

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09C 1/48 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01116375.5

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100351320C

[22] 申请日 1995.12.14 [21] 申请号 01116375.5
分案原申请号 95197595.1

[30] 优先权

[32] 1994.12.15 [33] US [31] 08/356,660

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 詹姆斯·A·贝尔蒙特

罗伯特·M·阿米希

科林·P·加洛韦

[56] 参考文献

US 2793100 1957.4.21

审查员 殷朝辉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 87 页

[54] 发明名称

与重氮盐反应的炭黑和产品

[57] 摘要

一种制备炭黑产品的方法，该炭黑产品具有连到该炭黑上的有机基团。在一种方法中，在没有足以还原该重氮盐的外加电流下，至少一种重氮盐与炭黑反应。在另外一种方法中，在质子反应介质中至少一种重氮盐与炭黑反应。本发明介绍了根据本发明方法制备的炭黑产品，以及这些炭黑产品在塑料组合物、橡胶组合物、纸张组合物和织物组合物的应用。

1. 一种包括炭黑和至少一种连到该炭黑上的有机基团的炭黑产品，其中该有机基团是式 A_yAr 的芳香基，其中：

Ar 是芳基或杂芳基；

A，当 y 大于 1 时，可相同或不同，独立地是芳基上的一个取代基，该取代基选自：

一个官能团，该官能团选自 OR、COR、COOR、OCOR、羧酸盐、CN、 NR_2 、 SO_3H 、磺酸盐、 OSO_3H 、 OSO_3^- 盐、 $NR(COR)$ 、 $CONR_2$ 、 NO_2 、 OPO_3H_2 、磷酸一价盐或二价盐、 PO_3H_2 、磷酸一价盐或二价盐、 $N=NR$ 、 $N_2^+X^-$ 、 $NR_3^+X^-$ 、 $PR_3^+X^-$ 、 S_kR 、 SO_2NRR' 、 SO_2SR 、 $SNRR'$ 、 SSO_3H 、 SSO_3^- 盐、 SNQ 、 SO_2NQ 、 CO_2NQ 、 $S-(1,4-吡嗪二基)-SR$ 、 $2-(1,3-二噻烷基)$ 、 $2-(1,3-二硫戊环基)$ 、SOR 和 SO_2R ；和

线性的、支链的或环状的羟基，未取代或用所说的一个或多个官能团取代；

其中 R 和 R'，可相同或不同，是氢；支化或未支化的 C_1-C_{20} 未取代或取代的烷基、链烯基或炔基；未取代的或取代的芳基；未取代的或取代的杂芳基；未取代或取代的烷基芳基；或未取代或取代的芳基烷基；亚芳基、杂亚芳基或烷基亚芳基，其中

k 是 1-8 的整数；

X^- 是卤化物或从矿物酸或有机酸衍生的阴离子；

y 是从 1 到该芳基中所存在的 $-CH$ 总数之间的一个整数；

Q 是 $(CH_2)_w$ 、 $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ 、 $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ 或 $(CH_2)_xS(CH_2)_z$ ，其中 x 为 1-6、 z 为 1-6、 w 为 2-6。

2. 权利要求 1 的炭黑产品，其中所说的芳基是式 A_yAr 的基团，其中：

Ar 是选自苯基、萘基、蒽基、菲基、二苯基和吡啶基的一个芳基；

A，当 y 大于 1 时，可相同或不同，独立地是一个芳族基上的取代基，该取代基选自：

一个官能团，选自 OR、COR、COOR、OCOR、 $COOLi$ 、 $COONa$ 、 $COOK$ 、 $COO^-NR_4^+$ 、CN、 NR_2 、 SO_3H 、 SO_3Li 、 SO_3Na 、 SO_3K 、 $SO_3^-NR_4^+$ 、 $NR(COR)$ 、 $CONR_2$ 、 NO_2 、 PO_3H_2 、 PO_3HNa 、 PO_3Na_2 、 $N=NR$ 、 $N_2^+X^-$ 、 $NR_3^+X^-$ 、 PR_3

X^- 、 S_kR 、 SOR 和 SO_2R ; 和

线性的、支链的或环状的烃基, 未取代或用一个或多个所述的官能团取代;

其中 R 是氢; 支化或未支化的 $C_1 - C_{20}$ 未取代或取代的烷基、链烯基或炔基; 未取代或取代的芳基; 未取代或取代的杂芳基、未取代或取代的烷基芳基; 或未取代或取代的芳基烷基或亚芳基; 其中:

k 是 1 - 8 的整数;

X^- 是卤化物或从矿物酸或有机酸衍生的阴离子; 和

y : 当 Ar 是苯基时, 为 1 - 5 的整数; 当 Ar 是萘基时, 为 1 - 7 的整数; 当 Ar 是蒽基、菲基或二苯基时, 为 1 - 9 的整数; 当 Ar 是吡啶基时, 为 1 - 4 的整数。

3. 权利要求 1 的炭黑产品, 其中所说的芳香基是式 A_yAr 的基团, 其中:
 Ar 是选自苯基、苯并噻唑基和苯并噻二唑基的一个芳基;

A , 当 y 大于 1 时, 可相同或不同, 独立地是一个芳族基上的取代基, 该取代基选自:

一个官能团, 选自 S_kR 、 SSO_3H 、 SO_2NRR' 、 SO_2SR 、 $SNRR'$ 、 SNQ 、 SO_2NQ 、 CO_2NQ 、 $S - (1, 4 - 哌嗪二基) - SR$ 、 $2 - (1, 3 - 二噻烷基)$ 、和 $2 - (1, 3 - 二硫戊环基)$; 和

一个线性的、支链的或环状的烃基, 未取代或用一个或多个所述的官能团取代;

其中 R 和 R' , 可相同或不同, 是氢; 支化或未支化的 $C_1 - C_{20}$ 未取代或取代的烷基、链烯基、炔基; 未取代或取代的芳基; 未取代或取代的杂芳基、未取代的或取代的烷基芳基; 未取代的或取代的芳基烷基、亚芳基、杂亚芳基或烷基亚芳基;

y : 当 Ar 是苯基时, 为 1 - 5 的整数; 当 Ar 是苯并噻唑时, 为 1 - 4 的整数; 当 Ar 是苯并噻二唑基时, 是 1 - 3 的整数;

k 是 1 - 8 的整数; 和

Q 是 $(CH_2)_w$ 、 $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ 、 $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ 或 $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, 其中 x 是 1 - 6, z 是 1 - 6, 且 w 是 2 - 6。

4. 权利要求 1 的炭黑产品, 其中 Ar 是亚芳基或杂亚芳基, A 是 SH , y 为 1。

5. 权利要求4的炭黑产品，其中Ar是亚苯基。
6. 权利要求4的炭黑产品，其中Ar是亚苯并噻唑基。
7. 权利要求1的炭黑产品，其中Ar是取代的或未取的亚芳基，A是NH₂，y为1。
8. 权利要求7的炭黑产品，其中Ar是亚苯基。
9. 一种制备权利要求1的炭黑产品的方法，该方法包括这样一个步骤：在没有足以还原该重氮盐的外加电流下，至少一种重氮盐与炭黑反应。
10. 权利要求9所述的方法，其中该反应步骤是在非质子传递介质中进行的。
11. 权利要求9所述的方法，其中该反应步骤是在质子介质中进行的。
12. 权利要求9所述的方法，其中该重氮盐是现场制备的。

与重氮盐反应的炭黑和产品

本申请是申请日为1995年12月14日、申请号为95197595.1、题目为“与重氮盐反应的炭黑和产品”的分案申请。

本发明是1994年12月15日提交的美国专利申请流水号08/356,660的部分继续申请，上述专利本文引为参考。

本发明涉及一种制备炭黑产品的方法。该方法涉及重氮盐与炭黑反应生成一种炭黑产品，该炭黑产品具有一个连接到该炭黑上的有机基团。本发明也涉及新的炭黑产品及其用途。

已在过去几十年里做了许多努力来对炭黑的表面化学进行改性。当物理吸附材料可能沉积到炭黑表面上时，永久改变炭黑的表面化学实质上更困难。

已知并商业化使用一些化学改变炭黑表面的方法。例如，熟知可用各种处理剂来氧化炭黑表面。用表面氧化来制造一些工业产品。用磺酸或氟磺酸磺化和炭黑表面的卤化也是公知的。Tsubakowa在“聚合物科学”(Polym.Sci.)第17卷，第417-470页，1992中，综述了一些把聚合物接枝到炭黑表面上的已知方法。也参见美国专利4,014,844，通过把炭黑与聚合物接触并加热，来把聚合物接枝到炭黑上。

美国专利3,479,300介绍了炭黑催化剂组合物和其制备方法。通过用碱或碱土金属处理炭黑粒子并接着用溶剂化的醚处理该生成的碳/金属组合物，来制备这种催化剂组合物。该催化剂组合物的碳部分可与包括有机化合物的各种反应剂反应，生成炭黑组合物。

美国专利3,043,708介绍了改性炭黑，该炭黑具有化学连接到炭黑表面上的烃基。在弗瑞德-克来福特(Friedel-Crafts)类反应催化剂存在下，炭黑与烷基化剂反应来制备该改性的炭黑。据报道可连接到炭黑表面上的烃基包括脂族和芳族基。据报道一种含有连接到炭黑表面上的芳基的改性炭黑可这样制备：在弗瑞德-克来福特类催化剂存在下使卤代的炭黑与芳族烃反应。美国专利3,025,259介绍了含有美国专利3,043,708中的改性炭黑的橡胶组合物。

美国专利3,335,020介绍了改性炭黑，其中用苯处理炭黑，然后该苯在炭黑上聚合。为了制备这些改性的炭黑，在无水条件下把苯和炭黑与路易斯

酸催化剂混合十分钟。然后该炭黑上的苯通过结合助催化剂氧化剂聚合成为对聚苯，并据说由此连接到该炭黑上。

美国专利 2,502,254 和 2,514,236 介绍了制备含有炭黑颜料的方法。美国专利 2,502,254 报道：适宜于粘胶丝本体颜料沉积的高分散颜料可在炭黑存在下生成偶氮颜料而得到。

在炭黑存在下，在混合产生偶合的两种水溶液的一种或另一种中，偶合重氮化的胺和另外一种通常为黄、橙或红色颜料的中间体，来制备这种颜料。美国专利 2,514,236 报道在炭黑存在下通过偶合一个分子比例的四氮化的联苯胺与二个分子比例的芳甲基吡唑啉酮，也可以制备巧克力棕的颜料。

PCT 专利申请 WO 92/13983 介绍了一种由重氮盐电化学还原来对含碳材料表面进行改性的方法。据报道，该方法可用于，特别是复合材料的碳板和碳纤维。也介绍了由这种方法改性的含碳材料。在 Delmar 等人的“美国化学家协会”(J.Am.Chem.Soc.)1992, 114,5883 - 5884，也介绍了电化学还原含官能化芳基的重氮盐来用共价键改性碳表面。

根据 WO 92/13983，对含碳材料表面改性的方法包括通过电化学还原含有一个芳族基团的重氮盐来把这个芳族基接枝到这种材料的表面上。把这种含碳材料在非质子传递溶剂中与重氮盐接触，并相对于也与该重氮盐溶液接触的阳极使其带负电荷。报道使用质子性溶剂使该电化学方法不能生成所要的产物，结果还原了重氮三键，生成了胂。

尽管有上面所讨论的工艺，仍需要改性炭黑的表面化学并赋予炭黑所需要的性能。

因此，本发明涉及制备含有一个有机基团炭黑产品的方法，该有机基团连接到该炭黑上。一个方法包括在没有足以还原该重氮盐的外加电流条件下至少一个重氮盐与炭黑反应的步骤。另外一个方法包括在质子反应介质中至少一种重氮盐与炭黑反应。

本发明的其他实施方案涉及新的炭黑产品，这些产品可根据本发明的一个方法而制得。该炭黑产品可用于与常规炭黑相同的用途。这些用途包括，但不局限于：塑料组合物、水性油墨、水性涂料、橡胶混合物、纸张组合物和织物组合物。

下面的说明书介绍了本发明另外一些特征和优点。这些作用通过该说明书介绍更明显，或通过所述的实施本发明可理解这些作用。通过特别是在下

面说明书中和所附的权利要求书中指出的方法、产品和组合物，将理解和实现本发明的目的和其他优点。

制备炭黑产品的方法

本发明的第一个实施方案提供了制备含有一个有机基团的炭黑产品的方法，该有机基团连到该炭黑上。一个方法包括在没有足以还原重氮盐的外加电流下至少一种重氮盐与炭黑反应。即，重氮盐和炭黑之间的反应是在没有足以还原该重氮盐的外来电子源的条件下去进行的。不同重氮盐的混合物可用于本发明的这种方法中。可在各种反应条件下、在任何类型的反应介质中(包括质子和非质子传递溶剂体系或淤浆)进行该方法。

在另外一种方法中，在质子反应介质中至少一种重氮盐与炭黑反应。可在本发明的这种方法中使用不同重氮盐的混合物。也可在各种反应条件下进行该方法。

优选，在两个方法中，现场形成该重氮盐。如果需要的话，在任何一个方法中，可用本领域已知的方法分离和干燥该炭黑产品。另外，可用已知工艺处理该生成的炭黑产品来除去杂质。这些方法的优选实施方案讨论如下并示于实施例中。

任何炭黑可用于本发明的这些方法中。该生成的炭黑产品可用于常规炭黑所已知的用途中。根据所希望的用途选择炭黑的性质。更重要的是，可用本发明的方法来制备具有常规炭黑没有的优良性能的炭黑产品。

可在各种条件下进行该发明的方法并通常不局限于任何特定的条件。反应条件一定是这样的，使得该具体的重氮盐足够稳定以让它与炭黑反应。因此，可在重氮盐是短时间存在的反应条件下进行这些方法。如下面实施例所示，重氮盐和炭黑之间的反应，例如在很宽的 pH 范围和温度范围内进行。可在酸性、中性和碱性 pH 下进行这些方法。优选该 pH 在约 1 - 9 间变化。该反应温度优选在 0 °C - 100 °C 范围内。

本领域中已知的重氮盐可通过例如伯胺和亚硝酸水溶液的反应来制备。重氮盐和其制备方法的一般性讨论见 Morrison 和 Boyd 的“有机化学”(Organic Chemistry), 第五版, 第 937 - 983 页, (Allyn and Bacon, Inc.1987), 和 March 的“高等有机化学: 反应、机理和结构”(Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures), 第四版, (Wiley, 1992)。根据本发明, 重氮盐是含有一个或多个重氮基的有机化合物。

在本发明的方法中，该重氮盐可在与炭黑反应之前制得，或更优选使用本领域的已知工艺现场制得。“现场”制备也允许使用不稳定的重氮盐如烷基重氮盐，并避免了对该重氮盐进行不必要的处理或操作。在本发明特别优选的方法中，亚硝酸和重氮盐两个都是现场制备的。每一个这些变化都示于下面的实施例中。

本领域中已知的重氮盐，可通过伯胺、亚硝酸盐和酸反应来制备。该亚硝酸盐可以是任何亚硝酸金属盐，优选是亚硝酸锂、亚硝酸钠、亚硝酸钾或亚硝酸锌，或任何有机的亚硝酸酯，如亚硝酸异戊酯或亚硝酸乙酯。该酸可以是在生成该重氮盐中有效的任何无机的或有机的酸。优选的酸包括硝酸 HNO_3 、氢氟酸 HF 和硫酸 H_2SO_4 。

该重氮盐也可以通过伯胺与二氧化氮水溶液反应来制备。该二氧化氮的水溶液 $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，提供了生成该重氮盐所需的亚硝酸。

在过量 HCl 存在下生成重氮盐相比于其他方法来说是不太优选的，因为 HCl 对不锈钢腐蚀。用 $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 来生成重氮盐具有对通常用于反应容器的不锈钢或其他金属腐蚀性较小的附加优点。用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ 或 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_2$ 制备的腐蚀性也相对小一些。

一般来说，从伯胺、亚硝酸盐和酸生成重氮盐需要基于所用的胺两当量的酸。在一个“现场”法中，可用一当量酸来生成该重氮盐。当该伯胺含有一个强酸基时，在本发明的方法中没必要加入另外的酸。伯胺的一个酸基或多个酸基可提供一或两个所需的酸的等价物。当该伯胺含有一个强酸基团时，优选向本发明的方法不加入另外的酸或加入最高达一个当量的其他酸，来现场生成该重氮盐。可使用稍稍过量的其他酸。这种伯胺的一个例子是对-氨基苯磺酸(磺胺酸)。其他的示于下面的实施例中。

一般地，重氮盐是热不稳定的。它们通常是在低温(如 $0 - 5^\circ\text{C}$)溶液中制备的并在盐不分离的情况下使用。加热一些重氮盐的溶液可放出氮气并在酸性介质中形成相应的醇或在碱性介质中形成有机自由基。

然而，为了实施本发明的方法，该重氮盐仅需要足够稳定来与炭黑反应就行。因此，本发明的方法可用一些在其他情况下认为是不稳定并易于分解的重氮盐来进行。一些分解过程可与该炭黑和重氮盐之间的反应竞争，并可减少连接到该炭黑上的有机基团的总数。另外，该反应可在较高的温度下进行，这时许多重氮盐易于分解。较高的温度也可有利地增加该重氮盐在反应

介质中的溶解性并提高在其该方法中的加工性。然而，由于其他的分解过程，较高的温度可导致一些重氮盐的损失。

本发明方法可通过向在反应介质(如水)中的炭黑悬浮液中加入反应剂现场形成重氮盐来实施。因此，待使用的炭黑悬浮液可已经包括一种或多种反应剂来形成重氮盐，且通过加入其余的反应剂就可实施本发明的方法。这些方法的一些互换示于下面的实施例。

在有机化合物中常见的大量官能团适合于形成重氮盐的反应。因此，仅有与炭黑反应的重氮盐的可利用性限制了本发明的方法。

本发明的方法可在任何允许重氮盐与炭黑之间反应进行的反应介质中进行。优选，该反应介质是基于溶剂的体系。该溶剂可以是质子性溶剂、非质子传递溶剂、或溶剂的混合物。质子性溶剂是如水或甲醇的溶剂，含有连接到氧原子或氮原子的氢原子，并因此有足够的酸性形成氢键。非质子传递溶剂是不含有上述定义的酸性氢原子的溶剂。非质子传递溶剂包括：例如，如己烷、四氢呋喃(THF)、乙腈和苄腈的溶剂。对质子和非质子传递溶剂的讨论，参见 Morrison 和 Boyd 的“有机化学”(Organic Chemistry)，第五版，第 228 - 231 页(Allyn and Bacon, Inc.1987)。

本发明的方法优选在一种质子性反应介质中进行，即在单独一种质子性溶剂中或含有至少一种质子性溶剂的溶剂混合物中进行。优选的质子性介质包括，但不局限于：水、含有水和其他溶剂的水性介质、醇、和含有醇的任何介质或这些介质的混合物。

根据本发明的方法，重氮盐与炭黑的反应可用任何种类的炭黑，例如飞扬性的(fluffy)或粒状的炭黑来进行。在一个设计来减少生产成本的实施方案中，在一个形成炭黑粒子的过程中进行该反应。例如，可在干式转鼓中向炭黑喷重氮盐溶液或浆料来制备本发明的炭黑。另外，可通过在溶剂体系(如水)存在下把炭黑造粒来制备该炭黑产品，该溶剂体系含有重氮盐或现场生成重氮盐的数种反应剂。优选是含水溶剂体系。因此，本发明另外一个实施方案提供了一个制备粒状炭黑的方法，该方法包括以下步骤：向造粒机中加入炭黑和重氮盐的水性浆料或溶液，该重氮盐与炭黑反应以把有机基团连到该炭黑上，把生成的连有有机基团的炭黑造粒，然后可用常规工艺干燥该造粒后的炭黑产品。

一般来说，本发明的方法产生了无机副产物，如盐。在一些目标用途中，

如下面讨论的那些用途, 这些副产物可能是不希望有的。根据本发明的方法, 一些制备炭黑产品而又没有不想要的无机副产物或盐的可行方法如下:

首先, 用本领域中的已知手段在使用前除去不希望要的无机副产物, 来纯化该重氮盐。第二, 用有机亚硝酸酯作为产生相应醇的重氮化试剂, 而不是用无机盐, 来生成该重氮盐。第三, 当从含有酸基的胺和水性 NO_2 生成重氮盐时, 没有形成无机盐。其他一些方法对本领域的熟练技术人员是熟知的。

除了生成无机副产物外, 本发明的方法也可产生有机副产物。这些有机副产物可通过用有机溶剂萃取除去。其他方法对于本领域熟练技术人员是熟知的。

炭黑产品

本发明方法中的重氮盐与炭黑之间的反应形成了具有一个有机基团的炭黑产品, 该有机基团连接到炭黑上。该重氮盐可含有待连接到炭黑上的有机基团。因此, 本发明涉及含有有机基团的炭黑产品, 该有机基团连接到该炭黑上, 特别涉及由本发明方法制备的那些炭黑产品。可以通过本领域熟练技术人员知道的其他手段来制备本发明的炭黑。

