

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815318.1

[51] Int. Cl.

*C08K 9/06 (2006.01)*

*C09C 1/30 (2006.01)*

*C08K 5/54 (2006.01)*

*C08K 13/02 (2006.01)*

*C08K 3/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007年9月5日

[11] 授权公告号 CN 100335543C

[22] 申请日 2003.7.1 [21] 申请号 03815318.1

[30] 优先权

[32] 2002.7.18 [33] US [31] 10/199,400

[86] 国际申请 PCT/US2003/020858 2003.7.1

[87] 国际公布 WO2004/009696 英 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.28

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 A·里维斯

[56] 参考文献

US6051672A 2000.4.18

US6262161B 2001.7.17

US5869550A 1999.2.9

US5908525A 1999.6.1

审查员 相欣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

用于处理硅石的四卤代硅烷共混物

[57] 摘要

通过使硅石分别与含有重量比为 1:0.1 到 1:2 的二有机二卤代硅烷和四卤代硅烷的共混物或混合物接触, 来制备改性硅石填料。尽管分别最优选二烷基二氯硅烷和四卤代硅烷如二甲基二氯硅烷和四氯化硅, 但共混物或混合物还可包括含其它硅烷如巯丙基三乙氧基硅烷的组合物。

1. 一种制备改性硅石填料的方法，通过分别用由重量比为 1:0.1 到 1:2 的二有机二卤代硅烷和四卤代硅烷组成的含硅化合物的共混物或混合物来处理硅石，其中所述四卤代硅烷选自四氯化硅、四溴化硅和四碘化硅。

2. 一种制备改性硅石填料的方法，通过分别用由重量比为 1:0.1 到 1:2 的二有机二卤代硅烷和四卤代硅烷以及巯丙基三乙氧基硅烷组成的含硅化合物的共混物或混合物来处理硅石，其中所述四卤代硅烷选自四氯化硅、四溴化硅和四碘化硅。

3. 一种改性的硅石填料，包括分别用由重量比为 1:0.1 到 1:2 的二有机二卤代硅烷和四卤代硅烷组成的含硅化合物的共混物或混合物处理的硅石填料，其中所述四卤代硅烷选自四氯化硅、四溴化硅和四碘化硅。

## 用于处理硅石的四卤代硅烷共混物

本发明涉及制备改性硅石填料的方法，其中使硅石分别与重量比为 1:0.1 到 1:2 的二有机二卤代硅烷和四卤代硅烷的共混物或混合物接触。

这是例如在转让给与本发明相同的受让人的美国专利 6051672 (2000 年 4 月 18 日) 中所述改性硅石填料方法的改进。尽管 6051672 专利含有通式 (1)，在广义上解释为包括四卤代硅烷，但 (i) 在 6051672 专利中没有公开特定的四卤代硅烷化合物，(ii) 6051672 专利没有公开四卤代硅烷和二有机二卤代硅烷的任何特定混合物或共混物比任何其它共混物更有效，(iii) 6051672 专利也没有教导这些硅烷化合物的任何特定比例对实现新的且预料不到的结果，即在硅石上沉积更多硅氧烷的能力（关于改进它的疏水度），是必须的。

此外，在本领域中通常已知赋予表面疏水度所使用的处理剂应当含有脂肪、油和蜡的有机基团或烃基特征如烷基。然而，由于四卤代硅烷如四氯化硅  $\text{SiCl}_4$  在其分子内不含有机基团或烃基，因此它们拥有这一功能作用完全是预料不到的。

本发明涉及制备改性硅石填料的方法，其中使硅石与有机硅化合物的共混物或混合物接触。特别地，本发明涉及分别用重量比为 1:0.1 到 1:2 的二有机二卤代硅烷和四卤代硅烷的共混物或混合物处理硅石方面的改进。

优选地，重量比为 1:0.3 到 1:1，最优选 1:0.5。类似地，该共混物或混合物优选是二烷基二氯硅烷和四卤代硅烷如四氯化硅、四溴化硅和四碘化硅的共混物或混合物，最优选二甲基二氯硅烷和四氯化硅的共混物或混合物。在一些另外的实施方案中，共混物或混合物还可包括含 (i) 二甲基二氯硅烷、(ii) 四氯化硅和 (iii) 巯丙基三乙氧基硅烷的组合物。

考虑到下述详细说明，本发明的这些和其它特征将变得显而易见。

制备本发明的改性硅石填料所使用的硅石是配制聚合物组合物如橡胶，尤其在车辆轮胎的制备中使用的那些橡胶组合物以改进轮胎橡胶机械性能而使用的胶态或沉淀硅石类型。在 6051672 专利和在 US 专利 5908660 (1999 年 6 月 1 日) 中详细地描述了这种硅石，可参考该专利，并考虑通过参考将其引入。

