

發明專利說明書 200404865

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92110207 ※IPC分類： C08J3/04
 ※申請日期： 92年04月30日

壹、發明名稱：

(中文) 加成硬化性聚矽氧橡膠組成物
 (英文) 付加硬化性シリコンゴム組成物

貳、發明人(共 2 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 迴谷典行
 (英文) 迴谷典行
 住居所地址：(中文) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一 -
一〇
 (英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 信越化學工業股份有限公司
 (英文) 信越化学工業株式会社
 住居所地址：(中文) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一
號
 (或營業所) (英文) _____
 國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN
 代 表 人：(中文) 1. 金川千尋
 (英文) _____

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 平裕次郎
(英文) 平裕次郎
住居所地址：(中文) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一
一〇
(英文)

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/05/01 ; 2002-129774

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關給予低硬度（硬度計 A 測定硬度為 10~25）硬化物（聚矽氧橡膠）的加成硬化性聚矽氧橡膠組成物。更詳細說明，係有關即使硬化後的硬度是低硬度，但可形成具有表面無發黏感，且反彈性高，令人有彈性的聚矽氧橡膠，尤其是對製成奶瓶用奶嘴及嬰兒舔弄玩具頗為有用的加成硬化性聚矽氧橡膠組成物。

【先前技術】

聚矽氧橡膠因其耐熱性、耐寒性、安全性、外觀優良（透明性）、觸感良好、更具耐久性的優點、廣泛使用作為製造幼兒用玩具、餐具、牙刷等，尤其是奶瓶用奶嘴或嬰兒舔弄玩具的材料。特別是加成反應硬化型的聚矽氧橡膠組成物，不像有機過氧化物硬化型，不會因有機過氧化物之分解而產生副產物，特別於安全面而言，人們喜愛使用於上記用途。但是為了使聚矽氧橡膠能適用於製造奶瓶用奶嘴或嬰兒舔弄玩具所需強度，必須有補強性二氧化矽，但是添加補強性二氧化矽，造成硬度上昇的問題。

現在廣泛使用的聚矽氧橡膠，其所製成的奶瓶的奶嘴硬度（硬度計 A）為 30~50，但為了使產品設計多樣化，或使用於吸吮力較弱的嬰兒，期望有低硬度的橡膠。為了製成低硬度的矽橡膠，需減少補強性二氧化矽含量，如此強度喪失，變成不能使用。又不減少補強性二氧化矽，加

(2)

成交聯的平衡崩潰，達成低硬度時，會成為容易壓扁成表面發黏的橡膠，作成奶瓶的奶嘴或嬰兒舔弄玩具時觸感不良。

本發明為改善上述事宜，以具有低硬度、高伸張性、張力强度高，但具有良好橡膠彈性，無發黏感，有橡膠觸感硬化物（聚矽氧橡膠）提供加成硬化性聚矽氧烷橡膠組成物為目的。

【發明內容】

本發明人為達成上述目的，銳意檢討結果，發現將室溫下呈液態，含有鏈烯基短鏈之聚有機矽氧烷，以及室溫下呈生膠狀態，含有或不含有鏈烯基的長鏈聚有機矽氧烷組合時，可提供低硬度，具有橡膠彈性的聚矽氧橡膠，作為製造奶瓶用奶嘴及嬰兒舔弄玩具之材料，觸感良好。

本發明係以

（A）50~90 重量份一分子中至少含有結合兩個矽原子的鏈烯基，平均聚合度 1500 以下，室溫下呈液態的有機聚矽氧烷

（B）10~50 重量份平均聚合度 2000 以上，室溫下呈生膠狀的有機聚矽氧烷

（C）以（A）、（B）成分合計含重量為 100 時，0.2~20 重量份一分子中至少含有與 2 個矽原子結合之氫原子的有機氫基聚矽氧烷

（D）對（A）、（B）成份之合計 100 重量份為

(3)

