

# 發明專利說明書

(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：96137835

※申請日期：96 年 10 月 09 日

※IPC 分類：C01B 33/18 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

C09C 1/28 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 表面改質之矽石

(英) Surface-modified silicas

## 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. 武夫剛 偉伯 2. 尤瑞奇 賀茲

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街一之十一號

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

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 喬根 梅爾

(英) MEYER, JUERGEN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 馬里歐 舒茲

(英) SCHOLZ, MARIO

國 籍：(中) 德國

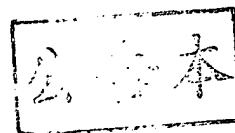
(英) GERMANY

## 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 ; 2006/10/13 ; 102006048575.0 ☒ 有主張優先權



# 發明專利說明書

(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：96137835

※申請日期：96 年 10 月 09 日

※IPC 分類：C01B 33/18 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

C09C 1/28 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 表面改質之矽石

(英) Surface-modified silicas

## 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. 武夫剛 偉伯 2. 尤瑞奇 賀茲

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街一之十一號

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

國籍：(中英) 德國 GERMANY

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 喬根 梅爾

(英) MEYER, JUERGEN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 馬里歐 舒茲

(英) SCHOLZ, MARIO

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

## 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 ; 2006/10/13 ; 102006048575.0 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於表面改質之矽石，製備彼等之方法和彼等作為填充料在矽酮橡膠組成物中之用途。

【先前技術】

包含經利用氣溶劑摻雜鉀的發煙矽石填充料之 LSR 矽酮橡膠的製備係已知者 (WO 2004/033564 A1)。

此等已知 LSR 矽酮橡膠組成物，不利地，不具有合宜的在透光性方面之品質。

本發明之目的因而為開發一種可防止此等缺點的矽酮橡膠組成物用之填充料。

【發明內容】

本發明提供表面改質之發煙矽石，其具有下列特性物理化學數據：

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| BET 表面積，平方米/克     | 25-400      |
| 平均初級粒子尺寸，奈米       | 5-50        |
| pH：               | 3-10        |
| 碳含量，重量%           | 0.1-10      |
| 鉀含量(以氧化鉀形式計算)，重量% | 0.000001-40 |

本發明表面改質之發煙矽石可經由下述而製備：將發煙矽石用已知方式予以表面改質且在該表面改質反應之前及/或之中加入有溶解在其中的鉀化合物之溶液。

Chemie，第 4 版，第 21 冊，464 頁以後而得知。其涉及將，例如，四氯化矽蒸氣、氫和空氣在有冷卻的燃燒室中燃燒。

該氫氧氣體火焰不僅供給能量而且供給四氯化矽水解所需量的水。取代四氯化矽者也可以使用其他的可蒸發性矽化合物。

有關發煙二氧化矽，可以特別地使用表 1 中所列出的二氧化矽。

表 1

|                                                      | AEROSIL<br>TT600                | AEROSIL<br>90 | AEROSIL<br>130 | AEROSIL<br>150     | AEROSIL<br>200 | AEROSIL<br>300 | AEROSIL<br>380 | AEROSIL<br>OX50 |
|------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| CAS 登錄號碼                                             | 112945-52-5(old No.: 7631-86-9) |               |                |                    |                |                |                |                 |
| 對水的傾向                                                | 親水性                             |               |                |                    |                |                |                |                 |
| 外觀                                                   | 鬆散白色粉末                          |               |                |                    |                |                |                |                 |
| BET 表面積 <sup>1)</sup><br>平方米/克                       | 200±50                          | 90±15         | 130±25         | 150±15             | 200±25         | 300±30         | 380±30         | 50±15           |
| 平均初級粒子尺寸，<br>奈米                                      | 40                              | 20            | 16             | 14                 | 12             | 7              | 7              | 40              |
| 敲緊密度 <sup>2)</sup><br>標準密產物克/升<br>壓緊產物克/升            | 約 60                            | 約 80          | 約 50<br>約 120  | 約 50<br>約 120      | 約 50<br>約 120  | 約 50<br>約 120  | 約 50<br>約 120  | 約 130           |
| (添加 “C” )                                            |                                 |               |                |                    |                |                |                |                 |
| 乾燥減量 <sup>3)</sup><br>(在 105°C 下 2 小時)相<br>對於離開供應廠的% | <2.5                            | <1.0          | <1.5           | <0.5 <sup>9)</sup> | <1.5           | <1.5           | <2.0           | <1.5            |

