[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09C 1/30 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00813055.8

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312228C

[22] 申请日 2000.8.17 [21] 申请号 00813055.8

[30] 优先权

[32] 1999. 8.19 [33] US [31] 60/149,758

[32] 1999.12.17 [33] US [31] 60/172,308

[32] 2000. 5.10 [33] US [31] 60/203,427

[32] 2000. 8.11 [33] US [31] 09/636,312

[86] 国际申请 PCT/US2000/022712 2000.8.17

[87] 国际公布 WO2001/021715 英 2001.3.29

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.19

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄

共同专利权人 陶氏康宁公司

[72] 发明人 T·A·奥克尔 J·R·哈恩

[56] 参考文献

US5763388 1998.6.9

EP928818 1999.7.14

审查员 周勇毅

[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 孙 爱

权利要求书 4 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

用于生产化学改性填料的方法

[57] 摘要

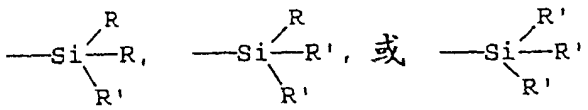
本发明公开了一种通过在 pH 为 2.5 或更低的无机氧化物水悬浮液中使用官能化和憎水化试剂的某种组合物并在化学改性该填料之后增加该悬浮液的 pH，来生产化学改性填料的改进方法。

1. 一种生产化学改性填料的方法，包括，视需要在表面活性剂和/或水混溶性溶剂的存在下，将选自沉淀硅石、胶态硅石或其混合物的无定形或粒状无机氧化物的酸性水悬浮液与偶联剂接触，形成化学改性填料的酸性水悬浮液，然后回收所述填料，改进之处包括，在pH为2.5或更低的无机氧化物水悬浮液中使用(a)二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物和(b)非硫有机金属化合物的组合物作为所述偶联剂，其中(a)与(b)的重量比至少为 0.05:1，并用酸中和剂处理该化学改性填料的水悬浮液，将所述悬浮液的pH增加至3.0-10，其中

1)二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物(a)由以下结构式I表示:

$$Z\text{-}alk\text{-}S_{n'}\text{-}alk\text{-}Z, \qquad I$$

其中alk是具有1-18个碳原子的二价烃基；n’为2-12的整数；且Z是:



其中R是C_1-C_4烷基或苯基，且R’是C_1-C_8烷氧基、C_{5-8}环烷氧基、或C_1-C_8烷基巯基，或者

2)二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物反应物为二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与不同的含硫有机金属化合物的组合物，其中二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与含硫有机金属化合物的重量比至少大于1:1和

3)所述非硫有机金属化合物(b)选自由结构式II表示的有机金属化合物:

$$R^1{}_aMX_{(4-a)} \qquad II$$

由结构式III表示的有机金属化合物:

$$R^2_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \qquad III$$

由结构式 IV 表示的有机金属化合物:

$$R^3_{2d}Si_dO_d \qquad IV$$

和由结构式 V 表示的有机金属化合物:

$$(R^2_3Si)_kNR^4_{(3-k)} \qquad V$$

以及所述有机金属化合物的混合物; 其中每个 M 独立地为硅、钛或锆; 每个 R^1 独立地为具有 1-18 个碳原子的烃基或 R^1 是具有 1-12 个碳原子的有机官能烃基, 其中所述官能度为氨基、羧酸、卡必醇酯、或酰氨基; 每个 X 独立地选自卤素、氨基、具有 1-12 个碳原子的烷氧基和具有 1-12 个碳原子的酰氧基, a 是整数 1、2 或 3; 每个 R^2 独立地为卤素、羟基、或包含 1-18 个碳原子的烃基, 前提是至少 50%摩尔的 R^2 取代基为包含 1-18 个碳原子的烃基, c 是整数 2-10000; 每个 R^3 独立地为卤素、羟基、或包含 1-18 个碳原子的烃基且 d 是整数 3-20; 每个 R^4 独立地为氢或包含 1-18 个碳原子的烃基且 k 是 1 或 2; 且所述卤素基团或卤素选自氯、氟、溴、或碘。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物选自

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,

3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,

2,2'-二(三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,

3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,

3,3'-二(三丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)六硫化物, 和

3,3'-二(三辛氧基甲硅烷基丙基)四硫化物及其混合物。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述非硫有机金属化合物选自二乙基二氯硅烷、烯丙基甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基乙基二乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基甲基二氯硅烷、三甲基丁氧基硅烷、对称二苯基四甲基二硅氧烷、三乙烯基三甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、六乙基二硅氧烷、五甲基二氯硅烷、二乙烯基二丙氧基硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、己烯基甲基二氯硅烷、己烯基二甲基氯硅烷、二甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、三乙烯基三甲基环三硅氮烷、包含 3 到约 20 个二甲基甲硅烷氧基单元的聚二甲基环硅氧烷、四(C_1-C_{18})烷氧基钛酸酯、甲基三乙氧基钛(iv)、三异丙醇甲基钛(iv)、三丁醇甲基钛(iv)、三叔丁醇甲基钛(iv)、三丁醇异丙基钛(iv)、三乙醇丁基钛(iv)、三丁醇丁基钛(iv)、三异丙醇苯基钛(iv)、三丁醇苯基钛(iv)、三异丁醇苯基钛(iv)、$[Ti(CH_2Ph)_3(NC_5H_{10})]$、$[Ti(CH_2SiMe_3)_2(NEt_2)_2]$、四($C_1$-$C_{18}$)烷氧基锆酸酯、三氯苯基锆(iv)、三氯甲基锆(iv)、三氯乙基锆(iv)、三氯丙基锆(iv)、三溴甲基锆(iv)、三溴乙基锆(iv)、三溴丙基锆(iv)、氯三戊基锆(iv)以及这些有机金属化合物的混合物。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述非硫有机金属化合物由结构式 II、III、IV、V 表示或为所述有机金属化合物的混合物，其中每个 M 是硅。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述非硫有机金属化合物由结构式 II 表示，其中 R^1 是 C_1-C_6 烷基，X 是氯，a 是 2 且所述无机氧化物是沉淀硅石。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中(a)与(b)的重量比为 0.05:1-10:1。

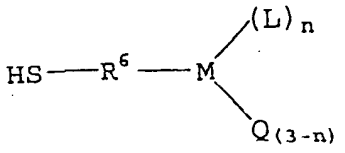
7. 根据权利要求 5 的方法，其中(a)与(b)的重量比为 0.2:1-2:1。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的不同的含硫有机金属化合物

是巯基有机金属材料。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与巯基有机金属材料的重量比为 5:1-50:1 且所述无机氧化物是沉淀硅石。

10. 根据权利要求 8 的方法，其中所述巯基有机金属材料由以下结构式 VII 表示:



VII

其中 M 是硅，L 是卤素或-OR^7，Q 是氢、C_1-C_{12}烷基、或卤代 C_1-C_{12}烷基，R^6是 C_1-C_{12}亚烷基，R^7是 C_1-C_{12}烷基或包含 2-12 个碳原子的烷氧基烷基，所述卤素或卤素基团是氯、溴、碘或氟，且 n 是 1、2 或 3。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中 L 是-OR^7，R^6是 C_1-C_3亚烷基，R^7是 C_1-C_4烷基，且 n 是 3。

12. 根据权利要求 10 的方法，其中所述巯基有机金属材料的巯基被封端。

13. 根据权利要求 10 的方法，其中所述巯基有机金属材料选自巯基甲基三甲氧基硅烷、巯基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基甲基三乙氧基硅烷、巯基乙基三丙氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、(巯基甲基)二甲基乙氧基硅烷、(巯基甲基)甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基-甲基二甲氧基硅烷及其混合物。

