天平
- 具有矽膠之乾燥器
- 有蓋之秤量瓶

樣本製備

在爐中於 105°C 將該濃縮水玻璃溶液乾燥1.5小時且使之冷卻。在鉑坩堝中以去離子水濕潤 1.5 g ($\pm 0.1\text{ mg}$) 該經乾燥樣本，且將其與10 ml之氫氟酸及0.5 ml之硫酸混合。藉由加熱攪拌器濃縮該混合物直到形成白煙且使之冷卻，再次添加5 ml之氫氟酸且再次進行濃縮直到形成白煙為止。以5 ml之氫氟酸收集將該經冷卻殘留物且加熱至所有固體已溶解為止。將該經冷卻之溶液轉移至20 ml之燒瓶，且以蒸餾水稀釋至10 ml刻度。如此獲得測試溶液A。

進行測量

鐵含量 (Fe mg/kg) 之測定

開啓AAS光譜儀GGX-9，且使之暖機15分鐘直到準備就緒。將1 ml之測試溶液A轉移至100 ml之刻度量瓶，添加2 ml之氫氟酸且以蒸餾水將該溶液補足至100 ml刻度。如此獲得測試溶液B。該樣本之分析係查閱AAS光譜儀之

操作說明來進行。使用以每 ml 具有 0、0.2、0.4、0.6 及 0.8 μg 之鐵的校準溶液。

Al_2O_3 含量之測定，以 % 計

記錄校準曲線

將 0、10、20、30 及 50 μg (添加 0、1、2、3 及 5 ml 之 Al 含量為 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 Al 校準溶液) 導入 100 ml 之刻度量瓶。然後，添加 1 滴硝苯酚 (0.1 重量 %)，以 20 ml 蒸餾水稀釋，添加 2 重量 % 之硝酸與 2 重量 % 之氨溶液以使黃色溶液變成無色。之後立刻添加 5 ml 之 4 重量 % 硝酸且徹底混合。在 20 至 30 分鐘之後，添加 1 ml 之抗壞血酸且再次進行劇烈搖晃。接著以蒸餾水將該溶液稀釋至 70 ml 且添加 5 ml 濃度為 0.2 重量 % 之鉻天青 S 溶液與 5 ml 濃度為 0.4 重量 % 之溴化十六烷基吡啶鎢溶液以及 5 ml 濃度為 30 重量 % 之六甲基四胺溶液。將該混合物劇烈搖晃且使之靜置 10 分鐘。然後於 5 cm 吸收容器中藉由 721E 光譜儀在 620 nm 波長下測量此校準溶液之吸光率。於一座標系統中記錄校準曲線，其中吸光率係沿著水平軸繪製且以 μg 計之鋁含量使沿著垂直軸繪製。測定 Al 之梯度 k_1 及 Al_2O_3 之梯度 k_2 ，其中 $k_2 = 51/27 \times k_1$ 。

樣本之分析

爲了測定該氧化鋁含量，在各實例中最初將 2 ml 之測試溶液 B (參考上述鐵含量之測定) 及空白溶液導入 100

ml之刻度量瓶，然後採用記錄該校準曲線的程序。

下列實例係供例證及用於瞭解本發明，但完全不限制本發明範圍。

【實施方式】

實施例 1

起初將 45.94 m^3 之水導入容量為 85 m^3 之沉澱容器，且添加 5.08 m^3 之水玻璃（ $\text{Be}=29.0$ ； SiO_2 對 Na_2O 之重量比 $=3.28$ ）。然後將該最初導入混合物加熱至 64.1°C 。該最初導入混合物於沉澱開始（即，將水玻璃與硫酸一起添加（約 98.0 ± 0.5 重量%）至該最初導入混合物）時的 Y 值為 19.65 。然後在 75 分鐘內，添加水玻璃（如前文指定）與硫酸（如前文指定）同時維持 87°C 之恆定沉澱溫度（最大變化為 $\pm0.2^\circ\text{C}$ ）且藉由渦輪導入剪能，使得該 Y 值維持恆定，即所受到的最大變化約為起始值的 $\pm1.9\%$ 。75 分鐘之後，停止添加水玻璃，且另外添加硫酸直到 pH 達到 3.68 為止。然後，於介於 3.68 與 3.74 之 pH 攪拌該懸浮液 20 分鐘。

