

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94102753

※ 申請日期：94.1.28

※IPC 分類：C08K 9/06

一、發明名稱：(中文/英文)

預先處理之沉澱矽土作為聚矽氧彈性體之補強填料之用途及藉由冷混合所獲得之可固化的聚矽氧彈性體組合物

USE OF A PRETREATED PRECIPITATED SILICA AS A
REINFORCING FILLER FOR SILICONE ELASTOMER AND THE
CURABLE SILICONE ELASTOMER COMPOSITIONS THUS
OBTAINED BY COLD MIXING

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 法商隆迪亞化學公司

RHODIA CHIMIE

2. 日商信越化學工業股份有限公司

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 丹尼爾 戴洛斯

DELOS, DANIEL

2. 尾崎 淳

OZAKI, JUN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 法國玻隆畢安可市艾達斯蓋洛街26號

26, QUAI ALPHONSE LE GALLO, 92512, BOULOGNE

BILLANCOURT CEDEX, FRANCE

2. 日本國東京都千代田區大手町2丁目6番1號

6-1, OHTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE

2. 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾格尼思 波提爾

POTTIER, AGNES

2. 黃克明

HWANG, KYU-MIN

3. 五十嵐 稔

IGARASHI, MINORU

4. 原田 直彥

HARADA, NAOHIKO

5. 中村 務

NAKAMURA, TSUTOMU

國 籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE

2. 韓國 KOREA

3.-5. 均日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2004年01月30日；04290243.7

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於預先處理之沉澱矽土作為聚矽氧彈性體之補強填料之用途及係關於所獲得之可固化的聚矽氧彈性體組合物。

【先前技術】

已知聚矽氧彈性體係一種特殊合成彈性體，其給予許多工業應用所需之機械與化學性質(例如，電效能、耐化學性、高溫穩定性)一個良好折中。其亦可在醫藥上及健康護理應用中使用。

聚矽氧聚合物本身相對較弱。為獲得有用的工程性質，吾人必需藉由併入一種與此聚矽氧彈性體化學相容的填料來補強該彈性體。此外，對於加工性以及良好存放期控制而言需要在混合聚矽氧彈性體與填料期間(意即混料階段)添加稱作加工助劑或增塑劑(或甚至是軟化劑或反結構化劑)之反應性流體。因此，聚矽氧彈性體、補強填料及加工助劑(增塑劑)係聚矽氧彈性體組合物之主要成份。接著硫化作用需要固化化合物。

補強填料提供機械強度。吾人熟知在此技術中使用煙霧狀矽土作為聚矽氧橡膠組合物之補強填料。煅製矽土在聚矽氧橡膠組合物中用為補強組份；但所獲得之性質並不總是令人滿意且煅製矽土亦具有相當昂貴之缺點。

聚矽氧彈性體之其它補強填料在於沉澱矽土。然而，沉澱矽土並不經常提供與藉由使用煙霧狀矽土所獲得之彼等

機械性質同樣高的機械性質。此外，由於在其表面所吸附之水的存在，除非可維持壓力否則在固化步驟期間可發生吸水；因此，沉澱矽土主要用於補強模製工藝應用之聚矽氧彈性體組合物。

加工助劑(或增塑劑)係功能性流體(或在混料生成該等流體期間水解之化學製品)，其以化學方法改質矽土補強填料之表面以減小聚矽氧彈性體/填料相互作用水平。在不使用加工助劑下形成氫鍵；事實上，填料表面上之側位羥基(OH)與聚矽氧彈性體主鏈上之氧(O)形成二級鍵；此作為時間函數增大以使僅含有聚矽氧彈性體和矽土填料之未經固化之組合物硬化或結構老化：此效應稱為"皺紋硬化(crepe hardening)"。此不利地影響組合物之加工性以使其在研磨機中上粉碎或破裂而不是形成光滑的連續段。

聚矽氧彈性體通常在內部混合器(例如Banbury型混合器或和麵機)中與其它組份混合(混合或混料階段)。聚矽氧彈性體最通常先裝填，接著是加工助劑、補強填料及可能之添加劑，但此次序可修改。

在混料階段中添加加工助劑需要熱處理：藉由熱混合將補強矽土填料引入聚矽氧彈性體中，其亦允許轉移組合物及穩定性質。

該等熱混合過程消耗許多能量。此外，該等過程之混合時間通常較高，且接著降低生產率。最後，加工助劑並不總是廉價組份。

【發明內容】

本發明之一目的係提供一種先前技術之補強方法的替代方法。

本發明之一目的係在不進行熱混合下允許得到可固化的補強聚矽氧彈性體組合物，意即在混料(混合)階段期間不產生熱，減小混合時間，且較佳在將補強填料併入聚矽氧彈性體期間不添加任何加工助劑/增塑劑。

在本發明之範疇內進行之聚矽氧彈性體/補強填料混合係一冷混合過程，意即其中該補強填料在室溫下可藉由混合來併入聚矽氧彈性體中。

此外，其係一快速混合過程；與熱混合過程中之混合時間相比，該混合時間減小。

另外，本發明之一目的係提供顯示非常良好之物理性質之經補強的聚矽氧彈性體組合物，該等物理性質至少與執行熱混合所獲得之彼等物理性質相似，詳言之就塑性而言(初始塑性、經時間演變之塑性)。