14. 根据权利要求 1 的方法制备的产品。

15. 根据权利要求 8 的方法制备的产品。

16. 根据权利要求 12 的方法制备的产品。

用于生产化学改性填料的方法

相关申请的交叉参考

本申请要求美国临时申请系列№60/203427(2000 年 4 月 10 日递交)、系列№60/172308(1999 年 12 月 17 日递交)和系列№60/149758(1999 年 8 月 19 日递交)的权益。

本发明的描述

本发明涉及制备化学改性填料的方法。更具体地，本发明涉及生产具有最低碳和硫含量、最低硅烷转化指数和最低标准拉伸应力@300％伸长率的粒状或无定形填料的方法。最具体地，本发明涉及一种生产以下称作“改性填料”的官能化和憎水化填料的方法，该填料能够提高生产聚合物组合物如在橡胶配混时的效率、以及聚合或固化产品如轮胎的性能。

在生产聚合物组合物时，通常加入填料以提高聚合物的物理性能。这些填料的表面通常被改性以增加反应性以及因此该填料在该聚合物组合物内的两或三维偶联。橡胶工业通常向天然和合成橡胶中加入炭黑和其它增强填料以提高硫化橡胶制品的物理性能。用于增强这些聚合物组合物的填料包括天然和合成填料。

主要用于橡胶工业的非黑色填料之一是无定形沉淀硅石。该含硅填料用于向硫化橡胶制品提供改进的拉伸强度、耐撕裂性和耐磨性。硅石填料也与炭黑结合使用以在客车轮胎和工程机械轮胎，如用于采矿和伐木操作和用于道路建设设备的轮胎中获得最大行驶里程。这些应用已很好地实现。如果用作唯一的增强填料，在橡胶中未充分分散和/或偶联的硅石填料不能提供通过仅使用炭黑而获得的总体改进性能。这在用于轮胎如轮胎面的硫化橡胶最常见。

已提出，在将填料加入聚合物组合物如橡胶中时，将各种偶联剂如钛酸酯、锆酸酯和硅烷与这些填料一起使用以提高橡胶硫化橡胶的性能。在各种有机硅烷偶联剂中，建议用于此的是二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化

物如 3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物。已经报道，通过在含硅填料增强合成橡胶中使用适量的这些偶联剂，尤其是 3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，可提供在几个关键物理性能如 300% 模量、拉伸强度和耐磨性方面与炭黑增强合成橡胶至少相当的性能。

二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物的高成本和将它们混入聚合物组合物所需的时间和能量已阻碍含硅填料作为主要增强填料在大量场合中更普遍的应用。美国专利 4436847 描述，通过将烷氧基硅烷与硅烷结合使用以形成一种偶联组合物，增加硅烷偶联剂如二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物偶联剂的效率。在'847 专利描述于的一个特定实施方案中，硅烷偶联组合物是用在适宜的非反应性液体中的含硅填料配制，该液体对该偶联组合物和含硅填料化学惰性，这样制备出一种橡胶配混添加剂，即硅石-硅烷浓缩物。

美国专利 5116886 描述了一种两步工艺，其中天然或合成氧化物或硅酸盐填料的表面通过使用某种有机硅化合物而改性。在第一步中，有机硅化合物与填料在低于 60℃的温度下强力混合。在第二步中，将该匀质混合物经受温度 60-160℃处理以完成该填料的表面改性。

美国专利 5908660 也描述了一种用于制备憎水硅石的两步法。在第一步中，沉淀硅石的水悬浮液与有机硅化合物在催化量的酸的存在下接触以进行该沉淀硅石的憎水化。在第二步中，将憎水沉淀硅石的水悬浮液与水不混溶性有机溶剂以大于 5:1 的溶剂/硅石比率进行接触，这样从水相中分离出憎水沉淀硅石。

现已发现，可以制备出一种改性填料，如粒状或无定形无机氧化物，其特征在于，碳含量大于 1% 重量，硫含量大于 0.1% 重量，硅烷转化指数(以下描述)至少为 0.3 且标准拉伸应力@300% 伸长率(也以下描述)为 7 或更高。通过在 pH 为 2.5 或更低的无机氧化物水悬浮液中使用官能化和憎水化试剂的某种组合并用酸中和剂处理这种改性填料酸性水悬浮液以将该悬浮液的 pH 增加至 3.0-10，可改进描述于美国专利 5908660 的方法并用于生产本发明的改性填料。

本文所用的官能化试剂是一种可使无机氧化物共价键接所应用的聚合

物组合物的反应性化学品。憎水化试剂是一种可键接到和/或连接到无机氧化物上的化学品，它使得无机氧化物的水亲和性下降，同时增加该无机氧化物对其所应用的有机聚合物组合物的亲和性。

前述至少为7或更高的标准拉伸应力@300％伸长率(STS@300％)表明对该橡胶组合物的改进的增强作用。改进的增强作用意味着该产品在机械耐久性方面的改进，表现为撕裂强度、硬度和耐磨性的提高。除了改进的性能，该改性填料的优点在于，加入聚合物组合物中时需要较少的时间和能量。

本发明的详细描述

除了操作实施例或另有所指之处，本文用于表示数量、比率、范围等的所有数值要理解为在所有情况下由术语“约”修饰。

本发明的改性填料可通过任何方法制成，只要使得该填料，即无机氧化物的碳含量大于1％重量，优选至少1.5％重量，更优选至少2.0％重量；硫含量大于0.1％重量，优选至少0.3％重量，更优选至少0.6％重量；硅烷转化指数至少为0.3，优选至少0.4，最优选至少0.5；且标准拉伸应力@300％伸长率至少为7.0，优选至少7.5，更优选至少8.0。本发明的改性填料特征还在于，修正的Brunauer-Emmett-Teller(BET)，即单点表面积为20-350米^2/克，优选40-300米^2/克，最优选100-200米^2/克，pH为5-10，优选5.5-9.5，更优选6.0-9.0，最优选pH为6.0-7.5，或产品的pH范围内可以是这些值的任何组合，包括所引用的范围；且Soxhlet可萃取百分碳低于30％，优选低于25％，更优选低于20％，如15％。用于确定改性无机氧化物前述特性的方法描述于实施例9。

用于制备本发明改性填料的填料是选自沉淀硅石、胶态硅石或其混合物的无机氧化物。另外，该无机氧化物是一种适用于各种模塑、配混或涂布工艺，包括注塑、层压、转移模塑、压塑、橡胶配混、涂布(如沉浸、刷涂、刮涂、辊涂、丝网涂布、印刷、喷涂等)、铸塑等工艺的材料。

优选地，用于生产本发明改性填料的无机氧化物是常用于橡胶配混的那种沉淀硅石。可考虑用于本发明的各种市售硅石包括在商标Hi-Sil下以品名210、243等购自PPG Industries的硅石；例如品名为Z1165MP和

Z165GR 的购自 Rhone-Roulenc 的硅石；和例如品名为 VN2 和 VN3 等的购自 Degussa AG 的硅石。

用于制备本发明改性填料的沉淀硅石可例如通过从硅酸盐如硅酸钠的溶液中酸性沉淀而制成。制备沉淀硅石的方法本发明不限定且取决于硅石的所需性能，如给定场合所需的表面积和粒径。

用于制备本发明改性硅石的沉淀硅石的 BET 表面积一般为 50-1000 米^2/克，优选 100-500 米^2/克。

用于形成改性硅石的沉淀硅石可以是来自干燥步骤之前的生产阶段的水悬浮液形式，例如在沉淀过程中形成的淤浆或再液化滤饼。该悬浮液也可通过将干燥硅石再分散在含水和/或有机溶剂中而形成。亲水沉淀硅石在含水和/或有机溶剂中的浓度并不重要且可以是约 1-90％重量。优选地，亲水沉淀硅石在含水和/或有机溶剂中的浓度是约 1-50％重量，更优选 1-20％重量。