|                                                |         |         |         |         |         |         |         |         |
|------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 燃燒減量 <sup>4)7)</sup><br>(在 1000℃ 下 2 小時)%      | <2.5    | <1      | <1      | <1      | <1      | <2      | <2.5    | <1      |
| pH <sup>5)</sup><br>(在 4% 水分散液中)               | 3.6-4.5 | 3.7-4.7 | 3.7-4.7 | 3.7-4.7 | 3.7-4.7 | 3.7-4.7 | 3.7-4.7 | 3.6-4.3 |
| SiO <sub>2</sub> <sup>8)</sup> %               | >99.8   | >99.8   | >99.8   | >99.8   | >99.8   | >99.8   | >99.8   | >99.8   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>8)</sup> % | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.08   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>8)</sup> % | <0.003  | <0.003  | <0.003  | <0.003  | <0.003  | <0.003  | <0.003  | <0.01   |
| TiO <sub>2</sub> <sup>8)</sup> %               | <0.03   | <0.03   | <0.03   | <0.03   | <0.03   | <0.03   | <0.03   | <0.03   |
| HCl <sup>8)10)</sup> %                         | <0.025  | <0.025  | <0.025  | <0.025  | <0.025  | <0.025  | <0.025  | <0.025  |
| 篩析剩餘物 <sup>6)</sup> (Mocker<br>法, 45 微米)%      | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.05   | <0.2    |

1) 根據 DIN 66131

2) 根據 DIN ISO 787/XI, JIS K5101/18(未篩過)

3) 根據 DIN ISO 787/II, ASTM D280, JIS K5101/21

4) 根據 DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K5101/23

5) 根據 DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K5101/24

6) 根據 DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

7) 以在 105℃ 下乾燥 2 小時的物質為基準

8) 以在 1000℃ 下煅燒 2 小時的物質為基準

9) 特殊防濕包裝

10) 燃燒流失所致在組成份中的 HCl 含量

可以使用的表面改質劑為下列化合物的群組中之至少一種化合物。

a)  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$  和  $(RO)_3Si(C_nH_{2n-1})$  類型的有機矽烷

類 R=烷基, 諸如甲基-、乙基-、正丙基-、異丙基-、丁基-

$$n = 1 - 20$$

- b)  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$  和  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n-1})$  類型的有機矽烷類

$R$  = 烷基，諸如甲基 -、乙基 -、正丙基 -、異丙基 -、丁基 -

$R'$  = 烷基，諸如甲基 -、乙基 -、正丙基 -、異丙基 -、丁基 -

$R'$  = 環烷基

$$n = 1 - 20$$

$$x + y = 3$$

$$x = 1, 2$$

$$y = 1, 2$$

- c)  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$  和  $X_3Si(C_nH_{2n-1})$  類型的鹵有機矽烷類

$X = Cl, Br$

$$n = 1 - 20$$

- d)  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$  和  $X_2(R')Si(C_nH_{2n-1})$  類型的鹵有機矽烷類

$X = Cl, Br$

$R'$  = 烷基，諸如甲基 -、乙基 -、正丙基 -、異丙基 -、丁基 -

$R'$  = 環烷基

$$n = 1 - 20$$

- e)  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$  和  $X(R')_2Si(C_nH_{2n-1})$  類型的鹵有機矽烷類

$X = \text{Cl}, \text{Br}$

$R' =$  烷基，諸如 甲基 -、乙基 -、正丙基 -、異丙基 -、丁基 -

$R' =$  環烷基

$n = 1 - 20$

f)  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m-R'$  類型的有機矽烷類

$R =$  烷基，諸如 甲基 -、乙基 -、丙基 -

$m = 0.1 - 20$

$R' =$  甲基、芳基 (例如  $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、經取代苯基)

$-\text{C}_4\text{F}_9$ ， $-\text{OCF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ ， $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ ，