0~60 重量份，按 BET 法單位表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上的煅製二氧化矽

(E) 以 (A)、(B) 成分合計含重量為 100 份時，為 0-60 重量份，不具加成反應功能基，平均聚合度 300 以下的有機聚矽氧烷

(F) 觸媒量之加成反應觸媒為主成分，按硬化物的硬化計 A 測定，硬度為 10~25 的加成硬化性聚有機矽氧橡膠組成物。

根據本發明，將上述 (A)~(F) 成分，按特定量配合，可提供低硬度、無表面縫褶、橡膠感優異的聚矽氧橡膠。

以下就本發明更加詳細說明之。

首先，可用 (A) 成分的一分子中至少平均含有 2 個鏈烯基的有機聚矽氧烷，可用下記平均組成式 (I) 表示：



(式中 R^1 係互為相同或不同之 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ，較佳係 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 之不取代或可取代之一價烴基， a 指 1.5~2.8，理想值則為 1.8~2.5 範圍之正數)。

上記 R^1 中所示結合矽原子之非取代及可取代之一價烴，包括可為烷基的甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、

(4)

壬基及癸基等，芳基的苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等，芳烷基群的苄基、苯乙基、苯丙基等，以及鏈烯基的乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等。或這些基中氫原子的一部及全部，以氟、溴及氯等鹵素原子及氰基等取代者，例如可為氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基及氰乙基等，但以全 R^1 之 90% 以上屬甲基最理想。

又 R^1 中必須至少兩個是鏈烯基（碳數 2—8 為宜，2—6 更理想，特別是乙烯基較佳）。

又鏈烯基的含量在聚有機矽氧烷中，以 1.0×10^{-6} 摩爾/公克 $\sim 5.0 \times 10^{-4}$ 摩爾/公克，特別是 1.0×10^{-5} 摩爾/公克 $\sim 2.0 \times 10^{-4}$ 摩爾/公克較佳。鏈烯基的含量少於 1.0×10^{-6} 摩爾/公克時，橡膠硬度過低變成膠體狀，又大於 5.0×10^{-4} 摩爾/公克時，交聯密度過高變成高硬度橡膠。該鏈烯基與分子鏈末端的矽原子，或分子鏈中途的矽原子，或兩者結合均佳。

基本上此聚有機矽氧烷的構造，分子鏈兩末端以三有機矽氧基封鎖，主鏈為由二有機矽氧烷單位的重覆而呈直鏈狀構造，但部分為呈現支鏈狀構造及環狀構造等亦可。有關分子量，平均聚合度（重量平均聚合度，以下均同）1500 以下，通常 100~1500，但以 150~1000 較佳理想。不足 100 時，得不到十分的橡膠感，高於 1500 則黏度變高，成形變為困難。

其次，（B）成分的平均聚合度為 2000 以上，室溫下

(5)

呈生膠狀的有機聚矽氧烷，可以下列平均組成式（II）表示之。



（式中 R^2 係可互為相同或不同之 $C_1 \sim C_{10}$ ，較佳為 $C_1 \sim C_8$ 之非取代或可取代一價烴基。b 指 1.8~2.5，但以 1.9~2.1 範圍內的正數較理想。）

在此上記 R^2 中所示結合於矽原子非取代及可取代的一價烴基，與上記 R^1 一樣，包括烷基的甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基及癸基等，芳基的苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等，芳烷基的苄基、苯乙基、苯丙基等，以及鏈烯基的乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等或此等基中氫原子的一部及全部，以氟、溴及氯等鹵素原子及氰基等取代，例如可為氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氯丙基及氰乙基等，但以全 R^2 之 90% 以上屬甲基最理想。

又 R^2 中含有或不含鏈烯基（碳碳數 2~8 較理想，2~6 更佳，特別是乙烯基較理想）均可，但含有時，鏈烯基含量係 0.0001 摩爾/公克以下（ $0 \sim 1 \times 10^{-4}$ 摩爾/公克），特別是 0.00005 摩爾/公克以下（ $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$ 摩爾/公克）較理想。鏈烯基含量多於 0.0001 摩爾/公克時，橡膠硬度有變高的情形。該鏈烯基與分子鏈末端的矽原子，或分

(6)