该有机基团可以是脂族基、环状有机基、或具有脂族部分和环状部分的有机化合物。如上所述, 本发明方法中所使用的重氮盐可以从这样一种伯胺来制备, 该伯胺具有一个这样的基团并能形成, 甚至非稳定地, 一种重氮盐。该有机基可以是取代或未取代的、支化或未支化的。脂族基包括: 例如, 从烷烃、链烯烃、醇类、醚类、醛类、酮类、羧酸类和糖类衍生的基。环状有机基团包括, 但不局限于: 脂环烃基(如环烷基、环烯基)、杂环烃基(如吡咯烷基、吡咯啉基、哌啶基、吗啉基等)、芳基(如苯基、萘基、蒎基等)、和杂芳基(如咪唑基、吡唑基、吡啶基、噻吩基、噻唑基、呋喃基、吡啶基等)。当取代的有机基团的空间位阻增加时, 从该重氮盐与炭黑反应连接到该炭黑上的有机基团的数目可能减少。

当该有机基团被取代时, 它可含有任何适宜于形成重氮盐的官能团。优选的官能团包括, 但不局限于: R 、 OR 、 COR 、 COOR 、 OCOR 、羧酸盐(COOLi 、 COONa 、 $\text{COO}^- \text{NR}_4^+$)、卤素、 CN 、 NR_2 、 SO_3H 、磺酸盐(如 SO_3Li 、 SO_3Na 、 SO_3K 、 $\text{SO}_3^- \text{NR}_4^+$)、 OSO_3H 、 OSO_3^- 盐、 $\text{NR}(\text{COR})$ 、 CONR_2 、 NO_2 、 PO_3H_2 、磷酸盐(如 PO_3HNa 和 PO_3Na_2)、磷酸盐(如 OPO_3HNa 和 OPO_3Na_2)、 $\text{N} = \text{NR}$ 、 $\text{NR}_3^+ \text{X}^-$ 、 $\text{PR}_3^+ \text{X}^-$ 、 S_kR 、 SSO_3H 、 SSO_3^- 盐、

SO_2NRR^1 、 SO_2SR 、 SNRR^1 、 SNQ 、 SO_2NQ 、 CO_2NQ 、 $\text{S}-(1, 4-\text{咪唑二基})-\text{SR}$ 、 $2-(1, 3-\text{二噻烷基})-2-(1, 3-\text{二硫戊环基})$ 、 SOR 和 SO_2R 。R和 R^1 ，可相同或不同，是独立的氢原子，支化或不支化的、取代或未取代的、饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 烃基，如烷基、链烯基、炔基、取代的或非取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基芳基、或取代或未取代的芳基烷基。整数k在1-8内变化，并优选在2-4间变化。阴离子 X^- 是卤化物或从矿物酸或有机酸衍生的阴离子。Q是 $(\text{CH}_2)_w$ 、 $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$ 、 $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$ ，或 $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$ ，其中w是2-6间的整数，x和z是1-6的整数。

优选的有机基团是式 $\text{A}_y\text{Ar}-$ 的芳族基，其对应于式 A_yArNH_2 的伯胺。在该式中，变量的意义如下：Ar是芳族基，如芳基或杂环芳基。优选，Ar选自苯基、萘基、蒽基、菲基、二苯基、吡啶基、苯并噻二唑基和苯并噻唑基；A是芳族基上独立选自上述优选官能团的取代基，或A是线性、支链的或环状的烃基(优选含有1-20个碳原子)、未取代或用一个或多个那些官能团取代；且y是一个从1到芳族基团中-CH总数的整数。例如，当Ar是苯基时，y是1-5的整数，当Ar是萘基时，y是1-7的整数，当Ar是蒽基时、菲基或二苯基时，y是1-9的整数，或当Ar是吡啶基时，y是1-4的整数。

在上式中，R和 R^1 的具体例子是 $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 和 C_6H_5 。

另外一组可连接到该炭黑上的有机基团是被作为官能团的一个离子或可离子化基团所取代的有机基团。可离子化基团在所使用的介质中能形成离子基团。该离子基团可以是阴离子基团或阳离子基团，该可离子化的基团可形成阴离子或阳离子。

形成阴离子的可离子化官能团包括：例如，酸基或酸基的盐。因此，该有机基团包括从有机酸衍生的基团。优选当它含有一个形成阴离子的可离子化基团时，这样一个有机基团具有a)一个芳族基团，和b)至少一个具有pKa小于11的酸基，或至少一个具有pKa小于11的酸基的盐，或至少一个具有pKa小于11的酸基和至少一个具有pKa小于11的酸基的盐的混合物。该酸基的pKa是指整个有机基团的pKa，而不只是该酸基取代基的。更优选，该pKa小于10，且最优选小于9。优选该有机基团的芳族基直接连到该炭黑上。

该芳族基可进一步被取代或未取代, 如用烷基。更优选, 该有机基团是苯基或萘基, 且该酸基是磺酸基、亚磺酸基、膦酸基或羧酸基。这些酸基和它们的盐的例子介绍如上。最优选, 该有机基团是取代的或未取代的磺苯基或其盐; 取代的或未取代的(多磺基)苯基或其盐; 取代的或未取代的磺萘基或其盐; 取代的或未取代的(多磺基)萘基或其盐。优选取代的磺苯基是羟基磺苯基或其盐。

具体的具有形成阴离子(和在本发明方法中使用的相应的伯胺)的可离子化官能团的有机基团是: 对-磺苯基(对-磺胺酸)、4-羟基-3-磺苯基(2-羟基-5-氨基-苯磺酸)和2-磺乙基(2-氨基乙磺酸)。其他具有形成阴离子的可离子化官能团的有机基团示于下面的实施例中。

胺表示形成阳离子基团的可离子化官能团的例子。例如, 胺在酸性介质中可质子化形成铵基。优选, 具有胺基取代基的有机基团的 pK_b 小于5。季铵基($-NR_3^+$)和季磷鎓基($-PR_3^+$)也表示阳离子基团的例子。优选, 该有机基团含有一个如苯基或萘基的芳族基和一个季铵基或一个季磷鎓基。该芳族基优选直接连到炭黑上。季环状胺、甚至季芳香胺, 也可用作该有机基团。因此, N-取代的吡啶鎓化合物, 如N-甲基-吡啶基, 可用在这方面。有机基团的例子包括, 但不局限于: $(C_5H_4N)C_2H_5^+$ 、 $C_6H_4(NC_5H_5)^+$ 、 $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$ 、 $C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$ 、 $(C_5H_4N)CH_3^+$ 和 $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$ 。

具有用离子或可离子化基团取代的连有有机基团的炭黑产品的一个优点是: 相对于相应的未处理炭黑, 该炭黑产品可提高水分散性。如实施例所示, 炭黑产品的水分散性随着连接到炭黑(具有可离子化的基团)上的有机基团的数目的增加而增加, 或随着连接到指定有机基团上的可离子化基团的数目的增加而增加。因此, 增加连接到该炭黑产品上的可离子化基团的数目应提高其水分散性, 并允许把水分散性控制在一个所希望的水平上。应注意: 通过酸化水性介质, 也可提高含有胺作为连接到该炭黑上的有机基团的炭黑产品的水分散性。

由于该炭黑产品的水分散性在某种程度上取决于电荷的稳定性, 所以优选该水性介质的离子强度小于0.1摩尔浓度。更优选, 该离子强度小于0.01摩尔浓度。

当由本发明的方法制备这样一种水分散性炭黑产品时, 优选在该反应介

质中离子化该离子或可离子化的基团。该生成的产品溶液或浆料可照原状使用或使用前加以稀释。另外，该炭黑产品可用常规炭黑所用的工艺进行干燥。这些工艺包括，但不局限于：在烘箱或旋转炉中干燥。然而，过度干燥可引起水分散性程度的损失。

除了其水分散性外，具有用离子或可离子化基团所取代的有机基团的炭黑产品也可分散在极性有机溶剂中，如二甲基亚砷(DMSO)和甲酰胺中。在如甲醇或乙醇的醇中，使用如冠醚的配位剂，提高了具有含酸基金属盐的有机基团的炭黑产品的分散性。

芳族硫化物是另外一组优选的有机基团。具有芳族硫化物基团的炭黑产品特别适宜于橡胶混合物。这些芳族硫化物可由式 $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ 或 $\text{A}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)\text{Ar}''$ 表示，其中 Ar 和 Ar' 是独立的取代或未取代的亚芳基或杂亚芳基，Ar'' 是芳基或杂芳基，k 是 1 - 8 且 q 和 r 是 0 - 4。取代的芳基包括取代的烷基芳基。优选的亚芳基包括亚苯基，特别是对 - 亚苯基、或苯并亚噻唑基。存在的硫原子数，由 k 表示的，优选在 2 - 4 范围内。特别优选的芳族硫化物基团是双 - 对 - $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{S}_2 - (\text{C}_6\text{H}_4) -$ 和对 - $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{S}_2 - (\text{C}_6\text{H}_5)$ 。这些芳族硫化物基团的重氮盐可从其相应的伯胺 $\text{H}_2\text{N} - \text{Ar} - \text{S}_k - \text{Ar}' - \text{NH}_2$ 或 $\text{H}_2\text{N} - \text{Ar} - \text{S}_k - \text{Ar}''$ 中常规制备。

可连到炭黑上的另外一组优选的有机基团是具有氨基苯基的有机基团，如 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{CH}_2 - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{SO}_2 - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH}_2$ 。

炭黑产品的用途

本发明的炭黑产品可用于与常规炭黑相同的用途。然而，连到该炭黑上的有机基团可用来改变和提高用于特殊用途的给定炭黑的性能。如果需要，为了某一特殊用途，也可使用本领域中已知的手段把连到炭黑上的这些有机基团化学改变成另外的基团。例如，可把酸基转化成其盐或其酰胺。

已制备出本发明的炭黑产品并在许多目标用途中加以评估。这些用途包括：例如，塑料组合物、水性油墨、水性涂料、橡胶混合物、纸张组合物和织物组合物。下面段落介绍其通常的用途，每个的实施例示于其后。

本发明的炭黑产品可在塑料材料中用作颜料或着色剂。本发明的炭黑组合物也可用来给塑料材料提供导电性。本发明炭黑产品相对于其相应的未处理炭黑，可提高其分散速率和分散质量。这些改进分别在塑料制造和成品价

值方面具有经济上的优点。如实施例 42 - 62 中所示, 使用本发明的炭黑产品可提高该塑料的冲击强度。因此, 本发明涉及一种改进的塑料组合物, 该组合物含有塑料和炭黑, 这种改进包括使用本发明的炭黑组合物。

如与常规炭黑一样, 该炭黑产品可与各种塑料一起使用, 这些塑料包括、但不局限于从热塑性树脂、热固性树脂、或工程材料如复合材料制成的塑料, 热塑性树脂的一般种类包括: (1)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂; (2)乙缩醛类; (3)丙烯酸类; (4)纤维素类; (5)氯化聚醚类; (6)氟代烃, 如聚四氟乙烯(TFE)、聚氯三氟乙烯(CTFE)和四氟乙烯与六氟丙烯共聚物(FEP); (7)尼龙类, 如聚酰胺; (8)聚碳酸酯类; (9)聚乙烯类(包括共聚物); (10)聚丙烯类(包括共聚物); (11)聚苯乙烯类; (12)乙烯基类(聚氯乙烯); (13)热塑性聚酯, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯; (14)聚苯醚合金; 和上述材料和橡胶改性剂的共混物和合金。典型的热固性树脂包括: (1)醇酸树脂类; (2)烯丙基类; (3)氨基类(三聚氰胺和尿素); (4)环氧类; (5)酚醛类; (6)聚酯类; (7)聚硅氧烷类; 和(8)聚氨酯类。

一般来说, 该炭黑产品可象任何其他颜料一样加入到用来形成塑料预混物的塑料中。例如, 该操作可在干混合或熔化段中进行。本发明的炭黑产品可与其他常规添加剂一起用在塑料组合物中。根据本发明, 术语塑料组合物包括、但不局限于: 任何塑料材料、制品、产品、表面、织物、片材等。例如, 塑料材料包括汽车部件、家用挡板、游泳池衬里、屋顶材料、包装材料和任何种类的其他家用或工业用材料。

本发明的炭黑产品也用于水性油墨配方。对于这种用途, 上述讨论的水分分散性炭黑产品是特别优选的。因此, 本发明提供了一种含有水和炭黑的改性的油墨组合物, 这种改性包括使用本发明的炭黑产品。其他已知的油墨添加剂可加入到水性油墨配方中。

一般来说, 一种油墨由四个基本组份组成: (1)着色剂或颜料, (2)连接料或调墨油, 在印刷时起载体作用, (3)提高印刷干燥性的添加剂等, 和(4)调节粘度、干燥性和与其他油墨组份相容性的溶剂。对于水性油墨的性能、制备和使用的总体讨论, 参见“印刷手册”(The Printing Manual), 第五版, Leach 等人编辑(Chapman 和 Hall, 1993)。例如, 美国专利 2,833,736、3,607,813、4,104,833、4,308,061、4,770,706 和 5,026,755 也公开了各种水性油墨组合物。

本发明的炭黑产品，无论为预分散体还是固体，可用标准工艺把其加入水性油墨配方中。使用本发明的水可分散的炭黑产品，由于减少了或消除了用其他常规炭黑通常所使用的研磨步骤，故具有十分明显的优点并节约了成本。

苯胺印刷油墨表示一组油墨组合物。苯胺印刷油墨通常包括着色剂、粘合剂和溶剂。本发明的炭黑产品，特别是水可分散性的炭黑产品，适宜于用作苯胺印刷油墨着色剂。实施例 101 介绍了在水性苯胺印刷油墨配方中使用本发明的炭黑产品。

本发明的炭黑产品可在水性印报用油墨中。例如，水性印报用油墨组合物可包括水、本发明炭黑产品、树脂和常规添加剂，如防沫剂或表面活性剂。

本发明的炭黑产品也可在水性涂料组合物中，如涂料或涂饰剂。优选在这些涂料组合物中使用上述的水可分散性炭黑产品。因此，本发明的一个实施方案是一个改进的水性涂料组合物，该组合物包括水、树脂和炭黑，其改进在于使用了本发明的炭黑产品。可把其他已知的水性涂料添加剂加入到该水性涂料组合物中。参见，例如，“科学和技术的 McGraw - Hill 百科全书” (McGraw - Hill Encyclopedia of Science & Technology)，第五版 (McGraw - Hill, 1982)。也可参见美国专利 5,051,464、5,319,044、5,204,404、5,051,464、4,692,481、5,356,973、5,314,945、5,266,406 和 5,266,361。

本发明的炭黑产品，无论为预分散体还是固体，可用标准工艺把其加入到水性涂料组合物中。使用本发明的水可分散的炭黑产品，由于减少了或消除了用其他常规炭黑通常所使用的研磨步骤，故具有十分明显的优点并节约了成本。下面实施例 102 和 103 介绍了在水性汽车顶涂层配方中使用本发明的炭黑产品。

本发明的炭黑产品也可用于纸张组合物。用于这种用途的优选炭黑产品是上述的水可分散炭黑产品。因此，本发明涉及一种改进的含有纸浆和炭黑的纸张产品，其改进在于使用本发明的炭黑。

本发明的炭黑产品，无论为固体或预分散体，可用常规炭黑所采用的标准造纸工艺，把其加入到纸浆中。使用上述的水可分散的炭黑，由于减少或消除了分散其他常规炭黑通常所使用的步骤，因此具有明显的优点并节约了成本。实施例 100 介绍了使用本发明炭黑产品的纸张产品。

本发明的纸张产品可加入其他已知的纸张添加剂，如上胶剂、助留剂、固定剂、填料、脱泡剂、抗絮凝剂等。当使用助留剂和酸性或碱性上胶剂时，相比于未处理炭黑，低加入量的上述水可分散性炭黑更有效，这一点是有利的。

本发明的炭黑产品与常规炭黑一样，也可在配合和制备橡胶混合物中用作颜料、填料和增强剂。因此，本发明涉及含有橡胶和炭黑的改进橡胶混合物，其改进在于使用本发明炭黑产品。该炭黑的性能在确定含有炭黑的橡胶混合物的性能时是一个很重要的因素。

例如，炭黑可用于制备橡胶硫化剂，如轮胎中的硫化剂。在轮胎的制备中通常希望使用产生具有满意耐磨性和滞后性能轮胎的炭黑。轮胎的胎面磨损涉及耐磨性。耐磨性越大，轮胎没有磨损所持续的英里数越长。橡胶混合物的滞后表示在使橡胶混合物变形所施加的能量和当该橡胶混合物回复到初始未变形状态时所释放的能量之间的差。具有低滞后值的轮胎减少了滚动阻力并因此能减少使用该轮胎的汽车的燃料消耗。因此，特别需要有能提供轮胎中高耐磨性和低滞后性的炭黑产品。

本发明的炭黑产品可用于天然和合成橡胶混合物或天然和合成橡胶的混合物中。对于这种用途，优选使用上述的含有芳族硫化物作为有机基团的炭黑产品。在橡胶混合物中特别优选使用具有相连的式 $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-$ 的芳族硫化物有机基团的炭黑产品，其中 k 是 1 - 8 间的整数，更优选 k 为 2 - 4。本发明的炭黑产品可用于硫-固化或过氧化物-固化的橡胶混合物中。

可用通常手段，如混炼，把该炭黑产品和天然或合成橡胶混合。通常，为了达到有明显程度的增强，对每 100 重量份橡胶，可使用约 10 份 - 约 250 重量份的该炭黑产品。然而，对每 100 重量份橡胶，优选使用约 20 - 约 100 重量份的炭黑，特别优选是每 100 重量份橡胶，使用约 40 - 80 重量份炭黑。

适宜于与本发明炭黑一起使用的橡胶是天然橡胶和其衍生物，如氯化橡胶。本发明炭黑产品也可与合成橡胶一同使用，如约 10 - 70 % (重量) 苯乙烯和约 90 - 30 % (重量) 丁二烯的共聚物，如 19 份苯乙烯和 81 份丁二烯的共聚物、30 份苯乙烯和 70 份丁二烯的共聚物、43 份苯乙烯和 57 份丁二烯的共聚物和 50 份苯乙烯和 50 份丁二烯的共聚物；共轭二烯的聚合物和共聚物，如聚丁二烯、聚异戊二烯、氯丁橡胶等，以及这些共轭二烯与可与其共

聚的含乙烯基单体的共聚物，这些单体如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、丙烯腈、2-乙烯-吡啶、5-甲基-2-乙烯基吡啶、5-乙基-2-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、烷基取代的丙烯酸酯、乙烯基酮、甲基异丙烯酮、甲基乙烯基醚、 α -亚甲基羧酸和其酯及酰胺(如丙烯酸、二烷基丙烯酸酰胺)；也适于此处使用的是乙烯与其他高 α 链烯(如丙烯、1-丁烯和1-戊烯)的共聚物。

因此，本发明的橡胶混合物包括弹性体、固化剂、增强填料、偶合剂、和任选的各种加工助剂、油增量剂和抗降解剂。除了上述提到的例子外，该弹性体可以是，但不局限于：由1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯、丙烯等制备的聚合物(如均聚物、共聚物和三元共聚物)。优选这些弹性体由DSC测得的玻璃化转变温度在 -120°C - 0°C 之间。这些弹性体的例子包括聚(丁二烯)、聚(苯乙烯-共-丁二烯)和聚(异戊二烯)。

本发明的炭黑产品有利地提高了含有该炭黑产品的橡胶混合物的耐磨性和/或减少了其滞后性。实施例104-116介绍了在各种橡胶混合物中使用本发明炭黑产品和这些组合物的各种性能。

本发明的炭黑产品也可用来使纤维或织物着色。这种用途的优选炭黑产品是上述的水可分散炭黑产品。因此，本发明涉及含有纤维或织物和炭黑的改进纤维和织物组合物，其改进在于使用于本发明炭黑。适宜于使用的纤维包括天然和合成纤维，如棉、羊毛、丝、亚麻、聚酯和尼龙。适宜于使用的织物包括天然和合成纤维，如棉、羊毛、丝、亚麻、聚酯和尼龙。优选使用的天然纤维和织物包括棉、羊毛、丝和亚麻。

可用本领域的已知手段使本发明炭黑产品着色，来使纤维和织物着色，如用直接和酸性染料。关于用染料着色的一般讨论，参见“化学技术的Kirk-Othmer百科全书”(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)，第8卷，第280-350页，“染料、应用和评价”(Dyes, Application and Evaluation)(John Wiley and Sons, 1979)。使用上述水可分散的炭黑产品提供了一个用耐光着色剂使这些材料着色的方法。

下面的实施例是用来说明，但不限制所要求保护的本发明。

实施例

分析方法

除非另外特别说明,用根据ASTMD - 4820得到的BET氮气表面积来测定表面积。有时使用CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)面积和碘数,并分别根据ASTMD - 3765和D - 1510得到。根据ASTMD - 2414得到DBPA(邻苯二甲酸正二丁酯)。