$-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2-\text{NH}_2$ ， $-\text{N}_3$ ， $-\text{SCN}$ ， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，

$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ，

$-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$ ，

$-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ ，

$-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ，

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5$ ，

$-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}_3$ ，

$-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，

$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ ，

$-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ ，

$-\text{SH}$

$-\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$  ( $R' =$  烷基、芳基； $R'' = \text{H}$ 、烷基、芳基；

$R''' = \text{H}$ 、烷基、芳基、苯甲基、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}''''\text{R}'''''$ ，其中

$R'''' = \text{H}$ 、烷基且  $R''''' = \text{H}$ 、烷基)

g)  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$  類型的有機矽烷類

$R''$ =烷基

$$x+y=3$$

=環烷基

$$x=1、2$$

$$y=1、2$$

$$m=0.1 \text{ 至 } 20$$

$R^1$ =甲基-、芳基(例如  $-C_6H_5$ 、經取代苯基)

$-C_4F_9$ ， $-OCF_2-CHF-CF_3$ ， $-C_6F_{13}$ ， $-O-CF_2-CHF_2$ ，

$-NH_2$ ， $-N_3$ ， $-SCN$ ， $-CH=CH_2$ ， $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ，

$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ ，

$-OOC(CH_3)C=CH_2$ ，

$-OCH_2-CH(O)CH_2$ ，

$-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$ ，

$-NH-COO-CH_3$ ，

$-NH-COO-CH_2-CH_3$ ，

$-NH(CH_2)_3Si(OR)_3$ ，

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ ，

$-SH$

$-NR'R''R'''$ ( $R'$ =烷基、芳基； $R''=H$ 、烷基、芳基；

$R'''=H$ 、烷基、芳基、苯甲基、 $C_2H_4NR''''R'''''$ ，其中

$R''''=H$ 、烷基且  $R'''''=H$ 、烷基)

h)  $X_3Si(CH_2)_m-R'$  類型的鹵矽烷類

$X=Cl$ ， $Br$

$$m=0.1-20$$

$R'$ =甲基-、芳基(例如  $-C_6H_5$ 、經取代苯基)



$-C_4F_9$  ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$  ,  $-C_6F_{13}$  ,  $-O-CF_2-CHF_2$  ,  
 $-NH_2$  ,  $-N_3$  ,  $-SCN$  ,  $-CH=CH_2$  ,  
 $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$  ,  
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$  ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$  ,  
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$  ,  
 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$  ,  $-NH-COO-CH_3$  ,  
 $-NH-COO-CH_2-CH_3$  ,  $-NH(CH_2)_3Si(OR)_3$  ,  
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$  ,  
 $-SH$

i)  $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$  類型的鹵有機矽烷類

$X=Cl$ 、 $Br$

$R$ =烷基，諸如甲基-、乙基-、丙基-

$m=0.1-20$

$R$ =甲基-、芳基(如  $-C_6H_5$ 、經取代苯基)

$-C_4F_9$  ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$  ,  $-C_6F_{13}$  ,  $-O-CF_2-CHF_2$  ,  
 $-NH_2$  ,  $-N_3$  ,  $-SCN$  ,  $-CH=CH_2$  ,  $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$  ,  
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$  ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$  ,  
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$  ,  
 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$  ,  
 $-NH-COO-CH_3$  ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$  ,  
 $-NH(CH_2)_3Si(OR)_3$  ,  $R$  可為甲基-、乙基-、丙基-、  
 丁基 ,  $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$  ,  $R$  可為甲基-、乙基-、丙

基 - 、 丁 基 -

-SH

j)  $(R_2)_2XSi(CH_2)_m-R'$  類型的鹵有機矽烷類

$X=Cl、Br$

$R=$  烷基

$m=0.1-20$

$R'=$  甲基 - 、 芳基 (如  $-C_6H_5$  、 經取代苯基)

$-C_4F_9$  ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$  ,  $-C_6F_{13}$  ,  $-O-CF_2-CHF_2-NH_2$

,  $-N_3$  ,  $-SCN$  ,  $-CH=CH_2$  ,  $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$  ,

