



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00190

(22) Data de depozit: 02.09.2011

(30) Prioritate:

03.09.2010 US 61/380, 032

(41) Data publicării cererii:

28.03.2014 BOPI nr. 3/2014

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. US 2011/050298 02.09.2011

(87) Publicare internațională:

Nr. WO 2012/031183 08.03.2012

(71) Solicitant:

• CABOT CORPORATION,  
TWO SEAPORT LANE, SUITE 1300,  
BOSTON, MASSACHUSETTS, US

(72) Inventatori:

• BELMONT JAMES A.,  
8 CONTANT STREET, ACTON,  
MASSACHUSETTS, US;  
• TIRUMALA VIJAY R.,  
38 MEYER HILL DRIVE, ACTON,  
MASSACHUSETTS, US

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,  
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(54) MATERIALE DE UMPLUTURĂ MODIFICATE ȘI COMPOZITE  
ELASTOMERE CARE LE CONȚIN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale de umplură modificate, și la compozite elastomere care le conțin. Materialele conform invenției conțin 0,01...10 micromoli grupări chimice adsorbite și/sau atașate/mp suprafață material de umplură nemodificat, conținând carbon, grupările fiind alese dintre triazol și/sau pirazol. Compozitele

conform invenției conțin materialele de umplură modificate, conform invenției, și cel puțin un elastomer, eventual un agent de cuplare și un antioxidant.

Revendicări: 24



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. a 2013 00190  
Data depozit 02.09.2011

379

## GENERALITĂȚI PRIVIND INVENȚIA

[0001] Prezenta cerere de brevet revendică prioritatea, conform 35 U.S.C. §119(e), a cererii de brevet provizorii anterioare US Nr. 61/380.032, înregistrată în 3 Septembrie 2010, care este inclusă în totalitate prin referire în prezenta descriere.

[0002] Prezenta invenție se referă la materiale de umplură, la compoziții sau compozite elastomere și la metode de fabricare a acestora și la metode pentru îmbunătățirea uneia sau a mai multor proprietăți a compozițiilor elastomere. Mai concret, prezenta invenție se referă la materiale de umplură modificate și la utilizarea acestor materiale de umplură în compoziții elastomere.

[0003] Negrul de fum și alte materiale de umplură s-au utilizat ca pigmenți, materiale de umplură și/sau agenți de ranforsare în compoundarea și prepararea compozițiilor utilizate pentru aplicații ale cauciucului, plasticelor, hârtiei sau textilelor. Proprietățile negrului de fum sau ale altor materiale de umplură sunt factori importanți în determinarea diferitelor caracteristici de performanță ale acestor compoziții.

[0004] În ultimele decenii s-a depus mult efort pentru a modifica chimia suprafeței negrului de fum. Procedee utile de atașare a unei grupe organice la negru de fum și utilizările produsului rezultat sunt descrise, de exemplu, în brevetele US Nr. 5.559.169; 5.900.029; 5.851.280; 6.042.643; 6.494.946; 6.740.151; și 7.294.185, toate incorporate în totalitate în prezenta descriere prin referință. Brevetul US Nr. 5.559.169 descrie, de exemplu, un produs pe bază de negru de fum având atașată grupa organică cu formula -Ar-Sn -Ar'- sau -Ar-Sn-Ar"- (în care Ar și Ar' sunt grupe arilen, Ar" este o grupă aril și n este 1 până la 8) care poate fi folosit cu monomeri etilenă-propilenă-dienă (EPDM), copolimer parțial hidrogenat al acrilonitrilului și butadienei (HNBR) sau în compoziții de cauciuc butilic.

[0005] Utilizări importante ale compozițiilor elastomere sunt în fabricarea anvelopelor și deseori se adaugă ingrediente suplimentare pentru a conferi proprietăți specifice produsului finit sau a componentelor acestuia. Brevetul US Nr. 6.014.998 descrie, de exemplu, utilizarea benzotriazolului sau toliltriazolului pentru îmbunătățirea vitezelor de vulcanizare, a eficienței vulcanizării, durității, modulelor static și dinamic, fără influențarea adversă a histerezei în compozițiile de cauciuc ranforsate cu silice pentru componente ale anvelopelor. Aceste compoziții includ de la aproximativ 2 până



JR

la aproximativ 35 părți triazoli (de preferință, de la aproximativ 2 până la aproximativ 6 părți triazoli) per o sută părți cauciuc. În unele cazuri, se adaugă pulbere de alamă și negru de fum conducător și compozițiile se amestecă prin mijloace convenționale în una sau în mai multe etape.

**[0006]** Brevetul US Nr. 6.758.891 se referă la tratarea negrului de fum, a pulberii de grafit, a fibrelor de grafit, fibrelor de carbon, fibrilelor de carbon, nanotuburilor de carbon, țesăturilor de carbon, produselor din carbon similare sticlei și a carbonului activ prin reacție cu agenți de modificare triazenici. Carbonul rezultat poate fi utilizat pentru cauciuc, materiale plastice, cerneluri tipografice, cerneluri, cerneluri inkjet, lacuri, tonere și coloranți, bitum, beton, alte materiale de construcție și hârtie.

**[0007]** După cum s-a arătat mai sus, materialele de umplură pot conferi avantaje de ranforsare unei varietăți de materiale, incluzând compozițiile elastomere. Pe lângă atributele materialelor de umplură convenționale, există dorința de a realiza materiale de umplură care să poată îmbunătăți una sau mai multe proprietăți elastomere, în special histereza și/sau rezistența la abraziune. Totuși, în trecut, cu unele compoziții elastomere care folosesc materiale de umplură, un material de umplură poate îmbunătăți, de regulă, o proprietate, dar în detrimentul altei proprietăți. De exemplu, deși histereza se poate îmbunătăți, rezistența la abraziune poate scădea sau poate să nu se producă nicio îmbunătățire. Astfel, există necesitatea de a realiza materiale de umplură care, de preferință, să poată îmbunătăți una dintre aceste proprietăți fără a avea vreun efect negativ asupra celeilalte. Chiar mai preferat, ar fi un material de umplură care să îmbunătățească ambele proprietăți și anume să îmbunătățească histereza și să îmbunătățească rezistența la abraziune.

#### **EXPUNEREA INVENȚIEI**

**[0008]** O caracteristică a prezentei invenții este de a realiza noi clase de materiale de umplură care să favorizeze una sau mai multe proprietăți benefice.

**[0009]** Altă caracteristică a prezentei invenții este de a realiza materiale de umplură care să aibă capacitatea de a îmbunătăți histereza compozițiilor elastomere în care sunt acestea prezente.

**[0010]** O caracteristică suplimentară a prezentei invenții este de a realiza un material de umplură cu capacitatea de a îmbunătăți rezistența la abraziune a unei



Handwritten signature or initials in black ink, appearing to be 'OH'.

compoziții elastomerice în care acesta este prezent.

**[0011]** Altă caracteristică a prezentei invenții este de a realiza metode care să asigure un echilibru al proprietăților în ceea ce privește histereza și rezistența la abraziune a compozițiilor elastomere.

**[0012]** Elemente caracteristice suplimentare și avantaje ale prezentei invenții se vor prezenta în descrierea care urmează și parțial vor fi evidente din descriere sau pot fi aflate din aplicarea prezentei invenții. Elemente caracteristice și alte avantaje ale prezentei invenții vor fi realizate și obținute cu ajutorul elementelor și combinațiilor menționate în mod concret în descriere și în revendicările anexate.

**[0013]** Pentru obținerea acestora și a altor avantaje și în conformitate cu scopurile prezentei invenții, exemplificată și descrisă pe larg aici, prezenta invenție se referă la un material de umplutură modificat, cum ar fi un negru de fum modificat, oxid de metal modificat, un material de umplutură modificat având o fază de carbon și o fază cu specii care conțin siliciu și altele asemenea. Materialul de umplutură modificat poate fi un material de umplutură având adsorbit pe aceasta cel puțin un triazol sau cel puțin un pirazol sau orice combinații ale acestora. Se prezintă formulări și exemple mai specifice.

**[0014]** Acest material de umplutură modificat poate avea, opțional, cel puțin o grupă chimică atașată, cum ar fi o grupă organică, de exemplu, o grupă organică care cuprinde cel puțin o grupă alchil și/sau o grupă aromatică. Grupa alchil și/sau grupa aromatică poate fi atașată direct la materialul de umplutură. Grupa chimică poate fi identică sau similară sau diferită de grupa care este adsorbită pe materialul de umplutură. Grupa chimică atașată poate fi sau include cel puțin un triazol sau cel puțin un pirazol sau cel puțin un imidazol sau orice combinații ale acestora.

**[0015]** Prezenta invenție se referă, de asemenea, la un material de umplutură modificat, cum ar fi un negru de fum modificat sau un oxid de metal modificat sau alții asemenea, având atașat pe acesta cel puțin un triazol.

**[0016]** Prezenta invenție se referă și la compoziții elastomere care conțin oricare sau mai multe dintre materialele de umplutură modificate conform prezentei invenții și cel puțin un elastomer și la metode de fabricare a acestora.

**[0017]** Prezenta invenție se referă și la articole fabricate din sau care conțin unu



A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops.

sau mai multe materiale de umplutură modificate conform prezentei invenții și/sau una sau mai multe compoziții elastomere sau compoziții polimere conform prezentei invenții, cum ar fi o anvelopă sau o parte a acesteia și la alte articole elastomere și/sau polimere.

**[0018]** Prezenta invenție se referă și la o metodă de îmbunătățire a histerezei și/sau a rezistenței la abraziune a unei compoziții elastomere, cum ar fi o anvelopă sau o parte a acesteia, prin incorporarea într-o compoziție elastomeră a unuia sau a mai multor materiale de umplutură modificate conform prezentei invenții.

**[0019]** Se înțelege că atât descrierea generală precedentă cât și descrierea detaliată care urmează sunt tipice și numai explicative și au rolul de a explica în continuare prezenta invenție, așa cum este ea revendicată.

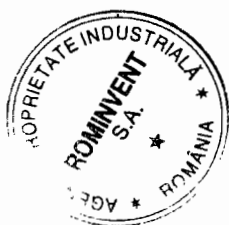
#### **DESCRIEREA DETALIATĂ A PREZENTEI INVENȚII**

**[0020]** Prezenta invenție se referă la materiale de umplutură modificate, la compoziții elastomere care conțin materiale de umplutură modificate, la articole fabricate din sau care conțin materiale de umplutură modificate sau la compoziții elastomere sau la alte compoziții polimere, la metode de fabricare a acestora și la metode de îmbunătățire a proprietăților elastomere incluzând, dar fără a se limita la, histereză și/sau rezistența la abraziune.

**[0021]** Mai în detaliu, prezenta invenție se referă, în parte, la un material de umplutură modificat care este sau include un material de umplutură având adsorbit pe aceasta: (a) cel puțin un triazol, cum ar fi 1,2,4-triazol; (b) cel puțin un pirazol; sau orice combinații ale acestora. Materialul de umplutură modificat îmbunătățește, de preferință, rezistența la abraziune când este prezent într-o compoziție elastomeră, comparativ cu aceeași material de umplutură care nu este modificat (adică, comparativ cu un material de umplutură netratat sau nemodificat). Compoziția elastomeră utilizată pentru a confirma acest parametru de testare poate fi una din compozițiile elastomere utilizate în Exemple.

**[0022]** Prezenta invenție se referă, de asemenea, la un material de umplutură modificat care este sau include un material de umplutură având adsorbit pe aceasta:

a) cel puțin un triazol, cum ar fi cel puțin un 1,2,4-triazol, având un substituent care conține sulf sau poli-sulf, în prezența sau absența oricărei alte grupe



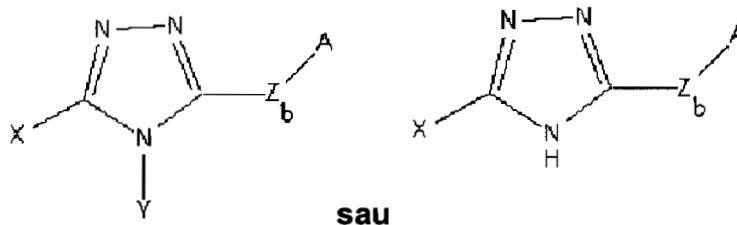
328

aromatice ; sau

b) cel puțin un pirazol având un substituent care conține sulf, în prezența sau absență oricărei alte grupe aromatice sau orice combinații ale acestora. Din nou, de preferință, materialul de umplură modificat îmbunătățește rezistența la abraziune când este prezent într-o compoziție elastomeră, comparativ cu materialul de umplură care nu este modificat. Din nou, pentru a confirma această proprietate de testare, se poate utiliza una dintre compozițiile elastomere utilizate în Exemple.

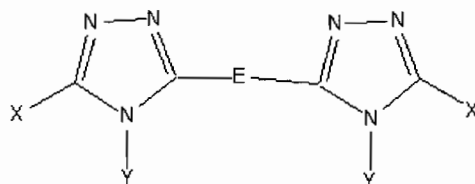
**[0023]** În sensul prezentei invenții, adsorbția (a) și/sau (b) înseamnă că grupa chimică adsorbită nu este atașată chimic pe suprafața materialului de umplură și poate fi îndepărtată de pe suprafață prin extracție cu solvent, cum ar fi extracția Soxhlet. De exemplu, o grupă chimică care este adsorbită pe materialul de umplură poate fi îndepărtată prin extracție Soxhlet, timp de 16-18 ore, în metanol sau etanol, extracție prin care se îndepărtează toate sau substanțial aproape toate grupele chimice. Extracția se poate repeat o dată sau de mai multe ori. Este posibil ca să rămână pe suprafața materialului de umplură grupe adsorbite reziduale. În sensul prezentei invenții, prin extracție cu solvent, așa cum s-a descris aici, se poate îndepărta cel puțin 80% gr. din grupa chimică adsorbită și, în general, cel puțin 90% sau cel puțin 95% gr. din grupa chimică adsorbită. Această determinare se poate face prin analiza elementară a probelor extrasă și neextrasă.

**[0024]** În sensul prezentei invenții, triazolul include o grupă chimică care are o grupă care conține triazol. Triazolul poate fi un 1,2,4-triazol sau un 1,2,3-triazol. Triazolul poate fi un tiol sau politriazol care conține polisulfură. Ca grupe chimice adsorbite se preferă grupele 1,2,4-triazol sau care conțin 1,2,4-triazol. Exemplele de triazol includ un triazol cu formula (sau tautomeri ai acestuia):

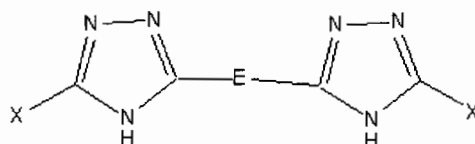


sau un triazol (sau tautomeri ai acestuia) cu formula:





sau



în care  $Z_b$  este o grupă alchilen (de ex.,  $C_1$ - $C_4$  alchilen), în care b este 0 sau 1;

X, care este identic sau diferit, reprezintă H,  $NH_2$ , SH,  $NHNH_2$ , CHO, COOR, COOH,  $CONR_2$ , CN,  $CH_3$ , OH, NDD' sau  $CF_3$ ;

Y este H sau  $NH_2$ ;

A este o grupă funcțională și poate fi sau cuprinde  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindii)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe grupe funcționale;

în care R și R', care pot fi identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchilil  $C_1$ - $C_{12}$ , nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8; și

Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$  sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6.  $S_kR$  poate fi  $S_kH$ . Pentru  $S_kR$ , când R nu este H, k este 2 până la 8 și când R este H, k este 1 până la 8;

E este o grupă care conține polisulf, cum ar fi  $S_w$  (în care w este 2 până la 8), SSO,  $SSO_2$ ,  $SOSO_2$ ,  $SO_2SO_2$ ; și

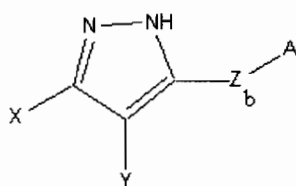
triazolul poate fi opțional N-substituit cu un substituent NDD', în care

D și D', care sunt identici sau diferiți, sunt H sau  $C_1$ - $C_4$  alchil.

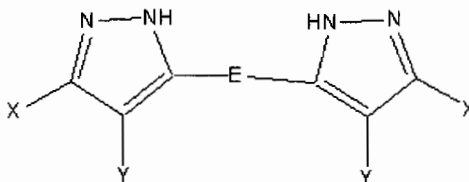


**[0025]** Exemple mai specifice de triazol includ, dar nu sunt limitate la, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfură; 1,2,4-triazol-3-tiol; 1,2,4-triazol-3-il-disulfură; 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-trisulfură; 4-amino-3-hidrazino-1,2,4-triazol-5-tiol și alții asemenea.

**[0026]** În sensul prezentei invenții, pirazolul include un compus chimic care are o grupă care conține pirazol. Pirazolul poate fi un tiol sau un polipirazol care conține polisulfură. Exemplele de pirazol pot include un pirazol cu formula (sau tautomeri ai acestuia):



sau un pirazol cu formula (sau tautomeri ai acestuia):

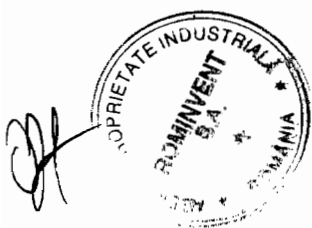


în care Z<sub>b</sub> este o grupă alchilen (de ex., grupa C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchilen), în care b este 0 sau 1;

X și Y sunt independent H, NH<sub>2</sub>, SH, NHNH<sub>2</sub>, CHO, COOR, COOH, CONR<sub>2</sub>, CN, CH<sub>3</sub>, OH, NDD' sau CF<sub>3</sub>, sau Y poate fi R, în care fiecare X și Y sunt identici sau diferiți;

A este o grupă funcțională și poate fi sau cuprinde S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe grupe funcționale;

în care R și R', care pot fi identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchinil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen nesubstituit sau substituit; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și Q este (CH<sub>2</sub>)<sub>W</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>X</sub> O(CH<sub>2</sub>)<sub>Z</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>X</sub> NR(CH<sub>2</sub>)<sub>Z</sub> sau





$(\text{CH}_2)_x \text{S}(\text{CH}_2)_z$ , în care  $x$  este 1 până la 6,  $z$  este 1 până la 6 și  $w$  este 2 până la 6.  $\text{S}_k\text{R}$  poate fi  $\text{S}_k\text{H}$ . Pentru  $\text{S}_k\text{R}$ , când  $\text{R}$  nu este  $\text{H}$ ,  $k$  este 2 până la 8 și când  $\text{R}$  este  $\text{H}$ ,  $k$  este 1 până la 8.  $\text{E}$  este o grupă care conține polisulf, cum ar fi  $\text{S}_w$  (în care  $w$  este 2 până la 8),  $\text{SSO}$ ,  $\text{SSO}_2$ ,  $\text{SOSO}_2$  sau  $\text{SO}_2\text{SO}_2$  și

$\text{D}$  și  $\text{D}'$ , care sunt identici sau diferiți, sunt  $\text{H}$  sau  $\text{C}_1\text{-C}_4$  alchil.

**[0027]** Exemple mai specifice de pirazol includ, dar nu sunt limitate la, pirazol-3-tiol, pirazol-3-il disulfură și/sau 3-metil-pirazol-5-tiol.

**[0028]** Pentru oricare dintre formulele prezentate, în ceea ce privește substituentul  $\text{A}$ , exemplele mai specifice includ, dar nu sunt limitate la,  $\text{SH}$ ;  $\text{SSAr}$ , în care  $\text{Ar}$  este un triazol sau un pirazol sau  $\text{SSAr}$ , în care  $\text{Ar}$  este un heterociclu diferit.

**[0029]** După cum s-a menționat, grupele chimice adsorbite pe materialul de umplură sau pe suprafața materialului de umplură, pentru a crea acest tip de material de umplură modificat, pot fi o singură grupă chimică sau două sau mai multe tipuri diferite de grupe chimice. Poate fi prezent unul sau mai multe tipuri diferite de triazoli și/sau unu sau mai multe tipuri diferite de pirazoli sau orice combinații, cum ar fi unul sau mai mulți triazoli cu unul sau mai mulți pirazoli și alții asemenea. În plus, ca opțiune, pe materialul de umplură sau ca grupă chimică adsorbită pot fi prezente și alte grupe chimice decât triazolul și/sau pirazolul.

**[0030]** Grupa chimică adsorbită poate fi pe toată sau substanțial pe toată suprafața expusă a materialului de umplură pentru a forma materialul de umplură modificat sau poate fi într-o cantitate mai mică. De exemplu, grupa chimică adsorbită poate cuprinde cel puțin 5% din suprafața materialului de umplură, cel puțin 10%, cel puțin 20%, cel puțin 30%, cel puțin 40%, cel puțin 50%, cel puțin 60%, cel puțin 70%, cel puțin 80%, cel puțin 90%, cel puțin 95%, cel puțin 97%, cel puțin 99% sau aproximativ 100% sau 100% din suprafața materialului de umplură.

