

[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 03814627.4

[51] Int. Cl.

*C01B 13/14 (2006.01)*  
*C07F 7/12 (2006.01)*  
*C09C 1/30 (2006.01)*  
*C09C 3/12 (2006.01)*  
*C01B 33/113 (2006.01)*  
*C08K 9/06 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305757C

[51] Int. Cl. (续)

*C09C 1/40 (2006.01)*  
*C08K 9/08 (2006.01)*  
*C09C 3/00 (2006.01)*  
*C07F 7/18 (2006.01)*  
*C08G 18/08 (2006.01)*  
*C08K 5/54 (2006.01)*  
*C08F 2/44 (2006.01)*  
*C08G 69/18 (2006.01)*  
*C08F 8/42 (2006.01)*  
*C08K 13/02 (2006.01)*  
*C08K 3/00 (2006.01)*  
*C01B 33/149 (2006.01)*  
*C04B 20/10 (2006.01)*

[22] 申请日 2003.7.1 [21] 申请号 03814627.4

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 18 [33] US [31] 10/199,403

[86] 国际申请 PCT/US2003/020859 2003. 7. 1

[87] 国际公布 WO2004/009491 英 2004. 1. 29

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 22

[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

CN1257524A 2000. 6. 21  
US3677784A 1972. 7. 18  
US3471435A 1969. 10. 7  
GB1310768A 1973. 3. 21  
US6262161B1 2001. 7. 17

权利要求书 1 页 说明书 6 页

WO98/45361A 1998. 10. 15

审查员 李 杰

[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

[54] 发明名称

制备改性硅石填料的方法

[57] 摘要

通过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单有机三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单烷基三氯硅烷如二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷, 但共混物或混合物还可包含含正丙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、氰丙基三氯硅烷和疏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，其中使硅石与有机硅化合物接触，其改进包括分别用重量比为 1:0.1 到 1:2 的二甲基二氯硅烷和单有机三卤代硅烷的混合物处理硅石，其中所述单有机三卤代硅烷选自甲基三氯硅烷、正丙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷或氟丙基三氯硅烷，和其中混合物进一步包含(iii) 疏丙基三乙氧基硅烷。

2. 权利要求 1 的方法，其中重量比为 1:0.3 到 1:1。

3. 权利要求 2 的方法，其中重量比为 1:0.5。

## 制备改性硅石填料的方法

本发明涉及制备改性硅石填料的方法，其中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单有机三卤代硅烷的共混物或混合物接触。

这是改性硅石填料的方法，例如美国专利6384125（2002年5月7日）中所述方法的改进，该专利转让给与本发明相同的受托人。尽管6384125专利通常涉及使用一些与本发明类似的有机金属化合物及其混合物以及它们作为硅石用疏水剂的用途，但它没有描述氯代硅烷化合物的任何特定的混合物或共混物比任何其它共混物更有效，6384125专利也没有证明任何特定比例的硅烷化合物的存在对于实现关于改进的疏水性方面的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来说是必须的。

本发明涉及制备改性硅石填料的方法，其中硅石与有机硅化合物的共混物或混合物接触。特别地，本发明涉及在分别用重量比为1:0.1到1:2的二有机二卤代硅烷和单有机三卤代硅烷的共混物或混合物处理硅石方面的改进。

优选重量比为1:0.3到1:1，和最优选重量比为1:0.5。类似地，共混物或混合物优选是二烷基二氯硅烷和单烷基三氯硅烷，和最优选二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷。在一些额外的实施方案中，共混物或混合物也可包括含(i)二甲基二氯硅烷，(ii)正丙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷或氰丙基三氯硅烷，和(iii)疏丙基三乙氧基硅烷的组合物。

考虑到以下详细说明，本发明的这些和其它特征将变得显而易见。

### 发明详述

制备本发明的改性硅石填料所使用的硅石是用于配制聚合物组合物如橡胶、尤其是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的胶态或沉淀硅石类型。在6384125专利中更详细

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，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，从而进行这种转化。非常简化的表示是  $\equiv\text{Si-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{HCl} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 。

