



**C09C 1/48** (2006.01).  
**C09C 1/50** (2006.01).  
**C09C 1/52** (2006.01).  
**C09C 1/54** (2006.01).  
**C09C 1/56** (2006.01)

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00671**

(22) Data de depozit: **28.02.2013**

(30) Prioritate:

**02.03.2012 US 61/606, 282**

(41) Data publicării cererii:

**29.05.2015** BOPI nr. **5/2015**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **US 2013/028269 28.02.2013**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 2013/130772 06.09.2013**

(71) Solicitant:

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

(72) Inventatori:

• **RUMPF FREDERICK H.,**  
**5 COPLEY PLACE, BILLERICA,**  
**MASSACHUSETTS, MA, US;**  
• **MORRIS MICHAEL D.,**  
**16 LOJKO DRIVE, NASHUA,**  
**NEW HAMPSHIRE, NH, US;**  
• **BELMONT JAMES A.,**  
**8 CONANT STREET, ACTON,**  
**MASSACHUSETTS, US**

(74) Mandatar:

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

(54) **NEGRU DE FUM MODIFICAT AVÂND CANTITĂȚI REDUSE  
DE PAH ȘI ELASTOMERI CARE ÎL CONȚIN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la negru de fum modificat, având o suprafață reoaptă, la o compoziție care îl conține și la un procedeu pentru obținerea negrului de fum modificat. Negrul de fum, conform invenției, este un negru de fum cu clasa pentru ranforsare cu STSA de 70...250 mp/g, un conținut de PAH 22 de până la 75 ppm, având atașată și/sau absorbită pe acesta cel puțin o grupare chimică aleasă dintre gruparea triazol, pirazol și imidazol. Compoziția conform invenției cuprinde negru de fum modificat și cel puțin un elastomer. Procedeul conform invenției constă în contactarea unei

materii prime de negru de fum cu un curent de gaze fierbinți, la o temperatură de 1200...1800°C, pentru a se obține negru de fum având o suprafață reoaptă și un conținut de PAH de până la 75 ppm, și apoi atașarea și/sau adsorbția uneia sau mai multor grupări chimice pe un asemenea negru de fum, rezultând negru de fum modificat.

Revendicări: 104

Figuri: 2



NEGRU DE FUM MODIFICAT AVÂND CANTITĂȚI REDUSE DE PAH ȘI  
ELASTOMERI CARE ÎL CONȚIN

STADIUL TEHNICII

**[0001]** Prezenta invenție se referă la negru de fum modificat, la compoziții care conțin negrul de fum modificat, cum ar fi compoziții elastomerice sau de cauciuc, la procedee pentru obținerea negrului de fum modificat precum și la metode de utilizare a negrului de fum modificat.

**[0002]** Negrul de fum fabricat industrial este produs prin piroliza hidrocarburilor la temperaturi ridicate, în condiții controlate de proces. În aceste condiții, pe suprafața negrului de fum se formează urme de hidrocarburi poliaromatice cunoscute și sub denumirea de PAH (poliaromatic hydrocarbons).

**[0003]** Unele PAH-ri au potențialul de a provoca efecte adverse asupra sănătății. Deși PAH-rile care sunt aderate pe negru de fum nu sunt ușor disponibile pentru expunerea umană, acțiunile sunt luate în considerare atât de reglementările EU cât și de clienți pentru a reduce concentrația de PAH-ri în negrul de fum (a se vedea Borm PJ, și colaboratorii, *Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats și lung cells to different commercial negru de fums*, Toxicology and Applied Pharmacology, 1 iunie 2005; 205(2): 157-167.). Exemplele recente includ:

-- Promulgarea directivei UE 2007/19/CE care armonizează normele pentru materialele și obiectele din plastic destinate să vină în contact cu produsele alimentare. Directiva stabilește un conținut de benzo(a)piren de 0,25 mg/kg în negru de fum. Anterior acestei directive, nici o limită a PAH nu exista pentru negru de fum.

-- Promulgarea directivei UE 2005/69/CE, care reglementează conținutul de PAH-ri în uleiurile de diluare utilizate pentru producția de anvelope. Această directivă nu reglementează în mod direct conținutul de PAH-ri în negru de fum; Cu toate acestea, UE a ales să restricționeze conținutul de PAH-ri în uleiurile de diluare și a amestecurilor utilizate pentru a produce anvelope, în scopul reducerii emisiilor anuale totale de PAH-ri, astfel cum se prevede în 1998 Protocol to the 1979 Convention on Long Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants (Protocolul din 1998 la Convenția din 1979 privind poluarea aerului transfrontalieră pe arii întinse pe poluanți organici persistenti).

**[0004]** Exemplele enumerate mai înainte demonstrează trendul crescător orientat

spre negru de fum cu conținut de PAH mai mic.

**[0005]** Prin procedeele anterioare a fost obținut negru de fum cu conținut de PAH mai mic. De exemplu, brevetul U.S. nr. 8.034.316 descrie concentrații scăzute de PAH-ri în negru de fum. Așa cum este descris în brevet, negrul de fum poate fi separat dintr-o fază gazoasă într-un procedeu de fabricație a negrului de fum, la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 260°C până la aproximativ 950°C, astfel încât PAH-rile în formă gazoasă pot fi eliminate, iar această temperatură este suficient de mică încât să nu provoace reoacerea negrului de fum sau să degradeze suprafața negrului de fum și să reducă performanțele de ranforsare ale negrului de fum cu conținut redus de PAH-ri. Într-o altă descriere în acest brevet, negrul de fum poate fi format în timpul fabricării negrului de fum, în care procedeu include îndepărtarea gazului rezidual fierbinte, care conține PAH-ri, în general, la temperaturi cuprinse în intervalul de la 260°C până la aproximativ 950°C. Alte metode sunt descrise în continuare în acest brevet, în care obiectivul brevetului este să nu fie recoaptă suprafața negrului de fum sau să fie afectată în alt mod activitatea suprafeței și capacitatea de ranforsare a compozitelor elastomerice. În timp ce procedeele descrise în acest brevet sunt eficiente în formarea negrului de fum cu conținut de PAH-ri scăzut, procedeele necesită modificări ale etapelor de producție fundamentale și, în unele cazuri, echipamente și configurarea instalației utilizate pentru a crea particulele de negru de fum. Astfel, metodele descrise în acest brevet nu pot fi efectuate în echipamentele de producție existente și/sau în condițiile de funcționare pentru prepararea particulelor de negru de fum la scară industrială. Nu este posibilă alternarea între aceste metode și metodele obișnuite în aceeași instalație de negru de fum și ar fi necesară prevederea unei linii pentru procedeele de negru de fum cu conținut scăzut de PAH-ri. Ca rezultat, complexitatea tehnică și operațională și costurile pot fi excesive.

**[0006]** Deși există o ceință tot mai mare de a avea conținuturi de PAH-ri mai mici pentru negru de fum, orice reducere a PAH-rilor nu poate compromite proprietățile de performanță dorite ale negrului de fum din cauciuc și alte aplicații. Astfel, este de dorit să fie redusă concentrația de PAH-ri în negru de fum modificat fără sacrificarea proprietăților de ranforsare realizabile cu negru de fum obișnuit și utilizarea instalațiilor de fabricație obișnuite.

#### PREZENTAREA, PE SCURT, A INVENȚIEI

**[0007]** O caracteristică a prezentei invenții este aceea de a furniza negru de fum

modificat, având cantități reduse de PAH-ri.

**[0008]** O altă caracteristică a prezentei invenții este aceea de a oferi negru de fum modificat având cantități reduse de PAH-ri care are proprietăți fizice acceptabile în cauciuc și/sau alte aplicații.

**[0009]** O altă caracteristică a prezentei invenții este de a oferi procedee de fabricare a negrului de fum modificat având cantități reduse de PAH-ri.

**[0010]** O caracteristică suplimentară a prezentei invenții este de a furniza negru de fum modificat cu proprietăți favorabile cauciucului și având totuși cantități mici de PAH-ri.

**[0011]** O altă caracteristică a prezentei invenții este aceea de a oferi procedee pentru obținerea negrului de fum având conținut redus de PAH-ri care poate fi obținut în cantități mari de producție și/sau este mai puțin consumator de timp și/sau mai puțin costisitor decât procedeele anterioare și care poate fi preparat cu echipamente de fabricare existente și/sau condiții de punere în operă la scară industrială.

**[0012]** Alte caracteristici și avantaje ale prezentei invenții vor fi prezentate în parte în descrierea care urmează și în parte vor fi evidente din descriere sau pot fi desprinse prin practicarea invenției de față. Obiectivele și alte avantaje ale prezentei invenții vor fi realizate și atinse cu ajutorul elementelor și combinațiilor indicate în mod special în descriere și revendicările anexate.

**[0013]** Pentru a atinge aceste și alte avantaje și în conformitate cu scopurile prezentei invenții, reprezentate și descrise pe larg în cele de față, prezenta invenție se referă la un negru de fum modificat având o cantitate PAH scăzută, cum ar fi o concentrație totală redusă pentru un grup definit de 22 de compuși PAH (a se vedea figura 1). Pentru scopurile prezentei invenții, PAH<sub>22</sub> este o măsură a PAH-urilor identificate în figura 1, cu excepția benzo(j)fluorantrenului. De asemenea, PAH<sub>8</sub> pentru scopurile prezentei invenții este o măsură a benzo(a)antracenului, benzo(a)pirenului, benzo(e)pirenului, benzo(b)fluorantrenului, benzo(j)fluorantrenului, benzo(k)fluorantrenului, crisenului, și dibenzo(a,h)antracenului. BaP este o referință pentru benzo(a)pirenului. De exemplu, negrul de fum modificat poate avea o concentrație totală redusă pentru 22 PAH-i de ordinul a 75 ppm sau mai mică, de 50 ppm sau mai mică, cum ar fi 45 ppm sau mai mică, de 40 ppm sau mai mică sau 35 ppm sau mai mică sau 30 ppm sau mai mică, de 25 ppm sau mai mică, de 20 ppm sau mai mică, de 15 ppm

sau mai mică, de 10 ppm sau mai mică, 8 ppm sau mai mică, de 5 ppm sau mai mică, 1 ppm sau mai mică, cum ar fi 1 ppm până la 50 ppm, 1 ppm până la 40 ppm, 1 ppm până la 30 ppm, 1 ppm până la 20 ppm, 1 ppm până la 10 ppm, 2 ppm până la 10 ppm, 0,001 ppm până la 75 ppm sau 0,01 ppm până la 75 ppm.

**[0014]** Prezenta invenție se referă în continuare la compoziții de elastomeri sau cauciuc care conțin cel puțin negru de fum modificat, conform prezentei invenții în compoziția de elastomer sau cauciuc, împreună cu cel puțin un elastomer sau polimer sau cauciuc.

**[0015]** Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a negrului de fum modificat, având o concentrație totală PAH scăzută.

**[0016]** Este de înțeles că atât descrierea generală anterioară cât și descriere detaliată care urmează sunt reprezentative și doar explicative și sunt destinate să ofere o explicație suplimentară a prezentei invenții, așa cum este revendicată.

**[0017]** Desenele însoțitoare, care sunt încorporate și constituie o parte a acestei cereri, ilustrează unele dintre caracteristicile prezentei invenții și, împreună cu descrierea, servesc la explicarea principiilor prezentei invenții.

#### SCURTĂ DESCRIERE A DESENELOR

**[0018]** Figura 1 este un tabel a 22 compuși PAH (cu excepția benzo(j)fluorantren), care pentru scopurile prezentei invenții sunt considerați "PAH 22".

**[0019]** Figura 2 ilustrează o secțiune transversală a unui exemplu de reactor pentru negru de fum.

#### DESCRIEREA DETALIATA A PREZENTEI INVENȚII

**[0020]** Prezenta invenție se referă la negru de fum modificat, cu un conținut scăzut de PAH, cum ar fi un conținut scăzut de PAH 22. Prezenta invenție se referă și la compoziții de cauciuc sau compoziții elastomerice care conțin cel puțin negru de fum modificat, conform prezentei invenții, împreună cu cel puțin un elastomer. Prezenta invenție se mai referă și la procedee de obținere a negrului de fum modificat din prezenta invenție.

**[0021]** Pentru a oferi un procedeu de obținere a negrului de fum având o cantitate redusă de PAH-ri, rapid, rentabil și la scară mare au fost dezvoltate procedee așa cum este descris în cele ce urmează. Totuși, în depășirea problemei dezvoltării unui procedeu, prin care să poată fi produsă o cantitate mare de negru de fum cu o cantitate mică de PAH-ri într-un mod eficient și cu un consum de timp mic s-a constatat că suprafața negrului de fum a fost afectată și așa cum este descris mai

în detaliu în cele ce urmează, suprafața a fost recoaptă. Mai exact, în unul sau mai multe procedee din prezenta invenție, suprafața negrului de fum cel puțin parțial a fost dezactivată. Dezactivarea suprafeței poate fi văzută ca o scădere a procentului de "cauciuc legat" și/sau în performanța de ranforsare a unui compozit elastomeric care conține negru de fum așa cum se observă în proprietățile fizice (de exemplu, efort/deformare) a compoundului de cauciuc. În plus sau în mod alternativ, o dezactivare a suprafeței poate fi constatată în măsurările energiei de suprafață sau valorile proprietăților potențialului interfacial așa cum este descris în brevetele U.S. nr. 7.776.604.; 7.776.603; 7.776.602; și 7000457, toate încorporate în prezenta, în integralitate prin referință. Pentru scopurile prezentei invenții, o dezactivare a suprafeței reprezintă, în general, cel puțin un efect negativ de 10% asupra uneia sau a mai multora dintre aceste proprietăți care reflectă activarea suprafeței, cum ar fi cel puțin 20%, cel puțin 30%, cel puțin 40%, cel puțin 50%, cel puțin 60%, cel puțin 70%, cel puțin 80%, cel puțin 90% din reducerea sau efectul negativ asupra uneia sau a mai multora dintre aceste proprietăți sau asupra a două sau mai multe dintre aceste proprietăți sau asupra tuturor acestor proprietăți care reflectă activarea pe suprafața negrului de fum. Efectul negativ dintr-o dezactivare a suprafeței poate fi de la 10% până la 95%, de la 20% până la 90% sau mai mult, de la 30% până la 90% sau mai mult, și altele asemenea. Testele analitice pentru cuantificarea performanței de ranforsare includ, de exemplu, determinările procentuale ale cauciucului legat (S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163, 1993), proprietățile dinamice ale cauciucului (max tan delta @ 0°C testate cu ARES/Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J) realizate într-un mod de deformare la torsiune (forfecare) și efectuat la temperatura de 0°C, pentru rotiri la efort cu amplitudinea la efort dublă (DSA-double strain amplitude) variind de la 0,2 la 120%, la o frecvență constantă de 10 Hz), proprietăți efort/deformare, teste de abraziune (rezistența la abraziune (alunecare 21%) testate conform brevet U.S. nr. 4.995.197) și altele asemenea.

**[0022]** "Efectul negativ" este bazat pe compararea aceluiși grad de negru de fum, dar având cantități de PAH-ri convenționale prezente de obicei pe negru de fum de acest grad. Cu alte cuvinte, comparația este pe baza unui negru de fum convențional, care are aceiași STSA sau care are aceleași valori STSA sau foarte asemănătoare ( $\pm 10\%$  sau  $\pm 5\%$ ) față de negru de fum, conform prezentei invenții, cu excepția faptului că negrul de fum convențional nu are nici o dezactivare a

suprafeței și, opțional, are o cantitate de PAH-ri care este, în general, peste 75 ppm sau peste 100 ppm și/sau în general are o cantitate de PAH care este cel puțin cu 50%, sau de cel puțin cu 75%, sau cel puțin cu 100% mai mare decât conținutul de PAH al negrului de fum, conform prezentei invenții, pe baza conținutului de PAH 22 .

**[0023]** Astfel, procedeele eficiente pentru a forma negru de fum cu o cantitate mică de PAH-ri crează o problemă în ceea ce privește dezactivarea suprafeței care apoi afectează proprietățile negrului de fum într-un compozit elastomer și/sau proprietățile de performanță ale elastomerului care conține negru de fum. Dezactivarea suprafeței ar conduce la un produs inacceptabil pentru utilizatorul sau producătorul care încorporează negru de fum într-o matrice sau elastomer. Prin urmare, această problemă trebuie să fie rezolvată sau procedeul de realizare a cantităților reduse de PAH în mod eficient și oportun nu ar fi util. Așa cum este descris în cele ce urmează, această problemă a fost abordată și rezolvată prin formarea negrului de fum cu o cantitate redusă de PAH și apoi tratarea negrului de fum pentru a atașa și/sau adsorbi una sau mai multe grupări chimice pe suprafața negrului de fum, care au capacitatea de a restabili cel puțin parțial una sau mai multe dintre proprietățile pierdute ca urmare a dezactivării suprafeței, cum ar fi capacitatea de a restabili cel puțin parțial procentul de cauciuc legat și/sau una sau mai multe proprietăți privind performanța de ranforsare într-un compozit elastomeric, cum ar fi refacerea cel puțin parțială a raportului efort/deformare a compoundului de cauciuc și/sau proprietatea potențială interfacială sau proprietatea energiei de suprafață. Tratarea suprafețelor de negru de fum pentru a restabili cel puțin parțial una sau mai multe dintre proprietățile pierdute la dezactivarea suprafeței oferă posibilitatea de a restabili cel puțin 10%, cel puțin 20%, cel puțin 30%, cel puțin 40%, la puțin 50%, cel puțin 60%, cel puțin 70%, cel puțin 80%, cel puțin 90%, cel puțin 95% (cum ar fi de exemplu de la 10% la 50%, sau de la 20% la 50%) a măsurii pierderii proprietăți din cauza dezactivării suprafeței. Cu alte cuvinte, prezenta invenție are capacitatea de a restabili cel puțin parțial, dacă nu aproape toate sau în integralitate, una sau mai multe sau toate proprietățile pierdute datorită dezactivării suprafeței. Altfel spus, prezenta invenție oferă posibilitatea de a restabili, cel puțin parțial sau aproape complet sau complet, procentul de cauciuc legat pierdut datorită dezactivării suprafeței și/sau una sau mai multe proprietăți de performanță de ranforsare, cum ar fi raportul

efort/deformare și/sau cel puțin o proprietate a energiei de suprafață (sau proprietatea potențială interfacială). Mai multe detalii sunt prezentate în cele ce urmează.

**[0024]** În procedeele preferate pentru a fabrica negru de fum, astfel de grade de ranforsare a negrului de fum având conținut scăzut de PAH sau chiar gradele de semi-ranforsare a negrului de fum, condițiile de procedeu în mod caracteristic crează particule de negru de fum care au o suprafață recoaptă. Ca urmare a formării unei suprafețe recoapte pe particule, performanța funcțională a acestor grade de ranforsare este degradată semnificativ în una sau mai multe sau toate, dintre următoarele caracteristici ca un material de ranforsare în compozitele elastomerice:

- a) activitate de suprafață scăzută
- b) conținut de hidrogen pe suprafață scăzută
- c) dimensiunea cristalitelor de pe suprafața crescută
- d) numărul scăzut al neregularităților suprafeței (de exemplu, un efect de planeizare), și/sau
- e) numărul scăzut al site-urilor cu energie mare pe suprafața.

**[0025]** Pentru scopurile prezentei invenții, termenul de "recopt" cu privire la o "suprafață recoaptă" înseamnă cele prezentate anterior. În procedeele de fabricație pentru fabricarea negrului de fum de furnal, condițiile preferate pentru scăderea conținutului de PAH-ri, prin care, de asemenea, suprafețele particulelor de negru de fum suferă o recoacere, pot include supunerea negrului de fum în reactor (o dată ce este dezvoltată suprafața specifică dorită) la temperaturi ridicate (fie, peste cele convenționale perioade mai scurte de timp, fie perioade de timp mai lungi). Acest lucru poate fi realizat prin supunerea fluxului de reacție care conține negru de fum având suprafața specifică dorită dezvoltată, unei reacții întârziate de răcire bruscă și apoi expunerii fluxului de reacție la temperaturi ridicate pentru o perioadă prelungită de timp și/sau expunerii fluxului de reacție la temperaturi ridicate după ce suprafața specifică a fost dezvoltată prin injectarea sau introducerea, în alt mod, a oxidanților în fluxul de reacție pentru a ridica temperatura sau pentru a menține o temperatură ridicată, suficient, pentru a distruge PAH-ile în fluxul de reacție.

**[0026]** În procedeele pentru fabricarea negrului de fum, cum ar fi de grade de ranforsare a negrului de fum, conținutul în PAH-ri al negrului de fum recopt poate fi



reduc cu cel puțin 50%, cu cel puțin 60%, cu cel puțin 75%, cu cel puțin 80 %, cu cel puțin 85%, cu cel puțin 90%, cu cel puțin 95%, cu cel puțin 98% în comparație cu aceeași negru de fum care nu este recoapt. Cu alte cuvinte, această comparație pentru reducere poate fi pentru același negru de fum care nu a suferit recoacere care are o suprafața specifică identică sau similară (în limita a 10% sau 5%) așa cum este măsurată prin STSA. Reducerea procentuală este o referire la reducerea cantităților, în ppm, ale conținutului de PAH22.

**[0027]** Într-un negru de fum recoapt, conținutul de PAH-ri a fost redus pentru a fi 75 ppm sau mai puțin, 50 ppm sau mai puțin, cum ar fi 45 ppm sau mai puțin, 40 ppm sau mai puțin, sau 35 ppm sau mai puțin, sau 30 ppm sau mai puțin, 25 ppm sau mai puțin, 20 ppm sau mai puțin, 15 ppm sau mai puțin, 10 ppm sau mai puțin, 8 ppm sau mai puțin, 5 ppm sau mai puțin, 1 ppm sau mai puțin, cum ar fi 1 ppm până la 50 ppm, 1 ppm până la 40 ppm, 1 ppm până la 30 ppm, 1 ppm până la 20 ppm, 1 ppm până la 10 ppm, 2 ppm până la 10 ppm, 0,001 ppm până la 75 ppm, 0,01 ppm până la 75 ppm, sau 0,0001 ppm până la 5 ppm.