$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$  ,

$-OOC(CH_3)C=CH_2$  ,

$-OCH_2-CH(O)CH_2$  ,

$-NH-CO-N-(CH_2)_5$  ,

$-NH-COO-CH_3$  ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$  ,

$-NH(CH_2)_3Si(OR)_3$  ,

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$  ,

-SH

k)  $R'R_2Si-N-SiR_2R'$  類型的矽氮烷類

|  
H

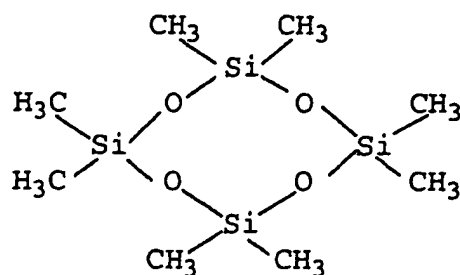
$R=$  烷基、乙烯基、芳基

$R'=$  烷基、乙烯基、芳基

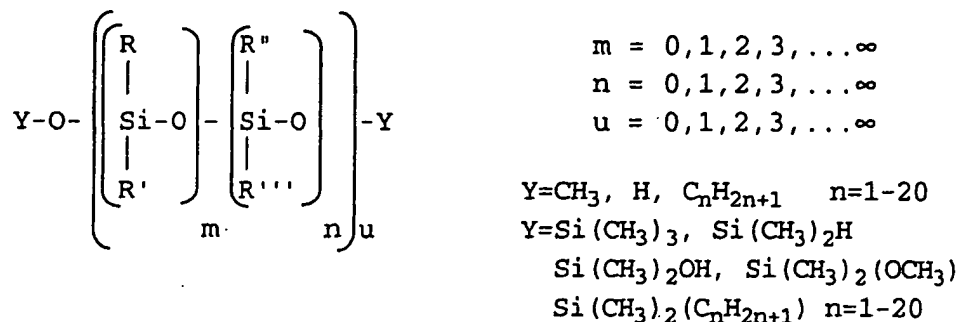
l) D3、D4、D5類型的環狀聚矽氧烷類，其中 D3、D4

和 D5意指各具3、4或5個  $-O-Si(CH_3)_2-$  類型的單元之

環狀聚矽氧烷，如八甲基環四聚矽氧烷 = D4



m) 下面類型的聚矽氧烷或矽酮油類



R=烷基，諸如  $C_nH_{2n+1}$ ，n 為 1 至 20，芳基諸如苯基和經取代苯基， $(CH_2)_n-NH_2$ 、H

R'=烷基諸如  $C_nH_{2n+1}$ ，n 為 1 至 20，芳基諸如苯基和經取代苯基， $(CH_2)_n-NH_2$ 、H

R''=烷基諸如  $C_nH_{2n+1}$ ，n 為 1 至 20，芳基諸如苯基和經取代苯基， $(CH_2)_n-NH_2$ 、H

R'''=烷基諸如  $C_nH_{2n+1}$ ，n 為 1 至 20，芳基諸如苯基和經取代苯基， $(CH_2)_n-NH_2$ 、H

有關表面改質劑，較佳者係使用下列矽烷：

辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、六甲基二矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、十六烷基三乙氧基矽烷、二甲基聚矽氧烷、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、九氟己基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三乙氧基矽烷、胺

，使硫化橡膠具有意外地高透明性之可能性。

用於彈性體應用時，可以採用分子量在 400000 與 600000 之間的聚二甲基矽氧烷，其係經由添加調節劑而製備者，該調節劑為諸如六甲基-或二乙烯基四甲基-二矽氧烷且載有相應的末端基。為了改良硫化橡膠的行為及抗撕扯傳播性，常在反應混合物中添加乙烯基甲基二氯矽烷以將少量(<1%)的乙烯基組建到主鏈中作為取代基(VMQ)。

可用在矽酮橡膠內的其他組份為交聯劑、填充料、觸媒、色素、不黏劑、增塑劑及黏著促進劑。

填充料分為強化性與非強化性填充料。

非強化性填充料的特徵在於與矽酮聚合物的極弱交互作用。彼等包括白堊、細石英粉、矽藻土、雲母、高嶺土、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。其粒徑為 0.1 微米大小之級次。彼等的功能為提高在未硫化狀態中的配料之黏度及增加硫化橡膠的 Shore 硬度和彈性模量。於經表面處理過的填充料之情況中，也可達到抗扯強度之改良。

