

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 302 267

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*C09C 1/50* (2006.01)

*C09C 1/56* (2006.01)

*C08K 3/04* (2006.01)

*C08L 21/00* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-3660**  
(22) Přihlášeno: **17.04.1998**  
(30) Právo přednosti: **18.04.1997 US 08/837493**  
(40) Zveřejněno: **14.06.2000**  
(**Věstník č. 6/2000**)  
(47) Uděleno: **13.12.2010**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **19.01.2011**  
(**Věstník č. 3/2011**)  
(86) PCT číslo: **PCT/US1998/007554**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/047971**

(56) Relevantní dokumenty:

EP 278 743 A; WO 96/37547 A; US 3 676 070 B.

(73) Majitel patentu:

CABOT CORPORATION, Boston, MA, US

(72) Původce:

Mahmud Khaled, Tyngsboro, MA, US

Wang Meng-Jiao, Lexington, MA, US

Kutsovsky Yakov E., Arlington, MA, US

(74) Zástupce:

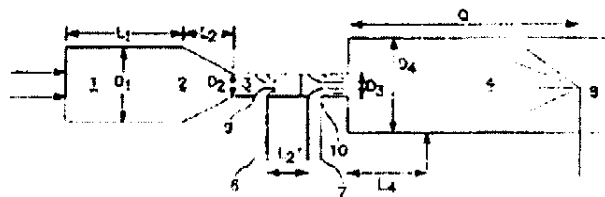
Dr. Karel Čermák, Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík, tento agregát, elastomerní kompozice obsahující tento agregát a způsob zlepšení odolnosti proti smyku na mokrému povrchu a valivého odporu této elastomerní kompozice**

(57) Anotace:

Podstat způsobu výroby agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík spočívá v tom, že zahrnuje: a) zavedení první výchozí suroviny do prvního stupně víceúrovňového reaktoru; b) zavedení alespoň jedné následné výchozí suroviny do víceúrovňového reaktoru v místě ležícím za uvedeným prvním stupněm, přičemž alespoň jedna z výchozích surovin obsahuje směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující saze a ostatní zavedené výchozí suroviny v případě, že neobsahují uvedenou směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující saze, obsahují rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující křemík nebo surovinu poskytující saze; c) provoz uvedeného reaktoru při teplotě dostatečné pro rozklad sloučeniny obsahující křemík a pro pyrolýzu sloučeniny poskytující saze za vzniku agregátu; a d) izolaci agregátu, jakož i uvedený agregát, elastomerní kompozice obsahující tento agregát a způsob zlepšení odolnosti proti smyku na mokrému povrchu a valivého odporu této elastomerní kompozice zavedením uvedeného agregátu do kompozice.



CZ 302267 B6

**Způsob výroby agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík, tento agregát, elastomerní kompozice obsahující tento agregát a způsob zlepšení odolnosti proti smyku na mokřém povrchu a valivého odporu této elastomerní kompozice**

5

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík, tohoto agregátu, elastomerní kompozice obsahující tento agregát a způsobu zlepšení odolnosti proti smyku na mokřém povrchu a valivého odporu této elastomerní kompozice.

10

Dosavadní stav techniky

Saze mají rozsáhlé uplatnění jako pigmenty, plniva a vyztužující činidla při výrobě kaučukových a dalších elastomerních sloučenin. Saze jsou použitelné zejména jako vyztužující činidla při výrobě elastomerních sloučenin určených pro výrobu pneumatik.

15

Saze se zpravidla vyrábí v pecním reaktoru pyrolýzou uhlovodíkové výchozí suroviny horkými odplyny, při níž vznikají produkty spalování, které obsahují částice sazí. Saze existují ve formě agregátů a naopak agregáty jsou tvořeny částicemi sazí. Nicméně samostatné částice sazí běžně nezávisle na agregátu neexistují. Saze jsou zpravidla charakterizovány na základě analytických vlastností, které neomezujícím způsobem zahrnují velikost částic a specifické povrchové plochy; velikost, tvar a distribuci agregátů; a chemické a fyzikální vlastnosti povrchu. Vlastnosti sazí se analyticky stanoví pomocí v daném oboru známých testů. Například povrchová plocha adsorbující dusík (měřeno podle ASTM zkušební postupu D3037 – metoda A) a hodnota adsorpce cetyltrimethyl-amoniumbromidu (CTAB) (měřeno podle ASTM zkušební postupu D3765 [09.01]) jsou hodnoty týkající se specifické povrchové plochy. Absorpce dibutylftalátu mletými sazemi (CDBP) (měřeno podle ASTM zkušební postupu D3493–86) a nemletými sazemi (DBP) (měřeno podle ASTM zkušební postupu D2414–93) jsou zase hodnoty týkající se struktury agregátu. Hodnota navázaného kaučuku se zase týká povrchové aktivity sazí. Vlastnosti daných sazí závisí na výrobních podmínkách a lze je modifikovat například změnou teploty, tlaku, výchozí suroviny, doby strávené v reaktoru, teploty zhášení, výrobní kapacity anebo změnou dalších parametrů.

20

25

30

35

Dokument EP 0 278 743 popisuje způsob výroby magnetických sazí. Tento způsob zahrnuje vstřikování sloučenin přechodových kovů po vytvoření primárních částic sazí. V tomto dokumentu není nikde uveden agregát obsahující obě fáze. Namísto toho popsany způsob vede k vytvoření dvou odlišných typů částic obsahujících vždy jednu z uvedených fází. Tyto jednotlivé fáze mohou být zkondenzovány nebo vzájemně vázány, ale vždy jde o dvě vzájemně odlišitelné fáze. Řádky 57 až 59 strany 5 tohoto dokumentu uvádějí, že jemné kovové částice jsou jednotně vázány k primárním sazným částicím za vzniku integrální struktury. Na řádcích 14 až 18 strany 6 tohoto dokumentu se uvádí, že jemné kovové částice jsou dispergovány v primárních částicích sazí a potom ztaveny a vzájemně vázány. Podle tohoto vynálezu se však fáze druhu obsahujícího kov vytvoří v rámci tvorby sazné fáze a není vázána k již předem vytvořenému agregátu sazí, jako je tomu při způsobu podle dokumentu EP 0 278 743. V rámci této přihlášky vynálezu má vytvořený agregát vícečetné fáze, přičemž tyto fáze však nelze považovat za vzájemně vázané odlišné částice. Vzhledem k tomu, že získaný produkt podle této přihlášky je odlišný od produktu získaného podle uvedeného dokumentu, potom je logické, že i způsob jeho výroby musí být odlišný od popsání způsobu dosavadního stavu techniky.

40

45

50

Dokument WO 96/37547 uvádí, že odpařitelná sloučenina může být zavedena v separátním místě, které je odlišné od místa pro zavedení vsázky pro vytvoření šarže obsahující saze. V tomto dokumentu však není uvedena žádná zmínka o zavedení směsi rozložitelné nebo odpařitelné sloučeniny obsahující křemík do šarže poskytující saze a o následném zavedení druhé vsázky.

55

Dokument WO 96/37547 uvádí jedno vstřikování vsázky poskytující saze a jedno vstřikování odpařitelné nebo rozložitelné sloučeniny obsahující křemík. Dokument WO 96/37547 neuvádí žádné další vstřikování vsázky v případě, že již byly zavedeny vsázka poskytující saze a odpařitelná nebo rozložitelná sloučenina obsahující křemík.

Patent US 3 676 070 se týká zabránění rozkladu záruvzdorného obložení, přičemž se saze vyrábí zavedením oxidu hlinitého nebo zirkoničitého do reaktoru. Podle tohoto dokumentu se tvoří pouze saze a nikoliv agregát obsahující uhlíkovou fázi a fázi druhu obsahujícího kov. Účel zavedení oxidu zirkoničitého a dosažený výsledek jsou zcela odlišné od předmětu této přihlášky vynálezu.

Při výrobě pneumatik je zpravidla žádoucí použít pro výrobu běhounů a dalších částí pneumatiky sloučeniny obsahující saze. Vhodnou sloučeninou pro výrobu běhounu je například elastomerní sloučenina, která udílí finální pneumatice vysokou odolnost proti oděru a dobrou hysterezní vyváženost při různých teplotách. Pneumatika, která vykazuje vysokou odolnost proti oděru, je žádaná, protože odolnost proti oděru je přímo úměrná její životnosti. V případě sloučenin určených pro výrobu běhounů fyzikální vlastnosti sazí přímo ovlivňují odolnost proti oděru a hysterezi. Saze s vysokou hodnotou povrchové plochy a malou velikostí částic budou zpravidla sloučeninám určeným pro výrobu běhounů udílet vysokou odolnost proti oděru a vysokou hysterezi. Koncentrace sazí v elastomerních sloučeninách rovněž ovlivňuje odolnost těchto elastomerních sloučenin proti oděru. Do určité koncentrace se s rostoucí koncentrací odolnost proti oděru zvyšuje, zatímco za touto optimální koncentrací se odolnost proti oděru snižuje.

Hystereze elastomerní sloučeniny se týká energie spotřebované při cyklické deformaci. Jinými slovy, hystereze elastomerní kompozice odpovídá rozdílu mezi energií aplikovanou na deformaci elastomerní kompozice a energií uvolňovanou při regeneraci elastomerní kompozice do původního, nezdeformovaného stavu. Hystereze je charakterizována ztrátovým tangentem  $\tan \delta$ , což je poměr ztrátového modulu ku zásobnímu modulu (tj. viskózního modulu ku elastickému modulu). Pneumatiky vyrobené ze sloučeniny, která má nízkou hysterezi měřenou při vyšších teplotách, například 40 °C nebo vyšší teplotě, budou mít snížený valivý odpor, což bude mít zase za následek snížení spotřeby paliva u vozidla, které tuto pneumatiku používá. Současně budou mít běhouny pneumatik s vyšší hysterezní hodnotou, měřeno při nízké teplotě, například 0 °C nebo nižší, vysokou odolnost proti smyku na vlhké vozovce, což zvýší bezpečnost jízdy, takže sloučenina určená pro výrobu běhounů, která vykazuje nízkou hysterezi při vysokých teplotách a vysokou hysterezi při nízkých teplotách, může být považována za sloučeninu s dobrou hysterezní vyvážeností.

Existuje celá řada dalších aplikací, kde se saze používají pro poskytnutí elastomeru, který vykazuje dobrou hysterezní vyváženost, ale u kterých není důležitým faktorem odolnost proti oděru. Těmito aplikacemi je neomezujícím způsobem například použití při výrobě jednotlivých složek pneumatik, například běhounů, bočnice, kostry, korunky, patky, kompozice kordové tkaniny; úchytů motoru; a hnacích a samonosných pásů.

Jako vyztužující činidlo (nebo plnivo) pro elastomery se rovněž používá silika. Nicméně použitím samotné siliky jako vyztužujícího činidla pro elastomer se dosahuje slabého výkonu v porovnání s výsledky dosaženými při použití samotných sazí jako vyztužujícího činidla. Je teoreticky dokázáno, že silná interakce plnivo-plnivo a slabá interakce plnivo-elastomer je způsobena slabým výkonem siliky. Interakci silika-elastomer lze zvýšit chemickým spojením těchto dvou složek pomocí chemického vazebného činidla, například bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrakisulfanu, který je komerčně dostupný jako Si-69 od společnosti Degussa AG, Německo. Vazebná činidla, jako například Si-69, tvoří chemickou vazbu mezi elastomerem a silikou, čímž naváží siliku na elastomer.

V případě chemického navázání siliky na elastomer se zvýší určité výkonnostní charakteristiky výsledné elastomerní kompozice. Pokud se tyto elastomerní sloučeniny zabudují do pneumatik, potom poskytnou zvýšenou hysterezní vyváženost, nicméně elastomerní sloučeniny, které obsa-

hují jako základní vyztužující činidlo siliku, vykazují nízkou tepelnou vodivost, vysoký elektrický odpor, vysokou hustotu a špatnou zpracovatelnost.

5 Pokud se jako vyztužující činidlo v elastomerních kompozicích použijí samotné saze, potom se chemicky nenaváží na elastomer, ale povrch sazí poskytne mnoho míst pro interakci s elastome-  
rem. I když použití vazebného činidla může v případě sazí poskytnout určité zlepšení výkonu  
elastomerní kompozice, není toto zlepšení srovnatelné se zlepšením dosaženým při použití  
vazebného činidla v případě siliky.

10

#### Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby agregátu obsahujícího saznou fází a fází druhu obsahujícího křemík, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje: a) zavedení první výchozí suroviny do  
15 prvního stupně vícestupňového reaktoru; b) zavedení alespoň jedné následné výchozí suroviny do  
vícestupňového reaktoru v místě ležícím za uvedeným prvním stupněm, přičemž alespoň jedna  
z výchozích surovin obsahuje směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující kře-  
mík a výchozí suroviny poskytující saze a ostatní zavedené výchozí suroviny v případě, že neob-  
sahují uvedenou směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík a výchozí  
20 suroviny poskytující saze, obsahují rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující  
křemík nebo surovinu poskytující saze; c) provoz uvedeného reaktoru při teplotě dostatečné pro  
rozklad sloučeniny obsahující křemík a pro pyrolýzu sloučeniny poskytující saze za vzniku agre-  
gátu; a d) izolaci agregátu.