硅烷转化指数由式 $T^3/(T^1+T^2+T^3)$ 定义。T^1、T^2 和 T^3 的值由固态 ^{29}Si-NMR 确定且表示反应的硅烷单元。硅烷转化指数用于表示硅烷在相邻 Si 原子上和相互间的反应或交联程度。该指数越高，硅烷、硅石表面和相邻硅烷之间的交联量越大。T^1 表示硅烷单元在一个位上化学键接到硅石表面或另一硅烷上。T^2 表示硅烷单元在两个位上化学键接到硅石表面的 Si 原子上和一个相邻硅烷上、两个相邻硅烷或两个相邻表面 Si 原子上，即部分交联结构。T^3 表示硅烷单元在三个位上化学键接到硅石表面的 Si 原子和两个相邻硅烷、两个 Si 原子和一个硅烷、或三个硅烷单元上。

据信，为了表示锆酸酯和/或钛酸酯(单独或与硅烷结合)与无机氧化物和其自身的反应或交联程度，偶联剂领域的熟练技术人员开发并使用与硅烷转化指数相当的有机金属反应物转化指数。

标准拉伸应力@300％伸长率使用标准配混方案确定。本文所述的标准配混方案不包括向橡胶配料中加入游离或未键接偶联剂。这是一个重要的区别，因为其它已见报道大于 7.0 的 300％模量值。参见美国专利 5705137。在该专利中，硅烷 X 50-S(一种硅石/橡胶偶联剂)在橡胶配混过程中加入。通常，这种偶联剂需要更多的混合时间通过配混机加入橡胶配料。

其中可加入该改性填料的有机聚合物组合物如塑料和/或树脂包括基本上任何的有机塑料和/或树脂。这些聚合物描述于 Kirk Othmer 化学技术百科全书(第 4 版,1996,19 卷,881-904 页)，在此将其作为参考并入本发明。该改性填料可与聚合物或其可聚合组分混合，而该聚合物或可聚合组分的物理形式为任何液体或可配混的形式如溶液、悬浮液、胶乳、分散体和类似物。含改性填料的聚合物组合物可通过本领域已知的任何方式研磨、混合、模塑和固化，形成其中分散有 10-150 份改性填料/100 份聚合物的聚合物制品。合适的聚合物包括，例如热塑性和热固性树脂、橡胶配合物和其它具有弹性体性能的聚合物。

聚合物可以是醇酸树脂、油改性醇酸树脂、不饱和聚酯、天然油(如，亚麻子、油桐、大豆油)、环氧化物、尼龙、热塑性聚酯(如，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚碳酸酯(即，热塑性或热固性)、聚乙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯共聚物和三元聚合物、丙烯酸系聚合物(丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺的均聚物和共聚物，其盐、氢卤化物等)、酚醛树脂、聚氧亚甲基(均聚物和共聚物)、聚氨酯、聚砜、聚硫化物橡胶、硝基纤维素、丁酸乙烯酯、乙烯基树脂(包含氯乙烯和/或乙酸乙烯酯的聚合物)、乙基纤维素、乙酸纤维素和丁酸纤维素、粘胶人造丝、虫胶、蜡、乙烯共聚物(如，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯丙烯酸酯共聚物)、有机橡胶和类似物。

可用于聚合物组合物的改性填料物的量可以是基于该塑料组合物总重的 5-70％重量。例如，用于 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)共聚物的改性填料的量通常为 30-60％重量，丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物为 5-20％重量，脂族聚酮为 15-30％重量，醇酸树脂(用于油漆和油墨)为 30-60％重量，热塑性聚烯烃为 10-30％重量，环氧树脂为 5-20％重量，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物为最高 60％重量，乙烯-乙酸乙酯共聚物最高为 80％重量，液晶聚合物(LCP)为 30-70％重量，酚醛树脂为 30-60％重量，和在聚乙烯中，该量通常大于 40％重量。

尤其是，有机橡胶是优选的。这些橡胶的例子包括天然橡胶；由丁二烯及其同系物和衍生物的均聚反应形成的那些，如顺式-1,4-聚异戊二烯；

3,4-聚异戊二烯；顺式-1,4-聚丁二烯；反式-1,4-聚丁二烯；1,2-聚丁二烯；以及由丁二烯及其同系物和衍生物与一种或多种包含烯属不饱和度的可共聚单体如苯乙烯及其衍生物、乙烯基吡啶及其衍生物、丙烯腈、异丁烯和烷基取代丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯的共聚反应形成的那些。例子包括由各种百分数的苯乙烯和丁二烯组成并根据需要采用丁二烯的各种异构体的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(以下的“SBR”)；苯乙烯、异戊二烯和丁二烯聚合物及其各种异构体的三元聚合物；丙烯腈基共聚物和三元共聚物橡胶组合物；和异丁烯基橡胶组合物；或其混合物，例如描述于美国专利4530959、4616065、4748199、4866131、4894420、4925894、5082901、和5162409。

其它的合适有机聚合物是乙烯与其它高级α-烯烃如丙烯、丁烯-1和戊烯-1和二烯单体的共聚物。有机聚合物可以是嵌段、无规或有序的且可通过乳液(如，e-SBR)或溶液聚合反应工艺(如，s-SBR)而制成。可以使用的其它聚合物包括部分或完全官能化的那些，包括偶联或星形聚合物。官能化有机橡胶的其它具体例子包括聚氯丁二烯、氯丁和溴丁橡胶以及溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物橡胶。优选的有机橡胶为聚丁二烯、s-SBR及其混合物。

优选地，该聚合物组合物是一种可硫化橡胶。术语“可硫化橡胶”意味着包括天然橡胶及其各种原始和再生形式以及各种合成橡胶。例如，可硫化橡胶可包括SBR和丁二烯橡胶(BR)、SBR、BR和天然橡胶的组合、以及作为有机橡胶描述的前述材料的任何其它组合。在本发明的描述中，除非另有所指，术语“橡胶”、“弹性体”和“橡胶状弹性体”可互换使用。术语“橡胶组合物”、“配混橡胶”和“橡胶配混物”可互换使用，是指已共混或混有各种成分和材料的橡胶，而且这些术语是橡胶混合和橡胶配混领域的熟练技术人员所熟知的。

本发明的改性填料可通过使用单独的步骤A或步骤A和B两者而制成，这些步骤用于制备憎水硅石和热解法硅石，分别公开于美国专利5908660和5919298，在此将其作为参考并入本发明，但变化如下。所用的酸的量导致水悬浮液的pH为2.5或更低，优选pH为2.0或更低，更优

选 pH 为 1.0 或更低，最优选 pH 为 0.5 或更低；所用的改性化学品是二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与以下称作非硫有机金属化合物的非含硫有机金属化合物的一种组合物，其中二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与非硫有机金属化合物的重量比至少为 0.05:1，优选 0.05:1-10:1，更优选 0.1:1-5:1，最优选 0.2:1-2:1，例如 0.5:1-1:1，或该重量比范围可以是这些值的任何组合，包括所引用的范围；并在化学处理反应完成之后，将酸度(加入或通过卤化有机金属化合物的水解而现场生成)中和。通常在完成化学处理反应之后，将所得水悬浮液的 pH 增加至 pH3-10 范围。中和剂可以是常用于增加酸性溶液 pH 的任何种类，只要改性填料的性能不受不利影响。合适的中和剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵和碳酸氢钠。改性填料的中和也可通过在水溶液喷雾干燥过程中加入气态氨而实现。

用于步骤(A)的酸可以是许多有机和/或无机种类的酸。优选的酸催化剂是无机的。合适的酸催化剂的例子包括氢氯酸、氢溴酸、氢碘酸、硫酸、硝酸、磷酸、和苯磺酸。可根据需要使用一种酸催化剂或两种或多种酸催化剂的混合物。如果有机金属反应物是例如氯硅烷，催化量的酸可通过氯硅烷的水解或氯硅烷直接与无机氧化物的羟基的反应而现场生成。

进行步骤(A)时的温度并不重要且通常为 20-250℃，但可根据需要使用稍低或稍高的温度。反应温度取决于所用的反应物如有机金属化合物、酸和助溶剂(如果使用)。优选地，步骤(A)在 30-150℃的温度下进行，但步骤(A)可根据需要在用于步骤(A)的淤浆的回流温度下进行。