子鏈中途的矽原子，或兩者結合均可。

基本上此有聚機矽氧烷的構造，與前記（A）成分一樣分子鏈兩末端為以三有機矽烷氧基封鎖，主鏈由二有機矽氧單位的重覆而呈直鏈狀構造，但部分呈現支鏈狀構造及環狀構造等亦可。有關分子量，平均聚合度 2000 以上（通常 2000~100000 程度）時，呈生膠狀物，理想的是 3000 以上（3000~80000 程度）者。平均聚合度未滿 2000 時，不僅無法獲得十足之橡膠感，表面出現過發黏情形。

這種生膠狀有機聚矽氧烷的配合量係對，（A）成分 90 重量份為 10 重量份至對；（A）成分 50 重量份，為 50 重量份，理想值是對（A）成分 85 重量份 15 為重量分到對（A）成分 60 重量份，為 40 重量份之範圍。對（A）成分 90 重量份（B）成分未滿 10 重量份時，得不到具彈性的橡膠感；對（A）成分 50 重量份：（B）成分超過 50 重量份時，組成物的黏度提高，成形變為困難。

（C）成分是一分子中至少有兩個與矽原子結合的氫原子（氫化矽基），理想是有三個以上的有機氫化聚矽氧烷，其分子中的氧化矽基與前述（A）成分及（B）成分中結合於矽原子的鏈烯基，經由氫甲矽烷基加成反應交聯，可做為硬化組成物的硬化劑作用。此（C）成分有機聚氫化聚矽氧烷平均組成式如下（III）



(7)

(式中 R^3 是 C_1-C_{10} 之可取代或非取代的一價烴基，又 c 是 $0.7\sim 2.1$ ， d 是 $0.001\sim 1.0$ ，且 $c+d$ 是滿足 $0.8\sim 3.0$ 之正數。) 如 (III) 組成式所示，一分子中至少有 2 個，理想是 3 個以上，較理想是 $3\sim 100$ 個，更理想的是有 $3\sim 50$ 個與矽原子結合的氫原子者 (氫化矽基) 者最適合應用。

在此 R^3 的一價烴基，可為與 R^1 中所例示同樣者，但最好是沒有脂肪族不飽和基。又 c 的理想值是 $0.8\sim 2.0$ ， d 是 $0.01\sim 1.0$ ， $c+d$ 是 $1.0\sim 2.5$ ，有機氫化聚矽氧烷的分子構造，可為直鏈狀、環狀、支鏈狀及三次元網目狀等的任構造。此時，一分子中矽原子數 (或聚合度) 係 $2\sim 300$ 個，特別是 $4\sim 150$ 個程度，於室溫 (25°C) 下是液態狀物，最適合使用。又結合矽原子的氫原子，其位置可在於分子鏈末端、中途或兩者均佳。

上記 (c) 成分的可有機氫化聚矽氧烷可列舉者計有：兩末端被三甲基矽烷氧基封鎖的甲基氫化聚矽氧烷，兩末端被三甲基矽烷氧基封鎖的三甲基矽氧烷與甲基氫化矽氧烷之共聚物，兩末端被二甲基氫化矽烷氧基封鎖的二甲基聚矽氧烷，兩末端被二甲基氫化矽烷氧基封鎖的二甲基矽氧烷與甲基氫化矽氧烷之共聚物，兩末端被三甲基矽烷氧基封鎖的甲基氫化矽氧烷與二苯基矽氧烷之共聚物，兩末端被三甲基矽烷氧基封鎖的甲基氫化矽氧烷與二苯基矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物，由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單位形成的共聚物等。

此有機氫化聚矽氧烷的配合量，對 (A)、(B) 成

(8)

分合計 100 重量份，為 0.2~20 重量份，特別是 0.3~10 重量份，但上述聚有機矽氧烷中與矽原子結合的氫原子（SiH 基）和（A）、（B）成分中與矽原子結合的鏈烯基總量之摩爾比（氫化矽基/鏈烯基）為 0.8~10.0，最好是 1.0~5.0 為宜。該比率小於 0.8 時，因交聯不足，造成發黏橡膠；大於 10.0 時，成形物產生發泡，自模具剝離變成困難。