最後，藉由根據本發明固化此等經補強之聚矽氧彈性體組合物所獲得的固化組合物的形式非常令人滿意。

為達成此等目的，本發明之主要目標係藉由至少一有機矽烷疏水化合物或一疏水聚矽氧油預先處理之沉澱矽土作為聚矽氧彈性體之補強填料之用途，該預先處理之矽土藉由冷混合併入聚矽氧彈性體中，該預先處理之矽土具有下列特性：

- 50至450 m²/g範圍內之BET比表面積；
- 於80之水濕性；

- 低於0.1重量%之硫含量。

在本描述中，該預先處理(或經表面改質)之矽土對應於藉由至少一有機矽烷疏水化合物或一疏水聚矽氧油處理沉澱矽土之後所獲得之矽土。以同樣方式，未預先處理之矽土對應於藉由至少一有機矽烷疏水化合物或一疏水聚矽氧油處理之前的沉澱矽土，該未預先處理之矽土係獲得預先處理之矽土的沉澱矽土。

沉澱矽土意指藉由諸如鹼金屬矽酸鹽之矽酸鹽(例如矽酸鈉)與酸(例如硫酸)之沉澱反應；此處可用之任何矽土沉澱方法：詳言之，在矽酸鹽介質中添加酸、在水或矽酸鹽介質中全部或部分同時添加酸及矽酸鹽所獲得的任何矽土。

本發明中所用之預先處理之矽土具有一在50至450 m^2/g 範圍內、較佳在60至250 m^2/g 範圍內、詳言之在65至150 m^2/g 範圍內的BET比表面積。此BET比表面積可包含在75與110 m^2/g 之間。

該比表面積係藉由 *Journal of the American Chemical Society*，第60卷，第309頁，1938年2月中所描述之BRUNAUER-EMMET-TELLER方法來測定且根據NF T 45007標準(1987年11月)。

本發明中所用之預先處理之矽土的水濕性低於80，且較佳在10至75範圍內，詳言之在35至75範圍內。其可在50至75範圍內，例如在55至70範圍內。

水濕性(或疏水化指數)係藉由必須添加至由50 ml水及

200 mg SiO₂組成之混合物以形成均質懸浮液之甲醇的體積V來測定。水濕性等於 $[V/(V+50)] \times 100$ 。

本發明中所進行之預先處理之矽土具有低於0.1重量%、較佳低於0.05重量%之硫含量。

該預先處理之矽土通常顯示至少1.8重量%、較佳在2重量%至5重量%範圍內的碳含量。其碳含量可包含在2重量%與4重量%之間，例如在2重量%與3重量%之間。

有利地，根據本發明所用之預先處理之矽土具有小於80、較佳小於50、詳言之小於30的參數C。其通常大於15。

參數C(或BET常數C)係無機材料(矽土)表面上之惰性氣體吸附之淨熱的指數函數，其決定無機材料(矽土)之表面極性。吸附之淨熱與殘餘表面極性基團之濃度相關。參數C反映矽土之疏水性程度：矽土越疏水，參數C越小。更多細節在美國專利第6,193,412號中提及。

預先處理之矽土較佳呈現低於30 μm、詳言之低於25 μm、例如低於20 μm之粒徑中位數。其粒徑中位數可低於15 μm，例如低於10 μm，或甚至低於5 μm。其通常大於1 μm。

平均粒徑係藉由下列方法來量測：

此方法在於藉由雷射繞射粒度儀在純乙醇中粒度分析該矽土。使用下列裝置/材料：Malvern Mastersizer 2000雷射繞射粒度儀(模數：hydro 2000 S；泵轉速：1700 rpm；分析時間：12秒；光學模型：乙醇中之P2矽土)、50 ml高量杯、精密天平、50 ml量筒、純乙醇、磁力攪拌器、Pasteur吸管。

以純乙醇將粒度儀之池(basin)沖洗兩次。接著如下執行該方法：

- 稱量2 g粉末砂土樣品且將此等2 g放入量杯中，
- 在量杯中添加50 ml純乙醇並用磁力攪拌器攪拌5分鐘，
- 以Pasteur吸管將所獲得之樣品溶液傾倒至粒度儀之池中(樣品溶液必須在攪拌期間自量杯吸取以使得在吸管中具有均質的樣品溶液，且在該吸管中不能保存同樣的樣品溶液以避免沉降)，直至得到在10%與20%之間、通常為10%的光濃度，
- 將參數輸入電腦中，
- 運行分析週期，
- 以純乙醇將粒度儀之池沖洗兩次。

較佳地，在20℃下、71%(另51%)之控制相對濕度下量測之未預先處理砂土與預先處理砂土在吸水量上之差異為至少1.5%(另一為至少1.0%)。詳言之，藉由有機矽烷疏水化合物或疏水聚矽氧油處理後之砂土的吸水量減少顯示表面矽烷醇基在很大部分上已經中和。