**[0031]** Cantitatea de grupă(e) chimică(e) adsorbită(e) pe materialul de umplură poate fi orice cantitate. De exemplu, cantitatea totală de grupă chimică adsorbită poate fi de la aproximativ 0,01 până la aproximativ 10 micromoli grupe heterociclice/ $\text{m}^2$  de suprafață a materialului de umplură, măsurată prin adsorbție de azot (metoda BET), incluzând de la aproximativ 1 până la aproximativ 8 micromoli/ $\text{m}^2$ , de la aproximativ 2



până la aproximativ 6 micromoli/m<sup>2</sup> sau de la aproximativ 3 până la aproximativ 5 micromoli/m<sup>2</sup>.

**[0032]** Materialul de umplură cu grupă(e) chimică(e) adsorbită(e) și/sau grupă chimică atașată, după cum s-a descris aici, poate fi orice material de umplură convențional. Materialul de umplură este un material de umplură sub formă de particule. De exemplu, materialul de umplură poate fi unul sau mai multe tipuri de negru de fum, unul sau mai multe tipuri de oxizi de metal sau materiale de umplură care conțin metal (de ex., un oxid sau material de umplură care conține siliciu, magneziu, calciu, titan, vanadiu, cobalt, nichel, zirconiu, staniu, antimoniu, crom, neodim, plumb, bariu, cesiu și/sau molibden) sau unul sau mai multe tipuri de alte materiale de umplură care conțin carbon, cum ar fi un agregat multi-fazic care conține cel puțin o fază de carbon și cel puțin o fază de specii care conțin metal sau o fază de specii care conțin siliciu (cunoscut și drept negru de fum tratat cu siliciu). Materialul de umplură poate fi negru de fum acoperit cu silice, negru de fum oxidat, negru de fum sulfonat sau un material de umplură având atașată una sau mai multe grupe chimice, cum ar fi grupe organice. În ceea ce privește negrul de fum, negrul de fum poate fi orice negru de fum tip ASTM, cum ar fi negrul de fum de tip ASTM-100 până la ASTM-1000. Materialul de umplură poate fi unul sau mai multe tipuri de materiale de umplură pentru ranforsare, materiale de umplură pentru anvelope sau materiale de umplură pentru cauciuc, cum ar fi negru de fum de tip pentru anvelope sau negru de fum de tip pentru cauciuc. Alte exemple de materiale de umplură includ carbonatul de calciu, argila, talcul, silicați și alții asemenea.

**[0033]** Materialul de umplură poate fi orice material de umplură care conține carbon, cum ar fi fibre, nanotuburi, grafene și altele asemenea.

**[0034]** Materialul de umplură sau agentul de ranforsare, cum ar fi negrul de fum, poate fi orice negru de fum disponibil comercial și/sau silice, cum ar fi cele furnizate de Cabot Corporation, Degussa sau Evonik Corporation și altele asemenea. Nu există elemente critice în ceea ce privește tipul de negru de fum, silice sau alt material de umplură care se pot utiliza pentru a obține material(e) de umplură modificat(e) conform prezentei invenții. Astfel, materialele de umplură, cum ar fi negru de fum și/sau silicea pot avea orice proprietăți fizice, analitice și/sau morfologice.



Exemplele de negru de fum adecvat includ cele enumerate aici, precum și negru de furnal non-conducător sau conducător, negru de fum Black Pearls® de la Cabot, negru de fum Vulcan® de la Cabot, negru de fum Sterling® de la Cabot, negru de fum Regal® de la Cabot, negru de fum Spheron® de la Cabot, negru de fum Monarch® de la Cabot, negru de fum Elftex® de la Cabot, negru de fum Emperor® de la Cabot, negru de fum IRX™ de la Cabot, negru de fum Mogul® de la Cabot, negru de fum CRX™ de la Cabot, negru de fum CSX™ de la Cabot, negru de fum Ecoblack™ de la Cabot, negru de fum CK-3 de la Degussa, negru de fum Corax® de la Degussa, negru de fum Durex® de la Degussa, negru de fum Ecorax de la Degussa, negru de fum Printex® de la Degussa, negru de fum Purex® de la Degussa. Alte exemple includ negru de flacăra, negru de fum având atașate grupă(e) chimică(e), cum ar fi o grupă organică, negru de fum tratat cu siliciu, negru de fum tratat cu metal, negru de fum acoperit cu silice, negru de fum tratat chimic (de ex., tratat cu agent activ de suprafață) și orice tip de negru de fum sau de silice.

**[0035]** Negrul de fum poate avea una sau mai multe dintre următoarele proprietăți. Suprafața CTAB poate fi de 10 m<sup>2</sup>/g până la 400 m<sup>2</sup>/g, cum ar fi 20 m<sup>2</sup>/g până la 250 m<sup>2</sup>/g sau 50 m<sup>2</sup>/g până la 150 m<sup>2</sup>/g. Indicele de iod poate fi de 10 m<sup>2</sup>/g până la 1000 m<sup>2</sup>/g, 20 m<sup>2</sup>/g până la 400 m<sup>2</sup>/g sau 20 până la 300 m<sup>2</sup>/g sau 50 m<sup>2</sup>/g și 150 m<sup>2</sup>/g. DBPA poate fi de 20 ml/100g până la 300 ml/100g, cum ar fi 30 ml/100g până la 200 ml/100g sau 50 ml/100g până la 150 ml/100g. Multe materii prime de negru de fum adecvate sunt disponibile comercial. Exemplele reprezentative de negru de fum comercial includ, negru de fum comercializat cu denumirile comerciale Regal®, Sterling® și Vulcan® disponibile de la Cabot Corporation (cum ar fi Regal® 330, Regal® 300, Regal® 90, Regal® 85, Regal® 80, Sterling® SO, Sterling® SO-1, Sterling® V, Sterling® VH, Sterling® NS-1, Vulcan® 10H, Vulcan® 9, Vulcan® 7H, Vulcan® 6, Vulcan® 6LM, Vulcan® 3, Vulcan® M, Vulcan® 3H, Vulcan® P, Vulcan® K, Vulcan® J și Vulcan® XC72). Se poate folosi negru de fum și de la alți furnizori. Produsul inițial pe bază de carbon poate fi o particulă cu fază duală, care cuprinde o fază de carbon și o a doua fază, de exemplu, un oxid de metal sau carbid.

**[0036]** Materialul de umplură, cum ar fi negrul de fum, poate avea o cantitate



mică de PAH. Negrul de fum poate fi format astfel încât să aibă o cantitate mică de PAH sau negrul de fum disponibil comercial poate fi tratat corespunzător pentru a îndepărta PAH astfel încât să se obțină un negru de fum având o cantitate mică de PAH. Negrul de fum conform prezentei invenții poate avea o cantitate mică de PAH, cu orice specificații de negru de fum standard ASTM, de exemplu în ceea ce privește absorbția de iod, DBPA, DBPA sfărâmat, CTAB, suprafața specifică determinată cu azot, STSA, și/sau rezistența de tonare și altele asemenea. Negru de fum poate fi un negru de fum cu specificație ASTM, cum ar fi un negru de fum N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787 și/sau N990, care are proprietățile din specificația ASTM pentru negrul de fum din seriile N. Negru de fum poate avea STSA care variază de la 20 m<sup>2</sup>/g până la 150 m<sup>2</sup>/g sau mai mare. Negru de fum poate fi orice negru de fum de tip ASTM având cantitate mică de PAH, cum ar fi un negrul de fum ASTM N110 până la negru de fum ASTM N990 și mai preferat un negru de fum ASTM N110 până la N500. Negru de fum de orice calitate comercială poate fi prelucrat pentru a avea o cantitate mică de PAH și/sau poate fi tratat ulterior pentru a avea o cantitate mică de PAH pe baza prezentei invenții.

**[0037]** În sensul prezentei invenții, o cantitate mică de PAH include sau este definită de un PAH 22 mic. După cum s-a arătat mai sus, un PAH 22 este o măsură a PAH, după cum se prezintă în Figura 1 din publicația cererii de brevet US Nr. 2008/159947. În sensul prezentei invenții, o cantitate mică de PAH poate fi definită de un PAH 22 mic. Exemplele de cantități adecvate includ 500 ppm sau mai puțin, 400 ppm sau mai puțin, 300 ppm sau mai puțin, 200 ppm sau mai puțin, 150 ppm sau mai puțin, 125 ppm sau mai puțin, 100 ppm sau mai puțin, 75 ppm sau mai puțin, 50 ppm sau mai puțin, 25 ppm sau mai puțin, în ceea ce privește cantitatea de PAH 22 prezentă în negru de fum. Intervalele adecvate includ de la aproximativ 1 ppm până la aproximativ 500 ppm, 5 ppm până la 500 ppm, 15 ppm până la 500 ppm, 5 ppm până la 50 ppm, 5 ppm până la 100 ppm, 1 ppm până la 100 ppm sau 1 ppm până la 30 ppm, în ceea ce privește cantitatea totală de PAH 22 prezent în negru de fum. Pentru oricare dintre intervalele sau cantitățile de mai sus, limita inferioară poate fi de 0,1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm sau 15 ppm. Intervalele pot fi exacte sau aproximative (de ex.,



“aproximativ 1 ppm” și altele asemenea). Intervalele în ppm se pot aplica la toate sau la orice număr de PAH (de exemplu, toate PAH sau unul sau mai multe dintre PAH). În sensul prezentei invenții, PAH22 este o măsură a PAH identificat în Figura 1 din Publicația cererii de brevet US Nr. 2008/159947 exceptând benzo(j)fluorantrenul. De asemenea, PAH8, în sensul prezentei invenții, este o măsură a benzo(a)antracenuului, benzo(a)pirenului, benzo(e)pirenului, benzo(b)fluorantrenului, benzo(j)fluorantrenului, benzo(k)fluorantrenului, crisenului și dibenzo(a,h)antracenuului. BaP este o referință pentru benzo(a)piren.

**[0038]** Negrul de fum conform prezentei invenții poate avea un conținut PAH de la aproximativ 0,15 până la aproximativ 2 micrograme/ m<sup>2</sup>, cum ar fi de la 0,2 până la 1,5 micrograme/ m<sup>2</sup> sau de la 0,3 până la 1,25 micrograme/ m<sup>2</sup> sau de la 0,4 până la 1,0 micrograme/ m<sup>2</sup> și altele asemenea.

**[0039]** În general, negrul de fum poate fi negru de furnal, negru de canal, negru de flacăra, negru de fum termic, negru de fum din acetilenă, negru de fum de plasmă, un produs pe bază de carbon care conține specii de siliciu și/sau specii care conțin metal și altele asemenea. Negrul de fum poate fi negru cu răcire rapidă sau cu răcire lentă.

**[0040]** În sensul prezentei invenții, se poate folosi negru de fum cu răcire rapidă și poate fi considerat un negru de fum format printr-un procedeu în care negrul de fum, după formarea prin piroliză se supune unei răciri rapide pentru a stopa reacțiile de formare a negrului de fum. Răcirea rapidă este un parametru al procedurii de fabricare a negrului de fum de furnal care asigură o valoare a decolorării în toluen CB (testat conform ASTM D1618) de 95% sau mai mică. Exemplele de negru de fum cu răcire rapidă includ, dar nu sunt limitate la, negru de fum Vulcan® 7H, negru de fum Vulcan® J, negru de fum Vulcan® 10H, negru de fum Vulcan® 10, negru de fum Vulcan® K, negru de fum Vulcan® M și negru de fum N-121. Negrul de fum cu răcire rapidă poate fi un negru de fum de furnal. Negru de fum cu răcire rapidă poate fi un negru de fum N110 până la N787 ASTM. Negru de fum cu răcire rapidă poate avea oricare dintre parametri descriși mai sus în ceea ce privește conținutul de PAH, STSA, raportul Indice de I<sub>2</sub> (mg/g)/STSA (m<sup>2</sup>/g), DBP și altele asemenea.



**[0041]** Negrul de fum poate fi un negru de fum oxidat, cum ar fi pre-oxidat cu un agent de oxidare. Agenții de oxidare includ, dar nu sunt limitați la, aer, oxigen gazos, ozon, NO<sub>2</sub> (incluzând amestecuri de NO<sub>2</sub> și aer), peroxizi, cum ar fi peroxidul de hidrogen, persulfati, incluzând persulfatul de sodiu, potasiu sau amoniu, hipohalogenuri cum ar fi hipocloritul de sodiu, haliți, halați sau perhalați (cum ar fi cloritul de sodiu, cloratul de sodiu sau percloratul de sodiu), acizi oxidanți cum ar fi acidul azotic și oxidanți care conțin metal de tranziție, cum ar fi sărurile permanganat, tetroxid de osmiu, oxizi de crom sau azotat de amoniu ceric. Se pot utiliza amestecuri de oxidanți, în mod particular amestecuri de oxidanți gazoși, cum ar fi oxigenul și ozonul. În plus, se poate utiliza negru de fum preparat prin alte metode de modificare a suprafeței pentru a introduce grupe ionice sau ionizabile pe o suprafață de pigment, cum ar fi clorurarea și sulfonarea. Procedee care pot fi folosite pentru a genera negru de fum pre-oxidat sunt cunoscute în domeniu și sunt disponibile comercial câteva tipuri de negru de fum oxidat.

**[0042]** Detalii referitoare la negru de fum tratat cu siliciu și la metode de fabricare a acestora sunt prezentate, de exemplu, în brevetele US Nr. 5.830.930; 5.877.238; 6.028.137; și 6.323.273 B1, toate incorporate în totalitatea lor în prezenta descriere prin referire.

**[0043]** De asemenea, sunt adecvate ca materii prime negru de fum acoperit cu silice. Astfel de tipuri de negru de fum sunt descrise, de exemplu, în brevetul US Nr. 6.197.274 B1, care este incorporat în totalitate lui în prezenta descriere prin referire.

**[0044]** Negru de fum tratat cu siliciu poate fi oxidat cu agenți de oxidare cum ar fi, de exemplu, acidul azotic și ozonul și/sau se pot combina cu un agent de cuplare, după cum s-a descris, de exemplu, în brevetul US Nr. 6.323.273 B1.

**[0045]** În ceea ce privește oxidul metalic, oxidul metalic poate fi alumină, material de umplură care conține aluminiu, oxid de zinc, material de umplură care conține zinc, silice, un material de umplură care conține silice, cum ar fi silicea afumată sau silicea precipitată. Silicea poate fi silice dispersabilă ca cea utilizată în elastomeri. Exemple mai specifice includ silicea Z1165, Zeosil® HDS de la Rhodia (Rhône-Poulenc), Ultrasil® 5000 GR și 7000 GR de la Evonik Industries (Degussa) și Hi-Sil 223 de la PPG, Agilon 400 și silicea Ciptane™. Oxidul metalic, cum ar fi silicea, poate avea CTAB de 100 m<sup>2</sup>/g până la 240 m<sup>2</sup>/g și/sau BET de 100 până la 240 m<sup>2</sup>/g; și/sau un



volum total al porilor de cel puțin 2,5 cm<sup>3</sup>/g și/sau o adsorbție a uleiului DOP de 150 ml/100 g până la 400 ml/100 g.

**[0046]** În sensul prezentei invenții, materialul de umplură care conține silice include orice material de umplură care are un conținut de silice de cel puțin 0,1% în greutate, raportat la procentul în greutate al materialului de umplură. Materialul de umplură care conține silice poate conține un procent în greutate de silice de cel puțin 0,3% gr., cel puțin 0,5% gr., cel puțin 1% gr., cel puțin 5% gr., cel puțin 7,5% gr., cel puțin 10% gr., cel puțin 15% gr., cel puțin 17,5% gr., cel puțin 20% gr., cel puțin 25% gr., cel puțin 30% gr., cel puțin 35% gr., cel puțin 40% gr., cel puțin 50% gr., cel puțin 60% gr., cel puțin 70% gr., cel puțin 80% gr., cel puțin 90% gr. sau de la 0,1% gr. până la 100% gr., de la 2% gr. până la 100% gr., de la 5% gr. până la 99% gr., de la 10% gr. până la 90% gr., de la 15% gr. până la 90% gr., de la 15% gr. până la 50% gr., de la 15% gr. până la 35% gr., sau mai mic sau egal cu 50% gr. și orice alte procente în greutate, toate procentele în greutate fiind raportate la greutatea totală a materialului de umplură care conține silice. Materialul de umplură care conține silice poate fi sau poate include silice precipitată, silice afumată, negru de fum acoperit cu silice și/sau negru de fum tratat cu siliciu. Oricare dintre materialele de umplură care conțin silice poate fi funcționalizat chimic, astfel încât să aibă atașate grupe chimice, cum ar fi grupe organice atașate. Se poate folosi orice combinație de materiale de umplură care conțin silice. În continuare, materialul(ele) de umplură care conține siliciu se poate(pot) folosi în combinație, ca opțiune, cu orice material de umplură care nu conține silice, cum ar fi negru de fum.

**[0047]** În negrul de fum tratat cu siliciu, o specie care conține siliciu, cum ar fi un oxid sau carbură de siliciu, este distribuită în cel puțin o porțiune a agregatului de negru de fum ca parte intrinsecă a negrului de fum. Negru de fum convențional este sub formă de agregate, fiecare agregat constând dintr-o singură fază, care este carbonul. Această fază poate exista sub formă de carbon grafitic cristalin și/sau amorf și este, de regulă, un amestec al celor două forme. Agregatele de negru de fum pot fi modificate prin depunerea speciilor care conțin siliciu, cum ar fi silice, pe cel puțin o porțiune a suprafeței agregatelor de negru de fum. Rezultatul poate fi descris ca negru de fum acoperit cu siliciu.



**[0048]** Materialele descrise aici ca negru de fum tratat cu siliciu nu sunt agregate de negru de fum care s-au acoperit sau s-au modificat în alt mod, ci reprezintă, de fapt, un tip diferit de agregate cu două faze. O fază este carbonul, care este încă prezent ca carbon grafitic cristalin și/sau amorf, în timp ce a doua fază este silicea (și posibil alte specii care conțin siliciu). Astfel, faza speciilor care conțin siliciu a negrului de fum tratat cu siliciu este o parte intrinsecă a agregatului; aceasta este distribuită în cel puțin o porțiune a agregatului. O varietate de negru tratat cu siliciu este disponibilă de la Cabot Corporation sub denumirea Ecoblack™ CRX2125 și CRX4210. Trebuie remarcat că agregatele cu faze multiple sunt foarte diferite de negru de fum acoperit cu silice menționat mai sus, care constau din agregate de negru de fum cu o singură fază, pre-formate, având specii care conțin siliciu depuse pe suprafața acestora. Astfel de negru de fum poate fi tratat pe suprafață pentru a plasa o funcționalitate de silice pe suprafața agregatelor de negru de fum după cum s-a descris, de exemplu, în brevetul US Nr. 6.929.783.

**[0049]** Negru de fum tratat cu siliciu poate include regiuni care conțin siliciu în principal la suprafața agregatelor de negru de fum, dar încă parte a negrului de fum și/sau negrul de fum tratat cu siliciu poate include regiuni care conțin siliciu distribuite în agregatul de negru de fum. Negrul de fum tratat cu siliciu poate fi oxidat. Negrul de fum tratat cu siliciu poate conține de la aproximativ 0,1% până la aproximativ 50% siliciu în greutate, raportat la greutatea negrului de fum tratat cu siliciu. Aceste cantități pot fi de la aproximativ 0,5% gr. până la aproximativ 25% gr. sau de la aproximativ 2% gr. până la aproximativ 15% gr. siliciu, toate raportate la greutatea negrului de fum tratat cu siliciu.

**[0050]** În ceea ce privește procedeul de formare a materialului de umplură modificat având o grupă(e) chimică(e) adsorbită(e), se poate folosi orice tehnică de adsorbție convențională. De exemplu, grupa chimică care se dorește a fi pe materialul de umplură sau pe suprafața materialului de umplură, pentru a forma această variantă de material de umplură modificat, poate fi dizolvată într-un solvent potrivit și aplicată pe suprafața materialului de umplură, în care solventul poate fi apoi îndepărtat, cum ar fi prin tehnici de evaporare. Ca alternativă, compusul chimic care urmează a fi adsorbit pe suprafața materialului de umplură, pentru a forma materialul





de umplură modificat, poate fi topit. Se poate utiliza orice mod de contactare a materialului de umplură cu compusul chimic care urmează a fi adsorbit pe suprafața materialului de umplură, cum ar fi tehnicile de acoperire prin pulverizare și altele asemenea. Soluția chimică care urmează a fi adsorbită pe materialul de umplură se poate amesteca într-un granulator și solventul poate fi apoi evaporat.

**[0051]** Ca opțiune, materialul de umplură modificat cu grupă chimică adsorbită, după cum s-a menționat, poate include, opțional, atașarea uneia sau a mai multor grupe chimice.