以廂式壓濾機過濾所獲得之懸浮液，且以水清洗該濾餅。然後在一溶解器中流體化該濾餅。之後噴霧乾燥該固體含量為約 18.9 重量%且 pH 為約 5.7 之氧化矽進料，以確立最終產物之 pH 為 6.3 （以 5% 濃度懸浮液測得）。

接著藉由具有粒析器之機械式研磨機（Vortex Pulverizing Mill QWJ-60）研磨該噴霧乾燥產物。

該獲得之經噴霧乾燥且未經研磨之產物（實施例 1a）

及經研磨之產物（實施例 1b）的個別樣本之物理化學資料係列於表 2。

實施例 2

起初將 20.52 m^3 之水導入容量為 45 m^3 之沉澱容器，且添加 2.42 m^3 之水玻璃（ $\text{Be}=23$ ； SiO_2 對 Na_2O 之重量比 $=3.28$ ； SiO_2 含量 $=14.7 \pm 0.5$ 重量%）。然後將該最初導入混合物加熱至 86°C 。該最初導入混合物於沉澱開始（即，將水玻璃與硫酸一起添加（約 98.0 ± 0.5 重量%）至該最初導入混合物）時的 Y 值為 20.35。然後在 75 分鐘內，添加水玻璃（如前文指定）與硫酸（如前文指定）同時維持 86°C 之恆定沉澱溫度（最大變化為 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ），使得該 Y 值維持恆定，即所受到的最大變化約為起始值的 $\pm 3.1\%$ 。75 分鐘之後，停止添加水玻璃，且另外添加硫酸直到 pH 達到 3.74 為止。然後，於介於 3.74 與 3.78 之 pH 攪拌該懸浮液 20 分鐘。

以廂式壓濾機過濾所獲得之懸浮液，且以經由逆滲透事先完全去礦物質的水清洗該濾餅。然後在一溶解器中流體化該濾餅。之後噴霧乾燥該固體含量為約 18.2 重量%且 pH 為約 5.7 之氧化矽進料，以確立最終產物之 pH 為 6.5（以 5% 濃度懸浮液測得）。

接著藉由具有粒析器之機械式研磨機（Vortex Pulverizing Mill QWJ-60）研磨該噴霧乾燥產物。

該獲得之經噴霧乾燥且未經研磨之產物（實施例 2a）及經研磨之產物（實施例 2b）的個別樣本之物理化學資料

係列於表 2。

對照實例 1 至 4

選擇傳統製備之標準氧化矽 Ultrasil VN3（得自 Evonik Degussa GmbH）作為對照實例 1。在對照實例 2 至 4 中，選擇專為強化矽氧橡膠彈性體發展且銷售的沉澱氧化矽。對照實例 2 為得自 Nippon Silica 之 Nipsil LP。在對照實例 3 與 4 中，測試得自 Rhodia Chimie 之 Zeosil 132 的兩種不同樣本。此二樣本顯示非常不同之性質。本案申請人不明其原因。可能是，例如 Rhodia Chimie 以相同名稱銷售不同產物品質。

表 2
不同氧化矽之物理化學性質

	實施例 1a	實施例 1b	實施例 2a	實施例 2b	對照 實例1	對照 實例2	對照 實例3	對照 實例4
濕氣含量(重量%)	6.0	6.6	6.0	6.7	5.5	7.9	6.4	6.4
BET(m ² /g)	249	241	231	223	181	208	183	166
CTAB(m ² /g)	138	136	143	143	146	164	130	124
DBP，以乾燥物 質計(g/100 g)	280	267	280	271	252	250	262	260
中位粒度d ₅₀ (μm)	55.2	15.6	88.7	15.9	137.5	15.8	11.9	17.5
粒度d ₅ (μm)	10.0	4.5	11.3	5.3	11.8	5.6	5.1	5.6
裝填密度(g/l)	245	105	236	112	274	153	173	119
pH	6.3	6.4	6.5	6.5	6.1	5.6	6.2	6.3
傳導率(μS/cm)	146	136	26	30	656	66	166	392