在前述反应中，改性化学品或偶联剂可以是替代二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物的官能化试剂与替代非硫有机金属化合物的憎水化试剂的组合。官能化和憎水化试剂的这种组合可按照二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与非硫有机金属化合物组合时所述的相同重量比使用。该官能化试剂可包含的反应性基团的例子包括(但不限于)乙烯基、环氧基、缩水甘油氧基和(甲基)丙烯酰氧基。硫化物、多硫化物和巯基基团也可以是官能化试剂的反应性基团，只要它们不与本文所包括的化学式 I 和 VII 所示的反应物结合。作为憎水化试剂，材料包括(但不限于)化学品如天然或合成脂肪和油以及由化学式 II、III、IV、V 表示的非硫有机金属化合物以及这些

憎水化试剂的混合物。

将无机氧化物的酸性水悬浮液接触二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与非硫有机金属化合物，优选非硫有机硅化合物的混合物的起始步骤可进一步包括加入一种水混溶性溶剂，其量足以有助于它们与无机氧化物的反应。溶剂用作相转移剂以加速憎水硫和非硫有机金属化合物的组合物与亲水无机氧化物的相互作用。如果使用，水混溶性有机溶剂的量通常占所述水悬浮液的至少 5％重量，更优选 15-50％重量，最优选为水悬浮液的 20-30％重量，或该重量百分数范围可以是这些值的任何组合，包括所引用的范围。合适的水混溶性溶剂包括，例如醇如乙醇、异丙醇和四氢呋喃。优选使用异丙醇作为水混溶性有机溶剂。

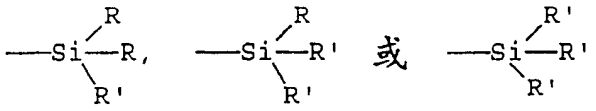
表面活性剂也可与该水混溶性有机溶剂组合或替代该水混溶性有机溶剂而用于该起始步骤，其量足以有助于二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物和非硫有机金属化合物对无机氧化物进行化学改性。表面活性剂可以是非离子、阴离子、阳离子、两性表面活性剂或这些表面活性剂的混合物，只要它不对所得化学改性无机氧化物在预期用途中的性能产生不利影响。通常，如果使用，表面活性剂的用量为水悬浮液的 0.05-10％重量，更优选 0.1-5％重量，最优选 0.1-3％重量，或该重量百分数范围可以是这些值的任何组合，包括所引用的范围。

合适的表面活性剂的代表例包括烷基酚聚乙二醇醚，如对辛基酚聚乙二醇(20 单元)醚、对壬基酚聚乙二醇(20 单元)醚、烷基聚乙二醇醚，如十二烷基聚乙二醇(20 单元)醚、聚乙二醇如聚乙二醇 2000、烷基三甲基铵盐如鲸蜡基三甲基氯化(或溴化)铵、二烷基二甲基铵盐如二月桂基二甲基氯化铵、烷基苄基三甲基铵盐、烷基苯磺酸盐如对十二烷基苯磺酸钠、对壬基苯磺酸钠、硫酸氢烷基酯如硫酸氢月桂基酯、和硫酸烷基酯如硫酸月桂基酯。表面活性剂也可以是例如具有烯丙基封端聚氧化乙烯的聚硅氧烷聚合物或共聚物。

用于生产本发明改性填料的二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物描述于美国专利 3873489 和 5580919(在此将其作为参考并入本发明)，且由以下结构式 I 表示:

$$Z\text{-}alk\text{-}S_{n'}\text{-}alk\text{-}Z, \quad I$$

其中 alk 是具有 1-18，优选 1-6，更优选 2-3 个碳原子的二价烃基；n' 总数为 2-12，优选 2-6，更优选 3-4；且 Z 是：



其中 R 是具有 1-4 个碳原子的烷基或苯基，且 R'是具有 1-8，优选 1-4，更优选 1-2 个碳原子的烷氧基、具有 5-8 个碳原子的环烷氧基、或具有 1-8 个碳原子的直链或支链烷基巯基基团。R 和 R'基团可相同或不同。二价烷基可以是直链或支链、饱和或不饱和脂族烃基或环烃基。公开于美国专利 5580919 的高纯度有机硅烷二硫化物要求结构式 I 中 80％的 n'为 2。

二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物的例子包括二(2-三烷氧基甲硅烷基乙基)多硫化物，其中三烷氧基为三甲氧基、三乙氧基、三(甲基乙氧基)、三丙氧基、三丁氧基等，直至三辛氧基，且多硫化物是二-、三-、四-、五-和六硫化物。也可使用相应的二(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)多硫化物、二(3-三烷氧基甲硅烷基丁基)多硫化物、二(4-三烷氧基甲硅烷基丁基)多硫化物等，直至二(6-三烷氧基甲硅烷基己基)多硫化物。优选的是较简单结构的有机硅烷，包括二(3-三甲氧基-、-三乙氧基-、和-三丙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物；即，二-、三-和四硫化物。

这些二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物的具体例子描述于前述美国专利 3873489 的第 6 栏第 5-55 行和美国专利 5580919 的第 11 栏第 11-41 行。这些化合物的代表例为：

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物，

3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,

2,2'-二(三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,

3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,

3,3'-二(三丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,

3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)六硫化物, 和

3,3'-二(三辛氧基甲硅烷基丙基)四硫化物及其混合物。最优选的化合物是 3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(TESPT)。

TESPT 以商品名 Si-69 购自 Degussa 公司。它据说是 3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)一硫化物、3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物及其高级硫化物同系物的一种平均为 3.5 的硫化物混合物。

可用于生产本发明改性填料的非硫有机金属化合物可以是至少一种非硫有机金属化合物或非硫有机金属化合物的混合物, 选自由结构式 II 表示的有机金属化合物:

$$R^1_aMX_{(4-a)} \qquad II$$

由结构式 III 表示的有机金属化合物:

$$R^2_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \qquad III$$

由结构式 IV 表示的有机金属化合物:

$$R^3_{2d}Si_dO_d \qquad IV$$

和由结构式 V 表示的有机金属化合物:

$$(R^2_3Si)_kNR^4_{(3-k)} \qquad V$$

其中每个 M 独立地为硅、钛或锆; 每个 R^1 独立地为具有 1-18 个碳原子的烃基或 R^1 可以是具有 1-12 个碳原子的有机官能烃基, 其中例如所述

官能团为氨基、羧酸、卡必醇酯、或酰氨基；每个 X 独立地选自卤素、氨基、具有 1-12 个碳原子的烷氧基和具有 1-12 个碳原子的酰氧基，a 是整数 1、2 或 3；每个 R^2 独立地为卤素、羟基、或包含 1-18 个碳原子的烃基，前提是至少 50％摩尔的 R^2 取代基为包含 1-18 个碳原子的烃基，c 是整数 2-10000；每个 R^3 独立地为卤素、羟基、或包含 1-18 个碳原子的烃基且 d 是整数 3-20；每个 R^4 独立地为氢或包含 1-18 个碳原子的烃基且 k 是 1 或 2；且所述卤素或(卤素)基团选自氯、溴、碘或氟。在结构式 II、III、IV 和 V 中给出的取代基，除非另有所指，类似符号具有相同的含义。

在结构式 II 中，每个 R^1 可以是饱和或不饱和一价烃基或取代或未取代一价烃基。R^1 可以是例如，烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、和十二烷基；链烯基如乙烯基、烯丙基、和己烯基；取代烷基如氯甲基、3,3，3-三氟丙基、和 6-氯己基；环烷基如环己基和环辛基；芳基如苯基和萘基；和取代芳基如苄基、甲苯基和乙苯基。

如果 X 在结构式 II 中是卤素，优选该卤素为氯。如果 X 是烷氧基，X 可以是例如甲氧基、乙氧基和丙氧基。如果 X 是酰氧基，X 可以是例如乙酰氧基。更优选，每个 X 选自氯和甲氧基。