**[0028]** Prezenta invenție se referă la o metodă pentru restabilirea funcționalității de ranforsare pentru a reduce conținutul de PAH-ri, particulele de negru de fum recoapte prin luarea în considerare a unei faze suplimentare de atașare și/sau adsorbție a cel puțin o grupare chimică pe suprafața recoaptă. Spre deosebire de procedeele anterioare care au modificat fabricarea fundamentală a particulei de negru de fum, astfel încât să fie redus conținutul de PAH-ri în paralel încercarea de a menține proprietățile de ranforsare, metoda conform prezentei invenții creează particule de negru de fum cu conținut redus de PAH-ri și apoi restabilește cel puțin parțial funcționalitatea de ranforsare pierdută pe suprafața particulelor care au suferit recoacere printr-o etapă de post-fabricație unde suprafața particulelor de negru de fum este modificată chimic așa cum este descris în prezenta.

**[0029]** Conținutul de PAH-ri pe negru de fum poate fi redus cu cel puțin 50%, cu cel puțin 60%, cu cel puțin 75%, cu cel puțin 80%, cu cel puțin 85%, cu cel puțin 90%, cu cel puțin 95%, cu cel puțin 98% în comparație cu un negru de fum având aceleași sau aproape aceleași valori STSA (în limita a 10% sau 5%), dar care nu au o suprafață recoaptă și având în general un conținut de PAH-ri mai mare decât negru de fum recoapt. Reducerea procentuală este o referire la reducere în ppm a cantităților din conținutul de PAH 22.

**[0030]** Negrul de fum modificat, conform prezentei invenții poate fi considerat astfel un tip de negru de fum cu conținut redus de PAH-ri având o suprafață care a suferit recoacere având atașată și/sau adsorbită cel puțin o grupare chimică.

**[0031]** Prezenta invenție se referă la negru de fum modificat, având o cantitate redusă de PAH-ri având (o) grupare(grupări) chimică(chimice) atașată(te) și/sau adsorbită(e). Negru de fum modificat poate fi format astfel încât negru de fum modificat are o cantitate redusă de PAH-ri. Negru de fum modificat, conform prezentei invenții poate avea o cantitate scăzută de PAH-ri și are specificațiile negrului de fum ASTM standard, cel puțin în ceea ce privește valorile STSA. Așa cum se arată în exemple, numărul de iod crește, în general, de la starea de recopt și poate crește cu cel puțin 5%, cel puțin 10%, cel puțin 15%, cel puțin 25%, cel puțin 50%, cum ar fi de la 5% până la 75%, în comparație cu negru de fum care are aceleași sau aproape aceleași valori STSA (în limita a 10% sau 5%), dar care nu are o suprafață care a suferit recoacere,

**[0032]** Eficacitatea prezentei invenției este în mod special văzută și utilă la ranforsarea negrului de fum și semi-ranforsarea negrului de fum. Astfel, negru de fum modificat poate fi de clase de ranforsare ale negrului de fum și/sau de clase de semi-ranforsare ale negrului de fum. Exemplele de clase de ranforsare sunt N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, și N375. Exemplele de clase de semi-ranforsare sunt N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787, și/sau N990,

**[0033]** Negrul de fum modificat poate avea orice valoare STSA cum ar fi cele cuprinse în intervalul de la 20 m<sup>2</sup>/g până la 250 m<sup>2</sup>/g sau mai mari. Totuși eficiența prezentei invenții se vede cel mai bine la valori STSA cel puțin de 70 m<sup>2</sup>/g, cum ar fi de la 70 m<sup>2</sup>/g până la 250 m<sup>2</sup>/g sau de la 80 m<sup>2</sup>/g până la 200 m<sup>2</sup>/g sau de la 90 m<sup>2</sup>/g până la 200 m<sup>2</sup>/g, sau de la 100 m<sup>2</sup>/g până la 180 m<sup>2</sup>/g, de la 110 m<sup>2</sup>/g până la 150 m<sup>2</sup>/g, de la 120 m<sup>2</sup>/g până la 150 m<sup>2</sup>/g și altele asemenea. Negrul de fum poate fi negru de fum de furnal sau a un produs de carbon conținând specii care conțin siliciu și/sau specii care conțin metal și altele asemenea. Pentru scopurile prezentei invenții, negru de fum poate fi, un agregat multi-fazic cuprinzând cel puțin o fază de carbon și cel puțin o fază de specie care conține metal sau o fază de specie care conține siliciu (de asemenea, cunoscut sub denumirea de negru de fum tratat cu siliciu). După cum este stabilit, negru de fum poate fi un negru de cauciuc și mai ales o clasă de ranforsare a negrului de fum sau o clasă de semi-

ranforsare a negrului de fum. Număr de iod (nr. I<sub>2</sub>) este determinat în conformitate cu ASTM D1510 Procedura de testare. STSA (grosimea statistică a suprafeței specifice) este determinată pe baza ASTM D-5816 Procedura de testare (măsurată prin adsorbția azotului). OAN este determinat pe baza ASTM D1765-10, **[0034]** Negru de fum poate fi negru de fum oxidat, cum ar fi negru de fum pre-oxidat folosind un agent de oxidare. Agenții de oxidare includ, dar fără limitare la, aer, oxigen gazos, ozon, NO<sub>2</sub> (incluzând amestecurile de NO<sub>2</sub> și aer), peroxizi, cum ar fi peroxidul de hidrogen, persulfați, incluzând persulfat de sodiu, de potasiu sau de amoniu hipohaliți cum ar fi hipoclorit de sodiu, haliți, halați (compuși halogenați), sau perhalați (cum ar fi clorit de sodiu, clorat de sodiu sau perclorat de sodiu), acizi oxidanți cum ar fi acid azotic, oxidanți care conțin metal de tranziție cum ar fi săruri permanganat, tetroxid de osmiu, oxizi de crom sau nitrat de amoniu ceric. Amestecurile de oxidanți pot fi utilizate, în mod special amestecuri de oxidanți gazoși, cum ar fi oxigen și ozon. În plus, negru de fum poate fi preparat utilizând și alte metode de modificare a suprafeței pentru a introduce grupările ionice sau ionizabile pe o suprafață a pigmentului, cum ar fi clorurarea și sulfonarea. Procedeele care pot fi folosite pentru a genera negru de fum pre-oxidat sunt cunoscute în stadiul tehnicii în domeniu și sunt disponibile comercial mai multe tipuri de negru de fum oxidat.

**[0035]** Pentru scopurile prezentei invenții, conținutul de PAH-ri este măsurat/testat prin metoda descrisă în 21 CFR partea 17B, FDA Registrul Federal, V62, # 90, Vineri 09 mai 1997, încorporată în prezenta, în integralitate, prin referire.

**[0036]** În mod opțional negru de fum modificat are capacitatea de a conferi cel puțin o proprietate mecanică benefică într-o matrice de cauciuc sau o compoziție elastomerică. Cel puțin o proprietate mecanică benefică poate fi una sau mai multe dintre următoarele:

-- rezistența la abraziune (21% alunecare) – testată conform brevet U.S. nr. 4.995.197.

-- alungirea (%) - ASTM D 3191-02 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.

-- rezistența la rupere (MPa); ASTM D 3191-02 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.

-- modul 100% (Mpa); ASTM D 3191-02 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.

- modul 300% (Mpa); ASTM D 3191-02 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.
- Raportul dintre modulul 300%/modulul 100% (M300%/M100%); ASTM D 3191-02 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.
- cauciuc legat (%); S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993).
- max tan delta @ 0°C testat cu Spectrometru II ARES/Rheometrics dinamic (RDS II, Rheometrics, Inc, NJ), pus în operă într-un mod de deformare la torsiune (forfecare). Măsurătorile au fost efectuate la temperatura de 0°C, pentru rotiri la efort cu amplitudinea la efort dublă (DSA-double strain amplitude) variind de la 0,2 la 120%, la o frecvență constantă de 10 Hz),

**[0037]** Negrul de fum modificat, conform prezentei invenții poate avea o cantitate scăzută de PAH-ri și cel puțin una dintre aceste proprietăți mecanice benefice, cel puțin două, cel puțin trei, cel puțin patru, cel puțin cinci, cel puțin șase, cel puțin șapte și/sau toate opt dintre aceste proprietăți mecanice benefice. Aceste proprietăți mecanice sunt măsurate prin ASTM cunoscute sau standarde publicate, care sunt prevăzute în continuarea fiecărei proprietăți mecanice prezentate în paragraful anterior.

**[0038]** Prezenta invenție se referă, în continuare, la negru de fum modificat, având o cantitate mică de PAH-ri, cum ar fi un conținut redus de PAH-ri 22, în care negru de fum modificat are capacitatea de a conferi cel puțin o proprietate mecanică benefică, așa cum a fost descris mai înainte, în care cel puțin una dintre aceste proprietăți mecanice poate fi în limita a 50% (de exemplu, în limita a 40%, în limita a 30%, în limita a 20%) din valoarea pentru aceeași proprietate mecanică pentru același tip sau clasă de negru de fum, având un conținut de PAH-ri ridicat (sau convențional), cum ar fi un conținut de PAH-ri 22 ridicat și, de asemenea, este nemodificat (de exemplu, nu sunt atașate sau adsorbite grupări chimice conform celor descrise, în prezenta). Un conținut ridicat de PAH 22 poate fi, de exemplu, peste 75 ppm, 100 ppm sau mai mare sau 600 ppm sau mai mare, cum ar fi 600 ppm până la 1.000 ppm de PAH-ri 22. Negru de fum modificat, conform prezentei invenții, care are o cantitate redusă de PAH-ri și capacitatea de a conferi cel puțin o proprietate mecanică benefică într-o matrice de polimer în limita de aproximativ 50% din aceeași proprietate mecanică pentru același tip de negru de fum modificat

având un conținut ridicat de PAH-ri, poate fi cu referire la cel puțin o proprietate mecanică benefică, la cel puțin două, la cel puțin trei, cel puțin patru, cel puțin cinci, cel puțin șase, cel puțin șapte și/sau toate cele opt dintre aceste proprietăți mecanice benefice. Cu alte cuvinte, prezenta invenție are capacitatea de a oferi un negru de fum modificat având o cantitate redusă de PAH-ri, cum ar fi un conținut scăzut de PAH 22 și totuși conferă cel puțin proprietăți mecanice comparabile sau proprietăți ale cauciucului la o matrice de polimer, cum ar fi o compoziție de elastomer, în care comparabil este înțeles a însemna în limita a aproximativ 50% (de exemplu, în limita a 40% sau în limita a 30%) din proprietatea mecanică specială.

**[0039]** Pentru scopurile prezentei invenții, o cantitate scăzută de PAH-ri include sau este definită de un conținut de PAH-ri 22. Așa cum a fost indicat mai înainte, un conținut de PAH-ri 22 este o măsură a PAH-urilor așa cum este prezentată în figura 1 din prezenta cerere. Pentru scopurile prezentei invenții, o cantitate scăzută de PAH-ri poate fi definită printr-o cantitate scăzută de PAH-ri 22. De exemplu, negrul de fum modificat poate avea o concentrație totală scăzută pentru cele 22 de PAH-ri de ordinul a 75 ppm sau mai puțin, 50 ppm sau mai puțin, cum ar fi 45 ppm sau mai puțin, 40 ppm sau mai puțin, sau 35 ppm sau mai puțin, sau 30 ppm sau mai puțin, 25 ppm sau mai puțin, 20 ppm sau mai puțin, 15 ppm sau mai puțin, 10 ppm sau mai puțin, 8 ppm sau mai puțin, 5 ppm sau mai puțin, cum ar fi 1 ppm până la 50 ppm, 1 ppm până la 40 ppm, 1 ppm până la 30 ppm, 1 ppm până la 20 ppm, 1 ppm până la 10 ppm, 2 ppm până la 10 ppm. Intervale adecvate includ de la aproximativ 1 ppm până la aproximativ 45 ppm, 1 ppm până la 40 ppm, 1 ppm până la 35 ppm, 1 ppm până la 30 ppm, 1 ppm până la 20 ppm, 1 ppm până la 10 ppm sau 1 ppm până la 8 ppm, cu referire la cantitatea totală de PAH-ri 22 prezente în negrul de fum. Pentru oricare dintre intervalele sau cantitățile prezentate mai înainte, limita inferioară poate fi de 0,01 ppm, 0,001, 0,1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm sau 15 ppm. Intervalele pot fi exacte sau approximate (de exemplu, "aproximativ 1 ppm" și altele asemenea). Aceste intervale ppm pot fi aplicate la toate sau oricare număr de PAH-ri (de exemplu, toate PAH-urile sau una sau mai multe dintre PAH-ri hidrocarburi policiclice aromatice). Pentru scopurile prezentei invenții, PAH 22 este o măsură a PAH-urilor identificate în figura 1, cu excepția benzo(j)fluorantren. De asemenea, PAH 8 pentru scopurile prezentei invenții este o măsură a benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(e)piren,

benzo(b)fluorantren, benzo(j)fluorantren, benzo(k)fluorantren, crisen și dibenzo(a,h)antracen. BaP este o trimitere la benzo(a)piren.

**[0040]** Opțional, în plus față de conținutul de PAH-ri 22 sau separat, PAH8 pentru negru de fum modificat a) poate fi 5 ppm sau mai puțin (de exemplu, 4 ppm sau mai puțin, 0,0001 ppm până la 5 ppm, 0,1 ppm până la 5 ppm, 0,5 ppm până la 5 ppm, 3 ppm sau mai puțin). În plus, sau în mod alternativ, BaP poate fi 4 ppm sau mai puțin (0,001 ppm până la 4 ppm, 0,1 ppm până la 4 ppm, 0,5 ppm până la 3 ppm). Negru de carbon modificat, conform prezentei invenții poate avea în mod egal un conținut inferior de PAH-ri 8 și, în general, poate avea un conținut de PAH-ri 8 care este cel puțin 50% mai mic (de exemplu, 50% până la 80% mai mic) decât valorile PAH22 descrise în prezenta. Mai mult, conținutul de BaP pentru negru de fum modificat poate fi, în mod caracteristic, cel puțin 75% mai mic (de exemplu, 75% până la 95% mai mic) decât valorile PAH22 descrise în prezenta.

**[0041]** Negru de fum modificat, cum ar fi negru de fum modificat clasa pentru cauciuc sau clasa pentru anvelope, poate avea una sau mai multe dintre următoarele proprietăți mecanice sau proprietăți de cauciuc în combinație cu STSA de la 20m<sup>2</sup>/g până la 250m<sup>2</sup>/g sau de la 80 până la aproximativ 150 m<sup>2</sup>/g, în care proprietățile mecanice și/sau proprietățile de cauciuc se determină cu negru de fum modificat în cele de față într-o formulare de cauciuc conform ASTM D 3191-02 Metode de testare standard pentru negru de fum din SBR – rețetă și proceduri de evaluare:

- rezistența la abraziune (21% alunecare) în intervalul de la 80 până la 170;
- alungirea (%) în intervalul de la 300 până la 600;
- rezistența la rupere (Mpa) în intervalul de la 20 până la 35;
- modulul 100% (Mpa) în intervalul de la 2,4 până la 4,5;
- modulul 300% (Mpa) în intervalul de la 12 până la 23;
- raportul dintre modulul 300%/modulul 100% (M300%/M100%) în intervalul de la 3.5 până la 6;
- cauciuc legat (%) în intervalul de la 15 până la 30; și/sau
- max tan delta @ 0 °C în intervalul de la 0,25 până la 0,4.

Aceste proprietăți pot fi realizate pentru unul sau mai multe compounduri de cauciuc și poate fi atins atunci când cauciucul este cauciuc natural și/sau SBR.

**[0042]** Prezenta invenție se referă la negru de fum modificat, având o cantitate mică de PAH-ri așa cum a fost descris mai înainte, precum și o STSA cuprinsă în intervalul de la 20 m<sup>2</sup>/g până la 250 m<sup>2</sup>/g sau de la 80 până la 140 m<sup>2</sup>/g și având una sau mai multe din următoarele proprietăți mecanice pe baza formulei prevăzute pentru fiecare proprietate, în care x este STSA (m<sup>2</sup>/g) a negrului de fum și y este proprietatea mecanică.

- rezistența la abraziune (21% alunecare):  $y = 5/6(x) + (43 \pm 10)$ .

Celelalte proprietăți mecanice identificate mai înainte pot avea aceleași relații sau relații similare cu STSA.

**[0043]** Referitor la grupările chimice care pot fi atașate și/sau adsorbite pe negru de fum, cum ar fi pentru a restabili cel puțin parțial efectele dezactivării suprafeței, pe negru de fum pot fi atașate/sau adsorbite următoarele grupări chimice.

**[0044]** Negrul de fum modificat poate fi negru de fum având adsorbit, cel puțin un triazol. Sunt furnizate formule mai specifice și exemple.

**[0045]** Negrul de fum modificat poate să sibă în plus sau în mod alternativ atașată cel puțin o grupare chimică, cum ar fi o grupare organică, de exemplu, o grupare organică cuprinzând cel puțin o grupare alchil și/sau grupare aromatică. Gruparea alchil și/sau gruparea aromatică poate fi atașată direct la negru de fum. Gruparea chimică poate fi aceeași sau similară sau diferită cu gruparea care este adsorbită pe negru de fum. Gruparea chimică poate fi atașată sau poate să includă cel puțin un triazol sau cel puțin un pirazol sau cel puțin un imidazol sau oricare combinații ale acestora.

**[0046]** Mai în detaliu, prezenta invenție se referă, în parte, la un negru de fum modificat care ste sau include negru de fum având adsorbit pe acesta, cel puțin un triazol, cum ar fi 1,2,4-triazol. Negrul de fum modificat, de preferință, îmbunătățește rezistența la abraziune atunci când este prezent într-o compoziție elastomerică, comparativ cu același negru de fum care nu este modificat (de exemplu, în comparație cu același negru de fum având conținut identic sau foarte asemănător cu conținutul scăzut de PAH dar neavând atașate/adsorbite grupări chimice).

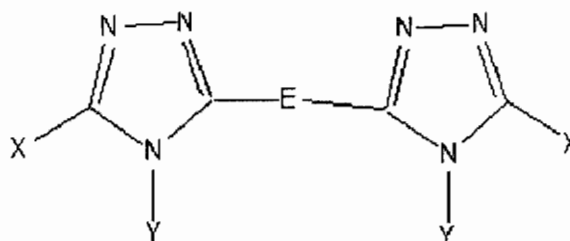
**[0047]** Negrul de fum modificat poate fi un negru de fum având adsorbit pe acesta:

a) cel puțin un triazol, cum ar fi cel puțin un 1,2,4-triazol, având un substituent conținând sulf sau un substituent conținând poli-sulf, în prezența sau absența oricărei alte grupări aromatice ; sau

b) cel puțin un pirazol având un substituent conținând sulf, în prezența sau absența oricărei alte grupări aromatice sau oricare combinații ale acestora. Din nou, de preferință, negru de fum modificat îmbunătățește rezistența la abraziune când este prezentă într-o compoziție elastomerică, comparativ cu negrul de fum care nu este modificat.

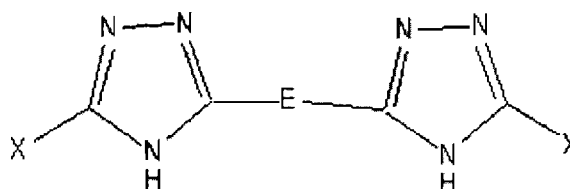
**[0048]** Pentru scopurile prezentei invenții, adsorbție înseamnă că gruparea chimică adsorbită nu este atașată chimic pe suprafața negrului de fum și poate fi îndepărtată de pe suprafață printr-o extracție cu solvent, cum ar fi o extracție Soxhlet. De exemplu, o grupare chimică ce este adsorbită pe negru de fum poate fi îndepărtată prin extracție Soxhlet care se poate produce timp de 16-18 de ore în metanol sau etanol, în care extracția elimină toate sau aproape toate sau în mod substanțial toate grupările chimice. Extracția poate fi repetată o dată sau de mai multe ori. Este posibil ca un reziduu al grupării adsorbite să poată rămâne pe suprafața negrului de fum. Pentru scopurile prezentei invenții, extracția cu solvenți, așa cum este descrisă în prezenta, poate îndepărta cel puțin 80% în greutate din gruparea chimică adsorbită și, în general, cel puțin 90% sau cel puțin 95% în greutate din gruparea chimică adsorbită. Această determinare se poate face printr-o analiză elementară a probelor extrase și neextrase.

**[0049]** Pentru scopurile prezentei invenții, triazolul include o grupare chimică având o grupare 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. Grupările 1,2,4-triazol sau grupările care conțin 1,2,4-triazol sunt preferate ca grupări chimice adsorbite. Exemplele de grupări triazol includ un triazol având formula (sau tautomerii acestora):



sau





în care  $Z_b$  este o grupare alchilen (de exemplu,  $C_1$ - $C_4$  alchilen), în care  $b$  este 0 sau 1;

$X$ , care este același sau diferit, este 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 grupare funcțională și poate fi sau poate cuprinde  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale;

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

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

$Q$  este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ , sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde  $x$  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  $S_kR$ , atunci când  $R$  nu este H,  $k$  este 2 până la 8, și atunci când  $R$  este H,  $k$  este 1 până la 8;

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

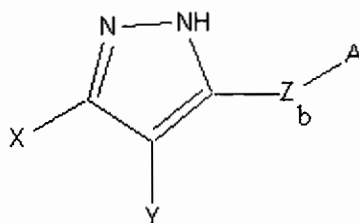
triazolul poate fi, opțional N-substituit cu un substituent NDD', unde

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

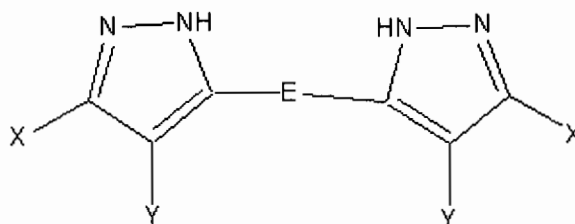
**[0050]** Exemplele mai specifice de triazol includ, dar fără limitare la, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfură; 1,2,4-triazol-3-tiol; 1,2,4-triazol-3-il-disulfură; 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-trisulfură; 4-amino-3-hidrazino-1,2,4-triazol-5-tiol și alții asemenea.