實施例 3

表 3 中所示之對照實驗係以藉由實驗室捏合機混合為基礎。表 4 中所示之對照實驗同樣再次藉由雙輥磨機混合為基礎。該等實驗係進行如下：

設備：

1. 具有恆溫器之實驗捏合機，型號：HI-KD-5（得自台灣 Hongyi）
2. 雙輥磨機，型號：LRM-S-110/3E（得自台灣 Labtech）

輥直徑：	100 mm
輥長：	200 mm
滾距：	1.0+/-0.05 mm
速度：	15 rpm/20 rpm
摩擦力：	1：1.3
3. 熱壓機，型號：GT-7014-A50（得自中國 Gotech）

壓力：	0至50 t
溫度範圍：	RT至300℃
加壓面積：	315 · 288 mm
4. 尺寸為 330 mm · 330 mm · 2 mm 的兩片不鏽鋼板與相同厚度且具有四個凹口之尺寸為 130 mm · 130 mm 的間隔板，以及尺寸為 300 mm · 300 mm · 6 mm 的兩片不鏽鋼板與相同厚度且具有兩個凹口之尺寸為 60 mm · 60 mm 的間隔板

5. 高溫爐（得自中國 ESPEC）
6. 拉伸試驗機（得自中國 Gotech）
7. Datacolor（Datacolor 400TM）
8. 用於測量硬度（蕭氏硬度 A）、Williams 氏塑性及樣本厚度的其他試驗機（得自中國 Gotech）
9. 實驗室天平，精確度至少 ± 0.01 g

所使用原始材料：

HTV 聚合物：

Dongjue 110-2，分子量為 600000 g/mol，乙烯基含量：
0.15%，得自中國南京 Dongjue

分布油/處理輔助劑：

α, ω -二羥基矽氧烷，內容物 OH 官能基約：8%，得自
中國上海 HuaRun Chemical

交聯劑/有機過氧化物：

DHBP-C8BS 糊（45%），得自中國 Qiangsheng
Chemical Co., Ltd.,

本發明之氧化矽以及對照產物（參考表 2）

實驗部分：

第 1 部分，藉由實驗室捏合機混合

調合物：

100份之HTV聚合物 (1500 g)

40份之氧化矽 (600 g)

3.2份之分布油 / 處理輔助劑 (48 g)

1.0%之交聯劑 / 有機過氧化物

混合 / 製備 :

在將該捏合機之旋轉速度調整至 20 rpm 之後，將 1500 g 之 HTV 聚合物導入該捏合機處理室。然後在室溫分成四部分 (40%、25%、20% 及 15%) 添加該氧化矽與處理輔助劑。

1. 40重量 % = 240 g 之氧化矽 + 19.2 g 之處理輔助劑
2. 25重量 % = 150 g 之氧化矽 + 12.0 g 之處理輔助劑
3. 20重量 % = 120 g 之氧化矽 + 9.6 g 之處理輔助劑
4. 15重量 % = 90 g 之氧化矽 + 7.2 g 之處理輔助劑

在完全分散該氧化矽之後，測定該氧化矽所需要之結合時間 (記錄下來)。在結合所有量之氧化矽之後，將捏合機恆溫器的加熱功率設為 170℃，然後在 170℃ 之溫度進行混合兩小時 (無真空)。接著，在該捏合機中於真空下不加熱再進行分散 0.5 小時 (冷卻程序)。於該化合物冷卻之後，在 24 小時後測量 Williams 氏塑性 (根據 ASTM D 926-67)。在測量該化合物的光學性質之前，必須製備特定化合物試樣。為製備 6 mm 厚之試樣，使用 2 片尺寸為 300 mm · 300 mm · 6 mm 的兩片不鏽鋼板與相同厚度且具有兩個凹口之尺寸為 60 mm · 60 mm 的間隔板。