25 Výhodně je vícestupňovým reaktorem dvoustupňový reaktor obsahující první a druhý stupeň,  
přičemž do druhého stupně se zavádí další výchozí surovina. Výhodně první výchozí surovina  
obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a jedna z dalších výchozích surovin obsahuje výchozí  
surovinu poskytující saze a sloučeninu obsahující křemík. Výhodně první výchozí surovina obsa-  
huje výchozí surovinu poskytující saze a druhá výchozí surovina obsahuje směs výchozí suroviny  
30 poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík. Výhodně alespoň jedna z výchozích surovin  
obsahuje ředidlo. Výhodně je ředidlo přítomno ve výchozí surovině, která obsahuje sloučeninu  
obsahující křemík. Výhodně výchozí surovina poskytující saze v uvedené směsi obsahuje alko-  
hol. Výhodně je uvedené činidlo přítomno v množství dostatečném buď pro zvýšení průtoku  
výchozí suroviny nebo pro snížení teploty reaktoru okolo bodu zavádění výchozí suroviny.  
35 Výhodně první výchozí surovina v podstatě sestává ze směsi výchozí suroviny poskytující saze a  
sloučeniny obsahující křemík. Výhodně je 10% hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství  
výchozí suroviny poskytující saze, použitého v rámci způsobu, přítomno v první výchozí surovi-  
ně. Výhodněji je 40% hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství výchozí suroviny poskytující  
saze, použitého v rámci způsobu, přítomno v první výchozí surovině. Výhodně první výchozí  
40 surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a druhá výchozí surovina obsahuje výchozí  
surovinu poskytující saze, sloučeninu obsahující křemík a ředidlo. Výhodně způsob zahrnuje: a)  
zavedení první výchozí suroviny do prvního stupně vícestupňového reaktoru majícího alespoň tři  
stupně pro zavádění výchozích surovin; b) zavedení alespoň druhé a třetí výchozí suroviny do  
reaktoru v místě ležícím za uvedeným prvním stupněm, přičemž alespoň jedna z výchozích suro-  
vin obsahuje směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík a výchozí  
45 suroviny poskytující saze; a reaktor má teplotu dostatečnou pro rozklad sloučeniny obsahující  
křemík a pro vytvoření sazí ze sloučeniny poskytující saze. Výhodně každá výchozí surovina  
obsahuje směs výchozí suroviny poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík. Výhodně třetí  
výchozí surovina v podstatě sestává ze sloučeniny obsahující křemík. Výhodně druhá a třetí  
50 výchozí surovina obsahují směs sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující  
saze. Výhodně výchozí surovina poskytující saze v uvedené směsi obsahuje alkohol. Výhodně je  
10% hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství výchozí suroviny poskytující saze, použitého  
v rámci způsobu, přítomno v první výchozí surovině. Výhodněji je 40% hmotn. až 100 % hmotn.  
celkového množství výchozí suroviny poskytující saze, použitého v rámci způsobu, přítomno

v první výchozí surovině. Výhodně alespoň jedna výchozí surovina dále obsahuje sloučeninu obsahující bor.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby agregátu obsahujícího saznou fází a fází druhu obsahujícího kov a případně fází druhu obsahujícího křemík, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje: a) zavedení první výchozí suroviny do prvního stupně vícestupňového reaktoru; b) zavedení alespoň jedné další výchozí suroviny do vícestupňového reaktoru v místě ležícím za uvedeným prvním stupněm, přičemž alespoň jedna z výchozích surovin obsahuje výchozí surovinu poskytující saze, alespoň jedna výchozí surovina obsahuje alespoň jednu rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující kov a případně alespoň jedna výchozí surovina dále obsahuje rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující křemík; c) provoz uvedeného reaktoru při teplotě dostatečné pro rozklad nebo těkání sloučeniny obsahující kov a pro pyrolýzu sloučeniny poskytující saze za vzniku agregátu a pokud je přítomna rozkladu podléhající nebo těkavá sloučenina obsahující křemík, dostatečné pro rozklad nebo těkání této sloučeniny obsahující křemík za vzniku agregátu; a d) izolaci finálního agregátu.

Výhodně je sloučeninou obsahující kov sloučenina obsahující hliník, zinek, hořčík, vápník, titan, vanad, kobalt, nikl, zirkonium, cín, antimon, chrom, neodym, olovo, tellur, baryum, cesium, železo a molybden nebo jejich směsi. Výhodně alespoň jedna výchozí surovina obsahuje alespoň dvě různé sloučeniny obsahující kov. Výhodně alespoň jedna výchozí surovina dále obsahuje sloučeninu obsahující bor. Výhodně způsob obsahuje alespoň třístupňové zavádění výchozí suroviny do vícestupňového reaktoru, přičemž výchozí surovina v každém stupni obsahuje alespoň jednu z a) výchozí suroviny poskytující saze; b) alespoň jedné rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující kov; a případně c) rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík; přičemž tyto výchozí suroviny společně obsahují alespoň výchozí surovinu poskytující saze a alespoň jednu rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující kov. Výhodně se dále izolují saze, silika nebo jejich směs. Výhodně se dále izolují saze, oxid kovu nebo jejich směs.

Předmětem vynálezu je rovněž agregát obsahující saznou fází a fází druhu obsahujícího křemík, jehož podstata spočívá v tom, že je charakterizován alespoň jednou z následujících charakteristik:

- a) rozdíl mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou a t-plochou je 2 až 100  $m^2/g$ ;
- b) rozdíl mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou a t-plochou po ošetření kyselinou fluorovodíkovou je 1 až 50  $m^2/g$ ;
- c) poměr 1) rozdílu mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou agregátu po a před ošetřením kyselinou fluorovodíkovou ku 2) hmotnostním procentům obsahu křemíku v tomto agregátu bez zpracování kyselinou fluorovodíkovou je 0,1 až 10;
- d) hmotnostní průměrná velikost agregátu, měřeno DCP, po zpracování kyselinou fluorovodíkovou se sníží o 5 % až 40 % oproti hmotnostní průměrné velikosti agregátu nezpracovaného kyselinou fluorovodíkovou;
- e) obsah popela siliky v agregátech je 0,05 % až 1 %, vztaženo k hmotnosti agregátu po zpracování kyselinou fluorovodíkovou a k popelu pocházejícímu ze sloučeniny obsahující křemík; a
- f) BET povrchová plocha popela siliky v agregátu se pohybuje od 200  $m^2/g$  do 700  $m^2/g$ .

Výhodně je agregát charakterizován alespoň dvěma z uvedených charakteristik. Výhodně je agregát charakterizován alespoň třemi z uvedených charakteristik. Výhodně je agregát charakterizován alespoň čtyřmi z uvedených charakteristik. Výhodně je agregát charakterizován a) a b). Výhodně je agregát charakterizován a) a c). Výhodně je agregát charakterizován a). Výhodně je agregát charakterizován b). Výhodně je agregát charakterizován c). Výhodně je agregát charakterizován d). Výhodně je agregát charakterizován e). Výhodně je agregát charakterizován a) a f). Výhodně má agregát t-plochu větší než 100  $m^2/g$  a rozdíl mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou a t-plochou 10 až 50  $m^2/g$ . Pokud je agregát zpracován kyselinou fluorovodíkovou, potom má výhodně rozdíl mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou a t-plochou 5 až 40  $m^2/g$ . Výhodně je poměr

pro c) 0,1 až 5. Výhodně je agregát charakterizován f). Výhodně agregát obsahuje elementární křemík v množství 0,1 % hmotn. až 25 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu. Výhodněji agregát obsahuje elementární křemík v množství 4 % hmotn. až 10 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu. Ještě výhodněji agregát obsahuje elementární křemík v množství 8 % hmotn. až 15 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu.

Předmětem vynálezu je rovněž elastomerní kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje alespoň jeden elastomer a výše definovaný agregát a případně vazebné činidlo.

Výhodně elastomer obsahuje přírodní kaučuk, polyisoprén, polybutadien, emulzi SBR, roztok SBR, funkcionalizovaný SBR, NBR, butylkaučuk, EPDM, EPM nebo homopolymery nebo kopolymery na bázi 1,3-butadienu, styrenu, isoprénu, isobutylenu, 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, akrylonitrilu, ethylenu, propylenu nebo jejich derivátů. Výhodně elastomerní kompozice dále obsahuje vytvrzovací činidlo, vyztužující plnivo, vazebné činidlo, pomocné zpracovatelské prostředky, olejová nastavovadla, antidegradační činidla nebo jejich kombinace. Výhodně elastomerní kompozice dále obsahuje siliku, saze nebo jejich směsi. Výhodně elastomerní kompozice dále obsahuje siliku, saze, modifikované saze, které na sobě mají navázanou organickou skupinu, modifikovanou siliku, saze alespoň částečně potažené silikou nebo jejich kombinace. Výhodně má agregát na sobě navázanou organickou skupinu. Výhodně elastomerní kompozice dále obsahuje agregát obsahující saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík a má na sobě navázanou alespoň jednu organickou skupinu. Výhodně má elastomerní kompozice sníženou hysterezi při vyšší teplotě, přičemž jako vyšší teplota je definována teplota od 20 °C do 100 °C. Výhodně má elastomerní kompozice snížený valivý odpor, pokud se použije ve sloučeninách pro výrobu pneumatik. Výhodně má elastomerní kompozice v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze vyšší odolnost proti smyku na mokřém podkladu. Výhodně má elastomerní kompozice v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze o více než 3 % vyšší odolnost proti smyku na mokřém podkladu. Výhodně má elastomerní kompozice v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze o více než 3 % až o 20 % vyšší odolnost proti smyku na mokřém podkladu.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob zlepšení odolnosti elastomerní kompozice proti smyku na mokřém povrchu, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje zavedení výše definovaného agregátu do elastomerní kompozice.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob zlepšení valivého odporu elastomerní kompozice, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje zavedení výše definovaného agregátu do elastomerní kompozice.

Předmětem vynálezu je rovněž agregát, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík a má rozdíl mezi BET (N<sub>2</sub>) plochou a t-plochou alespoň 19,4 m<sup>2</sup>/g. Výhodně se uvedený rozdíl pohybuje od 19,4 m<sup>2</sup>/g do 52,6 m<sup>2</sup>/g. Výhodně agregát obsahuje elementární křemík v množství 0,1 % hmotn. až 25 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu. Výhodněji agregát obsahuje elementární křemík v množství 0,5 % hmotn. až 10 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu.

Předmětem vynálezu je rovněž elastomerní kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje alespoň jeden elastomer a výše definovaný agregát a případně vazebné činidlo. Výhodně má elastomerní kompozice zvýšenou odolnost proti smyku na mokřém podkladu. Výhodně má elastomerní kompozice snížený valivý odpor.

Předchozí obecný a následující podrobný popis včetně příkladů provedení je třeba chápat pouze jako ilustrativní popis který nikterak neomezuje rozsah vynálezu, jenž je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Doprovodný obrázek, který je součástí přihlášky vynálezu a který dále ilustruje jedno provedení vynálezu, slouží společně s popisem k lepšímu pochopení principů vynálezu.

5 Popis obrázku na výkrese

Obr. 1 schematicky znázorňuje část jednoho typu sazného reaktoru, který lze použít pro výrobu sazí ošetřených kovem podle vynálezu.

10 Jedno provedení vynálezu se týká způsobu výroby agregátu, který obsahuje saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík. Kromě výroby agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík může způsob podle vynálezu případně produkovat rovněž saze a/nebo siliku.

15 Pro účely vynálezu lze agregát, obsahující saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík, vyrobený způsobem podle vynálezu definovat rovněž jako saze ošetřené křemíkem. V agregátu, který obsahuje saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík, tvoří druh obsahující křemík, který neomezujícím způsobem zahrnuje oxidy a karbidy křemíku, nedílnou součást tohoto agregátu obsahujícího rovněž saze a jako takový může být distribuován alespoň v části agregátu. Jinými slovy, saze ošetřené křemíkem neboli agregát nepředstavují směs diskretních agregátů sazí a diskretních agregátů siliky. Saze ošetřené křemíkem podle vynálezu zahrnují alespoň jednu oblast obsahující křemík, která je koncentrovaná na povrchu agregátu nebo v blízkosti povrchu agregátu a/nebo uvnitř sazí ošetřených křemíkem. Druh obsahující křemík, který je součástí agregátu, není navázán na agregát sazí jako silanové vazebné činidlo, ale je skutečnou součástí tohoto agregátu, stejně jako sazná fáze.

25 Při analýze sazí ošetřených křemíkem pod STEM-EDX byl nalezen křemíkový signál odpovídající druhu obsahujícímu křemík, což potvrzuje přítomnost křemíku v jednotlivých sazných agregátech. Pro srovnání lze uvést, že například STEM-EDX analýza fyzikální směsi siliky a sazí odhalila distinktně separované aglomeráty siliky a sazí.

30 Agregáty vyrobené způsobem podle vynálezu, pokud se zabudují do elastomerních kompozic, výhodně zlepšují odolnost těchto kompozic proti smyku na mokřém podkladu a/nebo jejich valivý odpor.

35 Co se týče způsobu podle vynálezu, lze agregáty neboli saze ošetřené křemíkem podle vynálezu získat výrobou sazí (tj. sazné fáze) v přítomnosti alespoň jedné těkavé a/nebo rozkladu podléhající sloučeniny obsahující křemík. K tomu účelu lze výhodně použít modulární neboli „stupňovitý“ pecní sazný reaktor, který je znázorněn na Obr. 1. Pecní sazný reaktor má spalovací zónu 1 se zónou 2 se zužujícím se průměrem, zónu 3 pro vstřikování výchozí suroviny se zúženým průměrem a reakční zónu 4.

45 Při výrobě sazí ve výše popsaném reaktoru se ve spalovací zóně 1 uvedením kapalného nebo plynného paliva do kontaktu s proudem vhodného oxidačního činidla, například vzduchu, kyslíku nebo směsi vzduchu a kyslíku, generují horké odplyny. Mezi paliva, která jsou vhodná pro uvedení do kontaktu s proudem oxidačního činidla ve spalovací zóně 1 a tedy pro generování horkých odplynů, lze zařadit proudy snadno spalitelných plynů, par nebo kapalin, například zemního plynu, vodíku, methanu, acetyleny, alkoholů nebo kerosenu. Nicméně zpravidla je výhodné použít paliva, která mají vysoký obsah složek obsahujících uhlík, a zejména je výhodné použití uhlovodíků. Poměr vzduchu ku palivu se mění spolu s typem použitého paliva. Pokud se pro výrobu sazí podle vynálezu použije zemní plyn, potom se poměr vzduchu ku palivu může pohybovat přibližně od 10:1 do 1000:1. Výrobu horkých odplynů usnadňuje přehřátí proudu oxidačního činidla. Patenty US 3 952 087 a 3 725 103, které jsou zde zahrnuty formou odkazu, popisují výchozí suroviny poskytující saze, nastavení reaktoru a provozní podmínky.

Proud horkých odplynů proudí ze zóny 1 a 2 do zóny 3 a 4. Směr proudění horkých odplynů je na Obr. 1 znázorněn pomocí šipky. První výchozí surovina se zavede do reaktoru v místě 6 a do zóny 3 pro vstřikování výchozí suroviny je zavedena vstupním bodem 9. U tohoto provedení se výchozí suroviny zavádí neboli vstřikují do předem vyrobeného proudu horkých spalin, který proudí provozním směrem reaktoru. Přesto, že na Obr. 1 jsou pro vstřikování výchozí suroviny znázorněny pouze vstupní body 9 a 10, lze výchozí surovinu zavádět do reaktoru v libovolném bodě, za předpokladu, že bude teplota v tomto místě a retenční doba suroviny před chladicí zónou dostatečná pro vytvoření sazí. Výchozí surovina se vstřikuje do proudu plynu tryskami, které jsou navrženy tak, aby optimálním způsobem distribuovaly olej do proudu plynu. Tyto trysky mohou být buď jedno- nebo dvoufluidní. Dvoufluidní trysky mohou pro rozprašování paliva používat páru nebo vzduch. V případě jednofluidních trysek je výchozí surovina rozprašována pod tlakem nebo může být přímo vstřikována do proudu plynu. V tomto posledním případě rozprašování zajišťuje proud plynu.

U jednoho provedení podle vynálezu první výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a sloučeninu obsahující křemík nebo jejich směs. První výchozí surovina a stejně tak všechny dále popsané výchozí suroviny mohou dále obsahovat další materiály nebo kompozice, které se běžně používají pro výrobu konvenčních sazí. Jedna nebo více výchozích surovin může rovněž obsahovat sloučeninu obsahující bor.