強化性填充料主要為具有 >125 平方米/克的表面積之高度分散性矽石。其強化作用可歸因於填充料與矽酮聚合物之間的鍵結。此等鍵結係在矽石表面的矽烷醇基(3-4.5  $\text{SiOH}$  基/平方奈米)與  $\alpha, \omega$ -二羥基聚二甲基矽氧烷的矽烷醇基之間通過氫對矽氧烷鏈的氧之鍵結而形成。此等填充料-聚合物交互作用的結果為黏度增加及在玻璃轉變溫度上和結晶行為上的改變。另一方面，聚合物-填充料鍵結

可促成機械性質上的改進，但也可能導致橡膠的過早綑膠硬化 (crepe hardening)。

在強化性填充料與非強化性填充料之間中途處係由滑石所佔據。此外，也利用填充料於特別效用。彼等包括用氧化鐵、氧化鋯或鋯酸鋇來增加熱穩定性。

矽酮橡膠的其他組份可包括觸媒、交聯劑、色素、不黏劑、增塑劑和黏著促進劑。

增塑劑為特別需要用來調定低彈性模量者。內部黏著促進劑係以官能性矽烷為基，其於一方面可與基質交互作用而於另一方面與交聯性矽酮聚合物交互作用 (主要用於 RTV-1 橡膠中)。

過早綑膠硬化會被低分子量或單體型，富矽烷醇化合物 (如二苯基矽烷二醇， $\text{H}_2\text{O}$ ) 所阻遏。彼等可經由更快速地與填充料反應而阻止在矽酮聚合物與填充料的矽烷醇基之間的過度交互作用。經由用三甲基矽烷基部份覆蓋填充料 (用甲基矽烷處理填充料) 也可達到相應的效用。

另一種可能性為經由化學方式改質矽酮聚合物 (用苯基聚合物或含硼聚合物) 或與有機聚合物 (丁二烯-苯乙烯共聚物) 摻合而改變。

液體矽酮橡膠 (LSR) 在分子結構上幾乎等同於 HTV 矽酮橡膠，HTV 矽酮橡膠在約 10000 SiO 單位的鏈長度時具有 15 至 30kPas 的黏度。不過，就平均分子鏈長度而論，其較低 6 倍，此意表其黏度較低 1000 倍 (20 至 40Pas)。在加工者的支配下有兩個等量的成分 (A 和 B)，彼等都

表 2

本發明表面改質之矽石與比較用矽石之物理化學數據

|       | 敲緊密度<br>[克/升] | 乾燥減量<br>[%] | 燃燒減量<br>[%] | pH  | C 含量<br>[%] | K 含量<br>(以 K <sub>2</sub> O 計算)<br>[ppm] | BET 比表面積<br>[平方米/克] |
|-------|---------------|-------------|-------------|-----|-------------|------------------------------------------|---------------------|
| 比較用矽石 | 60            | 0.8         | 4.9         | 8.4 | 4.2         | <5                                       | 204                 |
| 本發明矽石 | 59            | 0.5         | 5.6         | 7.3 | 3.9         | 410                                      | 194                 |

LSR 矽酮橡膠組成物之製備

根據下面的程序在 LSR 矽酮橡膠組成物中試驗本發明矽石：

於一行星型溶解器中，將 20% 矽石以緩慢速度 ( $50/500\text{mm}^{-1}$  行星型混合器/溶解器) 摻加到有機聚矽氧烷中 (Silopren U 10, GE Bayer Silicones)。在矽石被完全濕潤之際立即施加約 200 毫巴 (mbar) 的真空且在 100rpm 行星型攪拌器和 2000rpm 溶解器下進分散 30 分鐘 (用自來水 (mains water) 冷卻)。於冷卻後，可將基質混合物交聯。

於摻加後，該混合物形成具有低黏度的流體物團。在 30 分鐘的分散之後，黏度會略為減低。秤取出 340 克該基質混合物到一不鏽鋼燒杯中。在該混合物中依序秤取入 6.00 克的抑制劑 (2% 純度的 ECH 在矽酮聚合物 U1 中) 和 0.67 克的鉑觸媒溶液及 4.19 克的 Silopren U730，且用  $n=500\text{rpm}$  的速度勻化及除氣。