前述有机金属化合物的粘度不受限制且可以从流体至胶质。一般来说，较高分子量有机金属化合物应该被化学改性步骤的酸性条件所裂解，使得它们能够与亲水无机氧化物反应。

在结构式 III、IV 和 V 中，R^2、R^3 和 R^4 各自可与 R^1 时所述的烃基相同。就本发明而言，如果有机金属反应物是有机硅反应物，硅被认为是一种金属。

优选地，非硫有机金属化合物由结构式 II、III、IV、V 表示或为所述有机金属化合物的混合物，其中每个 M 是硅。更优选，非硫有机金属化合物由结构式 II 表示，其中 R^1 是 C_1-C_6 烷基，X 是氯且 a 是 2。

有用的有机硅化合物的例子包括(但不限于)选自以下的化合物或化合物的混合物：二乙基二氯硅烷、烯丙基甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基乙基二乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基甲基二氯硅烷、三甲基丁氧基硅

烷、对称二苯基四甲基二硅氧烷、三乙烯基三甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、六乙基二硅氧烷、五甲基二氯硅烷、二乙烯基二丙氧基硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、己烯基甲基二氯硅烷、己烯基二甲基氯硅烷、二甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、三乙烯基三甲基环三硅氮烷、包含 3-约 20 个二甲基甲硅烷氧基单元的聚二甲基硅氧烷、和在 25℃下表观粘度为 1-1000MPa·s 的三甲基甲硅烷氧基或羟基二甲基甲硅烷氧基封端聚(二甲基硅氧烷)聚合物。

可以使用的有机钛化合物的例子包括(但不限于)，四(C_1-C_{18})烷氧基钛酸酯、甲基三乙氧基钛(iv)、三异丙醇甲基钛(iv)、三丁醇甲基钛(iv)、三叔丁醇甲基钛(iv)、三丁醇异丙基钛(iv)、三乙醇丁基钛(iv)、三丁醇丁基钛(iv)、三异丙醇苯基钛(iv)、三丁醇苯基钛(iv)、三异丁醇苯基钛(iv)、$[Ti(CH_2Ph)_3(NC_5H_{10})]$和$[Ti(CH_2SiMe_3)_2(NEt_2)_2]$。

可以使用的有机锆化合物的例子包括(但不限于)，四(C_1-C_{18})烷氧基锆酸酯、三氯苯基锆(iv)、三氯甲基锆(iv)、三氯乙基锆(iv)、三氯丙基锆(iv)、三溴甲基锆(iv)、三溴乙基锆(iv)、三溴丙基锆(iv)、氯三戊基锆(iv)。也可考虑与以上描述有机钛化合物的那些类似的锆化合物，且反之亦然。

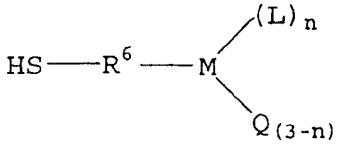
用于前述改性工艺的二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物和非硫有机金属化合物的量要足以生产出特征如下的改性填料：碳含量大于 1％重量，硫含量大于 0.1％重量，硅烷转化指数至少为 0.3 且标准拉伸应力@300％伸长率至少为 7.0。该量在本文中称作偶联量，即足以键接到填料上并使得现改性的填料能够键接到聚合物组合物上的量。

二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与有机金属化合物的重量比至少为 0.05:1，优选 0.05:1-10:1，更优选 0.1:1-5:1，最优选 0.2:1-2:1，例如 0.5:1-1:1 或该重量比范围可以是这些值的任何组合，包括所引用的范围。各个有机金属反应物可同时或以任何顺序依次加入。有机金属反应物的加入量优选有机金属单元相对于无机氧化物颗粒上参与反应的羟基法量。加入该工艺

的有机金属反应物的量的上限并不重要。过量的二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物和有机金属化合物可通过过滤、蒸馏、溶剂洗涤、或其它已知的分离技术而去除。

在另一实施方案中，二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物反应物可替换为二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与不同含硫有机金属化合物的组合物，其中二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物与含硫有机金属化合物的重量比至少大于1:1，如1.01:1。该比率范围可以是1.01:1-100:1，优选5:1-50:1，更优选 10:1-30:1，或该重量比范围可以是这些值的任何组合，包括所引用的范围。可以使用在硫化含填料的橡胶时用作偶联剂的任何含硫有机金属化合物(除了由结构式I表示的二(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物)。

有用的含硫有机金属化合物的例子包括可由以下结构式VII表示的巯基有机金属反应物：



VII

其中M是硅，L是卤素或-OR^7，Q是氢、C_1-C_{12}烷基、或卤代C_1-C_{12}烷基，R^6是C_1-C_{12}亚烷基，R^7是C_1-C_{12}烷基或包含2-12个碳原子的烷氧基烷基，所述卤素或(卤素)基团是氯、溴、碘或氟，且n是1、2或3。R^6优选是C_1-C_3亚烷基，如亚甲基、亚乙基、和亚丙基，R^7优选是C_1-C_4烷基，更优选甲基和乙基，L优选为-OR^6，且n优选是3。也可使用具有两个巯基的巯基有机金属反应物。

也可使用其中巯基被封端，即巯基氢原子被另一基团替代的巯基有机金属化合物。该封端巯基有机金属化合物可具有通过单键直接键接到硫上的不饱和杂原子或碳原子。具体封端基团的例子包括硫代羧酸酯、二硫代氨基甲酸酯、硫代磺酸酯、硫代硫酸酯、硫代磷酸酯、硫代膦酸酯、硫代次膦酸酯等。

需要该混合物反应以将填料偶联到聚合物时，向该混合物中加入一种

解封剂以解封该封端巯基有机金属化合物。如果在该混合物中存在水和/或醇，催化剂如叔胺、Lewis 酸或硫醇可通过水解或醇解而用于引发和促进封端基团的脱去以释放相应的巯基有机金属化合物。用于制备和使用这些化合物如封端巯基硅烷的方法公开于 PCT 申请 WO99/09036。其它用于制备封端巯基硅烷的方法公开于美国专利 3692812 和 3922436，在此将其作为参考并入本发明。

有用的巯基有机金属化合物的例子包括(但不限于)巯基甲基三甲氧基硅烷、巯基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基甲基三乙氧基硅烷、巯基乙基三丙氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、(巯基甲基)二甲基乙氧基硅烷、(巯基甲基)甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷及其混合物。最优选的化合物是巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷或其混合物。

有用的封端巯基硅烷的例子包括(但不限于)硫代乙酸 2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基酯、硫代乙酸 2-三甲氧基甲硅烷基-1-丙基酯、二硫代膦酸二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)-甲基酯、硫代次膦酸 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二甲基酯、硫代硫酸 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基甲基酯、甲苯硫代磺酸 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基酯及其混合物。

在完成化学改性工艺之后，改性无机氧化物的水悬浮液的 pH 由 2.5 或更低的处理 pH 值增加至 pH3.0-10.0。通常所得水悬浮液的 pH 增加至 3 或更高，优选 4 或更高，更优选 5 或更高，最优选 6 或更高且通常为 10 或更低，优选 9 或更低，更优选 8 或更低，最优选 7 或更低。水悬浮液的 pH 范围可以是这些值的任何组合，包括所引用的值。这样是为了中和所加或所生成的酸度并得到 pH 为 5.0-10.0 的最终产物(在干燥之后)。

改性无机氧化物通过过滤和干燥或通过将改性无机氧化物的水悬浮液接触水不混溶性有机溶剂而回收，其中溶剂与无机氧化物的重量比大于 1:1，优选大于 5:1。在溶剂相中回收的改性无机氧化物无需进一步处理或干燥就可使用。本发明可以考虑的一个实施方案是一种组合物，包括该改性填料在水不混溶性溶剂中的淤浆。改性填料在该淤浆中的浓度为基于淤浆总重的 1-90％重量。