Za místem (v provozním směru reaktoru), kterým se do vstřikovací zóny 3 reaktoru zavádí první výchozí surovina, se do vstřikovací zóny 3 zavádí druhá výchozí surovina, například bodem 7. Druhá výchozí surovina se může do zóny pro vstřikování výchozí látky zavádět například vstupním bodem 10. Druhá výchozí surovina a následné výchozí suroviny se do reaktoru výhodně zavádějí v místě, ve kterém je již reakce v podstatě u konce, tj. místo, kde dřívější výchozí suroviny v podstatě zreagovaly za vzniku agregátů. Druhá výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze, sloučeninu obsahující křemík nebo jejich směs. Stejně jako v případě první výchozí suroviny mohou být součástí těchto výchozích surovin rovněž další sloučeniny nebo materiály. První výchozí surovina a druhá výchozí surovina mohou mít navíc stejné nebo odlišné složení.

Pokud se pro účely vynálezu použije dvoustupňový reaktor a pokud bude první výchozí surovina obsahovat výchozí surovinu poskytující saze (bez výchozí suroviny obsahující křemík), potom bude druhá výchozí surovina obsahovat buď směs výchozí suroviny poskytující uhlík a sloučeniny obsahující křemík nebo samotnou sloučeninu obsahující křemík. Jinými slovy, jedna nebo obě výchozí suroviny mohou obsahovat výchozí surovinu poskytující saze a alespoň jedna výchozí surovina bude dále obsahovat sloučeninu obsahující křemík.

Kromě toho lze do zóny pro vstřikování výchozí suroviny zavádět dalšími vstupními body, které mohou být umístěny za vstupními body pro první a druhou výchozí surovinu další výchozí suroviny. V případě nutnosti, lze reaktor modifikovat tím, že se prodlouží zóna pro vstřikování výchozí suroviny a zavedou se další vstupní body.

V případě, kdy se pro výrobu agregátu podle vynálezu, který obsahuje saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík, použije dvoustupňový reaktor, musí alespoň jedna výchozí surovina obsahovat výchozí surovinu poskytující saze a alespoň jedna z výchozích surovin musí obsahovat výchozí surovinu obsahující křemík. Takže například první výchozí surovina může obsahovat směs výchozí suroviny poskytující saze a výchozí suroviny obsahující křemík, zatímco druhá výchozí surovina může rovněž obsahovat buď směs výchozí suroviny poskytující saze a výchozí suroviny obsahující křemík, nebo pouze výchozí surovinu obsahující křemík. První výchozí surovina a druhá výchozí surovina mohou obě obsahovat výchozí surovinu poskytující saze a druhá výchozí surovina může rovněž obsahovat výchozí surovinu obsahující křemík. Z výše uvedeného vyplývá, že u dvoustupňového procesu je možná téměř libovolná kombinace výchozích surovin, pokud jsou výchozí surovina poskytující saze a výchozí surovina obsahující křemík přítomny buď ve stejných nebo v různých výchozích surovinách. Jak již bylo uvedeno dříve, u



dvoustupňového procesu platí, že pokud první výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze (bez výchozí suroviny obsahující křemík), potom druhá výchozí surovina obsahuje směs výchozí suroviny poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík nebo samotnou sloučeninu obsahující křemík.

5

Je výhodné, pokud první výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a pokud je alespoň 5 % hmotn. celkového množství použité výchozí suroviny poskytující saze přítomno v první výchozí surovině. Výhodněji je v první výchozí surovině přítomno 10 % hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství použité výchozí suroviny poskytující saze a ještě výhodněji je v první výchozí surovině přítomno 40 % hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství použité výchozí suroviny poskytující saze.

10

U dalšího provedení vynálezu lze agregát neboli křemíkem ošetřené saze podle vynálezu vyrobit za použití vícestupňového reaktoru, který má alespoň tři stupně pro zavádění výchozích surovin do reaktoru. Druhý a třetí stupeň a stejně tak všechny další stupně jsou umístěny za prvním stupněm. Jak již bylo uvedeno dříve, tyto stupně lze umístit kamkoliv za první vstupní bod pro přívod první vstupní suroviny, pokud bude v tomto místě dostatečná teplota a pokud se bude toto místo nacházet v dostatečné vzdálenosti od chladicí zóny a retenční doba bude tedy dostatečná pro vytvoření sazí ošetřených křemíkem. Každá z výchozích surovin zavedená do stupňů reaktoru obsahuje výchozí surovinu poskytující saze, sloučeninu obsahující křemík nebo jejich směs. Alespoň jeden ze stupňů obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a alespoň jeden ze stupňů, kterým může být tentýž stupeň obsahující výchozí surovinu poskytující saze, obsahuje sloučeninu obsahující křemík. Reaktor se udržuje na teplotě dostatečné pro rozklad sloučeniny obsahující křemík a pro pyrolýzu výchozí suroviny poskytující saze.

15

Směs výchozí suroviny poskytující saze a horkých odplynů proudí zónami 3 a 4. V reakční zóně reaktoru se část výchozí suroviny, která obsahuje výchozí surovinu poskytující saze, pyrolyzuje na saze a tvoří saznou fázi agregátu. Část výchozí suroviny, která obsahuje sloučeninu obsahující křemík, těká nebo podléhá rozkladu a výhodně reaguje s druhým druhem, nacházejícím se v reakční zóně, a tvoří fázi druhu obsahujícího křemík. Přítomnost výchozí suroviny poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík v reaktoru vede k tvorbě agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík. Druhy obsahující křemík jsou nedílnou součástí agregátu a to stejného agregátu jako sazná fáze. Příkladem druhu obsahujícího křemík je silika. Kromě těkavých sloučenin lze pro výrobu fáze druhu obsahujícího křemík agregátů podle vynálezu použít sloučeniny podléhající rozkladu, které nemusí být nezbytně těkavé. Jak již bylo uvedeno dříve, kromě vytvoření agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík se mohou dále tvořit saze a/nebo silika.

25

30

Reakce probíhající v reakční zóně je ve zhášecí zóně reaktoru zastavena. Zhášecí zóna 8 se nachází za vstupními body pro přívod výchozí suroviny a za reakční zónou a dochází v ní k rozprašování zhášecí kapaliny, zpravidla vody, do proudu nově vytvořených agregátů neboli částí sazí ošetřených křemíkem a libovolných sazí a/nebo siliky, které zde mohou být rovněž přítomny. Zhášení slouží k ochlazení sazných částic, ke snížení teploty plynného proudu a ke snížení reakční rychlosti.  $Q$  je vzdálenost od začátku reakční zóny 4 po zhášecí bod 8 a mění se spolu s umístěním zhášecí zóny. Zhášení může být případně stupňovité nebo se může provádět v několika místech reaktoru.

35

Potom, co jsou agregáty neboli částice ochlazené, projdou ochlazené plyny a agregáty do libovolného běžného chladicího a separačního prostředku, kde dojde k izolaci agregátů z plynného proudu. K separaci agregátů z proudu plynu se použijí běžné prostředky, například cyklonový separátor, vakový filtr nebo další v daném oboru známé prostředky. Po oddělení agregátů z proudu plynu se agregáty případně zpracují do pelet.

40

Použitelné těkavé sloučeniny obsahující křemík zahrnují veškeré sloučeniny, které při reakčních teplotách sazného reaktoru těkají. Příklady těchto sloučenin neomezujícím způsobem zahrnují

45

silikáty, například tetraethoxyorthosilikát (TEOS) a tetramethoxyorthosilikát, silany, například alkokoxysilany, alkylalkoxysilany a arylalkylalkoxysilany, například tetramethoxysilan, tetraethoxysilan, methyltrimethoxysilan, methyltriethoxysilan, dimethyldimethoxysilan, dimethyldiethoxysilan, trimethylmethoxysilan, trimethylethoxysilan, diethylpropylethoxysilan, halogenorganosilany, například tetrachlorosilan, trichloromethylsilan, dimethyldichlorosilan, trimethylchlorosilan, methylethyldichlorosilan, dimethylethylchlorosilan, dimethylethylbromosilan, silikonový olej, polysiloxany a cyklické polysiloxany, například oktamethylcyklotetrasiloxan (OMTS), dekamethylcyklopentasiloxan, dodekamethylcyklohexasiloxan, hexamethylcyklotrisiloxan, a silazany, například hexamethyldisilazan. Kromě těkavých sloučenin lze pro výrobu sazí ošetřených křemíkem rovněž použít sloučeniny obsahující křemík, které podléhají rozkladu a které nemusí být nezbytně těkavé. Sloučeniny obsahující křemík, které lze použít jsou uvedeny například v *Encyclopedia of Science and Engineering*, sv. 15, 2. ed., str. 204 až 308 a patentové přihlášce UK 2 296 915, které jsou zde uvedeny formou odkazu. Použitelnost těchto sloučenin lze snadno určit na základě jejich těkavosti a/nebo schopnosti rozkladu. Výhodnými sloučeninami pro účely vynálezu jsou sloučeniny obsahující křemík s nízkou molekulovou hmotností. Průtok těkavé sloučeniny zaváděné do reaktoru bude určovat hmotnostní procento křemíku v sazích ošetřených křemíkem.

Obecně platí, že při současném zavádění sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující saze do reaktoru, se fáze druhu obsahujícího křemík rozptýlí do celého agregátu. V případě, že se sloučenina obsahující křemík zavede do reakční zóny potom, co již započala tvorba sazí, ale před tím, než se reakční proud ochladí, se bude fáze druhu obsahujícího křemík nacházet převážně na povrchu agregátu nebo v jeho blízkosti, ale stále bude součástí stejného agregátu jako sazná fáze.

Zpravidla lze vícefázové agregáty podle vynálezu použít buď v neaglomerované formě, tj. načechnané, nebo v aglomerované formě. Vícefázový agregát lze aglomerovat mokřím nebo suchým způsobem, přičemž oba tyto způsoby jsou v daném oboru známé. Během mokrého aglomeračního způsobu se mohou do peletizační vody přidat různé typy peletizačních činidel (např. pojiva apod.), viz například WO 96/29710, který je zde uveden formou odkazu. Na agregát lze před nebo po peletizaci navázat rovněž vazebné činidlo, viz například patentová přihláška US 08/850,145, která je zde uvedena formou odkazu.

Agregát podle vynálezu lze charakterizovat pomocí alespoň jedné z následujících vlastností. Agregát může mít například hrubý povrch, přičemž hodnota hrubosti povrchu, která je dána rozdílem mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou a t-plochou, se výhodně pohybuje v rozmezí přibližně od 2 do 100  $m^2/g$ . Pro agregáty s t-plochou větší než 100  $m^2/g$ , je výhodné pokud se rozdíl mezi BET ( $N_2$ ) plochou a t-plochou pohybuje v rozmezí přibližně od 10 do 50  $m^2/g$ . Povrchová hrubost (nerovnost) agregátu ošetřeného kyselinou fluorovodíkovou, která je dána rozdílem mezi BET ( $N_2$ ) plochou a t-plochou, se pohybuje v rozmezí přibližně od 1 do 50  $m^2/g$  a výhodněji přibližně od 5 do 40  $m^2/g$ . Po ošetření kyselinou chlorovodíkovou má agregát stále hrubý povrch. Povrchová hrubost (nerovnost) agregátu ošetřeného kyselinou fluorovodíkovou, která je charakterizována poměrem rozdílu mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou agregátu po a před ošetřením kyselinou fluorovodíkovou, udává obsah křemíku (hmotnostní procento) v původním vzorku agregátu před ošetřením kyselinou fluorovodíkovou. Tento poměr se výhodně pohybuje přibližně od 0,1 do 10 a výhodněji přibližně od 0,5 do 5. Hmotnostní průměrná velikost agregátu, měřeno DCP, po ošetření kyselinou fluorovodíkovou se zpravidla sníží přibližně o 5 % až 40 %, v porovnání s neošetřeným agregátem. Po ošetření kyselinou chlorovodíkovou může v agregátu zůstat značné množství siliky. Zbytkový obsah popela siliky se výhodně pohybuje přibližně od 0,05 % hmotn. do 1 % hmotn., vztaheno k hmotnosti vzorku ošetřeného kyselinou fluorovodíkovou. Toto množství popela siliky v agregátu zahrnuje popel siliky pocházející ze sloučeniny obsahující křemík a nikoliv z výchozí suroviny poskytující saze. BET povrchová plocha popela siliky v agregátu po tepelném zpracování ve vzduchu při 500 °C se zpravidla pohybuje přibližně od 200  $m^2/g$  do 1 000  $m^2/g$  a výhodně přibližně od 200  $m^2/g$  do 700  $m^2/g$ . Jak již bylo uvedeno dříve, pro charakterizaci agregátů lze použít libovolnou kombinaci různých vlastností, přičemž

uvedený agregát může vykazovat jednu vlastnost, libovolné dvě, tři, čtyři, nebo pět vlastností nebo všechny tyto vlastnosti. Všechny tyto agregáty mohou navíc zpravidla obsahovat síru a/nebo dusík v koncentraci přibližně 0,1 % hmotn. až 5 % hmotn., vztaheno k celkové hmotnosti agregátu.

5

Hmotnostní procento křemíku v sazích ošetřených křemíkem se výhodně pohybuje přibližně od 0,1 % hmotn. do 25 % hmotn. a výhodněji přibližně od 0,5 % hmotn. do 10 % hmotn. a nejmíhodněji přibližně od 4 % hmotn. do 10 % hmotn. nebo od 8 % hmotn. do 15 % hmotn. agregátu. Za předpokladu, že se dosáhne přijatelných výkonnostních charakteristik, je z ekonomického hlediska výhodné použít menší množství křemíku. Zjistilo se, že vstřikování sloučeniny obsahující křemík do sazného reaktoru může vést ke zvětšení struktury (např. CDBP) produktu.

10

Je výhodné, pokud je v libovolné výchozí surovině, jejíž součástí je sloučenina obsahující křemík, rovněž přítomno ředidlo. Vzhledem k tomu, že se toto ředidlo bude vstřikovat do reaktoru výhodně společně se sloučeninou obsahující křemík, mělo by být těkavé a/nebo podléhající rozkladu. Ředidlo může rovněž sloužit jako výchozí surovina poskytující saze. Ředidlo může například zahrnovat alkohol nebo jeho směsi, které mohou sloužit jednak jako výchozí surovina poskytující saze a jednak jako ředidlo. Ředidlo je výhodně schopno zvyšovat průtok výchozí suroviny, ve které je obsaženo a/nebo snižovat teplotu reaktoru v místě zavádění výchozí suroviny, která toto ředidlo obsahuje. Nižší teplota napomáhá tomu, že vzniká větší počet menších fáze druhu obsahujícího křemík. Ředidlo může obsahovat kapalinu a/nebo plyn a výhodně je mísitelné se sloučeninami obsahujícími křemík, ačkoliv to není nezbytně nutné. Dalšími příklady ředidel jsou voda a roztoky na bázi vody. Ředidlo může být přítomno v libovolném množství a výhodně je přítomno v množství, které zvýší průtok výchozí suroviny a sníží teplotu reaktoru v oblasti okolo bodu zavádění výchozí suroviny. Ředidlo může být rovněž obsaženo ve výchozích surovinách, jejichž součástí není sloučenina obsahující křemík, nebo může být do reaktoru zaváděno v samostatném stupni.