吸水量表示砂土樣品在給定相對濕度(51%或71%)下吸收水的量。

在本狀況下，吸水量係如下量測：

最初，在乾燥烘箱中於200℃下使砂土樣品經受解吸附作用歷時3小時。隨後將砂土樣品置放於恆定相對濕度(51%或71%)及恆定溫度(20℃)下之乾燥器中。吸水量係藉

由樣品相對於乾燥產物之重量百分比來量測。

未預先處理之沉澱矽土(自其獲得預先處理之矽土)的特徵具有重要性。

較佳地，未預先處理之矽土係多微孔的且通常呈現BET比表面積 S_{BET} 及CTAB比表面積 S_{CTAB} ，以使其差異($S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$)高於 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、詳言之高於 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

CTAB比表面積係藉由根據NF T 45007 標準(1987年11月)(5.12)以三甲基十六烷基銨之吸附率來確定的外表面積。

通常，未預先處理之矽土具有在 110 至 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內、較佳在 150 至 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內且例如在 185 至 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之BET比表面積。其通常具有在 70 至 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內、較佳在 110 至 $190 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內且例如在 115 至 $185 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之CTAB比表面積。

未預先處理之矽土之硫含量較佳小於 0.1 重量%、詳言之小於 0.05 重量%。

未預先處理之矽土可顯示在 5.0 至 6.5 範圍內、詳言之在 5.4 至 6.3 範圍內之pH值。

該pH係根據ISO 787/9標準(在水中 5% 之懸浮液的pH)來量測。

未預先處理之矽土可擁有至少 0.15 重量%、詳言之在 0.15 重量%與 0.6 重量%之間之鋁含量(以 Al_2O_3 表示)；此含量(例如)在 0.2 重量%至 0.4 重量%範圍內。

在本發明範圍內，對於 100 重量份之聚矽氧彈性體而

言，最經常使用10至60重量份、詳言之20至60重量份、例如30至50重量份之預先處理之砂土。

在本發明之一實施例中，沉澱砂土藉由至少一疏水聚矽氧油、較佳聚矽氧烷油、詳言之聚二甲基矽氧烷油或羥基終止之聚矽氧烷油來預先處理。

根據此實施例之一變體，預處理可如下執行：

(例如)由源自沉澱反應之濾餅組成且經崩解之沉澱砂土較佳作為含水懸浮液或漿料(例如具有在14重量%至24重量%之範圍內、詳言之在18重量%至22重量%範圍內之乾燥固體含量)與疏水聚矽氧油且較佳與界面活性劑混合。此混合通常在室溫下進行。聚矽氧油/砂土重量比(以乾燥砂土重量計)可在5%與20%之間、詳言之在6%與15%之間。界面活性劑/砂土重量比(以乾燥砂土重量計)可在0%與2%之間、詳言之在0.2%與2%之間，例如在0.5%與1.5%之間。在混合數分鐘之後，形成穩定的乳液，將其進一步噴霧乾燥以在沉澱砂土上執行聚矽氧油之均勻塗覆。接著可使所得固體(例如粉末)在多於1小時期間(例如在2小時期間)經受熱處理(在高於200°C之溫度下)以顯著確保預先處理砂土之疏水性質的永久性。

根據本實施例之較佳變體，預處理較佳在於下列乾燥浸漬過程：

較佳地，在15至100°C範圍內、詳言之在50至85°C範圍內、例如在65至75°C範圍內之溫度下單獨混合之後，為確保全部砂土顆粒中之均質溫度分佈，固體形式之較佳未研

磨的沉澱矽土最好在15至100℃範圍內、詳言之在50至85℃範圍內、例如在65至75℃範圍內之溫度下與疏水聚矽氧油混合(較佳地，在混合沉澱矽土數分鐘期間添加疏水聚矽氧油，接著將混合維持(例如)45與90分鐘之間以確保均質的表面處理)。以一有利方式，該疏水聚矽氧油並非以含水乳液形式使用。聚矽氧油/矽土重量比可在7%與22%之間、詳言之在10%與18%之間。顯著確保預先處理矽土之疏水性質之永久性的最終熱處理通常在多於1小時期間、例如在1.5與3小時之間於150至370℃範圍內、較佳230至360℃之溫度下執行；此溫度可在230至300℃範圍內、詳言之在240至295℃範圍內、例如在245至290℃或245至275℃範圍內；其可在300至360℃範圍內、詳言之在310至360℃或310至350℃範圍內。接著，可將所獲得之矽土研磨以得到所要的粒徑中位數。

在另一實施例中，沉澱矽土係藉由至少一有機矽烷疏水化合物來預先處理。

該有機矽烷疏水化合物較佳具有式 $R_nSiX_{(4-n)}$ ，其中：

相同或不同之R為烷基及/或烯基，

相同或不同之X為鹵素基或烷氧基或矽醇化物基(諸如(例如)矽醇鉀(Si-OK)、矽醇鈉(Si-ONa))，

n等於1、2或3。

通常，相同或不同之R為乙烯基及/或較佳為甲基、乙基或丙基之 C_1-C_6 烷基。

相同或不同之X通常為較佳為Cl之鹵素基或矽醇化物

可保持在室溫下直到添加有機矽烷化合物結束，接著升高溫度，較佳直到至少為70°C(詳言之至少75°C)之溫度，接著可將所獲得之懸浮液在因此達到之溫度下靜置(例如)至少45分鐘。