具有小的粒度和大的表面积的矿物填料如硅石能增加胶料的拉伸强度，因此可用作橡胶的增强材料，尤其当填料的矿物表面被转化成疏水低能量表面时。典型地，使用甲基氯代硅烷进行这种转化，其中甲基氯代硅烷与矿物表面的表面水或在反应，即硅烷醇的水解和缩合反应中存在的水发生反应，释放氯化氢，并同时沉积没有被水润湿的具有低临界表面张力的甲基聚硅氧烷的非常薄的膜。非常简化的表示是  $\equiv\text{Si}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 。

尤其一些其它原因，可能希望赋予硅石表面疏水性，使得它可容易分散在有机体系如消泡剂以及食品、奶制品和蔬菜加工中。在其它应用中，变得充分疏水的硅石颗粒可保持在油与水之间的界面处。用单层有机官能硅烷改性使得这种表面疏水的氧化物矿物表面可使这种矿物用于油的回收、矿石的浮选、颜料的分散，和用于金属的表面改性。这些防水的低能表面可用于建筑、电绝缘、色谱填料中的防水处理和用于不结块的灭火剂中。以这种方式处理的陶瓷绝缘器能在潮湿的条件下维持高的电阻。在表面上形成不可溶的防水甲基聚硅氧烷膜保护砖、砂浆、砂石和混凝土，以避免脱皮、开裂和风化。

当用未处理的硅石增强硅橡胶时，可发生反应，引起混合物变韧和回缩 (nervy)，从而使得难以进一步加工该混合物，除非就在制备该混合物之后立即进行加工。可通过用能与硅石表面上存在的羟基反应的材料处理硅石表面来防止称为结构化 (structuring) 和皱褶老化的反应。尽管已设计了许多方法处理作为粉末和水分散液的硅石，以防止结构化和皱褶老化，但本发明同样提供生产在增强硅橡胶中有用的经处理硅石的简化方法。

本发明的硅石处理剂是有机二氯硅烷和四卤代硅烷如四氯化硅、四溴化硅和四碘化硅的共混物。有机二氯硅烷可含有烷基、环烷基、芳烷基(芳基烷基)、烷芳基(烷基芳基)、芳基,和对硅石表面不具有反应性的一些取代基。

烷基的一些实例是甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基和十九烷基。环烷基的一些实例是环丁基和环己基。芳烷基(芳基烷基)的一些实例是苄基、苯乙基和2-苯丙基。烷芳基(烷基芳基)的一些实例是甲苯基和萘基。芳基的一些实例是苯基、联苯基、萘基和蒽基。对硅石表面不具有反应性的取代基的一些实例是卤化烷基和芳基如氯代甲基、二氯甲基、三氯甲基、3-氯丙基、氯代环己基、氯代苯基和二氯代联苯基;含有烷氧基如甲氧基、乙氧基、丁氧基和戊氧基的烷基;含有硫(-S-)、二硫或多硫基的烷基;和含有氰基(-C≡N)的烷基。

可根据本发明使用的一些有机二氯硅烷和四卤代硅烷的代表性实例是四氯化硅、四溴化硅、四碘化硅、正丁基甲基二氯硅烷、叔丁基甲基二氯硅烷、叔丁基苯基二氯硅烷、环己基甲基二氯硅烷、正癸基甲基二氯硅烷、二正丁基二氯硅烷、二叔丁基二氯硅烷、二环己基二氯硅烷、二环戊基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷、二正己基二氯硅烷、二萘基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二正辛基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、二(对甲苯基)二氯硅烷、二十二烷基甲基二氯硅烷、十二烷基甲基二氯硅烷、乙基甲基二氯硅烷、正庚基甲基二氯硅烷、己基甲基二氯硅烷、正辛基甲基二氯硅烷、苯乙基二氯硅烷、苯甲基二氯硅烷和对甲苯基甲基二氯硅烷。

在以下的实施例 A 中描述了制备本发明的改性硅石填料的一般方法,但可通过任何已知和已接受的技术,例如在 5908660 专利 6051672 专利、和美国专利 6384125(2002 年 5 月 7 日)中详述的来制备改性硅石填料。尽管这些专利公开了一般方法,但它们没有公开本发明的特征,即使用特定比例的二有机二卤代硅烷和四卤代硅烷化合物的特定混合物或共混物。

当在用于制备车辆轮胎的橡胶组合物中使用，其它常规添加剂可与改性硅石填料一起使用，其中包括其它填料如炭黑、各种油、增塑剂、促进剂、抗氧剂、热稳定剂、光稳定剂、区域(zone)稳定剂、增量剂和着色颜料。