如下测定挥发物含量。在125℃下把炭黑样品干燥至恒重。把45ml该干燥炭黑样品置于一个已在950℃干燥的加盖的50ml坩锅中,并在隔焰炉中950℃下加热7分钟。其挥发物的含量由该炭黑样品失重的百分数来表示。

在下面的各个实施例中用下面方法来测定本发明炭黑产品和未处理炭黑中的水性残余物。用45g水振荡炭黑产品(5g)5分钟。通过筛子倒出得到的分散液,并用水漂洗直到该洗液无色。除非特别说明,使用345目的筛子。干燥该筛子后,测定在该筛子上残余物的重量,并用该测试中所用炭黑产品的百分数来表示。

关于涉及橡胶混合物的实施例,根据ASTMD - 412来测定模量、拉伸强度和伸长。根据ASTMD - 2240 - 86测量肖尔A硬度。

用根据Lambourn型机器的磨耗试验机来测定橡胶混合物的磨耗数据。磨耗速率(立方厘米/运行厘米)是在14%和21%滑移下测定的。该滑移是基于样品轮和磨石之间的相对速度。在下列的实施例中,磨耗指数是对照组合物的磨耗速率除以由本发明炭黑产品制备的橡胶混合物的磨耗速率的比值。

在10Hz恒定频率、恒定温度和应变剪切模式下,用流变动力学分光计RDS - 2型测定 $\tan \delta$ 。应变扫描(strain sweeps)在0.2% - 120% DSA间进行。每十次测试5个点并记录最大的 $\tan \delta$ 。

如下测试结合橡胶:把0.5g含有橡胶和已知量炭黑的未固化橡胶置于一个钢丝笼中,并在室温下浸入甲苯中。放置一天后,把该样品置于新鲜的甲苯中,并在室温下再放置三天。然后取出样品,在烘箱中干燥并称重。甲苯处理前后该样品重量减去炭黑的重量,得到每个样品中橡胶的含量。甲苯处理后样品的重量,校正成该组合物中炭黑和其他不溶性组份的重量,表示剩余的不溶橡胶的量。结合橡胶表示为置于甲苯中后该样品中不溶橡胶的重量与初始样品中橡胶重量的比值的百分数。

实施例1

用预制的重氮盐制备炭黑产品

本实施例介绍本发明炭黑产品的制备。使用具有表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 和

DBPA 为 64ml/100g 的粒状炭黑, 由 0.688g 4 - 溴代苯胺、0.300g 亚硝酸钠、1.38g 浓 HCl 和 2.90g 水在 $< 5^{\circ}\text{C}$ 下, 制备氯化 4 - 溴代苯重氮水溶液。在室温下, 把该溶液加到 10g 粒状炭黑在 60g 水中的悬浮液中。放出气泡。搅拌 60 分钟后, 通过过滤取出该生成的炭黑, 用水洗涤, 并用四氢呋喃(THF)进行 Soxhlet(索格利特)萃取过夜。萃取后该炭黑产品的分析表明: 它含有 2.49 % 溴, 与该实施例中使用前未处理粒状炭黑 $< 0.01\%$ 相比较。这相当于连接到该炭黑产品上约 78 % 溴苯基。因此, 该炭黑产品含有 0.31mmol/g 相连的溴苯基。

实施例 2 - 4

用预制的重氮盐制备炭黑产品

这些实施例介绍另外制备本发明炭黑产品的方法。用于实施例 1 中的粒状炭黑用于实施例 2 - 4。从 0.688g 4 - 溴代苯胺、0.300g 亚硝酸钠、1.38g 浓 HCl 和 2.90g 水在 $< 5^{\circ}\text{C}$ 下制备氯化 4 - 溴代苯重氮水溶液。把该溶液在指定温度下加到 10g 粒状炭黑在 60.5g 0.826 % NaOH 溶液中。放出气泡。搅拌下表所示的时间后, 通过过滤取出该生成的炭黑、用水洗涤并用 THF 进行 Soxhlet 萃取过夜。萃取后该产品的溴分析表明相当大部分的溴苯基已连到该炭黑产品上。这表明可在不同时间、温度和 pH 下制备本发明的炭黑产品。

实施例	温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, 分钟	溴, %	留下的溴苯基的比例, %	溴苯基 mmol/g
2	< 5	5	1.88	59	0.24
3	< 5	60	2.15	67	0.27
4	室温	60	2.45	77	0.31

实施例 5

用现场生成的重氮盐来制备炭黑产品

该实施例进一步介绍制备本发明炭黑产品。使用具有表面积为 $560\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 90ml/100g 以及挥发物含量为 9.5 % 的粉末炭黑。把 50g 该飞扬性炭黑加到 8.83g 磺胺酸溶于 420g 水的溶液中。把该生成的悬浮液冷却到室温。把二氧化氮(5.16g)溶解于 30g 冰冷的水中, 在几分钟内加入到该飞扬性炭黑悬浮液中, 并快速搅拌, 来现场制备 4 - 磺基重氮苯内盐, 该盐与飞扬性炭黑反应。该生成的分散液在烘箱中 125°C 干燥, 只留下炭黑产品。该炭黑产品在用乙醇进行 Soxhlet 萃取过夜后, 含有 1.94 % 硫, 与未处理炭

黑的 0.24 % 硫相比较。这相当于 52 % 对 - $C_6H_4SO_3$ - 基团连接到炭黑产品上。因此, 该炭黑产品具有 0.53mmol/g 相连的对 - $C_6H_4SO_3$ - 基团。

实施例 6

制备炭黑产品

该实施例介绍制备本发明炭黑产品的另外一个方法。在搅拌和加热下把磺胺酸(2.13g)溶解在 90g 水中。加入 10g 具有 CTAB 表面积为 $350m^2/g$ 和 DBPA 为 120ml/100g 的炭黑。把该混合物冷却到室温并加入亚硝酸异丁酯(1.27g)。放出气泡。现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯钠盐, 并与炭黑反应。把该混合物搅拌 30 分钟, 在烘箱中 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥。已用乙醇进行整夜 Soxhlet 萃取的该生成的炭黑产品含有 2.02 % 硫, 与未处理炭黑为 0.5 % 相比较。因此, 该炭黑产品含有 0.48mmol/g 相连的对 - $C_6H_4SO_3$ - 基。

实施例 7

在非质子传递溶液中制备炭黑产品

本实施例介绍在非质子传递溶剂中制备本发明的处理的炭黑产品。制备约 0.1M 六氟磷酸四丁基铵在无水乙腈中的溶液, 并在 3A 分子筛中放置过夜。制备 5.4 % 六氟磷酸氯重氮苯在无水乙腈中的溶液, 并让其在 3A 分子筛中放置过夜。表面积为 $230m^2/g$ 、DBPA 70ml/100g 的炭黑在氮气中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4 小时。把该炭黑(10g)搅拌入 80ml 六氟磷酸四丁基铵溶液中。加入重氮溶液(21g), 并把该混合物搅拌 4 小时。通过过滤回收该炭黑产品并用无水乙腈洗涤。到此以前的所有操作都是在氮气气氛中的干燥盒内进行的。已用 THF 整夜 Soxhlet 萃取并干燥的该炭黑样品的氯含量为 0.76 %, 与未处理炭黑为 0.02 % 相比较。因此, 该炭黑产品具有 0.21mmol/g 相连的氯苯基。

实施例 8

在非质子传递溶液中制备炭黑产品

该实施例介绍在非质子传递溶剂中制备处理的炭黑产品。把表面积为 $230m^2/g$ 、DBPA 为 70ml/100g 的炭黑在氮气中 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 小时。制备 0.1M 四氟硼酸四丁基铵在无水苯腈中的溶液, 并让其在 3A 分子筛中放置过夜。使用在氮气中 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥的玻璃仪器, 把该炭黑(6g)搅拌入 50ml 四氟硼酸四丁基铵溶液中。加入四氟硼酸 4 - 溴重氮苯, 并搅拌该混合物 15 分钟。通过过滤回收该炭黑产品并用苯腈洗两次且用己烷洗两次。除了炭黑的初始干燥外, 到此以前的所有步骤都是在氮气气氛中的干燥盒内进行的。用 THF 萃

取过夜的并干燥的炭黑产品样品的溴含量为 85 %，与未处理炭黑的 < 0.01 % 相比较。因此，该炭黑产品具有 0.11mmol/g 相连的溴苯基。

实施例 9

用现场生成的重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍另外一种制备本发明炭黑产品的方法。使用表面积为 $560\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 90ml/100g 和挥发物含量为 9.5 % 的飞扬性炭黑。把 50g 该飞扬性炭黑加入到 8.83g 磺胺酸溶于 420g 水中的溶液中。把该生成的悬浮液冷却到 30 °C 并加入 4.6g 浓硝酸。然后在搅拌下逐渐加入含有 3.51g 亚硝酸钠的水溶液，现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐，该内盐与该飞扬性炭黑反应。在烘箱中 125 °C 下干燥该生成的产品，得到该炭黑产品。用乙醇整夜 Soxhlet 萃取后，该炭黑产品含有 1.97 % 硫，与未处理炭黑的为 0.24 % 硫相比较。这相当于该炭黑产品连有 53 % 对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。因此，该炭黑产品具有 0.54mmol/g 相连的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。

实施例 10

用脂族重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍另外一种制备本发明炭黑产品的方法。使用表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 70ml/100g 的飞扬性炭黑。把 20g 这种炭黑加到 4.9g 2 - 氨基乙磺酸在 180g 水中的溶液中。加入浓硝酸(4.32g)。搅拌下缓慢加入 3.33g 亚硝酸钠在 15g 水中的溶液中，现场形成硝酸 2 - 磺基乙烷重氮物，该重氮物与该飞扬性炭黑反应。放出大量气泡。在烘箱中 135 °C 下干燥该产品，得到炭黑产品。用乙醇 Soxhlet 萃取过夜后该生成的炭黑产品含有 1.68 % 硫，与未处理的粉末炭黑含有 0.4 % 相比较。这相当于该炭黑产品上连有 20 % 的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。因此，该炭黑产品有 0.40mmol/g 相连的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。

实施例 11

用苄基重氮盐制备炭黑产品

本实施例介绍另外一种制备本发明炭黑产品的方法。在冰浴中制备 0.676g 4 - 溴苄基胺、0.60g 浓 HCl、30g 水和 10.22g 实施例 7 中所用的未处理炭黑的悬浮液。加入含有 0.269g 亚硝酸钠的水溶液并搅拌该得到的悬浮液 15 分钟，现场生成氯化 4 - 溴苄基甲烷重氮物，该重氮物与未处理的炭黑反应。过滤该产品，并用 THF 进行整夜 Soxhlet 萃取。该生成的炭黑产品含有 0.26% 溴，与未处理炭黑小于 0.01% 相比较。这表明该实施例中所用溴苄基的 9% 连到了该炭黑

产品上。因此，该炭黑产品具有 0.031mmol/g 相连的溴苄基。

实施例 12

制备炭黑产品

该实施例介绍制备本发明炭黑。把 10g 表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 70ml/100 的炭黑加到 0.8g 4 - 溴苯甲酰胺和 90ml 丙酮在 90g 水中的搅拌的溶液中。加入浓 HCl(0.87g)、接着加入 0.33g NaNO_2 。现场形成 $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CON}_2^+$ ，其与炭黑反应。搅拌 30 分钟后，该混合物静置过夜，然后在烘箱中 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥。已用 THF 进行了整夜 Soxhlet 萃取并干燥的该炭黑产品样品含有 0.22 % 溴，与未反应炭黑 $< 0.01\%$ 溴相比较。

实施例 13

在销型造粒机中用预制的重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍另外一种制备本发明炭黑产品的方法。销型造粒机中加入 400g 表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 85ml/100g 的飞扬性炭黑。由 27.1g 磺胺酸的钠盐、10.32g 亚硝酸钠、29.0g 浓 HCl 和 293.5g 水制备氢氧化 4 - 磺基重氮苯的冷悬浮液，并把其加到该造粒机中。造粒 2 分钟后，取出该样品，并在 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重。用乙醇整夜 Soxhlet 萃取，得到含有 1.1 % 硫的炭黑产品，与未处理炭黑的 0.8% 相比较。这表明 27% 的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 连到该炭黑产品上。因此，该炭黑产品具有 0.09mmol/g 相连的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。

实施例 14

在销型造粒机中用现场生成的重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍了制备本发明炭黑的另一种方法。销型的造粒机中加入 200g CTAB 表面积为 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 120 ml/100g 的炭黑。加入 44.2g 磺胺酸钠在 95g $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水中的溶液，该造粒机运行 1 分钟。加入 20g 水，然后加入 39.6g 浓硝酸，该造粒机再运行 1 分钟。加入 20g 水、接着加入 16.76g 亚硝酸钠在 35g 水中的溶液，现场形成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐，该内盐与该炭黑反应。造粒机运行 5 分钟后，加入 11.22g 氢氧化钠在 35g 水中的溶液。该造粒机再运行另外两分钟，接着干燥该生成的炭黑产品。用乙醇整夜 Soxhlet 萃取后，得到含有 3.3 % 硫的炭黑产品，与未处理炭黑为 0.5 % 相比较。这表明 77 % 对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 基团连接到该炭黑产品上。因此，该炭黑产品具有 0.88mmol/g 相连的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。

实施例 15

在销式造粒机中用现场产生的重氮盐制备炭黑产品

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。向销式造粒机中加入 200g 表面积为 $560\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $90\text{ml}/100\text{g}$ 、挥发物含量为 9.5 % 的炭黑，顺序加入水(60g)、浓硝酸(25.2g)、磺胺酸(40.4g)和 19.7g 亚硝酸钠在 35g 水中的溶液；每次加料后该造粒机运行 1 分钟，现场生成氢氧化磺基重氮苯内盐，该内盐与该炭黑反应，静置 5 分钟后，在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥该生成的炭黑产品。用乙醇将该炭黑产品样品进行 Soxhlet 萃取过夜。它含有 2.15 % 硫，与未处理炭黑的 0.24 % 相比较。这表明 51 % 的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基连到该炭黑产品上。因此，该炭黑产品有 $0.60\text{mmol}/\text{g}$ 相连的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基。

实施例 16

在造粒机中用现场生成的重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍了制备本发明炭黑产品的另一个方法。把具有表面积为 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $120\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑和 42.4g 磺胺酸加入销式造粒机中。混合 40 秒钟后，加入 20.7gNaNO_2 在 150g 水中的溶液，现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐，该内盐与炭黑反应。混合 45 秒后，在烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥该生成的炭黑产品。用乙醇进行过 Soxhlet 萃取过夜的该炭黑产品样品含有 3.47 % 硫，与未处理炭黑产品的 0.5 % 硫相比较。因此，该炭黑产品具有 $0.93\text{mmol}/\text{g}$ 相连的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。

实施例 17

用现场生成的重氮盐在连续的销式造粒机中制备炭黑产品

该实施例介绍另外一种制备本发明炭黑产品的方法。以每小时 100 重量份的速率，向连续运行的销式造粒机中，加入 CTAB 表面积为 $133\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $190\text{ml}/100\text{g}$ 的飞扬性炭黑。同时，向该造粒机中加入亚硝酸钠在水中的 30% 溶液和含有 5.43% 浓硝酸、8.72% 磺胺酸和 85.9% 水的悬浮液。以每小时 16 重量份的速率加入亚硝酸钠溶液，并以每小时 112 重量份的速率加入该悬浮液。现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐，且它在该造粒机中与该炭黑反应。从造粒机中出来的材料是炭黑产品。在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥该炭黑产品。用乙醇进行 Soxhlet 萃取过夜的炭黑产品样品含有 1.7 % 硫，与未处理炭黑的 0.42 % 相比较。因此，该炭黑产品有 $0.40\text{mmol}/\text{g}$ 相连的对 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基团。

实施例 18

用现场生成的重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍了另外一种制备本发明炭黑产品的方法。在该实施例中，

用于重氮化反应的酸来自于形成重氮盐的胺，磺胺酸。结果，不需要添加另外的酸。磺胺酸(2.12g)溶解在 70 °C 的 90g 水中。把该溶液加到 10 克 CTAB 表面积为 350m²/g、DBPA 为 120ml/100g 的炭黑中，冷却到室温。在搅拌的同时加入 1.04g NaNO₂ 在 10g 水中的溶液。现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐，它与该炭黑反应，形成该炭黑产品。搅拌 30 分钟后，在烘箱中 120 °C 下干燥该生成的分散液。用乙醇已进行过 Soxhlet 萃取过夜的炭黑产品样品含有 3.19 % 硫，与未处理炭黑的 0.5 % 相比较。因此，该炭黑产品有 0.84mmol/g 相连的对 - C₆H₄SO₃ - 基团。

实施例 19

用现场生成的重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍了另外一种制备本发明炭黑产品的方法。在该实施例中，用于重氮化反应的酸来自于形成重氮盐的胺，磺胺酸。结果，不需要另外的酸。向 2.12g 磺胺酸在 90g 水中的沸腾溶液中，加入 10 克 CTAB 表面积为 350m²/g、DBPA 为 120ml/100g 的炭黑。小心地加入 1.04g NaNO₂ 在 10g 水中的溶液。现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐，该内盐与该炭黑反应。搅拌约 20 分钟后，在烘箱中 120 °C 下干燥该生成的分散液。用乙醇进行过 Soxhlet 萃取过夜的炭黑产品样品含有 3.16 % 硫，与未处理炭黑的 0.5 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.83mmol/g 相连的对 - C₆H₄SO₃ - 基团。

实施例 20 - 30

炭黑产品的水分散性

这些实施例表明：在前面一些实施例中所介绍的本发明炭黑，比相应的未处理炭黑更容易分散在水中。

实施例	炭黑产品	炭黑产品的残余物, %	未处理的对照物中的残余物, %
20	实施例 5	3.0	6
21	实施例 6	0.2	97
22	实施例 9	0.12	6
23	实施例 10	2.1	94
24	实施例 13	0.07	81
25	实施例 14	0.3	97
26	实施例 15	0.26	6
27	实施例 16	0.6	97
28	实施例 17	0.02	36
29	实施例 18	0.04	97
30	实施例 19	0.01	97

实施例 31 - 34

炭黑产品的制备和水分散性

这些实施例表明：用几种不同的重氮盐制备的炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散在水中。在所有的情况下，用来处理的未处理炭黑的表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $70\text{ml}/100\text{g}$ 。为了制备炭黑产品，把苯胺衍生物溶于热水中，加入未处理炭黑(CB)，并把该混合物冷却到室温。加入浓 HCl，然后加入亚硝酸钠在水中的溶液，现场生成重氮盐，该重氮盐与未处理炭黑反应。搅拌 15 分钟后，在烘箱中 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥该生成的分散液。用上述方法测定残余物。每一个组份的量和结果示于下表中。未处理炭黑有 94 % 的残余物。

实施例	苯胺衍生物	苯胺衍生物 g	HCl g	NaNO ₂ g	CB g	H ₂ O g	残余物 %
31	5 - 氨基 - 2 - 羟基 - 苯磺酸	1.89	1.18	0.85	10.0	100	0.06
32	2 - 氨基 - 苯磺酸	1.73	1.18	0.82	10.0	67	0.14
33	3-氨基苯磺酸	1.72	1.18	0.84	10.4	77	0.16
34	4-氨基偶氮苯 - 4'-磺酸, Na 盐	2.94	2.60	0.83	10.0	71	2.0
比较例	未处理	-	-	-	-	-	94

实施例 35 - 38

炭黑产品的制备和分散性

这些实施例介绍了用不同重氮盐制备的并比相应的未处理炭黑更易分散在水中的另外的炭黑产品。所有这些实施例使用萘基重氮盐。在所有的情况下，使用表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $70\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑。把 7mmol 萘胺和 0.42g NaNO₂ 在 10.83g 水中的溶液冷却到 $< 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。加入 1.63g 浓 HCl 在 1.63g 水中的冷 ($5\text{ }^\circ\text{C}$) 溶液，形成重氮盐。把该反应产物加到 10g 未处理炭黑在 90g 水中的搅拌下的浆料中。搅拌另外 10 分钟后，干燥该分散液，留下该炭黑产品。分析用乙醇进行过 Soxhlet 萃取过夜的炭黑产品样品的硫，来确定相连的萘基数。

实施例	萘胺衍生物	硫 %	取代的萘基 mmol/g	残余物 %
35	5-氨基-2-萘磺酸钠	2.15	0.51	<0.01
36	4-氨基-5-羟基-2,7-萘二磺酸, 单钾盐	2.77	0.35	0.02
37	7-氨基-1,3-萘二磺酸, 单钾盐	3.09	0.40	0.01
38	4-氨基-1-萘磺酸钠	1.79	0.40	0.33
比较例	未处理	0.5	-	94

实施例 39

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例介绍了另外一个制备本发明炭黑产品的方法并表明该炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散在水中。7-氨基-1,3-萘二磺酸(1.5g)溶解在90g热水中。加入10g表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA为70ml/100g的炭黑,把该混合物冷却到室温。搅拌下加入0.42gNaNO₂在5g水中的溶液。现场生成重氮盐,且该重氮盐与该炭黑反应。释放大量气泡。在烘箱中125℃下干燥该分散液,得到该炭黑产品。该炭黑产品的残余物为0.85%,与未处理炭黑的94%相比较。