15

20

25

U dalšího provedení vynálezu lze agregát obsahující saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík vyrobit za použití vícestupňového reaktoru, který má alespoň dva stupně pro zavádění výchozích surovin do reaktoru. Druhý a stejně tak každý další stupeň reaktoru jsou umístěny za prvním stupněm reaktoru. Každá z výchozích surovin zaváděných do stupňů reaktoru obsahuje výchozí surovinu poskytující saze, sloučeninu obsahující kov nebo jejich směs. Alespoň jedna z výchozích surovin obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a alespoň jedna z výchozích surovin, kterou může být výchozí surovina obsahující výchozí surovinu poskytující saze, obsahuje sloučeninu obsahující křemík. Kromě toho libovolná z výchozích surovin dále obsahuje sloučeninu obsahující křemík a/nebo sloučeninu obsahující bor. Reaktor se udržuje na teplotě dostatečné pro rozklad sloučeniny obsahující kov a pro tvorbu sazné fáze (tj. dostatečné pro pyrolyzu výchozí suroviny poskytující saze). Pokud je dále přítomna libovolná sloučenina obsahující křemík nebo sloučenina obsahující bor, potom by měl být reaktor udržován na teplotě dostatečné pro rozklad této sloučeniny obsahující křemík nebo sloučeniny obsahující bor. Agregát vyrobený tímto způsobem lze rovněž považovat za saze ošetřené kovem anebo agregát sazí ošetřených kovem.

30

35

40

45

50

55

Saze ošetřené kovem zahrnují oblast obsahující kov, která je koncentrována na povrchu nebo v blízkosti povrchu agregátu (ale která je stále nedílnou součástí agregátu) nebo která je dispergována uvnitř agregátu. Saze ošetřené kovem tedy obsahují dvě fáze, jednu tvoří uhlík a druhou tvoří druh obsahující kov. Fáze druhu obsahujícího kov obsažená v agregátu není navázána na sazném agregátu jako silikové vazebné činidlo, ani netvoří obal předem vytvořeného agregátu, ale je skutečně nedílnou součástí stejného agregátu jako saze. Do rozsahu vynálezu rovněž spadá použití více než jednoho typu sloučeniny obsahující kov ve výchozí surovině. Pokud by se ve výchozích surovinách použil více než jeden typ sloučeniny obsahující kov, potom by se měl vytvořit agregát obsahující saznou fázi a dvě nebo více různých fází druhu obsahujícího kov. Pokud se navíc do jedné z výchozích surovin zahrne sloučenina obsahující křemík, potom by se měla jako součást agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi(e) druhu obsahujícího kov rovněž

vytvořit fáze druhu obsahujícího křemík. Pokud se navíc do jedné z výchozích surovin zahrne sloučenina obsahující bor, potom by se měla jako součást agregátu obsahujícího saznou fází a fází(e) druhu obsahujícího kov rovněž vytvořit fáze druhu obsahujícího bor. Z výše uvedeného vyplývá, že saze ošetřené kovem, které se vyrobí způsobem podle vynálezu, mohou mít dvě nebo více různých typů fází druhu obsahujícího kov a/nebo dalších fází nekovového druhu. Způsob použitý pro výrobu agregátu, který obsahuje saznou fází a fází druhu obsahujícího křemík, lze v podstatě použít pro výrobu agregátu, který obsahuje saznou fází a fází druhou obsahujícího kov.

Kromě výroby agregátu, který obsahuje saznou fází a fází druhu obsahujícího kov, může být výsledkem tohoto způsobu podle vynálezu rovněž tvorba sazí a/nebo kovových oxidů. Jako vedlejší produkty způsobu podle vynálezu by mohly společně s agregátem, který obsahuje saznou fází a fází druhou obsahujícího kov, případně vznikat kovové oxidy a/nebo saze, které by mohly při zabudování do elastomerních kompozic dále zlepšovat vlastnosti těchto elastomerních kompozic.

Druh obsahující kov zahrnuje sloučeniny obsahující hliník, zinek, hořčík, vápník, titan, vanad, kobalt, nikl, zirkonium, cín, antimon, chrom, neodym, olovo, tellur, baryum, cesium, železo a molybden. Výhodně je fází druhu obsahujícího kov fáze druhu obsahujícího hliník nebo zinek. Druh obsahující kov zahrnuje neomezujícím způsobem oxidy kovů.

Použitelné těkavé sloučeniny (tj. sloučeniny obsahující kov) zahrnují libovolnou sloučeninu, která je za provozních teplot sazného reaktoru těkavá. Příklady těchto sloučenin zahrnují těkavé nebo rozkladu podléhající sloučeniny, které obsahují hliník, zinek, magnesium, vápník, titan, vanad, kobalt, nikl, zirkonium, cín, antimon, chrom, neodym, olovo, tellur, baryum, cesium, železo a molybden. Konkrétní příklady zahrnují neomezujícím způsobem butoxydy, například n-butoxid hlinitý a s-butoxid hlinitý, a propoxydy, například isopropoxid hlinitý. Příklady vhodných sloučenin obsahujících zinek zahrnují neomezujícím způsobem naftenát zinečnatý a oktoát zinečnatý. Další příklady zahrnují neomezujícím způsobem ethoxid hořečnatý, isopropoxid hořečnatý, propoxid vápenatý, isopropoxid titaničitý, naftenát kobaltnatý, stanniumdiethyloxid, neodynoxalát apod. Průtok těkavé sloučeniny se určí na základě hmotnostního procenta kovu v ošetřených sazích. Procento hmotnosti elementárního kovu (například elementárního hliníku nebo zinku) v ošetřených sazích se zpravidla pohybuje přibližně od 0,1 do 25 % hmotn. agregátu, ale může být nastaveno na libovolnou požadovanou koncentraci, například až na 50 % hmotn., na více než 50 % hmotn. nebo až na 99 % hmotn. agregátu.

Kromě těkavých sloučenin lze pro získání sazí ošetřených kovem použít i sloučeniny obsahující kov, které podléhají rozkladu, ale které nejsou nezbytně těkavé.

Agregáty vyrobené způsobem podle vynálezu lze zabudovat do elastomerních sloučenin, které lze dále slučovat s jedním nebo více vazebnými činidly a dále tak zlepšovat vlastnosti elastomerní sloučeniny.

Vazebná činidla, jak jsou zde použita, zahrnují neomezujícím způsobem sloučeniny, které jsou schopny vázat plniva, jakými jsou například saze nebo silika, na elastomer. Lze očekávat, že vazební činidla použitelná pro navázání siliky nebo sazí budou použitelná i v případě sazí ošetřených kovem. Použitelná vazebná činidla zahrnují neomezujícím způsobem silanová vazebná činidla, například bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Si-69), 3-thiokyanatopropyltriethoxysilan (Si-264, Degussa AG, Německo),  $\gamma$ -merkaptopropyltrimethoxysilan (A189, Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut); zirkonátová vazebná činidla, například zirkonium dineoalkanolatodi(3-merkaptopropionáto-O (NZ 66A, Kenrich Petrochemicals, Inc., Bayonne, New Jersey); titanátová vazebná činidla; vazebná činidla na bázi nitroskupiny, například N,N'-bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexan (Sumifine 1162, Sumitomo Chemical Co., Japonsko); a jejich směsi. Jako vazebná činidla lze použít směs vazebného činidla s vhodným nosičem, například X50-S, což je směs Si-69 a N330 sazí od společnosti Degussa AG.

Saze ošetřené křemíkem, které jsou zabudovány do elastomerní sloučeniny podle vynálezu mohou být zoxidované a/nebo sloučené s vazebným činidlem. Vhodná oxidační činidla zahrnují neomezu-  
 5 vaným způsobem kyselinu dusičnou a ozón. Vazebná činidla, která lze použít se zoxido-  
 vanými sazemi zahrnují neomezu-  
 vaným způsobem libovolné výše zmíněné vazebné činidlo.

Saze ošetřené křemíkem a/nebo saze ošetřené kovem podle vynálezu mohou mít na sobě naváza-  
 nou organickou skupinu.

Jeden ze způsobů navázání organické skupiny na agregát zahrnuje reakci alespoň jedné diazonio-  
 10 vé soli s agregátem v nepřítomnosti externě aplikovaného proudu dostatečného pro redukci  
 diazoniové soli. Jinými slovy, reakce mezi diazoniovou solí a agregátem probíhá bez vnějšího  
 zdroje elektronů, který by byl dostatečný pro redukci diazoniové soli. Při provádění způsobu  
 15 podle vynálezu lze použít směsi různých diazoniových solí. Tento způsob lze provádět za růz-  
 ných reakčních podmínkách a v libovolném typu reakčního média včetně protických i aprotických  
 rozpouštědlových systémů nebo suspenzí.

U dalšího způsobu s agregátem reaguje alespoň jedna diazoniová sůl v protickém reakčním  
 20 médiu. Při provádění tohoto způsobu podle vynálezu lze použít směsi různých diazoniových solí.  
 Tento způsob lze rovněž provádět za různých reakčních podmínek.

Výhodně se u obou popsaných způsobů tvoří diazoniová sůl *in situ*. V případě potřeby lze u obou  
 způsobů sazný produkt izolovat a vysušit pomocí v daném oboru známých prostředků. Kromě  
 25 toho lze finální sazný produkt ošetřit známými technikami, které ho zbaví všech příměsí. Různá  
 výhodná provedení těchto způsobů jsou popsána níže.

Tyto způsoby lze provádět za celé řady různých podmínek a zpravidla nejsou limitovány určitou  
 konkrétní podmínkou. Reakční podmínky musí být takové, aby za nich byla příslušná diazoniová  
 30 sůl dostatečně stabilní na to, aby mohla zreagovat se sazemi. Tyto způsoby lze tedy provádět za  
 reakčních podmínek, které umožní krátkou životnost diazoniové soli. Reakce mezi diazoniovou  
 solí a sazemi probíhá například v širokém rozmezí pH hodnot a teplot. Způsoby lze provádět jak  
 v kyselém, tak v neutrálním a bazickém prostředí. Výhodně se pH hodnota pohybuje přibližně od  
 1 do 9. Reakční teplota se může výhodně pohybovat od 0 °C do 100 °C.

Diazoniové soli, které jsou v daném oboru známy, lze připravit například reakcí primárních  
 35 aminů s vodnými roztoky kyseliny dusité. Obecnou diskusi, týkající se diazoniových solí a způ-  
 sobů jejich přípravy lze nalézt v Morrison a Boyd, Organic Chemistry, 5. vydání, str. 973–983  
 (Allyn a Bacon Inc., 1987) a v March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms,  
 and Structures, 4. vyd., (Wiley, 1992). Podle tohoto vynálezu je diazoniovou solí organická slou-  
 40 čenina, která má alespoň jednu diazoniovou skupinu.

Diazoniovou sůl lze připravit před uvedením do reakce se sazemi nebo výhodněji ji lze generovat  
*in situ* za použití známých technik. Generování *in situ* rovněž umožňuje použití nestabilních  
 45 diazoniových solí, například alkylových diazoniových solí, a eliminuje zbytečnou manipulaci  
 s diazoniovou solí. U zvláště výhodných způsobů se *in situ* generuje jak kyselina dusitá, tak  
 diazoniová sůl.

Diazoniovou sůl, která je v daném oboru známá, lze připravit uvedením primárního aminu do  
 50 reakce s dusitanem a kyselinou. Dusitanem může být libovolný dusitan kovu, výhodně dusitan  
 lithný, dusitan sodný, dusitan draselný nebo dusitan zinečnatý nebo libovolný organický nitrit,  
 například isoamylnitrit nebo ethylnitrit. Kyselinou může být libovolná kyselina, organická nebo  
 anorganická, která je účinná v případě přípravy diazoniové soli. Výhodně kyseliny zahrnují  
 kyselinu dusičnou (HNO<sub>3</sub>), kyselinu chlorovodíkovou (HCl) a kyselinu sírovou (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Diazoniovou sůl lze rovněž připravit uvedením primárního aminu do reakce s vodným roztokem oxidu dusičitého. Vodný roztok oxidu dusičitého ( $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) poskytuje kyselinu dusitou, která je potřebná pro generování diazoniové soli.

- 5 Příprava diazoniové soli v přítomnosti přebytku kyseliny chlorovodíkové může být méně výhodná než ostatní alternativy, protože kyselina chlorovodíková koroduje nerezovou ocel. Další výhodou přípravy diazoniové soli pomocí vodného roztoku oxidu dusičitého je jeho nízký korozivní účinek na nerezovou ocel a ostatní kovy, běžně používané při výrobě reakčních nádob. Příprava za použití kyseliny sírové a dusitanu sodného nebo kyseliny dusičné a dusitanu sodného je rovněž  
10 relativně nekorozivní.

- Obecně vyžaduje příprava diazoniové soli z primárního aminu, dusitanu a kyseliny dva ekvivalenty kyseliny, vztaženo k množství použitého aminu. Při provádění způsobu *in situ* lze diazoniovou sůl generovat za použití jednoho ekvivalentu kyseliny. V případě, že primární amin obsahuje  
15 silnou kyselinou skupinu, není přidání samostatné kyseliny nezbytné. Kyselinová skupina nebo skupiny primárního aminu mohou dodat jeden nebo oba potřebné ekvivalenty kyseliny. Pokud primární amin obsahuje silnou kyselinovou skupinu, potom se do způsobu podle vynálezu, jehož cílem je generovat diazoniovou sůl *in situ*, nepřidá výhodně buď žádná další kyselina nebo se přidá maximálně jeden ekvivalent této dodatečně přidané kyseliny. Dodatečně přidanou kyselinu  
20 lze použít v mírném přebytku. Příkladem použitelného primárního aminu je kyselina paraaminobenzen-sulfonová (kyselina sulfanilová).

- Diazoniové soli jsou zpravidla tepelně nestabilní. Zpravidla se připravují v roztoku při nízkých teplotách, například  $0\text{ }^\circ\text{C}$  až  $5\text{ }^\circ\text{C}$  a použijí se bez izolace soli. Při ohřívání roztoku některých  
25 diazoniových solí může docházet k uvolňování dusíku a buď ke tvorbě odpovídajících alkoholů v kyselinovém médiu nebo ke tvorbě organických volných radikálů v zásaditém médiu.