**[0052]** În sensul prezentei invenții, atașarea uneia sau a mai multor grupe chimice înseamnă că grupa chimică nu este adsorbită pe suprafața materialului de umplură și nu poate fi îndepărtată sau substanțial îndepărtată prin procedeul de extracție descris anterior pentru îndepărtarea unui compus chimic adsorbit. Atașarea a cel puțin unei grupe chimice, în general, este prin atașare chimică, cum ar fi printr-o legătură covalentă.

**[0053]** Grupa chimică poate fi cel puțin o grupă organică. Grupa organică poate include sau poate fi o grupă alchil și/sau o grupă aromatică. Exemple mai specifice includ o grupă alchil C<sub>1-20</sub> sau o grupă aromatică C<sub>6-18</sub>, cum ar fi o grupă alchil C<sub>1-C<sub>12</sub></sub> sau o grupă aromatică C<sub>6-C<sub>12</sub></sub>. Exemplele de grupe atașate pot include o grupă alchil sau aromatică care are una sau mai multe grupe funcționale care pot fi identice cu substituentul A descris aici. Grupa alchil și/sau grupa aromatică se pot atașa direct la materialul de umplură.

**[0054]** O metodă de a atașa una sau mai multe grupe chimice pe materialul de umplură, pentru a forma acest tip de material de umplură modificat, poate include orice mecanism de atașare cunoscut pentru atașarea grupelor chimice la particulele de material de umplură, incluzând reacții cu diazoniu.

**[0055]** Materialul de umplură modificat având atașate grupe chimice se poate prepara folosind și adaptând metodele descrise în brevetele US Nr. 5.554.739; 5.707.432; 5.837.045; 5.851.280; 5.885.335; 5.895.522; 5.900.029; 5.922.118; 6.042.643; 6.398.858; 7.175.946; 6.471.763; 6.780.389; 7.217.405; 5.859.120; și 6.290.767; Publicația cererii de brevet US Nr. 2003-0129529 A1; 2002-0020318; 2002-0011185 A1; și 2006-0084751 A1 și Publicația PCT Nr. WO 99/23174, care sunt



incorporate în totalitate prin referință. Aceste referințe descriu, în parte, utilizarea chimiei diazoniului pentru atașarea grupelor funcționale la pigmenți. Ca exemplu, aceste procedee s-au adaptat și utilizat pentru a forma materiale de umplură modificate conform prezentei invenții (având atașate grupe chimice).

**[0056]** Se poate utiliza o variantă amino a unui triazol, pirazol și/sau imidazol (exemplele de la secțiunea Exemplu din prezenta cerere) și apoi prin reacția diazoniu descrisă, de exemplu, în brevetele de mai sus, se poate atașa pe materialul de umplură, pentru a forma această variantă de material de umplură modificat având atașată o grupă chimică, cum ar fi o grupă organică și în felul acesta atașarea a cel puțin a unei grupe triazol, grupe pirazol și/sau grupe imidazol. Grupa triazol, pirazol și/sau imidazol atașată este în continuare exemplificată pentru altă variantă a unui material de umplură modificat și este, de asemenea, aplicabilă.

**[0057]** Materialul de umplură modificat (cu grupe chimice atașate) se poate prepara folosind orice metodă cunoscută unui specialist în domeniu de atașare a grupelor chimice. De exemplu, materialele de umplură modificate se pot prepara prin metodele descrise în brevetele/publicațiile citate mai sus. Alte metode de preparare a materialelor de umplură modificate includ reacția unui material de umplură având grupe funcționale disponibile cu un reactiv care cuprinde grupa organică, cum se descrie, de exemplu, în brevetul US Nr. 6.723.783, care este incorporat în totalitate prin referire. Astfel de materiale de umplură funcționale se pot prepara prin metodele descrise în referințele de mai sus, incorporate în prezenta descriere. În plus, materialele de umplură modificate care conțin grupe funcționale atașate se pot prepara și prin metodele descrise în brevetele US Nr. 6.831.194 și 6.660.075, publicația de brevet US Nr. 2003-0101901 și 2001-0036994, brevetul canadian Nr. 2.351.162, brevetul European Nr.1 394 221 și Publicația PCT Nr. WO 04/63289, precum și de N. Tsubokawa, Polim. Sci., 17, 417, 1992, fiecare fiind incorporat în totalitatea lor prin referire.

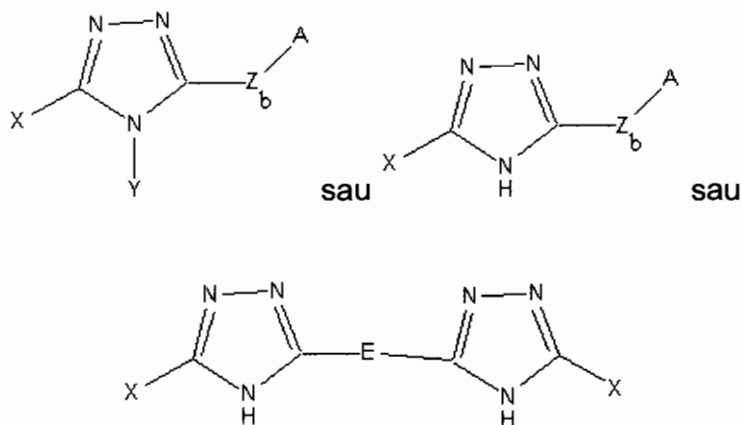
**[0058]** Cantitatea de grupe atașate poate varia în funcție de utilizarea dorită a materialului de umplură modificat și de tipul grupei atașate. De exemplu, cantitatea totală de grupe organice atașate poate fi de la aproximativ 0,01 până la aproximativ 6,0 micromoli grupe/m<sup>2</sup> suprafață de material de umplură, măsurată prin adsorbția



azotului (metoda BET), incluzând de la aproximativ 0,1 până la aproximativ 5,0 micromoli/m<sup>2</sup>, de la aproximativ 0,2 până la aproximativ 3,0 micromoli/m<sup>2</sup> sau de la aproximativ 0,3 până la aproximativ 2,0 micromoli/m<sup>2</sup>.

**[0059]** Exemplele de grupe triazol, pirazol și/sau imidazol sunt aceleași ca pentru grupele chimice adsorbite descrise mai sus, cu diferența că aceste grupe sunt atașate, de exemplu, prin legături chimice la materialul de umplură. Exemplele de grupe chimice atașate sunt prezentate mai jos.

**[0060]** În sensul prezentei invenții, triazolul include o grupă chimică care o grupă care conține triazol. Triazolul poate fi un 1,2,4-triazol sau un 1,2,3-triazol. Triazolul poate fi un tiol sau politriazol care conține polisulfură. 1,2,4-Triazolul sau grupele care conțin 1,2,4-triazol sunt preferate ca grupe chimice triazol adsorbite și/sau atașate având în vedere proprietățile obținute, în special în compozitele elastomere. În ceea ce privește triazolul atașat, exemplele includ, dar nu sunt limitate la, următorii:



sau tautomeri ai acestora,

în care substituenții sunt aceiași cu cei menționați anterior, cu excepția substituentului X (sau unul dintre X) care este sau include o legătură la materialul de umplură pentru atașare.

**[0061]** În formula triazolului,

Z<sub>b</sub> este o grupă alchilen (de exemplu, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchilen), în care b este 0 sau 1;

cel puțin un X cuprinde o legătură la materialul de umplură și orice X remanent cuprinde o legătură la materialul de umplură sau o grupă funcțională, cum ar fi diferiți substituenți A și/sau R descriși aici;

A este o grupă funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ ,  $S$ -(1,4-piperazindii)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe grupe funcționale;

în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchinel,  $C_1$ - $C_{12}$  nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8 când R este H și altfel k este 2 până la 8;

Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$  sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6;

E este un radical care conține polisulf; și

triazolul poate fi opțional N-substituit cu un substituent NDD', în care

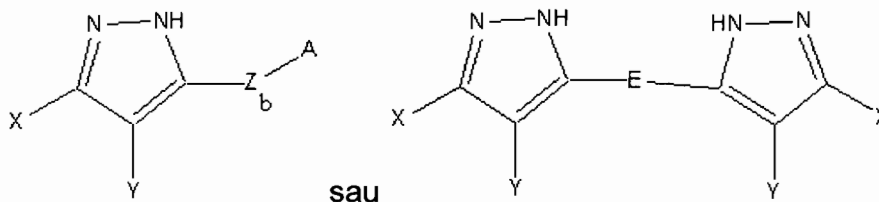
D și D', care sunt identici sau diferiți, sunt H sau  $C_1$ - $C_4$  alchil; și

Y este H, alchil, aril sau  $NH_2$ .

**[0062]** În exemplele specifice, grupa atașată la materialul de umplură poate fi sau include o grupă mercapto-triazolil, de exemplu o grupă 5-mercapto-1,2,4-triazol-3-il și/sau o grupă triazol disulfură și/sau o grupă 1,2,4-triazol-3-il. Grupa atașată la materialul de umplură poate fi sau include o grupă 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol-5-il și/sau o grupă tiadiazol disulfură. Grupele oxadiazol substituite sau nesubstituite, precum și alți azoli substituiți sau nesubstituiți, de exemplu, grupe diazol, pot fi atașate, de exemplu, direct, la materialul de umplură.

**[0063]** În sensul prezentei invenții, pirazolul atașat este sau include un compus chimic care are o grupă care conține pirazol. Pirazolul poate fi un tiol sau polipirazol care conține polisulfură. În ceea ce privește pirazolul, exemplele includ, dar nu sunt limitate la, următorii:





sau tautomeri ai acestora,

în care substituenții sunt aceiași ca cei menționați anterior, exceptând X (sau unul dintre X') care este sau include o legătură pentru atașare la materialul de umplură.

**[0064]** În formula pirazolului,

$Z_b$  este o grupă alchilen (de ex.,  $C_1$ - $C_4$  alchilen), în care b este 0 sau 1;

cel puțin unul dintre X sau Y cuprinde o legătură la materialul de umplură și oricare altul dintre X sau Y, care este identic sau diferit, cuprinde o legătură sau o grupă funcțională, cum ar fi diferiții substituenți A și/sau R descriși aici;

A este o grupă funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe grupe funcționale;

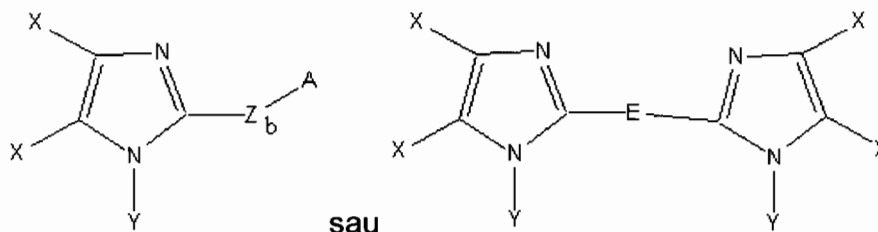
în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchinil  $C_1$ - $C_{12}$  nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen, nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8 când R este H și altfel k este 2 până la 8;

Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$  sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6; și

E este o grupă care conține polisulf.

**[0065]** În sensul prezentei invenții, imidazolul atașat este sau include un compus chimic care are o grupă care conține imidazol. Imidazolul poate fi un tiol sau un poliimidazol care conține polisulfură. În ceea ce privește imidazolul, exemplele includ, dar nu sunt limitate la, următorii:



sau

sau tautomeri ai acestora,

în care substituenții sunt aceiași ca cei menționați anterior, exceptând X (sau unul dintre X') este sau include o legătură pentru atașare la materialul de umplură.

**[0066]** În formula imidazolului,

$Z_b$  este o grupă alchilen (de ex.,  $C_1$ - $C_4$  alchilen), în care b este 0 sau 1;

fiecare X cuprinde o legătură la materialul de umplură, H, alchil (exemplele prevăzute în altă parte se aplică și aici), aril (exemplele prevăzute în altă parte se aplică și aici) sau  $NH_2$ , cu condiția ca cel puțin un X să cuprindă o legătură;

Y este H sau  $NH_2$ ;

A este o grupă funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditilanil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe din respectivele grupe funcționale;

în care R și R', care pot fi identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchinil  $C_1$ - $C_{12}$  nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8;

Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$  sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ ,

în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6; și

E este o grupă care conține polisulf.

**[0067]** Grupa organică atașată poate fi sau cuprinde o grupă alchil sau o grupă aromatică având cel puțin o grupă funcțională care este R, OR, COR, COOR, OCOR, o sare carboxilat, halogen, CN,  $NR_2$ ,  $SO_3H$ , o sare sulfonat,  $NR(COR)$ ,  $CONR_2$ ,  $NO_2$ ,  $PO_3H_2$ , o sare fosfonat, o sare fosfat  $N=NR$ ,  $NR_3^+X^-$ ,  $PR_3^+X^-$ ,  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ , sare



Handwritten signature or initials.

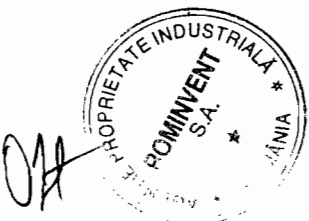
SSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanil), SOR sau SO<sub>2</sub>R, în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt independent hidrogen, hidrocarbură C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg care variază de la 1-8 și X<sup>-</sup> este o halogenură sau un anion derivat de la un acid mineral sau organic, Q este (CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NR(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> sau (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, în care w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt independent numere întregi de la 1 la 6.

**[0068]** Grupa organică atașată poate fi sau cuprinde o grupă aromatică având formula AyAr-, în care Ar este un radical aromatic și A este R, OR, COR, COOR, OCOR, o sare carboxilat, halogen, CN, NR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, o sare sulfonat, NR(COR), CONR<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, o sare fosfonat, o sare fosfat N=NR, NR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, o sare SSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanil), SOR sau SO<sub>2</sub>R, în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt independent hidrogen, hidrocarbură C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>, substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg care variază de la 1 la 8 și X<sup>-</sup> este o halogenură sau un anion derivat de la un acid mineral sau organic, Q este (CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NR(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> sau (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, în care w este un număr întreg de la 2 la 6 și x și z sunt independent numere întregi de la 1 la 6 și y este un număr întreg de la 1 până la numărul total de radicali -CH în radicalul aromatic.

**[0069]** Ar poate fi sau poate cuprinde o grupă triazol, Ar poate fi sau poate cuprinde o grupă pirazol sau Ar poate fi sau poate cuprinde o grupă imidazol.

**[0070]** Grupa organică atașată poate fi sau poate cuprinde cel puțin o grupă aminometilfenil și/sau carboxifenil.

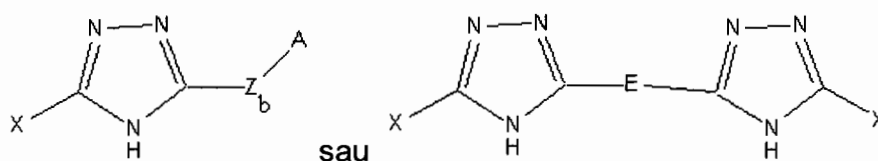
**[0071]** Grupa organică atașată poate fi sau poate cuprinde X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X, în care cel puțin un X este o legătură la materialul de umplură și celălalt X este o legătură la materialul de umplură sau o grupă funcțională, cum ar fi substituentul A descris aici.



**[0072]** Grupa organică atașată poate fi sau poate cuprinde cel puțin o sulfură sau polisulfură aromatică.

**[0073]** Ca opțiune, una sau mai multe grupe chimice suplimentare, dar diferite, pot fi atașate pe materialul de umplură, cum ar fi una sau mai multe grupe chimice suplimentare care sunt diferite de un triazol atașat, pirazol atașat și/sau imidazol atașat. Grupa chimică atașată poate fi oricare dintre grupele chimice atașate descrise anterior și/sau în brevetele menționate mai sus, cum ar fi o grupă alchil atașată și/sau o grupă aromatică atașată, de exemplu, amino metil fenil, carboxi fenil sau fenil disulfură fenil (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**[0074]** În sensul prezentei invenții, o altă variantă a materialelor de umplură modificate conform prezentei invenții este aceea în care materialul de umplură modificat cuprinde un material de umplură având atașat cel puțin un triazol, cum ar fi cel puțin un 1,2,4-triazol, cum ar fi cel puțin un 1,2,4-triazol având un substituent care conține sulf, de exemplu, în prezența sau absența oricărei alte grupe aromatice. Materialul de umplură modificat având grupa chimică atașată, cum ar fi cel puțin un triazol, poate îmbunătăți histereza când este prezent într-o compoziție elastomeră comparativ cu același material de umplură care nu este modificat. Din nou, formulările elastomere prezentate în Exemple pot fi utilizate pentru a confirma această proprietate. Un alt material de umplură modificat conform prezentei invenții este sau cuprinde un material de umplură având atașat pe aceasta un triazol care cuprinde:



sau tautomeri ai acestora, în care

Z<sub>b</sub> este o grupă alchilen (de exemplu, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchilen), în care b este 0 sau 1;

cel puțin un X cuprinde o legătură la materialul de umplură și orice X remanent cuprinde o legătură la materialul de umplură sau o grupă funcțională, cum ar fi diferiții substituenți A sau R descriși aici;

A este o grupă funcțională care este S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR,





SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe grupe funcționale;

în care R și R', care pot fi identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchinil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8;

Q este (CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NR(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> sau (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6;

E este un radical care conține polisulf; și

triazolul poate fi opțional N-substituit cu un substituent NDD', în care

D și D', care sunt identici sau diferiți, sunt H sau C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchil.

Această variantă de material de umplură modificat poate conține sau poate să nu conțină grupe chimice adsorbite.

**[0075]** În prezenta cerere, în ceea ce privește grupele chimice atașate pe materialul de umplură, grupa chimică este atașată prin cel puțin o legătură de la grupa chimică la materialul de umplură. În prezenta cerere, substituentul X poate reprezenta sau poate cuprinde o legătură. Pentru a realiza legarea la materialul de umplură, trebuie înțeles, în sensul prezentei invenții, că substituentul X poate include o legătură, precum și alți substituenți sau elemente. De exemplu, X poate fi sau poate consta dintr-o legătură. Ca alternativă, X poate cuprinde o legătură. De exemplu, X poate fi o legătură care include o grupă de legătură. Grupa de legătură poate fi o grupă de legătură silan sau derivată de la un agent de cuplare silan. Grupa de legătură poate fi sau poate include o grupă care conține Si, o grupă care conține Ti, o grupă care conține Cr și/sau o grupă care conține Zr sau alte grupe de legătură adecvate care favorizează atașarea unei grupe chimice pe un material de umplură, cum ar fi un material de umplură cu oxid metalic, de exemplu, silice. Exemplele de astfel de agenți de legătură, care pot fi folosiți în prezenta invenție, includ cei menționați în brevetele US Nr. 3.947.436; 5.159.009; și 5.116.886, toate incorporate în totalitate în prezenta



descriere prin referire.

**[0076]** În prezenta invenție, pentru variante diferite (grupe adsorbite și/sau atașate) ale materialului de umplură modificat conform prezentei invenții, prepararea materialului de umplură modificat se poate face înainte ca materialul de umplură să se contacteze cu alte ingrediente, cum ar fi ingredientele care formează o compoziție elastomeră, cum ar fi cel puțin un elastomer. Cu alte cuvinte, grupa(ele) chimică(e) utilizată(e) în prezenta invenție este(sunt) pre-adsorbită(e) și/sau pre-atașată(e) la materialul(ele) de umplură înainte de amestecarea sau compoundarea sau contactarea în alt mod a cel puțin unui elastomer sau cel puțin unui polimer și/sau alte componente ale unei formulări. Prezenții inventatori au descoperit că diferite proprietăți realizate prin prezenta cerere și anume histereza și/sau rezistența la abraziune pot fi diminuate sau nerealizate de loc când modificarea materialului de umplură se face în prezența altor ingrediente (de exemplu, in situ), cum ar fi încercarea de compoundare cu cel puțin un elastomer și/sau cel puțin un polimer.

**[0077]** În sensul prezentei invenții, poate fi utilizată orice combinație de materiale de umplură modificate conform prezentei invenții. De exemplu, după cum s-a descris aici, s-au prezentat diferite variante de material de umplură modificat. De exemplu, o variantă de material de umplură modificat, conform prezentei invenții, este un material de umplură având grupe adsorbite și, opțional, grupe chimice atașate. Altă variantă a prezentei invenții este cea a unui material de umplură cu grupe chimice atașate, fără grupe adsorbite. Astfel, o opțiune este o formulare, cum ar fi o formulare elastomeră, care poate conține o combinație de diferite materiale de umplură modificate conform prezentei invenții, de exemplu, unele materiale de umplură modificate având una sau mai multe grupe chimice adsorbite pot fi utilizate în combinație cu unul sau mai multe alte materiale de umplură modificate având grupe chimice atașate. Astfel, se poate folosi orice combinație de materiale de umplură modificate în formulări, cum ar fi formulările elastomere sau polimere.