实施例 40

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例表明:用另外重氮盐制备的炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散在水中。使用的炭黑的表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA为70ml/100g。在冰浴中混合5-氨基-2-羟基-3-磺基苯甲酸(2.33g)、10g炭黑和100g水。加入冷的浓HCl(1.18g)、接着逐渐加入0.85gNaNO₂。现场制备出重氮盐,并与该炭黑反应。搅拌15分钟后,在烘箱中125℃下干燥该生成的分散液,得到该炭黑产品。该生成的炭黑产品的325目残余物为0.1%,与未处理炭黑的94%相比较。

实施例 41

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例表明：用另外重氮盐制备的炭黑产品比相应的未处理炭黑更容易分散在水中。除了使用 4 - 氨基 - 2' - 硝基 - 4' - 磺基二苯胺(3.01g)作为重氮前体外，所有方面都按照实施例 40 的程序。该生成的炭黑产品的 325 目残余物为 0.18 %，与未处理炭黑的 94 % 相比较。

实施例 42

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例介绍了本发明炭黑产品另外的制备，并表明该炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散在水中。把 4 - 氨基苯基膦酸(0.90g)加到 10g 冰冷的水中。加入 NaOH(0.26g)来溶解该固体。加入 0.42g NaNO₂ 在 5g 冷水中的冷溶液。加入浓 HCl(3.83g)并在 < 10 °C 下搅拌该溶液 15 分钟，形成相应的重氮盐。加入 5.02g 表面积为 230m²/g、DBPA 为 70ml/100g 在 36.2g 水中的冷悬浮液，并搅拌 15 分钟。在真空和室温下浓缩该生成的分散液至干燥状态，得到炭黑产品。该炭黑产品易于在水中分散，并具有 2.7 % 的 325 目残余物，与未处理炭黑的为 94 % 相比较。在烘箱中 125 °C 下干燥的该炭黑产品样品不分散在水中。已用 THF 进行过 Soxhlet 萃取过夜的该炭黑产品样品含有 1.57 % 亚磷基。因此，该炭黑产品具有 0.51mmol/g 相连的对 - C₆H₄PO₃ = 基。

实施例 43

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例介绍在制备本发明炭黑产品中使用含有季铵盐的重氮盐和这种炭黑产品的水分散性。把硝酸 3 - 氨基 - N - 甲基 - 吡啶鎓(11mmol)在 30g 水中的冷溶液加到 11.0g 炭黑(表面积 230、DBPA 70)在 70g 小于 70 °C 水中的悬浮液中。加入浓 HCl(2.38g)。小心加入 0.92gNaNO₂ 在 10g 水中的冷溶液，并把该反应混合物搅拌 20 分钟。现场生成重氮盐，且该盐与该炭黑反应。接着加入 0.50gNaOH 在 10g 水中的溶液。在 130 °C 下干燥该样品，得到该炭黑产品。该炭黑产品具有 0.40 % 325 目残余物，与未处理炭黑产品的 94 % 相比较。

实施例 44

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例继续介绍了在制备本发明炭黑产品中使用含有季铵盐的重氮盐和该炭黑产品的水分散性。使用的方法类似于实施例 43，用 9.8mmol 硝酸

4-(氨基苯基)-三甲基铵、10.0g 炭黑、2.25g 浓 HCl、0.83g NaNO₂，得到具有 325 目残余物为 0.6 % 的炭黑产品。未处理炭黑的残余物为 94 %。

实施例 45

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例表明用另外重氮盐制备的炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散在水中。用来处理的炭黑的表面积为 230m²/g、DBPA 为 70ml/100g。从 0.77g 4-氨基苯乙酸，9.2g 冷水、1.35g 冷的浓 HCl 和 0.44g NaNO₂ 制备氯化 4-羧甲基重氮苯。把该重氮物溶液加到搅拌下的 5.04g 炭黑在 35.2g 水中的冰冷的悬浮液中。释放出大量气泡。搅拌 20 分钟后，把该分散液放置在 27 °C 的水浴中，并搅拌另外 20 分钟。在烘箱中 120 °C 下干燥该分散液，得到 325 目残余物含量为 2.5 % 的炭黑产品，与未处理炭黑的 94 % 相比较。

实施例 46

炭黑产品的制备和水分散性

该实施例表明：用另外重氮盐处理的炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散在水中。用来处理的炭黑的表面积为 230m²/g 和 DBPA 为 70ml/100g。向销式造粒机中加入 200g 炭黑。相继向该造粒机中加入 80mmol(12.7g) 4-氨基苯甲酸钠在 45g 水中的悬浮液、25.7g 浓 HCl、7.04g NaNO₂ 在 30g 水中的溶液，且在前面两个加料后混合 1 分钟，最后一次加料后混合 5 分钟。现场生成氯化羧基重氮苯，且它与该炭黑反应。加入 7.83g NaOH 在 30g 水中的溶液，并继续混合 2 分钟。该生成的炭黑产品在 120 °C 下干燥并具有 6.4 % 的 325 目残余物，与未处理炭黑的 94 % 相比较。

实施例 47 - 59

炭黑产品的制备和其用作 ABS 中的着色剂

这些实施例介绍了用不同的胺制备本发明炭黑产品和把这些炭黑产品用作 ABS 中的着色剂。在每个实施例中，使用表面积为 230m²/g、DBPA 为 70ml/100g 的飞扬性炭黑。在冰浴中，从指定的化合物、2.2 当量的浓 HCl 和 1.0 当量 NaNO₂ 制备作为 9.65M 的溶液的重氮盐。把该生成的溶液加到 200g 飞扬性炭黑在 3L 水中的悬浮液中，并搅拌 10 - 20 分钟。对该生成的炭黑产品过滤、用水洗涤两次，在约 100 °C 下干燥。在一些例子中，把在二分之一或四分之一规模下得到的多批量组合在一起，来进行制备。

在布雷本登(Brabender)混炼机中 110 °C 下融化 183g 乙烯-乙酸乙烯聚合

物(EVA)1分钟、加入45.8g炭黑产品并混合另外4分钟,来制备母炼胶。通过注塑80g母炼胶、1520g ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂)的混合物,来制备评估用的注塑样品。在模制样品中该炭黑产品的最终浓度为1%。

用悬臂梁式冲击试验仪测定该测量材料的冲击强度;用亨特比色计测定其光学性能。得到的冲击强度用所用的未填充ABS的冲击强度的百分数来表示。希望的性能是:高的冲击强度、低亨特L值(更黑)(jetter)、亨特a值近于0和亨特b负值更大(更蓝)。通常当把炭黑加到ABS中赋予其颜色时,随着黑色的提高,冲击强度受到损失。该结果表明本发明的炭黑产品可用作ABS中的着色剂。

实施例	重氮前体	重氮前体的量 mmol	未填充 ABS的冲 击强度%	亨特 L	亨特 a	亨特 b
47	苯胺:	60	84	6.4	-0.2	-1.3
48	4-氯苯胺	60	87	6.6	-0.3	-1.5
49	4-氨基 苯甲酸	60	46	6.1	-0.3	-2.0
50	4-氨基苯 甲酸乙酯	60	71	5.3	-0.3	-1.6
51	4- 硝基苯胺	60	58	5.0	-0.3	-1.5
52	4- 乙基苯胺	60	73	5.1	-0.3	-1.6
53	4-十四 烷基苯胺	60	66	5.7	-0.3	-1.7
54	4-(N, N-二甲基 氨基)苯胺	60	48	5.7	-0.3	-1.7
55	4-氨基 -苯乙酮	60	54	5.1	-0.3	-1.6
56	4- 氨基苯酚	80	50	4.5	-0.2	-1.1
57	对- 苯二胺	60	45	5.2	-0.3	-1.6
58	对氨基苯乙醚	60	63	5.1	-0.3	-1.6
59	参考		53	5.0	-0.2	-1.6

实施例 60 - 62

炭黑产品的制备和其用作 ABS 中的着色剂

这些实施例介绍了用不同的处理剂制备本发明的炭黑产品, 以及用这些炭黑产品作为 ABS 中的着色剂。在每个例子中使用表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $70\text{ml}/100\text{g}$ 的飞扬性炭黑。使用实施例 47 - 59 的程序、用 60mmol 重氮前体来制备该炭黑产品。

在初始温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 的布雷本登混炼机中融化 203.6g ABS、在 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入 50.9g 炭黑产品并混合另外 3 分钟。注塑 75g 母炼胶和 1425g ABS 的混合物, 来制备评估用的注塑样。在该模制样中该炭黑产品的最终浓度为 1% 。

用悬臂梁式冲击试验仪测定该测量材料的冲击强度; 用亨特测定计测定其光学性能。得到的冲击强度用所用的未填充 ABS 的冲击强度的百分数来表示。希望的性能是: 高的冲击强度、低亨特 L 值(更黑)(jetter)、亨特 a 值近于 0 和亨特 b 负值更大(更蓝)。通常当把炭黑加到 ABS 中赋予其颜色时, 随着黑色的提高, 冲击强度受到损失。该结果表明本发明的炭黑产品可用作 ABS 中的着色剂。

实施例	重氮前体	冲击强度、 未填充 ABS 的百分数 %	亨特 L	亨特 a	亨特 b
60	4 - 氨基苯酚	32	4.5	-0.2	-1.1
61	对 - 苻脒	37	4.4	-0.1	-1.1
62	参考	38	4.6	-0.2	-2.0

实施例 63 - 65

炭黑产品的制备和其用于使聚乙烯着色

这些实施例介绍了本发明炭黑产品的制备。使用表面积为 $140\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $114\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑。由十四烷基苯胺、浓 HCl、 NaNO_2 、异丙醇和水, 制备氯化十四苯重氮的冷溶液。把该重氮溶液加到销式造粒机中的 200g 炭黑中; 并混合一指定时间, 加入额外的水¹, 并继续混合另外 3 分钟。加入更多的水² 和异丙醇² 后, 继续混合, 在烘箱中干燥生成的炭黑产品。通过在相同的造粒机中混合未处理炭黑和水及异丙醇并干燥, 来制备对照样。

在布雷本登混炼机中, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 混合 169.34g 低密度聚乙烯和 72.6g 炭

黑样品五分钟，来制备母炼胶。通过注塑 10g 母炼胶和 1490g 高密度聚乙烯的混合物，来制备评估用的瓷花金属板(Plaque)。炭黑产品的最终浓度为 0.2%。用亨特比色仪测量该瓷花金属板的光学性能。结果表明：该炭黑产品比对照样稍微有点发黑(较低的亨特 L 值)，并可用作聚乙烯的着色剂。

	实施例 63	实施例 64	实施例 65
前体	4-十四烷基苯胺	4-十四烷基苯胺	无
前体的量, g	6.95	11.56	-
HCl, g	4.67	7.79	-
H ₂ O, g	27	48	-
异丙醇, g	25	25	-
NaNO ₂ , g	2.07	3.45	-
初始混合物时间, 分	3	1	-
所加的水 #1, g	170	130	-
所加的水 #2, g	5	5	263
所加的异丙醇 #2, g	-	5	20
最后的混合时间, 分	1	2	5
亨特 L	6.9	6.7	7.1
亨特 a	-0.2	-0.3	-0.3
亨特 b	0.3	0.0	0.2

实施例 66

在造粒机中制备炭黑产品

该实施例介绍了本发明炭黑产品的制备。向销式造粒机中加入表面积为 254m²/g、DBPA 为 188ml/100g 的炭黑和 21.2g 磺胺酸。混合 45 秒钟后，加入 220g 水。混合 20 秒钟后，加入 13.2g 浓硝酸。混合另外 20 秒钟后，加入 10.3g NaNO₂ 在 270g 水中的溶液。混合 2 分钟后，在烘箱中 125 °C 下干燥该生成的炭黑产品。

实施例 67

炭黑产品在聚丙烯中的用途

该实施例介绍在聚丙烯中使用本发明炭黑产品来赋予聚丙烯导电性。把实施例 66 中的炭黑产品 263.1g 和聚丙烯 881g 的混合物加到在 66 °C 下的布雷本登混炼机中，并混合 5 分钟。通过与另外的聚丙烯相混和，使该材料样品在一个两辊式轧墨机上下降到 20% 炭黑产品量。该产品的电阻率为 68 欧姆-厘米，与用实施例 66 中用的未处理炭黑制的类似产品的 64 欧姆-厘米相比较。

实施例 68 - 76

炭黑产品的制备

这些实施例介绍了可用来制备本发明炭黑产品的其他重氮化合物。该重

氮化合物包括在芳香环上的一系列取代形式并具有各种吸电子或供电子取代基。在每种情况下，由指定的芳基胺、 NaNO_2 和浓 HCl 或 HNO_3 制备冷的重氮盐溶液。把该重氮溶液加到炭黑在水中的悬浮液中和/或搅拌 15 - 20 分钟。过滤分离该生成的炭黑产品，用水洗涤，并用 THF 进行 Soxhlet 萃取过夜。从下面所示的各个分析表明：与在适当的未处理炭黑中所含的量相比较，该反应的量增加。该结果表明有相当大部分的有机基团连到该炭黑产品上。

实施例	芳胺	炭黑产品的表面积 m ² /g	炭黑产品的DBPA ml/100g	处理量 μmol/g CB	Cl分析 μmol/g	N分析 μmol/g	相连基团的比例 %	取代的 苯基 μmol/g
68	4-氯苯胺	230	64	300	196	-	65	196
69	4-氯-3- 甲基苯胺	230	64	300	215	-	72	215
70	4-氯-2- 甲基苯胺	230	64	300	170	-	57	170
5 71	4-氯-3- 硝基苯胺	230	64	300	209	-	70	209
72	4-氯-2- 硝基苯胺	230	64	300	123	-	41	123
73	3-氯基- 6-氯- 苯磺酸钠	230	64	300	64	-	21	64
74	3-氯基吡啶	350*	120	580	-	461	79	461
75	4-氯基辛腈	230	70	300	-	263	88	263
10 76	4-溴-2- 氯苯胺	230	70	407	264	-	65	264

* CTAD 表面积

实施例 77

含有芳基和烷氧基的炭黑产品的制备

该实施例介绍了含有芳基和烷氧基的炭黑产品的制备。使用表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $70\text{ml}/100\text{g}$ 的干燥碳黑样品。把溴乙醇(30ml)加到 3g 炭黑和 0.34g 干燥六氟磷酸氯重氮苯的混合物中。迅速释放大量气泡。搅拌 30 分钟后，过滤该生成的炭黑产品，用 THF 进行 Soxhlet 萃取过夜并干燥。该炭黑产品含有 0.58% Cl 和 0.84% Br，与未处理炭黑产品含有 0.02% Cl 和 $< 0.01\%$ Br 相比较。因此，该炭黑产品具有 $0.16\text{mmol}/\text{g}$ 相连的氯苯基和 $0.11\text{mmol}/\text{g}$ 相连的溴乙氧基。

实施例 78

含有芳基和烷氧基的炭黑产品的制备

该实施例介绍了含有芳基和烷氧基的炭黑产品的制备。使用表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $70\text{ml}/100\text{g}$ 的干燥碳黑样品。把氯乙醇(30ml)加到 3g 炭黑和 0.32g 干燥四氟硼酸溴重氮苯的混合物中。迅速释放大量气泡。搅拌 30 分钟后，过滤该生成的炭黑产品，用 THF 进行 Soxhlet 萃取过夜并干燥。该炭黑产品含有 0.58% Cl 和 0.84% Br，与未处理炭黑产品含有 0.02% Cl 和 $< 0.01\%$ Br 相比较。因此，该炭黑产品具有 $0.16\text{mmol}/\text{g}$ 相连的溴苯基和 $0.11\text{mmol}/\text{g}$ 相连的氯乙氧基。

实施例 79

含有芳基和烷氧基的炭黑产品的制备

该实施例介绍了含有芳基和烷氧基的炭黑产品的另外一种方法。使用表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $70\text{ml}/100\text{g}$ 干燥炭黑样品。在冰浴中从 0.69g 溴苯胺、 0.33gNaNO_2 、 0.86g 浓硝酸和约 3ml 水，制备硝酸 4 - 溴重氮苯。把该重氮溶液加到 10g 炭黑产品， 5g 氯乙醇和 85g 在室温下搅拌的水的悬浮液中。搅拌 30 分钟后，过滤取出该炭黑产品。用 THF 洗涤、在烘箱中约 125°C 下干燥。已用 THF 进行过 Soxhlet 萃取过夜的样品含有 1.08% 溴和 0.16% 氯。对照炭黑样品的制备是：在 5.6% 氯乙醇/水溶液中搅拌同样的未处理炭黑，用 THF 洗涤、干燥并用 THF 萃取。该对照样含有 $< 0.02\%$ 溴和 0.082% 氯。因此，该炭黑产品有 $0.13\text{mmol}/\text{g}$ 相连的溴苯基和 $0.022\text{mmol}/\text{g}$ 相连的氯乙氧基。

实施例 80

炭黑产品的制备

该实施例继续介绍了本发明炭黑产品的制备。用40g水稀释浓HCl(16.2g)并加到9.30g 4-氨基苯二硫化物中。在冰浴中搅拌该混合物。搅拌下加入6.21gNaNO₂在30g水中的冷溶液，使该混合物保持在10℃以下。形成二氯化4-重氮苯基二硫化物。把该混合物在搅拌下加到250g粒状炭黑(碘值120mg/g、DBPA为125ml/100g)在1.3L、10℃的水中。释放大量气泡。搅拌2.5小时后，过滤该产品，用乙醇洗涤，用另外的水洗涤，然后在125℃下干燥至恒重。用THF萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有1.75%硫，与未处理炭黑含有1.08%相比较。因此，该炭黑产品含有0.10mmol/g相连的二硫代二-4,1-亚苯基。

实施例 81

炭黑产品的制备

该实施例介绍了本发明炭黑产品的制备。用40g水稀释浓HCl(5.4g)并加到3.1g 4-氨基苯二硫化物中。在冰浴中搅拌该混合物，并加入50g另外的冷水。搅拌下加入2.07gNaNO₂在30g水中的冷溶液，使该混合物保持在10℃以下。形成二氯化4-重氮苯二硫化物。把该混合物在搅拌下加到125g粒状炭黑(碘值120mg/g、DBPA为125ml/100g)在约800g、10℃-15℃的水中。释放大量气泡。搅拌2小时后，过滤该生成的炭黑产品，用乙醇洗涤，用另外的水洗涤，然后在125℃下干燥至恒重。用THF萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有1.56%硫，与未处理炭黑含有1.08%相比较。因此，该炭黑产品含有0.075mmol/g相连的二硫代二-4,1-亚苯基。

实施例 82

炭黑产品的制备

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为120mg/g、DBPA为125ml/100g的粒状炭黑。把丁基锂(50ml在己烷中的1.0M溶液)在氮气氛中加到200mL干DMSO(二甲基亚砷)中。制备11.1g 4-氨基苯二硫化物在100mL干DMSO的溶液，并在氮气氛中在冰浴冷却下加入该溶液。显出黑紫色。在10分钟内，搅拌下加入S₂Cl₂(3.3ml)并继续冷却。加入1.7gNaOH在水中的溶液。加入更多的水，用450ml醚萃取该产品。真空除去该醚，该残余物溶解在CH₂Cl₂、用水洗涤、真空干燥并浓缩，得到油状的4-氨基苯基四硫化物。

在冰浴中把4-氨基苯基四硫化物(5.85g)和150g水一起搅拌。加入8.1g浓HCl在50g水中的冷溶液，接着逐渐加入3.2gNaNO₂在40g水中的溶液，形成二氯化4-重氮苯四硫化物。搅拌后，把该生成的悬浮液加到搅拌中的125g粒状炭黑在约800g水中的浆料中。释放大量气泡。搅拌2.5小时后，过滤该生成的炭黑产品，用乙醇洗涤、用水洗涤并在140℃下干燥。已用THF萃取过夜并已干燥的炭黑产品样品含有1.97%硫，与未处理炭黑含有1.08%硫相比较。因此，该炭黑产品具有0.07mmol/g相连的四硫代二-4,1-亚苯基。

实施例 83

炭黑产品的制备

该实施例介绍了本发明炭黑产品的制备。使用碘值120mg/g、DBPA为125ml/100g的炭黑。把2.65g浓HCl和30g水的冷溶液加到2.85g4-氨基苯二硫化物在50g正在冰浴中搅拌的水中。在10分钟时间内，加入1.04gNaNO₂在30g水中的冷溶液。形成氯化4-重氮苯苯基二硫化物。把该重氮悬浮液加到122g炭黑在约800g在15℃搅拌的水中的悬浮液中。释放大量气泡。搅拌约二小时后，过滤该炭黑产品、用异丙醇洗涤、用水洗涤、在烘箱中约125℃下干燥。已用THF进行了Soxhlet萃取过夜并干燥的炭黑产品样品的硫含量为1.32%，与未处理炭黑的1.08%相比较。因此，该炭黑产品具有0.038mmol/g相连的苯基二硫亚苯基。