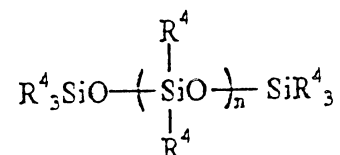
（D）成分的煅製二氧化矽是供給聚矽氧橡膠充分強度所必須之物。煅製二氧化矽按 BET 法，其比表面積為 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上，通常是 $150\sim400\text{m}^2/\text{g}$ ，最理想是 $150\sim350\text{m}^2/\text{g}$ ，小於 $150\text{m}^2/\text{g}$ 時無法獲得充分強度，成形物的透明性降低；大於 $400\text{m}^2/\text{g}$ 時調配困難，易變色。這些煅製二氧化矽原狀使用也可以，但最理想的是預先以表面疏水化處理劑處理後使用，或與聚矽氧油脂混煉時，添加表面處理劑處理後使用為宜。這些表面處理劑如眾所皆知的烷基烷氧基矽烷、烷基氯矽烷、烷基矽胺烷、有機矽烷偶合劑、鈦酸鹽系處理劑及脂肪酸酯等，使用任何一種均可，同時使用 2 種以上或不同時間使用亦可。

又這些煅製二氧化矽的配合量，係對（A）及（B）成分合計 100 重量份而言，為 10~40 重量份，最理想是 15~35 重量份。配合量少於 10 重量份時，無法得到充分的橡膠硬度；多於 40 重量份時，硬度變得過高。

（E）成分，不具加成反應官能基（即乙烯等的鏈烯基與氫化矽基所成，關連氫甲矽烷基化加成反應的官能基

(9)

），平均聚合度 300 以下的聚有機矽氧烷，可為如下記平均分子式所示，直鎖狀的（最好的是無官能基）二有機聚矽氧烷。



（ R^4 是碳數 1~10，最理想是碳數 1~6 的非取代，或鹵素取代的烷基、芳基等，例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、環己基、苯基、3,3,3-三氟丙基等，其中以甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基較佳，特別以甲基最理想。 R^4 相同或不同均可，但以全 R^4 的 90 摩爾%以上是甲基最理想。 n 是 300 以下（即 0~300）之整數，最好是 2—250 如整數）。

（E）成分：係除上述無官能性、直鎖狀的二有機聚矽氧烷外，也可包括環狀構造，支鏈構造的有機聚矽氧烷。

又，平均聚合度（上記式中之 n ）超過 300 時，即使少量調配也造成聚矽氧橡膠硬化物表面發黏。

（E）成分是應需要可任意配合之成分，其配合量對（A）、（B）成分合計 100 重量份為 0~60 重量份，較佳是 1~50 重量份，更理想的是 10~40 重量份。此配合量超過 60 重量份時，有明顯降低硬化物的橡膠物性之虞。

作為加成反應觸媒的（F）成分，可列舉的有鉑黑、氯鉑、氯鉑酸、氯鉑酸及一價醇的反應物。氯鉑酸及烯烴

(10)

類的錯合物及二乙醯基醋酸鉑等的鉑系觸媒、鈀系觸媒和銻系觸媒。此加成反應觸媒的配合量是能將為觸媒的量，通常做為鉑族金屬以對（A）、（B）分合計量而言，為0.5~1000ppm，特別是1~500ppm程度。

可視需要配合其他成分，如沈降二氧化矽、石英粉、矽藻土、碳酸鈣等的填充劑，或碳黑、導電性鋅白、金屬粉等的導電劑、含氮化合物、乙炔化合物、磷化合物、腈化合物、羧酸鹽、錫化合物、汞化合物及硫化合物等的氫甲矽烷基化反應控制劑，如氧化鐵及氧化鈾的耐熱劑，二甲基聚矽氧橡膠油脂等的內部脫模劑，接著性付與劑，觸變性付與劑等，均可任意配合。