硫化：

對於 2 毫米硫化橡膠的硫化，需要  $4*50$  克或  $2*100$

克的混合物。然後在壓機內以 100 巴的壓力和 120℃ 溫度將板壓 10 分鐘。對於 6 毫米硫化橡膠的硫化，需要 120 克混合物。於壓機中，在 100 巴的壓力和 120℃ 溫度下壓該板 12 分鐘。其後在 200℃ 烤箱內將該硫化橡膠後續硫化 4 小時。

表 3

含 20% 矽石的流變學性質

|       | 屈服點[Pa] | 黏度<br>D=10s <sup>-1</sup> [Pas] |
|-------|---------|---------------------------------|
| 比較例   | 0       | 158                             |
| 實施例 1 | 0       | 152                             |

表 4

含 20% 矽石的硫化橡膠之機械和光學性質

| 矽石         | 抗張強度<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | 斷裂伸長率<br>[%] | 抗撕扯傳播性<br>[N/mm] | 硬度<br>[Shore A] | 回跳彈性<br>[%] | 透光率<br>[DE/D65] |
|------------|------------------------------|--------------|------------------|-----------------|-------------|-----------------|
| 比較例        | 5.6                          | 396          | 20               | 43              | 61          | 43              |
| 本發明<br>實施例 | 5.6                          | 398          | 19               | 43              | 64          | 49              |

表 4 摘列出機械和光學檢驗之結果。其中要強調的是本發明實施例的極高透光率，其較比較實施例更高 14%。

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：表面改質之矽石

經由對發煙矽石在鉀化合物存在中施以表面改質而製備具有下列數據之表面改質之發煙矽石

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| BET 表面積，平方米/克     | 25-400      |
| 平均初級粒子尺寸，奈米       | 5-50        |
| pH：               | 3-10        |
| 碳含量，重量%           | 0.1-10      |
| 鉀含量(以氧化鉀形式計算)，重量% | 0.000001-40 |

其可作為填充料用於 LSR 矽酮橡膠組成物中。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

### Surface-modified silicas

Surface-modified, fumed silica having the data

|                                                                 |               |
|-----------------------------------------------------------------|---------------|
| BET surface area, m <sup>2</sup> /g:                            | 25 - 400      |
| Average primary particle size, nm:                              | 5 - 50        |
| pH:                                                             | 3 - 10        |
| Carbon content, % by weight:                                    | 0.1 - 10      |
| Potassium content (calculated as potassium oxide), % by weight: | 0.000001 - 40 |

is prepared by subjecting a fumed silica to surface modification in the presence of potassium compounds.

It can be used in LSR silicone rubber compositions as a filler.



七、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

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

100年10月13日修正替換頁

表面改質可經由，適當時，先用其中有溶解鉀化合物的溶液，然後，於適當時，用水再用表面改質劑，噴佈矽石。該噴佈也可用相反順序或甚至同時地進行。所用的水可用酸予以酸化，例如用鹽酸，酸化到 pH7 至 1。若採用二或多種表面改質劑時，彼等可一起，分開地，依序或以混合物形式採用。

表面改質劑或多種改質劑可經溶解在適當的溶劑內。也可以使用其中有溶解鉀化合物之表面改質劑溶液。噴佈結束後可接著混合 5 至 30 分鐘。

隨後在 20 至 400℃ 溫度下熱處理該混合物 0.1 至 6 小時之期間。該熱處理可在惰性氣體，例如，氮氣下進行。

另一種矽石表面改質方法可經由將矽石；於適當處，先與其中有溶解鉀化合物的溶液混合，然後或同時與蒸氣形式的表面改質劑混合，且隨後在 50 至 800℃ 溫度下熱處理該混合物一段 0.1 至 6 小時之期間。該熱處理可在惰性氣體，諸如氮氣下，進行。