根據另一可能之替代方法，沉澱矽土之懸浮液(或漿料)之溫度在添加有機矽烷化合物期間可維持在高值下、較佳在至少75°C(詳言之至少80°C)之值下，接著可允許所獲得之懸浮液在同一溫度下靜置(例如)至少45分鐘。

在此等兩種替代方法中，在可能之靜置(熟化)之後，接著降低所獲得之懸浮液之pH值，較佳直至小於6。

接著將該懸浮液過濾/洗滌及乾燥(詳言之噴霧乾燥)。

在大於1小時期間(例如2小時期間)可執行進一步熱處理(在高於200°C、且較佳低於290°C之溫度下)，以顯著確保預先處理矽土之疏水性質的永久性。

本發明中所用之聚矽氧彈性體通常為至少一有機聚矽氧烷。

根據本發明，該聚矽氧彈性體係由平均組合通式 $R^1_p SiO_{(4-p)/2}$ (1)代表之有機聚矽氧烷。

在此式(1)中，相同或不同之 R^1 代表未經取代或經取代之單價烴基，其較佳具有1至10個碳原子且尤佳具有1至8個碳原子，詳言之其在以下各基團中選擇：諸如甲基、乙基、丙基、丁基之烷基、諸如環己基之環烷基、諸如乙烯基、烯丙基、丁烯基之烯基、諸如苯基及甲苯基之芳基、以及其中鍵結至以上基團內之碳原子之氫原子的一部分或

全部經鹵素原子或氰基或其諸如氯甲基、三氯丙基及氰基乙基之類似基團取代的基團。

至少80莫耳%、詳言之至少95莫耳%之 R^1 基團較佳為甲基。

此外，烯基併入 R^1 基團總量內之比率應較佳為0.01莫耳%至20莫耳%、且甚至更佳為0.025莫耳%至5莫耳%。在小於0.01莫耳%之值下，硫化可不令人滿意，而在超過20莫耳%之值下，橡膠之可使用性及機械特性可惡化。

此外， p 為在1.90至2.05範圍內之數字。

式(1)之有機聚矽氧烷應較佳基本上為直鏈結構，雖然其亦可為兩種或兩種以上具有不同分子結構之化合物的混合物。該分子鏈終端應較佳經諸如二甲基乙烯基甲矽烷基、甲基二乙烯基甲矽烷基或三乙烯基甲矽烷基之含有甲矽烷基之烯基來阻斷。此外，以上有機聚矽氧烷之平均聚合程度應通常為100至20,000、且較佳為3,000至10,000。在小於100之值下，不能達成良好的機械特性，而在超過20,000之值下，難以添加填料或與填料混合。

通常，本發明中所用之聚矽氧彈性體具有小於1重量%之具有20或小於終端羥基或烷氧基之聚合程度的有機聚矽氧烷。

預先處理矽土可根據本發明以懸浮液或漿料形式、或較佳以固體形式使用。

根據本發明，該預先處理矽土藉由在室溫下、詳言之在15與25°C之間混合來有利地併入聚矽氧彈性體中。

在本發明範疇內執行之混合(混料)階段接著為一個能源節約過程。

與熱混合過程中之聚矽氧彈性體/補強填料混合時間相比，本發明允許聚矽氧彈性體/補強填料混合時間減小較佳至少3倍、例如4倍。在本發明中，聚矽氧彈性體/補強填料混合時間通常在0.2與5小時之間、詳言之在0.2與0.5小時之間、例如在0.4與1.5小時之間。

在本發明範疇內執行之混合階段接著為生產率增大過程。

該預先處理砂土係藉由較佳不添加任何加工助劑/增塑劑之冷混合併入聚矽氧彈性體中。

在本發明範疇內執行之混合階段較佳為成本減小過程。

藉由根據本發明之使用所獲得之聚矽氧彈性體組合物表現至少與藉由執行熱混合所獲得之此等聚矽氧彈性體組合物同樣好的物理性質，詳言之就塑性而言。

本發明允許減小與該預先處理砂土混合之聚矽氧彈性體、意即所獲得之聚矽氧彈性體組合物之塑性隨時間之增加。

根據本發明與預先處理砂土混合之聚矽氧彈性體，且接著所獲得之聚矽氧彈性體組合物通常具有在200至300範圍內之初始塑性。該聚矽氧彈性體組合物之黏度不太高且此組合物不太黏：加工性非常令人滿意。