該 6 mm HTV 化合物試樣（取得重量：2×25g 化合物）之製備係在熱壓機中於室溫與約 6 巴（6 mPa）之壓力進行（不添加交聯劑/過氧化物）1 分鐘。

在製備均勻試樣之後，可藉由 Datacolor 400 進行該化合物的光學性質測量。

測定以下者：

1. l、a、b 值，根據標準 ASTM E 313/DIN 6167 之泛黃
2. 根據標準 DIN 53146 之濁度
3. 根據標準 DIN 53147 之透明度

該化合物冷卻之後以及貯存 24 小時之後，進行該化合物之硫化作用（如第 3 部分所述），以測定進一步性能特徵。

第 2 部分，藉由雙輥磨機混合

調合物：

100 份之 HTV 聚合物（200 g）

40 份之氧化矽（80 g）

3.2 份之分布油/處理輔助劑（6.4 g）

1.0% 之交聯劑/有機過氧化物

混合/製備：

該雙輥磨機已啓動之後，設定重要操作參數，諸如滾

距：（ 1.0 ± 0.05 mm）及分散速度（20 rpm/15 rpm，即，摩擦力為1：1.3）。

在室溫下，將200 g之HTV聚合物施加於該雙輥磨機且予以分散直到該化合物以均質形式（即，較快之輥完全塗覆該化合物且具有光滑表面）存在為止。為此，停止該雙輥磨機且在兩隻輥中間導入氧化矽之量的約10%（氧化矽總量為80 g）。之後，將全部量之處理輔助劑（6.4 g之分布油）計量加入已施加之氧化矽。藉由再次啓動該雙輥磨機，現在達成氧化矽與聚合物之結合。額外量之氧化矽的添加係極緩慢且逐步進行。在添加且結合氧化矽總量的約50%之後，將該化合物從該輥移出、摺疊且再次施加至該輥。現在逐步結合剩餘50%的氧化矽。少量氧化矽可經由該滾距落入該雙輥磨機下。關於這點，應確使該等量之氧化矽係在清潔下層收集得且再次施加於該雙輥磨機以便完全結合。

在完全結合該氧化矽之後且該化合物一呈均質形式（即，較快之輥完全塗覆該化合物且具有光滑表面）時，測定該氧化矽所需要之結合時間（記錄下來）。

現在繼續該化合物之均質化以確使該氧化矽完全分散。在此程序期間，另外進行五次從該雙輥磨機移出該化合物、摺疊且再次施加。總後續分散時間不應多於5分鐘。在混合之後，該化合物係呈單一長形混合物皮形式從該輥移出。現在將該化合物皮摺成4層均勻層且於熱空氣爐中在 170°C 之不鏽鋼板上貯存一小時。

該加熱之後，從該爐移出該化合物且在室溫貯存一小時以供冷卻。接著，藉由輥壓5至10分鐘（取決於氧化矽性質）再次塑化該化合物，即，再次施加至該雙輥磨機且分散直到該化合物呈均質形式，即，較快之輥完全塗覆該化合物且具有光滑表面。

然後，從該輥移出該化合物且測定Williams氏塑性（根據ASTM D 926-67），接著如第1部分所述製備測定該化合物之光學性質用的特定化合物試樣。

之後，亦可進行該化合物之硫化（如第3部分所述）以測定其他性能特徵。

第3部分，硫化作用

在藉由實驗室捏合機混合之後或在藉由雙輥磨機混合之後進行該硫化作用。

為了測定性能特徵，需要厚度為2 mm（以供測定抗張強度、斷裂伸長率及撕裂擴展抗性）及厚度為6 mm（以供測定HTV硫化橡膠之硬度及光學性質）的硫化橡膠或HTV試樣。