本發明的聚矽氧橡膠組成物，可按上述成分混合製造，但於室溫（25℃）下是液態者，特別是黏度50~5000Pa.s，尤以100~3000Pa.s者最理想。

此種聚矽氧橡膠組成物的成形及硬化方法，得以採用一般方法，但成形法適合使用液狀射出成形法。又硬化條件而言，得採用120~230℃ 3秒至10分鐘，最理想是150~210℃ 5秒至3分鐘的加熱處理條件。

本發明中硬化後所得硬化物（聚矽氧橡膠），以硬度計A測定，硬度為10~25，特別是12~23之產物。

又此聚矽氧橡膠，據JIS-K6249測試，反彈性為40%以上（即40~100%），較理想者45~95%，特別是50~80%最理想；又抗拉強度為3.0MPa以上，較理想者3.5~10MPa，特別是4~10MPa最佳；切斷時伸張比400%

(11)

以上，較理想者 450~1200%，特別是 500~1000%最佳。

這樣的聚矽氧橡膠，適用於製造奶瓶用奶嘴及嬰兒舔弄玩具等。

(實施例)

以下以實施例與比較例，具體說明本發明，但本發明不限於以下的實施例。又下記所載「份」是指重量份。平均聚合度是指重量平均聚合度。

(實施例 1)

兩末端以二甲基乙烯基矽烷氧基封鎖，平均聚合度 750 的聚二甲基矽氧烷 (1) 70 份；比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的煅製二氧化矽 (日本 Aerogil 公司製 Aerogil 300) 25 份；六甲基二矽胺烷 5 份及水 1.0 份，在室溫下混合 30 分鐘，加溫至 150°C 維持攪拌 3 小時，冷卻後即得聚矽氧橡膠基質。95 份矽橡膠基質中，添加 10 份上記二甲基聚矽氧烷 (1)，20 份兩末端的二甲基乙烯基矽烷氧基封鎖，平均聚合度 8000 的二甲基聚矽氧烷生膠 (2) (乙烯基含量 1×10^{-6} 摩爾/公克)，繼續攪拌 30 分鐘後更添加 20 份兩末端被三甲基矽烷氧基封鎖，平均聚合度 50 的二甲基聚矽氧烷，5.6 份作為交聯劑，兩末端及側鏈具有氫化矽 (SiH) 的甲基氫化聚矽氧烷 (3) (聚合度 17，氫化矽基量 0.0050 摩爾/公克)，[甲基氫化聚矽氧烷 (3) 中的氫化矽基/二甲基聚矽氧烷 (1) 及二甲聚基矽氧烷生膠 (

(12)

2) 合計中的鏈烯基 = 1.6 (摩爾 / 摩爾)] , 以及 0.05 份作為反應控制劑的乙炔基環己醇 , 繼續攪拌 15 分鐘後 , 可得聚矽氧橡膠組成物 [25°C 時 BS 型黏度計 , 轉子 7 號 , 10rpm 測定結果是 $200\text{Pa}\cdot\text{s}$] 。

100 份這種聚矽氧橡膠組成物中 , 混合 0.1 份白金觸媒 (鉑濃度 1%) , 120°C 10 分鐘加壓固化後 , 於烤箱內 150°C 1 小時進行後固化。所得硬化物 , 依 JIS - K6249 測定硬度、抗拉強度、切斷時伸張度和反彈性結果 , 以及以指觸摸判定橡膠表面的結果 , 如表 1 所示。

(實施例 2)

兩末端被二甲基乙炔基矽烷氧基封鎖 , 平均聚合度 500 的 60 份二甲基聚矽氧烷 (4) 20 份表面疏水化處理過而其單位表面積為 $170\text{m}^2/\text{g}$ 的煅製二氧化矽 (日本 Aerogil 產品 Aerogil R - 974) , 3 份六甲基二矽胺烷及 1.0 份水於室溫混合 30 分鐘後 , 加溫至 150°C , 繼續攪拌 3 小時 , 冷卻後即得聚矽氧橡膠基質。在 80 份聚矽氧橡膠基質中 , 添加 10 份二甲基聚矽氧烷 (4) , 40 份不含鏈烯基 , 平均聚合度 5000 的二甲基聚矽氧烷生膠 , 連續攪拌 30 分鐘後 , 更添加 10 份兩末端被三甲基矽烷氧基封鎖 , 平均聚合度 150 的二甲基聚矽氧烷 , 1.8 份作為交聯劑的甲基氫化聚矽氧烷 (3) (聚合度 17 , SiH 基量 0.0050 摩爾 / 公克) , [甲基氫化聚矽氧烷 (3) 中的 SiH 基 / 二甲基聚矽氧烷 (4) 的鏈烯基 = 2.5 (摩爾 / 摩爾)] ;