**[0078]** În sensul prezentei invenții, când materialul de umplură modificat are o grupă chimică adsorbită și o grupă chimică atașată, plasarea grupei chimice adsorbită pe materialul de umplură se poate face înainte, în timpul și/sau după atașarea grupei chimice sau în orice succesiune când este prezentă pe materialul de umplură mai



mult de o grupă adsorbită și/sau mai mult de o grupă atașată.

**[0079]** Prezenta invenție se referă, în continuare, la compoziții elastomere sau la compozite elastomere, considerate de asemenea compoziții sau compozite de cauciuc. Compoziția elastomeră conține cel puțin un elastomer și cel puțin un material de umplură modificat conform prezentei invenții și, opțional, una sau mai multe componente convenționale utilizate în formulările elastomere. Se poate folosi mai mult de un tip de material de umplură modificat.

**[0080]** Elastomerii tipici includ, dar nu sunt limitați la, cauciucuri, polimeri (de exemplu, homopolimeri, copolimeri și/sau terpolimeri) de 1,3-butadienă, stiren, izopren, izobutilenă, 2,3-dialchil-1,3-butadienă, în care alchilul poate fi metil, etil, propil, etc., acrilonitril, etilenă, propilenă și altele asemenea. Elastomerul poate avea o temperatură de tranziție vitrosă ( $T_g$ ), măsurată prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC), care variază de la aproximativ  $-120^{\circ}\text{C}$  până la aproximativ  $0^{\circ}\text{C}$ . Exemplele includ, dar nu sunt limitate la, SBR în soluție, cauciuc butadiene-stirenic (SBR), cauciuc natural și derivați ai acestuia, cum ar fi cauciucul clorurat, polibutadiena, poliizoprenul, poli(stiren-co-butadienă) și derivați extinși cu ulei ai oricăroră dintre aceștia. Se pot folosi și amestecuri ale celor de mai sus. Cauciucurile sintetice deosebit de adecvate includ: copolimeri cu aproximativ 10 până la aproximativ 70 procente în greutate stiren și de la aproximativ 90 până la aproximativ 30 procente în greutate butadienă, cum ar fi copolimerul format din 19 părți stiren și 81 părți butadienă, copolimerul cu 30 părți stiren și 70 părți butadienă, copolimerul cu 43 părți stiren și 57 părți butadienă și copolimerul cu 50 părți stiren și 50 părți butadienă; polimeri și copolimeri ai dienelor conjugate cum ar fi polibutadienă, poliizopren, policlorpren și alții asemenea și copolimeri ai unor astfel de diene conjugate cu un monomer care conține grupă etilenică copolimerizabil cu acesta, cum ar fi stiren, metilstiren, clorstiren, acrilonitril, 2-vinil-piridină, 5-metil-2-vinilpiridină, 5-etil-2-vinilpiridină, 2-metil-5-vinilpiridină, acilați substituiți cu alil, vinil cetonă, metil izopropenil cetonă, metil vinil eter, acizi alfa-ametilen carboxilici și esteri și amide ale acesta, cum ar fi acidul acrilic și amida acidului dialchilacrilic. De asemenea, sunt adecvați pentru utilizare copolimeri ai etilenei cu alte alfa-olefine superioare, cum ar fi propilena, 1-butena și 1-pentena. După cum se va menționa în continuare, compozițiile de cauciuc pot conține, pe lângă elastomer și materialul de umplură și

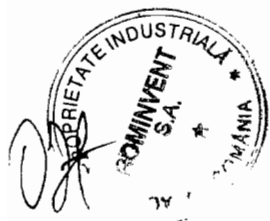


agent de cuplare, diferiți auxiliari de prelucrare, ulei de extindere, antidegradanți și/sau alți aditivi.

**[0081]** Ca opțiune, un latex alimentat continuu și un material de umplură, cum ar fi o suspensie de negru de fum, se pot introduce și agita într-un vas de coagulare. Aceasta este cunoscută și ca tehnica "amestec umed". Latexul și suspensia de material de umplură se pot amesteca și coagula în vasul de coagulare în bile mici, denumite "bucăți umede". Pentru această combinație dintre materialul de umplură și elastomer și coagularea latexului se pot utiliza diferite procedee și tehnici descrise în brevetele US Nr. 4.029.633; 3.048.559; 6.048.923; 6.929.783; 6.908.961; 4.271.213; 5.753.742; și 6.521.691. Fiecare dintre aceste brevete sunt incorporate în totalitatea lor, prin referire, în prezenta descriere. Acest tip de formulare elastomeră poate fi utilizat cu materiale de umplură modificate conform prezentei invenții folosind diferite tehnici, formulări și alți parametri descriși în aceste brevete și procedee, cu excepția faptului că se folosesc materiale de umplură modificate conform prezentei invenții.

**[0082]** Latexurile de cauciuc natural tipice includ, dar nu sunt limitate la, latexul recoltat ca atare, concentrat de latex (produs, de exemplu, prin evaporare, centrifugare sau prin decantare), latex decantat (de exemplu, supernatantul rămas după obținerea concentratului de latex prin centrifugare) și amestecuri de două sau mai multe dintre acestea în orice proporție. Latexul trebuie să fie adecvat pentru procedeul umed ales de obținere a preamestecului și de scopul sau aplicația dorită a produsului finit din cauciuc. Latexul este, de regulă, într-un lichid purtător apos. Alegerea latexului adecvat sau a amestecului de latexuri este la îndemâna specialiștilor în domeniu pe baza prezentei descrieri și a cunoașterii criteriilor de selecție cunoscute în industrie.

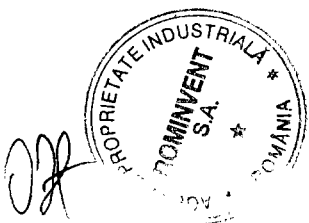
**[0083]** Compozitele elastomere se pot prepara cu o încărcare cu material de umplură de cel puțin aproximativ 40 phr, cel puțin aproximativ 50 phr, cel puțin aproximativ 55 phr, cel puțin aproximativ 60 phr, cel puțin aproximativ 65 phr, sau cel puțin aproximativ 70 phr negru de fum, de exemplu, de la aproximativ 40 până la aproximativ 70 phr, de la aproximativ 50 până la aproximativ 75 phr, de la aproximativ 55 până la aproximativ 80 phr, de la 60 până la aproximativ 85 phr, de la 65 până la aproximativ 90 phr, de la 70 până la aproximativ 90 phr, de la 40 până la aproximativ 60 phr, între 50 și aproximativ 65 phr, de la 55 până la aproximativ 80 phr, de la



aproximativ 60 până la aproximativ 90 phr, de la aproximativ 65 până la aproximativ 80 phr sau de la aproximativ 70 până la aproximativ 80 phr.

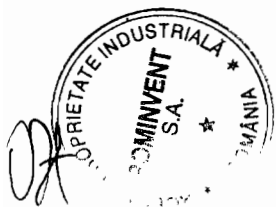
**[0084]** În prezenta invenție pot fi utilizați unul sau mai mulți agenți de cuplare. Agentul de cuplare poate fi sau poate include unul sau mai mulți agenți de cuplare silan, unul sau mai mulți agenți de cuplare zirconat, unul sau mai mulți agenți de cuplare titanat, unul sau mai mulți agenți de cuplare nitro sau orice combinație a acestora. Agentul de cuplare poate fi sau poate include bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfan (de ex., Si 69 de la Evonik Industries, Struktol SCA98 de la Struktol Company), bis(3-trietoxisililpropil)disulfan (de ex., Si 75 și Si 266 de la Evonik Industries, Struktol SCA985 de la Struktol Company), 3-tiocianatpropil-trietoxi silan (de ex., Si 264 de la Evonik Industries), gama-mercaptopropil-trimetoxi silan (de ex., VP Si 163 de la Evonik Industries, Struktol SCA989 de la Struktol Company), gama-mercaptopropil-trietoxi silan (de ex., VP Si 263 de la Evonik Industries), dineoalcanolatodi(3-mercapto) propionat-O zirconiu, N,N'-bis(2-metil-2-nitropropil)-1,6-diaminohexan, agent de cuplare silan NXT (un silan cu funcționalitate tiocarboxilat: 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilan) de la Momentive Performance Materials, Wilton, CT și/sau agenți de cuplare care sunt similari chimic sau care au una sau mai multe grupe chimice identice. Alte exemple specifice de agenți de cuplare includ, ca denumiri comerciale, dar nu se limitează la, VP Si 363 de la Evonik Industries. Agentul de cuplare poate fi prezent în orice cantitate în compozitul elastomeric. De exemplu, agentul de cuplare poate fi prezent în compozitul elastomeric în cantitate de cel puțin 0,2 părți per o sută părți material de umplură, cum ar fi silicea (ca masă), de la aproximativ 0,2 până la 60 părți per o sută de părți material de umplură, cum ar fi silicea, de la aproximativ 1 până la 30 părți per o sută părți material de umplură, cum ar fi silicea, de la aproximativ 2 până la 15 părți per o sută părți de material de umplură, cum ar fi silicea sau de la aproximativ 5 până la 10 părți per o sută părți de material de umplură, cum ar fi silicea.

**[0085]** În oricare dintre procedeele conform prezentei invenții se pot utiliza unul sau mai mulți antioxidanți. Antioxidantul (un exemplu de inhibitor de degradare) poate fi un antioxidant de tip amină, antioxidant de tip fenol, antioxidant de tip imidazol, sare de metal a carbamatului, para-fenilendiamină(e) și/sau dihidrotrimetilchinolină(e), antioxidant chinină polimerizată și/sau ceară și/sau alți antioxidanți utilizați în formulări



elastomere. Exemplele specifice includ, dar nu sunt limitate la, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamină (6-PPD, de exemplu, ANTIGENE 6C, disponibilă de la Sumitomo Chemical Co., Ltd. și NOCLAC 6C, disponibil de la Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C de la Seiko Chemical Co., Ltd., 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil chinolină polimerizată, rășină Agerite D, disponibilă de la R. T. Vanderbilt, butilhidroxitoluen (BHT) și butilhidroxianisol (BHA) și alții asemenea. Alți antioxidanți reprezentativi pot fi, de exemplu, difenil-p-fenilendiamina și alții asemenea, cum ar fi, de exemplu, cei descriși în The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), paginile 344-346, care este incorporat în totalitate prin referință în prezenta descriere. Un antioxidant și un antiozonant sunt în mod colectiv inhibitori de degradare. Acești inhibitori de degradare includ, în mod reprezentativ, o funcționalitate chimică, cum ar fi o amină, un fenol, un imidazol, o ceară, o sare de metal a unui imidazol și combinații ale acestora. Inhibitorii de degradare specifici includ N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, difenilamina octilată, 4,4'-bis(alfa-dimetilbenzil)difenilamina, 4,4'-dicumil-difenilamina, 2,5-di-terț-butil-hidrochinona, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terț-butilfenol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-metilciclohexilfenol), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terț-butilfenol), 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-terț-butilfenol), tris(fenilnonilat)fosfit, tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfit, 2-mercaptobenzimidazol și 2-mercaptobenzimidazol zinc. Un exemplu include cel puțin o amină și un imidazol. Opțional, poate fi utilizată o chinolină polimerizată. Cantitățile relative de antioxidanți pot include 0,5 până la 3 părți amină, 0,5 până la 2,5 părți imidazol și 0,5 până la 1,5 părți chinolină opțional polimerizată. Amina care inhibă degradarea poate fi 4,4'-bis(alfa-dimetilbenzil)difenilamina, imidazolul poate fi 2-mercaptotoluimidazol de zinc și chinolina polimerizată poate fi 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolina polimerizată. În general, inhibitorii de degradare (de exemplu, antioxidantul(ții)) sunt, de regulă, prezenți de la 0,1 până la 20 părți în greutate per 100 părți în greutate sistem polimer sau cauciuc (phr). Cantitățile tipice de antioxidanți pot cuprinde, de exemplu, de la aproximativ 1 până la aproximativ 5 phr.

**[0086]** Compoziția de cauciuc poate fi pentru anvelope sau pentru părți componente ale anvelopei și poate utiliza un material de umplutură hidrofil. Materialul de umplutura hidrofil poate avea o grupă organică atașată la materialul de umplutură și



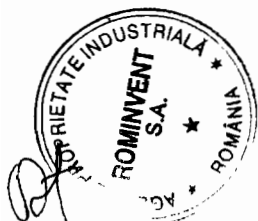
grupa organică este sau include o grupă azol substituită sau nesubstituită. Grupa poate fi un triazol, de exemplu, un mercapto-triazol și/sau triazol disulfură. Grupa poate fi un tiadiazol, de exemplu, un tiadiazol substituit cu tiol.

**[0087]** Materialul de umplură modificat poate fi combinat cu ingrediente și aditivi convenționali pentru anvelope, cum ar fi cauciucuri, auxiliari de prelucrare, acceleratori, agenți de reticulare și materiale de vulcanizare, antioxidanți, antiozonanți, materiale de umplură, rășini, etc. pentru fabricarea compoundurilor pentru anvelope. Auxiliarii de prelucrare includ, dar nu sunt limitați la, plastifianți, agenți de mărire a aderenței, agenți de extindere, agenți chimici de condiționare, agenți de omogenizare și agenți de peptizare, cum ar fi mercaptani, ulei sintetic, uleiuri petroliere și vegetale, rășini, colofoniu și alții asemenea. Acceleratorii includ amine, guanidine, tiouree, tiurami, sulfenamide, tiocarbamați, xantați, benzotiazoli și alții asemenea. Agenții de reticulare și de vulcanizare includ peroxizi, sulf, donori de sulf, acceleratori, oxid de zinc și acizi grași. Materialele de umplură includ argilă, bentonită, dioxid de titan, talc, sulfat de calciu, silice, silicați și amestecuri ale acestora.

**[0088]** Pentru a combina umplutura modificată conform prezentei invenții cu alte componente ale unui compozit elastomer se poate utiliza orice procedeu de amestecare convențional. Procedeele tipice utilizate pentru compoundarea cauciucului sunt descrise de Maurice Morton, RUBBER TECHNOLOGY Ediția a 3-a, Van Norstrand Reinhold Company, New York 1987, și Ediția a 2-a, Van Nordstrand Reinhold Company, New York 1973. Amestecul de componente, incluzând produsul pe bază de negru de fum modificat conform prezentei invenții și un elastomer, se amestecă, de preferință, termomecanic la o temperatură între 120°C și 180°C.

**[0089]** De exemplu, compozitele elastomere conform prezentei invenții se pot obține prin tehnici adecvate care folosesc, de exemplu, amestecarea într-o singură etapă sau în etape multiple într-un amestecător intern, cum ar fi amestecătoarele Banbury, Intermesh, extruder, pe un valț sau prin utilizarea altui echipament adecvat, pentru a obține un amestec omogen. Implementările specifice utilizează tehnici cum ar fi cele descrise în brevetul US Nr. 5.559.169, publicat în 24 Septembrie 1996 care este incorporat în totalitate în prezenta descriere prin referință.

**[0090]** Vulcanizarea se poate efectua prin tehnici cunoscute în domeniu. De



exemplu, materialele de umplură modificate conform prezentei invenții se pot utiliza în compoziții de cauciuc care sunt vulcanizate cu sulf, vulcanizate cu peroxid ș.a.m.d..

**[0091]** Materialul(ele) de umplură modificat(e) conform prezentei invenții poate(pot) îmbunătăți una sau mai multe proprietăți elastomere, cum ar fi histereza și/sau rezistența la abraziune. Îmbunătățirea histerezei se poate determina prin măsurarea proprietății tan delta.

**[0092]** Indicele de abraziune este raportul dintre viteza de abraziune a unei compoziții de control intern și viteza de abraziune a unei compoziții de cauciuc preparată cu un material de umplură modificat conform prezentei invenții. Pentru simplitate, în exemplele care urmează în continuare se utilizează valorile indicelui de abraziune relativă. Indicele de abraziune relativă este definit ca raportul dintre indicele de abraziune a compozițiilor de cauciuc cu material de umplură modificat conform prezentei invenții și indicele de abraziune al compozițiilor de cauciuc cu material de umplură netratat. În exemplele în care se folosesc materiale de umplură modificate conform prezentei invenții în combinație cu alte tratamente, indicele de abraziune relativă este definit ca raportul dintre indicele de abraziune al compozițiilor de cauciuc cu material de umplură modificat conform prezentei invenții utilizate în combinație cu un al doilea tratament și indicele de abraziune al compozițiilor de cauciuc cu material de umplură supus aceluiași al doilea tratament. În producția benzilor de rulare a anvelopelor este de dorit, în general, să se utilizeze materiale de umplură care produc benzi de rulare pentru anvelope cu rezistență la abraziune satisfăcătoare și/sau rezistență redusă la rulare. De regulă, proprietățile de uzură ale benzilor de rulare ale anvelopelor sunt corelate cu această rezistență la abraziune. Cu cât rezistența la abraziune este mai mare cu atât numărul de mile la care rezistă anvelopa este mai mare. Date privind abraziunea compozițiilor de cauciuc se pot obține folosind o mașină de testare a abraziunii de tip Lambourn (vezi, de exemplu, brevetul US Nr. 4.995.197). Vitezele de abraziune (centimetru cub/centimetru parcurs) se măsoară, de regulă, la o alunecare de 14% sau 21%, alunecarea fiind pe baza vitezei relative dintre roata cu proba și cea de uzură.

**[0093]** S-a descoperit, de asemenea, că materialul de umplură modificat conform prezentei invenții poate îmbunătăți histereza indicată, de exemplu, de valori tan

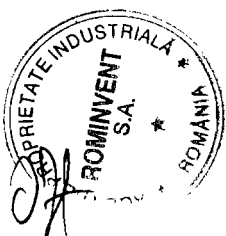




$\delta$  (delta) maxime relative mai mici în comparație cu materialul de umplură netratat. Valorile  $\tan \delta$  (delta) maxime relative mai mici sunt de dorit deoarece acestea reflectă rezistență redusă la rulare și degajare redusă de căldură în banda de rulare a unei anvelope. Rezistența la rulare redusă îmbunătățește economia de combustibil a automobilului și reprezintă un atribut dorit al unui compozit elastomer destinat utilizării în banda de rulare a anvelopei.

**[0094]**  $\tan \delta$  s-a măsurat cu Spectrometru dinamic pentru determinări reometrice Model ARES-2K la o frecvență constantă de 10 Hz, o temperatură constantă și la efort de forfecare. Baleiajul efortului s-a făcut la 0,1% până la 60% din dublul amplitudinii efortului. Măsurătorile s-au făcut la zece puncte per decadă și s-a raportat  $\tan \delta$  maximă măsurată. Valoarea  $\tan \delta$  maximă relativă este definită ca raportul dintre  $\tan \delta$  maximă măsurată a compozițiilor de cauciuc cu material de umplură modificat conform prezentei invenții și  $\tan \delta$  maximă a compozițiilor de cauciuc cu material de umplură netratat. În exemplele în care s-au folosit materiale de umplură modificate conform prezentei invenții în combinație cu alte tratamente,  $\tan \delta$  maximă relativă este definită ca raportul dintre  $\tan \delta$  maximă măsurată pentru compoziții de cauciuc cu material de umplură modificat conform prezentei invenții în combinație cu un al doilea tratament și  $\tan \delta$  maximă măsurată pentru compoziții de cauciuc cu material de umplură supus celui de al doilea tratament identic.

**[0095]** În prezenta invenție, un material de umplură modificat, care poate fi un material de umplură având o grupă chimică adsorbită, după cum s-a descris aici, are capacitatea de a îmbunătăți rezistența la abraziune a unei compoziții elastomere și aceasta poate fi comparată cu o compoziție elastomeră care conține aceeași material de umplură dar care este nemodificat. Cu alte cuvinte, pot fi formate două compoziții elastomere - una conținând material de umplură modificat conform prezentei invenții, care este un material de umplură A modificat cu o grupă chimică adsorbită și aceasta se poate compara cu același material de umplură A, dar nemodificat cu vreo grupă chimică adsorbită (de exemplu, un material de umplură A nemodificat). Dacă se face această comparație, materialul de umplură modificat conform prezentei invenții, care este prezent în compoziția elastomeră, poate îmbunătăți rezistența la abraziune. De exemplu, rezistența la abraziune poate fi mărită cu cel puțin 5%, cel puțin 10%, cel puțin



30%, cel puțin 50%, cel puțin 60%, cel puțin 70%, cel puțin 75%, cel puțin 85%, cel puțin 100%, cel puțin 125%, cel puțin 150%, cel puțin 200%, cum ar fi de la 5% până la 200%, comparativ cu umplutura nemodificată.