該雙輥磨機已啓動之後，設定重要操作參數，諸如滾距：（1.0+/-0.05 mm）及分散速度（20 rpm/15 rpm，即，摩擦力為1：1.3）。

在室溫將所需量之HTV化合物施加於該雙輥磨機且予以分散直到已形成完全再塑化之化合物（藉由輥壓塑化之化合物）。

當該化合物一呈均質形式（即該較快輥完全塗覆該化合物）存在時立刻進行過氧化物之添加。

現在茲添加且分散以所使用化合物的質量計為 1.0 重量 % 之 DHBP-45-PSI（2,5-二甲基-2,5-二-第三丁基過氧基）己烷。

為了確保該過氧化物分散良好，分散作用再進行 8 分鐘。於此輥壓期間，總共從該輥移出該化合物 8 次，予以摺疊且再次施加至該輥。

該過氧化物完全分散之後，現在該化合物係遠離粉塵貯存 24 小時。在實際硫化之前，該化合物係藉由輥壓再次徹底再塑化。

在該熱壓機已預熱至 170℃ 之後，進行實際硫化作用。為此，使用以下拋光不鏽鋼板：

就 2 mm 厚之試樣而言，使用尺寸為 330 mm · 330 mm · 2 mm 的兩片不鏽鋼板與相同厚度且具有四個凹口之尺寸為 130 mm · 130 mm 的間隔板。

就 6 mm 厚之試樣而言，使用尺寸為 300 mm · 300 mm · 6 mm 的兩片不鏽鋼板與相同厚度且具有兩個凹口之尺寸為 60 mm · 60 mm 的間隔板。

該 2 mm HTV 試樣（取得重量：4×35 g 之化合物）的硫化作用係在該熱壓機中於 170℃ 且約 15 巴（15 mPa）之壓力下進行 7 分鐘。

該 6 mm HTV 試樣（取得重量：2×25 g 之化合物）的硫化作用係在該熱壓機中於 170℃ 且約 15 巴（15 mPa）之壓

力下進行10分鐘。

重要的是用於該硫化作用的不鏽鋼板必須於再使用前冷卻至室溫，否則該硫化橡膠的光學性質可能受到負面影響。

爲了確保完全硫化以及去除分裂產物，所有試樣隨後係在高溫循環爐中於200℃後硫化（每分鐘每kg HTV硫化橡膠需要至少120 l新鮮空氣）4小時。

在該HTV硫化橡膠於根據個別測量方法之要求的經調節庫房或經調節處理室貯存之後可測試表3與表4中所示之性能特徵。選用下列標準方法測定該對照資料：

硬度（蕭氏硬度A）：	DIN 53 505
抗張強度與斷裂伸長率：	ISO 37
撕裂擴展抗性：	ISO 34-1
光學性質	
泛黃，l、a、b值：	ASTM E 313/DIN 6167
濁度：	DIN 53146
半透明性：	DIN 53147

表3

不同氧化矽於HTV矽氧橡膠中之性能特徵—藉由實驗室捏合機混合

	實施例1a	實施例1b	實施例2a	實施例2b	對照實例1	對照實例2	對照實例3	對照實例4
化合物性質								
氧化矽之結合時間(分鐘)	98	80	104	98	150	97	113	83
Williams氏塑性	200	211	228	198	220	190	213	177
化合物半透明性(%)	86.2	85.4	86.3	81.1	76.7	73.8	n.d.	84.2
化合物光亮度， I值(%)	82.6	83.1	83.7	79.2	77.3	79.4	84.0	84.4
化合物a值	0.6	0.9	1.1	1.3	1.2	1.9	0.8	0.7
化合物b值	7.7	7.9	6.6	7.3	7.4	6.5	7.4	6.9

表3(續)