根據本發明，初始塑性的增加在與預先處理砂土混合之聚矽氧彈性體，意即所獲得之聚矽氧彈性體組合物24小時

之後通常低於110、詳言之低於90且甚至例如低於70(尤其是在使用烷基矽烷疏水化合物或疏水聚矽氧油時)；無皺紋硬化效應發生。

塑性係根據JIS K 6249標準(2003)來量測。

藉由使用上文定義之預先處理矽土所獲得之聚矽氧彈性體組合物在老化時最好不經受渾濁現象。

本發明亦具有得到包含至少一聚矽氧及至少一補強填料之可固化的聚矽氧彈性體組合物的目的，其中執行預先處理沉澱矽土之上文所述使用。

本發明亦係針對於藉由固化本發明之上文所提組合物所獲得的組合物。

固化通常為高溫固化，其較佳在至少150°C之溫度下。可使用已知的固化添加劑。

本發明最後針對於由本發明之固化組合物形成的最終物件，其可用於許多應用中，舉例而言，用於電子計算器及電話按鈕、鍵盤之橡膠接觸。

本發明之固化組合物之性質非常令人滿意。

其硬度(硬度計A)在加壓固化下通常為至少45、例如至少50，且其壓縮定型(150°C，22小時)在加壓固化下低於30、例如低於25或甚至低於20。

給出以下非限制之實例以進一步說明本發明。

【實施方式】

實例

在實例1至4中，最初使用之沉澱矽土為由源自Z132(由

Rhodia製造之矽土)之沉澱反應之濾餅組成且經崩解之漿料(具有20重量%之乾燥固體含量)形式。因此，在此等實例中，"沉澱矽土"意指該漿料。

實例1

在攪拌下(Mixel TT-300 rpm(每分鐘轉數))，將500 g去離子水及500 g沉澱矽土引入配備有pH值及溫度控制系統之3 L(公升)反應器中。反應介質為均質的且溫度保持在室溫下。接著使用氫氧化鈉水溶液(3M)將pH值穩定在8之pH值下。為維持pH在其初始值下，於25分鐘期間將純的二甲基二氯矽烷與氫氧化鈉水溶液(3M)以一速率同時引入。在此同時添加結束之後，將反應介質溫度升高直至80°C值且允許所獲得之懸浮液在80°C下靜置1小時。然後，藉由添加硫酸溶液(80 g/L)將懸浮液之pH值降到6以下。

接著將懸浮液過濾、用水洗滌及乾燥(70°C，1夜)。

在2小時期間於250°C下之進一步熱處理在矽土上執行。

所獲得之預先處理矽土(矽土S1)之特徵報導於下表中。

		S1
BET比表面積		79 m ² /g
水濕性		63
以重量計之硫含量		0.03%
以重量計之含碳量		3.1%
參數C		22
吸水量	RH 51%	5.69
	RH 71%	5.78
接枝數		6.5/nm ²
以重量計之乾燥固體含量		98.6%

實例 2

使用 ultra-turrax 裝置將 1250 g 沉澱矽土與 25 g 疏水聚矽氧油(聚二甲基矽氧烷，以 OH 終止：X93-1509，在 25°C 下黏度為 60 mm²/s)及 2.5 g 界面活性劑(Rhodia 所售之 Antarox SC 138)在室溫下混合 10 分鐘。因此形成穩定的乳液，將其進一步噴霧乾燥(出口溫度：約 115°C)以在沉澱矽土上執行均勻的矽油塗覆。接著在 350°C 於 2 小時期間使所得粉末經受熱處理。

所獲得之預先處理矽土(矽土 S2)之特徵報導於下表中。

		S2
BET 比表面積		91 m ² /g
水濕性		58
以重量計之硫含量		< 0.01%
以重量計之含碳量		2.6%
參數 C		20
吸水量	RH 51%	5.31
	RH 71%	5.97
接枝數		5.4/nm ²
以重量計之乾燥固體含量		98.0%

實例 3

在攪拌下(Mixel TT-300 rpm)，將 750 g 去離子水、9 g 硫酸鈉及 250 g 沉澱矽土引入配備有 pH 值及溫度控制系統之 3 L 反應器中。反應介質為均質的且溫度升至 90°C。接著使用氫氧化鈉水溶液(3M)將 pH 值穩定在 8 之 pH 值下。為維持 pH 在其初始值下，於 40 分鐘期間將甲基矽酸鉀(230 g/L)與硫酸水溶液(80 g/L)以一速率同時引入。在此同時添加結束之後，藉由添加硫酸溶液(80 g/L)將懸浮液之 pH 值降至 6

以下。

接著將懸浮液過濾、用水洗滌及噴霧乾燥(出口溫度：約115℃)。

所獲得之預先處理矽土(矽土S3)之特徵報導於下表中。

		S3
BET比表面積		103 m ² /g
水濕性		10
以重量計之硫含量		0.03%
以重量計之含碳量		2.7%
參數C		43
吸水量	RH 51%	5.67
	RH 71%	5.70
接枝數		11.2/nm ²
以重量計之乾燥固體含量		93.6%