**[0096]** În prezenta invenție, un material de umplură modificat, care poate fi un material de umplură având o grupă chimică atașată, așa cum s-a descris aici, are capacitatea de a îmbunătăți histereza unei compoziții elastomere și aceasta poate fi comparată cu cea a unei compoziții elastomere care conține același material de umplură dar nemodificat. Cu alte cuvinte, pot fi formate două compoziții elastomere una care conține material de umplură modificat conform prezentei invenții, care este un material de umplură B modificat cu o grupă chimică atașată și aceasta poate fi comparată cu același material de umplură B dar nemodificat cu o grupă chimică atașată (de ex., un material de umplură B nemodificat). Dacă se face această comparație, materialul de umplură modificat, conform prezentei invenții, prezent în compoziția elastomeră poate îmbunătăți histereza. De exemplu, histereza poate fi redusă cu cel puțin 1%, cel puțin 5%, cel puțin 10%, cel puțin 15%, cel puțin 20%, cel puțin 25%, cel puțin 30%, cel puțin 35%, cel puțin 40%, cel puțin 45% sau cel puțin 50%, cum ar fi de la 1% până la 50%, comparativ cu materialul de umplură nemodificat.

**[0097]** Avantajele menționate mai sus în ceea ce privește rezistența la abraziune și histereza se pot obține în același timp în prezenta invenție sau pot fi controlate individual. Mai concret, histereza poate fi îmbunătățită (redușă) și rezistența la abraziune mărită prin utilizarea unui material de umplură modificat care are o grupă chimică adsorbită, după cum s-a descris aici și o grupă chimică atașată, după cum s-a descris aici. Exemple ale tipului de îmbunătățiri realizate în ceea ce privește histereza și rezistența la abraziune (și anume îmbunătățirea procentuală menționată anterior) se pot obține în combinație și poate fi realizată orice combinație a diferitelor procente pentru histereză și rezistența la abraziune menționate mai sus.

**[0098]** Materialele de umplură modificate conform prezentei invenții pot fi utilizate în aceleași aplicații ca materialele de umplură convenționale, cum ar fi cerneluri, acoperiri, tonere, materiale plastice, cabluri și altele asemenea.

**[0099]** Prezenta invenție va fi în continuare explicată prin exemplele care



Handwritten signature or initials.

urmează, care au rolul de a ilustra pentru prezenta invenție.

### EXEMPLE

#### **Exemplul 1 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

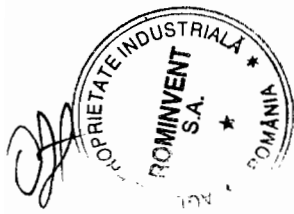
**[00100]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a folosit un negru de fum cu un indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, o soluție de 2,60 g NaNO<sub>2</sub> în 21,7 g apă, timp de aproximativ cinci minute, la un amestec format din 150 g negru de fum, 1301 g apă, 5,00 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 5,14 g 70% acid metansulfonic, la 70°C. Amestecarea s-a continuat timp de 50 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 8,1 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid la 70°C. Produsul a conținut 1,53% gr. S. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 0,89% gr. S, comparativ cu 0,65% gr. S a negrului de fum netratat. Prin urmare, proba a avut triazoli atașați și adsorbiți.

#### **Exemplul 2 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

**[00101]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. Negrul de fum utilizat a avut un indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. O soluție de 2,61 g NaNO<sub>2</sub> în 23,1 g apă s-a adăugat, sub agitare, timp de zece minute, la un amestec format din 150 g negru de fum, 1301 g apă, 4,31g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 5,14 g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat încă o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,5 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid la 70°C. Produsul a conținut 1,41% gr. S. Proba de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut un conținut de 0,89% gr.S, comparativ cu 0,65% gr. S a negrului de fum netratat. Prin urmare, proba a avut triazoli atașați și adsorbiți.

#### **Exemplul 3 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum, de comparație**

**[00102]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum modificat cu săruri de diazoniu ale APDS. Un aparat de granulare discontinuă, având o cameră de amestecare cu un diametru de 8" și lungimea de 8", s-a încălzit la 60°C și s-a încărcat cu 300 g negru de fum cu un indice de iod 119 și DBPA 125



ml/100g. S-a adăugat 4-aminofenildisulfură (19,0g) și 209g apă. După amestecare scurtă, s-au adăugat 29,0 g acid sulfuric 27,9%. După amestecare scurtă, s-a adăugat în câteva porțiuni, 52g soluție 20% de  $\text{NaNO}_2$  în apă, cu amestecare intermediară scurtă, timp de cinci minute. S-a adăugat apă (50 g) și amestecarea s-a continuat timp de 30 minute, la  $60^\circ\text{C}$  și produsul s-a îndepărtat din aparatul de granulare, s-a suspendat în 4 L apă și s-a filtrat. Produsul s-a spălat cu etanol și apoi s-a resuspendat în 4L apă. pH-ul s-a ajustat la 8 cu soluție de NaOH și amestecul s-a filtrat și s-a spălat până când filtratul a avut o conductivitate de  $225 \mu\text{S/cm}$ . Produsul s-a uscat în aer la  $70^\circ\text{C}$ . O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 1,61% gr. S, comparativ cu 0,60% gr. S pentru negru de fum netratat.

**Exemplul 4 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum, de comparație**

**[00103]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum modificat cu săruri de diazoniu ale ATP. Un aparat de granulare, având o cameră de amestecare cu un diametru de 8" și o lungime de 8", s-a încălzit la  $60^\circ\text{C}$  și s-a încărcat cu 300 g negru de fum cu un indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat 4-aminotiofenol (9,67 g) și 240 g apă. După amestecare scurtă, s-au adăugat 14,5 g acid sulfuric 27,9%. După amestecare scurtă, s-a adăugat, în câteva porțiuni, 26g soluție 20% de  $\text{NaNO}_2$  în apă, cu amestecare intermediară, timp de cinci minute. S-a adăugat apă (50 g) și amestecarea s-a continuat, timp de 30 minute, la  $60^\circ\text{C}$  și produsul s-a îndepărtat din aparatul de granulare, s-a suspendat în 4L apă și s-a filtrat. Produsul s-a resuspendat în 4L apă. pH-ul s-a ajustat la 9 cu soluție de NaOH și amestecul s-a filtrat și s-a spălat până când filtratul a avut o conductivitate mai mică de  $250 \mu\text{S/cm}$ . Produsul s-a uscat în aer la  $70^\circ\text{C}$ . O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 1,09% gr. S, comparativ cu 0,60% gr. S a negrului de fum netratat.

**Exemplul 5 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

**[00104]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a adăugat, sub agitare, o soluție de 1,29 g  $\text{NaNO}_2$  în 11,9 g apă, timp de cinci minute, la un amestec format din 150g probă intermediară X, 1301g apă, 2,17g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 2,58g acid metansulfonic 70%, la  $70^\circ\text{C}$ .



OH

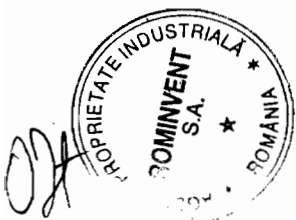
Amestecarea s-a continuat timp de 75 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,5 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid la 70°C. Produsul a avut 1,07% gr.S. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 0,80% gr.S, comparativ cu 0,65% gr. S pentru negru de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 6 – Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

**[00105]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. O suspensie formată din 1300g apă, 150g negru de fum și 100g Clorox soluție de hipoclorit de sodiu s-au amestecat și s-au încălzit la 90°C. Negrul de fum a avut indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. Amestecarea s-a continuat timp de 70 minute și suspensia s-a răcit la 70°C. pH-ul s-a ajustat la 4,9 cu 0,166g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat. S-a adăugat 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g) și 5,15 g acid metansulfonic 70%. S-a adăugat, timp de zece minute, o soluție de 2,60 g NaNO<sub>2</sub> în 21,6 g apă. Amestecarea s-a continuat timp de 65 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,6 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2L de apă și s-a uscat sub vid la 70°C. Produsul a avut 1,38% gr. S. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 0,87% gr. S, comparativ cu 0,65% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 7 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

**[00106]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a folosit negru de fum cu un indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, timp de șase minute, o soluție de 1,30 g NaNO<sub>2</sub> în 12,0 g apă la un amestec format din 150 g negru de fum, 1300 g apă, 2,16 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 2,58 g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat, timp de o oră, la 70°C. S-a adăugat acid sulfanilic (6,49 g) și apoi s-a adăugat, timp de cinci minute, o soluție de 2,59 g NaNO<sub>2</sub> în 22,3 g apă. Amestecarea s-a continuat, timp de o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat pH-ul la 7,5 cu soluție apoasă de NaOH. Produsul s-a colectat și s-a spălat cu



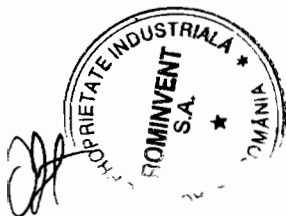
metanol folosind un filtru sub presiune Milipore cu o membrană de 0,45 microni. Dispersia rezultată s-a uscat la 70°C. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 1,37% gr. S și 0,58% gr. N comparativ cu 0,65% gr. S și 0,34 % gr.N pentru negru de fum netratat.

**Exemplul 8 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

**[00107]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a utilizat negru de fum cu un indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, timp de 15 minute, o soluție de 2,62 g NaNO<sub>2</sub> în 21,8 g apă, la un amestec format din 150g negru de fum, 1301g apă, 4,31g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 5,15g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat, timp de 65 minute, la 70°C. S-a adăugat acid sulfanilic (6,49g) și apoi s-a adăugat o soluție formată din 2,59g NaNO<sub>2</sub> în 23,1g apă, timp de aproximativ zece minute. Amestecarea s-a continuat, timp de o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH de 7,5 cu soluție apoasă de NaOH. Produsul s-a colectat, s-a spălat cu 50/50 apă/metanol și apoi s-a spălat cu metanol folosind un filtru sub presiune Milipore cu o membrană de 0,45 microni. Dispersia rezultată s-a uscat la 70°C. O probă de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 1,31% gr. S și 0,64% gr.N, comparativ cu 0,65% gr.S și 0,34% gr. N pentru negru de fum netratat.

**Exemplul 9 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

**[00108]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a utilizat negru de fum cu un indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, timp de zece minute, o soluție de 2,60 g NaNO<sub>2</sub> în 22,4 g apă la un amestec, sub agitare, format din 150g negru de fum, 1301g apă, 4,31g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 5,16g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat timp de o oră, la 70°C. S-a adăugat acid sulfanilic (3,24 g) și apoi s-a adăugat, timp de patru minute, o soluție formată din 1,32 g NaNO<sub>2</sub> în 11,7 g apă. Amestecarea s-a continuat timp de o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a neutralizat cu soluție apoasă de NaOH. Produsul s-a colectat și s-a spălat cu metanol folosind un filtru de presiune Milipore cu o membrană de 0,45 microni. Dispersia rezultată s-a uscat sub vid, la 70°C. Proba de negru de fum, extrasă Soxhlet cu



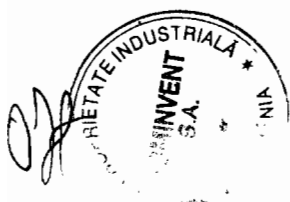
metanol, a avut 1,24% gr.S și 0,62% gr.N comparativ cu 0,65% gr.S și 0,34% gr.N pentru negrul de fum netratat.

**Exemplul 10 – Prepararea unui produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu**

**[00109]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu, conform prezentei invenții. S-a folosit negru de fum tratat cu siliciu cu un indice de iod de 113, STSA de 128 m<sup>2</sup>/g, DBPA de 107 ml/100g și un conținut de siliciu de 2,64% gr. S-a adăugat, timp de zece minute, o soluție de 2,60 g NaNO<sub>2</sub> în 22,4 g apă la un amestec, sub agitare, format din 150 g negru de fum tratat cu siliciu, 1305 g apă, 4,32 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 5,16g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat timp de 65 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,5 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2L apă și s-a uscat sub vid, la 70°C. Produsul a avut 1,04% gr. S. O probă de produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 0,54% gr.S, comparativ cu 0,35% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 11 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu**

**[00110]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu conform prezentei invenții. O suspensie formată din 1300g apă, 150 g negru de fum tratat cu siliciu și 100 g Clorox soluție de hipoclorit de sodiu s-a amestecat și s-a încălzit la 90°C. S-a folosit negru de fum tratat cu siliciu cu un indice de iod de 113, STSA de 128 m<sup>2</sup>/g, DBPA de 107 ml/100g și un conținut de siliciu 2,64% gr. Amestecarea s-a continuat timp de 65 minute și suspensia s-a răcit la 70°C. pH-ul s-a ajustat la 5,1 cu 0,042 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat. S-a adăugat 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g) și 5,17 g acid metansulfonic 70%. S-a adăugat, timp de zece minute, o soluție de 2,62 g NaNO<sub>2</sub> în 22,1g apă. Amestecarea s-a continuat încă o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,6 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid, la 70°C. Produsul a avut 1,00% gr.S. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 0,54% gr.S, comparativ cu 0,35% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.



**Exemplul 12 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

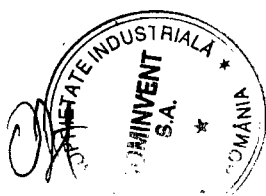
[00111] Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a folosit negru de fum cu un indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, timp de zece minute, o soluție formată din 2,60 g  $\text{NaNO}_2$  în 22,5 g apă la un amestec, sub agitare, format din 150g negru de fum, 1300g apă, 4,33g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 5,14g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat o oră la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,5 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare și s-a spălat cu 2,5L apă. Produsul s-a combinat cu două șarje suplimentare obținute în mod substanțial la fel. O porție din acest amestec s-a uscat sub vid la 70°C și s-a utilizat pentru exemplul 26. Produsul a avut 1,49% gr.S. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 0,88% gr. S, comparativ cu 0,65% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 13 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

[00112] Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a folosit negru de fum cu indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, timp de cinci minute, o soluție de 3,91 g  $\text{NaNO}_2$  în 35,0 g apă la un amestec format din 150g negru de fum, 1299g apă, 4,31g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 7,71g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,5 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid, la 70°C. Produsul a avut 1,45% gr.S. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 1,03% gr.S, comparativ cu 0,65% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 14 - Prepararea unui produs pe bază de negru de fum**

[00113] Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții. S-a utilizat negru de fum cu indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, timp de zece minute, o soluție formată din 5,21g  $\text{NaNO}_2$  în 46,8g apă la un amestec format din 150g negru de fum, 1300g apă, 4,32g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 10,3g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat, timp de o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura





camerei și s-a ajustat la pH 7,6 cu soluție de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid la 70°C. Produsul a avut 1,38% gr.S. O probă de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 1,30% gr.S, comparativ cu 0,65% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

#### **Exemplul A de comparație**

[00114] Acest material este negru de fum cu un indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g utilizat în Exemplele 1-9.

#### **Proba X de intermediar**

[00115] Un amestecător de process All 4HV (4L) s-a încărcat cu 600 g negru de fum cu indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. Materialul s-a amestecat, timp de zece minute și s-a încălzit la 55-75°C. S-a adăugat soluție apoasă de peroxid de hidrogen (30%, 675g), timp de 20 minute. Amestecarea s-a continuat încă 30 minute la 75°C. Produsul s-a uscat, peste noapte, în aer la 130°C.

#### **Exemplul B de comparație**

[00116] O porție de 150 g probă X de intermediar s-a amestecat cu 1300 g apă. pH-ul s-a ajustat la 7,7 cu soluție apoasă de NaOH, s-a filtrat și s-a uscat sub vid la 70°C.

#### **Exemplul C de comparație**

[00117] O suspensie formată din 1302 g apă, 150 g negru de fum și 100 g Clorox soluție de hipoclorit de sodiu s-a amestecat și s-a încălzit la 90°C. Negrul de fum a avut indicele de iod 119 și DBPA 125 ml/100g. Amestecarea s-a continuat încă o oră și suspensia s-a răcit la temperatura camerei. pH-ul s-a ajustat la 7,5 cu soluție apoasă de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid la 70°C.

#### **Exemplul D de comparație**

[00118] O soluție de 2,62 g NaNO<sub>2</sub> în 22,3 g apă s-a adăugat, timp de zece minute, sub agitare, la un amestec format din 150 g negru de fum, 1300 g apă și 6,49g acid sulfanilic, la 70°C. Negrul de fum utilizat a avut indicele de iod 119 și DBPA 125 ml/100g. Amestecarea s-a continuat încă o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,4 cu soluție apoasă de NaOH. Produsul s-a supus diafiltrării până când conductivitatea efluentului a fost de 350 μS/cm. Dispersia



rezultată s-a uscat, sub vid, la 70°C. O probă de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 1,00% gr.S, comparativ cu 0,65% gr.S pentru negrul de fum netratat.

#### **Exemplul E de comparație**

**[00119]** Acest material este un negru de fum tratat cu siliciu cu un indice de iod de 113, STSA de 128 m<sup>2</sup>/g, DBPA de 107 ml/100g și un conținut de siliciu de 2,64% gr.

#### **Exemplul F de comparație**

**[00120]** O suspensie formată din 1300 g apă, 150 g negru de fum tratat cu siliciu și 100 g Clorox soluție de hipoclorit de sodiu s-a amestecat și s-a încălzit la 90°C. S-a folosit negru de fum tratat cu siliciu cu indice de iod 113, STSA de 128 m<sup>2</sup>/g, DBPA de 107 ml/100g și un conținut de siliciu de 2,64% gr. Amestecarea s-a continuat timp de o oră și suspensia s-a răcit la temperatura camerei. pH-ul s-a ajustat la 7,5 cu soluție apoasă de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2L de apă și s-a uscat sub vid la 70°C.

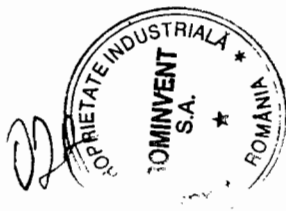
#### **Exemplul G de comparație**

**[00121]** O suspensie formată din 901 g metanol, 150 g negru de fum și 4,32 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol s-a amestecat timp de zece minute. S-a folosit negru de fum cu indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. Solventul s-a îndepărtat cu un evaporator rotativ și produsul s-a uscat sub vid la 70°C.

#### **Caracteristicile de performanță a compozitelor elastomere**

**[00121]** Compoziția compozitelor elastomere preparate cu negru de fum sau produs pe bază de negru de fum preparat conform Exemplelor de mai sus este prezentată în Tabelele A și B de mai jos. În toate exemplele, atâta timp cât nu se specifică altceva, valorile numerice reprezintă părți în greutate.

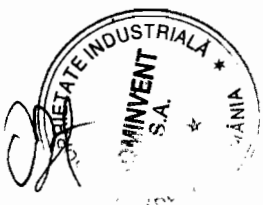
**[00122]** Compozitele elastomere utilizate aici s-au preparat prin amestecarea polimerului Duradene™ 739 cu negru de fum sau cu produse pe bază de negru de fum. Polimerul Duradene™ 739 (Firestone Polymers, Akron OH) este un copolimer stiren-butadienă, polimerizat în soluție, cu 20% stiren și 60% vinil butadienă. Componentele utilizate în compozitele elastomere s-au amestecat în două etape într-un amestecător Brabender Plasti-corder EPL-V, inițial la o viteză a rotorului de 60 rpm și temperatura de pornire de 80°C, urmată de adăugarea de agenți de vulcanizare (sulf ASTM QA procurat de la Valasske Mezirici, Republica Cehă; Santocure CBSand Perkacit MBT



procurat de la Solutia, Incorporated St. Louis, Missouri), în a doua etapă la o viteză a rotorului de 50 rpm și o temperatură de pornire de 50°C. Componentele din prima etapă s-au amestecat în total 5 minute, după care s-au trecut printr-un valț deschis de trei ori. Compusul vâlțuit de la amestecarea din prima etapă s-a menținut la temperatura camerei timp de cel puțin 2h înainte de amestecarea din a doua etapă. Agenții de vulcanizare s-au amestecat, în etapa a doua, timp de 2 minute.

Tabelul A

Exemplu	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Duradene 739	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Produs carbon ex.1	50													
Produs carbon ex.2		50												
Produs carbon ex.3			50											
Produs carbon ex.4				50										
Produs carbon ex.5					50									
Produs carbon ex.6						50								
Produs carbon ex.7							50							
Produs carbon ex.8								50						
Produs carbon ex.9									50					
Produs carbon ex.10										50				
Produs carbon ex.11											50			
Produs carbon ex.12												50		
Produs carbon ex.13													50	
Produs carbon ex.14														50
Oxid de zinc(ASTM) QA	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Acid stearic (ASTM) QA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sulf(ASTM)QA	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2



Exemplu	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Total	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159

**Tabelul B**

Exemplu	29	30	31	32	33	34	35	36
Duradene 739	100	100	100	100	100	100	100	100
Negru ex. A de comparație	50							50
Carbon ex. B de comparație		50						
Carbon ex. C de comparație			50					
Carbon ex. D de comparație				50				
Carbon ex. E de comparație					51			
Carbon ex. F de comparație						51		
Carbon ex. G de comparație							50	
3-amino, 1,2,4-triazol, 5-tiol								1,45
Polisulfură de bis(trietoxisililpropil)					2	2		
Oxid de zinc (ASTM)QA	3	3	3	3	3	3	3	3
Acid stearic(ASTM)QA	2	2	2	2	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1
Sulf(ASTM)QA	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Total	159	159	159	159	162	162	160	161

**[00124]** În Tabelul I sunt prezentate rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativi la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care conțin produse pe bază de negru de fum (Exemplele 15 și 16 conform prezentei invenții), comparativ cu negru de fum netratat (Exemplul 29).