- Nicméně v případě diazoniových solí je potřebné pouze to, aby byly dostatečně stabilní a mohly reagovat se saze, takže způsoby lze provádět za použití některých diazoniových solí, které lze  
30 jinak považovat za nestabilní a podléhající rozkladu. Některé rozkladné procesy mohou soupeřit s reakcí mezi saze ošetřenými křemíkem a diazoniovou solí a mohou snižovat celkový počet organických skupin navázaných na saze. Kromě toho by reakce mohla být prováděna za zvýšených teplot, za kterých má mnoho diazoniových solí tendenci podléhat rozkladu. Zvýšené teploty mohou rovněž výhodně zvyšovat rozpustnost diazoniové soli v reakčním médiu a zlepšovat tak její zpracovatelnost během procesu. Nicméně zvýšené teploty mohou vést k určitým ztrátám  
35 diazoniové soli, které mohou způsobit další rozkladné procesy.

- Reakční činidla použitá pro přípravu diazoniové soli *in situ* lze přidat do suspenze sazí ošetřených křemíkem v reakčním médiu, například ve vodě, takže suspenze sazí, která má být použita,  
40 již může obsahovat jedno nebo více reakčních činidel pro přípravu diazoniové soli a uvedený proces lze dokončit přidáním zbývajících reakčních činidel.

- Reakce použité k přípravě diazoniové soli jsou slučitelné se širokým spektrem funkčních skupin, které se běžně nacházejí v organických sloučeninách. Způsob podle vynálezu bude tedy omezo-  
45 vat pouze dostupnost diazoniové soli pro reakci se saze.

- Způsoby podle vynálezu lze provádět v libovolném reakčním médiu, které umožňuje průběh reakce mezi diazoniovou solí a saze ošetřenými křemíkem. Výhodným reakčním médiem je systém na bázi rozpouštědla. Rozpouštědlem může být protické rozpouštědlo, aprotické rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Protickými rozpouštědly jsou rozpouštědla, například voda nebo methanol, která obsahují vodík navázaný na kyslíku nebo dusíku a která jsou tedy dostatečně kyselá pro vytvoření vodíkových vazeb. Aprotickými rozpouštědly jsou rozpouštědla, která neobsahují výše definovaný kyselý vodík. Aprotická rozpouštědla zahrnují například taková rozpouštědla, jakými jsou hexany, tetrahydrofuran (THF), acetonitril a benzonitril. Diskusi týkající

se protických a aprotických rozpouštědel lze nalézt v Morrison a Boyd, Organic Chemistry, 5. vydání, str. 228–231, (Allyn and Bacon, Inc., 1987).

5 Způsoby se výhodně provádí v protickém reakčním médiu, tj. v samotném protickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel, které obsahují alespoň jedno protické rozpouštědlo. Výhodná protická média zahrnují neomezuji-  
cím způsobem vodu, vodná média obsahující vodu a další rozpouštědla, alkoholy a libovolné médium obsahující alkohol, nebo směsi těchto médií.

10 Reakce mezi diazoniovou solí a sazeří lze provádět za použití libovolného typu sazeří ošetřených křemíkem, například sazeří ošetřených křemíkem v načechrané nebo v peletované formě. V případě jednoho provedení, jehož snahou je snížit výrobní náklady, lze reakci provádět během výroby pelet sazeří ošetřených křemíkem. Sazný produkt podle vynálezu lze například vyrábět v suchém  
15 bubnu rozprašováním roztoku nebo suspenze diazoniové soli na saze. Alternativně lze sazý produkt připravit peletizací sazeří v přítomnosti rozpouštědlového systému, například vody, obsahujícího diazoniovou sůl nebo reakční činidla určená pro generování diazoniové soli *in situ*. Výhodné jsou vodné rozpouštědlové systémy. Další provedení vynálezu tedy představuje způsob výroby sazého produktu ošetřeného křemíkem ve formě pelet, který zahrnuje: zavedení sazeří a vodné suspenze nebo roztoku diazoniové soli do peletizéru, reakci diazoniové soli se sazeří ošetřenými  
20 křemíkem s cílem navázat organickou skupinu na sazeří ošetřené křemíkem a peletizaci finálních sazeří, které na sobě již mají navázanu organickou skupinu. Peletizovaný sazý produkt lze následně vysušit pomocí běžných technik.

Tyto způsoby zpravidla produkují anorganické vedlejší produkty, například soli. Někteří koneční  
25 uživatelé, například uživatelé, kteří budou popsáni níže, považují tyto vedlejší produkty za nežádoucí. Existuje několik možných způsobů výroby sazého produktu bez nežádoucích anorganických vedlejších produktů nebo solí, které následují.

30 Za prvé lze diazoniovou sůl purifikovat před použitím odstraněním nežádoucího anorganického vedlejšího produktu pomocí v daném oboru známých prostředků. Za druhé lze diazoniovou sůl generovat za použití organického dusitanu jako diazotizačního činidla a získat tak odpovídající alkohol a nikoli anorganickou sůl a za třetí lze diazoniovou sůl připravit z aminu, který má kyselínovou skupinu, a vodného roztoku oxidu dusičitého, kdy rovněž nedojde k vytvoření žádné anorganické soli. Je zřejmé, že odborníkům v daném oboru budou známy i další způsoby.

35 Kromě anorganických vedlejších produktů může způsob rovněž produkovat organické vedlejší produkty, které lze odstranit například extrakcí organickými rozpouštědly. Další způsoby získání produktů bez nežádoucích organických vedlejších produktů jsou odborníkům v daném oboru známy a zahrnují vymývání nebo odstraňování iontů reverzní osmózou.

40 Při reakci mezi diazoniovou solí a sazeří ošetřenými křemíkem vzniká sazý produkt, ve kterém jsou na sazeří ošetřených křemíkem navázány organické skupiny. Diazoniová sůl může obsahovat organickou skupinu, která se má navázat na sazeří ošetřené křemíkem. Je možné vyrábět sazé produkty podle vynálezu pomocí dalších v daném oboru známých prostředků.

45 Organickou skupinou může být alifatická skupina, cyklická organická skupina nebo organická skupina, která má alifatickou část a cyklickou část. Jak již bylo diskutováno výše, diazoniovou sůl použitelnou ve způsobu podle vynálezu lze odvodit z primárního aminu, který má jednu z těchto skupin a který je schopen tvořit i přechodně diazoniovou sůl. Organická skupina může být substituovaná nebo nesubstituovaná a větvená nebo nevětvená. Alifatické skupiny zahrnují  
50 například skupiny odvozené z alkanů, alkenů, alkoholů, etherů, aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin a cukrů. Cyklické organické skupiny zahrnují neomezuji-  
cím způsobem alicyklické uhlovodíkové skupiny (například cykloalkylové skupiny a cykloalkenylové skupiny), heterocyklické uhlovodíkové skupiny (například pyrrolidinylovou skupinu, pyrrolinylovou skupinu, piperidinylovou skupinu, morfolinylovou skupinu apod.), arylové skupiny (například fenylovou skupinu  
55 apod.), arylové skupiny (například fenylovou skupinu, naftylovou skupinu, anthracenylovou sku-

pinu apod.) a heterorylové skupiny (imidazylovou skupinu, pyrazolylovou skupinu, pyridinylovou skupinu, thienylovou skupinu, thiazolylovou skupinu, furylovou skupinu, indolylovou skupinu apod.). Se zvyšující se sterickou zábranou substituované organické skupiny se snižuje počet organických skupin navázaný na saze reakcí mezi diazoniovou solí a saze.

Pokud je organická skupina substituovaná, potom může obsahovat libovolnou funkční skupinu slučitelnou s tvorbou diazoniové soli. Výhodné funkční skupiny zahrnují neomezujícím způsobem R, OR, COR, COOR, OCOR, karboxylátové soli, například COOLi, COONa, COOK, COO<sup>-</sup>NR<sub>4</sub><sup>+</sup>, atom halogenu, kyanoskupinu, NR<sub>2</sub>, sulfonovou skupinu, sulfonátové soli, jako například sulfonát lithný, sulfonát, sodný, sulfonát draselný, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>NR<sub>4</sub><sup>+</sup>, sírany a soli kyseliny sírové, NR(COR), CONR<sub>2</sub>, nitroskupinu, fosfonovou skupinu, fosfonátové soli, například hydrogenfosfonát sodný a fosfonát sodný, fosfátové soli, například hydrogenfosforečnan sodný a fosforečnan sodný, N=NR, NR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, S<sub>r</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, SSO<sub>3</sub><sup>-</sup> soli, 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-piperazindyl)-Sr, 2-(1,3-dithianyl), 2-(1,3-dithiolanyl), SOR a SO<sub>2</sub>R. R a R', které mohou být stejné nebo odlišné, znamenají nezávisle atom vodíku, větvený nebo nevětvený, substituovaný nebo nesubstituovaný, nasycený nebo nenasycený uhlovodík s 1 až 20 atomy uhlíku, například alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinu nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu. Dolní index k znamená celé číslo od 1 do 8 a výhodně od 2 do 4. Aniont X<sup>-</sup> znamená halogenidovou skupinu nebo aniont odvozený z minerální organické kyseliny. Substituent Q znamená (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> nebo (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, ve kterých dolní index w znamená celé číslo od 2 do 6 a dolní indexy x a z znamenají celá čísla od 1 do 6.

Výhodnou organickou skupinou je aromatická skupina obecného vzorce A<sub>y</sub>Ar-, která odpovídá primárnímu aminu obecného vzorce A<sub>y</sub>ArNH<sub>2</sub>. V tomto obecném vzorci mají jednotlivé proměnné následující významy: Ar znamená aromatický radikál, jakým je například arylová nebo heteroarylová skupina. Výhodně se Ar zvolí ze skupiny obecného vzorce A<sub>y</sub>ArNH<sub>2</sub>. V tomto obecném vzorci mají jednotlivé proměnné následující významy: Ar znamená aromatický radikál, jakým je například arylová nebo heteroarylová skupina. Výhodně se Ar zvolí ze skupiny sestávající z fenylové skupiny, naftylové skupiny, anthracenylové skupiny, fenanthrenylové skupiny, bifenylové skupiny, pyridinylové skupiny, benzothiadiazolylové skupiny a benzothiazolylové skupiny. A znamená substituent na aromatickém radikálu, který se nezávisle zvolí z výše popsaných výhodných funkčních skupin nebo A znamená lineární, větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál (výhodně obsahující 1 až 20 atomů uhlíku), který je nesubstituovaný nebo substituovaný alespoň jednou z funkčních skupin, a dolní index y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu -CH radikálů v aromatickém radikálu. Pokud například Ar znamená fenylovou skupinu, potom dolní index y znamená celé číslo od 1 do 5, pokud Ar znamená naftylovou skupinu, potom dolní index y znamená 1 až 7, pokud Ar znamená anthracenylovou skupinu, fenanthrenylovou skupinu nebo bifenylovou skupinu, potom dolní index y znamená 1 až 9 a pokud Ar znamená pyridinylovou skupinu, potom dolní index y znamená 1 až 4. Ve výše uvedeném obecném vzorci znamenají specifické příklady R a R' NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Další výhodnou sadou organických skupin, které lze navázat na saze, jsou organické skupiny substituované iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, která tvoří funkční skupinu. Ionizovatelnou skupinou je skupina, která je schopná tvořit v použitém médiu iontovou skupinu. Iontovou skupinou může být aniontová skupina nebo kationtová skupina a ionizovatelná skupina může tvořit aniont nebo kationt.

Ionizovatelné funkční skupiny tvořící anionty zahrnují například kyselinové skupiny nebo soli kyselinových skupin. Organické skupiny tedy zahrnují skupiny odvozené z organických kyselin. Je výhodné, pokud obsahuje ionizovatelnou skupinu tvořící aniont, například organickou skupinu, která má a) aromatickou skupinu a b) alespoň jednu kyselinovou skupinu s pK<sub>a</sub> menší než 11 nebo alespoň jednu sůl kyselinové skupiny s pK<sub>a</sub> menší než 11 nebo směs alespoň jedné kyseli-



nové skupiny s pKa menší než 11 a alespoň jedné soli kyselinové skupiny s pKa menší než 11. Hodnota pKa kyselinové skupiny označuje pKa organické skupiny jako celku, tedy nejen kyselinového substituentu. Výhodněji je pKa menší než 10 a nejlépe menší než 9. Výhodně je aromatická skupina organické skupiny přímo navázána na saze. Aromatická skupina může být nesubstituovaná nebo může být dále substituovaná, například alkylovými skupinami. Výhodněji je organickou skupinou fenylová skupina nebo naftyllová skupina a kyselinovou skupinou je sulfonová kyselinová skupina, sulfinová kyselinová skupina, fosfonová kyselinová skupina nebo karboxylová kyselinová skupina. Příklady těchto kyselinových skupin a jejich solí jsou diskutovány výše. Nejlépe je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná sulfofenylová skupina nebo její sůl; substituovaná nebo nesubstituovaná (polysulfo)fenylová skupina nebo její sůl; substituovaná nebo nesubstituovaná sulfonaftyllová skupina nebo její sůl; nebo substituovaná nebo nesubstituovaná (polysulfo)naftyllová skupina nebo její sůl. Výhodnou substituovanou sulfofenylovou skupinou je hydroxysulfofenylová skupina nebo její sůl.

Specifickými organickými skupinami majícími ionizovatelnou funkční skupinu tvořící aniont (a jejich odpovídajícími primárními aminy) jsou p-sulfofenylová skupina (kyselina p-sulfanilová), 4-hydroxy-3-sulfofenylová skupina (kyselina 2-hydroxy-5-aminobenzensulfonová) a 2-sulfoethylová skupina (kyselina 2-aminoethansulfonová). Rovněž lze použít další organické skupiny, které mají ionizovatelné funkční skupiny tvořící anionty.

Aminy reprezentují příklady ionizovatelných funkčních skupin, které tvoří kationtové skupiny. Aminy lze například protonovat za vzniku amoniových skupin v kyselinových médiích. Výhodně má organická skupina mající aminový substituent pKb menší než 5. Kvartérní amoniové skupiny ( $-NR_3^+$ ) a kvartérní fosfoniové skupiny ( $-PR_3^+$ ) rovněž reprezentují příklady kationtových skupin. Organická skupina výhodně obsahuje aromatickou skupinu, jakou je například fenylová nebo naftyllová skupina a kvartérní amoniovou nebo kvartérní fosfoniovou skupinu. Aromatická skupina je výhodně navázána přímo na saze. Kvarternizované cyklické aminy a rovněž kvarternizované aromatické aminy lze rovněž použít jako organickou skupinu. V tomto ohledu lze tedy použít N-substituované pyridiniové sloučeniny, například N-methylpyridyl. Příklady organických skupin zahrnují neomezujičím způsobem  $(C_3H_4N)C_2H_5^+$ ,  $C_6H_4(NC_5H_5)^+$ ,  $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$ ,  $C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$ ,  $(C_5H_4N)CH_3^+$  a  $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$ .