(13)

及 0.05 份作為反應抑制劑的乙炔基環己醇。連續攪拌 15 分鐘即可得聚矽氧橡膠組成物[25℃時 BS 型黏度計，7 號轉子，10rpm 測定結果是 800Pa.s]。

在 100 份這些聚矽氧橡膠組成物，混合 1 份白金觸媒（鉑濃度 1%），120℃ 10 分鐘加壓固化後於烤箱內 150℃ 進行 1 小時固化，所得硬化物以 JIS-K6249 測定硬度、抗拉強度、切斷時伸張比和反彈性結果，以及以指觸判定橡膠表面的結果，如表 1 所示。

（實施例 3）

將 60 份實施例 2 中兩末端被二甲基乙炔基甲矽烷基封鎖，平均聚合度 500 的二甲基聚矽氧烷（4），25 份比表面積 300m²/g 的煅製二氧化矽（日本 Aerogili 社產品 Aerogil 300）；5 份六甲基二矽胺烷；及 10 份水，在室溫下混合 30 分鐘，加溫至 150℃，繼續攪拌 3 小時，冷卻後即可得聚矽氧橡膠基質。在 85 份此種矽橡膠基質中，添加 10 份二甲基聚矽氧烷（4）；及 40 份平均聚合度 5000 的二甲基聚矽氧烷生膠（5）[乙炔基含量 2.0×10^{-5} 摩爾/公克]。繼續攪拌 30 分鐘後，更添加 2.6 份作為交聯劑，僅兩末端具有氫化矽基的甲基氫化聚矽氧烷（6）（聚合度 15，氫化矽基量 0.0018 摩爾/公克），0.6 份實施例 1 中之甲基氫化聚矽氧烷（3）（聚合度 17，氫化矽含量 0.0050 摩爾/公克），[甲基氫化聚矽氧烷（3），以及（6）合計的氫化矽含量/二甲基聚矽氧烷（4）及二甲基

(14)

聚矽氧烷生膠所含鏈烯基 -2.0 (摩爾 / 摩爾)] ; 0.05 份作為反應抑制劑的乙炔基環己醇。連續攪拌 15 分鐘，即可得聚矽氧橡膠組成物 [25°C 時 BS 型黏度計， 7 號轉子， 2rpm 測定結果是 $3000\text{Pa}\cdot\text{s}$]。

在 100 份這種聚矽氧烷橡膠組成物中，混合 0.1 份白金觸媒 (鉑濃度 1%)，於 120°C / 分鐘加壓固化後，於烤箱內 150°C 1 小時進行後固化。所得硬化物，以 JIS-K 6249 測定硬度、抗拉強度、切斷時伸張比和反彈性結果，以及以指觸判定橡膠表面的結果，列於表 1。

(比較例 1)

將 70 份兩末端以二甲基乙烯基矽烷氧基封鎖，平均聚合度 750 的二甲基聚矽氧烷 (1) ; 2.5 份表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的煅製二氧化矽 (日本 Aerogil 公司產品 Aerogil 300) ; 5 份六甲基二矽胺烷基及 1.0 份水，於室溫下混合 30 分鐘，加溫至 150°C 繼續攪拌 3 小時，冷卻後即得聚矽氧橡膠基質。在 95 份這種矽橡膠基質中，添加 30 份二甲基聚矽氧烷 (1)，繼續攪拌 30 分鐘後，更添加 20 份兩末端被三甲基矽烷氧基封鎖，平均聚合度 50 的二甲基聚矽氧烷 ; 1.2 份作為交聯劑、兩末端及側鎖含有氫化矽基的甲基氫化聚矽氧烷 (3) (聚合度 17 ，氫化矽基量 0.0050 摩爾 / 公克)，[甲基氫化聚矽氧烷 (3) 中氫化矽基 / 二甲基聚矽氧烷 (1) 中的鏈烯基 $= 1.6$ (摩爾 / 摩爾)] ; 及 0.05 份作為反應控制劑的乙炔基環己醇。繼續攪拌