**[0051]** Pentru scopurile prezentei invenții, pirazolul include o grupare chimică având o grupare care conține pirazol. Pirazolul poate fi un tiol sau un polipirazol care conține polisulfură. Exemplele de pirazol pot include un pirazol având formula

(sau tautomerii acestuia):



sau un pirazol având formula (sau tautomerii acestuia):



în care  $Z_b$  este o grupare alchilen (de exemplu, gruparea  $C_1$ - $C_4$  alchilen), în care  $b$  este 0 sau 1;

$X$  și  $Y$  sunt, în mod independent  $H$ ,  $NH_2$ ,  $SH$ ,  $NHNH_2$ ,  $CHO$ ,  $COOR$ ,  $COOH$ ,  $CONR_2$ ,  $CN$ ,  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $NDD'$ , sau  $CF_3$ , sau  $Y$  poate fi  $R$ , unde fiecare  $X$  și  $Y$  sunt aceiași sau diferiți;

$A$  este o grupare funcțională și poate fi sau poate 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 hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu o grupare sau cu mai multe grupări funcționale;

unde  $R$  și  $R'$ , care pot fi aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;  $k$  este un număr întreg de la 1 până la 8; și  $Q$  este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ , sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde  $x$  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  $S_kR$ , atunci când  $R$  nu este  $H$ ,  $k$  este 2 până la 8, și atunci când  $R$  este  $H$ ,  $k$  este 1 până la 8.  $E$  este o grupare care conține polisulf, cum ar fi  $S_w$  (unde  $w$  este 2 până la 8),  $SSO$ ,  $SSO_2$ ,  $SOSO_2$ , sau  $SO_2SO_2$ , și

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

**[0052]** Exemple mai specifice de pirazoli includ, dar fără limitare la, pirazol-3-tiol, pirazol-3-il disulfură, și/sau 3-metil-pirazol-5-tiol.

**[0053]** Pentru oricare dintre formulele stabilite în prezenta, cu privire la substituentul A, exemplele mai specifice includ, dar nu sunt limitate la, SH; SSAr, unde Ar este un triazol sau pirazol sau SSAr unde Ar este un heterociclu diferit.

**[0054]** Așa cum s-a menționat, grupările chimice adsorbite pe negru de fum sau pe suprafața negrului de fum pentru a crea acest tip de negru de fum modificat poate fi o singură grupare chimică sau două sau mai multe tipuri de grupări chimice. Unul sau mai multe tipuri diferite de triazoli pot fi prezente și/sau unul sau mai multe tipuri diferite de pirazoli pot fi prezente sau oricare combinații, cum ar fi unul sau mai mulți triazoli, cu una sau mai mulți pirazoli și altele asemenea. În plus, ca o opțiune, ca o grupare chimică adsorbită pe negru de fum pot fi prezente de asemenea alte grupări chimice suplimentare, altele decât triazol și/sau pirazol.

**[0055]** Gruparea chimică adsorbită poate fi în întregime sau în mod substanțial în întregime pe suprafața expusă a negrului de fum, pentru a forma negru de fum modificat sau poate fi o cantitate mai mică. De exemplu, gruparea chimică adsorbită poate acoperi cel puțin 5% din suprafața specifică a suprafeței negrului de fum, 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 specifică a suprafeței negrului de fum.

**[0056]** Cantitatea din gruparea(grupările) chimică(chimice) adsorbită(e) poate fi oricare cantitate pe negru de fum. De exemplu, cantitatea totală dintr-o grupare chimică adsorbită poate fi de la aproximativ 0,01 până la aproximativ 10 micromoli de grupări heterociclice/m<sup>2</sup> suprafață specifică a negrului de fum, așa cum este măsurată prin adsorbția de azot (metoda BET), incluzând de la aproximativ 1 până la aproximativ 8 micromoli/m<sup>2</sup>, 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>.

**[0057]** Cu privire la procedeul de formare a negrului de fum modificat, având o grupare(grupări) chimică(e) adsorbită(e) poate fi folosită orice tehnică de adsorbție convențională. De exemplu, gruparea chimică dorită care să fie pe negru de fum sau pe suprafața negrului de fum, pentru a forma această versiune a negrului de fum modificat poate fi dizolvată într-un solvent adecvat și aplicată pe suprafața negrului de fum, în care solventul poate fi îndepărtat, de exemplu prin tehnici de

evaporare. Ca o alternativă, substanța chimică care urmează să fie adsorbită pe suprafața negrului de fum, pentru a forma negru de fum modificate poate fi topită. Oricare mod de a aduce în contact negru de fum cu substanțele chimice care urmează să fie adsorbite pe suprafața negrului de fum pot fi utilizate, cum ar fi tehnici de acoperire prin pulverizare, și altele asemenea. Soluția chimică care urmează să fie adsorbită la negru de fum poate fi amestecată împreună într-un granulor cu știfturi și solventul poate fi apoi evaporat.

**[0058]** Ca o opțiune, negru de fum modificat care are gruparea chimică adsorbită, după cum s-a menționat în prezenta, poate include opțional (sau alternativ) atașarea uneia sau a mai multor grupări chimice.

**[0059]** Pentru scopurile prezentei invenții, atașarea uneia sau a mai multor grupări chimice înseamnă că gruparea chimică nu este adsorbită pe suprafața negrului de fum nu nu poate fi îndepărtată sau îndepărtată, în mod substanțial prin procesul de extracție descris mai înainte în scopul îndepărtării unei grupări chimice adsorbite. Atașarea a cel puțin o grupare chimică în general este o atașare chimică, cum ar fi printr-o legătură covalentă.

**[0060]** Gruparea chimică care este atașată și/sau adsorbită pe negru de fum poate fi cel puțin o grupare organică. Gruparea organică poate include sau poate fi o grupare alchil și/sau o grupare aromatică. Exemplele mai specifice includ o grupare C<sub>1-20</sub> alchil sau o grupare aromatică C<sub>6-18</sub>, cum ar fi o grupare C<sub>1-12</sub> alchil sau grupare(grupări) aromatică(aromatice) C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Exemplele de grupări atașate pot include o grupare alchil sau grupare aromatică care are una sau mai multe grupări funcționale, care pot fi la fel ca substituenții A descriși în prezenta. Gruparea alchil și/sau gruparea aromatică poate(pot) fi atașată(te) direct la negru de fum.

**[0061]** Sulfurile aromatice cuprind un alt grup de grupări chimice care pot fi atașate și/sau adsorbite pe negru de fum, pentru a forma negru de fum modificat, conform prezentei invenții. Aceste sulfuri aromatice pot fi reprezentate prin formulele Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>S<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>Ar' sau A-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>S<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>Ar" în care Ar și Ar' sunt, în mod independent grupări arilen sau heteroarilen substituie sau nesubstituie, Ar" este o grupare aril sau heteroaril, k este 1 până la 8 și q și r sunt 0 până la 4. Grupările aril substituie ar include grupări alchilaril substituie. Grupările arilen includ grupări fenilen, în mod special grupări p-fenilen sau grupări benzotiazolilen. Grupările aril includ fenil, naftil și benzotiazolil. Numărul de sulfuri prezente, definit prin k

variază, de preferință, de la 2 până la 4. Grupările sulfuri aromatice sunt bis-para-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-S<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)- și para-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-S<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Sărurile de diazoniu ale acestor grupări sulfuri aromatice pot fi preparate, în mod convenabil din aminele primare corespunzătoare ale acestora, H<sub>2</sub>N-Ar-S<sub>k</sub>-Ar'-NH<sub>2</sub> sau H<sub>2</sub>N-Ar-S<sub>k</sub>-Ar". Grupările chimice poate fi grupări organice care au un aminofenil, cum ar fi (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-NH<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-CH<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-NH<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-SO<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-NH<sub>2</sub>.

**[0062]** Negrul de fum modificat poate fi un negru de fum având o grupare chimică atașată și/sau adsorbită care este Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>S<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>Ar', în care Ar și Ar' sunt aceiași sau diferiți și sunt arilen sau heteroarilen; k este un număr întreg de la 1 până la 8; q este un număr întreg de la 0 până la 4; și r este un număr întreg de la 0 până la 4. Ar și Ar' pot fi un arilen; k poate fi un număr de la 1 până la 8; și q și r pot fi 0. Ar și Ar' pot fi fenilen; k poate fi un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r pot fi 0. În această formulă, k poate fi 2. În această formulă Ar și Ar' pot fi un heteroarilen; k poate fi un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r pot fi 0. În această formulă, Ar și Ar' pot fi benzotiazolilen; k poate fi un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r pot fi 0. În această formulă, k poate fi 2.

**[0063]** Negrul de fum modificat poate fi un negru de fum având o grupare chimică atașată și/sau adsorbită care este Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>S<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>Ar', în care Ar și Ar' este un arilen sau un heteroarilen; Ar' este un aril sau un heteroaril; k este un număr întreg de la 1 până la 8; q este un număr întreg de la 0 până la 4; și r este un număr întreg de la 0 până la 4. În această formulă, Ar poate fi un arilen; Ar' poate fi un aril; k poate fi un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r pot fi 0. În această formulă, Ar poate fi fenilen; Ar' poate fi fenil; k poate fi un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r pot fi 0. În această formulă, Ar poate fi fenilen; Ar' poate fi un heteroaril; k poate fi un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r pot fi 0. În această formulă, Ar poate fi fenilen; Ar' poate fi benzotiazolil; k poate fi un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r pot fi 0.

**[0064]** Negrul de fum modificat poate fi un negru de fum având o grupare chimică atașată și/sau adsorbită care este -(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-S<sub>k</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-NH<sub>2</sub> în care k este un număr întreg de la 2 până la 8 și/sau o grupare chimică, respectiv -(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-S<sub>k</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-NH<sub>2</sub> și k este 2.

**[0065]** O metodă pentru atașare a uneia sau mai multor grupări chimice pe negru de fum, pentru a forma acest tip de negru de fum modificat poate include orice mecanism de atașare cunoscut pentru atașarea grupărilor chimice la particule de

negru de fum, incluzând reacțiile diazoniu.

**[0066]** Negrul de fum modificat, având grupările chimice atașate poate fi preparat folosind și adaptând metodele descrise în brevetele U.S. 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; publicațiile cererilor de brevet U.S. nr. 2003-0129529 A1; 2002-0020318; 2002-0011185 A1; și 2006-0084751 A1, și publicația PCT nr. WO 99/23174, care sunt încorporate în prezenta, în integralitate, prin referire. Aceste referințe descriu, în parte, utilizarea chimismului formării speciei diazoniu pentru a atașa grupări funcționale pe pigmenti. Prezentate doar ca un exemplu, aceste procese au fost adaptate și folosite pentru a forma negru de fum modificat din prezenta invenție (având grupări chimice atașate).

**[0067]** O versiune amino a unui triazol, pirazol și/sau imidazol pot fi utilizate și apoi folosind reacția diazoniu, de exemplu, descrisă în brevetele menționate anterior, pot fi atașate pe negru de fum, pentru a forma această versiune a negrului de fum modificat având o grupare chimică atașată, cum ar fi o grupare organică și cum ar fi o grupare atașată cel puțin o grupare triazol, o grupare pirazol și/sau o grupare imidazol. Gruparea triazol, pirazol și/sau imidazol atașate sunt exemplificate, în detaliu, în cele ce urmează pentru o altă versiune a unui negru de fum modificat și ar putea fi aplicabile și aici.

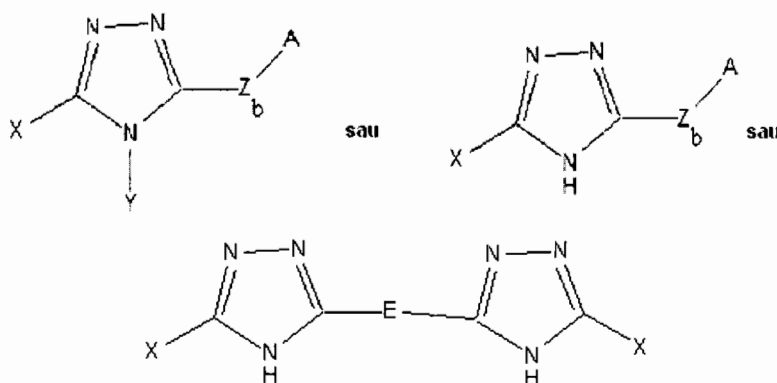
**[0068]** Negrul de fum modificat (cu grupările chimice atașate) poate fi preparat folosind orice metodă cunoscută specialiștilor în domeniu pentru atașarea grupărilor chimice. De exemplu, negrul de fum modificat poate fi preparat folosind metodele descrise în brevetele/publicațiile citate anterior. Alte metode pentru prepararea negrului de fum modificat includ reacția negrului de fum având grupări funcționale disponibile cu un reactiv care conține gruparea organică, așa cum este descris, de exemplu, în brevetul U.S. nr. 6.723.783, care este încorporat, în prezenta în întregime prin referire. Astfel de negru de fum funcțional poate fi preparat folosind metodele descrise în referințele încorporate mai înainte. În plus, negrul de fum modificat care conține grupări funcționale atașate poate fi, de asemenea, următorul și/sau preparat prin metodele descrise în brevetele U.S. nr. 6.831.194 și 6.660.075, publicațiile cererilor de brevet U.S. 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 în N. Tsubokawa, Polim. Sci., 17,

417, 1992, și publicația PCT nr. WO 2011/028337, fiecare dintre acestea fiind, de asemenea, încorporată, în prezenta în întregime prin referință.

**[0069]** Cantitatea de grupări atașate poate fi diferită, în funcție de utilizarea dorită a negrului de fum modificat și de tipul de grupare atașată. De exemplu, cantitatea totală de grupare organică atașată poate fi de la aproximativ 0,01 până la aproximativ 6,0 micromoli de grupări/m<sup>2</sup> suprafață specifică de negru de fum, așa cum este măsurată prin adsorbția de azot (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>.

**[0070]** Exemplele de grupări tip triazol, pirazol și/sau imidazol sunt aceleași ca și pentru grupările chimice adsorbite descrise mai înainte, cu excepția faptului că aceste grupări sunt atașate la negru de fum, de exemplu, prin intermediul unei legături chimice. Exemple de grupări chimice atașate sunt prezentate în cele ce urmează și în publicația PCT nr. WO 2011/028337, încorporată, în prezenta în întregime prin referință.

**[0071]** Pentru scopurile prezentei invenții, triazolul include o grupare chimică având o grupare care conține triazol. Triazolul poate fi un 1,2,4 triazol sau a 1,2,3 triazol. Triazolul poate fi un tiol sau politriazol care conține polisulfură. Grupările care conțin 1,2,4-triazol sau 1,2,4-triazol sunt are preferate ca grupări chimice triazol adsorbite și/sau atașate în vederea asigurării proprietăților, în mod special în compozitele elastomerice. În ceea ce privește triazol atașat, exemplele includ, dar nu sunt limitate la, următoarele:



sau tautomerii acestora,

în care substituenții au aceleași semnificații ca cele stabilite mai înainte, cu

excepția faptului că X (sau unul dintre X') este sau include o legătură la negru de fum pentru a deveni atașată.

**[0072]** În formula triazolului,

$Z_b$  este o grupare alchilen (de exemplu, o grupare  $C_1-C_4$  alchilen), unde b este 0 sau 1;

cel puțin un X conține o legătură la negrul de fum, și oricare X care rămâne conține o legătură la negrul de fum sau o grupare funcțională, cum ar fi substituenții diferiți A și/sau R așa cum este descris în prezenta;

A este o grupare 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 hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu o grupare sau cu mai multe grupări funcționale;

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

k este un număr întreg de la 1 până la 8 atunci 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  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde 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 polisulfură; și

triazolul poate fi, în mod opțional, N-substituit cu un substituent NDD', unde D și D', care sunt aceiași sau diferiți, sunt H sau  $C_1-C_4$  alchil; și

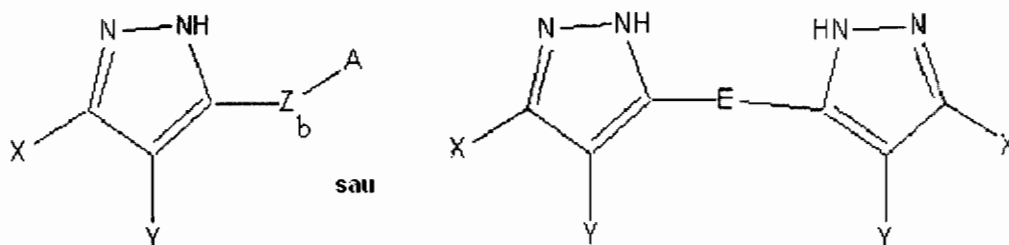
Y este H, alchil, aril, sau  $NH_2$ .

**[0073]** În exemple specifice, grupareal atașată la negru de fum poate fi sau poate include o grupare mercapto-triazolil de exemplu o grupare 5-mercapto-1,2,4-triazol-3-il, și/sau o grupare triazol disulfură și/sau o grupare 1,2,4-triazol-3-il. Gruparea atașată la negru de fum poate fi sau poate include o grupare 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol-5-il grupare și/sau o grupare tiadiazol disulfură. Grupările oxadiazol substituite sau nesubstituite precum și alte grupări azol substituite sau nesubstituite, de exemplu, grupările diazol pot fi atașate, de exemplu, direct, la negru de fum.

**[0074]** Pentru scopurile prezentei invenții, pirazolul atașat este sau include o grupare chimică având o grupare care conține pirazol. Pirazolul poate fi un tiol sau



un polipirazol care conține polisulfură. În ceea ce privește pirazolul, exemplele includ, dar nu sunt limitate la, următoarele:



sau tautomerii acestora,

în care substituenții au aceleași semnificații ca cele stabilite mai înainte, cu excepția faptului că X (sau unul dintre X') este sau include o legătură la negru de fum pentru a deveni atașată.

**[0075]** În formula pirazolului,

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

cel puțin un X sau Y conține o legătură la negrul de fum și oricare celălalt X sau Y, care este același sau diferit, cuprinde o legătură sau o grupare funcțională, cum ar fi substituenții diferiți A și/sau R așa cum este descris în prezenta;

A este o grupare 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 hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu o grupare sau cu mai multe grupări funcționale;

unde R și R', care sunt aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

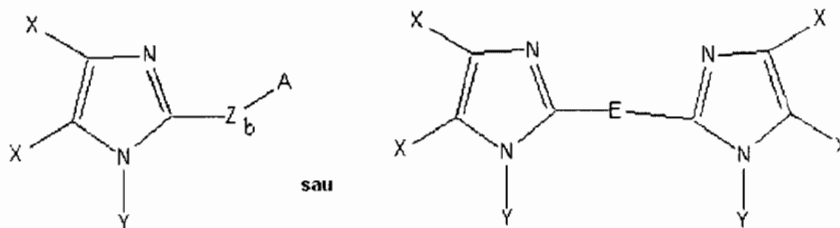
k este un număr întreg de la 1 până la 8 atunci când R este H și altfel k este 2 până la 8;

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>, unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6; și

E este o grupare care conține polisulf.

**[0076]** Pentru scopurile prezentei invenții, imidazolul atașat este sau include o grupare chimică având o grupare care conține imidazol. Imidazolul poate fi un tiol sau poliimidazol. Care conține polisulfură. În ceea ce privește imidazolul,

exemplele includ, dar nu sunt limitate la, următoarele:



sau tautomerii acestora,

în care substituenții au aceleași semnificații ca cele stabilite mai înainte, cu excepția faptului că X (sau unul dintre X') este sau include o legătură la negru de fum pentru a deveni atașată.

**[0077]** În formula imidazolului,

$Z_b$  este o grupare alchilen (de exemplu, o grupare  $C_1$ - $C_4$  alchilen), unde b este 0 sau 1;

fiecare X conține o legătură la negrul de fum, H, alchil (exemplele oferite oriunde în altă parte se aplică și aici), aril (exemplele oferite oriunde 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 grupare 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 hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

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

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

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

E este o grupare care conține polisulf.

**[0078]** Gruparea organică atașată poate fi sau poate include o grupare alchil sau grupare aromatică având cel puțin grupare 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  $N=NR$ ,  $NR_3^+X^-$ ,  $PR_3^+X^-$ ,  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ , o sare  $SSO_3^-$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,

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 aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, o hidrocarbură saturată sau nesaturată, nesubstituită sau C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> substituită, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg care este cuprins în intervalul de la 1 până 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>, unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6.

**[0079]** Gruparea organică atașată poate fi sau poate include o grupare aromatică având o formulă 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 aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, o hidrocarbură saturată sau nesaturată, nesubstituită sau C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> substituită, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg care este cuprins în intervalul de la 1 până 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>, unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6, și y este un număr întreg de la 1 până la numărul total de radicali -CH din radicalul aromatic.

**[0080]** Ar poate fi sau poate cuprinde o grupare triazol, Ar poate fi sau poate cuprinde o grupare pirazol sau Ar poate fi sau poate cuprinde o grupare imidazol.

**[0081]** Gruparea organică atașată poate fi sau poate cuprinde cel puțin a grupare aminometilfenil și/sau carboxifenil.

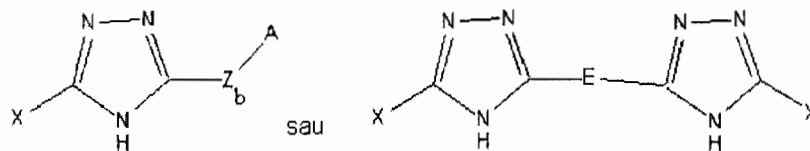
**[0082]** Gruparea organică atașată poate fi sau poate cuprinde X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X, unde cel puțin un X este o legătură la negru de fum și celălalt X este o legătură la negru de fum sau o grupare funcțională, cum ar fi substituentul A descris în prezenta.