	實施例1a	實施例1b	實施例2a	實施例2b	對照實例1	對照實例2	對照實例3	對照實例4
經固化與後硫化HTV矽氧橡膠彈性體								
硬度(蕭氏硬度A)	52	51	55	53	50	58	56	46
抗張強度(N/mm ²)	4.7	7.0	6.2	7.7	6.0	7.2	7.4	7.3
斷裂伸長率(%)	286	340	346	389	300	330	338	409
撕裂擴展抗性 (N/mm)	14.3	13.8	15.9	14.7	17.1	15.6	17.6	13.5
半透明性	87.9	89.5	88.1	84.8	80.7	79.9	77.9	87.9
光亮度(1值)	80.6	79.1	81.1	78.2	74.4	76.6	n.d.	81.5
a值	-0.6	-0.3	-0.7	-0.5	2	-0.6	n.d.	0.2
b值	20.1	20.5	16.8	17.2	23.7	20.1	n.d.	15.5
泛黃	30.7	32.0	24.3	26.1	41.4	31.6	28.7	22.4

表 3 測試結果之判讀

本發明之沉澱氧化矽（實施例 1a、1b、2a 及 2b）的結合時間與傳統製備之沉澱氧化矽（對照實例 1）相較實質上減少，即，其可更迅速結合且更迅速分散/均質。若只考慮本發明之沉澱氧化矽（實施例 1b 與 2b），其亦比市售且特別提供用作矽氧橡膠應用的沉澱氧化矽（對照實例 3）具有實質上更有利之結合時間。可比較表 3 中所示所有實例的 Williams 氏塑性，其係作為化合物之增稠及流變性質測量標準。在考慮化合物半透明性時發現本發明之沉澱氧化矽的另外優點。

有關於此，實施例 1a、1b、2a 及 2b 與對照實例 1 及 2 之比較顯示出本發明之所有沉澱氧化矽的作為化合物透明度之測量標準的化合物半透明性均在極高水準。由於清楚地區分本發明之沉澱氧化矽與對照實例 1 以及實施例 1a、1b、2a 與對照實例 2，故此亦適用於化合物之光亮度。即使對照實例 4 之極良好值於此處亦被超越。

由於較低硫化橡膠硬度容許提高氧化矽之添加（根據調合物），本發明之沉澱氧化矽（實施例 1a、1b、2a 及 2b）直接與對照實例 2 及 3 相比而較低之蕭氏硬度同樣較有利。此意指在相同硬度下添加較多氧化矽理論上可獲致更佳之機械性質。實施例 1b 及 2b 之該等機械性質（諸如抗張強度與撕裂擴展抗性）與對照實例 2 及 3 相較係在類似的高水準。然而，關於這點必須挑出實施例 1a 所獲得之結果。雖然此係未經研磨之氧化矽，但與經研磨之氧化矽（對照實

例 2) 相較已可獲致可接受抗張強度及可接受撕裂擴展抗性。根據目前之先前技術，以傳統未經研磨之沉澱氧化矽無獲獲致此水準。然而，必須特別挑出本發明之沉澱氧化矽的下列優點：

實施例 1a、1b、2a及2b顯示極高之作爲交聯矽氧系統的透明度與澄清度測量標準的硫化橡膠半透明性。此使得可用於需要極高透明度之新穎矽產物中。所有對照實例（1、2及3）均顯示出實質較低之半透明性值，且亦測得對照實例 1及 2之硫化橡膠之光亮度具有較低值。

在高度透明之硫化橡膠實例中，通常發現亦爲黃色組分測量標準的提高之 b值以及提高之泛黃。然而，儘管本發明之沉澱氧化矽爲基礎的所有硫化橡膠具有高度透明性質，但其僅顯示中等（實施例 1a、1b）或非常低（實施例 2a、2b）之 b值以及非常輕微之泛黃（實施例 2a及 2b）。

實施例 2a及 2b在與傳統沉澱氧化矽（對照實例 1）相較時不僅本方面具有實質之改良，亦可能在與已在市面銷售供作爲矽氧橡膠應用之沉澱氧化矽（對照實例 2及 3）直接相較時經實質改良。