实施例 84

炭黑产品的制备

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。把二氧化氮(4.1g)鼓泡通入在冰浴中冷却的40g水中。把该生成的溶液缓慢加入冷的(10℃)搅拌中的4.65g4-氨基苯二硫化物在100g水中的悬浮液中。把该生成二硝酸4-重氮苯基二硫化物加入125g炭黑(碘值120mg/g、DBPA为125ml/100g)在800g冷(12-14℃)水中的搅拌的冷悬浮液中。该反应混合物搅拌3天，并在该步骤中，让其加热到室温。过滤回收并干燥该生成的炭黑产品。用THF萃取过夜的炭黑产品样品具有1.81%硫，与未处理炭黑产品的1.07%硫相比较。因此，该炭黑产品具有0.12mmol/g相连的二硫二-4,1-亚苯基。

实施例 85

炭黑产品的制备

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。按照实施例 80 的程序，除了使用碘值为 90mg/g、DBPA 为 114ml/100g 的炭黑外，以及除了使用另外 50ml 水来形成二氯化氨基苯基二硫化物悬浮液外，已用 THF 进行过萃取过夜并干燥的该生成的炭黑产品样品含有 2.12 % 硫，与未处理炭黑含有 1.45 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.10mmol/g 相连的二硫二 - 4, 1 - 亚苯基。

实施例 86

炭黑产品的制备

该实施例介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。通过把 3.59g NaNO_2 在 40g 水中的冷溶液加到 6.6g 4 - 氨基 - 2 - 氯苯基二硫化物、9.12g 浓 HCl 和约 150g 在冰浴中搅拌的水中的悬浮液中，来制备二氯化 4 - 重氮 - 2 - 氯苯基二硫化物。搅拌 5 分钟后，接着把该重氮溶液加到 140g 炭黑在 1 升 10 - 14 °C 水中的搅拌过的悬浮液中。搅拌两小时后，过滤生成的炭黑产品，用乙醇洗涤，用水洗涤，然后在烘箱中 125 °C 下干燥。用 THF 进行过 Soxhlet 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品的硫含量为 1.60 %，与未处理炭黑含有 1.08 % 相比较。因此，该炭黑产品有 0.081mmol/g 相连的二硫二 - 4, 1 - (3 - 氯亚苯基)基。

实施例 87

用现场生成的重氮盐制备炭黑产品

该实施例介绍了用现场生成的重氮盐制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。把 4 - 氨基苯基二硫化物(8.38g)溶解在 14.65g 浓 HCl 和约 150g 水的溶液中，并加入到 225g 炭黑在约 1.4L 水中搅拌过的浆料中。加入 5.28g NaNO_2 在约 50g 水中的溶液，现场形成 4 - 重氮苯基二硫化物，该二硫化物与该炭黑反应。搅拌两小时后，过滤取出该生成的炭黑，用乙醇洗涤，用水洗涤，并在约 125 °C 下干燥。已用 THF 进行过 Soxhlet 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.89 % 硫，与未处理炭黑含有 1.08 % 硫相比较。因此，该炭黑产品具有 0.13mmol/g 相连的二硫二 - 4, 1 - 亚苯基。

实施例 88

炭黑产品的制备

按照实施例 80 的方法，并用 8.38g 4 - 氨基苯基二硫化物在约 100g 水

中的悬浮液、13.65g浓HCl在40g水中的溶液、5.04gNaNO₂在30g水中的溶液和225g相同的炭黑在1.4升水中的浆料，来制备连有二硫二-4，1-亚苯基的炭黑产品。当加入该重氮溶液时，在10-14℃下搅拌该炭黑浆料。

实施例 89 和 90

对比炭黑产品

在这些对比例中，将实施例 80 和 85 用的炭黑用水、乙醇和水洗涤，并接着干燥，分别得到实施例 88 和 89 的对比炭黑产品。

实施例 91 - 99

使用不同的炭黑来制备水可分散的炭黑产品

该实施例介绍在制备本发明炭黑产品中使用各种炭黑。该实施例也表明该炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散在水中。把磺胺酸溶解在200g热水中。加入该炭黑产品(30g)并让该混合物冷却到25-30℃。加入浓HCl(基于所用的磺胺酸为2.15当量)，然后加入NaNO₂在水中的9.65M溶液(基于所用的磺胺酸为1.2当量)，现场形成氢氧化4-磺基重氮苯，该重氮物与炭黑反应。搅拌30分钟后，在烘箱中100℃下干燥该生成的分散液，得到生成的炭黑产品。

实施例	初始炭黑的表面积 m ² /g	初始炭黑产品的 DBPA ml/100g	磺胺酸 g	炭黑产品的残余物 %	未处理炭黑产品的残余物, %
91	350 **	120	6.98	1.0	97
92	140	114	3.03	0.6*	45
93	1500	330	32.55	0.6*	35
94	42	121	0.91	0.1	26
95	80	85	1.73	<0.1	81
96	24	132	0.44	4.6	31
97	24	132	1.50	0.2	31
98	254	178	5.43	<0.1	23
99	18	39	0.93	4.4	40

* 通过20微米过滤器过滤

** CTAB 表面积

实施例 100

炭黑产品的制备和其在黑纸(black paper)中的使用

该实施例介绍了本发明炭黑产品的制备和该产品在黑纸制备中的应

用。把表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $85\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑(300g)加到有 18.2g 磺胺酸的销式造粒机中。短暂混合后,相继加入 150g 水、11.2g 浓硝酸、30g 水和 8.78gNaNO_2 在 35g 水中的溶液,每次加料后混合 15 秒钟。现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐,且它与该炭黑反应。该生成的炭黑产品在烘箱中 125°C 下干燥。在实验均化器中把该炭黑产品分散在水中 30 秒钟,来制得该炭黑产品的分散液。

在球磨机中在 7g 木素磺酸盐(lignosulfonate)分散剂, 5ml 浓 NH_4OH 和 770g 水的溶液和研磨介质中,研磨 200g 未反应炭黑 4 小时,此时赫格曼细度计(Hegman gauge)的读数为 7, 制得对比分散液。

把 Penobscott 漂白的硬木牛皮纸浆(160g)和 St.Felician 漂白的软木牛皮纸浆(240g)分散在 Cowles 溶解器内的水中。把该原料溶液转移到 TAPPI((美国)制浆造纸技术协会)标准实验室打浆器中并稀释成体积为 23L。该原料溶液在该打浆器中循环 5 分钟,然后放置在负荷下并打浆 5 分钟,到已校正的加拿大标准游离度为 355ml。

把足以制造三张 2.75g 手抄纸的纸浆稀释成 3L,并加入适量的炭黑分散液。每一个炭黑加入量制备一个悬浮液。每一个悬浮液分成三部分。第一部分按原样使用。分别以每绝干吨 80 磅和 60 磅的比率,向第二部分中加入松香和明矾。分别以每绝干吨 4 磅和 3 磅的比率,向第三部分加入 HERCON79 (AKD)胶料和 BL 535 助留剂。由每个样品制成一张 $8" \times 8"$ Noble & Wood 手抄纸。用 $45^\circ/10^\circ$ 几何形状来评价该生成的手抄纸的 TAPPI 亮度。

HERCON 是 Wilmington DE 的 Hercules Inc.生产和销售的胶料的注册商标。BL 535 购自 Memphis TN 的 Buckman Laboratories Inc.,下表示出用该炭黑产品分散液和对照分散液制成的手抄纸的亮度。这些数据表明该炭黑产品可用来使纸张着色。这些数据也表明:当用酸性松香胶料和明矾助留剂时,与未反应炭黑相比较,低加入量时更有效和更有利地保留该炭黑产品。这些数据还表明:当该纸张用碱性 AKD 胶料和 BL535 助留剂制造时,与未反应炭黑产品相比,低加入量时更有效和有利地保留该炭黑产品。

炭黑产品 磅/绝干吨				处理过炭黑产品亮度		未处理炭黑产品 亮度	
	无	AKD	明矾				
10	X			67	69	46	50
15	X			67	67	43	50
25	X			59	61	34	41
50	X			44	47	18	24
100	X			33	36	9	13
200	X			20	23	0	5
10		X		16	18	21	23
15		X		12	13	19	21
25		X		11	13	14	16
50		X		7	8	10	11
100		X		7	7	7	8
200		X		4	5	5	5
10			X	16	20	22	24
15			X	13	16	19	21
25			X	11	12	13	14
50			X	8	10	9	11
100			X	7	9	6	7
200			X	6	8	4	5

实施例 101

在制备水性油墨中使用炭黑产品

该实施例介绍了在水性油墨配方中使用本发明炭黑产品的优点。按如下方法制备油墨组合物 A：把 3.13 份实施例 13 中的炭黑产品加到一种连结料中，该连结料的制备如下：混合 2.92 份 JONCRYL 61LV 树脂、0.21 份异丙醇、0.31 份 ARROWFLEX 脱泡剂、7.29 份 JONCRYL 89 树脂和 6.98 份水；并在涂料振动器中振动组合物 A 10 分钟。下表示出了 635 目残余物的含量。

JONCRYL 是由 WI Racine 的 SC Johnson Polymer 制造和销售的树脂的注册商标。ARROWFLEX 是由 NY New York 的 Witco 制造和销售的脱泡剂的注册商标。

如下制备油墨组合物 B：研磨 120 份实施例 13 中所用的炭黑产品、112 份 JONCRYL 61LV 树脂、8 份异丙醇、4 份 ARROWFLEX 脱泡剂、156 份

水和 400g 研磨介质的混合物。为了检查其研磨程度，定期取出样品到组合物 C 中，该组合物 C 含有 15.0 份炭黑产品、14.0 份 JONCRYL 61LV 树脂、1.0 份异丙醇、1.7 份 ARROWFLEX DEFOAMER、35.1 份 Joncryl 89 和 33.4 份水。

如下制备油墨组合物 D：研磨 120 份实验例 13 中所用的未处理炭黑、112 份 JONCRYL 61LV 树脂、8 份异丙醇、4 份 ARROWFLEX 脱泡剂、156 份水和 400g 研磨介质的混合物。为了检查其研磨程度，定期取出样品到组合物 E 中，该组合物 E 含有 15.0 份炭黑产品、14.0 份 JONCRYL 61LV 树脂、1.0 份异丙醇、1.7 份 ARROWFLEX 脱泡剂、35.1 份 JONCRYL 89 树脂和 33.4 份水。

在下表中给出了作为研磨时间的函数的油墨组合物 A、C 和 E 中的残余物，并清楚显示：在这些水性油墨中，本发明的炭黑产品比相应的未处理炭黑更易分散。

分散时间	油墨 A 635 目残余物, %	油墨 C 635 目残余物, %	油墨 E 635 目残余物, %
10 分钟振动	2.6	-	-
20 分 球磨	-	0.3	-
40 分 球磨	-	0.2	-
1 小时 球磨	-	0.02	about 100
2 小时 球磨	-	-	10.8
3 小时 球磨	-	-	5.8
4 小时 球磨	-	-	0.9
10 小时 球磨	-	-	0.5
14 小时 球磨	-	-	0.3
15 小时 球磨	-	-	1.0
16 小时 球磨	-	-	1.0

实施例 102

在水性涂料的制备中使用炭黑产品

本实施例表明：本发明炭黑产品可用于水性涂料的制备。实施例 9 的炭黑产品(10g)通过搅拌 10 分钟后分散在 90g 水中。如下制备涂料组合物 A：把 4.3g 这种分散液搅拌入这样一种混合物，该混合物含有 7.53g CARGILL 17 - 7240 丙烯酸树脂、0.80g 二甲基乙醇胺(DMEA)、19.57g 水、0.37g SURFYNOL CT136 表面活性剂、1.32g CARGILL 23 - 2347 三聚氰胺树脂、

0.53g 乙二醇单丁基醚和 0.075g BYK - 306 表面活性剂。CARGILL17 - 7240 丙烯酸树脂和 CARGILL23 - 2347 三聚氰胺树脂可购自 MN, Minneapolis 的 Cargill Inc.。SURFYNOL CT136 是 PA Allentown 的 Air Products and Chemicals, Inc. 生产和销售的表面活性剂的注册商标。BYK - 306 是 Wallingford 的 BYK - Chemie USA 生产和销售的表面活性剂的注册商标。

如下制备研磨基料: 在一种混合物中研磨氧化炭黑产品(15g)直到它的平均体积粒径为 0.18 微米, 该炭黑产品的表面积为 $560\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 80ml/100g、挥发物含量为 9%, 该混合物含有 74.6g CARGILL 17 - 7240 丙烯酸树脂、9.53g DMEA、236.5g 水和 16.35g CT - 136 表面活性剂。如下制备对比涂料组合物: 混合 24.4g 这种研磨基料和 17.51g CARGILL 17 - 7240 丙烯酸树脂、17.4g DMEA、50.56g 水、3.97g CARGILL 23 - 2347 三聚氰胺树脂、1.59g 乙二醇单丁基醚和 0.23g BYK - 306 表面活性剂的混合物。涂有组合物 A 和 B 的光亮 Lenetta 纸在 350°F 下干燥 10 分钟。涂透明涂层, 并再次干燥这些样品。涂有组合物 A 的纸的亨特 L、a、b 值分别为 1.0、0.01 和 0.03, 与涂有对比组合物 B 的纸的上述各值分别为 1.1、0.01 和 - 0.06 相比较。

实施例 103

炭黑产品的制备和其在水性涂料中的应用

该实施例介绍本发明炭黑产品的制备和这种炭黑产品在水性涂料中的应用。把 CTAB 表面积为 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 120ml/100g 的炭黑加入到搅拌过的 42.4g 磺胺酸在 2800g 水中的溶液, 二氧化氮(25.5g)溶解在 100g 冷水中, 并加到该炭黑产品悬浮液中。释放大量气泡。现场生成氢氧化 4 - 磺基重氮苯内盐, 该内盐与该炭黑反应。搅拌 5 小时后, 向该炭黑分散液中直接加入另外 5g NO_2 。把该分散液再搅拌 15 分钟, 放置过夜。在烘箱中 135°C 下干燥该分散液来回收该生成的炭黑产品。

在 90g 水中搅拌 10g 该炭黑产品, 来制备这种炭黑产品的分散液。通过把 4.3g 这种分散液搅拌入下面这种混合物中, 来制备涂料组合物 C, 该混合物含有 7.53g CARGILL 17 - 7240 丙烯酸树脂、0.80g DMEA、19.57g 水、0.37g SURFYNOL CT136 表面活性剂、1.32g CARGILL 23 - 2347 三聚氰胺树脂、0.53g 乙二醇单丁基醚和 0.075g BYK - 306 表面活性剂。

如下制备研磨基料: 在一种混合物中研磨(在一起微磨机中)研磨表面

积为 $560\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $91\text{ml}/100\text{g}$ 、挥发物含量为 9.5 % 的氧化炭黑产品 (15g)24 小时, 该混合物含有 74.6g CARGILL 17 - 7240 丙烯酸树脂、9.53g DMEA、236.5g 水和 16.35g SURFYNOL CT - 136 表面活性剂。如下制备对比涂料组合物 D: 混合 24.4g 这种研磨基料和 17.51g CARGILL 17 - 7240 丙烯酸树脂、1.74g DMEA、50.56g 水、3.97g CARGILL 23 - 2347 三聚氰胺树脂、1.59g 乙二醇单丁基醚和 0.23g BYK - 306 表面活性剂。

涂有组合物 A 和 B 的光亮 Lenetta 纸在 350°F 下干燥 10 分钟。涂布透明涂料, 再次干燥这些样品。涂有组合物 C 的纸亨特 L、a、b 值分别为 1.0、0.01 和 0.03, 与涂有对比组合物 D 的纸的各值分别为 1.1、0.01 和 - 0.06 相比较。

实施例 104 - 108

在橡胶配方中使用炭黑产品

该实施例介绍在橡胶配方中使用实施例 80 - 84 和对比例 89 中的炭黑产品。该聚合物在布雷本登混炼机中 100°C 下研磨 1 分钟。加入 ZnO 和该炭黑产品的混合物并混合另外 2 分钟。加入硬脂酸和 FLEXZONE 7P 抗降解剂并再混合 2 分钟。把该样品卸料冷却, 并在 80°C 混合 1 分钟, 加入硫化剂, 并继续混合另外 1 分钟。把该样品通过一个两辊轧墨机三次。下表给出了每个例子中的配方和性能数据。NS114 是化学改性的锡偶合溶液 SBR, 可购自 Japan 的 Nippon Zeon。FLEXZONE 是从 CT, Naugatuck 的 Uniroyal Chemical 购得的抗降解剂的注册商标。

实施例	104	105	106	107	108	比较例
NS 114	100	100	100	100	100	100
CB 产品 实施例 80	50					
CB 产品 实施例 81		50				
CB 产品 实施例 82			50			
CB 产品 实施例 83				50		
CB 产品 实施例 84					50	
对照 CB 实施例 89						50
ZnO	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
FLEXZONE 7P 产品	1	1	1	1	1	1
CBS *	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
MBT **	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
总计	159.2	159.2	159.2	159.2	159.2	159.2

* CBS = 环己基苯并噻唑亚磺酰胺

** MBT = 巯基苯并噻唑

	100% 模量 Mpa	300% 模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长 %	肖氏 硬度 A	结合橡胶 %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	磨耗试验机 指数 14 % 滑移	磨耗试验机 指数 21 % 滑移
实施例 104	4.18	-	19.5	290	60	44.5	0.244	0.114	122	142
实施例 105	3.93	-	16.7	274	60	39.6	0.265	0.137	114	141
实施例 106	4.33	19.1	20.9	314	61	35.2	0.277	0.131	110	132
实施例 107	3.44	15.2	19.6	372	61	30.8	0.304	0.170	103	105
实施例 108	3.67	17.6	19.6	335	60	40.9	0.251	0.122	113	129
比较例	3.25	14.1	18.4	385	60	28.1	0.327	0.173	100	100

这些数据表明：本发明炭黑可用于橡胶配方中。这些数据还表明：当 $\tan \delta$ 显著减小时，模量、结合橡胶和抗磨损性显著增加。该效果的程度取决于该处理量以及连到该炭黑产品上的具体基团。

实施例 109 - 112

炭黑产品在橡胶配方中的应用

该实施例介绍在几种不同的橡胶配方中使用本发明炭黑产品。从实施例 85 的炭黑产品和实施例 90 的对比炭黑产品中，根据实施例 104 - 108 所述的方法，使用下面的配方，制备橡胶混合物。DURADENE 715 是 SBR 溶液。DURADENE 是可购自 Akron OH 的 Firestone 的 SBR 产品的注册商标。

实施例	109	比较例	110	比较例	111	比较例	112	比较例
SBR 1500	100	100						
Duradene715			100	100			50	50
NR					100	100	50	50
CB 产品 实施例 85	50		50		50		50	
对照 CB 实施例 90		50		50		50		50
ZnO	3	3	3	3	4	4	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1.2 5	1.25	1.2 5	1	1	1	1.2 5	1.25
MBT	0.2	0.2	0.2	0.2				
硫	1.7 5	1.75	1.7 5	1.75	1.5	1.5	1.5	1.5
总计	159 .2	159.2	159 .2	159.2	159 .5	159.5	158 .75	158.75

下表的性能数据表明：本发明炭黑产品可用于几种不同橡胶配方。

	100% 模量 Mpa	300% 模量 Mpa	拉伸 强度 Mpa	伸长 %	肖氏硬 度 A	结合 橡胶 %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	磨耗机 指数 14% 滑移	磨耗机 指数 21% 滑移
实施例 109	4.12	19.3	21.9	338	60	29.8	0.241	0.155	84	117
比较例	3.70	17.3	23.0	393	62	28.0	0.280	0.182	100	100
实施例 110	4.79	-	14.4	233	63	32.4	0.477	0.146	81	175
比较例	4.10	-	16.3	282	61	28.6	0.544	0.173	100	100
实施例 111	3.32	15.1	24.4	456	55	39.1	0.221	0.142	98	135
比较例	3.48	17.1	27.3	468	57	43.6	0.240	0.138	100	100
实施例 112	3.77	15.7	19.0	358	58	33.3	0.296	0.156	100	176
比较例	3.39	15.4	23.3	441	58	35.1	0.335	0.175	100	100

实施例 113

处理的炭黑产品在橡胶配方中的应用

该实施例介绍了在橡胶配方中使用本发明中处理过的炭黑产品。从实施例 86 的处理过的炭黑和实施例 89 的对比炭黑、根据实施例 104 - 108 所述的方法，来制备橡胶混合物。其配方和性能数据列于下表。这些结果表明：该处理过的炭黑可用于该橡胶配方。NS116 是化学改性的锡偶合 SBR 溶液，并可购自日本的 Nippon Zeon。

实施例	113	比较例
NS 116	100	100
CB 产品 实施例 86	50	
对照 · CB 实施例 89		50
ZnO	3	3
硬脂酸	2	2
FLEXZONE 7P 产品	1	1
CBS	1.25	1.25
MBT	0.2	0.2
硫	1.75	1.75
总计	159.2	159.2