**[0083]** Gruparea organică atașată poate fi sau poate cuprinde cel puțin o sulfură sau polisulfură aromatică.

**[0084]** Ca o opțiune, una sau mai multe grupări chimice suplimentare, dar diferite pot fi atașate pe negru de fum, cum ar fi una sau mai multe grupări chimice care sunt diferite de o grupare triazol atașată, o grupare pirazol atașată și/sau o

grupare imidazol atașată. Gruparea chimică atașată poate fi oricare dintre grupările chimice atașate descrise anterior și/sau în brevetele menționate mai înainte, cum ar fi o grupare alchil atașată și/sau o grupare 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>).

**[0085]** Pentru scopurile prezentei invenții, o altă versiune a negrului de fum modificat din prezenta invenție este una în care negru de fum modificat cuprinde un negru de fum având atașată cel puțin o grupare triazol, cum ar fi cel puțin o grupare 1,2,4-triazol, cum ar fi cel puțin o grupare 1,2,4-triazol având un substituent care conține sulf, de exemplu, în prezența sau absența unei alte grupări aromatice. Negru de fum modificat, având o grupare chimică atașată, cum ar fi cel puțin o grupare triazol, poate îmbunătăți histerezisul atunci când este prezent într-o compoziție de elastomer, comparativ cu același negru de fum care nu este modificat. Din nou, formulările elastomerice prezentate în exemple pot fi utilizate pentru a confirma această proprietate de testat. Un tip de negru de fum modificat conform prezentei invenții este sau cuprinde un tip de negru de fum având atașată pe acesta o grupare triazol care cuprinde:



sau tautomerii acestora, în care

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

cel puțin un X conține o legătură la negrul de fum și oricare X care rămâne conține o legătură la negrul de fum sau o grupare funcțională, cum ar fi substituenții diferiți A sau R, descriși în prezenta;

A este o grupare 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-ditilanil), sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu o grupare sau cu mai multe grupări funcționale;

unde R și R', care pot fi aceiași 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; arilalchil nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

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

Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ , sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde 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 polisulfură; și

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

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

Această versiune de negru de fum modificat poate fi cu sau fără grupări chimice absorbite.

**[0086]** Pe parcursul prezentei cereri, în ceea ce privește grupările chimice atașate pe negru de fum, gruparea chimică este atașată prin cel puțin o legătură din gruparea chimică la negru de fum. În prezenta cerere, substituentul X poate reprezenta sau cuprinde o legătură. Pentru scopurile prezentei invenții este de înțeles că substituentul X pot include o legătură, precum și alți substituenți sau elemente, de exemplu, în scopul realizării legăturii la negru de fum. De exemplu, X poate fi sau poate consta într-o legătură. Într-o alternativă, X poate cuprinde o legătură. De exemplu, X poate fi o legătură, care include o grupare linker (o grupare de legătură). Gruparea linker poate fi o grupare de legătură silan sau derivat de la un agent de cuplare silanic. Gruparea linker poate fi sau poate include o grupare conținând Si, o grupare conținând Ti, o grupare conținând Cr și/sau o grupare conținând Zr sau alte grupări linker adecvate care promovează atașarea unui grupări chimice pe un negru de fum, cum ar fi un negru de fum oxid metalic, de exemplu, silice. Exemplele de astfel de linkeri care pot fi adoptați pentru scopurile prezentei invenții, în includ pe cei prezentați în brevetele U.S. nr. 3.947.436; 5.159.009; și 5.116.886, toate fiind încorporate, în prezenta în întregime prin referință.

**[0087]** În prezenta invenție, pentru diferitele versiuni (grupările adsorbite și/sau atașate) de negru de fum modificat, conform prezentei invenții, prepararea negrului de fum modificat (care constă în atașarea și/sau adsorbția uneia sau a mai multor grupări chimice) poate avea loc și s-ar putea să aibă loc înainte de a fi introdus negrul de fum cu alte ingrediente, cum ar fi ingredientele pentru a forma o compoziție elastomerică, de exemplu cel puțin un elastomer. Cu alte cuvinte, gruparea(grupările) chimică(e) utilizată(e) în prezenta invenție este(sunt) pre-adsorbită(e) și/sau pre-atașată(e) la negrul de carbon, înainte de amestecarea sau

compoundarea sau în alt fel aducerea în contact cel puțin a unui elastomer sau cel puțin un polimer și/sau alte componente ale unei formulări. Autorii prezentei invenții au descoperit că diferitele îmbunătățiri ale proprietăților obținute prin prezenta cerere și anume histerezisul și/sau rezistența la abraziune pot fi diminuate sau se poate să nu fie atinse atunci când modificarea negrului de fum este încercată în prezența altor ingrediente (de exemplu, *in situ*), cum ar fi experimentarea la compoundare cu cel puțin un elastomer și/sau cel puțin un polimer.

**[0088]** Pentru scopurile prezentei invenții, pot fi utilizate oricare combinație de negru de fum modificat din prezenta invenție. De exemplu, în prezenta au fost descrise versiuni diferite ale negrului de fum modificat. De exemplu, o versiune a negrului de fum modificat conform prezentei invenții este un negru de fum având grupări adsorbite și, opțional, cu grupările chimice atașate. O altă variantă a prezentei invenții implică un negru de fum având grupări chimice atașate fără grupări adsorbite. Astfel, ca o opțiune, o formulare, cum ar fi o formulare elastomerică, poate cuprinde o combinație de diferite variante de negru de fum modificat conform prezentei invenții, de exemplu, unele variante de negru de fum modificat având una sau mai multe grupări chimice adsorbite poate fi utilizat în combinație cu una sau mai multe alte variante de negru de fum modificat având grupări chimice atașate. Astfel, pot fi utilizate oricare combinații de variante de negru de fum modificat în formulări, cum ar fi formulări elastomerice sau polimerice.

**[0089]** Pentru scopurile prezentei invenții, atunci când negrul de fum modificat are o grupare chimică adsorbită și o grupare chimică atașată, plasarea grupării chimice adsorbite pe negru de fum poate avea loc înainte, în timpul și/sau după atașarea grupării chimice, sau în oricare succesiune atunci când la negru de fum este prezentă mai mult de o grupare adsorbită și/sau mai mult de o grupare atașată.

**[0090]** Prezenta invenție se referă și la compoziții elastomerice sau compozite elastomerice, precum și la compozițiile sau compozitele de cauciuc luate în considerare. Compoziția elastomerică conține cel puțin un elastomer și cel puțin negru de fum modificat conform prezentei invenții și, opțional, una sau mai multe componente convenționale utilizate în formulările de elastomeri. Se poate utiliza mai mult de un singur tip de negru de fum modificat.

**[0091]** Elastomerii reprezentativi 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, unde alchil poate fi metil, etil, propil, etc, acrilonitril, etilenă, propilenă alții asemenea. Elastomerul poate avea o temperatură de tranziție vitrosă ( $T_g$ ), determinată prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC), variind de la aproximativ  $-120^{\circ}\text{C}$  până la aproximativ  $0^{\circ}\text{C}$ . Exemplele includ, dar nu sunt limitate la, soluție SBR, cauciuc stiren-butadienic (SBR), cauciuc natural și derivații acestuia, cum ar fi cauciuc clorurat, polibutadienă, poliizopren, poli (stiren-co-butadienă) și derivatele petroliere spongioase a oricăruia dintre acestea. Pot fi utilizate și amestecuri a oricăroră dintre componentele prezentate anterior. Cauciucurile sintetice adecvate speciale includ: copolimeri de la aproximativ 10 până la aproximativ 70 procente în greutate de stiren și de la aproximativ 90 până la aproximativ 30 procente în greutate de butadienă cum ar fi un copolimer conținând 19 părți stiren și 81 părți butadienă, un copolimer conținând 30 părți stiren și 70 părți butadienă, un copolimer conținând 43 părți stiren și 57 părți butadienă și un copolimer conținând 50 părți stiren și 50 părți butadienă; polimeri și copolimeri ai dieneilor conjugate cum ar fi polibutadienă, poliizopren, policloropren și alții asemenea și copolimeri ai unor astfel de diene conjugate cu un monomer care conține gruparea etilenică copolimerizabilă cu aceasta cum ar fi stiren, metil stiren, clorstiren, acrilonitril, 2-vinil-piridină, 5-metil-2-vinilpiridină, 5-etil-2-vinilpiridină, 2-metil-5-vinilpiridină, acrilati alil-substituiți, vinil cetonă, metil izopropenil cetonă, metil vinil eter, acizi alfa metilen carboxilici și esterii și amidele acestora cum ar fi acid acrilic și amida acidului dialchilacrilic. De asemenea, în prezenta sunt potriviți pentru utilizare copolimerii etilenei și alte alfa olefine superioare, cum ar fi propilenă, 1-butenă și 1-pentenă. După cum este prezentat mai în detaliu în cele ce urmează, compozițiile de cauciuc pot conține, în plus față de elastomer și negru de fumși agentul de cuplare, diverși auxiliari de prelucrare, diluanți pentru ulei, antidegradenți și/sau alți aditivi.

**[0092]** Unul sau mai mulți elastomeri poate fi un elastomer funcționalizat. De exemplu, elastomerul poate fi un SBR care este funcționalizat cu o grupare chimică. De exemplu, gruparea funcționalizată poate fi acid carboxilic, hidroxil, triazol, aminosilan(i), epoxi, staniu-cuplat și altele asemenea. Tipurile de negru de carbon modificat, conform prezentei invenții, au capacitatea de a îmbunătăți una sau mai multe proprietăți histerezis.

**[0093]** Ca o opțiune, un latex alimentat, în mod continuu și negru de fum, de exemplu o suspensie de negru de fum, se pot introduce și supune agitării într-un rezervor de coagulare. Aceasta tehnică este cunoscută ca o tehnică "mix umed". Suspensia de latex și de negru de fum poate fi amestecată și coagulată în rezervorul de coagulare în perle mici, menționată ca "mărunțire umedă". Pentru această combinație de negru de fum cu elastomer și coagularea elastomerului pot fi folosite diferitele procedee și tehnici descrise în brevetele U.S. 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 încorporate în prezenta în întregime prin referință. Acest tip de formulare elastomerică poate fi folosit cu negru de fum modificat din prezenta invenție, folosind diverse tehnici, formulări și alți parametri descrise(și) în aceste brevete și procedee, cu excepția faptului că este utilizat negrul de fum modificat din prezenta invenție.

**[0094]** Dispersiile de cauciuc natural reprezentative includ, dar nu sunt limitate la, latex natural, latex concentrat (produs, de exemplu, prin evaporare, centrifugare sau decantare), latex degresat (de exemplu, supernatantul rămas după producerea latexului concentrat prin centrifugare) și amestecuri din oricare două sau mai multe dintre acestea, în oricare proporție. Latexul trebuie să fie corespunzător pentru procedeul de preamestec umed ales și pentru scopul propus sau aplicarea produsului de cauciuc final. Latexul este oferit, în mod caracteristic într-un lichid purtător apos. Selectarea unui latex sau amestec de latex corespunzător va fi la îndemâna persoanelor de specialitate din domeniu, având în vedere beneficiul prezentei descrieri și cunoașterea criteriilor de selecție, în general, bine cunoscute în industrie.

**[0095]** Compozitele de elastomer pot fi preparate cu o încărcare de negru de fum 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.

**[0096]** În prezenta invenție poate(pot) fi utilizat(ți) unul sau mai mulți agenți de cuplare. Agentul de cuplare poate fi sau include unul sau mai mulți agenți de cuplare silanici, 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 include bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfan (de exemplu, Si 69 de la Evonik Industries, Struktol SCA98 de la Struktol Company), bis(3-trietoxisililpropil)disulfan (de exemplu, Si 75 și Si 266 de la Evonik Industries, Struktol SCA985 de la Struktol Company), 3-tiocianatopropil-trietoxi silan (de exemplu, Si 264 de la Evonik Industries), gamma-mercaptopropil-trimetoxi silan (de exemplu, VP Si 163 de la Evonik Industries, Struktol SCA989 de la Struktol Company), gamma-mercaptopropil-trietoxi silan (de exemplu, VP Si 263 de la Evonik Industries), zirconiu dineoalcanolatodi(3-mercaptopropionato-O, N,N'-bis(2-metil-2-nitropropil)-1,6-diaminohexan, agent de cuplare silan NXT (un silan funcțional tiocarboxilat: 3-Octanoiltio-1-propiltrietsilan) de la Momentive Performance Materials, Wilton, CT, și/sau agenți de cuplare care sunt similari chimic sau care au una sau mai multe dintre aceleași grupări chimice. Exemple specifice suplimentare de agenți de cuplare, cu denumiri comerciale, includ, dar fără limitare la, VP și 363 de la Evonik Industries. Agentul de cuplare poate fi prezent în compozitul elastomer în orice cantitate. De exemplu, agentul de cuplare poate fi prezent în compozitul elastomer într-o cantitate de cel puțin 0,2 părți per o sută părți negru de fum, cum ar fi silica (de masă), de la aproximativ 0,2 până la 60 părți per o sută părți negru de fum, cum ar fi silice, de la aproximativ 1 până la 30 părți per o sută părți negru de fum, cum ar fi silice, de la aproximativ 2 până la 15 părți per o sută părți negru de fum, cum ar fi silice sau de la aproximativ 5 to 10 părți per o sută părți negru de fum, cum ar fi silice.

**[0097]** Unul sau mai mulți antioxidanți poate(pot) fi utilizat(ți) în oricare dintre procedeele conform prezentei invenții. Antioxidantul (un exemplu de inhibitor de degradare) poate fi un antioxidant tip amină, antioxidant tip fenol, antioxidant tip imidazol sare de metal de carbamat, para-fenilen diamină(e) și/sau dihidrotrimetilchinolină(e), antioxidant chinină polimerizată și/sau ceară și/sau alți antioxidanți utilizați în formulările de elastomeri. Exemple specifice includ, dar nu sunt limitate la, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamină (6-PPD, de exemplu,

ANTIGENE 6C, disponibil 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, Agerite Resin D, disponibilă de la R. T. Vanderbilt, butilhidroxitoluen (BHT), și butilhidroxianisol (BHA) și alții asemenea. Alți antioxidanți reprezentativi pot fi, de exemplu, difenil-p-fenilendiamină și alții, cum ar fi, de exemplu, cei descrise în The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), pag. 344-346, care este încorporat, în prezenta, în întregime prin referință. Un antioxidant și un antiozonat sunt denumiți colectiv inhibitori ai degradării. Acești inhibitori de degradare includ, ilustrativ o funcționalitate chimică, cum ar fi o amină, un fenol, un imidazol, o ceară, o sare metalică a unui imidazol și combinații ale acestora. Inhibitorii de degradare, specifici eficienți, în prezenta includ, în mod ilustrativ, N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamină, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamină, 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolină, N,N'-difenil-p-fenilendiamină, difenilamină octilată, 4,4'-bis(alfa-dimetilbenzil)difenilamină, 4,4'-dicumil-difenilamină, 2,5-di-tert-butil-hidrochinonă, 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'-butiliden-bis(3-metil-6-terț-butilfenol), tris(fenil nonilat)fosfit, tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfit, 2-mercaptobenzimidazol și zinc 2-mercaptobenzimidazol. 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 la 2,5 părți imidazol și 0,5 până la 1,5 părți de chinolină polimerizată opțional. Amina care inhibă degradare poate fi 4,4'-bis(alfa-dimetilbenzil)difenilamină, imidazolul poate fi zinc 2-mercaptotoluimidazol și chinolina polimerizată poate fi 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolină polimerizată. În general, inhibitorii de degradare (de exemplu, antioxidantul(ții)) sunt prezenți, în mod caracteristic, de la 0,1 până la 20 părți în greutate la 100 părți în greutate de polimer sau sistem de cauciuc (phr). Cantitățile caracteristice de antioxidanți pot cuprinde, de exemplu, de la aproximativ 1 până la aproximativ 5 phr.

**[0098]** Compoziția de cauciuc poate fi pentru anvelope sau părți de anvelope și poate utiliza negru de fum hidrofil. Negrul de fum hidrofil poate avea o grupare organică atașată la negru de fum și gruparea organică este sau include o grupare azol substituită sau nesubstituită. Gruparea poate fi un triazol, de exemplu, un

mercapto-triazol și/sau o disulfură de triazol. Gruparea poate fi un tiadiazol, de exemplu, un tiadiazol tiol-substituit.

**[0099]** Negrul de fum modificat poate fi combinat cu ingrediente și aditivi compuși convenționali pentru anvelope, cum ar fi cauciucuri, auxiliari de prelucrare, acceleratori, materiale de reticulare și întărire, antioxidanți, antiozonanți, negru de fum, rășini, etc. pentru a realiza compoundurile pentru anvelope. Auxiliarii de prelucrare includ, dar fără limitare la, plastifianți, agenți de mărire a derentei, materiale de umplură, agenți de condiționare chimică, agenți de omogenizare, agenți de peptizare cum ar fi mercaptani, ulei sintetic, uleiuri petroliere și vegetale, rășini, colofoniu și altele asemenea. Acceleratorii includ amine, guanidine, tiouree, tiurami, sulfenamide, tiocarbamați, xantați, benzotiazoli și alții asemenea. Agenți de reticulare și întărire includ peroxizi, sulf, donori de sulf, acceleratori, oxid de zinc și acizi grași. Negrul de fum includ argilă, bentonită, dioxid de titan, talc, sulfat de calciu, silice, silicați amestecuri ale acestora.

**[00100]** Oricare procedură de amestecare convențională poate fi utilizată pentru a combina negrul de fum modificat, conform prezentei invenții cu alte componente ale unui compozit elastomeric. Procedeele caracteristice utilizate pentru compoundarea cauciucului sunt descrise în 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 negru de fum modificat produs conform prezentei invenții și elastomer este amestecat, de preferință, din punct de vedere termomecanic la o temperatură cuprinsă între 120°C și 180°C.

**[00101]** De exemplu, compozitele elastomerice din prezenta invenție pot fi obținute prin tehnici adecvate care folosesc, de exemplu, amestecarea într-o singură etapă sau în mai multe etape într-un amestecător intern, cum ar fi un Banbury, Intermesh mixere, extruder, pe o moară sau utilizând alt echipament adecvat, pentru a produce un amestec omogenizat. Implementari specifice utilizează tehnici cum ar fi cele descrise în brevetul U.S. nr. 5.559.169, publicat la data de 24 septembrie 1996 care este încorporat, în prezenta, în integralitate ca referință.

**[00102]** Întărirea poate fi realizată prin tehnici cunoscute în domeniu. De exemplu, negrul de fum modificat conform prezentei invenții poate fi utilizat în compoziții de cauciuc care sunt întărite cu sulf, întărite cu peroxid și așa mai departe.

**[00103]** Compozițiile (de exemplu, compozițiile elastomerice sau alte compoziții sau formulări) conform prezentei invenții pot conține, opțional, negru de fum având un conținut ridicat de PAH-ri sau pot conține oricare negru de fum convențional (sau oricare alte materiale de umplere sau agenți de ranforsare), împreună cu negrul de fum, conform prezentei invenții. De preferință, cantitățile de de negru de fum un conținut ridicat de PAH-ri sau negru de fum convențional este zero până la cantități mici, cum ar fi de 30% în greutate sau mai puțin din negrul de fum total prezent (de exemplu, 0% în greutate până la 30% în greutate, sau 0,01 % în greutate până la 10% în greutate sau 0,01% în greutate până la 1% în greutate).

**[00104]** Pentru prepararea compozițiilor elastomerice și pentru a încorpora negru de fum modificat pot fi utilizate tehnicile convenționale care sunt bine cunoscute specialiștilor în domeniu. Amestecarea cauciucului sau a compusului elastomeric poate fi realizată prin metode cunoscute persoanelor de specialitate în domeniul amestecării cauciucului. De exemplu, ingredientele sunt amestecate în mod obișnuit în cel puțin două etape și anume cel puțin o etapă neproductivă, urmată de o etapă de amestec productivă. Etapele de întărire finale sunt amestecate, în mod caracteristic în etapa finală, care este convențional numită etapa de mixare "productivă" în care amestecarea are loc în mod obișnuit la o temperatură sau temperatura finală, mai mică decât temperatura(rile) de amestec din etapa(ele) precedentă(te) de amestecare non-neproductivă. Termenii etape de amestecare "neproductive" și "productive" sunt bine cunoscute de persoanele de specialitate în domeniul amestecării cauciucului. Metode de preamestecare umedă pentru producerea compozițiilor elastomerice cu umplură, cum ar fi cele descrise în brevetele U.S. nr. 5.763.388, 6.048.923, 6.841.606, 6.646.028, 6.929.783, 7.101.922 și 7.105.595 pot fi de asemenea folosite pentru a produce compoziții elastomerice care conțin negru de fum conform diferitelor variante de realizare ale invenției și aceste brevete sunt încorporate, în prezenta, în integralitate prin referire.

**[00105]** În ceea ce privește compozițiile elastomerice sau matricele de cauciuc conform prezentei invenții, compoziția elastomerică conține cel puțin negru de fum modificat conform prezentei invenții și cel puțin un elastomer. Compoziția elastomerică poate avea una sau mai multe din proprietățile mecanice identificate anterior în oricare dintre variantele de realizare identificate mai înainte. Diferitele articole de fabricație, incluzând anvelope și produse industriale pot conține cel

puțin o componentă formată dintr-o compoziție elastomerică conform acestei invenții. De exemplu, compoziția elastomerică conform acestei invenții poate fi utilizată în formarea unui compozit cu material de armare, cum ar fi la fabricarea anvelopelor, curelelor sau furtunurilor. De preferință, compoziția conform prezentei invenții este sub forma unei anvelope și mai special ca o componentă a unei anvelope incluzând, de exemplu, una sau mai multe benzi de rulare, cauciucare a sârmelor, acoperitoare de talon, flancuri de anvelope, coamă, partea de uzură chafer și acoperirea inserției textile.