實例4

在攪拌下(Mixel TT-300 rpm)，將500 g去離子水及500 g沉澱矽土引入配備有pH值及溫度控制系統之3 L反應器中。反應介質為均質的且溫度保持在室溫下。接著使用氫氧化鈉水溶液(3M)將pH值穩定在8之pH值下。為維持pH在其初始值下，於25分鐘期間將二甲基二氯矽烷/甲基乙烯基二氯矽烷之混合物(其中二甲基二氯矽烷/甲基乙烯基二氯矽烷莫耳比率為97.5/2.5)與氫氧化鈉溶液(3M)以一速率同時引入。在此同時添加結束之後，將反應介質溫度升高直至80℃值且允許所獲得之懸浮液在80℃下靜置1小時。然後，藉由添加硫酸溶液(80 g/L)將懸浮液之pH值降到6以下。

接著將懸浮液過濾、用水洗滌及乾燥(70℃，1夜)。

在2小時期間於250℃下之進一步熱處理在矽土上進行。

所獲得之預先處理矽土(矽土S4)之特徵報導於下表中。

		S4
BET比表面積		91 m ² /g
水濕性		60
以重量計之硫含量		< 0.01%
以重量計之含碳量		2.6%
參數C		26
吸水量	RH 51%	5.77
	RH 71%	5.94
接枝數		5.5/nm ²
以重量計之乾燥固體含量		95.5%

實例5

在此實例中，最初使用之沉澱矽土係未研磨之Z132(由Rhodia製造之矽土)，其為粉末形式且呈現下列特徵：

BET比表面積		205 m ² /g
CTAB比表面積		125 m ² /g
以重量計之含硫量		0.04%
粒徑中位數(*)		130 μm
吸水量	RH 51 %	7.70
	RH 71 %	8.75
以重量計之乾燥固體含量		94.0%

(*)藉由Malvern方法量測(藉由在上述方法中以水來替代純乙醇)

將800 g沉澱矽土引入5L Lödige中。接著將粉末之混合執行1小時，同時升高反應介質溫度至70℃。在70℃下進一步進行1小時之混合。

在混合時，在10分鐘內添加112 g聚矽氧油(聚二甲基矽氧烷，以OH終止：X93-1509，在25°C下黏度為60 mm²/s)。然後，執行1小時之混合。

接著在砂土上於等於300°C之溫度下執行熱處理歷時2小時。

最後將砂土研磨以得到23.2 μm之粒徑中位數。

所獲得之預先處理砂土(砂土S5)之特徵報導下表中。

		S5
BET比表面積		65 m ² /g
水濕性		70
以重量計之硫含量		0.02%
以重量計之含碳量		4.1%
參數C		16
吸水量	RH 51%	5.73
	RH 71%	6.56
接枝數		8.2/nm ²
以重量計之乾燥固體含量		95.0%

實例6

此實例說明如實例1至5中製備之預先處理之沉澱砂土(S1、S2、S3、S4及S5)在聚矽氧彈性體組合物中之用途及特性。

該等組合物係以下列方式來製備：

將100重量份之含有99.825莫耳%之二甲基矽氧烷單元、0.15莫耳%之甲基乙烷基矽氧烷單元及0.025莫耳%二甲基乙烷基矽氧烷單元、具有8,000之平均聚合程度的有機聚矽氧烷，與40重量份之預先處理或未預先處理砂土，在捏合

機中混合，以在室溫下產生一基礎組合物而不會在此混合(混料)階段產生熱量。混合時間為1小時。其為快速混合過程。

藉由在同樣混合中使用由Z132(由Rhodia製造之矽土)組成之未預先處理沉澱矽土代替預先處理矽土之一-該未預先處理之沉澱矽土經研磨直至具有11 μm 之平均粒徑(藉由Malvern方法量測(藉由在上述方法中以水來替代純乙醇))，且其表現上文在實例5之第一表格中所提及之其它特徵-其不可能在捏合機中製備一基礎組合物；事實上，其不可能將該未預先處理之沉澱矽土併入有機聚矽氧烷中。

使用兩輥研磨機將0.5重量份之2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)環己烷添加至由預先處理矽土(S1、S2、S3、S4或S5)之一獲得的各種基礎組合物；接著將混合物在165°C之溫度下加熱歷時10分鐘，並將其加壓模製以產生2 mm薄片。

隨後的後固化在200°C之溫度下執行歷時4小時。

5種最終組合物之機械/物理性質係根據JIS K 6249標準(2003)(其中加壓固化條件：165°C/10分鐘，後固化條件：200°C/4小時)。對應結果在表1中給出。

表 1

	S1	S2	S3	S4	S5
加壓固化					
硬度，硬度計A	53	50	52	59	52
抗張強度(Mpa)	6.5	6.4	4.0	6.8	5.2
伸長率(%)	510	560	440	330	480
回彈率(%)	65	65	65	65	70
壓縮定型 150°C/22 h (%)	17	26	27	28	15
後固化					
硬度，硬度計A	56	55	57	62	54
抗張強度(Mpa)	7.6	7.4	5.0	6.9	6.1
伸長率(%)	480	490	320	310	480
回彈率(%)	64	62	65	63	71
壓縮定型 150°C/22 h (%)	7	9	10	9	4
塑性(初始)P0	241	227	224	222	204
(1日)P1	316	286	271	328	242
Δ塑性(P1-P0)	65	59	47	106	38