表4

不同氧化矽於HTV矽氧橡膠中之性能特徵—藉由雙輥磨機混合

	實施例1a	實施例1b	實施例2a	實施例2b	對照實例1	對照實例2	對照實例3	對照實例4
化合物性質								
氧化矽之結合時間(分鐘)	20	22	25	25	28	25	20	25
Williams氏塑性	180	191	204	207	213	198	199	180
化合物半透明性(%)	70.8	68.6	68.5	70.7	55.5	73.6	76.2	76.8
化合物光亮度，I值(%)	77.4	76.4	76.9	76.7	75.5	77.2	78.0	78
化合物a值	1.4	1.0	1.8	1.7	0.1	1.6	1.4	7.3
化合物b值	6.6	6.3	4.7	4.7	2.2	7.0	7.5	7.0

表4(續)

	實施例1a	實施例1b	實施例2a	實施例2b	對照實例1	對照實例2	對照實例3	對照實例4
經固化與後硫化HTV矽氧橡膠彈性體								
硬度(蕭氏硬度A)	51	51	53	54	52	60	53	49
抗張強度(N/mm ²)	5.3	5.7	5.8	7.0	5.1	7.4	7.3	5.8
斷裂伸長率(%)	288	303	300	340	256	304	349	356
撕裂擴展抗性(N/mm)	14.9	14.3	15.1	14.8	14.8	15.7	14.6	15.7
半透明性	85.5	85.6	80.9	83.8	75.3	84.1	87.3	86.5
光亮度(l值)	78.9	78.3	77.1	78.1	69.6	76.9	78.9	83.0
a值	0.4	0.5	0.1	0.2	2.0	0.2	-0.2	-0.4
b值	21.8	23.2	19.3	19.6	23.5	27.3	23.9	17.7
泛黃	43.4	46.5	30.6	31.0	43.5	44.3	37.6	25.4

表 4 測試結果之判讀

本發明之沉澱氧化矽（實施例 1a、1b、2a 及 2b）與傳統製備之沉澱氧化矽（對照實例 1）相較結合時間減少。然而，使用其在任何實例中均比較快（相較於捏合機實驗—表 3）之藉由雙輥磨機的混合方法，在某些實例中不再可能與已在市面銷售且專供矽氧橡膠應用之沉澱氧化矽（對照實例 2 至 4）有實質差別。然而，亦與已在市面銷售且專供矽氧橡膠應用之沉澱氧化矽（得自對照實例 2 及 4）相較，本發明之實施例 1a、1b 顯示出結合時間快至多達 20%。

可比較表 4 中所示所有實例的 Williams 氏塑性，其係作為化合物之增稠及流變性質測量標準。在考慮化合物半透明性時發現本發明之沉澱氧化矽的另外優點。

關於本方面，實施例 1a、1b、2a 及 2b 與傳統沉澱氧化矽（對照實例 1）之比較顯示出作為化合物透明度測量標準的化合物半透明性在高水準。然而，必須特別挑出本發明所有沉澱氧化矽測得之非常低 b 值。低 b 值等同於該化合物泛黃狀況極少。現在若將實施例 1a、1b、2a 及 2b 之 b 值與對照實例 2 至 4 比較，很清楚看出以本發明之沉澱氧化矽為底質之化合物具有實質上較低之泛黃。不幸的是，介於該 b 值間之較小差異未使其與化合物之簡易目視檢測一般清楚（即使藉由照片，在日光下眼睛能立刻看出的此差異很不幸地無法以可重現方式顯示）。

由於較低硫化橡膠硬度容許提高氧化矽之添加（根據

調合物)，本發明之沉澱氧化矽（實施例 1a、1b、2a及2b）直接與對照實例 2 相比而較低之蕭氏硬度同樣較有利。

實施例 2b 之該等機械性質（諸如抗張強度與撕裂擴展抗性）與對照實例 2 及 3 相較係在類似的高水準。然而，必須特別挑出實施例 1a 與 2a 獲得之關於此方面的結果。雖然此等係未經研磨之氧化矽，但與經研磨之沉澱氧化矽（對照實例 2 及 3）相較可獲致同樣高之撕裂擴展抗性。