Výhodou sazných produktů, které na sobě mají navázanou organickou skupinu substituovanou iontovou nebo ionizovatelnou skupinou je to, že sazný produkt ošetřený křemíkem může zvyšovat disperzibilitu vody, v osování s odpovídajícími neošetřenými saze. Vodná disperzibilita sazného produktu ošetřeného křemíkem se zvyšuje společně s počtem organických skupin navázaných na saze ošetřené křemíkem, které mají na dané organické skupině navázanou alespoň jednu ionizovatelnou skupinu, takže zvýšení počtu ionizovatelných skupin v souvislosti se sazným produktem ošetřeným křemíkem by mělo zvýšit vodnou disperzibilitu tohoto produktu a umožnit kontrolu vodné disperzibility na požadované úrovni. Je třeba poznamenat, že vodnou disperzibilitu sazného produktu ošetřeného křemíkem obsahujícího jako organickou skupinu navázanou na saze amin lze zvýšit okyselením vodného média.

Protože vodná disperzibilita sazných produktů ošetřených křemíkem závisí do určité míry na stabilizaci náboje je výhodně, pokud je iontová síla vodného média méně než 0,1 molární. Výhodněji je iontová síla méně než 0,01 molární.

Pokud se připraví takový vodou dispergovatelný sazný produkt, potom je výhodně, pokud se iontová nebo ionizovatelná skupina v reakčním médiu ionizuje. Roztok nebo suspenze výsledného produktu může být použita jako taková nebo se může před použitím naředit. Alternativně lze sazný produkt ošetřený křemíkem vysušit pomocí technik používaných pro běžné saze. Tyto techniky zahrnují neomezujičím způsobem sušení v pecích nebo rotačních sušárnách. Nicméně přesušení může způsobit ztrátu určitého stupně vodní disperzibility.

Kromě své vodné disperzibility mohou být sazné produkty ošetřené křemíkem, které mají organickou skupinu substituovanou iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, rovněž dispergovatelné v polárních organických rozpouštědlech, například v dimethylsulfoxidu (DMSO) a formamidu. Disperzibilitu sazných produktů ošetřených křemíkem majícím organickou skupinu obsahující kyselinovou skupinu kovové soli v alkoholech, například v ethanolu nebo methanolu, lze zvýšit použitím komplexo-tvorných činidel, jakými jsou například korunové ethery.

Aromatické sulfidy tvoří další skupinu výhodných organických skupin. Sazné produkty, které mají aromatické sulfidové skupiny, jsou zvláště použitelné v kaučukových kompozicích. Tyto aromatické sulfidy mohou být reprezentovány obecnými vzorci  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$  nebo  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}''$ , ve kterých Ar a Ar' znamenají nezávisle substituované nebo nesubstituované arylenové nebo heteroarylenové skupiny, Ar'' znamená arylovou nebo heteroarylovou skupinu, dolní index k znamená 1 až 8 a dolní indexy q a r znamenají 0 až 4. Substituované arylóvé skupiny by zahrnovaly substituované alkylarylové skupiny. Výhodné arylenové skupiny zahrnují fenylenové skupiny a zejména p-fenylenové skupiny nebo benzothiazolylenové skupiny. Výhodné arylóvé skupiny zahrnují fenylovou skupinu, naftylóvou skupinu a benzo-thiazolylovou skupinu. Počet přítomných atomů síry definovaný dolním indexem k se výhodně pohybuje v rozmezí od 2 do 4. Výhodnými saznými produkty jsou ty produkty, které na sobě mají navázány aromatickou sulfidovou organickou skupinu obecného vzorce  $-(\text{C}_6\text{H}_4)_k-\text{S}_k-(\text{C}_6\text{H}_4)_-$ , ve kterém dolní index k znamená celé číslo od 1 do 8 a výhodněji od 2 do 4. Zvláště výhodnými aromatickými sulfidovými skupinami jsou bis-para- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{S}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)_-$  a para- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{S}_2-(\text{C}_6\text{H}_5)_-$ . Diazoniové soli těchto aromatických sulfidových skupin lze běžně připravit z odpovídajících primárních aminů  $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{S}_k-\text{Ar}'-\text{NH}_2$  nebo  $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{S}_k-\text{Ar}''$ . Výhodné skupiny zahrnují dithiodi-4,1-fenylen, tetrathiodi-4,1-fenylen, fenyldithiofenylen, dithiodi-4,1-(3-chlorofenylen),  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OH}$ ,  $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-\text{SH}$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(2-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(2-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(3-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-6-(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S})-$ ,  $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-\text{S}-\text{NRR}'$ , ve kterém RR' znamená  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{NH}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NHSO}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-\text{S}-\text{S}-2-(6-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(3-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-(3-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{NRR}'$ , ve kterém RR' znamená  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHSO}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ ,  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-2-(1,3\text{-dithianyl})$  a  $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-(1,4\text{-piperizindiyl})-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)_-$ .

Další výhodnou sadou organických skupin, které lze navázat na saze, jsou organické skupiny, které mají aminofenylovou skupinou, například  $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$ . Výhodné organické skupiny rovněž zahrnují aromatické sulfidy obecného vzorce  $\text{Ar}-\text{S}_n-\text{Ar}'$  nebo  $\text{Ar}-\text{S}_n-\text{Ar}''$ , ve kterých Ar a Ar' nezávisle znamenají arylenovou skupinu, Ar'' znamená arylovou skupinu a dolní index n znamená 1 až 8. Způsoby navázání těchto organických skupin na saze jsou diskutovány v patentových přihláškách US 08/356 660, US 08/572 525 a US 08/356 459, které jsou zde zahrnuty formou odkazů.

Jak již bylo uvedeno dříve, saze ošetřené křemíkem nebo saze ošetřené kovem mohou být rovněž modifikovány tak, že mají na ošetřených sazích navázanu alespoň jednu organickou skupinu. Alternativně lze použít směs sazí ošetřených křemíkem a/nebo sazí ošetřených kovem s modifikovanými sazemi, které na sobě mají navázanu organickou skupinu.

Do rozsahu vynálezu dále spadá použití směsi siliky a sazí ošetřených kovem. Rovněž lze použít libovolnou kombinaci dalších složek se sazemi ošetřenými kovem. Takovými kombinacemi jsou například následující kombinace:

- křemíkem ošetřené saze s navázanou organickou skupinou, případně ošetřené silanovým vazebným činidlem;
- modifikované saze s navázanou organickou skupinou

- c) saze alespoň částečně potažené silikou
- d) silika;
- e) modifikovaná silika, například s navázanou organickou skupinou; a/nebo
- f) saze.

5

Výraz „silika“ zahrnuje neomezujičím způsobem siliku, vysráženou siliku, amorfni siliku, křemenné sklo, tavený křemen, silikáty (například hlinitokřemičitan) a další plniva obsahující křemík, například jí, mastek, wollastonit atd. Siliky jsou běžně dostupné z takových zdrojů, jakými jsou společnosti Cabot Corporation (pod obchodním označením Cab-O-Sil), PPG Industries (pod obchodním označením Hi-sil a Ceptane), Rhone-Poulenc (pod obchodním označením Zeosil) a Degussa AG (pod obchodním označením Ultrasil a Coupsil).

10

Elastomerní sloučeniny podle vynálezu lze připravit ze sazí ošetřených křemíkem a/nebo sazí ošetřených kovem jejich sloučením s libovolným z elastomerů, které zahrnují elastomery použitelné pro slučování se saze.

15

Libovolný vhodný elastomer lze sloučit se saze ošetřenými kovem a připravit tak elastomerní sloučeniny podle vynálezu. Takové elastomery zahrnují neomezujičím způsobem kaučuky, homopolymery nebo kopolymery 1,3-butadienu, styrenu, isoprenu, isobutylenu, 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, akrylonitrilu, ethylenu a propylenu. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) elastomerů se výhodně pohybuje v rozmezí přibližně do  $-120\text{ }^\circ\text{C}$  do  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , měřeno diferenční scanovací kalorimetrií (DSC). Příklady elastomerů zahrnují neomezujičím způsobem styren-butadienový kaučuk (SBR), přírodní kaučuk, polybutadien, polyisopren a jejich olejem nastavené deriváty. Rovněž lze použít směsi libovolných výše zmíněných elastomerů.

20

25

Mezi kaučuky vhodné pro použití v rámci vynálezu lze zařadit přírodní kaučuk a jeho deriváty, například chlorovaný kaučuk. Křemíkem ošetřené sazné produkty nebo kovem ošetřené sazné produkty podle vynálezu lze rovněž použít i jako přísadu do syntetických kaučuků, jakými jsou například: kopolymery přibližně 10 % hmotn. až 70 % hmotn. styrenu a přibližně 30 % hmotn. až 90 % hmotn. butadienu, například kopolymer 19 dílů styrenu a 81 dílů butadienu, kopolymer 30 dílů styrenu a 70 dílů butadienu, kopolymer 43 dílů styrenu a 57 dílů butadienu a kopolymer 50 dílů styrenu a 50 dílů butadienu; polymery a kopolymery konjugovaných dienů, například polybutadienu, polyisoprenu, polychloroprenu apod., a kopolymery těchto konjugovaných dienů s kopolymerovatelným monomerem obsahujícím ethylenovou skupinu, například styrenem, methylstyrenem, chlorostyrenem, akrylonitrilem, 2-vinylpyridinem, 5-methyl-2-vinylpyridinem, 5-ethyl-2-vinylpyridinem, 2-methyl-5-vinylpyridinem, alkylovou skupinou substituované akryláty, vinylketon, methylisopropenyl-ke-ton, methylvinylether,  $\alpha$ -methylenkarboxylové kyseliny a jejich estery a amidy, jako je například kyselina akrylová a amid kyseliny dialkylakrylové; a pro použití v rámci vynálezu jsou rovněž vhodné kopolymery ethylenu a dalších vyšších  $\alpha$ -olefinů, například propylenu, 1-butenu a 1-pentenu.

30

35

40

Kaučukové kompozice podle vynálezu mohou tedy obsahovat elastomer, vulkanizační činidla, vyztužující plnivo, vazebné činidlo a případně různé pomocné zpracovatelské prostředky, olejová nastavovadla a antidegradanty. Kromě výše zmíněných příkladů mohou být elastomerem například polymery (např. homopolymery, kopolymery a terpolymery) vyrobené z 1,3-butadienu, styrenu, isoprenu, isobutylenu, 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, akrylonitrilu, ethylenu, propylenu apod. Je výhodné, pokud teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) těchto elastomerů leží mezi  $-120\text{ }^\circ\text{C}$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , měřeno DSC. Příkladem takových elastomerů jsou poly(butadien), kopolymer styrenu a butadienu a poly(isopren).

45

50

Elastomerní sloučeniny rovněž zahrnují vulkanizované kompozice (VR), termoplastické vulkanizáty (TPV), termoplastické elastomery (TPE) a termoplastické polyolefiny (TPO). PTV, TPE a TPO materiály jsou dále charakteristické svou extrudovatelností a svou několikanásobnou tváritelností bez ztráty výkonnostních charakteristik.

Při výrobě elastomerních kompozic lze použít jedno nebo několik vulkanizačních činidel, například síru, donory síry, aktivátory, urychlovače, peroxidy a další systémy, používané k vulkanizaci elastomerní kompozice.

5

Výsledné elastické sloučeniny, obsahující agregáty podle vynálezu a případně obsahující alespoň jedno vazebné činidlo, lze použít pro výrobu různých elastomerních produktů, například jako sloučeniny pro výrobu běhounů, bočnice, kostry, korunky, patky, kompozice kordové tkaniny a dalších součástí pneumatik; průmyslových pryžových produktů, těsnění, rozvodových pásů, pásů pro přenos energii a dalšího pryžového zboží.

10

Elastomerní kompozice podle vynálezu výhodně zlepšují v porovnání s elastomerními kompozicemi, do kterých nebyl agregát podle vynálezu zabudován, valivý odpor a/nebo přilnavost k mokrému povrchu, zejména v případě sloučenin používaných pro výrobu pneumatik. Výhodně se obě jmenované vlastnosti zlepšují alespoň o 3 %, výhodněji alespoň o 8 % a ještě výhodněji o 3 % až 20 % v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí, do které nebyl agregát podle vynálezu zabudován.

15

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

20

#### Příklady provedení vynálezu

25

##### Příklad 1

Za použití poloprovozního reaktoru, který byl obecně popsán v popisné části přihlášky vynálezu a je znázorněn na Obr. 1, se připravily křemíkem ošetřené saze podle vynálezu. Použitý reaktor měl následující rozměry:  $D_1 = 18,13$  cm,  $D_2 = 11,25$  cm,  $D_3 = 13,5$  cm,  $D_4 = 33,75$  cm,  $L_1 = 60$  cm,  $L_2 = 30$  cm,  $L_2' = 112,5$  cm (pro příklady OMTS-CB-A'),  $L_2' = 62,5$  cm (pro příklady OMTS-CB-B', C', D' a E') a  $Q = 261,61$  cm (pro příklady OMTS-CB-D' a E'). Použité reakční podmínky uvádí Tabulka 1.

30

Jak ukazuje obrázek, první výchozí surovina se zaváděla v bodě 6, zatímco druhá výchozí surovina se zaváděla v bodě 7. První výchozí surovina obsahovala uhlovodík (tj. výchozí surovinu poskytující saze) a druhá výchozí surovina obsahovala uhlovodík a OMTS (tj. sloučeninu obsahující křemík), konkrétně oktamethylecyklotetrasiloxan. Tuto sloučeninu prodává společnost Dow Corning Corporation, Midland Michigan pod obchodním označením „D4“. Výsledné saze ošetřené křemíkem byly definovány jako OMTS-CB.

35

40

Protože je známo, že změny reakční teploty ovlivňují povrchovou plochu sazí a že reakční teplota je velmi citlivá na změnu průtoku výchozí suroviny ve vstřikovací zóně (zóna 3 na Obr. 1), snížil se průtok výchozí suroviny tak, aby přibližně vykompenzoval přítok zaváděné těkavé sloučeniny obsahující křemík, takže teplota reaktoru zůstala konstantní. To vedlo k produkci sazí ošetřených křemíkem s v podstatě konstantní vnější povrchovou plochu (měřeno jako  $t$  plocha) vyrobených sazí ošetřených křemíkem. Všechny ostatní podmínky se udržovaly na hodnotách potřebných pro výrobu sazí N234. S cílem zachovat specifickou strukturu sazí N234 se do výchozí suroviny vstříkovalo aditivum kontrolující strukturu (roztok octanu draselného). Průtok tohoto aditiva se při výrobě sazí ošetřených křemíkem, popsané ve všech následujících příkladech, udržoval na konstantní hodnotě.

45

50

BET ( $N_2$ ) povrchová plocha se měřila za použití postupu popsaného v ASTM D4820–metoda B.

Vnější povrchová plocha (t-plocha) se měřila podle ASTM D3037 – Metody A pro dusíkovou povrchovou plochu. Při tomto měření se isoterm dusíkové adsorpce rozšířil maximálně na 0,55 relativního tlaku.