**Tabelul I**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la



			alunecare 21%
29	100	100	100
15	78	188	140
16	92	218	160

**[00125]** Ambele probe care au inclus negru de fum modificat (Exemplele 15 și 16) au prezentat valori îmbunătățite (mai mici) ale tan delta maximă relativă și indici de abraziune relativă măriți. Așa cum s-a discutat mai sus, sunt de dorit valori tan delta relativă mai mici, deoarece aceasta înseamnă o degajare de căldură redusă în compozitul elastomer în timpul unui efort ciclic. Este de dorit, de asemenea, un indice de abraziune relativă mai mare ceea ce înseamnă rezistență la abraziune îmbunătățită.

**[00126]** Spre deosebire de rezultatele obținute cu săruri de diazoniu ale ATT, datele din Tabelul II prezintă performanța compozitelor elasomere care au folosit produs pe bază de negru de fum modificat cu săruri de diazoniu descrise anterior, agenți care conțin fenil: 4,4-aminofenildisulfură (APDS) sau 4-aminotiofenol (ATP). Tabelul II prezintă datele de performanță ale probelor cu carbon netratat.

**Tabelul II**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Abraziune relativă la alunecare 14%	Abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
17	72	65	86
18	85	70	87

**[00127]** Examinarea datelor prezentate în Tabelul I și în Tabelul II arată o îmbunătățire considerabilă a rezistenței la abraziune pentru produsul pe bază de negru de fum derivat din sarea de diazoniu ATT, comparativ cu performanța materialelor derivate din agenții de tratare cunoscuți, cu menținerea îmbunătățirilor similare ale tan delta. Aceasta se consideră a fi realizată prin atașarea și adsorbția grupelor triazol la materialul de umplură.

**[00128]** S-au efectuat mai multe experimente pentru a investiga performanța compozitelor elastomere cu produs pe bază de negru de fum inclus obținut prin

folosirea ATT în combinație cu alte tratamente.

[00129] Tabelul III, de exemplu, prezintă date de comparație pentru negru de fum peroxidat cu peroxid de hidrogen, cu sau fără modificare ATT:

**Tabelul III**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
30	100	100	100
19	84	116	131

[00130] Tabelul IV prezintă date de comparație pentru negru de fum peroxidat cu hipoclorit de sodiu, cu sau fără modificare ATT:

**Tabelul IV**

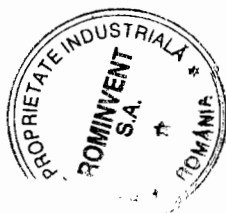
Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
31	100	100	100
20	72	76	71

[00131] Rezultatele pentru compozitele elastomere preparate cu negru de fum tratat cu sare de diazoniu a acidului sulfanilic, cu sau fără ATT, sunt prezentate în Tabelul V:

**Tabelul V**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
32	100	100	100
21	90	98	100
22	86	106	107
23	79	128	127

[00132] Datele pentru compozitele elastomere în care s-a folosit ca materie



primă un material de umplură bifazic cu siliciu (adică, negru de fum tratat cu siliciu) sau un material de umplură cu siliciu preoxidat, sunt prezentate în Tabelele VI-A și respectiv VI-B.

**Tabelul VI-A**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
33	100	100	100
24	88	103	109

**Tabelul VI-B**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
34	100	100	100
25	78	228	193

**[00133]** În toate cazurile, produsele pe bază de carbon obținute din sarea de diazoniu a ATT au avut valori mai mici ale tan delta decât controlul. În unele cazuri, s-au constatat, de asemenea, îmbunătățiri moderate până la pronunțate ale rezistenței la uzură.

**[00134]** S-au efectuat experimente pentru a compara compozitele elastomere cu produs pe bază de negru de fum cu grupe triazol atașate, obținut folosind săruri de diazoniu ale ATT, cu compoziții elastomere în care ATT nu este atașat ci mai degrabă este amestecat fizic cu negru de fum în timpul compoundării cu cauciucul, după cum se descrie în brevetul US Nr. 6.014.998. Tabelul VII prezintă datele de performanță obținute folosind produse pe bază de negru de fum preparate conform Exemplelor 12, 13 și 14, precum și negru de fum din Exemplele A și G de comparație.

**[00135]** Examinarea rezultatelor prezentate în Tabelul VII demonstrează în mod clar că atașarea la suprafața negrului de fum, conform realizărilor descrise aici (de ex., Exemplele 26, 27 și 28), îmbunătățește în mod specific caracteristicile de performanță



dorite. Mai mult, aceste exemple arată că nivelul de atașare este un parametru important care poate fi variat pentru a obține performanță optimă în compozitul elastomeric. Compușii preparați dintr-un negru de fum cu ATT adsorbit fizic (Exemplul 35) prezintă îmbunătățire a rezistenței la abraziune. Rezultatele cu negru de fum netratat cu adăugare de ATT în timpul compoundării (Exemplul 36) au fost inferioare celor obținute cu produse pe bază de negru de fum conform prezentei invenții.

**Tabelul VII**

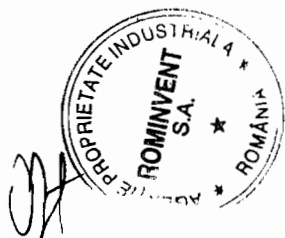
Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
26	94	168	145
27	65	185	160
28	72	185	157
35	98	114	109
36	99	90	94

**Exemplul 37: Prepararea 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfurii**

**[00136]** S-a adăugat acid acetic glacial (2,60g) la 4,89 g soluție apoasă 15% de peroxid de hidrogen. Soluția rezultată s-a adăugat, timp de 20 minute, la o soluție preparată din 5,01g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 65,2g apă și 4,33g NaOH 40%. Amestecul de reacție s-a menținut între 18°C-22°C prin folosirea unei băi cu gheață în timpul adăugării. După agitare timp de 75 minute, produsul s-a filtrat, s-a spălat cu apă și apoi s-a uscat sub vid la 70°C.

**Exemplul 38: Prepararea sării sulfat a 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfurii**

**[00137]** S-a adăugat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat la un amestec, sub agitare, format din 180,0 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol și 2958 g apă. S-a adăugat o soluție 30% de peroxid de hidrogen (87,8 g) și agitarea s-a continuat peste noapte. O bandă de testare a peroxidului a arătat că tot peroxidul s-a consumat. Produsul este o soluție de sulfat acid a 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfurii.





**Exemplul 39: Prepararea 1,2,4-triazol-3-il disulfurii**

[00138] S-a adăugat acid acetic glacial (7,89 g) la 18,7g soluție apoasă 15% de peroxid de hidrogen. Soluția rezultată s-a adăugat treptat la o soluție preparată din 16,5 g 1,2,4-triazol-3-tiol, 160g apă și 16,3g NaOH 40%. Temperatura de reacție s-a moderat prin utilizarea în timpul adăugării a unei băi cu gheață. După agitare peste noapte, la temperatura camerei, produsul s-a filtrat, s-a spălat cu apă și apoi s-a uscat sub vid la 70°C.

**Exemplele 40 până la 45: Prepararea materialelor de umplutură modificate**

[00139] Aceste exemple ilustrează prepararea materialului de umplutură modificat conform prezentei invenții cu o grupă adsorbită. S-a folosit negru de fum cu un indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g. Compusul menționat s-a dizolvat în aproximativ 1L de solvent și s-a amestecat cu 150 g negru de fum, timp de aproximativ 15 minute. Solventul s-a îndepărtat apoi cu un evaporator rotativ și s-a uscat sub vid la 70°C. Porțiuni din câteva probe s-au supus extracției Soxhlet peste noapte cu metanol și s-au analizat din punct de vedere al sulfului pentru a confirma adsorbția. Analiza S rezultat a arătat că compușii adsorbiți au fost aproape complet îndepărtați, prin urmare confirmând adsorbția și nu atașarea.

Exemplul	Compus	Cantitate, g	Solvent
40	3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	4,33	Metanol
41	3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	4,31	Metanol
42	3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură	4,32	Metanol
43	3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură	4,33	Metanol
44	1,2,4-triazol-3-tiol	3,78	Metanol
45	1,2,4-triazol-3-il disulfură	3,76	Metanol

**Exemplul 46: Prepararea unui material de umplutură modificat**

[00140] Un amestec format din 5,00 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură, 0,70 g sulf și 5,34 g N-metilpirolidonă s-a încălzit la 100°C, cu agitare. Materialul solid s-a sfărâmat cu o spatulă în timpul încălzirii probei. Tot sulful a reacționat după încălzire la 100°C, timp de o oră. Proba s-a răcit și solidul rezultat s-a spălat cu 5g apă și s-a uscat.

Analiza HPLC/MS a indicat că produsul, 3-amino-1,2,4-triazol-5-il trisulfură, a conținut și 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură și 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol. Produsul (8,67g și 52% material nevolatil) s-a dizolvat în dimetilformamidă fierbinte și s-a amestecat cu 137g negru de fum cu un indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g. După agitare timp de aproximativ 15 min, amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a filtrat. Solidele s-au spălat de trei ori cu 1L de apă și s-au uscat sub vid la 70°C. Pe materialul de umplutură s-au confirmat grupe adsorbite.

**Exemplul 47: Prepararea unui material de umplutură modificat**

[00141] S-a dizolvat 4-amino-3-hidrazino-1,2,4-triazol-5-tiol (5,48g) într-o soluție formată din 1L apă și 3,0 g NaOH. S-a adăugat negru de fum (150g) cu un indice de iod de 119 și DBPA de 125 ml/100g și amestecul s-a agitat. pH-ul s-a redus la 7,2 prin adăugarea a 7,2g acid sulfuric concentrat. Amestecul s-a filtrat, s-a spălat cu aproximativ 3,5L apă și s-a uscat sub vid, la 70°C. Pe materialul de umplutură s-au confirmat a fi grupe absorbite.

**Exemplul 48: Prepararea unui material de umplutură modificat**

[00142] Acest exemplu ilustrează prepararea unui material de umplutură modificat conform prezentei invenții, având un conținut de PAH 22 de 25 ppm comparativ cu un conținut de PAH 22 de 710 ppm pentru un negru de fum de referință. Negru de fum a avut indicele de iod 137 și DBPA de 120 ml/100g. Un amestec format din 150 g negru de fum, 4,32 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură și 1L metanol s-a agitat timp de 15 minute. Metanolul s-a îndepărtat cu un evaporator rotativ și produsul s-a uscat sub vid la 70°C. Pe materialul de umplutură s-au confirmat a fi grupe absorbite.

**Exemplul 49: Prepararea unui material de umplutură modificat**

[00143] Într-un amestecător Ross de 20L s-au încărcat 11,26 kg apă și 3,00 kg negru de fum și 1543 g soluție 0,243 mmoli/g de sare sulfat a 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfurii. Negrul de fum a avut indicele de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. După încălzire la 70°C, s-au adăugat 259 g soluție 20% de NaNO<sub>2</sub> în apă, timp de 10 minute. Amestecul s-a agitat la 70°C, timp de o oră și s-a răcit la temperatura camerei. S-a adăugat o soluție apoasă 40% de NaOH (37,6 g) și amestecul s-a agitat încă 5 min. Amestecul s-a filtrat și produsul s-a spălat cu apă până când conductivitatea a fost de aproximativ 5000 uS/cm. Produsul s-a uscat la 100°C. Produsul a avut 1,35% gr.S. O



Handwritten signature or initials in black ink, located at the bottom left of the page.

probă de produs pe bază de negru de fum modificat, extrasă Soxhlet cu metanol peste noapte, a avut 1,04% gr.S, comparativ cu 0,75 % gr.S pentru negrul de fum netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 50: Prepararea unui material de umplutură modificat**

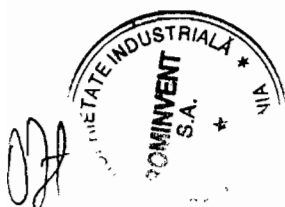
**[00144]** Acest produs pe bază de negru de fum modificat s-a preparat în mod esențial prin aceeași metodă ca în Exemplul 49.

**Exemplul 51: Prepararea unui material de umplutură modificat**

**[00145]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui material de umplutură modificat conform prezentei invenții. Un aparat de granulare discontinuă având o cameră de amestecare cu diametru de 8" și lungimea de 8" s-a încălzit la 50°C și s-a încărcat cu 224 g negru de fum pufos cu indice de iod 149 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat apă (17 g) și 132 g soluție 0,235 mmoli/g de sare sulfat a 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfurii și amestecul s-a agitat la 500 rpm, timp de 1 minut. S-a pulverizat o soluție 4,21% gr. de NaNO<sub>2</sub> (107 g) și procesarea s-a continuat timp de încă 5 minute. Produsul s-a uscat într-o etuvă la 100°C. O probă de produs pe bază de negru de fum modificat, extrasă Soxhlet cu metanol peste noapte, a avut 0,79% gr. S, comparativ cu 0,47% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 52: Prepararea unui material de umplutură modificat**

**[00146]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui material de umplutură modificat conform prezentei invenții. S-a utilizat negru de fum cu indice de iod de 70 și DBPA de 118 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, o soluție de 1,56 g NaNO<sub>2</sub> în 13,2 g apă, timp de aproximativ cinci minute, la un amestec format din 150g negru de fum, 1300 g apă și 47,5 g soluție 0,241 mmoli/g de sare sulfat a 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfurii, la 70°C. Amestecarea s-a continuat timp de 65 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 7,4 cu 1,28 g soluție apoasă 40% de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2L de apă și s-a uscat sub vid la 70°C. Produsul pe bază de negru de fum (120,0 g) s-a suspendat în 663 g metanol și s-au adăugat 3,4g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură. După agitare, timp de 15 minute, metanolul s-a îndepărtat cu un evaporator rotativ și produsul s-a uscat sub vid la 70°C. O probă de produs pe bază de negru de fum modificat, extrasă Soxhlet cu metanol peste noapte, a avut 1,41% gr. S, comparativ cu 1,31% gr.S pentru negru de fum



netratat. Proba a avut, prin urmare, triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 53:** *Prepararea unui material de umplură modificat*

[00147] Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum modificat conform prezentei invenții. Acesta a avut un conținut PAH 22 de 25 ppm comparativ cu un conținut PAH 22 de 710 ppm pentru un negru de fum de referință. Negrul de fum a avut indicele de iod 137 și COAN de 120 ml/100g. O soluție formată din 2,60 g NaNO<sub>2</sub> în 24,7g apă s-a adăugat, sub agitare, timp de șase minute, la un amestec format din 150g negru de fum, 1300g apă, 4,31g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură și 5,14 g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat timp de 66 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5L apă și s-a uscat sub vid, la 70°C. O probă de produs pe bază de negru de fum modificat, extrasă Soxhlet cu metanol peste noapte, a avut 0,77% gr.S, comparativ cu 0,48% gr.S pentru negru de fum netratat. Proba a avut triazoli atașați și adsorbiți.

**Exemplul 54:** *Prepararea unui produs pe bază de negru de fum*

[00148] Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum modificat conform prezentei invenții. O suspensie formată din 1302g apă, 150g negru de fum și 100g Clorox soluție de hipoclorit de sodiu s-a amestecat și s-a încălzit la 90°C. Negru de fum a avut indicele de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. Amestecarea s-a continuat timp de 60 minute și suspensia s-a răcit la 70°C. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5 L de apă și s-a uscat sub vid la 70°C. S-a dizolvat 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură (3,44g) în aproximativ 0,8 L solvent și s-a amestecat cu 120g negru de fum, timp de aproximativ 15 minute. Solventul s-a îndepărtat cu un evaporator rotativ și s-a uscat sub vid, la 70°C. O probă extrasă Soxhlet peste noapte cu metanol s-a analizat din punct de vedere al sulfului. Analiza S a arătat că compusul a putut fi aproape complet îndepărtat și prin urmare triazolul a fost adsorbit pe materialul de umplură.

**Exemplul 55:** *Prepararea unui produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu modificat*

[00149] Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de



fum tratat cu siliciu, modificat, conform prezentei invenții. S-a utilizat un negru de fum tratat cu siliciu cu indicele de iod 64, STSA de 120 m<sup>2</sup>/g, DBPA de 157 ml/100g și un conținut de siliciu de 10% gr. Negru de fum tratat cu siliciu (150g) s-a agitat timp de 15 minute cu o soluție formată din 4,31g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură în aproximativ 1L de metanol. Solventul s-a îndepărtat într-un evaporator rotativ și produsul s-a uscat sub vid, la 70°C. Pe materialul de umplutură s-au confirmat grupele adsorbite.

**Exemplul 56: Prepararea unui produs pe bază de silice modificat**

**[00150]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de silice modificat, conform prezentei invenții. Silice Zeosil 1165 (un produs de la Rhodia) s-a agitat timp de 15 minute cu o soluție formată din 7,93 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură în aproximativ 1 L metanol. Solventul s-a îndepărtat într-un evaporator rotativ și produsul s-a uscat sub vid la 70°C. Pe materialul de umplutură s-au confirmat grupele adsorbite.

**Exemplele 57 până la 66: Prepararea materialelor de umplutură modificate**

**[00151]** În aceste exemple s-a utilizat negru de fum cu indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, o soluție 10% gr. NaNO<sub>2</sub> în apă, timp de aproximativ cinci minute, la un amestec format din 300 g negru de fum, 2600 g apă, compusul indicat și 70% acid metansulfonic, la 70°C. Amestecarea s-a continuat aproximativ o oră, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei. Conform indicațiilor din Tabel, unele produse s-au purificat prin filtrare, urmată de spălare cu apă (A) sau spălare cu apă, urmată de etanol și apoi spălări cu apă (B). Unele produse s-au purificat prin centrifugare cu două sau trei schimburi cu apă (C) sau apă, urmată de etanol și apoi cu apă (D). Produsele s-au uscat sub vid la 70°C. Produsele au avut atașate grupe organice.

Ex.	Compus	Greutate compus, g	Greutate 70% CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> .g	Greutate NaNO <sub>2</sub> , g	Purificare



57	3-amino-1,2,4-- triazol	6,31	10,3	5,17	Filtru (A)
58	3-amino-1,2,4-- triazol	12,6	20,6	10,34	Centrifuga (C)
59	3-amino-1,2,4-- triazol	18,9	139,7	15,5	Centrifuga (C)
60	4-4'-aminofenil- disulfură	9,31	10,3	5,18	Filtru (B)
61	4-(trifluormetil)- anilină	12,1	10,3	5,16	Filtru (B)
62	4-aminobenzamidă	10,2	10,3	5,17	Centrifuga (C)
63	4-pentilanilină	12,2	10,3	5,17	Filtru (B)
64	4-pentilanilină	24,4	20,6	10,4	Filtru (B)
65	4-pentilanilină	36,7	30,9	15,5	Filtru (B)
66	4-acid aminobenzoic	10,3	20,6	5,18	Centrifuga (D)

**Exemplele 67 până la 76: Prepararea materialelor de umplură modificate**

**[00152]** În aceste exemple, conform prezentei invenții, s-a adsorbit 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură pe produse pe bază de negru de fum având atașate grupele din Exemplele 57 până la 66. În fiecare caz, produsul pe bază de negru de fum s-a agitat cu o soluție formată din 4,3 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură în 1L de etanol, timp de 15 minute. Etanolul s-a îndepărtat cu un evaporator rotativ și produsul s-a uscat sub vid, la 70°C.

Exemplu	Produs pe bază de carbon cu grupe organice atașate, din Exemplele listate
67	57
68	58
69	59



70	60
71	61
72	62
73	63
74	64
75	65
76	66

**Exemplul 77: Prepararea unui material de umplutură modificat**

[00153] Acest exemplu ilustrează prepararea unui material de umplutură modificat conform prezentei invenții. S-a utilizat negru de fum cu indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, o soluție de 3,88 g  $\text{NaNO}_2$  în 35,3 g apă, timp de aproximativ zece minute, la un amestec format din 150 g negru de fum, 1300 g apă, 6,86 g 4-aminobenzilamină și 17,05 g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat, timp de 60 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei și s-a ajustat la pH 8,4 cu 5,44 g soluție apoasă 40% de NaOH. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 2,5 L apă și s-a uscat sub vid, la 70°C. Produsul pe bază de negru de fum (120,1 g) s-a suspendat în 660 g metanol și s-au adăugat 3,47 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură. După agitare, timp de 15 minute, s-a îndepărtat metanolul cu un evaporator rotativ și produsul s-a uscat sub vid, la 70°C. Pe materialul de umplutură s-au confirmat grupele adsorbite.