**[00106]** Negrul de fum modificat din prezenta invenție poate fi obținut într-o varietate de moduri. Prin prezenta invenție, negru de fum modificat, cu un conținut scăzut de PAH-ri poate fi obținut folosind același reactor de negru de fum, cum este utilizat cu negru de fum convențional. Mai mult decât atât, negru de fum este obținut, în general, în același mod ca negru de fum disponibil comercial, clasa pentru cauciuc sau clasa pentru anvelope care includ negru de fum N234. Totuși, în procedeul conform prezentei invenții, timpul de staționare și/sau temperatura este astfel reglată încât să conducă la distrugerea substanțială a speciilor de PAH-ri într-un flux de reacție care conține, de asemenea, negru de fum (și în general, cel puțin dezactivarea parțială a suprafeței negrului de fum) și apoi stingerea fluxului de reacție care conține negru de fum. Astfel, procedeul este utilizat pentru obținerea următoarelor tipuri de negru de fum: seria N100, seria N200, seria N300, seria N400, seria N500, seria N600 și/sau seria N700 de negru de fum, negru de fum ASTM N110 până la N990 (de exemplu, N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774 și/sau N990). Negru de fum ASTM N220 până la N375 poate fi adoptat aici, dar cu prelungirea intervalului de timp de ședere înainte de stigare și/sau ridicarea temperaturii în reactor. Prezenta invenție este utilă mai ales în cazul negrului de fum clasa pentru ranforsare.

**[00107]** Fluxul de reacție poate fi supus la temperaturi ridicate în reactor după formarea suprafeței specifice a negrului de fum sau după formare (de exemplu, post-reactor). Tratamentul termic, deși mai puțin preferat poate fi efectuat pentru negru de fum preformat care a ieșit deja din reactor. Tratamentul termic poate fi efectuat la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 1200°C până la 1800°C, cum ar fi de la 1300°C până la 1700°C, de la 1300°C până la 1600°C și altele asemenea pentru a distruge suficient și/sau pentru a preveni PAH-rile de la

suprafata negrului de fum. Tratamentul termic poate fi pentru un timp, astfel încât nivelurile de PAH-ri să fie de 75 ppm sau mai puțin, 50 ppm sau mai puțin, 40 ppm sau mai puțin, 30 ppm sau mai puțin, 20 ppm sau mai puțin, 10 ppm sau mai puțin, 5 ppm sau mai puțin și în care suprafața este dezactivată după cum s-a explicat mai înainte. Perioada de timp pentru acest tratament termic poate fi cuprinsă în intervalul de la 30 minute până la 4 ore sau mai mult. Opțional, și preferabil după aceea suprafața negrului de fum nu este grafitată. Această supunere la temperaturi ridicate poate avea loc în reactor după ce suprafața specifică a fost dezvoltată în negrul de fum.

**[00108]** Procedeele folosite pentru obținerea, de exemplu, a negrului de fum VULCAN® 7H și negru de fum VULCAN® J de la Cabot Corporation, sau alte clase comerciale de negru de fum pot fi modificate în funcție de temperaturile menționate mai înainte și/sau prin prelungirea timpului de ședere(staționare) înainte de răcirea bruscă(stingere a) a reacției și/sau ridicarea temperaturii în reactor, înainte de răcirea bruscă a reacției pentru a distruge sau a distruge, în mod substanțial speciile de PAH-ri. În acest procedeu modificat, timpul de staționare a fluxului de reacție care conține negru de fum înainte de răcirea bruscă a reacției poate fi cuprins în intervalul de la aproximativ 10 până la aproximativ 400 milisecunde (ms), cum ar fi 20 ms până la 300 ms, 30 ms până la 300 ms, 50 ms până la 300 ms, 70 ms până la 300 ms, 80 ms până la 300 ms, 100 ms până la 400 ms și altele asemenea. Timpul de staționare poate fi de la aproximativ 10 până la aproximativ 400 milisecunde, la o temperatură de la aproximativ 1.200°C până la aproximativ 1.800°C (de exemplu, 1.200°C până la 1700°C).

**[00109]** Astfel, prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea negrului de fum modificat în care procedeul include introducerea într-un reactor a cel puțin o materie primă din care se obține negru de fum în unul sau mai multe puncte de alimentare și combinarea acestei materii prime cu un curent de gaze fierbinți pentru a forma negru de fum și specii PAH într-un flux de reacție. Fluxul de reacție se deplasează în aval de la unul sau mai multe puncte de alimentare pentru un timp de staționare și la o temperatură suficientă pentru a distruge în mod substanțial PAH-rile și apoi răcirea bruscă a fluxului de reacție (de exemplu, o stingere a reacției) care conține negru de fum. În procedeele de obținere a negrului de fum care, în prezent, sunt convenționale în mod special procedeele de

obținere a negrului de fum clasa pentru cauciuc, timpul de staționare și/sau temperatura nu este suficientă pentru a distruge în mod substanțial toate speciile de PAH-ri din fluxul de reacție. Totuși, după cum s-a menționat mai înainte, în cazul în care timpul de staționare este prelungit și/sau temperatura este crescută pentru a distruge PAH-rile, acest lucru va duce, în general, cel puțin la dezactivarea parțială a suprafeței negrului de fum, ceea ce va afecta negativ una sau mai multe proprietăți ale negrului de fum și elastomerului care conține negru de fum, cum ar fi procentul din cauciuc legat și/sau alte proprietăți de performanță, cum ar fi raportul efort/deformare și/sau una sau mai multe dintre proprietățile de energie a suprafeței (sau potențială interfacială). În procedeu conform prezentei invenții, procesul care distruge PAH-rile din fluxul de reacție a negrului de fum va avea ca rezultat cel puțin dezactivarea parțială a suprafeței negrului de fum așa cum s-a menționat mai înainte.

**[00110]** În general, într-un procedeu convențional prin care se obține negru de fum convențional (de exemplu, negru de fum de calitate pentru cauciuc), pe negru și fum pot fi prezente cantități semnificative de PAH-ri. În prezenta invenție, un exemplu de creștere a timpului de staționare, în scopul distrugerii substanțiale a PAH-rilor în fluxul de reacție ar fi, de exemplu, o creștere a timpului de staționare cu cel puțin 25% din timpul convențional utilizat în mod obișnuit pentru a obține acest grad special de negru de fum ( $\pm 10\%$  sau  $\pm 5\%$  din STSA). De exemplu, timpul de staționare (dintr-un procedeu convențional) poate fi crescut cu valori cuprinse în intervalul de la 25% până la 400% sau mai mult, de exemplu, de la 45% până la 400% sau mai mult, de la 50% până la 400% sau mai mult, de la 75% până la 400% sau mai mult, de la 100% până la 400% sau mai mult, de la 125% până la 400% sau mai mult și altele asemenea. Această creștere a timpului de staționare poate duce, în general, la o creștere a timpului de staționare cu încă 10 milisecunde până la 300 de milisecunde în comparație cu procedeu de fabricare a negrului de fum de același grad special de negru de fum sau în comparație cu negru de fum având aceeași (în limita a 10% sau 5%) STSA. Ca un exemplu, timpul de staționare poate fi, astfel, de la 30 de milisecunde până la 400 de milisecunde, ceea ce, în general, duce la o răcire bruscă întârziată (de exemplu, stingere a reacției întârziată) și astfel, fluxul de reacție care conține

negru de fum rămâne mai mult timp (timpul de staționare) în reactor în condiții de temperatură ridicată, care împiedică condensarea PAH-urilor pe negru de fum și/sau conduce la PAH-uri care sunt arse sau distruse.

**[00111]** Materia primă din care se obține negru de fum poate fi oricare materie primă din care se obține negru de fum convențional care are ca rezultat formarea negrului de fum. De exemplu poate fi folosit oricare material hidrocarbonat. O materie primă adecvată poate fi oricare materie primă hidrocarbonată care conduce la negru de fum care este ușor volatilizabilă în condițiile reacției. De exemplu, pot fi utilizate hidrocarburi nesaturate cum ar fi acetilena; olefine, cum ar fi etilena, propilena, butilena; hidrocarburi aromatice cum ar fi benzenul, toluenul și xilenul; anumite hidrocarburi saturate; alte hidrocarburi cum ar fi kerosen, naftaline, terpene, gudroane de etilenă, surse de cicluri aromatice și altele asemenea.

**[00112]** În ceea ce privește fluxul de gaze fierbinți care este combinat cu materia primă din care se obține negru de fum, fluxul de gaze fierbinți pot fi luate în considerare, de asemenea, gazele de combustie fierbinți care pot fi generate prin aducerea în contact a unui combustibil solid, lichid și/sau gazos cu un curent oxidant adecvat cum ar fi, dar fără limitare la, aer, oxigen, amestecuri de oxigen și aer sau altele asemenea. În mod alternativ, un flux oxidant preîncălzit poate fi trecut prin fără adăugarea unui combustibil lichid sau gazos. Exemplele de combustibili potriviți pentru utilizarea în contactarea cu curentul oxidant pentru a genera gazele fierbinți include oricare din fluxurile de gaze, de vapori sau de lichide ușor combustibile, cum ar fi gaz natural, hidrogen, monoxid de carbon, metan, acetilenă, alcool, sau kerosen. În general, este de preferat să se utilizeze combustibili cu un conținut ridicat de componente care conțin carbon și în mod special, hidrocarburi. Raportul între aer și combustibilul utilizat pentru producerea negrului de fum conform prezentei invenții poate fi de la aproximativ 1:1 (raport stochiometric) până la infinit. După cum s-a menționat, pentru a facilita generarea gazelor fierbinți, curentul oxidant poate fi preîncălzit.

**[00113]** Prezenta invenție poate fi pusă în practică folosind oricare reactor care produce negru de fum corespunzător. Figura 2, de exemplu, ilustrează o secțiune transversală a unui exemplu a unui astfel de reactor. Reactoarele de acest tip utilizează în general un gaz de combustie care este amestecat cu un oxidant, cum ar fi aerul. Amestecul de gaze este introdus, în general, într-o cameră de ardere și



aprinse prin oricare metodă adecvată. Debitul de gaz curge de la stânga la dreapta (direcția A) în fig.2. Odată aprins, amestecul de gaz fierbinte poate fi deplasat prin reactor și adus în contact cu o materie primă hidrocarbonată potrivită pentru producerea negrului de fum. În figura 2 și doar ca un exemplu, combustibilul poate fi introdus la locația 1 și oxidantul poate fi introdus la locația 2. Sunt posibile și alte locații. Prima locație 3 (una sau mai multe) este un exemplu a unui punct de introducere a materiei prime care conduce la negru de fum. A doua și a treia locație 3 sunt exemple de puncte opționale, suplimentare de introducere a materiei prime care conduce la negru de fum sau oxidanți pentru a crește temperatura în reactor. Locație 4 este un exemplu de oxidanți opționali, suplimentari. Locația 5 este un exemplu de o locație adecvată pentru stingerea(răcirea bruscă a) reacției. Liniile duble paralele semnifică faptul că reactorul poate avea orice lungime. Diferitele numere D reprezintă diverse dimensiuni (sau lungimi) ale reactorului. D1 până la D8 pot fi oricare diametre adecvate și pot fi aceleași sau diferite. De exemplu, D2 poate fi mai mic decât D1 și D8 și D1 și D8 pot fi identice sau diferite. Zona L1 sau zona L2 sunt exemple ale primei zone de temperatură, zona L3 este un exemplu a celei de a doua zonă de temperatură. Pot fi utilizate și alte modele și/sau geometrii de reactoare. De exemplu, D1 și/sau D2 și/sau D3 pot avea aceleași dimensiuni sau mai multe dimensiuni similare. D5 și/sau D6 și/sau D7 pot avea aceleași sau mai multe dimensiuni similare.

**[00114]** În general, materia primă din care se obține negru de fum poate fi injectată într-un reactor printr-o multitudine de fluxuri 3 (în L-2), prezentate în figura 2, care pătrund în regiunile interioare ale curentului de gaze de ardere fierbinți, pentru a asigura o rată mare de amestecare și forfecare a gazelor de ardere fierbinți și materia primă din care se obține negru de fum.

**[00115]** Materia primă din care se obține negru de fum poate fi introdusă în orice mod convențional, cum ar fi un singur flux sau o multitudine de fluxuri și introducerea materiilor prime poate avea loc în orice proporție. Cu o multitudine de fluxuri, proporțiile pentru fiecare flux pot fi aceleași sau diferite.

**[00116]** După ce amestecul de reacție care conține negru de fum este stins (adică, reacția a fost răcită brusc), gazele răcite trec în jos, în orice mijloace convenționale de răcire și separare unde negru de fum este recuperat. Separarea negrului de fum din curentul de gaz este ușor de realizat prin mijloace convenționale, cum ar fi

un precipitator, separator cu ciclone sau filtru cu sac. De exemplu, poate fi injectat un fluid de răcire bruscă care poate fi apa sau alte lichide adecvate pentru a opri reacția chimică. După ce negrul de fum este recuperat, acesta poate fi tratat (modificat) prin atașarea și/sau adsorbția a cel puțin o grupare chimică pe negru de fum, așa cum este descris în prezenta.

**[00117]** Nivelurile de PAH-ri ale negrului de fum selectat conform prezentei invenții pot fi reduse, pe o bază de ppm în greutate, de la 10% până la 50%, de la 20% până la 50%, sau de la 30% până la 100% sau mai mult în funcție de nivelurile în ppm, în comparație cu negrul de carbon selectat având aceiași STSA ( $\pm 10\%$  sau  $\pm 5\%$ ) și unde nu se produce nici o dezactivare a suprafeței negrului de fum și altfel folosind aceleași condiții din reactor (cu excepția faptului că are temperaturi mai ridicate și/sau temperaturi extinse) și materie prime.

**[00118]** Fabricația negrului de fum prin acest procedeu poate avea loc într-un reactor de negru de fum de furnal convențional utilizând un procedeu convențional, cum ar fi cel descris în brevetele U.S. nr. 6.926.877; 6.485.693; 6.273.142; 6.024.135; 6.348.181; 6.156.837; 6.086.841; și 5.190.739, cu diferențele sau modificările menționate în prezenta.

**[00119]** Negrul de fum modificat conform acestei invenții poate fi utilizat în aceleași aplicații ca negru de fum convențional. În oricare formulare, compoziție sau aplicație poate fi utilizat mai mult de un tip de negru de fum modificat conform prezentei invenții.

**[00120]** Negrul de fum modificat conform prezentei invenții de exemplu, este util în prepararea cauciucurilor vulcanizate, cum ar fi cele pentru anvelope. În general, este de dorit ca în fabricarea anvelopelor să se utilizeze negru de fum cu care se produc anvelope cu rezistență la abraziune satisfăcătoare și performanța histerezisului. Proprietățile la uzură a benzii de rulare ale unei anvelope sunt legate de rezistența la abraziune. Cu cât este mai mare rezistența la abraziune, cu atât este mai mare numărul de mile cât va rezista anvelopa fără uzură. Histerezisul unui compound de cauciuc înseamnă diferența dintre energia aplicată pentru a deforma un compound de cauciuc și energia eliberată în timp ce compoundul de cauciuc revine la starea nedeformată inițială. Anvelopele cu valori histerezis mai mici reduc rezistența la rulare și prin urmare sunt capabile să reducă consumul de carburant al vehiculului care folosește anvelopa. Astfel, este de dorit, în mod deosebit să existe negru de fum capabil să confere o mai mare

rezistență la abraziune și histerezis mai mic în anvelope.

**[00121]** Prezenta invenție include următoarele aspecte/varianțe de realizare/caracteristici în oricare ordine și/sau în oricare combinație:

1. Negru de fum modificat având o STSA de la aproximativ 70 m<sup>2</sup>/g până la aproximativ 250 m<sup>2</sup>/g, și având o suprafață recoaptă și în care negrul de fum menționat este un negru de fum de furnal având atașată și/sau adsorbită cel puțin o grupare chimică.

2. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum de furnal menționat este un negru de fum clasa pentru ranforsare.

3. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat are un conținut de PAH 22 de 75 ppm sau mai puțin.

4. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat are un conținut de PAH 22 de 50 ppm sau mai puțin.

5. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat are un conținut de PAH 22 de 20 ppm sau mai puțin.

6. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat are un conținut de PAH 22 de 10 ppm sau mai puțin.

7. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat are un conținut de PAH 22 de 5 ppm sau mai puțin.

8. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat are un conținut de PAH 22 de 1 ppm sau mai puțin.

9. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat are un conținut de PAH 22 de la 0,001 ppm până la 5 ppm.

10. Negru de fum modificat având un conținut de PAH de 75 ppm sau mai puțin, în care conținutul de PAH este determinat pe baza conținutului de PAH 22, negru de fum menționat este un negru de fum de furnal, în care negrul de fum

menționat cuprinde un negru de fum având atașată și/sau adsorbită pe acesta cel puțin o grupare chimică.

11. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care conținutul PAH menționat este 10 ppm sau mai puțin.

12. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care conținutul PAH menționat este de la 0,001 ppm până la 8 ppm.

13. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negru de fum menționat este dezactivat pe suprafață.

14. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negru de fum menționat este un negru de fum clasa pentru ranforsare având o reducere de cel puțin 10% în cel puțin o proprietate de activare a suprafeței, în comparație cu un negru de fum având aproximativ aceiași STSA și neavând nici o grupare chimică atașată și/sau adsorbită.

15. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care proprietatea de activare a suprafeței menționată este măsurată ca conținutul de cauciuc legat a unui compozit de elastomer care cuprinde negrul de fum modificat menționat.

16. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care proprietatea de activare a suprafeței menționată este cel puțin o proprietate de performanță de ranforsare.

17. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care proprietatea de performanță de ranforsare, menționată este efort/deformare.

18. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care proprietatea de activare a suprafeței menționată este cel puțin o proprietate potențială interfacială.

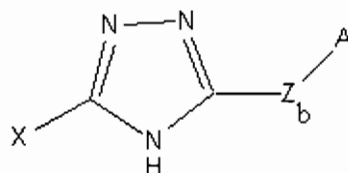
19. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negru de fum menționat este recopt.

20. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negru de fum menționat este un negru de fum clasa pentru ranforsare.

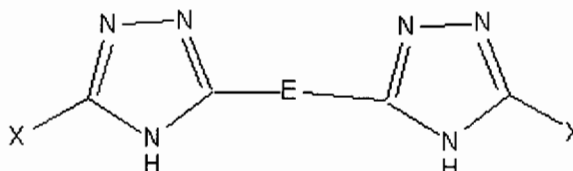
21. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat cuprinde un negru de fum având atașată pe acesta cel puțin o grupare chimică.

22. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat cuprinde un negru de fum având adsorbită pe acesta cel puțin o grupare chimică.

23. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea adsorbită este un triazol care cuprinde:



sau



sau tautomerii acestora;

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde  $b$  este 0 sau 1;

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

$A$  este o grupare 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 hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde  $R$  și  $R'$ , care sunt aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen sau alchilarilen;

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

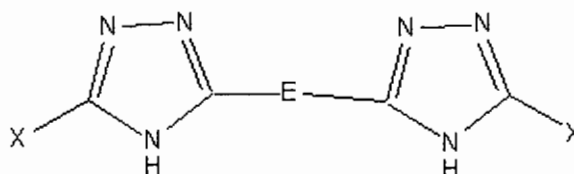
Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ , sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6;

E este o grupare care conține polisulf; și

Triazolul menționat este opțional N-substituit cu un substituent NDD', unde

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

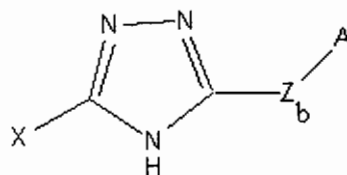
24. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care triazolul menționat cuprinde:



sau tautomerii acestuia, și

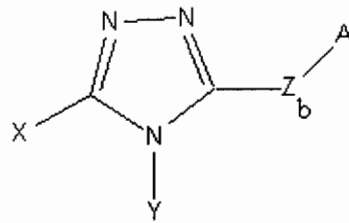
E este S<sub>w</sub>, unde w este 2 până la 8, SSO, SSO<sub>2</sub>, SOSO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

25. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care triazolul menționat cuprinde:



sau tautomerii acestuia.

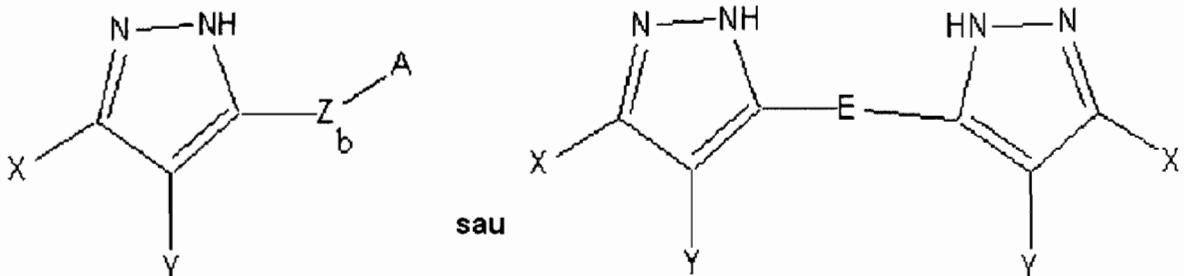
26. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care triazolul menționat este:



sau tautomerii acestora, și  
în care Y este H sau NH<sub>2</sub>.

27. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negru de fum menționat are adsorbită pe acesta: 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 oricare combinație a acestora.

28. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, având adsorbită pe acesta un pirazol care cuprinde:



sau tautomerii acestora;

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

X și Y sunt, în mod independent 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 Y este R, unde fiecare X și Y sunt aceiași sau diferiți;

A este o grupare 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 hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde R și R', care sunt aceiași 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; arilalchil nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen sau alchilarilen;

k este un număr întreg de la 1 până la 8 atunci 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  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6; și

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

E este o grupare care conține polisulf.

29. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea adsorbită este:

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

oricare combinație a acestora, în care substanța de umplere modificată menționată îmbunătățește rezistența la abraziune, atunci când este prezentă într-o compoziție de elastomer, comparativ cu substanța de umplere menționată care nu este modificată.

30. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care a) este prezent și este un 1,2,4-triazol.

31. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care a) sau b) include un substituent care conține sulf.

32. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, care cuprinde cel puțin o grupare chimică atașată la negrul de fum menționat.

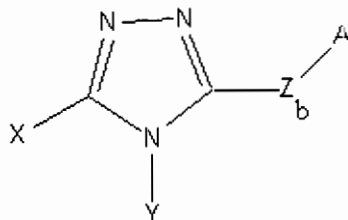
33. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea chimică menționată este cel puțin o grupare organică.

34. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată cuprinde:

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



35. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestuia;

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde b este 0 sau 1;

X cuprinde o legătură la substanța de umplere;

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

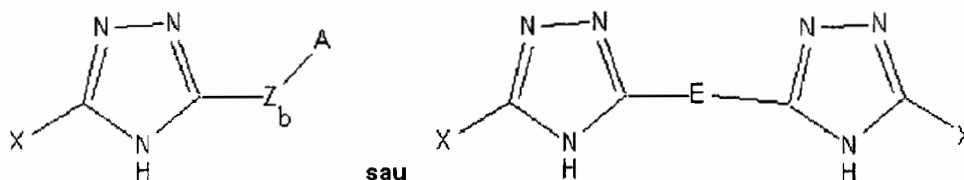
A este o grupare funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil), sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu una sau mai multe dintre grupările enumerate pentru gruparea funcțională menționată;

unde R și R', care sunt aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

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

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

36. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestora;

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde b este 0 sau 1;

cel puțin un X cuprinde o legătură la substanța de umplere, și oricare X care rămâne cuprinde o legătură la substanța de umplere sau o grupare funcțională;

A este o grupare 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 hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde R și R', care sunt aceiași sau diferiți, sunt 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

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

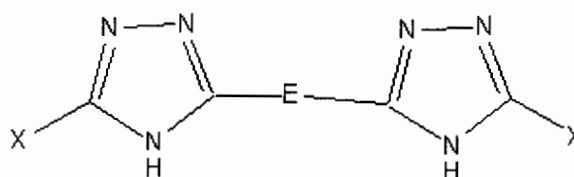
Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ , sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6;

E este un radical care conține polisulfură; și

Triazolul menționat este opțional N-substituit cu un substituent NDD', unde

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

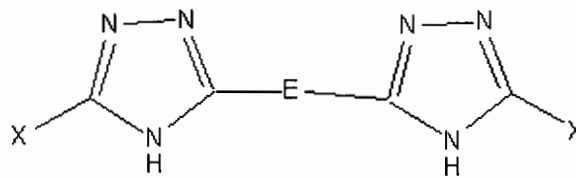
37. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la substanța de umplutură negru de fum menționată și cuprinde:



sau tautomerii acestuia;

și cel puțin un X este legătura menționată și celălalt X este H, NH<sub>2</sub>, sau OH.

38. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestuia;

unde E este  $S_2$ ,

X este H, OH, sau  $NH_2$ , sau cuprinde o legătură la substanța de umplere,

și

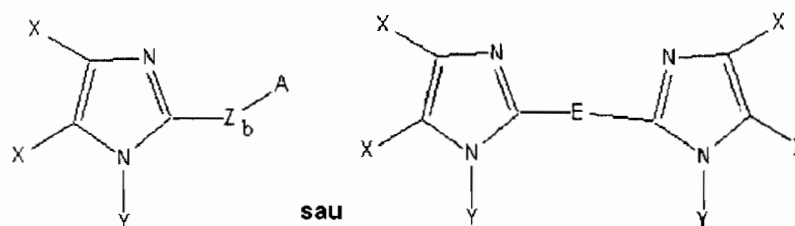
unde cel puțin un X cuprinde o legătură la substanța de umplere.

39. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și este o grupare 1,2,4-triazol-3-il.

40. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și este o grupare 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-il.

41. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este imidazol atașat la negrul de fum menționat.

42. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care imidazolul menționat este atașat la negru de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestora;

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde b este 0 sau 1;

each X cuprinde o legătură la substanța de umplere, H, alchil, aril, sau  $NH_2$ , cu condiția ca cel puțin un X să cuprindă o legătură;

Y este H sau  $NH_2$ ;

A este o grupare funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,

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 hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde R și R', care pot fi aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

k este un număr întreg de la 1 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>, unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6; și

E este o grupare care conține polisulf.

43. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată cuprinde o grupare alifatică sau o grupare aromatică.

44. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată cuprinde o grupare alchil sau o grupare aromatică având cel puțin o grupare 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-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanil), SOR, sau SO<sub>2</sub>R, în care R și R', care sunt aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, hidrocarbură saturată sau nesaturată, substituită cu C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sau nesubstituită, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg care este cuprins în intervalul de la 1 până 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>, unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6.

45. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată cuprinde o grupare aromatică având a 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 aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, o hidrocarbură saturată sau nesaturată, nesubstituită sau C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> substituită, ramificată sau neramificată, și k este un număr întreg care este cuprins în intervalul de la 1 până 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>, unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6, și y este un număr întreg de la 1 până la numărul total de radicali -CH din radicalul aromatic.

46. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea chimică menționată este atașată și cuprinde o grupare aromatică având a 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 aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, o hidrocarbură saturată sau nesaturată, nesubstituită sau C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> substituită, ramificată sau neramificată, și k este un număr întreg care este cuprins în intervalul de la 1 până 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>, unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6, și y este un număr întreg de la 1 până la numărul total de radicali -CH din radicalul aromatic.

47. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar menționat cuprinde o grupare triazol.

48. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar menționat cuprinde o grupare pirazol.

49. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar menționat cuprinde o grupare imidazol.

50. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele

variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este cel puțin a grupare aminometilfenil.

51. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată este  $X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$ , unde cel puțin un X este o legătură la negru de fum și celălalt X este o legătură la negru de fum sau o grupare funcțională.

52. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea organică menționată cuprinde cel puțin o sulfură sau polisulfură aromatică.

53. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, având o cantitate adsorbită cuprinsă în intervalul de la 0,01 până la 10 micromoli de grupări heterociclice/m<sup>2</sup> suprafață specifică a negrului de fum.

54. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, având o cantitate atașată cuprinsă în intervalul de la 0,01 până la 6 micromoli de grupări heterociclice/m<sup>2</sup> suprafață specifică a negrului de fum.

55. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat îmbunătățește rezistența la abraziune atunci când este prezent într-o compoziție de elastomer în comparație cu negrul de fum care nu este modificat, dar are același conținut de PAH și în mod substanțial o valoare STSA similară sau identică.

56. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 10%.

57. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 50%.

58. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 75%.

59. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 100%.

60. Substanță de umplere modificată conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat îmbunătățește rezistența la abraziune atunci când este prezent într-o compoziție de elastomer în comparație cu negru de fum menționat care este nemodificat, dar are același conținut de PAH și STSA, și îmbunătățește (scade) histerezisul atunci când este prezent în compoziția de elastomer menționată în comparație cu negru de fum menționat care este nemodificat, dar are același conținut de PAH.

61. Substanță de umplere modificată conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 5%.

62. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 10%.

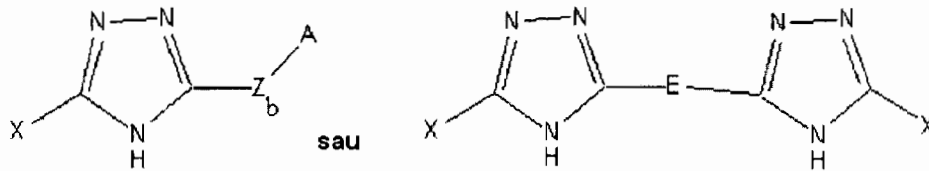
63. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 20%.

64. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 10% și histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 5%.

65. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 50% și histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 10%.

66. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 75% și histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 15%.

67. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea chimică menționată este atașată și este un triazol care cuprinde:



sau tautomerii acestora, în care

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde  $b$  este 0 sau 1;

cel puțin un  $X$  cuprinde o legătură la substanța de umplere și oricare  $X$  care rămâne cuprinde o legătură la substanța de umplere sau o grupare funcțională;

$A$  este o grupare 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 hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu una sau mai multe dintre grupările enumerate pentru gruparea funcțională menționată;

unde  $R$  și  $R'$ , care pot fi aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

$k$  este un număr întreg de la 1 până la 8;

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

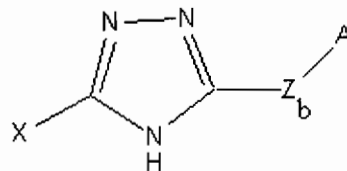
$E$  este un radical care conține polisulfură; și

triazolul menționat este opțional  $N$ - substituit cu un substituent  $NDD'$ ,

unde

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

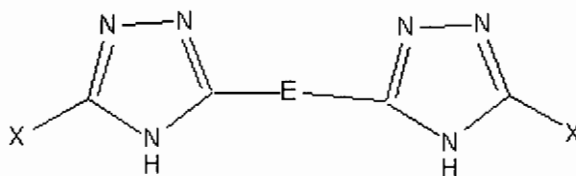
68. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care triazolul menționat este:



sau tautomerii acestora.

69. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care triazolul menționat este:





sau tautomerii acestora.

70. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, având o cantitate atașată cuprinsă în intervalul de la 0,1 până la 6 moli/m<sup>2</sup> suprafață a substanței de umplere.

71. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum menționat îmbunătățește histerezisul atunci când este prezent într-o compoziție elastomerică în comparație cu negru de fum menționat care este nemodificat.

72. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care histerezisul menționat este scăzut cu cel puțin 5%.

73. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care histerezisul menționat este scăzut cu cel puțin 10%.

74. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care histerezisul menționat este scăzut cu cel puțin 20%.

75. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea chimică menționată este atașată  $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ , în care Ar și Ar' sunt aceiași sau diferiți și sunt arilen sau heteroarilen; k este un număr întreg de la 1 până la 8; q este un număr întreg de la 0 până la 4; și r este un număr întreg de la 0 până la 4.

76. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar și Ar' sunt un arilen; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

77. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar și Ar' sunt fenilen; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

78. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care k este 2.

79. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar și Ar' sunt un heteroarilen; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

80. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar și Ar' sunt benzotiazolilen; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

81. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care k este 2.

82. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea chimică menționată este  $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ , în care Ar este un arilen sau un heteroarilen; Ar' este un aril sau un heteroaril; k este un număr întreg de la 1 până la 8; q este un număr întreg de la 0 până la 4; și r este un număr întreg de la 0 până la 4.

83. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar este un arilen; Ar' este un aril; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

84. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar este fenilen; Ar' este fenil; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

85. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar este fenilen; Ar' este un heteroaril; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

86. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care Ar este fenilen; Ar' este benzotiazolil; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

87. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea chimică menționată este  $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$  în care k este un număr întreg de la 2 până la 8.

88. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care gruparea chimică menționată este  $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$  și k este 2.

89. Negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum nu este grafitizat.

90. O compoziție elastomerică cuprinzând negru de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte și cel puțin un elastomer.

91. Un articol de fabricație care cuprinde compoziția elastomerică conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte.

92. Articol conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care articolul menționat este o anvelopă sau o componentă a acesteia.

93. Articol conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care articolul menționat este o bandă de rulare sau flancul anvelopei.

94. O metodă pentru a îmbunătăți rezistența la abraziune într-o compoziție elastomerică cuprinzând introducerea a cel puțin negru de fum modificat conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte în compoziția elastomerică menționată înainte de vulcanizare.

95. O metodă pentru a îmbunătăți (descrește) histerezisul într-o compoziție elastomerică cuprinzând introducerea a cel puțin negru de fum modificat conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte în compoziția elastomerică menționată înainte de vulcanizare.

96. O metodă pentru a crește rezistența la abraziune și a descrește histerezisul într-o compoziție elastomerică cuprinzând introducerea negrului de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte în compoziția elastomerică menționată înainte de vulcanizare.

97. Un procedeu pentru obținerea negrului de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, procedeul menționat cuprinzând:

introducerea într-un reactor a cel puțin o materie primă din care se obține negru de fum în unul sau mai multe puncte de alimentare și combinarea respectivei materii prime din care se obține negru de fum cu un curent de gaze fierbinți pentru a forma negru de fum și specii PAH într-un flux de reacție, și fluxul de reacție

menționat se deplasează în aval de la respectivul(respectiv) unul sau mai multe puncte de alimentare și expunerea fluxului de reacție menționat la o temperatură suficientă pentru a distruge în mod substanțial speciile de PAH menționate și apoi stingerea reacției, fluxul de reacție conținând negrul de fum, și

recuperarea negrului de fum menționat având un conținut de PAH 22 de 75 ppm sau mai puțin după respectiva stingere a reacției;

și apoi atașarea și/sau adsorbția uneia sau mai multor grupări chimice pe negrul de fum menționat.

98. Un procedeu pentru obținerea negrului de fum conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, procedeul menționat cuprinzând:

introducerea într-un reactor a cel puțin o materie primă din care se obține negru de fum în unul sau mai multe puncte de alimentare și combinarea respectivei materii prime din care se obține negru de fum cu un curent de gaze fierbinți pentru a forma negru de fum și specii PAH într-un flux de reacție, și fluxul de reacție menționat se deplasează în aval de la respectivul(respectiv) unul sau mai multe puncte de alimentare și expunerea fluxului de reacție menționat la o temperatură suficientă pentru a distruge în mod substanțial speciile de PAH menționate și dezactivează cel puțin parțial suprafața negrului de fum menționat și apoi stingerea reacției, fluxul de reacție conținând negrul de fum, și

recuperarea negrului de fum menționat având un conținut de PAH 22 de 75 ppm sau mai puțin după respectiva stingere a reacției;

și apoi atașarea și/sau adsorbția uneia sau mai multor grupări chimice pe negrul de fum menționat pentru restabilirea, cel puțin parțială a uneia sau a mai multora dintre proprietăților pierdute la dezactivarea suprafeței și formarea negrului de fum menționat.

99. Procedeul conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care timpul de staționare menționat este 10 până la 500 ms.

100, Procedeul conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care timpul de staționare menționat este 30 to 300 ms la o temperatură cuprinsă în intervalul de la aproximativ 1200 °C până la aproximativ 1800 °C.

101. Procedeul conform oricăreia dintre precedentele sau

următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care temperatura este atinsă prin introducerea unuia sau mai multor fluxuri conținând oxidant la fluxul de reacție după ce suprafața specifică a negrului de fum a fost formată și înainte de stingerea reacției menționate.

102. Un procedeu pentru obținerea negrului de fum modificat, procedeul menționat cuprinzând:

supunerea negrului de fum de pornire având un conținut de PAH de peste 75 ppm unui tratament la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 1200°C până la 1800°C pentru o perioadă de timp de la 30 minute până la 4 ore suficientă pentru recoacerea negrului de fum și distrugerea substanțială a conținutului de PAH astfel încât să aibă un conținut redus de PAH de 50 ppm sau mai puțin, și

apoi atașarea și/sau adsorbția uneia sau mai multor grupări chimice în negrul de fum menționat.

103. Procedeu conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care respectivul conținut redus de PAH este 10 ppm sau mai puțin.

104. Procedeu conform oricăreia dintre precedentele sau următoarele variante de realizare/caracteristici/aspecte, în care negrul de fum de pornire menționat este dezactivat pe suprafață în timpul tratamentului la temperatură, menționat.

**[00122]** Prezenta invenție poate include orice combinație a acestor caracteristici diferite sau variante de realizare prezentate anterior și în cele ce urmează așa cum sunt stabilite în fraze și/sau paragrafe. Orice combinație de caracteristici descrise în prezenta este considerată parte a prezentei invenții și nu există nici o limitare în ceea ce privește caracteristicile combinabile.

**[00123]** Prezenta invenție va fi definită mai în detaliu în următoarele exemple, care sunt reprezentative pentru prezenta invenție.

#### EXEMPLE

**[00124]** Probele de negru de fum, care sunt incluse în studiu sunt materiale fabricate de Cabot Corporation cu un procedeu cu cuptor (a se vedea, J. B. Donnet, R.C. Bansal, M.J.Wang, "Negru de fum," SCIENCE ȘI TECHNOLOGY, ediția a-2-a, Marcel Dekker, NY, 1993; și M.J. Wang, C.A. Gray, S. A. Reznik, K. Mahmud, Y. Kutsovsky, "Negru de fum," in KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF

CHEMICAL TECHNOLOGY, John Willey & Sons, 2005, 4, 761). Proprietățile negrului de fum sunt definite prin ASTM (a se vedea, ASTM D 1765-03 Standard Classification System for Negru de fums Used in Rubber Products-Sistemul de clasificare standard pentru negru de fum utilizat în produsele de cauciuc) și prin caietul de sarcini Cabot (a se vedea, Web site [www.cabot-corp.com](http://www.cabot-corp.com)).

[00125] Negru de fum a fost evaluat în compoundul de cauciuc SBR prin ASTM (a se vedea, ASTM D 3191-02 Standard Test Methods for Negru de fum in SBR – Recipe și Evaluation Procedures). Procedeele și testele caracteristice de amestecare sunt descrise în Maurice Morton, Rubber Technology, ediția a-3-a, Van Norstrand Reinhold Company, New York, 1987, și ediția a-2-a, Van Norstrand Reinhold Company, New York, 1973). Testarea cauciucului legat este descrisă în G. Kraus, Rubber Chem Techn, v 38, 1070 (1965) și S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993). Max Tan Delta este o măsură a histerezisului (rezistența la rulare) a cauciucului. Acesta a fost testat cu ajutorul unui Spectrometru II ARES/Rheometrics Dynamic (RDS II, Rheometrics, Inc, NJ), pus în operă într-un mod de deformare la torsiune (forfecare). Măsurătorile au fost efectuate la temperatura de 0°C, pentru rotiri la efort cu amplitudinea la efort dublă (DSA) variind de la 0,2 până la 120%, la o frecvență constantă de 10 Hz. Rezistența la abraziune a fost testată folosind Cabot Abrader (a se vedea, brevet U.S. nr. 4.995.197).

[00126] Testarea concentrațiilor de PAH a fost realizată prin procedura Cabot, care include extracția cu toluen cu analiza GCMS pentru cele 22 PAH-ri individuale, așa cum sunt identificate în figura 1 Metoda este descrisă în 21 C.F.R partea 17B, FDA Registrul Federal, V62, # 90, vineri 9 mai 1997.

**Exemplul 1: Negru de fum (CB-2) tratat termic**

[00127] O probă de negru de fum, fabricată de Cabot Corporation (CB-1) (1,5 Kg) cu un indice de iod de 80m<sup>2</sup>/g, o suprafeță specifică STSA de 75 m<sup>2</sup>/g și o OAN de 102 mL/100g a fost încălzită într-un cuptor tubular la temperatura de 1400°C, menținută la 1400°C timp de două ore și apoi răcit la temperatura camerei, pentru a forma un negru de fum recopt (CB-2), cu o suprafeță specifică STSA de 76 m<sup>2</sup>/g. Viteza de încălzire a fost de 2°C/min și timpul de răcire a fost de aproximativ 24 de ore. Au fost preparate mai multe loturi și apoi amestecate împreună înainte de utilizare. Toate operațiunile de încălzire au fost efectuate în atmosferă de argon.

**Exemplul 2: Prepararea unui produs din negru de fum modificat (CB-3)**

[00128] Într-un malaxor Ross de 20L se încarcă 11,26 kg de apă, 2,50 kg de negru de fum (CB-2) din exemplul 1 și 1330 g dintr-o soluție 0,235 mmol/g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură sare sulfat. După încălzire la temperatura de 70°C se adaugă 216g dintr-o soluție 20% de NaNO<sub>2</sub> în apă timp de 10 minute. Amestecul este lăsat sub agitare la temperatura de 70°C timp de o oră și este răcit la temperatura camerei. Se adaugă o soluție apoasă 40% de NaOH (37,6 g) și amestecul este supus agitării încă 5 min. Amestecul se filtrează și produsul se spală cu apă până când conductivitatea este de aproximativ 4800 uS/cm. Produsul se usucă la temperatura de 100°C. O probă de produs de negru de fum care a fost supusă extracției Soxhlet peste noapte cu metanol are 1,11% S, comparativ cu 0,86% S pentru negru de fum din exemplul 1.

**Example 3: Prepararea unui produs din negru de fum modificat (CB-4)**

[00129] O soluție de 5,18 g NaNO<sub>2</sub> în 49 g apă se adaugă într-o perioadă de aproximativ cinci minute la un amestec sub agitare format din 300 g de negru de fum (CB-2) din exemplul 1, 2600 g apă, 9,31g 4,4'aminofenil disulfură și 3,69g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat la temperatura de 70°C. Amestecarea este continuată timp de 60 minute la temperatura de 70°C. Amestecul este apoi răcit la temperatura camerei. Produsul este colectat prin filtrare, spălat cu 3 L de apă și se usucă sub vid la temperatura de 70°C. O probă de produs de negru de fum care a fost supusă extracției Soxhlet peste noapte cu metanol are 1,64%S, comparativ cu 0,86% S pentru negru de fum din exemplul 1. Produsul a fost amestecat cu o a doua șarjă care a fost preparată în condiții identice.

**Exemplul 4: Prepararea unui produs din negru de fum modificat (CB-7)**

[00130] Într-un malaxor Ross de 20L se încarcă 11,26 Kg de apă și 3,00 kg de negru de fum și 1596 g dintr-o soluție 0,235 mmoli/g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-il disulfură sare sulfat. Negrul de fum are o suprafeță specifică STSA de 139 m<sup>2</sup>/g și indicele de iod de 165, o OAN de 96 mL/100 g și un conținut PAH de 0,85 ppm. După încălzire la temperatura de 70°C se adaugă 259g dintr-o soluție 20% de NaNO<sub>2</sub> în apă timp de 10 min. Amestecul este lăsat sub agitare la temperatura de 70°C timp de o oră și este răcit la temperatura camerei. Se adaugă o soluție apoasă 40% de NaOH (37,6 g) și amestecul este supus agitării timp de încă 5 min. Amestecul se filtrează și produsul se spală cu apă până când conductivitatea este de aproximativ 4700 uS/cm. Produsul se usucă la 100°C. O probă de produs de

negru de fum care a fost supus extracției Soxhlet peste noapte cu metanol are 0,97% S, comparativ cu 0,63% S pentru negru de fum netratat. Negrul de fum care a fost modificat în acest exemplu a fost format (în cantități instalație pilot) în același tip de reactor și prin același tip de procedeu ca negru de fum VULCAN 7H disponibil comercial de la Cabot Corporation, cu excepția faptului că stingerea reacției a fost întârziată prin extindere unde stingerea reacției a avut loc mai degrabă la 29 ft în reactor și aceasta a cauzat recoacere. Negru de fum recopt este CB-6. Un negru de fum cu stingerea reacției normală (de exemplu, la 6 ft) (versiunea care nu a suferit recoacere CB-5) având o STSA de 139 m<sup>2</sup>/g, un indice de iod de 138 și OAN de 100 cc/100g, a fost fabricat și testat pentru scopuri comparative.