該熱處理也可以在各具不同溫度的許多階段中進行。

表面改質劑或多種改質劑可以使用單流體、雙流體或超聲波式噴嘴來施加。

表面改質可在帶有噴佈裝置的可加熱混合器和乾燥器中，連續地或批式地進行。

發煙矽石或二氧化矽為利用火焰水解或高溫水解製備成的矽之氧化物。

此方法係從 Ullmann's Encyklopädie der technischen

100年10月13日修正替換頁

基丙基三乙氧基矽烷、六甲基二矽氮烷。

特別較佳者為使用六甲基二矽氮烷、二甲基聚矽氧烷、辛基三甲氧基矽烷及/或辛基三乙氧基矽烷。

可以使用的鉀化合物為所有的鉀化合物，較佳者為氯化鉀、溴化鉀、氫氧化鉀、醋酸鉀、己二酸鉀、苯甲酸鉀、碳酸鉀、檸檬酸鉀、甲酸鉀、反丁烯二酸鉀、葡萄糖酸鉀、乳酸鉀、蘋果酸鉀、硝酸鉀、草酸鉀、丙酸鉀、丁二酸鉀、硫酸鉀、酒石酸鉀、酒石酸氫鉀、甘油磷酸鉀、天冬胺酸氫鉀；且特別較佳者為氯化鉀和氫氧化鉀。

鉀化合物可用水溶液形式使用。該溶液可為高度稀到濃到飽和點者。較佳者為使用濃度為 0.01%至 10%，特別較佳者 0.1%至 2%，之溶液。

本發明進一步提供一種 LSR 矽酮橡膠組成物，其特徵在於其包含具有下列特性物理化學數據之表面改質之矽石：

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| BET 表面積，平方米/克     | 25-400      |
| 平均初級粒子尺寸，奈米       | 5-50        |
| pH：               | 3-10        |
| 碳含量，重量%           | 0.1-10      |
| 鉀含量(以氧化鉀形式計算)，重量% | 0.000001-40 |

在將本發明矽石摻加到矽酮橡膠中的情況下，該矽酮橡膠獲得完全創新的性質。

該疏水化也促成具有高表面積的發煙二氧化矽之大量摻加，加上，令人訝異地，達到優良流變學性質及，再者

99年10月13日修正替換頁

已經包括填充料，硫化劑和，適當者，其他添加劑。

所用填充料為與 HTV 混合物中相同的矽石和添加劑。起始聚合物的低黏度特別需要在特別開發的混合組件中強力的摻加與混合，以獲得均勻的分佈。為幫助填充料的摻加且為了避免綳膠硬化，要使矽石成為完全疏水性一大部份是在混合操作中且利用六甲基二矽氮烷(HMDS，或 HMDZ)而原位(in situ)完成。

LSR 混合物的硫化係經由氫矽烷基化，即經由甲基氫矽氧烷(在分子中具有至少三個 SiH 基)對聚合物所含乙烯基的加成反應而完成，其中用到以 ppm 量的 Pt(0)錯合物之催化作用，交聯劑和觸媒係於供給時存在於分開的成分中。特定的抑制劑，如 1-乙炔基-1-環己醇，可防止諸成分在經混合後的過早硫化起始，且在室溫下產生約 3 天的滴落時間(dropping time)。該條件可經以鉑和起始劑的濃度而在顯著範圍內調整。

逐增加，LSR 混合物被考慮用於製造電傳導性矽酮橡膠產品，係因為與 HTV 典型的過氧化物硫化相異地，其加成交聯不會被爐黑所阻斷之故(HTV 混合物較佳地係用乙炔黑操作)。傳導性爐黑也比石墨或金屬粉末更易於摻加和分散，而以銀為較佳者。

本發明矽酮橡膠組成物具有下列優點：

對 LSR(液體矽酮橡膠)的研究令人訝異地顯示本發明實施例 1 矽石，在與具有相同或相似表面積，在配料部份具有相同或相似的流變性質且在硫化橡膠部份相同或相似

103年10月12日修正替換頁

的機械性質之 Aerosils(發煙矽石)相比較之下，展現出確定地高硫化橡膠透明性。

使用本發明矽石，可以使所用材料因為彼等的疏水性而具有低黏度和屈服點，可以非常容易且快速地分散和摻加，且所以在製程中不需暴露於高剪力。本發明矽酮橡膠組成物令人訝異地展現出呈非常高透光率形式之改良光學性質。