有用的水不混溶性有机溶剂的例子包括低分子量硅氧烷如六甲基二硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、二苯基四甲基二硅氧烷和三甲基甲硅烷氧基封端聚二甲基硅氧烷流体。如果使用硅氧烷作为溶剂，它可同时用作溶剂和用作与无机氧化物的反应物。另外，有用的水不混溶性有机溶剂包括芳烃如甲苯和二甲苯；庚烷和其它的脂族烃；环烷烃如环己烷；醚如二乙基醚和二丁基醚；卤代烃溶剂如二氯甲烷、氯仿、氯乙烯、和氯苯；和酮如甲基异丁基酮。

如果需要，用于接触憎水粒状无机氧化物水悬浮液的水不混溶性有机溶剂可包含或不含一种或多种溶解在其中的材料。这些材料的例子包括(但不限于)一种或多种橡胶、油、偶联剂、抗氧化剂、和促进剂。

本发明的改性填料(粉末、粒剂、粒料、淤浆、水悬浮液或溶剂悬浮液的形式)可与基础材料，即用于制造产品的材料混合，形成一种称作母料的混合物。在该母料中，改性填料可以相对最终产品较高的浓度存在。通常将该混合物的等分试样在混合操作过程中加入生产级量中，这样有助于将非常少量的该添加剂均匀分散加入聚合物组合物如塑料、橡胶和涂料组合物中。

改性填料可与乳液和/或溶液聚合物如包括溶液苯乙烯/丁二烯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶或其混合物的有机橡胶混合形成母料。本发明可以考虑的一个实施方案是一种母料，包括有机橡胶、水不混溶性溶剂、改性填料和可有可无的加工油的组合。这些产品可由橡胶生产商供给至轮胎制造商。轮胎制造商使用母料的益处在于，改性填料均匀分散在橡胶中，导致生产配混橡胶的混合时间最小化。该母料可包含 10-150 份改性填料/100 份橡胶(phr)，优选 20-130phr，更优选 30-100phr，最优选 50-80phr。

在本发明的另一实施方案中，可以考虑一种其中分布有 10-150 份改性填料/100 份聚合物，优选 20-130，更优选 30-100，最优选 50-80 份改性填料/100 份聚合物的聚合物制品。另外，改性填料的量的范围可以是这些值的任何组合，包括所引用的范围。如本文所述，该聚合物可选自热塑性树脂、热固性树脂和有机橡胶。该聚合物优选为可硫化有机橡胶。

原则上可考虑与本发明改性填料结合使用的可硫化橡胶是橡胶化学领

域的熟练技术人员所熟知的且包括可硫化橡胶。尤其可考虑常用于机械橡胶物品的那些。

本发明的改性填料可通过常规装置如Banbury混合器或在橡胶开炼机中，在约 100°F-300°F(38℃-150℃)的温度下与用于制备可硫化橡胶组合物的未硫化橡胶状弹性体混合。可硫化橡胶组合物基于100份可硫化橡胶聚合物可包含 10-150 份改性填料，优选 20-130phr，更优选 30-100，最优选 50-80phr。其它常规橡胶添加剂是常规的硫或过氧化物硫化体系。

硫化体系可包括 0.5-3 份硫、2-5 份氧化锌和 0.5-2 份促进剂。过氧化物硫化体系可包括 1-4 份过氧化物如过氧化二枯基。可以使用其它的常规橡胶添加剂。这些添加剂包括其它填料如炭黑、油、增塑剂、促进剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、臭氧稳定剂、有机酸如硬脂酸、苯甲酸、或水杨酸、其它的活化剂、增量剂和着色颜料。具体的配混配方因所制的特定硫化橡胶而变化；但这些配方是橡胶配混领域的熟练技术人员所熟知的。

可硫化的橡胶组合物按照橡胶工业已知的常规方法硫化或固化成硫化橡胶制品。可利用本发明改性填料生产的工业硫化橡胶(制品)的例子包括电线和电缆套、软管、垫片和密封件、工业和汽车传动皮带、发动机座、三角皮带、传送带、辊涂层、轮胎和轮胎元件如车辆轮胎面、子胎面、轮胎架子、轮胎侧壁、轮胎带楔、轮胎珠粒填料、和轮胎线表层、鞋底材料、填充环、减震元件和许多其它物品。

在以下对标准配混方案、实施例和对比例的讨论中更具体地描述本发明，这些内容仅用于说明，因为其中的改进和变化对本领域熟练技术人员是显然的。

标准配混方案

标准配混方案用于制备含实施例和对比例(CE)硅石的配制橡胶组合物的测试样品。

A部分

将以下成分按每 100 份橡胶(重量)所用的重量份数(phr)按照所述顺序

加入在500毫升(mL)塑料杯中保持直立的聚乙烯袋中:

材料	量(phr)
加工油[1]	30.0
氧化锌[2]	2.5
抗臭氧剂[3]	2.0
硬脂酸[4]	1.0
硅石样品	12.5

[1]Sundex® 8125 芳烃加工油，购自 Sun Company,Inc.,Refining and Marketing Division.

[2]Kadox®表面处理氧化锌，购自美国锌业公司。

[3]Wingstay® 100 抗臭氧剂，二芳基对苯二胺的一种混合物，购自 The Goodyear Tire & Rubber Co..

[4]橡胶级硬脂酸，购自 C.P.Hall.

B部分

使用1.89升(L)Farrel Banbury混合器(“BR”型)混合各种成分。在将批料成分加入该混合器之前一刻，将800克(g)CV-60级天然橡胶放入该混合器以清除以前操作的任何残余物并将温度升至约93℃(200°F)。在取出橡胶之后，将该混合器冷却至约65℃(150°F)，然后加入各成分以生产橡胶测试样品。

橡胶组合物使用所试验的硅石、以下列举的其它成分和本文所述的方法来制备。

成分	量(phr)	材料加入或(取出)混合器的时间，分钟	转子速度(rpm)
第一过程			
SBR 橡胶[5]	70.0	0	116
BR 橡胶[6]	30.0	0	116
试验硅石	57.5	0.5	116
来自 A 部分的样品	所有	3.0	116
卸料		((5.0))	
第二过程			
第一过程的产物	所有	0	77
抗臭氧剂[7]	2.0	0	77
石油蜡[8]	1.5	0	77
RM 硫[9]	1.4	0.5	77
TBBS[10]	1.7	0.5	77
DPG[11]	2.0	0.5	77
卸料		((4.0))	

[5]Solflex® 1216 溶液苯乙烯-丁二烯橡胶，购自 The Goodyear Tire & Rubber Co.

[6]Budene 1207 聚丁二烯橡胶，购自 The Goodyear Tire & Rubber Co.

[7]Santoflex® 13 抗臭氧剂，描述为 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺，购自 Flexsys.

[8]Okerin® 7240 微晶蜡/石蜡共混物，购自 Astor 公司

[9]橡胶制造物(RM)硫，100％活性，购自 Taber,Inc.