#### **Exemplul 5: Prepararea și testarea compozițiilor de elastomer**

**[00131]** În experimentări, negru de fum modificat conform prezentei invenții este folosit într-o formulare (sSBR) cuprinzând soluție de copolimer stiren-butadien polimerizat cu 25% stiren și 50% vinil butadienă și 25% conținut de ulei și într-o formulare de cauciuc natural (NR-natural rubber) pentru a arăta beneficiile utilizării negrului de fum modificat conform prezentei invenții. Pentru datele din tabele au fost folosite următoarele teste:

- modul 100% (Mpa); ASTM D 412-06 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.
- modul 300% (Mpa); ASTM D 412-06 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.
- Raportul dintre modul 300%/modul 100% (M300%/M100%); ASTM D 412-06 Metode de testare standard pentru negru de fum în SBR - rețetă și proceduri de evaluare.
- cauciuc legat (%); S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993).
- max tan delta @ 0°C testat cu Spectrometru II ARES/Rheometrics Dynamic (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J) realizate într-un mod de deformare la torsiune (forfecare) Măsurătorile au fost efectuate la temperatura de 0°C, pentru rotiri la efort cu amplitudinea la efort dublă (DSA) variind de la 0,2 până la 120%, la o frecvență constantă de 10 Hz.

**[00132]** Formularea sSBR și formularea NR sunt prezentate în tabelele 1 și 2 Compozitele de elastomeri utilizate în prezenta au fost preparate prin amestecarea



polimerului, fie cu a) negru de fum de control (care nu a suferit recoacere sau "ca-atere"), b) negru de fum recopt cu conținut de PAH-ri per prezenta invenție (dar neavând grupări chimice atașate sau adsorbite) și c) negru de fum modificat, conform prezentei invenții (care a suferit recoacere sau tratat pentru eliminarea conținutului de HAP și tratat ulterior pentru a avea o grupare chimică atașată și/sau adsorbită pe el).

Tabelul 1

<b>Formulare sSBR</b>	
Ingrediente	phr
<b>Master Batch</b>	
BUNA VSL 5025-2 Polimer (sSBR)	96,25
Buna CB 24 homopolimer polibutadienă	30
Negru de fum	72
VivaTec 500 (ulei)	1,75
6PPD (antioxidant)	1
WINGSTAY 100 (antioxidant)	1
Sunproof Improved (ceară)	2,5
Oxid de zinc	3
Acid stearic	2
<b>Etapa de finisare</b>	
CBS (accelerator)	1,1
SULFUR	1,4
DPG (accelerator)	0,3
<b>Total</b>	<b>212.30</b>

Tabelul 2

<b>Formulare NR</b>	
Ingredient	phr
<b>Master Batch</b>	
Polimer (NR) TSR-20	100
Negru de fum	50
Calight RPO (ulei)	2,5
Oxid de zinc	5

<b>Formulare NR</b>	
Acid stearic	3
Agerite Resin D (antioxidant)	1,5
6PPD (antioxidant)	1.5
Sunproof Improved (ceară)	1,5
<b><i>Etapă de finisare</i></b>	
Sulf	1,2
TBBS (accelerator)	1,4
<b>TOTAL</b>	<b>167,6</b>

[00133] Componentele folosite în compozitele de elastomeri (așa cum sunt prezentate în tabele) au fost amestecate urmând o amestecare în trei etape în mixerul Brabender Plasti-Corder EPL-V pentru sSBR sau o amestecare în două etape pentru formularea NR. Prima etapă a implicat adăugarea polimerului și a negrului de fum, urmat de restul ingredientelor cu excepția celor de întărire la o viteză a rotorului de 50 rpm și temperatură de pornire de 50°C după care temperatura a fost crescută la 140°C, în care materialul a fost în continuare măcinat folosind 4 cuțite transversale și 2 role de capăt. A doua etapă a urmat doar cu amestecare la o viteză a rotorului de 80 rpm și o temperatură de pornire de 50°C, în care temperatura a crescut până la 150°C. Din nou, materialul a fost în continuare măcinat folosind 4 cuțite transversale și 2 role de capăt. Apoi, o a treia etapă de omogenizare a fost efectuată cu adăugarea ingredientelor de întărire la o viteză a rotorului de 50 rpm și o temperatură de pornire de 50°C, în care temperatura a crescut până la 110°C. Din nou materialul a fost apoi măcinat folosind 4 cuțite transversale și 2 role de capăt.

[00134] Componentele din prima etapă au fost amestecate un timp total de 30 de minute înainte de trecerea prin moară deschisă așa cum este indicat. Compusul măcinat din prima etapă de amestecare a fost menținut la temperatura camerei timp de cel puțin 2 ore înainte de a doua etapă de amestecare. În mod similar, componentele din a doua etapă au fost amestecate un timp total de 30 de minute înainte de trecerea prin moară deschisă așa cum este indicat. Compusul măcinat din a doua etapă de amestecare a fost menținut la temperatura camerei timp de cel puțin 2 ore înainte de a treia etapă de amestecare. Ingredientele de întărire au fost apoi amestecate în etapa a treia timp de 60 minute.

**[00135]** La măcinarea în două etape, această procedură a fost conform ASTM D3192 folosind mixerul Brabender, cu excepția folosirii formularea din tabelul 2.

**[00136]** Tabelul 3 prezintă de tipurile de negru de fum utilizate în formulările de elastomer. Este de remarcat faptul că, în formulările de elastomer este folosit fie negru de fum de "control" (a fost prezent negru de fum fără recoacere și fără grupări atașate sau negru de fum a fost "doar recopt" (fără grupări atașate/adsorbite) sau negru de fum este recopt și are grupări chimice atașate/absorbite (prezenta invenție).

Tabelul 3

<b>CB</b>	<b>STSA</b>	<b>OAN</b>	<b>I2</b>	<b>Spec20</b>	<b>PAH, ppm</b>	<b>BaP, ppm</b>
<b>CB-1 (control)</b>	75	102	80,3	98.5	89	0,076
<b>CB-2(doar recopt )</b>	76	NA	95	98/5	0,036	<0,001
<b>CB-5 (control)</b>	132,3	100,4	138,1	92,5	760	5.9
<b>CB-6(doar recopt )</b>	139,1	96,1	164,8	99	0,85	0,002

**[00137]** În tabelul 3, dacă sunt măsurate, măsurătorile STSA, OAN, I2No, Spec20 și PAH și BAP și sunt furnizate pentru negru de fum. STSA, OAN, și I2No sunt măsurate conform ASTM D1765-10. Spec 20 (decolorare la toluen), măsurată conform ASTM 1618-99 (2011). PAH este o măsurare PAH 2 și BaP sunt definite în cerere.

**[00138]** Negru de fum CB-1 este negru de fum de furnal obținut de Cabot Corporation în unul din reactoarele de negru de fum. Negru de fum CB-1 este "ca atare" fără nici un tratament pentru a elimina nivelurile de PAH și nu are grupări chimice atașate sau adsorbite. CB-1 a fost folosit ca un control pentru a evidenția efectele tratamentului asupra eliminării nivelurilor de PAH și a proprietăților cauciucului (sau alte proprietăți de ranforsare).

**[00139]** Negru de fum CB-2 (din exemplul 1) a fost negru de fum CB-1 care a fost supus unui tratament termic ridicat la temperatura de 1400 °C timp de 2 ore într-un cuptor care a redus semnificativ nivelurile PAH așa cum se arată în Tabelul 3. Așa cum se poate vedea, de asemenea, activitatea de suprafață a fost foarte afectată (dezactivată), de exemplu, așa cum se observă din I2No, care a crescut în mod semnificativ, reflectând efectele tratamentului termic.

**[00140]** Negru de fum CB-2, așa cum se arată în Tabelul 4 și Tabelul 5 prezentate în cele ce urmează a fost apoi tratat pentru a atașa/adsorbi o grupare chimică, așa

cum este descris în Exemplul 2 pentru a obține CB-3 sau așa cum este descris în Exemplul 3 pentru a obține CB-4. Este de remarcat faptul că au fost repetate mai multe experimente cu diferite tipuri CB1-7 după cum se arată în tabelele prezentate în cele ce urmează.

Tabelul 4

Compounduri sSBR		Activitatea de suprafață	Histerezis	Rezistență
Încercare	Probă CB			
		BR MB %	max tan D-60°C	M300/M100
1	CB-1 (control)	35,7	0,257	4,12
2	CB-6 (doar recopt)	28,5	0,386	3,34
3	CB-5 (control)	40,5	0,363	4,01
4	CB-2 (doar recopt)	7,4	0,325	2,23
5	CB-3 (prezenta invenție)	18,3	0,255	3,00
6	CB-4 (prezenta invenție)	37,2	0,252	3,33
7	CB-6 (recopt)	28,5	0,377	3,48
8	CB-5 (control)	37,4	0,364	3,91
9	CB-7 (prezenta invenție)	35,6	0,284	3,77
10	CB-2 (doar recopt)	8,2	0,333	2,17
11	CB-7 (prezenta invenție)	39,6	0,286	3,83

Tabelul 5

Compounduri NR		Activitatea de suprafață	Histerezis	Rezistență
Încercare	Probă CB			
		BR	TDmax@60C	M300/M100
12	CB-1	43,8	0,169	5,31
13	CB-2	33	0,186	3,16
14	CB-2	35	0,198	3,17
15	CB-3	44	0,138	4,24
16	CB-3	46	0,131	4,34

Compounduri NR		Activitatea de suprafață	Histerezis	Rezistență
Încercare	Probă CB			
17	CB-6	76	0,226	5,00
18	CB-6	76	0,223	5,03
19	CB-5	76	0,203	5,31
20	CB-5	72	0,196	5,39
21	CB-7	72	0,137	5,06
22	CB-7	70	0,15	4,96
23	CB-6	72	0,224	4,80
24	CB-5	74	0,205	5,62

**[00141]** În mod similar, negru de fum CB-5 a fost similar cu negru de fum disponibil comercial de la Cabot Corporation. Acest negru de fum este "ca atare" fără nici un tratament pentru a distruge speciile PAH și nu are nici o grupă chimică atașată sau adsorbită. Negru de fum CB-5 a fost folosit ca un control pentru a arăta efectele tratamentului pentru a distruge speciile PAH și pentru a arăta proprietățile cauciucului (sau alte proprietăți de ranforsare).

**[00142]** Apoi a fost urmată aceeași tehnică utilizată pentru a obține negru de fum CB-5 cu excepția faptului că diferența lungimea operației de stingere a fost extinsă de la 6 ft la 29 ft Aceasta a condus la niveluri reduse de PAH așa cum este prezentat în Tabelul 3 –CB-6. După cum se poate observa, de asemenea activitatea de suprafață a fost foarte mult afectată (dezactivată), de exemplu, așa cum se arată în cazul I2No, care a crescut în mod semnificativ, reflectând efectele stingerii întârziate.

**[00143]** CB-6 a fost apoi tratat pentru a atașa/adsorbi o grupare chimică așa cum este descris în exemplul 4, pentru a forma CB-7.

**[00144]** Compozițiile de elastomer (sSBR sau NR) au fost preparate utilizând unul dintre aceste tipuri de negru de fum și au fost măsurate cauciucul legat, histerezisul și rezistența (M300/M100). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4 pentru formulările sSBR și în Tabelul 5 pentru formulările NR.

**[00145]** Așa cum se poate observa, activitatea de suprafață, după cum arată cauciucul legat a scăzut dramatic cu distrugerea PAH (CB-2 sau CB-6) (și fără nici o grupare chimică atașată/adsorbită). Apoi, cu atașarea/adsorbția grupărilor chimice, cauciucul legat a fost cel puțin parțial refăcut în fiecare caz (CB-3, CB-4 și CB-7). Aceleași efecte au fost observate cu rezistența (M300/M100). Cu

histerezisul, tan delta 60°C a fost de asemenea restaurat și cel puțin parțial cu atașarea/adsorbția grupărilor chimice. Este de remarcat faptul că CB-2 și CB-6 (fără nici o grupare chimică atașată/adsorbită) au fost considerate inacceptabile ca un negru pentru ranforsare într-o compoziție de elastomer în timp ce același negru de fum tratat cu atașarea/adsorbția unei grupe chimice a fost considerat și dovedită a fi un tip de negru de fum acceptabil pentru ranforsare.

**[00146]** Astfel, conform prezentei invenții, așa cum se arată în exemple, se poate obține un tip de negru de fum cu conținut de PAH redus care are proprietăți de activitate de suprafață acceptabile folosind procedeele în 2 etape din prezenta invenție care implică recoacerea suprafeței și apoi atașarea și/sau adsorbția grupărilor chimice pentru a restabili cel puțin parțial activitatea superficială.

**[00147]** Solicitanții includ în mod specific conținutul tuturor referințelor citate în această descriere, în integralitate. Mai mult, atunci când o cantitate, concentrație sau altă valoare sau parametru este dată fie ca un interval, interval preferat fie o listă de valori preferabile superioare și valori preferabile inferioare este de înțeles că se prezintă în mod specific toate gamele formate din oricare pereche a oricărei limite a gamei sau valoare preferată superioară și a oricărei limite a gamei sau valoare preferată inferioară, indiferent dacă intervalele sunt prezentate separat. În cazul în care în cele de față este prezentată o serie de valori numerice, dacă nu se specifică altfel, gama intenționează să includă punctele finale ale acestora și toate numerele întregi și fracțiunile din interval. Nu se intenționează ca scopul invenției să fie limitat la valorile specifice prezentate la definirea unui interval.

**[00148]** Alte variante de realizare ale prezentei invenții vor fi evidente pentru specialiștii în domeniu având în vedere prezenta descriere și practica prezentei invenții descrisă în cele de față. Se intenționează ca prezenta descriere și exemplele de față să fie considerate a fi reprezentative doar cu scopul și spiritul real al invenției care este indicat prin revendicările care urmează și echivalentele acestora.

**Revendicări:**

1. Negru de fum modificat având o STSA de la aproximativ 70 m<sup>2</sup>/g până la aproximativ 250 m<sup>2</sup>/g și având o suprafață recoaptă și în care respectivul negru de fum modificat este negru de fum de furnal având atașată și/sau adsorbită cel puțin o grupare chimică.
2. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum de furnal menționat este negru de fum grad de ranforsare.
3. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum modificat menționat are un conținut de PAH 22 de 75 ppm sau mai puțin.
4. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum modificat menționat are un conținut de PAH 22 de 50 ppm sau mai puțin.
5. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum modificat menționat are un conținut de PAH 22 de 20 ppm sau mai puțin.
6. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum modificat menționat are un conținut de PAH 22 de 10 ppm sau mai puțin.
7. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum modificat menționat are un conținut de PAH 22 de 5 ppm sau mai puțin.
8. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum modificat menționat are un conținut de PAH 22 de 1 ppm sau mai puțin.
9. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care negrul de fum modificat menționat are un conținut de PAH 22 de la 0,001 ppm până la 5 ppm.
10. Negru de fum modificat având un conținut de PAH de 75 ppm sau mai puțin, în care conținutul de PAH este determinat pe baza conținutului de PAH 22, negru de fum menționat este un negru de fum de furnal, în care negrul de fum modificat

menționat cuprinde un negru de fum având atașată și/sau adsorbită pe acesta cel puțin o grupare chimică.

11. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care conținutul PAH menționat este 10 ppm sau mai puțin.

12. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care conținutul PAH menționat este de la 0,001 ppm până la 8 ppm.

13. Negru de fum modificat conform oricăreia dintre revendicările 1-12, în care negru de fum menționat este dezactivat pe suprafață.

14. Negru de fum modificat conform oricăreia dintre revendicările 1-12, în care negru de fum menționat este negru de fum grad de ranforsare având o reducere de cel puțin 10% în cel puțin o proprietate de activare a suprafeței, în comparație cu negru de fum având aproximativ aceeași STSA și neavând nici o grupare chimică atașată și/sau adsorbită.

15. Negru de fum modificat conform revendicării 14, în care proprietatea de activare a suprafeței menționată este măsurată ca conținutul de cauciuc legat a unui compozit de elastomer care cuprinde negrul de fum modificat menționat.

16. Negru de fum modificat conform revendicării 14, în care proprietatea de activare a suprafeței menționată este măsurată ca cel puțin o proprietate de performanță de ranforsare a unui compozit de elastomer care cuprinde negrul de fum modificat menționat.

17. Negru de fum modificat conform revendicării 16, în care proprietatea de performanță de ranforsare menționată este efort/deformare.

18. Negru de fum modificat conform revendicării 14, în care proprietatea de activare a suprafeței menționată este cel puțin o proprietate potențială interfacială.



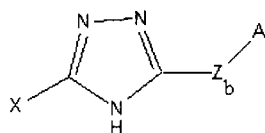
19. Negru de fum modificat conform oricăreia dintre revendicările 1-18, în care negru de fum menționat este recopt.

20. Negru de fum modificat conform oricăreia dintre revendicările 1-19, în care negru de fum menționat este un negru de fum clasa pentru ranforsare.

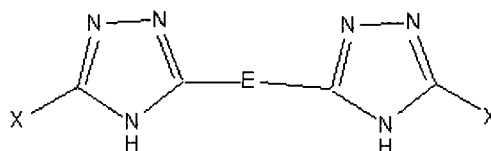
21. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care negrul de fum menționat cuprinde negru de fum având atașată pe acesta cel puțin o grupare chimică.

22. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care negrul de fum menționat cuprinde negru de fum având adsorbită pe acesta cel puțin o grupare chimică.

23. Negru de fum modificat conform revendicării 22, în care gruparea adsorbită este un triazol care cuprinde:



sau



sau tautomerii acestora;

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde  $b$  este 0 sau 1;

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

$A$  este o grupare 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 hidrocarbonat aromatic sau ciclic, linear sau ramificat substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde R și R', care sunt aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

k este un număr întreg de la 1 până la 8 atunci 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  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6;

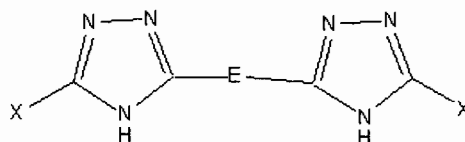
E este o grupare care conține polisulf; și

triazolul menționat este opțional N- substituit cu un substituent NDD',

unde

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

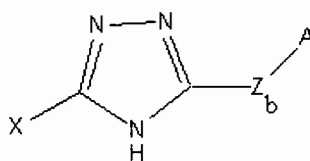
24. Negru de fum modificat conform revendicării 23, în care triazolul menționat cuprinde:



sau tautomerii acestuia, și

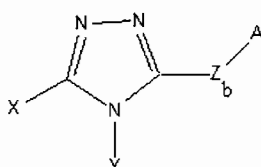
E este S<sub>w</sub>, unde w este 2 până la 8, SSO, SSO<sub>2</sub>, SOSO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

25. Negru de fum modificat conform revendicării 23, în care triazolul menționat cuprinde:



sau tautomerii acestuia.

26. Negru de fum modificat conform revendicării 23, în care triazolul menționat este:

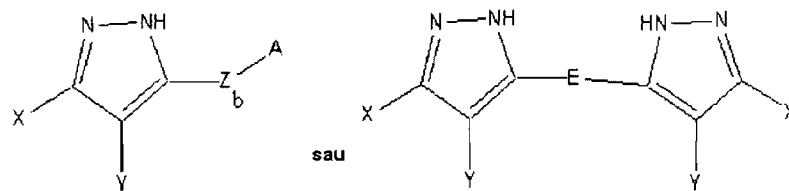


sau tautomerii acestuia, și

în care Y este H sau NH<sub>2</sub>.

27. Negru de fum modificat conform revendicării 23, în care negru de fum menționat has adsorbită pe acesta: 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 oricare corbinație a acestora.

28. Negru de fum modificat conform revendicării 23, având adsorbit pe acesta un pirazol care cuprinde:



sau tautomerii acestora;

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

X și Y sunt, în mod independent H, NH<sub>2</sub>, SH, NHHN<sub>2</sub>, CHO, COOR, COOH, CONR<sub>2</sub>, CN, CH<sub>3</sub>, OH, NDD', sau CF<sub>3</sub>, sau Y este R, unde fiecare X și Y sunt aceiași sau diferiți;

A este o grupare 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 hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic, substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde R și R', care sunt aceiași sau diferiți, sunt 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

k este un număr întreg de la 1 până la 8 atunci 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>, unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6; și

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

E este o grupare care conține polisulf.

29. Negru de fum modificat conform revendicării 22, în care gruparea adsorbită este:

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

oricare combinație a acestora, în care substanța de umplere modificat menționată îmbunătățește rezistența la abraziune atunci când este prezentă într-o compoziție de elastomer comparativ cu substanța de umplere menționată care este nemodificată.

30. Negru de fum modificat conform revendicării 29, în care a) este prezent și este un 1,2,4-triazol.

31. Negru de fum modificat conform revendicării 29, în care a) sau b) includ un substituent care conține sulf.

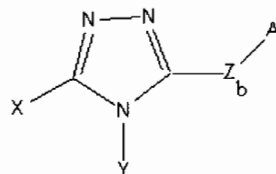
32. Negru de fum modificat conform revendicării 29, care mai cuprinde cel puțin o grupare chimică atașată la negrul de fum menționat.