### 【實施方式】

#### 實施例

##### 本發明實施例之製備

於一混合器中給入 2.5 仟克發煙矽石 AEROSIL®300，其具有說明敘述中所載特性數據，且在強力混合之下，先用 0.125 仟克的氯化鉀水溶液(含 1.58 克 KCl)噴佈該矽石，隨後用 0.45 仟克的六甲基二矽氮烷噴佈。於噴佈結束之後，繼續混合 15 分鐘，且接著在 25℃ 下熱處理 5 小時，然後在 140℃ 處理 2 小時。

##### 比較矽石之製備

於一混合器中給入 2.5 仟克發煙矽石 AEROSIL®300 且在強力混合之下，先用 0.125 仟克水再用 0.45 仟克六甲基二矽氮烷噴佈該矽石。於噴佈結束後，繼續混合 15 分鐘且接著在 25℃ 下熱處理 5 小時，隨後在 140℃ 處理 2 小時。

附件 5A：第 096137835 號申請專利範圍修正本

民國 100 年 10 月 13 日修正

## 十、申請專利範圍

1. 一種表面改質之發煙矽石，其特徵在於彼等具有下列特性物理化學數據：

BET 表面積，平方米/克 25-400

平均初級粒子尺寸，奈米 5-50

pH：3-10

碳含量，重量% 0.1-10

鉀含量(以氧化鉀形式計算)，重量% 0.000001-40，

且在於其係經由一方法而製備，該方法中係將發煙矽石用已知方式予以表面改質，且在該表面改質反應之前及/或期間使用一種在其中有鉀化合物溶解之溶液來進行噴佈。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之表面改質之發煙矽石，其中其係經由一方法而製備，該方法中係將發煙矽石用已知方式並以選自以下之物質予以表面改質：

辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、六甲基二矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、十六烷基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、九氟己基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三乙氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷及二甲基聚矽氧烷，

3年10月20日修正替換頁

且在該表面改質反應之前及/或期間使用一種在其中有濃度為 0.01%至 10%之鉀化合物溶解之水性溶液來進行噴佈，其中該鉀化合物為選自氯化鉀、溴化鉀、氫氧化鉀、醋酸鉀、己二酸鉀、苯甲酸鉀、碳酸鉀、檸檬酸鉀、甲酸鉀、反丁烯二酸鉀、葡萄糖酸鉀、乳酸鉀、蘋果酸鉀、硝酸鉀、草酸鉀、丙酸鉀、丁二酸鉀、硫酸鉀、酒石酸鉀、酒石酸氫鉀、甘油磷酸鉀及天冬胺酸氫鉀。

3.一種製備根據申請專利範圍第 1 或 2 項之表面改質之發煙矽石之方法，其特徵在於將發煙矽石用已知方式予以表面改質，且在該表面改質反應之前及/或期間使用一種在其中有鉀化合物溶解之溶液來進行噴佈。

4.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中將發煙矽石用已知方式並以選自以下之物質予以表面改質：

辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、六甲基二矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、十六烷基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、九氟己基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三乙氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷及二甲基聚矽氧烷，

且在該表面改質反應之前及/或期間使用一種在其中有濃度為 0.01%至 10%之鉀化合物溶解之水性溶液來進行噴佈，其中該鉀化合物為選自氯化鉀、溴化鉀、氫氧化鉀、醋酸鉀、己二酸鉀、苯甲酸鉀、碳酸鉀、檸檬酸鉀、甲酸鉀

、反丁烯二酸鉀、葡萄糖酸鉀、乳酸鉀、蘋果酸鉀、硝酸鉀、草酸鉀、丙酸鉀、丁二酸鉀、硫酸鉀、酒石酸鉀、酒石酸氫鉀、甘油磷酸鉀及天冬胺酸氫鉀。

5.一種矽酮橡膠組成物，其特徵在於其含有根據申請專利範圍第 1 或 2 項之表面改質之發煙矽石。

6.一種液體矽酮橡膠 (LSR) 矽酮橡膠組成物，其特徵在於其含有根據申請專利範圍第 1 或 2 項之表面改質之發煙矽石。