**Exemplul 78: Prepararea benzimidazol-2-il disulfurii**

[00154] O soluție preparată din 10,0 g 2-mercaptobenzimidazol, 88 g etanol și 6,68 g soluție apoasă 40% de NaOH s-a amestecat cu o soluție formată din 8,54 g iod în 79 g etanol. Amestecul rezultat s-a filtrat și produsul colectat s-a spălat cu etanol și s-a uscat sub vid, la 70°C.

**Exemplul 79: Prepararea 2-amino-1,3,4-tiadiazol-5-il disulfurii**

[00155] O soluție preparată din 10,0 g 2-amino-1,3,4-tiadiazol-5-tiol, 81 g etanol și 7,78 g soluție apoasă 40% de NaOH s-a amestecat cu o soluție formată din 9,48 g iod în 75 g etanol. Amestecul rezultat s-a filtrat și produsul colectat s-a spălat cu etanol și s-a uscat sub vid, la 70°C.



**Exemplul 80: Prepararea 1,2,3-triazol-4-tiolului**

[00156] S-a adăugat HCl concentrat (12,06 g) la o soluție formată din 14,98 g sare de sodiu a 5-mercapto-1,2,3-triazolului în 104 g etanol. Solidul s-a îndepărtat prin filtrare și soluția de 1,2,3-triazol-4-tiol rezultată s-a utilizat direct.

**Exemplul 81: Prepararea (1,2,4-triazol-3-ilmetil) disulfurii**

[00157] S-a preparat 3-clormetil-1,2,4-triazol printr-o metodă similară celei descrise în J. Am. Chem. Soc. 77 1540 (1955). S-a supus reacției 3-clormetil-1,2,4-triazol cu 1 echivalent de tiouree în 30 părți volumetrice etanol, la reflux, timp de 15 ore, printr-o metodă similară celei descrise în WO2008151288. Produsul de reacție s-a hidrolizat cu soluție apoasă 12% de NaOH, timp de 20 minute, la 50°C. Adăugarea a 0,5 echiv. de I<sub>2</sub> și NaI a condus la (1,2,4-triazol-3-ilmetil) disulfură.

**Exemplul de comparație 82**

[00158] Acest material este negru de fum cu indice de iod 70 și DBPA de 118 ml/100g utilizat în Exemplul 52.

**Exemplul de comparație 83**

[00159] Acest material este negru de fum cu indice de iod 149 și DBPA de 125 ml/100g utilizat în Exemplul 51, care s-a granulat cu apă și s-a uscat la 100°C.

**Exemplul de comparație 84**

[00160] Acest material este negru de fum tratat cu siliciu, cu un indice de iod de 64, STSA de 120 m<sup>2</sup>/g, DBPA de 157 ml/100g și un conținut de siliciu de 10% și s-a utilizat în Exemplul 55.

**Exemplul de comparație 85**

[00161] Acest material este silice Zeosil 1165 utilizată în Exemplul 56.

**Exemplul de comparație 86**

[00162] Acest material este negru de fum utilizat în Exemplul 53, cu un conținut PAH 22 de 25 ppm, comparativ cu un negru de fum de referință cu un conținut PAH 22 de 710 ppm. Negru de fum a avut indicele de iod 137 și COAN de 120 ml/100g.

**Exemplul de comparație 87**

[00163] Un amestec uscat format din 4,31 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură și 150 g negru de fum cu indicele de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g s-au amestecat într-un amestecător Waring, timp de 30 secunde.





**Exemplele 88 până la 100: Prepararea materialelor**

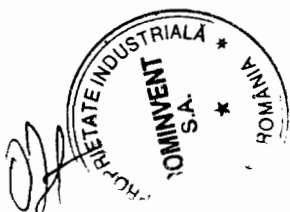
[00164] Aceste exemple ilustrează prepararea diferitelor materiale. S-a utilizat negru de fum cu indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. Compusul listat s-a dizolvat în aproximativ 1L solvent și s-a amestecat cu 150 g negru de fum, timp de aproximativ 15 minute. Solventul s-a îndepărtat apoi cu un evaporator rotativ și s-a uscat sub vid la 70°C.

Exemplu	Compus	Cantitate, g	Solvent
88 (de comparație)	3-amino-5-metil-1,2,4-triazol	4,90	Metanol
89 (de comparație)	4,4'-aminofenil disulfură	4,66	Metanol
90 (de comparație)	3-amino-1,2,4-triazol	3,15	Metanol
91 (de comparație)	1,2,4-triazol	2,59	Metanol
92 (de comparație)	1,2,3 triazol	2,59	Metanol
93 (de comparație)	1,2,3-triazol-4-tiol	3,74	Etanol
94 (de comparație)	2-mercaptobenzotiazol	6,26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
95 (de comparație)	2-mercaptobenzimidazol	5,62	Metanol
96 (de comparație)	1,2,3-triazol-4-il disulfură	3,20	Metanol
97 (de comparație)	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	5,62	Metanol
98 (de comparație)	2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol	4,99	Acetona
99 (prezenta invenție)	(1,2,4-triazol-3-ilmetil) disulfură	4,28	Metanol
100 (de comparație)	Benzotriazol	4,47	Metanol

**Exemplul 101: Prepararea unui material de comparație**

[00165] Acest exemplu ilustrează prepararea unui material de comparație. S-a utilizat negru de fum cu indicele de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a dizolvat benzimidazol-2-il disulfură (5,62 g) în aproximativ 1L dimetilformamidă fierbinte și s-a amestecat cu 150 g negru de fum, timp de aproximativ 15 minute. Amestecul s-a răcit și s-a filtrat. Produsul s-a spălat de trei ori cu apă și s-a uscat sub vid la 70°C.

**Exemplul 102: Prepararea unui material de comparație**



**[00166]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui material de comparație. S-a folosit negru de fum cu indicele de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a dizolvat 2-amino-1,3,4-tiadiazol-5-il disulfură (4,95 g) în aproximativ 700 ml dimetilsulfoxid și s-a amestecat cu 150 g negru de fum, timp de aproximativ 15 minute. S-a adăugat apă (500g) și amestecul s-a stocat într-un frigider timp de trei zile. Amestecul s-a filtrat, s-a spălat cu 4L apă și s-a uscat sub vid la 70°C.

**Exemplul 103: Prepararea unui material de comparație**

**[00167]** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs pe bază de negru de fum, de comparație. S-a utilizat negru de fum cu indice de iod 119 și DBPA de 125 ml/100g. S-a adăugat, sub agitare, o soluție de 2,59 g NaNO<sub>2</sub> în 21,3 g apă, timp de cinci minute, la un amestec format din 150 g negru de fum, 1300 g apă, 4,33 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură și 5,15 g acid metansulfonic 70%, la 70°C. Amestecarea s-a continuat timp de 65 minute, la 70°C. Amestecul s-a răcit la temperatura camerei. Produsul s-a colectat prin filtrare, s-a spălat cu 3L de apă, 2L de metanol și s-a uscat sub vid la 70°C. Produsul a avut un conținut de 1,06 % gr. S. O probă de produs pe bază de negru de fum, extrasă Soxhlet cu metanol, a avut 0,97% gr. S, comparativ cu 0,75% gr. S pentru negru de fum netratat. Prin urmare, proba are triazoli atașați și material extractabil rezidual remanent pe suprafață.

**Caracteristicile de performanță ale compozitelor elastomere**

**[00168]** Exemplele care urmează se referă la utilizarea materialelor de umplură modificate, conform prezentei invenții, sau a materialelor de umplură de comparație în formulări elastomere pentru a forma compozite elastomere. S-au folosit mai multe formulări elastomere diferite, în funcție de materialul de umplură. Atâta timp cât nu se menționează altceva, metoda de preparare a compozitelor elastomere a fost aceeași ca în Exemplele 15-36 descrise anterior.

**Formulări (în phr, dacă nu se menționează altceva):**

**Formularea AA** (Formularea AA s-a utilizat în exemplele 29, 40, 42, 45, 88, 82, 52, 41, 43, 54, 89, 90, 46, 102, 87, 91-96, 47, 97, 98, 44, 49, 57, 67, 58, 68, 59, 69, 60, 70, 61, 71, 62, 72, 63, 73, 64, 74, 65, 75, 66, 76, 77, 83, 51, 86, 53, 48, 100, 102, 103, și 99, în care s-a folosit negru de fum ca material de umplură sau material de umplură modificat)



Duradene 739	100
Negru de fum (din Exemplul # indicat)	50
Oxid de zinc	3
Acid stearic	2
Santoflex 6PPD	1
Sulf	1,75
Santocure CBS	1,25
Perkacit MBT	0,2

**Formularea BB** (Formularea BB s-a utilizat pentru exemplele din Tabelul XIV pentru ATT și ATT2 în care grupa chimică (triazol) s-a adăugat în timpul compoundării, pentru comparație)

**Aceste probe au avut triazoli adăugați în timpul compoundării:**

Formularea BB	#1	#2
Duradene 739	100	100
Negru de fum (din Exemplul # indicat)	50	50
3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	1,45	
3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură		1,44
Oxid de zinc	3	3
Acid stearic	2	2
Santoflex 6PPD	1	1
Sulf	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2

**Formularea CC** (Formularea CC s-a utilizat pentru exemplele 85, 56, 84 și 55, în care materialul de umplură a fost silicea sau negru de fum tratat cu siliciu (prezenta invenție sau exemple de comparație)

Formularea CC	#1	#2	#3	#4
Duradene 739	100	100	100	100
SiO <sub>2</sub> (Ex. 85)	56			
Ex. 56		56		



Material de umplură tratată cu siliciu (Ex. 84)			50	
Ex. 55				50
bis(trietoxisililpropil)polisulfura	4,48	4,48	2	2
Oxid de zinc	3	3	3	3
Acid stearic	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1
Sulf	1,5	1,5	1,5	1,5
Santocure CBS	1,7	1,7	1,4	1,4
Difenilguanidină	1,5	1,5	0,7	0,7

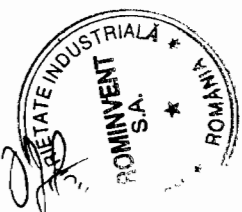
**[00169]** Tabelul VIII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21% pentru compozite elastomere care includ materiale de umplură modificate conform prezentei invenții având un compus adsorbit 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol sau 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfură, comparativ cu negru de fum nemodificat (Exemplul 29).

**Tabelul VIII**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
40	93	183	143
42	94	173	145

**[00170]** Ambele probe care au inclus negru de fum modificat (Exemple) au arătat valori tan delta relativă îmbunătățite (mai mici) și indici de abraziune relativă crescuți. Așa cum s-a discutat mai sus, sunt de dorit valori tan delta relativă mai mici, deoarece acestea reflectă degajare de căldură redusă în compozitul elastomer când este supus unui efort ciclic. Este de dorit un indice de abraziune relativă mai mare și acesta indică o rezistență la abraziune îmbunătățită.

**[00171]** Tabelul IX prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare de 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții, având un compus



adsorbit de 1,2,4-triazol-3-il-disulfură, comparativ cu un negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și un produs pe bază de negru de fum de comparație având un compus adsorbit care nu este 1,2,4-triazol-3-il-disulfură.

**Tabelul IX**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
45	105	233	206
88 (de comparație)	106	69	67

**[00172]** Proba cu negru de fum modificat având un compus 1,2,4-triazol-3-il-disulfură adsorbit, conform prezentei invenții, a prezentat indici de abraziune relativă substanțial îmbunătățiți și valoarea tan delta similară cu a probelor de control. Produsul pe bază de negru de fum de comparație, având un compus adsorbit care nu este 1,2,4-triazol-3-il-disulfură, a avut indicele de abraziune substanțial scăzut.

**[00173]** Tabelul X prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indici de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ produse de silice conform prezentei invenții având un compus 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfură adsorbit, comparativ cu o silice nemodificată (Exemplul 85).

**Tabelul X**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
85 (Silice)	100	100	100
56	114	150	179

**[00174]** Proba care a inclus o silice modificată având compus adsorbit, conform prezentei invenții, a prezentat indici de abraziune relativă substanțial îmbunătățiți și



numai creșteri modeste ale valorilor tan delta față de probele de control.

**[00175]** Tabelul XI prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indici de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu modificat, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfură, comparativ cu un produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu, nemodificat (Exemplul 84).

**Tabelul XI**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativ la alunecare 14%	Indice de abraziune relativ la alunecare 21%
84 (negru de fum tratat cu siliciu)	100	100	100
55	95	140	147

**[00176]** Proba care a inclus un produs pe bază de negru de fum tratat cu siliciu modificat având un compus adsorbit, conform prezentei invenții, a prezentat indici de abraziune relativă substanțial îmbunătățiți față de proba de control.

**[00177]** Tabelul XII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indici de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfură și grupe organice atașate, comparativ cu negru de fum nemodificat (Exemplul 82).

**Tabelul XII**

Exemplul	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativ la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
82	100	100	100
52	86	178	155
29	158	149	133



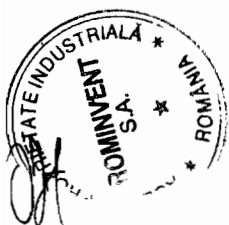
**[00178]** Proba care a inclus un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având compusul adsorbit și grupe organice atașate, a prezentat indici de abraziune substanțial îmbunătățiți și valori tan delta îmbunătățite față de proba de control cu același material de umplutură. Mai mult, produsul pe bază de negru de fum modificat conform prezentei invenții, având compus adsorbit și grupe organice atașate, a avut indici de abraziune relativă îmbunătățiți și valori tan delta îmbunătățite față de negru de fum netratat (Exemplul 29) utilizat, de regulă, pentru compounduri pentru benzi de rulare.

**[00179]** Tabelul XIII se referă la rezultatele de performanță (tan delta relativă și indici de abraziune relativă la alunecare 14%) pentru compozite elastomere care includ produse pe bază de negru de fum, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit, comparativ cu un negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și comparativ cu produse pe bază de negru de fum având adsorbit un compus diferit.

**Tabelul XIII**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
41	100	201	156
43	96	172	143
54	99	165	140
89 (de comparație)	111	104	96
90 (de comparație)	99	89	79

**[00180]** Probele care au inclus negru de fum modificat având adsorbit compusul conform prezentei invenții au prezentat indici de abraziune substanțial îmbunătățiți față de indicii de abraziune relativă ai probelor de control. Proba cu negru de fum oxidat, având adsorbit compusul conform prezentei invenții, a prezentat indici de abraziune relativă substanțial îmbunătățiți față de proba de control care a conținut negru de fum nemodificat. Produsul pe bază de negru de fum de comparație, având un compus adsorbit diferit, a avut indici de abraziune substanțial neschimbați sau micșorați.



**[00181]** Tabelul XIV prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indici de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și compuși în care s-a adăugat 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol în amestecător fără preadsorbție pe negru de fum.

**Tabelul XIV**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
Adăugare ATT2 în timpul compoundării (Form. BB #2)	94	79	85
Adăugare ATT în timpul compoundării (Form. BB #1)	98	85	94

**[00182]** Așa cum s-a prezentat, adăugarea compușilor direct în amestecător, fără preadsorbție pe negru de fum, a condus la compuși cu valori scăzute ale indicilor de abraziune.

**[00183]** Tabelul XV prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum, conform prezentei invenții, având compus adsorbit, comparativ cu un produs pe bază de negru de fum de comparație având un compus diferit adsorbit, un negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și un compus în care compusul este amestecat în stare uscată, în prealabil, cu negru de fum, dar fără preadsorbție pe negru de fum.

**Tabelul XV**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%





29	100	100	100
46	83	159	122
102(de comparație)	107	86	64
87 (de comparație)	97	81	69

**[00184]** Proba care a inclus negru de fum modificat având adsorbit compusul conform prezentei invenții a prezentat indici de abraziune substanțial îmbunătățiți și o valoare tan delta îmbunătățită față de proba de control. Produsul pe bază de negru de fum de comparație, având un compus adsorbit diferit, a avut valori scăzute ale indicelui de abraziune. Amestecarea uscată, prealabilă, a compusului cu negru de fum fără adsorbție a condus la un compound cu valori scăzute ale indicelui de abraziune.

**[00185]** Tabelul XVI prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și produse pe bază de negru de fum de comparație având un compus adsorbit.

**Tabelul XVI**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
91(de comparație)	103	86	92
92(de comparație)	106	90	92
93(de comparație)	75	81	109

**[00186]** Produsele pe bază de negru de fum de comparație, având un compus adsorbit, au avut rezultate scăzute privind indicele de abraziune sau rezultate similare celor cu negru de fum netratat.

**[00187]** Tabelul XVII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ produse pe bază de negru de fum de comparație, având un compus adsorbit, comparativ cu un negru de fum nemodificat (Exemplul 29).



**Tabelul XVII**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14% slip	Indice de abraziune relativă la alunecare 21% slip
29	100	100	100
94(de comparație)	79	91	96
95(de comparație)	100	67	71
96(de comparație)	81	73	90

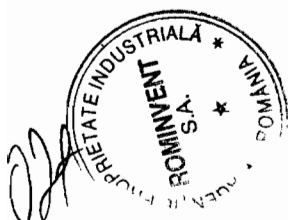
**[00188]** Produsele pe bază de negru de fum de comparație, având un compus adsorbit, au micșorat rezultatele privind indicii de abraziune.

**[00189]** Tabelul XVIII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit, comparativ cu negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și produse pe bază de negru de fum de comparație având un compus diferit adsorbit.

**Tabelul XVIII**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
29	100	100
47	97	215
97(de comparație)	75	57
98 (de comparație)	89	79

**[00190]** Proba care a inclus un negru de fum modificat, având compus adsorbit, conform prezentei invenții a prezentat o creștere substanțială a indicelui de abraziune relativă și valoare tan delta similară probelor de control. Produsele pe bază de negru de



fum de comparație, având un compus diferit adsorbit, au scăzut rezultatele indicelui de abraziune.

**[00191]** Tabelul XIX prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecări 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții, având un compus adsorbit, comparativ cu negru de fum nemodificat (Exemplul 29).

**Tabelul XIX**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
44	124	157	136

**[00192]** Proba cu negru de fum modificat, conform prezentei invenții, a prezentat indici de abraziune relativă îmbunătățiți.

**[00193]** Tabelul XX prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum conform prezentei invenții, având grupe organice atașate și un compus adsorbit, comparativ cu negru de fum nemodificat (Exemplul 29).

**Tabelul XX**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
49	69	236	181

**[00194]** Proba cu negru de fum modificat conform prezentei invenții a prezentat performanță îmbunătățită a tan delta și indici de abraziune relativă îmbunătățiți.

**[00195]** Tabelul XXI prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și



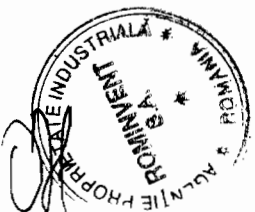
indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ produse pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit și grupe organice atașate, comparativ cu negru de fum nemodificat și negru de fum având grupe organice atașate, dar fără compuși adsorbiți.

**Tabelul XXI**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
57	95	79	78
67	93	139	125
58	83	69	69
68	91	127	112
59	74	59	69
69	89	83	89
60	81	83	95
70	71	178	160
61	107	72	72
71	98	184	129

**[00196]** Probele cu produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având adsorbit compus și grupe organice atașate (Exemplele 67-71) au prezentat indici de abraziune relativă măriți față de negru de fum având numai aceeași grupă organică atașată.

**[00197]** Tabelul XXII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indici de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ produse pe bază de negru de fum modificat conform prezentei invenții având un compus adsorbit și grupe organice atașate, comparativ cu negru de fum nemodificat și negru de fum având grupe organice atașate, dar fără compuși adsorbiți.



**Tabelul XXII**

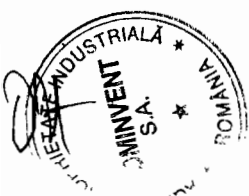
Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
62	116	105	76
72	109	130	89
63	104	115	77
73	91	167	105
64	93	63	60
74	100	94	73
65	104	53	49
75	89	78	56
66	101	116	76
76	84	142	101

**[00198]** Probele care au inclus un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având compus adsorbit și grupe organice atașate (Exemplele 72-76) au prezentat indici de abraziune relativă crescuți față de negrul de fum având numai aceleași grupe organice atașate.

**[00199]** Tabelul XXIII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit și grupe organice atașate, comparativ cu negru de fum nemodificat.