33. Negru de fum modificat conform revendicării 32, în care gruparea chimică menționată este cel puțin o grupare organică.

34. Negru de fum modificat conform revendicării 33, în care gruparea organică menționată cuprinde:

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

35. Negru de fum modificat conform revendicării 34, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negrul de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestuia;

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde  $b$  este 0 sau 1;

$X$  cuprinde o legătură la substanța de umplere;

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

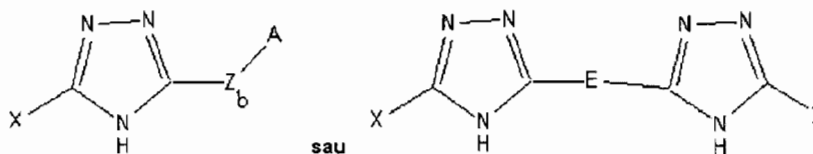
$A$  este o grupare funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil), sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde  $R$  și  $R'$ , care sunt aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

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

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

36. Negru de fum modificat conform revendicării 33, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestora;

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde  $b$  este 0 sau 1;

cel puțin un  $X$  cuprinde o legătură la substanța de umplere, și oricare  $X$  care rămâne cuprinde o legătură la substanța de umplere sau o grupare funcțională;

$A$  este o grupare funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil), sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde  $R$  și  $R'$ , care sunt aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

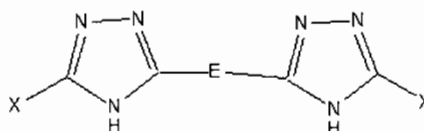
k este un număr întreg de la 1 până la 8 atunci când R este H și altfel k este 2 până la 8;

Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_x O(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$ , sau  $(CH_2)_x S(CH_2)_z$ , unde 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 polisulfură; și triazolul menționat este opțional N- substituit cu un substituent NDD', unde

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

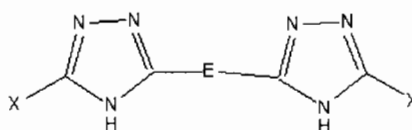
37. Negru de fum modificat conform revendicării 33, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la substanța de umplere negru de fum menționată și cuprinde:



sau tautomerii acestuia;

și cel puțin un X este legătura menționată și celălalt X este H, NH<sub>2</sub> sau OH.

38. Negru de fum modificat conform revendicării 33, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestuia;

unde E este S<sub>2</sub>,

X este H, OH sau NH<sub>2</sub>, sau cuprinde o legătură la substanța de umplere,

și

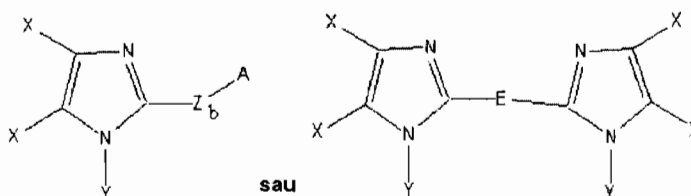
unde cel puțin un X cuprinde o legătură la substanța de umplere.

39. Negru de fum modificat conform revendicării 34, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și este o grupare 1,2,4-triazol-3-il.

40. Negru de fum modificat conform revendicării 34, în care gruparea organică menționată este triazol atașat la negru de fum menționat și este o grupare 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-il.

41. Negru de fum modificat conform revendicării 34, în care gruparea organică menționată este imidazol atașat la negrul de fum menționat.

42. Negru de fum modificat conform revendicării 34, în care imidazolul menționat este atașat la negru de fum menționat și cuprinde:



sau tautomerii acestora;

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

fiecare X cuprinde o legătură la substanța de umplere, H, alchil, aril, sau NH<sub>2</sub>, cu condiția ca cel puțin un X să cuprindă o legătură;

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

A este o grupare 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-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditiolanil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde R și R', care pot fi aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

k este un număr întreg de la 1 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>, unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6; și

E este o grupare care conține polisulf.

43. Negru de fum modificat conform revendicării 33, în care gruparea organică menționată cuprinde o grupare alifatică sau o grupare aromatică.

44. Negru de fum modificat conform revendicării 33, în care gruparea organică menționată cuprinde o grupare alchil sau o grupare aromatică având cel puțin o grupare 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-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanil), SOR sau SO<sub>2</sub>R, în care R și R', care sunt aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, hidrocarbură cu C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturată sau nesaturată, substituită sau nesubstituită, ramificată sau neramificată, și k este un număr întreg care este cuprins în intervalul de la 1 până 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>, unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6.

45. Negru de fum modificat conform revendicării 33, în care gruparea organică menționată cuprinde o grupare aromatică având a 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 aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, o hidrocarbură C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> saturată sau nesaturată, nesubstituită sau substituită, ramificată sau neramificată și k este un număr întreg de la 1 până 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>, unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6 și y este un număr întreg de la 1 până la numărul total de radicali -CH din radicalul aromatic.



46. Negru de fum modificat conform revendicării 1, în care gruparea chimică menționată este atașată și cuprinde o grupare aromatică având a formulă  $AyAr-$ , în care Ar este un radical aromatic și A 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  $N=NR$ ,  $NR_3^+X^-$ ,  $PR_3^+X^-$ ,  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ , o sare  $SSO_3^-$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanil), SOR sau  $SO_2R$ , în care R și R', care sunt aceiași sau diferiți, sunt, în mod independent hidrogen, o hidrocarbură  $C_1-C_{100}$  saturată sau nesaturată, nesubstituită sau substituită, ramificată sau neramificată, și k este un număr întreg care este cuprins în intervalul de la 1 până la 8, și  $X^-$  este o halogenură sau un anion derivat de la un acid mineral sau organic, Q este  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ , sau  $(CH_2)_xS(CH_2)_z$ , unde w este un număr întreg de la 2 până la 6 și x și z sunt, în mod independent numere întregi de la 1 până la 6, și y este un număr întreg de la 1 până la numărul total de radicali -CH din radicalul aromatic.

47. Negru de fum modificat conform revendicării 46, în care Ar menționat cuprinde o grupare triazol.

48. Negru de fum modificat conform revendicării 46, în care Ar menționat cuprinde o grupare pirazol.

49. Negru de fum modificat conform revendicării 46, în care Ar menționat cuprinde o grupare imidazol.

50. Negru de fum modificat conform revendicării 46, în care gruparea organică menționată este cel puțin a grupare aminometilfenil.

51. Negru de fum modificat conform revendicării 46, în care gruparea organică menționată este  $X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$ , unde cel puțin un X este o legătură la negru de fum și celălalt X este o legătură la negru de fum sau o grupare funcțională.

52. Negru de fum modificat conform revendicării 46, în care gruparea organică menționată cuprinde cel puțin o sulfură sau polisulfură aromatică.

53. Negru de fum modificat, conform oricăreia dintre revendicările 10-52, având o cantitate adsorbită de la 0,01 până la 10 micromoli de grupări heterociclice/m<sup>2</sup> suprafață specifică a negrului de fum.
54. Negru de fum modificat, conform oricăreia dintre revendicările 32-52, având o cantitate atașată de la 0,01 până la 6 micromoli de grupări heterociclice/m<sup>2</sup> suprafață specifică a negrului de fum.
55. Negru de fum modificat, conform oricăreia dintre revendicările 1-54, în care negrul de fum modificat menționat îmbunătățește rezistența la abraziune atunci când este prezent într-o compoziție de elastomer în comparație cu negrul de fum care nu este modificat, dar are același conținut de PAH și STSA substanțial similară.
56. Negru de fum modificat conform revendicării 55, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 10%.
57. Negru de fum modificat conform revendicării 55, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 50%.
58. Negru de fum modificat conform revendicării 55, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 75%.
59. Negru de fum modificat conform revendicării 55, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 100%.
60. Substanță de umplere modificată conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 54, în care negrul de fum modificat menționat îmbunătățește rezistența la abraziune atunci când este prezent într-o compoziție de elastomer în comparație cu negru de fum menționat care este nemodificat, dar are același conținut de PAH și STSA, și îmbunătățește (scade) histerezisul atunci când este prezent în compoziția de elastomer menționată în comparație cu negru de fum menționat care este nemodificat, dar are același conținut de PAH.
61. Substanță de umplere modificată conform revendicării 60, în care histerezisul

menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 5%.

62. Negru de fum modificat conform revendicării 60, în care histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 10%.

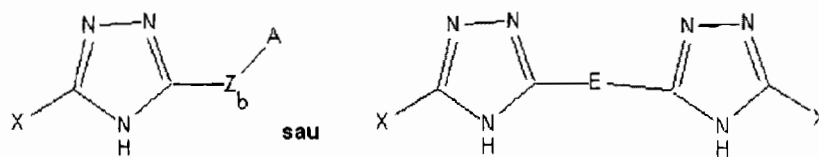
63. Negru de fum modificat conform revendicării 60, în care histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 20%.

64. Negru de fum modificat conform revendicării 60, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 10% și histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 5%.

65. Negru de fum modificat conform revendicării 60, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 50% și histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 10%.

66. Negru de fum modificat conform revendicării 60, în care rezistența la abraziune menționată este crescută cu cel puțin 75% și histerezisul menționat este îmbunătățit (scăzut) cu cel puțin 15%.

67. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care gruparea chimică menționată este atașată și este un triazol care cuprinde:



sau tautomerii acestora,

în care  $Z_b$  este o grupare alchilen, unde b este 0 sau 1;

cel puțin un X cuprinde o legătură la substanța de umplere și oricare X care rămâne cuprinde o legătură la substanța de umplere sau o grupare funcțională;

A este o grupare funcțională care este  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) sau 2-(1,3-ditiolanil); sau un radical hidrocarbonat linear, ramificat, aromatic sau ciclic substituit cu una sau mai multe dintre grupările funcționale menționate;

unde R și R', care pot fi aceiași 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 nesubstituit sau substituit, arilen, heteroarilen, sau alchilarilen;

k este un număr întreg de la 1 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>, unde x este 1 până la 6, z este 1 până la 6, și w este 2 până la 6;

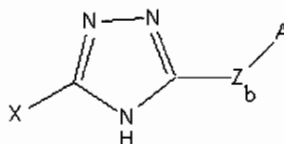
E este un radical care conține polisulfură; și

triazolul menționat este opțional N- substituit cu un substituent NDD',

unde

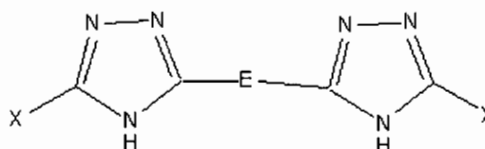
D și D', care sunt aceiași sau diferiți, sunt H sau C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alchil.

68. Negru de fum modificat conform revendicării 67, în care triazolul menționat este:



sau tautomerii acestuia.

69. Negru de fum modificat conform revendicării 67, în care triazolul menționat este:



sau tautomerii acestuia.

70. Negru de fum modificat, conform oricăreia dintre revendicările 32-52 sau 67-69, având o cantitate atașată de la 0,1 până la 6 moli/m<sup>2</sup> suprafață a substanței de umplere.

71. Negru de fum modificat, conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 70, în care negrul de fum menționat îmbunătățește histerezisul atunci când este prezent într-o compoziție elastomerică în comparație cu negru de fum menționat care este

nemodificat.

72. Negru de fum modificat conform revendicării 71, în care histerezisul menționat este scăzut cu cel puțin 5%.

73. Negru de fum modificat conform revendicării 71, în care histerezisul menționat este scăzut cu cel puțin 10%.

74. Negru de fum modificat conform revendicării 71, în care histerezisul menționat este scăzut cu cel puțin 20%.

75. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care gruparea chimică menționată atașată este  $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ , în care Ar și Ar' sunt aceiași sau diferiți și sunt arilen sau heteroarilen; k este un număr întreg de la 1 până la 8; q este un număr întreg de la 0 până la 4; și r este un număr întreg de la 0 până la 4.

76. Negru de fum modificat conform revendicării 75, în care Ar și Ar' sunt un arilen; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

77. Negru de fum modificat conform revendicării 75, în care Ar și Ar' sunt fenilen; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

78. Negru de fum modificat conform revendicării 75, în care k este 2.

79. Negru de fum modificat conform revendicării 75, în care Ar și Ar' sunt a heteroarilen; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

80. Negru de fum modificat conform revendicării 75, în care Ar și Ar' sunt benzotiazolilen; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

81. Negru de fum modificat conform revendicării 75, în care k este 2.

82. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care gruparea chimică menționată este  $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ , în care Ar este un arilen sau a heteroarilen; Ar'

este un aril sau un heteroaril; k este un număr întreg de la 1 până la 8; q este un număr întreg de la 0 până la 4; și r este un număr întreg de la 0 până la 4.

83. Negru de fum modificat conform revendicării 82, în care Ar este un arilen; Ar' este un aril; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

84. Negru de fum modificat conform revendicării 82, în care Ar este fenilen; Ar' este fenil; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

85. Negru de fum modificat conform revendicării 82, în care Ar este fenilen; Ar' este un heteroaril; k este un număr întreg de la 1 până la 8; și q și r sunt 0,

86. Negru de fum modificat conform revendicării 82, în care Ar este fenilen; Ar' este benzotiazolil; k este un număr întreg de la 2 până la 4; și q și r sunt 0,

87. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care gruparea chimică menționată este  $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$  în care k este un număr întreg de la 2 până la 8.

88. Negru de fum modificat conform revendicării 10, în care gruparea chimică menționată este  $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$  și k este 2.

89. Negru de fum modificat, conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 88, în care negrul de fum este negrafitizat.

90. Compoziție elastomerică cuprinzând negru de fum modificat, conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 89 și cel puțin un elastomer.

91. Un articol de fabricație care cuprinde compoziția elastomerică conform revendicării 90,

92. Articol conform revendicării 91, în care articolul menționat este o anvelopă sau o componentă a acesteia.

93. Articol conform revendicării 91, în care articolul menționat este o bandă de rulare sau flancul anvelopei.

94. Metodă pentru a îmbunătăți rezistența la abraziune într-o compoziție elastomerică cuprinzând introducerea a cel puțin un negru de fum modificat conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 89 în compoziția elastomerică menționată înainte de întărire.

95. Metodă pentru a îmbunătăți (descrește) histerezisul într-o compoziție elastomerică cuprinzând introducerea a cel puțin un negru de fum modificat conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 89 în compoziția elastomerică menționată înainte de întărire.

96. Metodă pentru a crește rezistența la abraziune și pentru a descrește histerezisul într-o compoziție elastomerică cuprinzând introducerea negrului de fum modificat conform oricăreia dintre revendicările 1 până la 89 în compoziția elastomerică menționată înainte de întărire.

97. Procedeu pentru obținerea negrului de fum modificat, procedeul menționat cuprinzând:

introducerea într-un reactor a cel puțin o materie primă din care se obține negru de fum în unul sau mai multe puncte de alimentare și combinarea respectivei cel puțin o materie primă din care se obține negru de fum cu un curent de gaze fierbinți pentru a forma negru de fum și specii PAH într-un flux de reacție și fluxul de reacție menționat se deplasează în aval de la respectivul unul sau mai multe puncte de alimentare și expunerea fluxului de reacție menționat la o temperatură suficientă pentru a distruge în mod substanțial speciile de PAH menționate și apoi stingerea reacției, fluxul de reacție conținând negrul de fum, și

recuperarea negrului de fum menționat având un conținut de PAH 22 de 75 ppm sau mai puțin după respectiva stingere a reacției;

și apoi atașarea și/sau adsorbția uneia sau mai multor grupări chimice pe negrul de fum menționat.

98. Procedeu pentru obținerea negrului de fum modificat, procedeul menționat

cuprinzând:

introducerea într-un reactor a cel puțin o materie primă din care se obține negru de fum în unul sau mai multe puncte de alimentare și combinarea respectivei cel puțin o materie primă din care se obține negru de fum cu un curent de gaze fierbinți pentru a forma negru de fum și specii PAH într-un flux de reacție, și fluxul de reacție menționat se deplasează în aval de la respectivul unul sau mai multe puncte de alimentare și expunerea fluxului de reacție menționat la o temperatură suficientă pentru a distruge în mod substanțial speciile de PAH menționate și ia dezactiva cel puțin parțial suprafața negrului de fum menționat și apoi stingerea reacției, fluxul de reacție conținând negrul de fum, și

recuperarea negrului de fum menționat având un conținut de PAH 22 de 75 ppm sau mai puțin după respectiva stingere a reacției;

și apoi atașarea și/sau adsorbția uneia sau mai multor grupări chimice pe negrul de fum menționat pentru restabilirea cel puțin parțială a unuia sau mai multora dintre proprietățile pierdute la dezactivarea suprafeței formarea negrului de fum modificat menționat.

99. Procedeu conform revendicării 98, în care fluxul de reacție menționat are un timp de staționare este de 10 până la 500 ms.

100. Procedeu conform revendicării 99, în care fluxul de reacție menționat are un timp de staționare de 30 până la 300 ms la o temperatură de la aproximativ 1200°C până la aproximativ 1800°C.

101. Procedeu conform revendicării 98, în care temperatura este atinsă prin introducerea unuia sau a mai multor fluxuri conținând oxidant la fluxul de reacție după ce suprafața specifică a negrului de fum a fost formată și înainte de stingerea menționată a reacției.

102. Procedeu pentru obținerea negrului de fum modificat, procedeul menționat cuprinzând:

supunerea negrului de fum de pornire având un conținut de PAH de peste 75 ppm unui tratament la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 1200°C până la 1800°C pentru o perioadă de timp de la 30 minute până la 4 ore suficientă



pentru recoacerea negrului de fum și distrugerea substanțială a conținutului de PAH astfel încât să aibă un conținut redus de PAH de 50 ppm sau mai puțin, și

apoi atașarea și/sau adsorbția uneia sau a mai multor grupări chimice în negrul de fum menționat.

103. Procedeu conform revendicării 102, în care respectivul conținut redus de PAH este 10 ppm sau mai puțin.

104. Procedeu conform revendicării 103, în care negrul de fum de pornire menționat este dezactivat pe suprafață în timpul tratamentului la temperatură, menționat.

Denumire	Număr CAS	MW	Structură-formulă
1 Benzo(a)antracen	56-55-3	228.29	
2 Benzo(a)piren	50-32-8	252.31	
3 Benzo(e)piren	192-97-2	252.31	
4 Benzo(b)fluorantren	205-99-2	252.31	
5 Benzo(j)fluorantren	205-82-3	252.31	
6 Benzo(k)fluorantren	207-08-9	252.31	
7 Crisen	218-01-9	228.29	
8 Dibenzo(a,h)antracen	53-70-3	278.35	
9 Naftalen	91-20-3	128.17	
10 Acenaftilen	208-96-8	152.19	
11 Acenaften	83-32-9	154.21	
12 Fluoren	86-73-7	166.22	
13 Fenantren	85-01-8	178.23	
14 Antracen	120-12-7	178.23	
15 Florantren	206-44-0	202.35	
16 Piren	129-00-0	202.35	
17 Benzo(g,h,i)perilen	191-24-2	276.33	
18 Indeno(1,2,3-cd)piren	193-39-5	276.33	
18 Ciclopenta(c,d)piren	27208-37-3	226.27	
20 Benzo(g,h,i)fluorantren	203-12-3	226	
21 Perilen	198-55-0	252.31	
22 Antrantren	191-26-4	276.33	
23 Coronen	191-07-1	300.35	

FIG.1

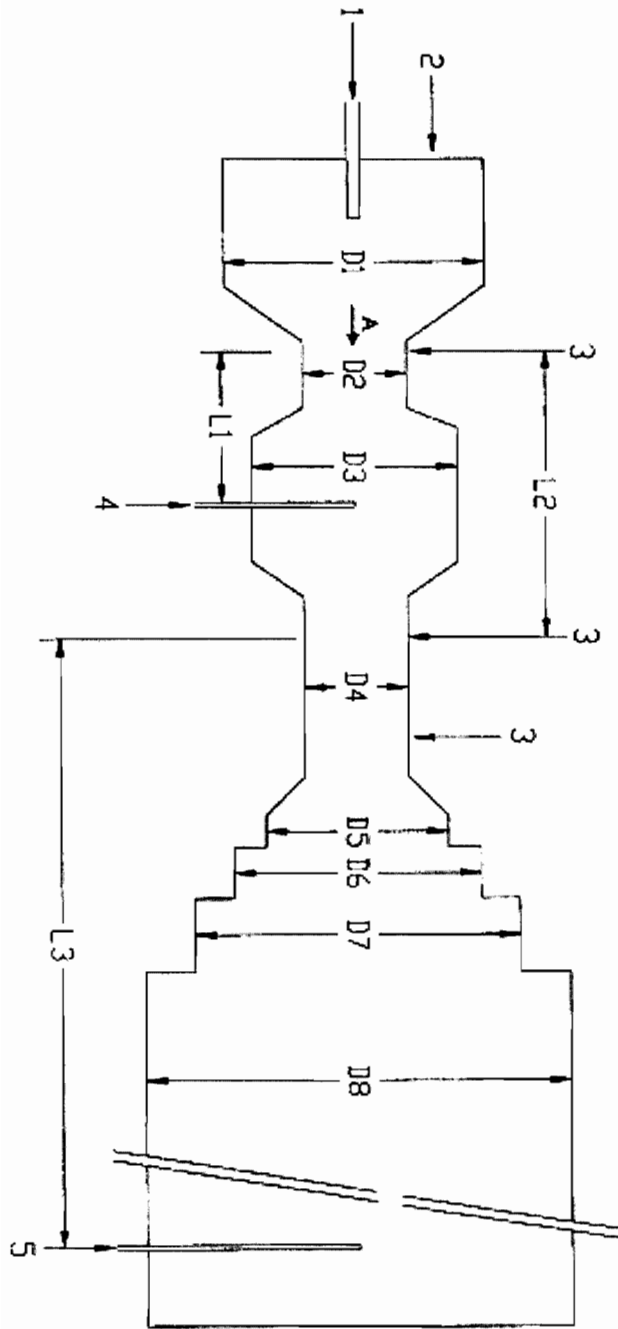


FIG.2