[10]N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺，购自 Monsanto

[11]二苯胍，购自 Monsanto。

第一过程通过将橡胶，即 SBR 和 BR 加入混合器并在 116rpm 下混合 0.5 分钟而开始。转子速度保持在 116rpm 并加入 57.5phr 的处理硅石样品。

在另外1.5分钟之后，提起推料杆并清扫斜槽，即，提起入口斜槽上的覆盖物并将存在于该斜槽中的所有物质清扫到混合器中。在另外 1 分钟之后，加入来自 A 部分的样品。在另一分钟之后，升高撞锤并清扫斜槽。将混合器中的内容物再混合1分钟以获得在145-150℃(293-302°F)范围内的最高温度并在该混合器中完成第一过程。根据样品的种类，该混合器的转速可在 4 分钟之后增加或降低以在规定的混合时间内获得在前述范围内的温度。

在完成第一过程之后，材料的温度用热电偶确定以确保它不会超过150℃的最高温度。将取出的材料称重并在2.032毫米±0.127毫米(0.080英寸±0.005英寸)的Farrel 12英寸双辊开炼机中压片。将所得捏炼原料切成条，用于准备在混合器中的第二过程。

在完成第一过程和开始第二过程之间安排最少 1 小时以冷却该捏炼原料。如果需要，使用 CV-60 级天然橡胶的前述清洁和升温步骤在开始第二过程之前完成。混合器的温度调节至约49℃(120°F)。在冷却水流动下，第二过程通过向在 77rpm 下操作的混合器中加入第一过程的原料条以及Santoflex® 13 抗臭氧剂与 Okerin® 7240 微晶蜡/石蜡共混物的预称重混合物而开始。在0.5分钟之后，第二次加入 RM 硫、TBBS 和 DPG 的组合物。在继续处理1.5分钟之后，提起推料杆并清扫斜槽。第二过程通过将原料再混合2.0分钟并将温度保持在125℃(257°F)或更低而完成。

C部分

将Farrel 12英寸双辊橡胶开炼机加热至约60℃(140°F)。将来自部分B的第二过程的原料加料到正运行的开炼机中，其中间隙设定为2.032毫米±0.127毫米(0.080英寸±0.005英寸)。将所得片材放在平整表面上，直到片材达到室温。通常，该片材在约30分钟内冷却。然后，将捏炼片材加料到橡胶开炼机中，其中间隙设定为3.81毫米±0.51毫米(0.15英寸±0.02英寸)。根据需要，调节滚动料垄以保持均匀的厚度。将所得材料进行16次侧切并随后8次端部通过。调节橡胶辊隙以得到2.032毫米±0.127毫米(0.080英寸±0.005英寸)的片材厚度。将原料从开炼机上压片出来并平放在清洁表面上。使用模版，由片材原料切割出长方形样品203.2毫米×152.4

毫米(8英寸×6英寸)。将样品老化处理，即储存在清洁聚乙烯片材之间并在23℃±2℃的温度和50%±5%的相对湿度下保持15-18小时。

老化之后，将样品放在具有抛光表面的203.2毫米×152.4毫米×2.286毫米(8英寸×6英寸×0.09英寸)标准框架机器钢压塑模具中。样品在61厘米×61厘米(24英寸×24英寸)890千牛顿(100吨)4-柱电加热压塑机中按照ASTM D-2084进行T90硫化，即，发生90%硫化所需的时间，并在150℃(302°F)下在13.79MPa(2000磅/平方英寸)的压力下硫化5分钟。通常，硫化过程在约10分钟内完成。从模具中取出所得硫化橡胶片材，并在D部分测试之前在23℃±2℃(73.4±3.6°F)的温度和50%±5%的相对湿度下保持15-18小时。

D部分

按照ASTM D 412-98a-测试方法A进行测试。使用模头C制备出哑铃测试试样。使用具有自动化接触伸长计的Instron 4204型测定伸长率。十字头速度等于508毫米/分钟。使用由制造商供给的IX系列自动化材料测试软件进行所有计算。使用标准配混方案制成的样品在300%伸长率下的拉伸应力(MPa)在表3中记录为在300%伸长率下的标准拉伸应力(STS@300%)。

沉淀硅石的制备

沉淀硅石通过用硫酸酸化硅酸钠溶液而制成。大部分沉淀物在高于8.5的pH下形成。通过连续加入酸直至溶液pH达到约3.5，进一步生成沉淀物。

如实施例9所述用于表面积分析的沉淀硅石样品通过过滤并洗涤一部分硅石直至漂洗水的电导率为约300-800毫欧姆而制成。所得滤饼使用高剪切搅拌器再液化，形成在液体悬浮液中的固体。将该悬浮液在Niro喷雾干燥器(入口温度为约360℃且出口温度为约110℃)中干燥。表1列出了用于制备实施例和对比例改性硅石的沉淀硅石的表面积。

实施例1-2

将其中约5.2千克为硅石的约40千克(kg)沉淀硅石悬浮液和约11.7千克异丙醇加入具有底排放口的30加仑玻璃衬里容器中。该容器还配有温

度记录器、机械搅拌器、用于加热的装置和冷凝器。

在搅拌容器的内容物并开始加热的同时，在一定时间内(通常约 10 分钟)内加入在本文中称作 TESPT 的 Si-69 增强剂，其量接近表 3 所列的实施例 TESPT/硅石(干基)重量百分数所列的量。在完成 TESPT 加料之后，以相同方式加入二甲基二氯硅烷(DMDCS)，其量接近表 3 中针对 DMDCS/硅石(干基)重量百分数所列的量。TESPT/DMDCS 重量比也在表 3 中给出。溶液的所得 pH 为约 0.8.

在完成 DMDCS 加料之后，将该混合物加热至约 68℃并在该温度下保持约 10 分钟。在冷却的同时，将足够的甲苯(通常 15 千克)加入该搅拌混合物，这样从水相中分离出憎水沉淀硅石而不形成乳液。水相从容器中排出。该容器中包含憎水沉淀硅石的搅拌混合物随后用包含约 400 克(对于实施例 1)和 500 克(对于实施例 2)碳酸氢钠的约 30 千克(对于实施例 1)和约 40 千克(对于实施例 2)水溶液洗涤 2 次。排出水相。

洗涤完成之后，向该搅拌混合物中再加入足够的甲苯(对于实施例 1 为约 13.9 千克，和对于实施例 2 为约 23.7 千克)，制备出一种可容易从容器中出料的可流动的液包固悬浮液。所得悬浮液在真空(最低 23 英寸汞柱)在最低 140℃下在旋风干燥器中干燥。连续干燥，直到样品在 160℃下处置 10 分钟时的%重量损失低于 4.5%。

实施例 3-8

将其中约 1.5kg 硅石的约 19 千克沉淀硅石悬浮液加入具有底排放口的 40 升玻璃容器中。该容器还配有温度记录器、机械搅拌器、用于加热的装置和冷凝器。

在搅拌容器的内容物并开始加热的同时，加入相对干基硅石约 1%重量的在表 2 中所列的表面活性剂。在完成表面活性剂加料之后，将所得混合物搅拌 5 分钟。TESPT 在 5 分钟时间内加入该搅拌混合物中，得到相对干基硅石约 10%重量的 TESPT。该溶液的所得 pH 为约 3.0。在完成 TESPT 加料之后，将二甲基二氯硅烷(DMDCS)以相同方式加入，得到相对干基硅石约 15%重量的 DMDCS。该溶液的所得 pH 为约 0.9-1.6。将该混合物加热至约 61-68℃并在该温度下保持通常约 20 分钟。实施例 5

和 8 的悬浮液分别加热约 40 和约 16 分钟。在冷却的同时，在一定时间 (通常 10-15 分钟)内向该混合物中加入足够的 50％重量氢氧化钠以调节 pH 至 7.0。将包含憎水沉淀硅石的 20 升搅拌混合物从容器中排出，使用 Buchner 漏斗进行真空过滤并随后每次用约 8 千克水洗涤 3 次。洗涤完成之后，将足够的去离子水和高剪切搅拌施用到滤饼上，得到一种可流动的液包固悬浮液。所得悬浮液在 Niro 喷雾干燥器(入口温度为约 400℃且出口温度为约 150℃)中干燥，形成实施例 3-8 的处理硅石样品。

对比例 1-3

将包含 820 克硅石的用于实施例 1-2 的 17 升未处理沉淀硅石加入配有机械搅拌器的容器中。该淤浆在处理之前的 pH 为约 6.5。在搅拌器搅拌该悬浮液的同时，加入足够的 TESPT，使得接近在表 3 中针对对比例 1-3 所列的相对干基硅石的 TESPT 重量百分数的量。所得的处理悬浮液在 Niro 喷雾干燥器(入口温度为约 360℃且出口温度为约 110℃)中干燥。