	100% 模量 Mpa	300% 模量 Mpa	拉伸 强度 Mpa	伸长 %	肖氏硬 度 A	结合 橡胶 %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	磨耗机 指数 14%滑移	磨耗机 指数 21%滑移
实施例 113	4.46	17.3	18.3	316	64	28.0	0.787	0.190	72	110
比较例	4.12	16.7	21.2	367	63	26.2	0.818	0.219	100	100

实施例 114

处理的炭黑产品在橡胶配方中的应用

该实施例介绍了在橡胶配方中使用本发明中处理过的炭黑产品。从实施例 87 的处理过的炭黑产品和实施例 89 的对比炭黑、根据实施例 104 - 108 所述的方法，来制备橡胶混合物。其配方和性能数据列于下表。这些结果表明：该处理过的炭黑产品可用于该橡胶配方。

实施例	114	比较例
NS 116	100	100
CB 产品实施例 87	50	
对照 CB 实施例 89		50
ZnO	3	3
硬脂酸	2	2
FLEXZONE 7P 产品	1	1
CBS	1.25	1.25
MBT	0.2	0.2
硫	1.75	1.75
总计	159.2	159.2

	100% 模量 Mpa	300% 模量 Mpa	拉伸 强度 Mpa	伸长 %	肖氏硬 度 A	结合 橡胶 %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	磨耗机 指数 14% 滑移	磨耗机 指数 21% 滑移
实施例 114	5.04	-	16.6	242	60	39.0	0.816	0.145	88	137
比较例	4.12	16.7	21.2	367	63	26.2	0.818	0.219	100	100

实施例 115 - 116

炭黑产品在橡胶配方中的应用

这些实施例介绍了在过氧化物固化的两个橡胶配方中使用本发明炭黑产品。用实施例 88 的炭黑产品和碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的未处理比较炭黑来制备橡胶混合物。使用实施例 104 - 108 中所述的方法及

下述配方。

实施例	115	比较例	116	比较例
NS-114	100	100		
Duradene 715			100	100
CB 产品 实施例 88	50		50	
对照 CB		50		50
ZnO	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1
过氧化二 异丙苯	2	2	2	2
总计	158	158	158	158

下表的性能数据表明：该炭黑产品可用于过氧化物固化的橡胶配方中。

	100% 模量 Mpa	200% 模量 Mpa	拉伸 强度 Mpa	伸长 %	肖氏硬 度 A	结合 橡胶 %	Tan δ δ °C	Tan δ δ 70 °C	磨耗机 指数 14%滑移	磨耗机 指数 21%滑移
实施例 115	3.66	10.4	23.9	356	61	3.3	0.208	0.119	98	101
比较例	2.94	8.1	21.8	398	62	18	0.284	0.156	100	100
实施例 116	5.11	11.5	13.9	233	67	17.5	0.299	0.152	65	74
比较例	4.07	11.3	20.3	321	61	22.1	0.343	0.180	100	100

实施例 117

应用炭黑产品来使织物着色

该实施例介绍使用本发明炭黑产品来使织物着色。把织物样品在实施例 16 的炭黑产品的搅拌的分散液中在 100 °C、所示的浓度下，放置下表所示的时间，该炭黑产品具有相连的 $C_6H_4SO_3$ - 基。如下调节 pH 值：取出样品，让其短暂排水，并把其放在热水中、热 1MNaCl 溶液或热的 $0.015MAl_2(SO_4)_3$ 中约 30 秒钟，来进行后处理。当调节炭黑分散液的 pH 值时，调节 NaCl 和 $Al_2(SO_4)_3$ 后处理液的 pH，使其互相匹配。然后这些样品用水洗涤并干燥。下表的 L 值表明：这些织物能被该炭黑产品有效着色。越低的 L 值表示越黑的材料。

织物	炭黑浓度 M	pH	时间 分	后处理			亨特 L
				H ₂ O	NaCl	Al ₂ (SO ₄) ₃	
棉	0.1	A	15			X	34.1
棉	0.1	A	45	X			33.6
棉	0.1	A	45		X		30.3
棉	0.1	A	45			X	29.1
棉	0.01	A	45			X	67.4
亚麻	0.1	A	45	X			43.2
亚麻	0.1	A	45		X		37.3
亚麻	0.1	A	45			X	37.8
羊毛	0.1	3.5	15			X	22.2
羊毛	0.1	3.5	45	X			18.6
羊毛	0.1	3.5	45		X		20.0
羊毛	0.1	3.5	45			X	17.8
羊毛	0.1	5.5	45			X	28.0
丝绸	0.1	5.5	15			X	34.9
丝绸	0.1	5.5	45	X			34.9
丝绸	0.1	5.5	45		X		41.4
丝绸	0.1	5.5	45			X	22.2
聚酯	0.1	A	45			X	45.1
尼龙	0.1	3.5	15			X	41.6
尼龙	0.1	3.5	45	X			35.3
尼龙	0.1	3.5	45		X		35.4
尼龙	0.1	3.5	45			X	27.8
尼龙	0.1	5.5	45			X	34.8

A: pH 未调节

炭黑产品

实施例 118

该实施例继续介绍现场制备本发明炭黑。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

根据在 Brzezinska, E.; Temay, Jr., A.L. “有机化学杂志” (J.Org.Chem.)1994, 59 卷第 8239 - 8244 页中所述的方法, 制备 4 - 氨基苯基 - 2 - 苯并噻唑基二硫化物。把 4 - 氨基苯基 - 2 - 苯并噻唑基二硫化物 (9.79g) 溶解在 75 °C 下的 300ml 乙醇中, 并加入到一搅拌下的浆料中, 该浆料含有 225g 炭黑颗粒在 1 升乙醇中和 6.37g 70 % 硝酸。向该生成的浆料中加入 100ml NaNO₂ (2.64g) 溶液。放出气体。搅拌 48 小时后, 大多数乙醇挥发, 收

集生成的炭黑产品、用水洗涤并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.77 % 硫，与未处理炭黑含有 1.12 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.07mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - (2 - C_7H_5NS)$ 基。

实施例 119

该实施例继续介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如在实施例 118 中一样制备 4 - 氨基苯基 - 2 - 苯并噻唑基二硫化物 (14.1g)，并把其溶解在含有 10.1g 37 % HCl、360ml 水和 560ml 丙酮的溶液中。然后把该橙色溶液加到炭黑颗粒在 0.8 升水和 1.2 升丙酮中搅拌下的浆料中。把 $NaNO_2$ (3.81g) 在 60ml 和 90ml 丙酮中的溶液一次性加到该浆料中。放出气体。将该浆料搅拌过夜并过滤，收集该炭黑产品。炭黑产品用水洗涤，过滤收集并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品含有 1.77 % 硫，与未处理炭黑含有 1.09 % 相比较。因此，该炭黑产品有 0.07mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - (2 - C_7H_5NS)$ 基。

实施例 120

该实施例继续介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备 4 - 氨基苯基 - 4' - 羟苯基二硫化物。4 - 氨基苯基 - 2 - 苯并噻唑基二硫化物 (14.5g) 溶解在 325ml 氯仿中，产生一橙色溶液。在 30 分钟时间内，滴加 4 - 羟基噻吩 (6.78g) 在 60ml 氯仿中的溶液。加料完成后，该反应混合物搅拌过夜。在分液漏斗中用稀释在 200ml 水中的 5.3g 37 % HCl 萃取该氯仿溶液。收集该水相层、用 5 % NaOH 中和并用乙酸乙酯萃取。分离该乙酸乙酯层、在 $MgSO_4$ 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯，得到黄色油状的 10.5g 4 - 氨基苯基 - 4 - 羟苯基二硫化物。

向如上述制备的 4 - 氨基苯基 - 4' - 羟苯基二硫化物 (8.13g) 在 300ml 水中的搅拌浆料中，加入 6.99g 37 % HCl 在 75ml 水中的溶液。把该生成的白色悬浮液加到 225g 炭黑颗粒在 1.5 升水的浆料中，把该混合物搅拌 5 分钟。把 $NaNO_2$ (2.64g) 在 100ml 水中的溶液加到该浆料中。放出气体。搅拌该浆料过夜，把该炭黑产品过滤分离并用水洗涤。在 125 °C 下干燥该炭黑产品至恒

重。

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.67 % 硫，与未处理炭黑含有 1.11 % 硫相比较。因此，该炭黑有 0.09mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - (4 - C_6H_4) - OH$ 基。

实施例 121

该实施例进一步介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

向 237g 炭黑颗粒在 1.4g 水中的搅拌浆料中加入 4.44g 4 - 氨基噻吩和 7.36g 37 % HCl 在 250ml 中的溶液。向所得的浆料中加入 $NaNO_2$ (2.78g) 在 75ml 水中的溶液。放出气体。该浆料搅拌 2.5 小时、过滤、并用水洗涤。然后把该炭黑产品在 125 °C 干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.63 % 硫，与未处理炭黑含有 1.11 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.15mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - SH$ 基。

实施例 122

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

向 6 - 氨基 - 2 - 巯基噻唑(6.14g)在 300ml 水中的搅拌浆料中，加入 6.99g 37 % HCl 在 75ml 水中的溶液。把该生成的浆料冷却到 10 °C，并加入 $NaNO_2$ (2.64g)在 50ml 水中的类似冷却液。该生成的橙色浆料搅拌 30 秒钟，然后加到 225g 炭黑粒子在 1.4 升水和 300g 冰的搅拌浆料中。放出气体。该浆料搅拌 2.5 小时，然后过滤。该炭黑产品用水洗涤并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.98 % 硫，与未处理炭黑含有 1.11 % 硫相比较。因此，该炭黑产品含有 0.135mmol/g 相连的 $-6 - (2 - C_7H_4NS) - SH$ 基。

实施例 123

该实施例进一步介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双[2 - (4 - 氨基苯基)乙基]二硫化物。向 4 - 硝基苯基乙基溴化物(23g)在 280ml 甲醇、70ml 水的混合物中的回流溶液中，加入

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (31g)在 75ml 水中的溶液。然后向该反应混合物中加入另外 60ml 水。回流条件继续 5 小时。让该生成的浅黄色溶液冷却至室温。在旋转蒸发器中, 从该溶液中除去甲醇, 得到白色结晶水性浆料。向该浆料中加入 300ml 水, 生成稍浑浊的溶液。向 4 - 硝基苯乙基硫代硫酸钠的水溶液中, 加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (120g)在 300ml 水中的溶液。该反应混合物迅速变浑浊, 并为微黄色, 搅拌几分钟后, 形成白色沉淀。该浆料加热回流 18 小时, 然后冷却。出现橙色油, 该橙色油用几部分乙酸乙酯萃取。把乙酸乙酯萃取物合并、在 MgSO_4 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 生成橙色油状的 12g 双[2 - (4 - 氨基苯基)乙基]二硫化物。

向如上述所制备的双[2 - (4 - 氨基苯基)乙基]二硫化物(5.02g)在 200ml 水的搅拌浆料中, 加入 6.67g 37 % HCl 在 100ml 水中的溶液。搅拌 20 分钟后, 得到一橙色溶液, 并把该橙色溶液加到炭黑颗粒在 1 升水中的搅拌浆料中。向该生成的浆料中加入 NaNO_2 (2.46g)在 100ml 水中的溶液。放出气体。搅拌该浆料过夜后, 过滤该炭黑产品, 用水洗涤, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.81 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.11 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.11mmol/g 相连的 - (4 - C_6H_4) - CH_2CH_2 - S - S - CH_2CH_2 - (4 - C_6H_4) - 基。

实施例 124

本实施例进一步介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双[2 - (4 - 氨基苯基)乙基]三硫化物。向 500ml 锥瓶中的铁粉(28.4g)在 100 °C 的 300ml 水的浆料中, 加入 1.42g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。在 5 分钟内, 把根据实施例 123 所介绍方法制备的硫代硫酸 4 - 硝基苯基乙酯(29g), 以每批 1g 的方式加入到该铁浆料中, 同时保持温度为 96 - 98 °C。在加料过程中, 用手振动该锥瓶, 来保持良好的混合。在完成硫代硫酸 4 - 硝基苯基乙酯的加料后, 加入另外 9.5g 铁, 并继续加热 5 分钟。一旦该锥瓶冷却到室温, 加入几滴浓的 NH_4OH 来把该反应混合物的 pH 从 5 调到 9.5。然后过滤该混合物, 并用两份 50ml 水洗涤其铁和铁盐。该黄色过滤物用 37 % HCl 酸化到 pH 为 1。在 pH 约为 5 时, 开始形成白色沉淀。在 5 °C 下冷却该酸化的过滤物过夜后, 过滤收集该固体, 用水然后用丙酮洗涤并空气干燥。分离出约 14.3g S - (4 - 氨基苯基乙基)硫代硫酸。

向 16g S - (4 - 氨基苯基乙基)硫代硫酸在 500ml 水中的浆料中加入固体 NaHCO_3 来把 pH 调为 8。当 pH 升高时, 该固体溶解, 生成 S - (4 - 氨基苯基乙基) 硫代硫酸钠溶液。在 30 分钟时间内, 向该溶液中滴加 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12.3g) 在 150ml 水中的溶液, 同时伴随沉淀形成。完成该加料后, 该反应混合物搅拌 15 分钟, 然后先用 200ml、接着用 100ml 乙酸乙酯在分液漏斗中萃取两次。把该乙酸乙酯萃取物合并, 在 MgSO_4 上干燥。该乙酸乙酯蒸发, 得到一黄色固体。双[2 - (4 - 氨基苯基)乙基]三硫化物的最终分离后的产量为 11.3g。

向如上制备的双[2 - (4 - 氨基苯基)乙基]三硫化物(11.3g)在 300ml 水中的搅拌浆料中, 加入稀释在 100ml 水中的 13.7g 37 % HCl 溶液。搅拌 20 分钟后, 加入另外 200ml 水, 并把该混合物缓慢加热到 45 °C, 并搅拌 15 分钟, 得到一溶液。把该生成的溶液冷却到室温, 并加入到炭黑粒子(225g)在 1.2 升水中的搅拌浆料中。接着, 把 NaNO_2 (5.04g) 在 100ml 水中的溶液加到该炭黑浆料中。放出气体。把该反应混合物搅拌过夜, 把该炭黑产品过滤分离、用水洗涤, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.09 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.11 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.10mmol/g 相连的 - (4 - C_6H_4) - CH_2CH_2 - S - S - S - CH_2CH_2 - (4 - C_6H_4) - 基。

实施例 125

该实施例继续介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

向双(2 - 氨基苯基)二硫化物在 500ml 水中的搅拌浆料中, 加入 13.6g 37 % HCl 在 80ml 水中的溶液。把该生成的浆料加热到 65 °C, 生成一金色溶液和一棕色固体。过滤该热溶液以除去该固体, 然后在搅拌下把该溶液加到炭黑粒子(225g)在 1.2 升水中的室温浆料中。然后在 1 分钟时间内把 NaNO_2 (5.04g) 在 90ml 水中的溶液加到该炭黑浆料中。放出气体。把该混合物搅拌 2 小时, 过滤并用水洗涤, 在 125 °C 下干燥至恒重。

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.44 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.12 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.05mmol/g 相连的 - (2 - C_6H_4) - S - S - (2 - C_6H_4) - 基。

实施例 126

该实施例继续介绍制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

双(3 - 氨基苯基)二硫化物的制备是根据双(3 - 硝基苯基)二硫化物, 按照类似于由 W.A.Sheppard 在“有机合成, 胶体”(Organic Syntheses, Coll.), 第五卷, 第 843 页中所述的方法来制备的。向 13.7g 固体状的 3 - 硝基苯磺酰氯中加入 46ml 47 % 氢碘酸(HI), 生成黑棕色混合物。把该混合物回流 2.5 小时。在该反应过程中, 碘副产物升华入水冷凝器中, 并在适当间隔除去, 来防止该冷凝器阻塞。当该反应混合物已冷却时, 加入 NaHSO₃ 来中和剩下的碘。过滤该生成的浆料, 收集该固体, 并用 200ml 水洗涤该固体。然后用 300ml 丙酮在过滤器萃取该固体, 得到一橙色溶液。除去丙酮, 得到橙色固体状的 8.4g 双(3 - 硝基苯基)二硫化物。

向双(3 - 硝基苯基)二硫化物(8.4g)在 100ml 水中的搅拌浆料中加入 Na₂S · 9H₂O(20.4g)在 100ml 水中的溶液。加热该反应混合物至回流, 这时得到一黑红色溶液。回流 18 小时后, 向该反应混合物中加入另外 5g Na₂S · 9H₂O, 并继续加热 2 小时。以滴加方式向该冷却的反应混合物中加入 3.5g 30 % H₂O₂。用 100ml 乙酸乙酯萃取形成的白色沉淀两次。把乙酸乙酯萃取物合并并在 MgSO₄ 上干燥。除去乙酸乙酯, 得到 5.9g 双(3 - 氨基苯基)二硫化物。

向如上制备的双(3 - 氨基苯基)二硫化物(10.2g)在 0.7 升水中的搅拌浆料中, 加入 18g 37 % HCl 在 50ml 水中的溶液。把该溶液冷却到 10 °C, 然后加入 NaNO₂(6.1g)在 75ml 水中的类似冷却的溶液。然后把该混合物加到炭黑粒子(225g)在 1.8 升水中的搅拌浆料中。放出气体, 搅料 2 小时后, 把该炭黑产品过滤分离, 用水洗涤并在 115 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥过的炭黑产品样品含有 1.71 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.11 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.09mmol/g 相连的 -(3 - C₆H₄)- S - S - (3 - C₆H₄)- 基。

实施例 127

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

根据在 Ward, E.R., Poesche, W.H.; Higgins, D.和 Heard, D.D. “化学学会会刊”(J.Chem.Soc.)1962, 第 2374 - 2379 页中所述的方法制备 6 - 氨基 - 1,

2, 3 - 苯并噻二唑. 把 3.5g HCl 在 50ml 水中的溶液加到固体 6 - 氨基 - 1, 2, 3 - 苯并噻二唑(2.38g)中, 并把该生成的溶液冷却到 10 °C. 接着, 加入 NaNO₂(1.1g)在 50ml 水中的冷溶液, 并把该混合物加到炭黑粒子(105g)在 500ml 水和 100g 冰的搅拌浆料中. 放出气体. 搅拌该混合物 3 小时后, 把该炭黑产品通过过滤收集, 用水和异丙醇洗涤, 并空气干燥至恒重.

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.50 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.06 % 硫相比较. 因此, 该炭黑产品有 0.14mmol/g 相连的 - 6 - (C₇H₅N₂S) 基.

实施例 128

该实施例进一步介绍现场制备本发明炭黑产品. 使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑.

如下制备 N - 吗啉代 - (6 - 氨基苯并噻唑) - 2 - 亚磺酰胺. 向 NaI(47g)溶解在 150ml 水中的水溶液中加入 I₂(35.5g), 来制备 NaI₃ 溶液. 接着, 把 6 - 氨基 - 2 - 巯基苯并噻唑(6.5g)加到由 NaOH(2.84g)在 50ml 水中的溶液中. 搅拌 15 分钟后, 得到红棕色溶液, 向其中加入吗啉(9.28g). 向该混合物中加入预先制备的 NaI₃ 溶液. 形成棕色沉淀, 并把该浆料搅拌 4 小时. 该固体过滤分离并空气干燥. 该固体在 75ml 乙醇和 3.34g 吗啉中变成浆料. 在 20 分钟时间内, 向该浆料滴加入 3.24g I₂ 在 60ml 乙醇的溶液. 在室温下搅拌该混合物过夜后, 在旋转蒸发器中除去该乙醇, 并用 NaI 的水溶液洗涤该残余物来除去未反应的碘. 把该产品过滤收集, 用 250ml 水洗涤, 然后在真空烘箱中 60 °C 下干燥 6 小时. 分离出 9.2g 80 % 纯度的 N - 吗啉代 - (6 - 氨基苯并噻唑) - 2 - 亚磺酰胺.

向含有炭黑粒料(175g)、N - 吗啉代 - (6 - 氨基苯并噻唑) - 2 - 亚磺酰胺(7.01g)和 NaNO₂(1.96g)在 1 升水中的搅拌浆料中, 加入 5.43g 37 % HCl 稀释在 75ml 水中的溶液. 放出气体. 搅拌该浆料 48 小时后, 该炭黑产品过滤, 用水洗涤, 并在 100 °C 下干燥至恒重.

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.62 % 硫, 与未处理炭黑含 1.12 % 硫相比较. 因此, 该炭黑产品有 0.08mmol/g 相连的 - 6 - (2 - C₇H₄NS) - S - NRR' 基团, 其中 RR' 是 - CH₂CH₂OCH₂CH₂ - .