**Tabelul XXIII**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%	Indice de abraziune relativă la alunecare 21%
---------	------------------------------	--	--



29	100	100	100
77	67	209	178

**[00200]** Proba care a inclus un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având compusul adsorbit și grupe organice atașate a prezentat o valoare tan delta scăzută și indici de abraziune relativă crescuți față de cea cu negru de fum nemodificat.

**[00201]** Tabelul XXIV prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având atașate grupe organice și un compus adsorbit, comparativ cu negru de fum nemodificat.

**Tabelul XXIV**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
83(de comparație)	100	100
51	91	184

**[00202]** Proba care a inclus negru de fum modificat a prezentat performanță tan delta îmbunătățită și indici de abraziune relativă îmbunătățiți.

**[00203]** Tabelul XXV prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit pe lângă grupele organice atașate. Tabelul prezintă, de asemenea, rezultatele de performanță ale unui al doilea produs pe bază de negru de fum având un compus adsorbit. Negru de fum netratat, de referință, a avut un conținut PAH scăzut.

**Tabelul XXV**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
86	100	100



53	87	171
48	91	107

**[00204]** Proba care a inclus negru de fum modificat, având compusul adsorbit (Exemplul 53) și grupe organice atașate, conform prezentei invenții, a prezentat o creștere substanțială a indicelui de abraziune relativă și o performanță tan delta îmbunătățită față de negru de fum netratat. Proba care a inclus negru de fum modificat având un compus adsorbit (Exemplul 48), conform prezentei invenții, a prezentat un indice de abraziune relativă crescut față de negru de fum netratat.

**[00205]** Tabelul XXVI prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și produse pe bază de negru de fum, de comparație, având un compus adsorbit.

**Tabelul XXVI**

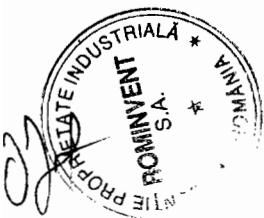
Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
29	100	100
100(de comparație)	116	99
102(de comparație)	85	78

**[00206]** Produsele pe bază de negru de fum de comparație, având un compus adsorbit, au scăzut indicele de abraziune sau au dat rezultate similare celor cu negru de fum netratat.

**[00207]** Tabelul XXVII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecări de 14% și 21%) pentru compozite elastomere care includ un negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și un produs pe bază de negru de fum de comparație, preparat cu compus adsorbit, care ulterior s-a îndepărtat substanțial.

**Tabelul XXVII**

Exemplu	Tan delta	Indice de	Indice de
---------	-----------	-----------	-----------



	maximă relativă	abraziune relativă la alunecare 14%	abraziune relativă la alunecare 21%
29	100	100	100
103	86	90	99

**[00208]** Proba care a inclus produse pe bază de negru de fum de comparație, care nu a mai avut compus adsorbit, nu a prezentat performanță îmbunătățită la abraziune.

**[00209]** Tabelul XXIX prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare de 14%) pentru compozite elastomere care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, având un compus adsorbit, comparativ cu un negru de fum nemodificat (Exemplul 29)

**Tabelul XXIX**

Exemplul	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
29	100	100
99	89	135

**[00210]** Proba care a inclus negru de fum modificat, având adsorbit compus, conform prezentei invenții, a prezentat un indice de abraziune mărit și o valoare îmbunătățită a tan delta față de proba de control.

**[00211]** Pentru aceste exemple, Tabelul XXXIII prezintă formulările utilizate. Componentele utilizate în compozitele elastomere s-au amestecat în două etape într-un amestecător BR Banbury, în prima etapă la o viteză a rotorului de 80 rpm și temperatura de pornire de 50°C, urmată de adăugarea auxiliarelor de vulcanizare (sulf, BBTS), iar a doua etapă la o viteză a rotorului de 50 rpm și o temperatură de pornire de 50°C. Componentele din prima etapă s-au amestecat timp de 6 minute, după care s-au trecut de șase ori printr-un valț deschis. Compoundul vâlțuit din prima etapă de amestecare s-a menținut la temperatura camerei, timp de cel puțin 2h, înainte de



amestecarea din a doua etapă. Auxiliarii de vulcanizare s-au amestecat în a doua etapă, timp de 2 minute. Tabelul XXX prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 7% și 14%) pentru compozite de cauciuc natural care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, comparativ cu un negru de fum nemodificat (Exemplul 29) și silice nemodificată.

**Tabelul XXX**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 7%	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
104	100	100	100
105 (Silicagel)	63	66	57
106	73	89	63

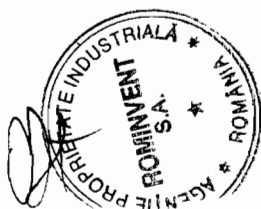
**[00212]** Negru de fum modificat, conform prezentei invenții, a avut un indice tan delta redus și dorit față de negru de fum și indici de abraziune crescuți și doriți față de silice. La alunecare 7%, negrul de fum modificat conform prezentei invenții a prezentat un compromis favorabil între negru de fum netratat și silicea netratată.

**[00213]** Tabelul XXXI prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 7% și 14%) pentru compozite din cauciuc natural/polibutadienă care includ un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, comparativ cu un negru de fum nemodificat (Exemplul 29).

**Tabelul XXXI**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 7%	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
107	100	100	100
108	85	103	70

**[00214]** Negru de fum modificat conform prezentei invenții a avut un indice tan



delta redus și dorit raportat la proba de negru de fum și o valoare a indicelui de abraziune la alunecare 7% similară probei de control.

**[00215]** Tabelul XXXII prezintă rezultatele de performanță (tan delta relativă și indicii de abraziune relativă la alunecare 7% și 14%) pentru compozite din poliizopren care includ un produs pe bază de negru de fum, conform prezentei invenții, comparativ cu un negru de fum nemodificat (Exemplul 29).

**Tabelul XXXII**

Exemplu	Tan delta maximă relativă	Indice de abraziune relativă la alunecare 7%	Indice de abraziune relativă la alunecare 14%
109	100	100	100
110	75	92	76

**[00216]** Negru de fum modificat conform prezentei invenții a avut un indice delta redus și dorit față de proba de negru de fum. Rezultatele pentru proba care conține un produs pe bază de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, reprezintă un compromis favorabil între indicele tan delta și indicele de abraziune la alunecare 7%.

**Tabelul XXXIII**

Formulări (părți în greutate):

Ingrediente	Exemplul 104	Exemplul 105	Exemplul 106	Exemplu 109	Exemplu 110	Exemplu 107	Exemplu 108
SMR 20 cauciuc natural*	100	100	100			50	50
Natsyn 2000 poliizopren*				100	100		
Buna CB24 polibutadienă*						50	50
Z1165 SiO2 (din Ex. 85)*	56						
V7H control		50		50		50	



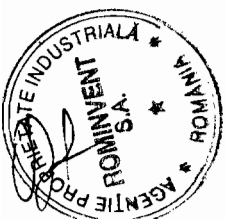
(Ex. 29)*							
Exemplul 50*			50		50		50
Si69 (agent de cuplare)*	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48
Calight RPO*	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO*	5	5	5	5	5	5	5
Acid stearic*	3	3	3	3	3	3	3
Antioxidant rășină Agerite D *	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
6PPD (antioxidant)*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Akrowax5031 *	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sulf **	1,6	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
BBTS (accelerator) **	2,0	1,4	1,8	1,4	1,8	1,4	1,8

\* Adăugat în Etapa 1 de compoundare

\*\* Adăugat în Etapa 2 de compoundare

**[00217]** Solicitanții încorporează în prezenta descriere, în mod specific, conținutul integral al tuturor referințelor citate. În plus, dacă o cantitate, concentrație sau altă valoare sau parametru este dată ca interval, interval preferat sau ca listă a valorilor superioare preferate și a valorilor inferioare preferate, acest fapt trebuie înțeles ca reprezentând în mod specific toate intervalele formate de orice pereche a oricărei limite superioară a intervalului sau valoare preferată și orice limită inferioară a intervalului sau valoare preferată, chiar dacă intervalele sunt descrise separat. Când se prezintă un interval de valori numerice, atâta timp cât nu se indică altceva, intervalul include și limitele acestuia și toate numerele întregi și fracționare din interval. Sfera invenției nu este limitată la valorile specifice menționate la definirea unui interval.

**[00218]** Alte realizări ale prezentei invenții vor fi evidente specialiștilor în domeniu din prezenta descriere și din aplicarea prezentei invenții descrisă aici. Prezenta

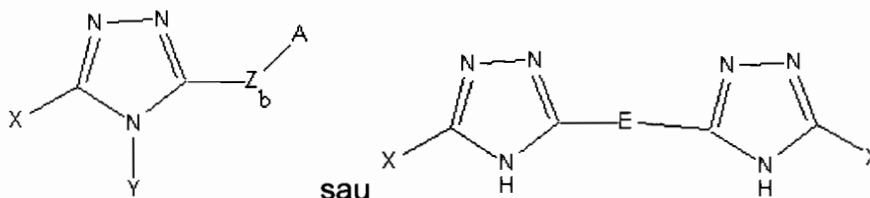


descriere și exemplele au rolul de a ilustra invenția, sfera acesteia și spiritul invenției fiind dat de revendicările care urmează și de echivalente ale acestora.



## REVENDICĂRI

1. Material de umplură modificat care conține un material de umplură având adsorbit pe aceasta un triazol care cuprinde:



sau tautomeri ai acestora;

în care Z<sub>b</sub> este o grupă alchilen, în care b este 0 sau 1;

X, care este identic sau diferit, este H, NH<sub>2</sub>, SH, NHNH<sub>2</sub>, CHO, COOR, COOH, CONR<sub>2</sub>, CN, CH<sub>3</sub>, OH, NDD' sau CF<sub>3</sub>;

Y este H sau NH<sub>2</sub>;

A este o grupă funcțională care este S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe din respectivele grupe funcționale;

în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchilil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; alchilaril, arilen, heteroarilen sau alchilarilen, nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8 când R este H și altfel k este 2 până la 8;

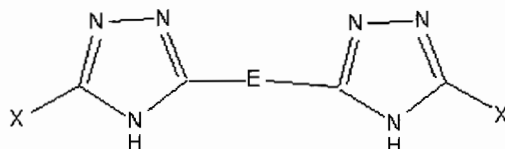
Q este (CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NR(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> sau (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6;

E este o grupă care conține polisulf; și

respectivul triazol este opțional N-substituit cu un substituent NDD', în care

D și D', care sunt identici sau diferiți, sunt H sau C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchil.

2. Material de umplură modificat conform revendicării 1, în care respectivul triazol cuprinde:

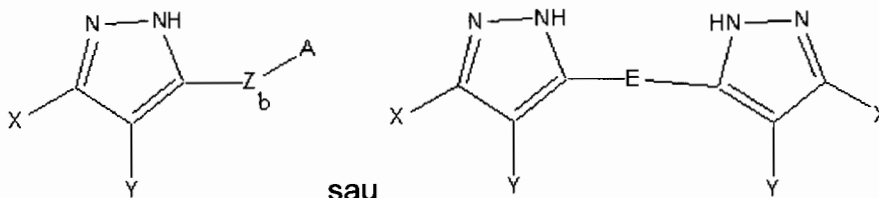


sau tautomeri ai acestuia și

E este  $S_w$ , în care w este 2 până la 8, SSO, SSO<sub>2</sub>, SOSO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

3. Material de umplură modificat conform revendicării 1, în care respectivul material de umplură are adsorbit pe aceasta: 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură, 1,2,4-triazol-3-tiol sau 1,2,4-triazol-3-il disulfură sau orice combinație a acestora.

4. Material de umplură modificat conform revendicării 1 în care respectivul triazol cuprinde:



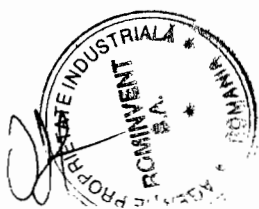
sau tautomeri ai acestora;

5. Material de umplură modificat care cuprinde un material de umplură având absorbit pe acesta:

- a) cel puțin un triazol;
- b) cel puțin un pirazol; sau

orice combinație a acestora, în care respectivul material de umplură modificat îmbunătățește rezistența la abraziune când este prezent într-o compoziție elastomeră comparativ cu respectivul material de umplură care nu este modificat.

6. Material de umplură modificat conform revendicării 5, în care a) sau b)



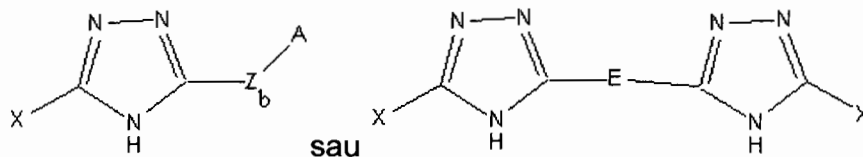
include un substituent care conține sulf.

7. Material de umplură modificat conform cu oricare dintre revendicările 1-6, care cuprinde în plus cel puțin o grupă chimică atașată la respectivul material de umplură.

8. Material de umplură modificat conform revendicării 7, în care respectiva grupă chimică este cel puțin o grupă organică și respectiva grupă organică cuprinde:

- a) cel puțin un triazol;
- b) cel puțin un pirazol;
- c) cel puțin un imidazol; sau  
orice combinații ale acestora.

9. Material de umplură modificat conform revendicării 8, în care respectivul triazol este atașat la respectivul material de umplură și cuprinde:



sau tautomeri ai acestora

în care Z<sub>b</sub> este o grupă alchilen, în care b este 0 sau 1;

cel puțin un X cuprinde o legătură la materialul de umplură și oricare X remanent cuprinde o legătură la materialul de umplură sau o grupă funcțională care este H, NH<sub>2</sub>, SH, NHNH<sub>2</sub>, CHO, COOR, COOH, CONR<sub>2</sub>, CN, CH<sub>3</sub>, OH, NDD', sau CF<sub>3</sub>; sau este A, R sau R';

A este o grupă funcțională care este S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindii)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe din respectivele grupe funcționale;

în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt hidrogen; alchil, alchenil, alchilul C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau



substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen, nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8 când R este H și altfel k este de la 2 la 8;

Q este  $(\text{CH}_2)_w$ ,  $(\text{CH}_2)_x \text{O}(\text{CH}_2)_z$ ,  $(\text{CH}_2)_x \text{NR}(\text{CH}_2)_z$  sau  $(\text{CH}_2)_x \text{S}(\text{CH}_2)_z$ , în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6;

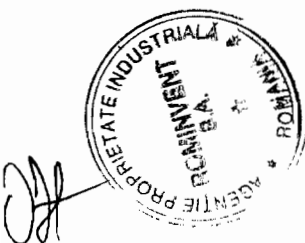
E este un radical care conține polisulf; și respectiv triazol este opțional N-substituit cu un substituent NDD', în care

D și D', care sunt identici sau diferiți, sunt H sau C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchil.

10. Material de umplură conform revendicării 8, în care respectivul triazol este atașat la respectivul material de umplură și este o grupă 1,2,4-triazol-3-il sau o grupă 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-il.

11. Material de umplură conform revendicării 7, în care respectiva grupă chimică cuprinde o grupă alchil sau o grupă aromatică având cel puțin o grupă funcțională care este R, OR, COR, COOR, OCOR, o sare carboxilat, halogen, CN, NR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, o sare sulfonat, NR(COR), CONR<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, o sare fosfonat, o sare fosfat N=NR, NR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, o sare SSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanil), SOR sau SO<sub>2</sub>R, în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt independent hidrogen, hidrocarbură C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg de la 1-8, și X<sup>-</sup> este o halogenură sau un anion derivat de la un acid mineral sau organic, Q este  $(\text{CH}_2)_w$ ,  $(\text{CH}_2)_x \text{O}(\text{CH}_2)_z$ ,  $(\text{CH}_2)_x \text{NR}(\text{CH}_2)_z$  sau  $(\text{CH}_2)_x \text{S}(\text{CH}_2)_z$ , în care w este un număr întreg de la 2 la 6 și x și z sunt independent numere întregi de la 1 la 6.

12. Material de umplură conform revendicării 7, în care respectiva grupă chimică cuprinde o grupă aromatică având formula AyAr-, în care Ar este un radical





aromatic și A este R, OR, COR, COOR, OCOR, o sare carboxilat, halogen, CN, NR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, o sare sulfonat, NR(COR), CONR<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, o sare fosfonat, o sare fosfat N=NR, NR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, o sare SSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindii)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanil), SOR sau SO<sub>2</sub>R, în care R și R', care sunt identici sau diferiți, sunt independent hidrogen, hidrocarbură C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg de la 1-8 și X<sup>-</sup> este o halogenură sau un anion derivat de la un acid mineral sau organic, Q este (CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NR(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> sau (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, în care w este un număr întreg de la 2 la 6 și x și z sunt independent numere întregi de la 1 la 6 și y este un număr întreg de la 1 la numărul total de radicali -CH din radicalul aromatic.

13. Material de umplură conform revendicării 12 în care respectivul Ar cuprinde o grupă triazol, o grupă pirazol sau o grupă imidazol.

14. Material de umplură conform revendicării 7 în care respectiva grupă chimică este cel puțin o grupă aminometilfenil.

15. Material de umplură conform revendicării 7, în care respectiva grupă chimică cuprinde cel puțin o sulfură sau polisulfură aromatică.

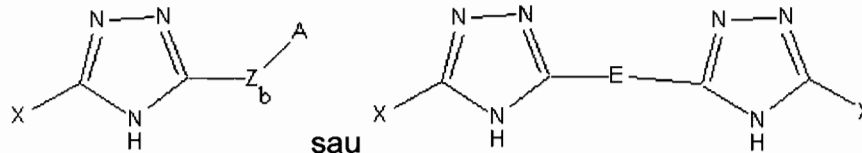
16. Material de umplură conform cu oricare dintre revendicările 1-15, în care respectivul material de umplură îmbunătățește rezistența la abraziune când este prezent într-o compoziție elastomeră, comparativ cu respectivul material de umplură nemodificat.

17. Material de umplură conform cu oricare dintre revendicările 7-15, în care respectivul material de umplură îmbunătățește rezistența la abraziune când este prezent într-o compoziție elastomeră, comparativ cu respectivul material de umplură care nu este modificat și îmbunătățește (scade) histereza când este prezent în



respectiva compoziție elastomerică, comparativ cu respectivul material de umplură nemodificat.

18. Material de umplură modificat care conține un material de umplură având atașat pe acesta un triazol care cuprinde:



sau tautomeri ai acestora

în care Zb este o grupă alchilen, în care b este 0 sau 1;

cel puțin un X cuprinde o legătură la materialul de umplură și orice X remanent cuprinde o legătură la materialul de umplură sau o grupă funcțională care este H, NH<sub>2</sub>, SH, NHH<sub>2</sub>, CHO, COOR, COOH, CONR<sub>2</sub>, CN, CH<sub>3</sub>, OH, NDD', sau CF<sub>3</sub>; sau este A, R sau R';

A este o grupă funcțională care este S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbură liniar, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe din respectivele grupe funcționale;

în care R și R', care pot fi identici sau diferiți, reprezintă hidrogen; alchil, alchenil, alchil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> nesubstituit sau substituit, ramificat sau neramificat; aril nesubstituit sau substituit; heteroaril nesubstituit sau substituit; alchilaril nesubstituit sau substituit; arilalchil, arilen, heteroarilen sau alchilarilen, nesubstituit sau substituit;

k este un număr întreg de la 1 la 8;

Q este (CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NR(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> sau (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>,

în care x este 1 până la 6, z este 1 până la 6 și w este 2 până la 6;

E este un radical care conține polisulf; și

respectivul triazol este opțional N-substituit cu un substituent NDD', în

care

D și D', care sunt identici sau diferiți, sunt H sau C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchil.

19. Compoziție elastomeră care cuprinde material de umplură modificat conform cu oricare dintre revendicările 1-18 și cel puțin un elastomer.

20. Articol care cuprinde compoziția elastomeră conform revendicării 19.

21. Articol conform revendicării 20, în care respectivul articol este o anvelopă sau o componentă a acesteia.

22. Metodă pentru îmbunătățirea rezistenței la abraziune a unei compoziții elastomere care cuprinde introducerea a cel puțin unui material de umplură modificat, conform cu oricare dintre revendicările 1-18, în respectiva compoziție elastomeră înainte de vulcanizare.

23. Metodă de îmbunătățire (scădere) a histerezei unei compoziții elastomere care cuprinde introducerea în respectiva compoziție elastomeră, înainte de vulcanizare, a cel puțin unui material de umplură modificat conform cu oricare dintre revendicările 7-15 sau revendicării 18.

24. Metodă de creștere a rezistenței la abraziune și de scădere a histerezei unei compoziții elastomere, care cuprinde introducerea în respectiva compoziție elastomeră, înainte de vulcanizare, a materialului de umplură modificat conform cu oricare dintre revendicările 7-15.