然而，必須特別挑出本發明之沉澱氧化矽的下列優點：

實施例 1a、1b、2a 及 2b 與傳統沉澱氧化矽（對照實例 1）相較時顯示高度作為交聯矽氧系統之透明度與澄清度測量標準的硫化橡膠半透明性。此使得可用於高度透明之矽氧產物。在高度透明硫化橡膠之實例中，作為亦通常發現作為黃色組分測量標準的提高之 b 值以及提高之泛黃。

然而，儘管本發明之沉澱氧化矽為基礎的所有硫化橡膠具有高度透明性質，但其僅顯示中等（實施例 1a、1b）或非常低（實施例 2a、2b）之 b 值以及非常少之泛黃（實施例 2a 及 2b）。

實施例 2a 及 2b 在與傳統沉澱氧化矽（對照實例 1）相較時不僅本方面具有實質之改良，亦可能在與已在市面銷售供作為矽氧橡膠應用之沉澱氧化矽（對照實例 2 及 3）直接相較時經實質改良。

七、申請專利範圍：

1.一種沉澱氧化矽，特徵在於其具有

BET表面積為 185至260 m^2/g

CTAB表面積為 100至160 m^2/g

BET/CTAB比為 1.2至2.6

傳導率為 $< 250 (\mu\text{S})/\text{cm}$ ，以及，

其粒度中值 d_{50} 為5至25 μm ，且裝填密度為50至150 g/l 。

2.如申請專利範圍第1項之沉澱氧化矽，其中該粒度中值 d_{50} 為8至25 μm 及/或 d_5 值為4至10 μm 。

3.如申請專利範圍第1項之沉澱氧化矽，其中該傳導率為1至200 $(\mu\text{S})/\text{cm}$ 。

4.如申請專利範圍第1至3項中任一項之沉澱氧化矽，其中該DBP吸收率為250至300 $\text{g}/100\text{ g}$ 。

5.如申請專利範圍第1至3項中任一項之沉澱氧化矽，其中該濕氣含量低於7重量%。

6.如申請專利範圍第1至3項中任一項之沉澱氧化矽，其中該pH為5至8。

7.一種製備如申請專利範圍第1項之沉澱氧化矽之方法，特徵在於其包含下列步驟：

a) 製備Y值為10至30之含水及鹼金屬矽酸鹽的最初導入混合物，

b) 同時將鹼金屬矽酸鹽與酸化劑計量加入該最初導入混合物，且在80至95℃攪拌60至90分鐘，以形成沉澱懸浮液，

c) 再酸化該沉澱懸浮液至 pH 為 1 至 7，

d) 陳化該懸浮液 5 至 50 分鐘，

e) 過濾、清洗及乾燥，

且其特徵在於：步驟 a) 及 / 或 b) 中所使用之該鹼金屬矽酸鹽的鹼金屬氧化物含量在 4 至 7 重量 % 之範圍內，且二氧化矽之含量在 12 至 28 重量 % 之範圍內；步驟 b) 及 / 或 c) 所使用之酸化劑係選自由濃縮無機酸類與碳酸（或 CO₂ 氣體）及對應之可能濃度的亞硫酸氫鈉（或 SO₂ 氣體）所組成之群組的酸化劑；且於沉澱期間，該沉澱懸浮液之 Y 值保持固定在介於 10 與 30 間之值，保持固定意指在同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽期間，該 Y 值相對於起始 Y 值（即，同時添加酸化劑與鹼金屬矽酸鹽前一刻之值）的變化不大於 3%。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在根據本發明方法之至少一個步驟當中，使用去礦物質水。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中係至少於該清洗處理期間，使用去礦物質水。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該去礦物質水為藉由蒸餾或逆滲透純化的水。

11. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中在根據本發明方法的步驟之一當中，高切剪力作用在該沉澱氧化矽粒子上。

12. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中該乾燥係採用噴霧乾燥進行。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中係將固體含量為 15 至 20 重量 % 且 pH 為 4 至 7 之進料噴霧乾燥。

14. 一種如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之沉澱氧化矽的用途，其係作為矽氧橡膠調合物之填料。

15. 一種矽氧橡膠調合物，其含有至少一種如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之沉澱氧化矽。