实施例 129

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备. 使用碘值为 120mg/g、

DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双(4 - 氨基苯基)四硫化物。在氮气气氛中，制备 9.74g 4 - 氨基噻吩在 150ml 无水四氢呋喃(THF)中的溶液。然后在干冰/乙醇浴中冷却该溶液。把丁基锂加到烧瓶中，形成深黄色沉淀。向该烧瓶中加入另外 125ml THF，并把该烧瓶在冰水浴中加热到 5 °C。在 5 秒钟内把一氯化硫， S_2Cl_2 (2.80ml)加到该浆料中，生成红色溶液。在 - 15 °C 下放置过夜，把该反应混合物加热到室温，并用旋转蒸发器除去 THF。把该橙色油再次溶解在 CH_2Cl_2 内，用硅藻土过滤来除去不溶的 LiCl 并在 $MgSO_4$ 上干燥。过滤该溶液除去 $MgSO_4$ 后，除去 CH_2Cl_2 ，生成 11.4g 橙色油状的双(4 - 氨基苯基)四硫化物。

把 13g 37 % HCl 在 75ml 水中的溶液加到双(4 - 氨基苯基)四硫化物 (10g)(制备如上)在 200ml 水中的浆料中，并搅拌生成的混合物 15 分钟。把该橙红色悬浮液冷却到 10 °C，并在 1 - 2 分钟内，加入 $NaNO_2$ (4.8g)在 60ml 水中的类似冷却液。把该生成的橙黄色浆料和炭黑粒料(213g)在 1 升水和 200g 冰的搅拌浆料合并。放出气体。搅拌该混合物过夜，把该炭黑产品过滤分离，用水洗涤，并在 120 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.40 % 硫，与未反应炭黑含有 1.23 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.09mmol/g 相连的 - (4 - C_6H_4) - S - S - S - S - (4 - C_6H_4) - 基。

实施例 130

该实施例继续介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双(4 - 氨基苯基)四硫化物。向 4 - 硝基氯苯(59g)在 600ml 水中的搅拌浆料中，加入溶于 200ml 水中的 $Na_2S \cdot 9H_2O$ (240g)溶液中。在 45 分钟内把该生成的混合物加热到回流，并持续 17 小时。在 17 小时结束时，在烧瓶中出现少量油。让该反应混合物冷却到室温后，把该水溶液从该油中离心析出来，然后过滤。接着，把元素硫粉末(72g)加到该水性过滤物中，并把该生成的浆料加热到回流。22 小时后，在该反应中出现大量橙色油。撤去热，并把该反应混合物冷却到室温。把该橙色油萃取入 500ml 乙酸乙酯中。一旦已把该乙酸乙酯溶液过滤并在 $MgSO_4$ 上过滤，除去乙酸乙酯，得到橙色油状的双(4 - 氨基苯基)四硫化物。

在 300ml 水中搅拌上述制备的双(4 - 氨基苯基)四硫化物(10.5g), 并向其中加入稀释在 100ml 水中的 13.7g 37 % HCl 溶液, 搅拌 15 分钟, 加入另外 200ml 水, 搅拌另外 45 分钟, 生成细碎的悬浮液, 过滤该悬浮液以除去该固体, 把该过滤物与炭黑粒料(225g)在 1.2 升水中的搅拌浆料中合并, 接着, 把 NaNO_2 (5.04g)在 50ml 水中的溶液加入到该炭黑浆料中, 放出气体, 搅拌该混合物过夜, 把该炭黑产品过滤分离, 用水洗涤并在 120 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.36 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.09 % 硫相比较, 因此, 该炭黑产品有 0.10mmol/g 相连的 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基。

实施例 131

按照实施例 130 的方法, 并使用 7.03g 4 - 氨基苯基四硫化物在 200ml 水中的悬浮液、9.09g 37 % HCl 在 75ml 水中的溶液、3.36g NaNO_2 在 100ml 水中的溶液和 225g 同样炭黑粒料在 1.2 升水中的浆料, 来制备连有 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基团的炭黑产品。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.63 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较, 因此, 该炭黑产品有 0.05mmol/g 相连的 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基。

实施例 132

按照实施例 130 的方法, 并使用 5.27g 4 - 氨基苯基四硫化物在 200ml 水中的悬浮液、6.82g 37 % HCl 在 75ml 水中的溶液、2.52g NaNO_2 在 100ml 水中的溶液和 225g 同样炭黑粒料在 1.2 升水中的浆料, 来制备连有 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基团的炭黑产品。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.54 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较, 因此, 该炭黑产品有 0.03mmol/g 相连的 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基。

实施例 133

按照实施例 130 的方法, 并使用 3.22g 4 - 氨基苯基四硫化物在 200ml 水中的悬浮液、4.16g 37 % HCl 在 75ml 水中的溶液、1.54g NaNO_2 在 100ml 水中的溶液和 206g 同样炭黑粒料在 1.2 升水中的浆料, 来制备连有 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基团的炭黑产品。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.26 % 硫, 与未处理炭

黑含有 1.00 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.02mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - S - S - (4 - C_6H_4) -$ 基。

实施例 134

该实施例继续介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

向把 7.33g 37 % HCl 加到 150ml 水中以前制备的稀水性酸溶液中，加入液体 4 - 氨基苯乙烯(4.02g)。搅拌该混合物 5 分钟，得到一黄色溶液，并将其加到炭黑粒料(225g)在 1.2 升水中的搅拌浆料中。加入溶于 50ml 水中的 $NaNO_2$ (2.94g)溶液，结果生成了气体。搅拌该混合物 3 小时后，该炭黑产品过滤分离，用水洗涤，并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品含有 0.46 % 氮，与未处理炭黑含有 0.37 % 氮相比较。因此，本发明炭黑有 0.06mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - CH = CH_2$ 基。

实施例 135

该实施例继续介绍现场制备本发明的炭黑产品。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

根据在 Tenaka 等人在“化学药物通报”(Chem.Pharm.Bull.)1974, 第 22 卷, 第 2725 页中所介绍的方法, 制备 S - (4 - 氨基苯基)硫代硫酸, 并将其溶解在含有 3.50g 37 % HCl 的 600ml 水中。把该溶液加到炭黑粒料(215g)在 1.2 升水中的搅拌浆料中。接着, 把 $NaNO_2$ (2.52g)在 30ml 水中的水溶液加到该浆料中。放出气体。搅拌该混合物 2 小时, 然后静置过夜后, 把该炭黑产品过滤分离, 用水洗涤并在 125 °C 下干燥至恒重。

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.58 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.23 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.05mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - SO_3H$ 基。

实施例 136

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双[4 - (4' - 氨基苯磺酰氨基)苯基]二硫化物。向室温下丙酮(500ml)中搅拌下的 N - 乙酰磺胺酰氯(20.0g)中, 加入 4 - 氨基苯基二硫化物(10.12g), 接着加入吡啶(7.09g)。把该浑浊的黄 - 橙色反应混合物搅拌 20 小

时, 在这个时间内, 形成金黄色溶液。把 7.5ml 37 % HCl 加到 45ml 水中, 并把该酸溶液加到该反应混合物中。除去丙酮, 将剩余的混合物用 100ml 水稀释, 并用乙酸乙酯萃取(2 × 200ml)。把合并的该结合的乙酸乙酯萃取物用水(5 × 200ml)洗涤, 用饱和的盐水溶液(1 × 100ml)洗涤, 在硫酸钠上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 得到 29.37g 褐色泡沫状的粗产物。将该物质加入到含有 THF(150ml)的烧瓶中, 并加入 2NHCl(150ml)。将所生产成的浆料加热到回流。回流 24 小时后, 加入 2NHCl(48ml), 并将反应继续回流 22 小时。将透明的橙色溶液冷却到室温, 并用固体 NaHCO₃ 小心调至碱性, 将所生成的混合物用乙酸乙酯(3 × 200ml)萃取。将合并的乙酸乙酯萃取物用水洗涤(4 × 200ml)直到中性; 在 Na₂SO₄ 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 得到 20.2g 黄色固体状的所要的产品。

把前述制备的双[4 - (4' - 氨基苯磺酰氨基)苯基]二硫化物(18.83g)溶解在 500ml 水、632.4g 丙酮和 13.65g 37 % HCl 的混合物中。在冰水浴中冷却该黄色溶液, 并加入 NaNO₂(13.65g), 生成含有橙色沉淀的深红色溶液。把该混合物一次加入炭黑粒料(225g)在 1/1 丙酮/水(总计 1.5 升)的快速搅拌的浆料中。放出气体。把该浆料搅拌过夜, 并过滤收集该炭黑产品。该炭黑产品用水洗涤、过滤收集, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.21 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.14 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.084mmol/g 相连的 - (4 - C₆H₄) - SO₂NH - (4 - C₆H₄) - S - S - (4 - C₆H₄) - NHSO₂ - (4 - C₆H₄) - 基。

实施例 137

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

把对 - 苯二胺(4.87g)溶于含有 9.11g 37 % HCl 的 250ml 水中。把其在冰浴中冷却, 并加入 3.36g NaNO₂ 溶于 125ml 水中的溶液。把该生成的蓝 - 绿色溶液一次性加入到炭黑粒料(225g)在含有 280g 冰的 2 升水中的快速搅拌的浆料中。该浆料搅拌过夜并过滤, 来收集该炭黑产品。该产品用水洗涤、过滤收集, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

实施例 138

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

把对-苯二胺(2.43g)溶于含有 9.11g 37 % HCl 的 250ml 水中。把其在冰浴中冷却，并加入 3.36g NaNO₂ 溶于 125ml 水中的溶液。把该生成的蓝-绿色溶液一次性加入到炭黑粒料(225g)在含有 280g 冰的 2 升水中的快速搅拌的浆料中。该浆料搅拌过夜并过滤，来收集该炭黑产品。该产品用水洗涤、过滤收集，并在 125 °C 下干燥至恒重。

实施例 139

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备 2，2'-双(6-氨基苯并噻唑基)二硫化物。把 6-氨基-2-巯基苯并噻唑(15.0g)加入到 500ml 水中。向该浆料中加入 NaOH(3.3g)溶于 1 升水中的溶液，该混合物在室温下搅拌 1 小时直到大多数硫醇溶解。在强力搅拌的同时，在 1.5 小时内向该硫醇盐溶液中逐渐加入含有 NaI(24.73g)和 I₂(10.47g)在 750ml 水中的溶液。在加料过程中，形成含有淡黄色固体的浓浆料。加料后，继续搅拌另外 45 分钟，过滤分离该固体。

把上述制备的 2，2'-双(6-氨基苯并噻唑基)-二硫化物加入到含有 13.66g 37 % HCl 的 600ml 水中。该黄色浆料在冰浴中冷却，并加入 5.04g NaNO₂ 溶于 50ml 水中的溶液。把该生成的黑棕色混合物一次加入到炭黑粒料(225g)在含有 280g 冰的水中的快速搅拌的浆料中。将该浆料搅拌过夜并过滤以收集炭黑产品。该产品用水和异丙醇洗涤、过滤收集，并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取并干燥的炭黑产品样品含有 1.69 % 硫，与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.054mmol/g 相连的 -6-(2-C₆H₄NS)-S-S-2-(6-C₇H₄NS)-基。

实施例 140

该实施例继续介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备 4-氨基苯基-4-氨基苄基硫化物。把 NaOH(7.1g)在水(200ml)中的溶液加到 4-氨基噻吩(19.8g)在 190ml 水中的混合物中。搅拌该混合物直到大多数噻吩溶解。在良好搅拌下，向该混合物中分多次加入 4-硝基苄基氯(25.8g)。然后该生成的黄色溶液在回流下搅拌 1.5 小时，在这个时间内分离出深红色的油。在该反应结束时，让该混合物冷却室温，并把该

红色油分离成为蜡状固体。该固体用乙酸乙酯萃取(400ml, 接着 100ml), 并把该合并的乙酸乙酯萃取物在 Na_2SO_4 上干燥和过滤。除去乙酸乙酯, 得到 38.65g 4 - 氨基苯基 - 4 - 硝基苄基硫化物。

把上面的所有产品溶于乙醇(235ml)和水(780ml)的混合物中。向该溶液中加入 37 % HCl(27.83g)和铁粉(49.78g), 并把该浆料在回流下搅拌 3 小时。冷却到室温后, 加入 200ml 水, 并把该混合物用乙酸乙酯萃取(600ml, 接着 200ml)。该合并的乙酸乙酯萃取物在 Na_2SO_4 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 得到 31.53g 所要的产品。

把上述制备的 4 - 氨基苯基 - 4 - 氨基苄基硫化物(7.77g), 加入到含有 13.7g 37 % HCl 的 250ml 水中。将该生成的溶液在冰浴中冷却, 并加入 5.04g NaNO_2 溶于 125ml 水中的溶液。把该生成的溶液一次加入到炭黑粒料(225g)在 2 升水(含有 280g 冰)的快速搅拌的浆料中。该生成的浆料搅拌过夜并过滤, 来收集该炭黑产品。该产品过滤收集、用水然后用乙醇洗涤、过滤收集, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.38 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.12mmol/g 相连的 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{S} - \text{CH}_2 - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基。

实施例 141

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

按照在 Leitch, L., Baker, B. 和 Brickman, L. 的 (Can J. Res. Sect. B), 1945 年, 23 卷, 第 139 页中所述一种方法的修改方法, 来制备双(4 - 氨基苯基)硫代磺酸酯。向硫脲(11.4g)在丙酮(175ml)中充分搅拌的混合物中, 加入吡啶(16.85ml), 接着加入 N - 乙酰磺胺酰氯(35.05g)。呈黄颜色。把该混合物加热至回流, 并在这些条件下搅拌 80 分钟。让该反应冷却到室温, 并沉淀出松散的固体。除去丙酮后, 加入 500ml 热水。形成淡黄色沉淀, 将该沉淀过滤收集, 生成 22.7g 双(4 - 乙酰氨基苯基)硫代磺酸酯。

按照 Bere, C. 和 Smiles, S. 的“化学协会会刊”(J. Chem. Soc.) 1924, 2359 所述方法的改性方法制备所要的成品。把上述制备所有双 - (4 - 乙酰氨基苯基)硫代磺酸酯(22.7g)溶解在 250ml THF 中, 并加入 250ml 2N HCl。把该混合物加热至回流, 并搅拌 5 小时。让该反应冷却到室温后, 除去大多数 THF, 并

小心加入固体 NaHCO_3 ，直到看不到气体放出为止。形成橙色沉淀，过滤分离该沉淀，生成所希望要的双(4 - 氨基苄基)硫代磺酸酯(10.3g)。

把如上制备的双(4 - 氨基苄基)硫代磺酸酯(9.46g)，加入到含有 13.65g 37 % HCl 的 250ml 水中，并在冰浴中冷却该浑浊的黄色混合物。向该混合物中加入 5.04g NaNO_2 溶于 125ml 水中的溶液。形成黄色凝胶悬浮液。把该生成的混合物一次加入到炭黑粒料(225g)在含有 280g 冰的 2 升水中的快速搅拌的浆料中。把该浆料搅拌过夜，并过滤收集该炭黑产品。该产品用水洗涤并过滤收集。然后该产品用乙醇洗涤、过滤收集、并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.85 % 硫，与未处理炭黑含有 1.30 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.086mmol/g 相连的 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{SO}_2 - \text{S} - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基。

实施例 142

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双(4 - 氨基苄基)硫化物。在充分搅拌下，把 4 - 硝基苄基氯(55.0g)在 500ml THF 的溶液缓慢加到 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (43.2g)在 1 升水中的溶液。该混合物在室温下搅拌 18 小时。除去 THF 并过滤，得到 46.8g 双(4 - 硝基苄基)硫化物。

将所有这些物质溶于 530ml 乙醇中。加入水(1.1 升)，接着加入 530ml 2N HCl 和 69.1g 铁粉。强烈搅拌的同时，把该混合物在回流下加热 3 小时。冷却到室温后，加入 800ml 水，并用 1900ml 乙酸乙酯分成数次萃取该反应混合物。将该合并的乙酸乙酯萃取物在 Na_2SO_4 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯，得到 28.9g 所希望的双(4 - 氨基苄基)硫化物。

把如上述所制备的双(4 - 氨基苄基)硫化物加到含有 21.3g 37 % HCl 的 700ml 水中。把该生成的溶液搅拌 2 小时，然后在冰浴中冷却。加入 7.84g NaNO_2 溶于 75ml 水中的溶液。把该生成的棕色凝胶悬浮液一次加入到炭黑粒料(350g)在 2.5 升含有 280g 冰的水中的快速搅拌的浆料中。把该浆料搅拌过夜然后过滤，来收集该炭黑产品。该产品用乙醇然后用水洗涤、过滤收集，并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.34 % 硫，与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.11mmol/g 相连的 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4)$

- CH₂ - S - CH₂ - (4 - C₆H₄) - 基。

实施例 143

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

把如上面实施例 142 制备的双(4 - 氨基苄基)硫化物(10.99g)加到含有 18.2g 37 % HCl 的 700ml 水中。溶液搅拌 2 小时后, 在冰浴中冷却。加入 6.72g NaNO₂ 溶于 75ml 水中的溶液。把该生成的棕色凝胶悬浮液一次加入到炭黑粒料(225g)在 2 升含有 280g 冰的水中的快速搅拌浆料中。把该浆料搅拌过夜然后过滤, 来收集该炭黑产品。该产品用乙醇然后用水洗涤、过滤收集, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.40 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.125mmol/g 相连的 - (4 - C₆H₄) - CH₂ - S - CH₂ - (4 - C₆H₄) - 基。

实施例 144

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双(3 - 氨基苄基)硫化物。在充分搅拌下, 把 3 - 硝基苄基氯(55.0g)在 500ml THF 的溶液缓慢加到 Na₂S · 9H₂O(43.2g)在 1 升水中的溶液。该混合物在室温下搅拌 18 小时。除去 THF 并过滤, 得到 45.8g 双(3 - 硝基苄基)硫化物。

将所有这些物质溶于 530ml 乙醇中。加入水(1.1 升), 接着加入 140ml 2N HCl 和 67.64g 铁粉。强烈搅拌的同时, 把该混合物加热到回流 4.5 小时。加入更多的铁粉(15.0g), 并在回流下继续反应再 1 小时。冷却到室温后, 用乙酸乙酯萃取该反应混合物数次。该合并的乙酸乙酯萃取物在 Na₂SO₄ 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 得到 33.1g 所希望的双(3 - 氨基苄基)硫化物。

把如上述所制备的双(3 - 氨基苄基)硫化物加到含有 18.2g 37 % HCl 的 400ml 水中。搅拌 2 小时后, 把该溶液在冰浴中冷却。加入 6.72g NaNO₂ 溶于 75ml 水中的溶液。把该生成的棕色凝胶悬浮液一次加入到炭黑粒料(225g)在 2 升含有 280g 冰的水中的快速搅拌浆料中。把该浆料搅拌过夜然后过滤, 来收集该炭黑产品。该产品用乙醇然后用水洗涤、过滤收集, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.50 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.21 % 硫相比较, 因此, 该炭黑产品有 0.09mmol/g 相连的 $-(3 - C_6H_4) - CH_2 - S - CH_2 - (3 - C_6H_4) -$ 基。

实施例 145

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

把如上面实施例 144 制备的双(3 - 氨基苄基)硫化物加到含有 27.32g 37 % HCl 的 500ml 水中。把溶液搅拌 2 小时后, 在冰浴中冷却, 加入 10.1g NaNO₂ 溶于 75ml 水中的溶液。把该生成的棕色凝胶悬浮液一次加入到炭黑粒料 (450g) 在 3 升含有 300g 冰的水中的快速搅拌浆料中。把该浆料搅拌过夜然后过滤, 来收集该炭黑产品。该产品用乙醇然后用水洗涤、过滤收集, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.30 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.094mmol/g 相连的 $-(3 - C_6H_4) - CH_2 - S - CH_2 - (3 - C_6H_4) -$ 基。

实施例 146

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125mL/100g 的炭黑。

如下制备双(4 - 氨基苄基)二硫化物。把 4 - 硝基苄基氯(40.0g)在 933mL 甲醇和 233mL 水中的混合物加热到形成溶液。在充分搅拌下, 向该溶液中缓慢加入 Na₂S₂O₃ · 5H₂O(72.34g)在 233mL 水中的溶液。该混合物在回流下搅拌 4 小时。冷却到室温后, 除去大多数甲醇, 并向该水溶液(约 300mL)中加入 Na₂CO₃ 在 600mL 水中的溶液。该溶液在室温下搅拌 18 小时, 在这个时间内形成膏状有颜色的不透明的混合物。该沉淀物过滤分离并用水洗涤, 生成 37.1g 双(4 - 硝基苄基)二硫化物。

把双(4 - 硝基苄基)二硫化物(10.0g)溶解在 1.5 升乙醇(需要加热到约 73 °C, 然后过滤来得到透明的溶液)。向该热溶液中加入 0.5L 水、30mL 2N HCl 和 16.4g 铁粉。然后把温度降到约 45 °C, 并在该温度下继续反应 8 小时。接着把该反应混合物加热到回流, 并让其继续 3.5 小时。冷却到室温后, 该混合物用乙酸乙酯萃取几次。该合并的乙酸乙酯萃取物在 Na₂SO₄ 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 生成 4.69g 所希望要的双(4 - 氨基苄基)二硫化物。

把如上所制备的双(4 - 氨基苄基)二硫化物(9.32g)加到 250mL 含有 13.66g 37 % HCl 的水中。搅拌 2 小时后, 该溶液在冰浴中冷却。加入 5.04g NaNO_2 溶解在 125mL 水中的溶液。把该混合物一次加入到炭黑粒料(225g)在 2 升含有 280g 冰的水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌过夜并过滤来收集该炭黑产品。该产品用乙醇然后用水洗涤、过滤收集, 并在 125 °C 下干燥至恒重。