(15)

15 分鐘後，即可得聚矽氧橡膠組成物 [25℃ 時 BS 型黏度計，7 號轉子，10rpm 測定結果為 80Pa.s]。

在 100 份這種聚矽氧烷橡膠組成物中，混合 0.1 份白金觸媒（鉑濃度 1%），於 120℃ /10 分鐘加壓固化後，於 150℃ 烤箱內進行後固化 1 小時，所得硬化物以 JIS-K 6249 測硬度、抗拉強度、切斷時伸張比及反彈性結果，和以指觸判定橡膠表面的結果，如表 1 所示。

（比較例 2）

將 70 份兩末端以二甲基乙炔基甲矽烷氧基封鎖，平均聚合度 750 的二甲基聚矽氧烷（1）；25 份比表面積 300m²/g 的煅製二氧化矽（日本 Aerogil 公司產品 Aerogil 300）；5 份六甲基二矽胺烷基及 1.0 份水，於室溫下混合 30 分鐘，加溫至 150℃，繼續攪拌 3 小時，冷卻後即得聚矽氧橡膠基質。在 95 份這種聚矽氧橡膠基質中，添加 30 份二甲基聚矽氧烷（1），繼續攪拌 30 分鐘後，更添加 20 份兩末端以三甲基甲矽烷氧基封鎖，平均聚合度 50 的二甲基聚矽氧烷；0.5 份作為交聯劑，兩末端及側鎖含有氫化矽基的甲基氫化聚矽氧烷（3）（聚合度 17，氫化矽基量 0.0050 摩爾/公克），[甲基氫化聚矽氧烷（3）中氫化矽基/二甲基聚矽氧烷（1）中的鏈烯基 = 0.7（摩爾/摩爾）]；及 0.05 份作為反應控制劑的乙炔基環己醇，含重量 0.05。繼續攪拌 15 分鐘後，即得聚矽氧橡膠組成物 [25℃ BS 型黏度計，7 號轉子，10rpm 測定結果為 85Pa.s]。

(16)

在 100 份這種聚矽氧烷橡膠組成物中，混合 0.1 份白金觸媒（鉑濃度（%）， 120°C / 10 分鐘加壓固化後，於 150°C 烤箱內後固化 1 小時，所得硬化物以 JIS - K6249 測定硬度、抗拉強度、切斷時伸張比及反彈性結果，和以指觸判定橡膠表面的結果，如表 1 所示。

（比較例 3）

將 70 份兩末端以二甲基乙炔基甲矽烷氧基封鎖，平均聚合度 500 的二甲基聚矽氧烷（4）；10 份比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的煅製二氧化矽（日本 Aerogil 公司產品 Aerogil 300）；3 份六甲基二矽胺烷基及 1.0 份，於室溫下混合 30 分鐘，加溫至 150°C ，繼續攪拌 3 小時，冷卻後即得聚矽氧橡膠基質。在 95 份這種聚矽氧橡膠基質中，添加 30 份二甲基聚矽氧烷（4），繼續攪拌 30 分鐘後，添加 1.9 份作為交聯劑，兩末端及側鎖含有氫化矽基的甲基氫化聚矽氧烷（3）（聚合度 17，氫化矽基量 0.0050 摩爾/公克），[甲基氫化聚矽氧烷（3）中氫化矽基/二甲基聚矽氧烷（4）中的鏈烯基 = 1.8（摩爾/摩爾）]；及 0.05 份作為反應控制劑的乙炔基環己醇。繼續攪拌 15 分鐘後，即得聚矽氧橡膠組成物 [25°C BS 型黏度計，7 號轉子，10rpm 測定結果為 40Pa.s]。