实施例 9

实施例 1-8 和对比例(CE)1-3 的处理和未处理试验硅石的表面积使用 Horiba 6200 系列仪器，通过动态单点表面积技术(ASTM D3037-93，步骤 C(改进))进行测定。该步骤使用 30％氮气(在氦气中)混合物作为被吸附物气体的在 P/P_0=0.294 下模拟 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法。该 ASTM 步骤改进如下：使用 30％氮气(在氦气中)气体混合物；保持约 40 毫升/分钟的流速；样品在氦气流下在 180±5℃下在分析池中干燥 1 小时；且吸附在样品上的氮气通过移走液氮的真空瓶并在无外部热源的情况下使样品暖至室温而解吸。未处理试验硅石样品的结果在表 1 中列出，且处理试验硅石样品的结果在表 4 中列出。

百分碳通过 CHN 分析来测定，其中使用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪。将在密封锡膜中的 1-2 毫克样品在以氦为载体的富氧气氛中在 1040℃下燃烧，在 Cr_2O_3 上定量燃烧，然后将燃烧气体经过 650℃的 Cu 以消除过量的氧并将氮氧化物还原为氮。气体随后经过一个色谱柱，分离并流出 N_2、CO_2 和 H_2O。流出的气体通过热导率检测器来测定。仪器通过燃烧标准化合物而校正。结果在表 4 中列出。

百分硫通过X-射线荧光光谱法(XRF)，使用Rigaku RIX 200波长分散的光谱计来测定。在与SpectroBlend®粘结剂(Chemplex Industries,Tuckahoe,NY)以重量比1:1混合之后，将样品在344.75MPa(25吨/英寸^2)下压块到铝支撑膜中。使用NIST-和NBS示踪的二级标准物(PPG生产硅石或等同物)进行经验XRF校正。检测通过气体 比例流量计数器进行，其中使用锗晶体单色仪。结果在表4中列出。

在表4中记录为SCI的硅烷转化指数通过固态^{29}Si NMR来测定。该数据在环境温度下在具有窄孔磁铁和Doty 7毫米标准速度MAS探头的Bruker AM-300 NMR仪上收集。将样品填充到7毫米o.d.氧化锆转子中并用短Kel-F盖密封。转子以约5.0kHz磁角的速度旋转。交联极化(CP/MAS)数据使用90°F ^{1}H脉冲，5600-8400扫描/每个光谱，5毫秒接触时间、在数据获得过程中高功率质子去耦、和3秒松弛延迟进行收集。Hartmann-Hahn条件使用高岭石样品获得(J.Rocha和J.Klinowski,J.Magn.Reson.,90,567(1990))。所有化学位移以四甲基硅烷(TMS)为外参比物。

所有光谱使用非线性曲线拟合程序(LINESiM)在Aspect 3000计算机上进行分析，确定T^1(-49ppm)、T^2(-57ppm)、和T^3(-65ppm)峰的相对面积。T^1、T^2、和T^3的面积%值通过在-30ppm至-80ppm的区域上进行曲线拟合而确定。

实施例和对比例的处理硅石通过以下步骤测定pH: 将5.0克硅石(粉末形式) 加入包含磁力搅拌棒的150毫升烧杯；加入50毫升异丙醇和50毫升去离子水；剧烈搅拌而无飞溅，直至硅石悬浮。将校正的pH电极放在剧烈搅拌的溶液中并在1分钟(±5秒)之后记录pH读数。结果在表4中给出。

实施例1处理硅石的Soxhlet可萃取百分碳这样测定: 将5.44克材料加入43毫米×123毫米(内径×外长度)纤维素萃取套管中，后者被放在配有冷凝器的合适尺寸的Soxhlet萃取管中。将该Soxhlet萃取管和冷凝器体系连接到一个包含700毫升甲苯的圆底烧瓶上。将该烧瓶加热至甲苯的回流温度。在回流25小时之后，所用的甲苯用700毫升未用过的甲苯替换

并继续再回流 22.5 小时。将所得的萃取处理硅石回收并干燥，直到样品于 160℃处置 10 分钟时表现出 1.0％重量或更低的损失。萃取样品的百分碳使用本文所述的方法来测定。Soxhlet 可萃取百分碳使用以下等式确定:

$$\frac{(\text{萃取之前的\%碳})-(\text{萃取之后的\%碳})}{(\text{萃取之前的\%碳})}\times 100$$

萃取之前的百分碳为 3.50 且萃取之后的百分碳是 3.02. 因此, 实施例 1 处理硅石的 Soxhlet 可萃取百分碳为 13.7.

表 1

用于实施例的未处理硅石	表面积, 米^2/克
1-2 & CE1-3	198
3-8	180

表 2

实施例№	表面活性剂
3	MAFO® CAB(12)
4	MASIL® SF 19(13)
5	AVANEL® N-1525/90(14)
6	MACOL® 48(15)
7	BRIJ® 35(16)
8	ETHOMEEN 18/60(17)

(12)一种两性表面活性剂, 据说基于椰子酰氨基丙基氨基甜菜碱, 购自 BASF

(13)一种阴离子表面活性剂, 据说基于乙氧基化硅氧烷, 购自 BASF

(14)一种非离子表面活性剂, 据说基于烷基氯封端氧化乙烯, 购自 BASF

(15)一种非离子表面活性剂, 据说基于乙二醇醚, 购自 BASF.

(16)一种非离子表面活性剂, 据说基于聚氧亚乙基月桂基醚, 购自 Aldrich 化学公司.

(17)一种非离子/阳离子表面活性剂, 据说基于乙氧基化(50)硬脂基胺, 购自 AKZO 化学公司.

表3

实施例#	%TESPT/SiO_2	% DMDCS/SiO_2	比率 TESPT/DMDCS
1	10.0	15.0	0.67:1
2	10.0	15.0	0.67:1
3	10.0	15.0	0.67:1
4	10.0	15.0	0.67:1
5	10.0	15.0	0.67:1
6	10.0	15.0	0.67:1
7	10.0	15.0	0.67:1
8	10.0	15.0	0.67:1
CE1	5.0	0.0	5:0
CE2	7.5	0.0	7.5:0
CE3	10.0	0.0	10:0

表4

实施例#	表面积 (m^2/g)	pH	碳 (wt. %)	硫 (wt. %)	SCI**	STS@ 300%***
1	126	7.2	3.5	1.78	ND*	9.4
2	124	7.4	3.4	1.50	0.53	9.9
3	114	9.1	3.7	1.12	ND*	8.0
4	112	8.3	3.6	1.09	ND*	7.7
5	115	9.4	3.5	1.32	ND*	7.8
6	124	8.4	2.3	0.83	ND*	8.0
7	111	9.5	3.8	1.12	ND*	7.1
8	104	8.4	3.8	1.36	ND*	8.1
CE 1	167	6.7	0.7	0.77	ND*	3.6
CE 2	153	6.9	1.3	1.25	ND*	6.1
CE 3	148	6.9	1.7	1.60	0.06	6.2

ND*表示没有进行试验。

SCI**表示硅烷转化指数。

STS@300%***表示标准拉伸应力@300%伸长率。

表 1 的结果表明，在生产实施例和对比例改性硅石的工艺中使用的未处理硅石具有在 180-198 米^2/克范围内的表面积。

表 4 的结果表明，本发明的处理硅石样品具有至少 7.0 的标准拉伸应力@300%伸长率，大于 1.0 的碳重量百分数、大于 0.1 的硫重量百分数、和大于 0.3 的硅烷转化指数。

对比例 1 的碳重量百分数低于所需量且 STS@300% 为 3.6. 对比例 2 和 3 都具有在所需范围内的碳和硫含量，但两者的 STS@300% 都低于 7.0. 对比例 3 还具有低于所需值的 SCI 值。

尽管本发明已根据其某些实施方案的具体细节进行描述，但这些细节不应理解为对本发明范围的限定，除非它们包括在所附权利要求书中。