列出下述实施例，为的是更详细地阐述本发明。在实施例中使用的硅石浆料含有 6.5wt% 的硅石，且是 PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 的商业产品。通过使用含 25wt% 氢氧化钠的标准溶液进行中和，和通过溶解 1000g 氢氧化钠粒料在 3000ml 去离子水中来制备所述标准溶液。

在处理硅石中使用的装置由带有球形接头、Teflon® 旋转搅拌浆叶组件、上方的电动搅拌马达和 K-型热电偶温度控制器的 5 升圆底反应烧瓶和灵活的加热煲组成。反应烧瓶安装有迪安-斯达克榻分水器和水冷却器冷凝器，该水冷却器冷凝器具有供密封的玻璃热电偶非常直接地浸渍到反应烧瓶内的出口。反应烧瓶的第三颈用球形接头塞或滴液漏斗密封。采用含有 Whatman 滤纸的 253mm Coors Porcelain 布氏漏斗进行已处理硅石填料和硅石填料饼的过滤与洗涤。将漏斗安装在 4 升过滤器烧瓶上。使用 Fisher 牌 Digital Conductivity Meter 测量来自洗涤过程的滤液的导电性。使用 Mettler Toledo Portable pH\Ion Meter, 型号 No. MP125 测量 pH。

在实施例 2 中使用的下述步骤表示在实施例 1、3 和 4 重复的一般步骤。表 1 示出了实施例 1-4 的数据。

#### 实施例 A: 实施例 1-4 的一般步骤

向反应烧瓶引入 2000g 硅石浆料和 165g 浓硫酸。加热浆料到 70°C 的温度，然后关闭热源。在该点处，通过长颈漏斗，以快速的方式在约 2-7 分钟内，将含有 9.10g 四氯硅烷和 25.5g 二甲基二氯硅烷的混合物直接加入到反应烧瓶内。然后当已处理的浆料在 60 分钟的时间段内冷却到室温时，提供搅拌。

向搅拌的浆料中添加 600ml 含有 25wt% 氢氧化钠的溶液，为的是调节 pH 在 3.4-3.7 范围内。将中和过的浆料转移到布氏漏斗中并真空过

滤,除去水相。然后采用大量水反复洗涤滤饼,一直到滤液读数小于100微欧姆。在使之空气干燥过夜之后,将滤饼转移到带盖的塑料桶中并如下所述喷雾干燥。

将空气干燥的已处理硅石在去离子水中再次制成浆料,以提供含有20-40wt%已处理硅石的浆料。混合浆料,一直到所有固体破碎。然后将浆料以约20ml/min的速度泵送到Niro Atomizer喷雾干燥器内,其中入口温度为260℃和出口温度为120-140℃。收集干燥和已处理的硅石产品并储存在玻璃罐中。

由独立的测试试验室进行已处理硅石的元素分析。表1示出了对实施例1-4中制备的已处理硅石填料获得的元素分析结果。在表1中,MPTES是3-巯丙基三乙氧基硅烷 $\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3)_3$ 和DMDCS表示二甲基二氯硅烷。

表1 损失百分数的结果

| 实施例 | MPTES (g) | DMDCS (g) | SiCl <sub>4</sub><br>(g) | %C   |      |     | 添加速度,<br>分钟 |
|-----|-----------|-----------|--------------------------|------|------|-----|-------------|
|     |           |           |                          | 理论   | 实际   | %损失 |             |
| 1   |           | 25.5      |                          | 3.28 | 1.38 | 58  | 2           |
| 2   |           | 25.5      | 9.1                      | 3.20 | 2.27 | 29  | 2           |
| 3   | 9.1       | 25.5      | 9.1                      | 3.76 | 3.80 | 0   | 7           |
| 4   | 9.1       | 25.5      |                          | 4.00 | 2.58 | 36  | 7           |

通过比较实施例1和2,可看出本发明获得的新的和预料不到的结果,即更多硅氧烷的沉积物,其中所述实施例1和2示出了损失百分数从其中仅使用二氯硅烷的实施例1的58%下降到其中使用二氯硅烷和四氯硅烷的共混物的实施例2的29%。根据实施例3可看出,可通过添加其它硅烷到该共混物中获得进一步的改进。实施例4示出了在共混物或混合物内非四卤硅烷的其它硅烷没有引起改进的性能。实施例3和4的比较说明在改进硅氧烷在硅石表面上的沉积的方面,添加速度不是关键因素。

因此,实施例1与实施例2的比较显示出明显的改进。实施例3示

出了包括其它添加剂不具有有害的影响，事实上，在许多情况下，添加其它添加剂到二氯硅烷和四卤代氯硅烷的共混物中实际上可能有利。

可在此处所述的化合物、组合物和方法内作出其它变化，且没有背离本发明的基本特征。此处具体地所述的本发明的实施方案仅仅为例举和不打算作为其范围的限制，但在所附权利要求中定义的范围例外。