在 100 份這種聚矽氧橡膠組成物中，混合 0.1 份白金觸媒（鉑濃度 1%）；於 120°C / 10 分鐘加壓固化後，於 150°C 烤箱內後固化 1 小時，所得硬化物按 JIS - K6249 測

(17)

定硬度、抗拉強度、切斷時伸張比及反彈性的結果，和以指觸判定橡膠表面的結果，如表 1 所示。

表 1

	實施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
硬 度 (A)	15	12	20	28	16	14
張 力 強 度 (MPa)	4.5	4.0	6.1	5.9	4.1	2.3
切 斷 時 伸 張 比 (%)	660	510	600	550	490	220
反 彈 性 比 (%)	62	53	66	59	34	60
表 面 感 觸 (指 觸)	無發黏	無發黏	無發黏	無發黏	有發黏	無發黏

(發 明 的 效 果)

根據本發明的聚矽氧橡膠組成物，可提供具有低硬度、高伸張性導致的抗拉強度、表面無縫褶感、高反彈性及令人快感的聚矽氧橡膠，適合製成奶瓶用奶嘴及嬰兒舔弄

(18)

玩 具 等 。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：加成硬化性聚矽氧橡膠組成物

(解決方法)

(A) 含有鏈烯基，平均聚合度 1500 以下，室溫下呈液態的有機聚矽氧烷

(B) 室溫呈生膠狀的有機聚矽氧烷

(C) 有機基氫化聚矽氧烷

(D) 按 BET 法單位表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上的煅製二氧化矽

(E) 不具加成反應功能基，平均聚合度 300 以下的有機聚矽氧烷

(F) 加成反應觸媒

以上所列為主成分，按硬化物的硬度計 A 測量硬度為 10~25 的加成硬化性聚矽氧橡膠組成物。

(效果)

根據本發明，可供用低硬度，因高伸張性而張力强度高，表面無發黏感，反彈性高，令人有快感的聚矽氧橡膠，適合製成奶瓶用奶嘴、嬰兒舔弄玩具等。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種加成硬化性聚矽氧橡膠組成物，其特徵為以（A）50~90 重量份一分子中至少含有與兩個矽原子結合的鏈烯基，平均聚合度 1500 以下，室溫下呈液態的有機聚矽氧烷

（B）10~50 重量份平均聚合度 2000 以上，室溫下呈生膠狀的有機聚矽氧烷

（C）對（A）、（B）成份之合計 100 重量份言為 0.2~20 重量份之一分子中至少含有與兩個矽原子結合之氫原子的有機氫化聚矽氧烷

（D）對（A）、（B）成份之合計 100 重量份言為 10~40 重量份之按 BET 法單位表面積為 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上的煅製二氧化矽

（E）對（A）、（B）成份之合計 100 重量份言為 0~60 重量份之不具加成反應功能基，平均聚合度為 300 以下的有機聚矽氧烷

（F）觸媒量之加成反應觸媒為主成分，按硬化物的硬度計 A 測量，硬度為 10~25 者。

2.如申請專利範圍第 1 項之加成硬化性聚矽氧橡膠組成物，其中硬化物反彈性為 40%以上。

3.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之加成硬化性聚矽氧橡膠組成物，其中室溫下黏度在 $50\sim 5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 範圍內，可供液態射出成形用者。

4.如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之加成硬化性聚矽

(2)

氧橡膠組成物，其中硬化物的抗拉強度為 3.0MPa 以上，切斷時伸展比為 400%以上。

5.如申請專利範圍第 1 至第 4 項中任一項之加成硬化性聚矽氧橡膠組成物，其中 (B) 成分之生膠狀有機聚矽氧烷之乙烯含量為 0.0001 摩爾/公克以下。

6.如申請專利範圍第 1 至第 5 項中任一項之加成硬化性聚矽氧橡膠組成物，其中可供予製造乳瓶用奶嘴及嬰兒舔弄玩具用。

- 陸、（一）、本案指定代表圖為：
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