- 5 Relativním tlakem byl tlak (P), vydělený tlakem nasycenosti (P<sub>0</sub>) (tlak, při kterém dusík kondenzuje) a tloušťka adsorpční vrstvy (t<sub>1</sub>) se potom vypočetla za použití následujícího vzorce:

$$t_1 = \frac{13,99}{\sqrt{0,034 - \log(P/P_0)}}$$

- 10 Proti hodnotám t<sub>1</sub> se do grafu následně vynesly hodnoty objemu (V) adsorbovaného dusíku. Body t<sub>1</sub> hodnot 0,39 a 0,62 nm se proložila přímkou. Ze směrnice této přímky se za použití následujícího vzorce vypočetla t-plocha:

$$t\text{-plocha, m}^2/\text{gm} = 15,47 \times \text{směrnice}$$

- 15 Zpracování vzorků pomocí kyseliny fluorovodíkové se provádělo za použití 5% (obj./obj.) koncentrace kyseliny fluorovodíkové jednu hodinu při teplotě varu. Po ošetření se vzorky dvacetkrát propláchly vodou na filtru a propláchnuté agregáty se usušily a připravily tak pro další analýzu.

Obsah popela agregátů se měřil podle postupu popsaného v ASTM D1506–metoda A.

- 20 Velikost agregátu plniva se měřila na ODP za použití metody popsané v L. E. Oppenheimer, J. Colloid and Interface Science, 92, 350 (1983).

#### 25 Tabulka 1 – podmínky

OMTS-CB-	A'	B'	C'	D'	E'
Průtok vzduchu, l/h	1 699	1 699	1 699	1 699	1 699
Průtok plynu, l/h	138,75	138,75	138,75	138,75	138,75
Průtok výchozí suroviny v bodě 6, kg/h	159,2	169,2	172,8	221,3	128,8
Průtok výchozí suroviny v bodě 7, kg/h	130,2	138,3	141,5	73,9	189,6
Průtok OMTS v bodě 7, kg/h	10,07	22,7	22,7	21,1	20,9

- 30 Analytické vlastnosti sazí ošetřených křemíkem jsou shrnuty v níže uvedené Tabulce 2. Tabulky 3 a 4 popisují různé formulace a směšovací postupy použité pro výrobu kaučukové sloučeniny plněné sazemi ošetřenými křemíkem. Výkonnostní charakteristiky sazí ošetřených křemíkem jsou shrnuty v Tabulce 5. Je zřejmé, že agregáty podle vynálezu vyrobené za použití výše popsaného způsobu zvýšily (v porovnání s konvenčními sazemi) odolnost proti smyku na mokřém podkladu, měřeno pomocí přístroje British Portable Skid Tester o 6 až 10%.

- 35 Odolnost proti smyku na mokřém podkladu se měřila pomocí vylepšeného měřícího přístroje British Potable Skid Tester (BPST) a za použití postupu, který popsal Quayang a kol. (G. B. Ouyang, N. Tokita, C. H. Sheih; „Carbon Black Effects on Friction Properties of Tread Compound – Using a Modified ASTM–E303 Pendulum Skid Tester“ a který byl prezentován na schůzce Rubber Division, ACS, Denver, Colorado, 18. až 21. května 1993). Frikční koeficienty

jsou vztaženy ke sloučenině plněné sazemi N234 (100 %). Čím vyšší číslo, tím vyšší (lepší) je odolnost proti smyku na mokřém podkladu.

5 Tabulka 2 – Analytické vlastnosti sazí

	Si, %	BET (N <sub>2</sub> ) plocha m <sup>2</sup> /g	t-Plocha, m <sup>2</sup> /g	CDBP, ml/100g
N234	0,00	121,0	119,0	100,7
OMTS-CB-A'	1,99	139,0	119,6	94,3
OMTS-CB-B'	4,54	176,2	124,6	101,7
OMTS-CB-C'	3,27	176,2	123,8	100,6
OMTS-CB-D'	4,40	171,4	124,1	99,1
OMTS-CB-E'	4,40	168,5	123,8	100,7

10 Tabulka 3 – Formulace

	N234	D4-CB
SSBR (Duradene 715)	75	75
BR (Tacktene 1203)	25	25
N234	75	-
OMTS-CB	-	75
Si 69	-	3
Olej (Sundex 8125)	25	25
Oxid zinečnatý	3,5	3,5
Kyselina stearová	2	2
Antioxidant (Fexzone 7P)	1,5	1,5
Vosk (Sunproof Improved)	1,5	1,5
Durax	1,5	1,5
Vanax DPG	-	1
TMTD	0,4	0,4
Síra	1,4	1,4

15 Duradene 715 = roztok SBR od společnosti Firestone Synthetic Rubber & Latex Co., Akron, Ohio;

Tacktene 1203 = Polybutadien od společnosti Bayer Fibres, Akron, Ohio;

Si 69 = bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, vazebné činidlo od společnosti Degussa AG, Německo;

- Sundex 8125 = vysoce aromatický olej od společnosti R. E. Carroll, Trenton, NJ;  
 Oxid zinečnatý = od společnosti New Jersey Zinc Co., New Jersey;  
 Kyselina stearová = od společnosti Emery Chemicals, Cincinnati, Ohio;  
 Flexzone 7P = N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin, antioxidant od společnosti  
 5 Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT;  
 Sunproof improved = směs voskových materiálů od společnosti Uniroyal Chemical Co.,  
 Middlebury, CT;  
 Durax = N-cyklohexan-2-benzothiazolsulfenamid, urychlovač od společnosti R. T. Vanderbilt  
 Co., Norwalk, CT;  
 10 Vanax DPG = difenylguanidin, urychlovač od společnosti R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT;  
 TMTD = tetramethylthiuramdisulfid, urychlovač od společnosti R. E. Carroll, Trenton, NJ; a  
 Síra = síťovací činidlo od společnosti R. E. Carroll, Trenton, NJ.
- 15 Tabulka 4 – Směšovací postup pro sloučeninu pro výrobu běhounu pneumatiky pro osobní vozi-  
 dla

Stupeň 1	Brabender Plasti-corder EPL-V 60 min <sup>-1</sup> , 80 °C, na vzduchu, začátek pro všechny směsi při 100 °C
0'	Přidá se polymer
1'	Přidá se plnivo a vazebná činidla (předmíchaná)
při 160 °C	Přidá se olej
7' při 165 °C	Vyklopení Průchod otevřeným mlýnem, 3 x Alespoň 2 hodiny odležení při pokojové teplotě
Stupeň 2	60 min <sup>-1</sup> , 80 °C, na vzduchu, začátek pro všechny směsi při 100 °C
0'	Přidá se předsměs z kroku 1
1'	Přidá se oxid zinečnatý a kyselina stearová
3'	Přidá se Flexzone 7P a vosk
4' při 165 °C	Vyklopení Průchod otevřeným mlýnem, 3 x Alespoň 2 hodiny odležení při pokojové teplotě

## Pokračování Tabulky 4

Stupeň 3	35 min <sup>-1</sup> , 80 °C, na vzduchu, začátek pro všechny směsi při 100 °C
0'	Přidá se předsměs z kroku 2
1'	Přidají se vulkanizační činidla
2'	Vyklopení
	Průchod otevřeným mlýnem, 3 x

5

Tabulka 5 – Fyzikální vlastnosti vulkanizátů

Plnivo	Si 69 h	Odolnost proti smyku na mokřém podkladu, %	tan δ	
			0 °C	70 °C
N234	0,0	100	0,470	0,260
OMTS-CB-A'	3,0	110	0,414	0,195
OMTS-CB-B'	3,0	110	0,387	0,162
OMTS-CB-C'	3,0	108	0,394	0,173
OMTS-CB-D'	3,0	110	0,370	0,156
OMTS-CB-E'	3,0	106	0,383	0,146

10

## Příklad 2

15

Za použití poloprovozního reaktoru, který byl obecně popsán v popisné části přihlášky vynálezů a je znázorněn na Obr. 1, se připravil agregát podle vynálezu. Použitý reaktor měl následující rozměry:

$D_1 = 18,13$  cm,  $D_2 = 11,25$  cm,  $D_3 = 13,5$  cm,  $D_4 = 33,75$  cm,  $L_1 = 60$  cm,  $L_2 = 30$  cm,  $L_2' = 72,5$  cm,  $Q = 198$  cm. Použité reakční podmínky uvádí Tabulka 6.

20

Jak ukazuje obrázek, první výchozí surovina se zavedla v bodě 6, zatímco druhá výchozí surovina se zavedla v bodě 7. První výchozí surovina obsahovala uhlovodík (tj. výchozí surovinu poskytující saze) a druhá výchozí surovina obsahovala uhlovodík a OMTS (tj. sloučeninu obsahující křemík), konkrétně oktamethylcyklotetrasiloxan. Tuto sloučeninu prodává společnost Dow Corning Corporation, Midland Michigan pod obchodním označením „D4“. Výsledný vícefázový agregát zde byl definován jako MPC5 1–4.

25

30

Protože je známo, že změny reakční teploty ovlivňují povrchovou plochu sazí a že reakční teplota je velmi citlivá na změnu průtoku výchozí suroviny ve vstřikovací zóně (zóna 3 na Obr. 1), se průtok výchozí suroviny snížil tak, aby přibližně vykompenzoval přítok zaváděné tékavé sloučeniny obsahující křemík, takže teplota reaktoru zůstala konstantní. To mělo za následek v podstatě konstantní vnější povrchovou plochu (měřeno jako  $t$  plocha) vyrobených sazí ošetřených křemíkem. Všechny ostatní podmínky se udržovaly na hodnotách potřebných pro výrobu sazí N234. S cílem zachovat specifickou strukturu sazí N234 se do výchozí suroviny vstříkovalo aditivum kontrolující strukturu (roztok octanu draselného). Průtok tohoto aditiva se při výrobě sazí ošetřených křemíkem, popsané ve všech následujících příkladech, udržoval na konstantní hodnotě.



Tabulka 6 – podmínky

	MPCS-1	MPCS-2	MPCS-3	MPCS-4
Průtok vzduchu, nm <sup>3</sup> /h	1 605	1 606	1 605	1 607
Průtok plynu, nm <sup>3</sup> /h	132	133	134	133
Průtok výchozí suroviny v bodě 6, kg/h	266	298	334	346
Průtok výchozí suroviny v bodě 7, kg/h	87,2	44	51	29,1
Průtok (Isopropanolu) v bodě 7, kg/h	0	0	49	69

5

Analytické vlastnosti sazí ošetřených křemíkem jsou shrnuty v níže uvedené Tabulce 7. Tabulky 8 a 9 popisují různé formulace a směšovací postupy použité pro výrobu kaučukové sloučeniny za použití sazí ošetřených křemíkem. Výkonnostní charakteristiky sazí ošetřených křemíkem jsou shrnut v Tabulce 10. Je zřejmé, že agregáty podle vynálezu vyrobené za použití výše popsaného způsobu vedly k 6% až 10% zlepšení (v porovnání s konvenčními sazemi) odolnosti proti smyku na mokřem podkladu, měřeno pomocí přístroje British Portable Skid Tester.

10

Tabulka 7 – Analytické vlastnosti sazí

15

Plnivo	Si, %	BET plocha m <sup>2</sup> /g	t-Plocha, m <sup>2</sup> /g	CDBP, ml/100g	BET popela m <sup>2</sup> /g
N234	0,02	122,2	120,4	103	N/A
MPCS-1	14,8	154,2	122,7	103,8	437
MPCS-2	8,1	149	124,1	102,8	504
MPCS-3	8,2	152,6	124,7	105	601
MPCS-4	4,9	142,9	126,5	103,4	579
MPCS-5*	4,8	154,3	121,4	100,3	725

\* MPCS-5 vyrobený zavedením celého objemu výchozí suroviny poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík do prvního stupně reaktoru.

Tabulka 8 – Analytické vlastnosti sazí po zpracování kyselinou fluorovodíkovou

Plnivo	BET plocha m <sup>2</sup> /g	t-Plocha, m <sup>2</sup> /g	% popela siliky
N234	121,7	122,2	0,02
MPCS-1	166,9	149,4	0,36
MPCS-2	157,9	142,1	0,31
MPCS-3	159,7	150,4	0,17
MPCS-4	143,6	136,6	0,07
MPCS-5*	310,1	154,8	1,50

5

Tabulka 9 – Formulace

	N234	D4-CB
SSBR (Duradene 715)	75	75
BR (Tacktene 1203)	25	25
N234	80	-
MPCS plnivo	-	80
Si 69	-	proměnný
Olej (Sundex 8125)	32,5	32,5
Oxid zinečnatý	3,5	3,5
Kyselina stearová	2	2
Antioxidant (Fexzone 7P)	2	1,5
Vosk (Sunproof Improved)	2,5	1,5
Durax	1,35	1,5
Vanax DPG	-	0,5
TBzTD	-	0,25
Síra	1,35	1,4

10 TBzTD = tetrabenzylthiuramdisulfid, urychlovač od společnosti Uniroyal Chemical Co. Middlebury, CT.

Tabulka 10 – Směšovací postup pro sloučeniny pro výrobu běhounu pneumatiky pro osobní vozidla

Stupeň 1	Brabender Plasti-corder EPL-V 60 min <sup>-1</sup> , 80 °C, na vzduchu, začátek pro všechny směsi při 100 °C
0'	Přidá se polymer
1'	Přidá se plnivo a vazebná činidla (předmíchaná)
při 160°C	Přidá se olej
7' při 165°C	Vyklopení Průchod otevřeným mlýnem, 3 x Alespoň 2 hodiny odležení při pokojové teplotě
Stupeň 2	60 min <sup>-1</sup> , 80 °C, na vzduchu, začátek pro všechny směsi při 100 °C
0'	Přidá se předsměs z kroku 1
1'	Přidá se oxid zinečnatý a kyselina stearová
3'	Přidá se Flexzone 7P a vosk
4' při 165°C	Vyklopení Průchod otevřeným mlýnem, 3 x Alespoň 2 hodiny odležení při pokojové teplotě
Stupeň 3	35 min <sup>-1</sup> , 80 °C, na vzduchu, začátek pro všechny směsi při 100 °C
0'	Přidá se předsměs z kroku 2
1'	Přidají se vulkanizační činidla
2'	Vyklopení Průchod otevřeným mlýnem, 3 x

5

Tabulka 11 – Fyzikální vlastnosti vulkanizátů

Plnivo	Si 69 h	Odolnost proti smyku na mokrém podkladu, %	tan $\delta$ při 70°C
N234	0,0	100	0,325
MPCS-1	3,2	110	0,163
MPCS-2	2,4	107	0,192
MPCS-3	2,4	107	0,149
MPCS-4	2,0	106	0,190
MPCS-5	2,0	103	0,168

5 Jak je patrné z Tabulek, vzorky podle vynálezu měly lepší vlastnosti, například vyšší odolnost proti smyku, než elastomerní kompozice obsahující vícefázové agregáty vyrobené za použití postupů s jednostupňovým zaváděním výchozích surovin.