五、中文發明摘要：

本發明係關於將藉由至少一有機矽烷疏水化合物或一疏水聚矽氧油預先處理之沉澱矽土作為聚矽氧彈性體之補強填料之用途，該預先處理之矽土係藉由冷混合併入聚矽氧彈性體中且具有下列特徵：

- 一在50至450 m²/g範圍內之BET比表面積，
- 一低於80之水濕性，
- 低於0.1重量%之硫含量。

本發明係針對於所獲得之可固化的聚矽氧彈性體組合物。

六、英文發明摘要：

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：

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)

基，

n較佳等於2。

當有機矽烷疏水化合物具有上述之式時，預先處理矽土較佳具有以每平方奈米矽土表面積計的有機接枝數：

- 若 $n=1$ ，則大於7
- 若 $n=2$ ，則大於3
- 若 $n=3$ ，則大於2。

舉例而言，有機矽烷疏水化合物可為二乙基二氯矽烷、三甲基氯矽烷、甲基三氯矽烷、三甲基丁氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷。較佳地，有機矽烷疏水化合物為二甲基二氯矽烷。

有機矽烷疏水化合物可為二甲基二氯矽烷與甲基乙烯基二氯矽烷之混合物。其可為甲基聚矽氧鉀。

在上文所提之實施例的狀況下，預處理較佳為在中性或較佳鹼性pH值條件下($\text{pH}>7$ ，例如約8之pH值)，藉由將有機矽烷疏水化合物添加(詳言之在攪拌下)至(例如)由源自沉澱反應之濾餅組成且經崩解之沉澱矽土的含水懸浮液或漿料(例如具有在3重量%至15重量%範圍內、詳言之在5重量%至13重量%範圍內之乾燥固體含量)而實行：其意指與有機矽烷疏水化合物混合之沉澱矽土的懸浮液(或漿料)，在添加該有機矽烷化合物之前或期間，具有中性或較佳鹼性的pH值($\text{pH值}>7$ ，例如約8之pH值)。

根據一種可能之替代方法，沉澱矽土之懸浮液(或漿料)

十、申請專利範圍：

1. 一種將經至少一有機矽烷疏水化合物或一疏水聚矽氧油預先處理之沉澱矽土作為聚矽氧彈性體之補強填料之用途，該預先處理矽土係藉由冷混合併入該聚矽氧彈性體中，該聚矽氧彈性體/補強填料混合時間在0.2小時與5小時之間，且該預先處理矽土具有下列特性：
 - 一在50至450 m²/g範圍內之BET比表面積；
 - 一在10至75範圍內之水濕性；
 - 一低於0.1重量%之硫含量。
2. 如請求項1之用途，其中該預先處理矽土具有一在60至250 m²/g範圍內之BET比表面積。
3. 如請求項2之用途，其中該預先處理矽土具有一在65至150 m²/g範圍內之BET比表面積。
4. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土呈現一在35至75範圍內之水濕性。
5. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土具有一低於0.05重量%之硫含量。
6. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土具有一至少為1.8重量%之碳含量。
7. 如請求項6之用途，其中該預先處理矽土具有一在2重量%至5重量%範圍內之碳含量。
8. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土呈現一低於80之參數C。
9. 如請求項8之用途，其中該預先處理矽土呈現一低於50之參數C。

10. 如請求項9之用途，其中該預先處理矽土呈現一低於30之參數C。
11. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土呈現一低於30 μm 之粒徑中位數。
12. 如請求項11之用途，其中該預先處理矽土呈現一低於25 μm 之粒徑中位數。
13. 如請求項1至3中任一項之用途，其中在20°C下、71%之控制相對濕度下量測之未預先處理矽土與預先處理矽土間之吸水量差異為至少1.5%。
14. 如請求項1至3中任一項之用途，其中在20°C下、51%之控制相對濕度下量測之未預先處理矽土與預先處理矽土間之吸水量差異為至少1.0%。
15. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該未預先處理矽土呈現一BET比表面積 S_{BET} 及一CTAB比表面積 S_{CTAB} ，使得其差異($S_{\text{BET}}-S_{\text{CTAB}}$)大於25 m^2/g 。
16. 如請求項15之用途，其中該未預先處理矽土呈現一BET比表面積 S_{BET} 及一CTAB比表面積 S_{CTAB} ，使得其差異($S_{\text{BET}}-S_{\text{CTAB}}$)大於35 m^2/g 。
17. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該未預先處理矽土具有一在110至300 m^2/g 範圍內之BET比表面積，及一在70至230 m^2/g 範圍內之CTAB比表面積。
18. 如請求項17之用途，其中該未預先處理矽土具有一在150至250 m^2/g 範圍內之BET比表面積，及一在110至190 m^2/g 範圍內之CTAB比表面積。

19. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該未預先處理矽土具有一低於0.1重量%之硫含量。

20. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該沉澱矽土係經至少一有機矽烷疏水化合物預先處理。

21. 如請求項20之用途，其中該有機矽烷疏水化合物具有式 $R_nSiX_{(4-n)}$ ，其中：

R為相同或不同，為一烷基及/或烯基，

X為相同或不同，為一鹵素基或一烷氧基或一矽醇化物基，

n等於1、2或3。

22. 如請求項21之用途，其中R為相同或不同，為一乙烯基及/或一烷基。

23. 如請求項22之用途，其中該烷基為甲基、乙基或丙基。

24. 如請求項21之用途，其中X為相同或不同，為一鹵素基或一矽醇化物基。

25. 如請求項24之用途，其中該鹵素基為Cl。

26. 如請求項21之用途，其中該預先處理矽土具有如下以每平方奈米矽土表面積計的有機接枝數：

若 $n=1$ ，則大於7；

若 $n=2$ ，則大於3；

若 $n=3$ ，則大於2。

27. 如請求項20之用途，其中該有機矽烷疏水化合物係二甲基二氯矽烷、或二甲基二氯矽烷與甲基乙烯基二氯矽烷之混合物、或甲基聚矽氧鉀。

28. 如請求項20之用途，其中該沉澱矽土之預處理包含在中性條件下，將該有機矽烷疏水化合物添加至該沉澱矽土之含水懸浮液或漿料。
29. 如請求項20之用途，其中該沉澱矽土之預處理包含在鹼性pH值條件下，將該有機矽烷疏水化合物添加至該沉澱矽土之含水懸浮液或漿料。
30. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該沉澱矽土係經至少一疏水聚矽氧油預先處理。
31. 如請求項30之用途，其中該疏水聚矽氧油為聚矽氧烷油。
32. 如請求項31之用途，其中該聚矽氧烷油為聚二甲基矽氧烷油或一以羥基終止之聚矽氧烷油。
33. 如請求項30之用途，其中該沉澱矽土之預先處理包含藉由該疏水聚矽氧油乾浸漬固體形式之沉澱矽土，該疏水聚矽氧油不為含水乳液形式。
34. 如請求項33之用途，其中該沉澱矽土之預先處理包含在15至100℃範圍內之溫度下，藉由該疏水聚矽氧油乾浸漬固體形式之沉澱矽土。
35. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該聚矽氧彈性體係至少一有機聚矽氧烷。
36. 如請求項35之用途，其中該聚矽氧彈性體係一由組合通式 $R^1_p SiO_{(4-p)/2}$ (1)代表之有機聚矽氧烷，其中 R^1 為相同或不同，代表一未經取代或經取代之單價烴基，且p為一在1.90至2.05範圍內之數字。

37. 如請求項36之用途，其中 R^1 為相同或不同，代表一未經取代或經取代之1至10個碳原子之單價烴基。
38. 如請求項36之用途，其中至少80莫耳%之 R^1 基團為甲基。
39. 如請求項38之用途，其中至少95莫耳%之 R^1 基團為甲基。
40. 如請求項36之用途，其中烯基併入 R^1 基團總量內之比率為0.01莫耳%至20莫耳%。
41. 如請求項40之用途，其中烯基併入 R^1 基團總量內之比率為0.025莫耳%至5莫耳%。
42. 如請求項35之用途，其中該聚矽氧彈性體具有小於1重量%之具有20或小於終端羥基或烷氧基之聚合程度的有機聚矽氧烷。
43. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土係藉由在室溫下混合來併入該聚矽氧彈性體中。
44. 如請求項43之用途，其中該預先處理矽土係藉由在15至25°C之間之溫度下混合來併入該聚矽氧彈性體中。
45. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土係在不添加任何加工助劑/增塑劑下，藉由冷混合併入該聚矽氧彈性體中。
46. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該聚矽氧彈性體/補強填料混合時間在0.2小時與2.5小時之間。
47. 如請求項1至3中任一項之用途，其中該預先處理矽土係在不添加任何加工助劑/增塑劑下藉由在室溫下混合併入

該聚矽氧彈性體中，該聚矽氧彈性體/補強填料混合時間在0.2小時與2.5小時之間。

48. 如請求項47之用途，其中該預先處理矽土係在不添加任何加工助劑/增塑劑下藉由在15至25℃之間之溫度下混合併入該聚矽氧彈性體中。

49. 如請求項1至3中任一項之用途，其係為了減小該聚矽氧彈性體/補強填料混合時間。

50. 如請求項1至3中任一項之用途，其係為了減小與該預先處理矽土混合之聚矽氧彈性體塑性隨時間上升。

51. 如請求項1至3中任一項之用途，其中與該預先處理矽土混合之聚矽氧彈性體具有一在200至300範圍內之初始塑性。

52. 如請求項1至3中任一項之用途，其中在聚矽氧彈性體與該預先處理矽土混合24小時後之初始塑性增加低於110。

53. 如請求項52之用途，其中在聚矽氧彈性體與該預先處理矽土混合24小時後之初始塑性增加低於90。

54. 一種包含至少一聚矽氧彈性體及至少一補強填料之可固化的聚矽氧彈性體組合物，其特徵在於實施如請求項1至4中任一項之預先處理沉澱矽土之用途。

55. 如請求項54之組合物，其係進一步經固化。

56. 如請求項55之組合物，其中該固化組合物進一步形成一最終物件。