本发明的硅石处理剂是有机二氯硅烷和有机三氯硅烷的共混物。有机二氯硅烷和有机三氯硅烷可含有烷基、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的基团。

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)的一些实例是苜基、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米基。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的基团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有机三氯硅烷的代表性实例是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、正丁基三氯硅烷、叔丁基三氯硅烷、环己基甲基二氯硅烷、环己基三氯硅烷、环辛基三氯硅烷、环戊基三氯硅烷、正癸基甲基二氯硅烷、正癸基三氯硅烷、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、二米基二氯硅烷、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、

二十二烷基三氯硅烷、十二烷基甲基二氯硅烷、十二烷基三氯硅烷、二十烷基三氯硅烷、乙基甲基二氯硅烷、乙基三氯硅烷、正庚基甲基二氯硅烷、正庚基三氯硅烷、正十六烷基三氯硅烷、己基甲基二氯硅烷、己基三氯硅烷、异丁基三氯硅烷、异辛基三氯硅烷、甲基三氯硅烷、正十八烷基三氯硅烷、正辛基甲基二氯硅烷、正辛基三氯硅烷、戊基三氯硅烷、苯乙基二氯硅烷、苯甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷、正丙基三氯硅烷、对甲苯基甲基二氯硅烷、对甲苯基三氯硅烷和三十烷基三氯硅烷。

在以下的实施例 A 中描述了根据本发明制备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 6384125 专利、美国专利 5908660 (1999 年 6 月 1 日) 和美国专利 6051672 (2000 年 4 月 18 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，即使用特定比例的氯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、抗氧化剂、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，和通过将 1000g 氢氧化钠粒料溶解在 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冷凝器，该水冷却冷凝器具有供密封的玻璃热电偶非常直接地浸入反应烧瓶内的端口。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。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率。使用Mettler Toledo Portable pH\Ion Meter, 型号No. MP125测量pH。

在实施例5中使用的下述步骤代表在其它实施例1-4和6-10中重复的一般步骤。表1示出了实施例1-10每一个的数据。

#### 实施例A: 实施例1-10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℃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甲基三氯硅烷和16.38g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。

向搅拌过的浆料中添加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1-10中制备的已处理硅石填料获得的元素分析结果。

表 1 损失百分数的结果

实施 例	MPTES (g)	DMDCS (g)	三氯硅烷 (g)				C %			添加速度, 分钟
			M	P	Ph	CN	理论	实际	% 损失	
1		25.5					3.28	2.79	15	7
2		25.5	9.1				3.68	3.54	4	7
3	7	16.4	9.1				3.47	3.60	0	7
4		16.4					2.18	1.20	45	2
5		16.4	9.1				2.63	1.84	30	2
6		25.5					3.28	1.38	58	2
7		25.5	9.1				3.68	2.48	33	2
8		25.5		9.1			4.40	3.30	25	2
9		25.5			9.1		5.22	4.22	19	2
10		25.5				9.1	4.60	3.48	24	2

在表 1 中, 使用下述缩写和简写。MPTES 表示 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  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 。在标题为三氯硅烷的一栏中, M 是甲基三氯硅烷  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , P 是正丙基三氯硅烷  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$ , Ph 是苯基三氯硅烷  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , 和 CN 是 3-氰丙基三氯硅烷  $\text{N}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_3$ 。

可通过比较实施例 1 和 2 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 15% 下降到其中使用二氯硅烷和三氯硅烷的共混物的实施例 2 的 4%。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 4-7 示出了在改进硅氧烷于硅石表面上的沉积方面, 添加速度不是关键因素。实施例 8-10 示出了当使用含有除烷基以外的基团的三氯硅烷时获得的结果。

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三氯硅烷的共混物中实际上可能有利。实施例4与实施例5的比较示出了添加三氯硅烷的影响，这同样可见于实施例6与实施例7的比较。另外通过比较实施例6与实施例7-10，人们可看出可使用的宽范围的三氯硅烷，和在三氯硅烷上存在的有机官能团部分没有在任何大程度上影响性能这一事实。

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。