#### PATENTOVÉ NÁROKY

15 1. Způsob výroby agregátu obsahujícího saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík, **v y z n a ě n ý t í m**, že zahrnuje: a) zavedení první výchozí suroviny do prvního stupně vícestupňového reaktoru; b) zavedení alespoň jedné následné výchozí suroviny do vícestupňového reaktoru v místě ležícím za uvedeným prvním stupněm, přičemž alespoň jedna z výchozích  
20 surovin obsahuje směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující saze a ostatní zavedené výchozí suroviny v případě, že neobsahují uvedenou směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující saze, obsahují rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující křemík nebo surovinu poskytující saze; c) provoz uvedeného reaktoru při teplotě dostatečné pro rozklad sloučeniny  
25 obsahující křemík a pro pyrolýzu sloučeniny poskytující saze za vzniku agregátu; a d) izolaci agregátu.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že vícestupňovým reaktorem je dvoustupňový reaktor obsahující první a druhý stupeň, přičemž do druhého stupně se zavádí další výchozí  
30 surovina.

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že první výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a jedna z dalších výchozích surovin obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a sloučeninu obsahující křemík.

35 4. Způsob podle nároku 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že první výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a druhá výchozí surovina obsahuje směs výchozí suroviny poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík.

40 5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že alespoň jedna z výchozích surovin obsahuje ředidlo.

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačený tím**, že je ředidlo přítomno ve výchozí surovině, která obsahuje sloučeninu obsahující křemík.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že výchozí surovina poskytující saze v uvedené směsi obsahuje alkohol.

8. Způsob podle nároku 5, **vyznačený tím**, že uvedené ředidlo je přítomno v množství dostatečném buď pro zvýšení průtoku výchozí suroviny nebo pro snížení teploty reaktoru okolo bodu zavádění výchozí suroviny.

9. Způsob podle nároku 2, **vyznačený tím**, že první výchozí surovina v podstatě sestává ze směsi výchozí suroviny poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík.

10. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že 10 % hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství výchozí suroviny poskytující saze, použitého v rámci způsobu, je přítomno v první výchozí surovině.

11. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že 40 % hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství výchozí suroviny poskytující saze, použitého v rámci způsobu, je přítomno v první výchozí surovině.

12. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že první výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze a druhá výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze, sloučeninu obsahující křemík a ředidlo.

13. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že zahrnuje: a) zavedení první výchozí suroviny do prvního stupně víceúrovňového reaktoru majícího alespoň tři stupně pro zavádění výchozích surovin; b) zavedení alespoň druhé a třetí výchozí suroviny do reaktoru v místě ležícím za uvedeným prvním stupněm, přičemž alespoň jedna z výchozích surovin obsahuje směs rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující saze; a reaktor má teplotu dostatečnou pro rozklad sloučeniny obsahující křemík a pro vytvoření sazí ze sloučeniny poskytující saze.

14. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že každá výchozí surovina obsahuje výchozí surovinu poskytující saze.

15. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že každá výchozí surovina obsahuje směs výchozí suroviny poskytující saze a sloučeniny obsahující křemík.

16. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že třetí výchozí surovina v podstatě sestává ze sloučeniny obsahující křemík.

17. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že druhá a třetí výchozí surovina obsahují směs sloučeniny obsahující křemík a výchozí suroviny poskytující saze.

18. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že výchozí surovina poskytující saze v uvedené směsi obsahuje alkohol.

19. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že 10 % hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství výchozí suroviny poskytující saze, použitého v rámci způsobu, je přítomno v první výchozí surovině.

20. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že 40 % hmotn. až 100 % hmotn. celkového množství výchozí suroviny poskytující saze, použitého v rámci způsobu, je přítomno v první výchozí surovině.

21. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že alespoň jedna výchozí surovina dále obsahuje sloučeninu obsahující bor.
- 5 22. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě n ý t í m**, že alespoň jedna výchozí surovina dále obsahuje sloučeninu obsahující bor.
- 10 23. Způsob výroby agregátu obsahujícího saznou fází a fází druhu obsahujícího kov a případně fází druhu obsahujícího křemík, **v y z n a ě n ý t í m**, že zahrnuje: a) zavedení první výchozí suroviny do prvního stupně vícestupňového reaktoru; b) zavedení alespoň jedné další výchozí suroviny do vícestupňového reaktoru v místě ležícím za uvedeným prvním stupněm, přičemž alespoň jedna z výchozích surovin obsahuje výchozí surovinu poskytující saze, alespoň jedna výchozí surovina obsahuje alespoň jednu rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující kov a případně alespoň jedna výchozí surovina dále obsahuje rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující křemík; c) provoz uvedeného reaktoru při teplotě dostatečné pro rozklad nebo těkání sloučeniny obsahující kov a pro pyrolýzu sloučeniny poskytující saze za vzniku agregátu a pokud je přítomna rozkladu podléhající nebo těkavá sloučenina obsahující křemík, dostatečné pro rozklad nebo těkání této sloučeniny obsahující křemík za vzniku agregátu; a d) izolaci finálního agregátu.
- 15 20 24. Způsob podle nároku 23, **v y z n a ě n ý t í m**, že sloučeninou obsahující kov je sloučenina obsahující hliník, zinek, hořčík, vápník, titan, vanad, kobalt, nikl, zirkonium, cín, antimon, chrom, neodým, olovo, tellur, baryum, cesium, železo a molybden nebo jejich směsi.
- 25 25. Způsob podle nároku 23, **v y z n a ě n ý t í m**, že alespoň jedna výchozí surovina obsahuje alespoň dvě různé sloučeniny obsahující kov.
26. Způsob podle nároku 23, **v y z n a ě n ý t í m**, že alespoň jedna výchozí surovina dále obsahuje sloučeninu obsahující bor.
- 30 27. Způsob podle nároku 23, **v y z n a ě n ý t í m**, že způsob obsahuje alespoň třístupňové zavádění výchozí suroviny do vícestupňového reaktoru, přičemž výchozí surovina v každém stupni obsahuje alespoň jednu z a) výchozí suroviny poskytující saze; b) alespoň jedné rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující kov; a případně c) rozkladu podléhající nebo těkavé sloučeniny obsahující křemík; přičemž tyto výchozí suroviny společně obsahují alespoň výchozí surovinu poskytující saze a alespoň jednu rozkladu podléhající nebo těkavou sloučeninu obsahující kov.
- 35 28. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se dále izolují saze, silika nebo jejich směs.
- 40 29. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě n ý t í m**, že se dále izolují saze, silika nebo jejich směs.
- 45 30. Způsob podle nároku 23, **v y z n a ě n ý t í m**, že se dále izolují saze, oxid kovu nebo jejich směs.
31. Agregát obsahující saznou fází a fází druhu obsahujícího křemík, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován alespoň jednou z následujících charakteristik:
- 50 a) rozdíl mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou a t-plochou je 2 až 100  $m^2/g$ ;  
 b) rozdíl mezi BET ( $N_2$ ) povrchovou plochou a t-plochou po ošetření kyselinou fluorovodíkovou je 1 až 50  $m^2/g$ ;

- c) poměr 1) rozdílu mezi BET (N<sub>2</sub>) povrchovou plochou agregátu po a před ošetřením kyselinou fluorovodíkovou ku 2) hmotnostním procentům obsahu křemíku v tomto agregátu bez zpracování kyselinou fluorovodíkovou je 0,1 až 10;
- 5 d) hmotnostní průměrná velikost agregátu, měřeno DCP, po zpracování kyselinou fluorovodíkovou se sníží o 5 % až 40 % oproti hmotnostní průměrné velikosti agregátu nezpracovaného kyselinou fluorovodíkovou;
- e) obsah popela siliky v agregátech je 0,05 % až 1 %, vztaženo k hmotnosti agregátu po zpracování kyselinou fluorovodíkovou a k popelu pocházejícímu ze sloučeniny obsahující křemík; a
- 10 f) BET povrchová plocha popela siliky v agregátu se pohybuje od 200 m<sup>2</sup>/g do 700 m<sup>2</sup>/g.
- 32.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován alespoň dvěma z uvedených charakteristik.
- 15 **33.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován alespoň třemi z uvedených charakteristik.
- 34.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován alespoň čtyřmi z uvedených charakteristik.
- 20 **35.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován a) a b).
- 36.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován a) a c).
- 25 **37.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován a).
- 38.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován b).
- 39.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován c).
- 30 **40.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován d).
- 41.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován e).
- 35 **42.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován a) a f).
- 43.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že má t-plochu větší než 100 m<sup>2</sup>/g a rozdíl mezi BET (N<sub>2</sub>) povrchovou plochou a t-plochou 10 až 50 m<sup>2</sup>/g.
- 40 **44.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že pokud je zpracován kyselinou fluorovodíkovou, potom má rozdíl mezi BET (N<sub>2</sub>) povrchovou plochou a t-plochou 5 až 40 m<sup>2</sup>/g.
- 45.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že poměr pro c) je 0,1 až 5.
- 45 **46.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že je charakterizován f).
- 47.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje elementární křemík v množství 0,1 % hmotn. až 25 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu.
- 50 **48.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje elementární křemík v množství 4 % hmotn. až 10 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu.
- 49.** Agregát podle nároku 31, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje elementární křemík v množství 8 % hmotn. až 15 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu.

50. Elastomerní kompozice **vyznačená tím**, že obsahuje alespoň jeden elastomer a agregát podle nároku 31 a případně vazebné činidlo.
- 5 51. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že elastomer obsahuje přírodní kaučuk, polyisoprén, polybutadien, emulzi SBR, roztok SBR, funkcionalizovaný SBR, NBR, butylkaučuk, EPDM, EPM nebo homopolymery nebo kopolymery na bázi 1,3-butadienu, styrenu, isoprénu, isobutylenu, 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, akrylonitrilu, ethylenu, propylenu nebo jejich derivátů.
- 10 52. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že dále obsahuje vytvrzovací činidlo, vyztužující plnivo, vazebné činidlo, pomocné zpracovatelské prostředky, olejová nastavovadla, anti-degradační činidla nebo jejich kombinace.
- 15 53. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že dále obsahuje siliku, saze nebo jejich směsi.
54. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že dále obsahuje siliku, saze, modifikované saze, které na sobě mají navázanou organickou skupinu, modifikovanou siliku, saze alespoň částečně potažené silikou nebo jejich kombinace.
- 20 55. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že agregát má na sobě navázanou organickou skupinu.
- 25 56. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že dále obsahuje agregát obsahující saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík a má na sobě navázanou alespoň jednu organickou skupinu.
57. Agregát podle nároku 31, **vyznačený tím**, že má na sobě navázanou alespoň jednu organickou skupinu.
- 30 58. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že má sníženou hysterezi při vyšší teplotě, přičemž jako vyšší teplota je definována teplota od 20 °C do 100 °C.
- 35 59. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že má snížený valivý odpor, pokud se použije ve sloučeninách pro výrobu pneumatik.
60. Elastomerní kompozice podle nároku 50, **vyznačená tím**, že má v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze vyšší odolnost proti smyku na mokrém podkladu.
- 40 61. Elastomerní kompozice podle nároku 60, **vyznačená tím**, že v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze o více než 3 % vyšší odolnost proti smyku na mokrém podkladu.
- 45 62. Elastomerní kompozice podle nároku 60, **vyznačená tím**, že má v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze o více než 3 % až o 20 % vyšší odolnost proti smyku na mokrém podkladu.
- 50 63. Způsob zlepšení odolnosti elastomerní kompozice proti smyku na mokrém povrchu, **vyznačený tím**, že zahrnuje zavedení agregátu podle nároku 31 do elastomerní kompozice.
64. Způsob podle nároku 63, **vyznačený tím**, že v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze zvyšuje o více než 3 % odolnost proti smyku na mokrém podkladu.
- 55

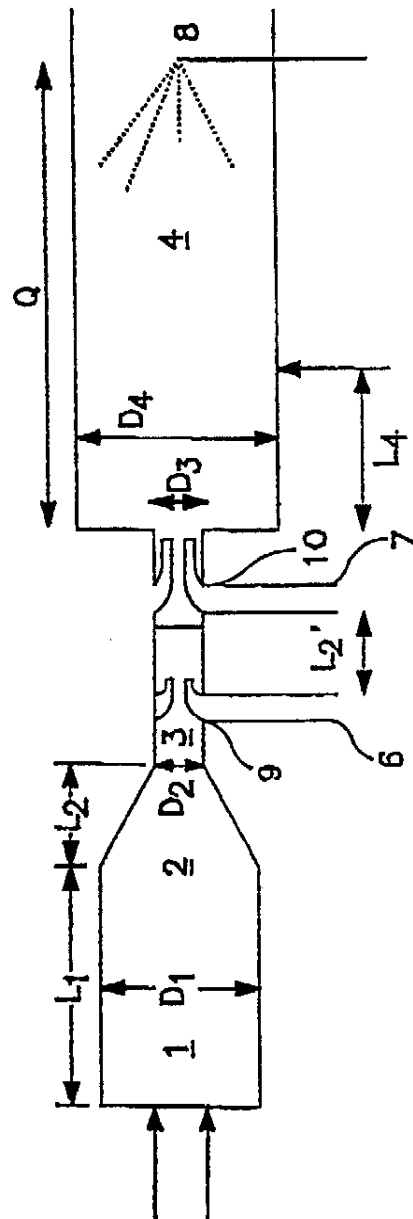


65. Způsob podle nároku 63, **vyznačený tím**, že v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze zvyšuje alespoň o 8 % odolnost proti smyku na mokřém podkladu.
- 5 66. Způsob podle nároku 63, **vyznačený tím**, že v porovnání se stejnou elastomerní kompozicí obsahující saze zvyšuje o více než 3 % až o 20 % odolnost proti smyku na mokřém podkladu.
- 10 67. Způsob zlepšení valivého odporu elastomerní kompozice, **vyznačený tím**, že zahrnuje zavedení agregátu podle nároku 31 do elastomerní kompozice.
- 15 68. Agregát, **vyznačený tím**, že obsahuje saznou fázi a fázi druhu obsahujícího křemík a má rozdíl mezi BET (N<sub>2</sub>) plochou a t-plochou alespoň 19,4 m<sup>2</sup>/g.
69. Agregát podle nároku 68, **vyznačený tím**, že rozdíl se pohybuje od 19,4 m<sup>2</sup>/g do 52,6 m<sup>2</sup>/g.
70. Agregát podle nároku 68, **vyznačený tím**, že obsahuje elementární křemík v množství 0,1 % hmotn. až 25 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu.
- 20 71. Agregát podle nároku 68, **vyznačený tím**, že obsahuje elementární křemík v množství 0,5 % hmotn. až 10 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti agregátu.
- 25 72. Elastomerní kompozice, **vyznačená tím**, že obsahuje alespoň jeden elastomer a agregát podle nároku 68 a případně vazebné činidlo.
73. Elastomerní kompozice podle nároku 72, **vyznačená tím**, že má zvýšenou odolnost proti smyku na mokřém podkladu.
- 30 74. Elastomerní kompozice podle nároku 72, **vyznačený tím**, že má snížený valivý odpor.

35

I výkres

Obr. 1



Konec dokumentu