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品含有 1.55 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较。因此, 该炭黑有 0.086mmol/g 相连的 $-(4 - \text{C}_6\text{H}_4) - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - (4 - \text{C}_6\text{H}_4) -$ 基。

实施例 147

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双(3 - 氨基苄基)二硫化物。在充分搅拌下, 向 3 - 硝基苄基氯(40.0g)在 933mL 甲醇和 233mL 水中的溶液中缓慢加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (72.34g)在 233mL 水中的溶液。该生成的混合物在回流下搅拌 4 小时。冷却到室温后, 除去大多数甲醇, 并用乙酸乙酯萃取该水相层。从该水相层除去水, 得到 69.04g 3 - 硝基苄基硫代硫酸酯的钠盐。

在充分搅拌下, 把 Na_2CO_3 (124.83g)在 1 升水中的溶液逐渐加入到 3 - 硝基苄基硫代硫酸酯的钠盐(39.21g)在 800mL 水中的溶液中。该溶液在室温下搅拌 18 小时后, 形成膏状有颜色的不透明的混合物。该沉淀物过滤分离并用水洗涤, 生成 16.8g 双(3 - 硝基苄基)二硫化物。

把双(3 - 硝基苄基)二硫化物(7.5g)溶解在 1.5 升乙醇(需要加热, 然后过滤来得到透明的溶液)。向该热溶液中加入 750mL 水、22.5mL 2N HCl 和 12.3g 铁粉。然后把该反应进一步加热到刚低于其回流温度, 并继续加热 5 小时。冷却到室温后, 加入 400ml 水, 然后该混合物用乙酸乙酯萃取几次。该合并的乙酸乙酯萃取物在 Na_2SO_4 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 生成 5.15g 所希望要的双(3 - 氨基苄基)二硫化物。

把如上所制备的双(3 - 氨基苄基)二硫化物(9.99g)加到 250mL 含有 14.6g 37 % HCl 的水中。搅拌 2 小时后, 该溶液在冰浴中冷却。加入 5.4g NaNO_2 溶解在 125mL 水中的溶液。把该混合物一次加入到炭黑粒料(241g)在 2 升含有 280g 冰的水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌过夜并过滤以收集该炭黑产

品。该产品用乙醇然后用水洗涤、过滤收集，并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品含有 1.62 % 硫，与未处理炭黑含有 1.00 % 硫相比较。因此，该炭黑有 0.097mmol/g 相连的 $-(3 - C_6H_4) - CH_2 - S - S - CH_2 - (3 - C_6H_4) -$ 基。

实施例 148

该实施例进一步介绍现场制备本发明炭黑产品的方法。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125mL/100g 的炭黑。

如下制备 N - 吗啉代 - (4 - 氨基苯基)亚磺酰胺。把 I₂(14.2g)在乙醇(300mL)中的溶液，加到充分搅拌的含有 4 - 二氨基苯基二硫化物(13.9g)和吗啉(24.4g)在乙醇(300mL)中的溶液中。该反应混合物在室温下搅拌 3 小时。除去乙醇，得到稠的、近乎黑色的油。把该油再次溶解在 750mL 乙酸乙酯中，并用水洗涤数次。该乙酸乙酯层在 Na₂SO₄ 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯，得到 19.6g 所希望要的 N - 吗啉代 - (4 - 氨基苯基)亚磺酰胺。

把如上述制得的 N - 吗啉代 - (4 - 氨基苯基)亚磺酰胺(9.46g)加到充分搅拌的炭黑(225g)、冰(280g)和水(2 升)的混合物中。向该溶液加入 3.36gNaNO₂ 溶于 75mL 水中的溶液，接着加入 37 % HCl(4.66g)在 75mL 水中的溶液。将该浆料搅拌 5 小时、过滤收集该炭黑产品，并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.26 % 硫，与未处理炭黑含有 1.21 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.02mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - NRR'$ 基团，其中 RR' 是 $- CH_2CH_2OCH_2CH_2 -$ 。

实施例 149

该实施例进一步介绍现场制备本发明炭黑产品的方法。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125mL/100g 的炭黑。

把如上面实施例 148 制备的 N - 吗啉代 - (4 - 氨基苯基)亚磺酰胺(9.46g)加到充分搅拌的炭黑(225g)、冰(280g)和水(2 升)的混合物中。向该溶液加入 3.36gNaNO₂ 溶于 75mL 水中的溶液，接着加入 37 % HCl(9.32g)在 75mL 水中的溶液。该浆料搅拌 5 小时、过滤收集该炭黑产品，并在 125 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.34 % 硫，与未处理炭黑含有 1.21 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.04mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - NRR'$ 基团，其中 RR' 是 $- CH_2CH_2OCH_2CH_2 -$ 。

实施例 150

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备方法。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

如下制备双[2 - (4 - 氨基苯磺酰氨基)乙基]二硫化物。向在冰浴中的充分搅拌的 N - 乙酰磺胺酰氯(1.26g)在 50mLCH₂Cl₂ 的溶液中, 加入三乙胺(559mg), 接着加入脘胺(2, 2'-二氨基乙基二硫化物, 400mg)。撤去冰浴, 该反应在室温下搅拌 18 小时。除去 CH₂Cl₂, 得到棕黄色固体, 该固体在 50mL 水中强烈搅拌 3 小时并过滤, 得到 1.24g 双[2 - (4 - 乙酰氨基苯磺酰氨基)乙基]二硫化物。

把双[2 - (4 - 乙酰氨基苯磺酰氨基)乙基]二硫化物(1.00g)在 40mL 乙醇和 40mL 2N HCl 的混合物中加热至回流, 并在该温度下搅拌 3 小时。冷却到室温后, 加入 200mL 水, 并通过小心加入固体 NaHCO₃ 来使该混合物呈碱性。形成白色沉淀, 用乙酸乙酯(2 × 150mL) 萃取该碱性水相层来分离该沉淀。该合并的乙酸乙酯萃取物在 Na₂SO₄ 上干燥并过滤。除去乙酸乙酯, 得到 735mg 所希望要的双[2 - (4 - 氨基苯磺酰氨基)乙基]二硫化物。

把如上面制备的双[2 - (4 - 氨基苯磺酰氨基)乙基]二硫化物(15.6g)加到 275mL 含有 13.6g 37 % HCl 的水中, 该混合物在冰浴中冷却。接着, 把 5.04g NaNO₂ 溶解在 60mL 水中的溶液加到该混合物中。把该生成的黄色浆料一次性地加入到炭黑粒料(225g)在 1.2 升水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌过夜并过滤, 来收集炭黑产品。该产品用水洗涤、过滤收集, 并在 100 °C 下干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.06 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.21 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.07mmol/g 相连的 - (4 - C₆H₄) - SO₂NH - CH₂CH₂ - S - S - CH₂CH₂ - NHSO₂ - (4 - C₆H₄) - 基。

实施例 151

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

按照在 Truce, W., Roberts, F 的“有机化学杂志”(J.Org.Chem.)1963, 28, 961 中所述方法的改性方法制备 2 - (4 - 氨基苯基) - 1, 3 - 二噻烷(dithiane)。向充分搅拌的 4 - 乙酰氨基苯甲醛(12.7g)在 200mL 乙酸中的混合物中加入 MgCl₂(5.57g), 接着加入 1, 3 - 丙二硫醇(8.44g)。当加入二硫醇

时，该反应混合物变白。该混合物在室温下搅拌2小时。将该白色沉淀过滤分离，用水洗涤几次并干燥，得到12.5g 2-(4-乙酰氨基苯基)-1,3-二噻烷。

全部12.5g 2-(4-乙酰氨基苯基)-1,3-二噻烷溶解在150mL乙醇中。加入总量为150mL的2N HCl，把该反应混合物加热至回流。在该温度下反应6小时后，让该透明的黄色溶液冷却到室温，然后用稀NaOH溶液使其成碱性。该生成的亮黄色沉淀物过滤分离，用水洗涤至中性，并干燥得到14.8g所希望要的2-(4-氨基苯基)-1,3-二噻烷。

把上述所制备的2-(4-氨基苯基)-1,3-二噻烷(7.13g)加到250mL含有6.83g 37% HCl的水中，并在冰浴中冷却。加入2.52g NaNO₂溶于125mL水中的溶液。把该混合物一次加入到炭黑粒料(225g)在2升含有200g冰的水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌4.5小时并过滤，来收集该炭黑产品。该产品用水洗涤、过滤收集，并在125℃下干燥至恒重。

已用THF萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有1.65%硫，与未处理炭黑含有1.21%硫相比较。因此，该炭黑产品有0.07mmol/g相连的-(4-C₆H₄)-2-(1,3-二噻烷)基。

实施例 152

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为120mg/g、DBPA为125ml/100g的炭黑。

把上面实施例151所制备的2-(4-氨基苯基)-1,3-二噻烷(4.75g)加到250mL含有4.55g 37% HCl的水中。接着在冰浴中冷却，并加入1.68g NaNO₂溶于125mL水中的溶液。把该混合物一次加入到炭黑粒料(112.5g)在2升含有100g冰的水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌4.5小时并过滤，来收集该炭黑产品。该产品用水洗涤、过滤收集，并在125℃下干燥至恒重。

用THF萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有1.47%硫，与未处理炭黑含有1.21%硫相比较。因此，该炭黑产品有0.04mmol/g相连的-(4-C₆H₄)-2-(1,3-二噻烷)基。

实施例 153

该实施例进一步介绍现场制备本发明炭黑产品。使用碘值为120mg/g、DBPA为125ml/100g的炭黑。

如下制备N,N'-双(4-氨基苯基)-哌嗪基亚磺酰胺。在室温下，把

I₂(21.6g)在 800mL 乙醇中的溶液加到充分搅拌的 4, 4 - 二氨基苯基二硫化物(21.3g)和吡嗪(36.7g)在 1 升乙醇中的溶液中。该黑色反应混合物在该温度下搅拌 16 小时, 然后过滤。该膏状有颜色的沉淀用水洗涤并过滤, 得到 25.1g 所要的 N, N' - 双(4 - 氨基苯基) - 吡嗪基亚磺酰胺。

把如上面制备的 N, N' - 双 - (4 - 氨基苯基) - 吡嗪基亚磺酰胺(11.2g)加到充分搅拌的炭黑(225g)、冰(280g)和水(2 升)的混合物中。向该混合物中加入 5.04g NaNO₂ 溶于 75mL 水中的溶液, 接着加入 37 % HCl(13.65g)在 75mL 水中的溶液。该浆料搅拌过夜并过滤, 收集该炭黑产品。该产品用水洗涤、过滤, 并在 125 °C 干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.91 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.21 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.11mmol/g 相连的 - (4 - C₆H₄) - S - (1, 4 - C₄H₈N₂) - S - (4 - C₆H₄) - 基。

实施例 154

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

把双(4 - 氨基苯基)二硫化物(4.19g)溶于 230mL 含有 7.32g 37 % HCl 的水中。然后该溶液在冰浴中冷却, 并加入 2.64g NaNO₂ 溶于 40mL 水中的溶液。把该混合物一次加到炭黑粒料(225g)在 1200mL 含有少量冰的水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌 2 小时并过滤, 来收集该炭黑产品。该产品用乙醇、然后用水洗涤, 过滤收集, 并在 125 °C 干燥至恒重。

用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.55 % 硫, 与未处理炭黑含有 1.10 % 硫相比较。因此, 该炭黑产品有 0.07mmol/g 相连的 - (4 - C₆H₄) - S - S - (4 - C₆H₄) - 基。

实施例 155

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备。使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑。

把双(4 - 氨基苯基)二硫化物(8.55g)溶于 180mL 含有 14.65g 37 % HCl 的水中。然后该溶液在冰浴中冷却, 并加入 50mL 乙醇, 接着加入 5.28g NaNO₂ 溶于 35mL 水中的溶液。把该混合物分几次加到炭黑粒料(225g)在 1200mL 含有少量冰的水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌 2 小时并过滤, 来收集该炭黑产品。该产品用乙醇、然后用水洗涤, 过滤收集, 并在 125 °C 干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 1.82 % 硫, 与未反应炭黑含有 1.10 % 硫相比较. 因此, 该炭黑产品有 0.11mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - (4 - C_6H_4) -$ 基.

实施例 156

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备. 使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑.

把双(4 - 氨基苯基)二硫化物(11.18g)溶于 560mL 含有 19.53g 37 % HCl 的水中. 然后该溶液在冰浴中冷却, 并加入 7.04g $NaNO_2$ 溶于 60mL 水中的溶液. 加入另外 150mL 水, 并把该混合物一次加到炭黑粒料(225g)在 1200mL 含有少量冰的水中的快速搅拌浆料中. 该浆料搅拌 2 小时并过滤, 来收集该炭黑产品. 该产品用乙醇、然后用水洗涤, 过滤收集, 并在 125 °C 干燥至恒重.

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.26 % 硫, 与未反应炭黑含有 1.10 % 硫相比较. 因此, 该炭黑产品有 0.18mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - (4 - C_6H_4) -$ 基.

实施例 157

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备. 使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑.

把双(4 - 氨基苯基)二硫化物(13.97g)溶于 560mL 含有 24.4g 37 % HCl 的水中. 然后该溶液在冰浴中冷却, 并加入 8.80g $NaNO_2$ 溶于 60mL 水中的溶液. 加入另外 150mL 水, 并把该生成的混合物一次加到炭黑粒料(225g)在 1200mL 含有少量冰的水中的快速搅拌浆料中. 该浆料搅拌 3.5 小时并过滤, 来收集该炭黑产品. 该产品用乙醇、然后用水洗涤, 过滤收集, 并在 125 °C 干燥至恒重.

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.50 % 硫, 与未反应炭黑含有 1.10 % 硫相比较. 因此, 该炭黑产品有 0.22mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - (4 - C_6H_4) -$ 基.

实施例 158

该实施例进一步介绍本发明炭黑产品的制备. 使用碘值为 120mg/g、DBPA 为 125ml/100g 的炭黑.

把双(4 - 氨基苯基)二硫化物(17.1g)溶于 175mL 含有 29.30g 37 % HCl

的水中。然后该生成的溶液在冰浴中冷却，并加入 10.6gNaNO₂ 溶于 60mL 水中的溶液。加入 100mL 乙醇，并把该混合物一次加到炭黑粒料(225g)在 1200mL 含有少量冰的水中的快速搅拌浆料中。该浆料搅拌 2 小时并过滤，来收集该炭黑产品。该产品用乙醇、然后用水洗涤，过滤收集，并在 125 °C 干燥至恒重。

已用 THF 萃取过夜并干燥的炭黑产品样品含有 2.55 % 硫，与未反应炭黑含有 1.10 % 硫相比较。因此，该炭黑产品有 0.23mmol/g 相连的 $-(4 - C_6H_4) - S - S - (4 - C_6H_4) -$ 基。

实施例 159

对比炭黑产品

在该对比例中，把实施例 118 - 158 中的炭黑用水、乙醇和水洗涤，接着干燥，来制得对比炭黑产品。

实施例 160

对比炭黑产品

在该对比例中，不加改变地使用实施例 118 - 158 中所用的炭黑产品，并作为对比炭黑产品。

炭黑产品在橡胶配方中的应用

实施例 118 - 158 中所述的炭黑产品可用在各种弹性体中。该弹性体包括，但不局限于下列类型：溶液型 SBR(丁苯橡胶)、官能化的(锡偶合和/和化学改性和/或其他官能化作用)溶液型 SBR、天然橡胶、乳液 SBR、聚丁二烯和三元共聚物。这些弹性体可单独可作为共混物出现在橡胶配方中。

NS116 和 NS114 是从日本的 Nippon Zeon 购得的化学改性的锡偶合的溶液型 SBR。Duradene 715 是溶液型 SBR。Duradene 是购自 Akron OH, Firestone 的 SBR 产品的注册商标。S1216 是从 Akron OH 的 Goodyear 轮胎和橡胶公司买到的溶液型 SBR。SBR - 1500 是购自 LA, Baton Rouge, Copolymer Rubber and Chemical Corp. 的乳液 SBR。SL - 574 是购自日本的日本合成橡胶公司(Japan Synthetic Rubber Co.)(JSR)的锡偶合的溶液型 SBR。RTC0585 和 TO0587 也是 JSR 买到的化学改性的 SBR。Flexzone 是购自 CT.Naugatuck, Uniroyal Chemical 的抗降解剂产品的注册商标。CBS 是 N - 环己基苯并噻唑基亚磺酰胺，MBT 是 2 - 巯基苯并噻唑，以及 DTDM 是 N, N' - 二硫代二吗啉。

实施例 161 - 166

这些实施例介绍在两种不同的橡胶配方中使用实施例 118、121、122 和对比例 160 中的炭黑产品。聚合物在布雷本登密炼机中 100 °C 下密炼 1 分钟。把该炭黑产品或对比炭黑加入，并密炼另外 3 分钟，或直到温度达到 160 °C。然后该混合物卸料，并通过开炼机 3 次。该混合物在室温放置 2 小时后，把其转移回布雷本登密炼机中，100 °C 下混炼 1 分钟。1 分钟后，加入 ZnO 和硬脂酸，并混炼 2 分钟，然后加入 Flexzone 7P 抗降解剂，并混炼另外 1 分钟，或直到温度达到 160 °C。然后卸下样品，通过开炼机三次，并让其在室温下放置 2 小时。把该样品返回到布雷本登密炼机中并在 100 °C 混炼 1 分钟，然后加入硫化剂并混炼 1 分钟，然后卸下样品，并通过开炼机三次。所用的配方选自表 I。

表 II 的数据表明本发明炭黑产品可用于橡胶配方中。在使用 NS - 116 和 NS - 114 的共混物的情况下，100 % 模量、结合橡胶、拉伸强度、硬度和耐磨耗性可显著增加，而 $\tan \delta$ 显著降低。在 Duradene 715 中，可得到较高的模量、硬度和结合橡胶，同时拉伸强度，断裂伸长率和 70 °C 的 $\tan \delta$ 降低。效果的程度取决于连到炭黑产品上的具体基。

实施例 167 - 180

这些实施例介绍在不同的橡胶配方中使用实施例 121 - 124 和对比例 160 中的炭黑产品。除了那些含有 DTDM 的配方外，根据实施例 161 - 166 中所述的方法，使用选自表 I 的配方制备橡胶混合物。对那些含有 DTDM 的橡胶混合物在混炼程序中有稍稍一些变化。在这种情况下，加入 Flexzone 7P 之后，把含有 DTDM 的样品混炼 3 分钟，之后，按照实施例 161 - 166 所述的程序进行混炼。

表 III 的性能数据表明：本发明的炭黑产品可用于不同橡胶配方中。具体地，当在配方中使用天然橡胶、SBR - 1500 或 Duradene 715 时，实施例 4 和 5 所述的炭黑产品降低了 70 °C 的 $\tan \delta$ 。另外，向含有实施例 4 和 5 的炭黑产品的橡胶配方中加入 0.8phr DTDM 得到硫化橡胶，与未加入 DTDM 的配方相比，具有更高的硬度、模量和结合橡胶。也造成较低的伸长率和 70 °C 的 $\tan \delta$ ，并且通常得到更大的拉伸强度和提高的耐磨性。

实施例 181 - 188

这些实施例介绍在几种不同的橡胶配方中使用实施例 120、126、139

和 140 和对比例 160 中的炭黑产品。根据实施例 161 - 166 中所述的方法，使用选自表 I 的配方制备这些橡胶混合物。

表 IV 的性能数据表明：本发明炭黑可用于几种不同的橡胶配方中。具体地，在 NS - 116 和 NS - 114 的共混物中，使用实施例 120、126、139 和 140 中的炭黑产品，使结合橡胶增加，70 °C 的 $\text{Tan } \delta$ 显著降低。在 Duradene 中，实施例 9 和 23 中所介绍的炭黑产品特别适宜于减少 70 °C 的 $\text{Tan } \delta$ 。

实施例 189 - 196

这些实施例介绍在几种不同的橡胶配方中使用实施例 123、127、134 和 136 和对比例 159 中的炭黑产品。根据下述方法，使用选自表 I 的配方来制备这些橡胶混合物。

聚合物在布雷本登密炼机中 100 °C 下密炼 1 分钟。加入 ZnO 和该炭黑产品或对比炭黑的混合物，并混炼另外 2 分钟。加入硬脂酸和 Flexzone 7P 抗降解剂，并混炼另外 2 分钟。把该样品卸料并通过开炼机 3 次。把该样品冷却，并转移回布雷本登密炼机中，且在 100 °C 下混炼 1 分钟。然后加入硫化剂组合，继续混炼 1 分钟，并把该样品卸料，然后通过开炼机 3 次。

表 V 表明：这些炭黑产品可用于几种不同的橡胶配方中，包括官能化和未官能化的溶液型 SBR。另外，在 S - 1216、Duradene 715 和 NS - 116 中使用实施例 123 所述的炭黑产品，得到较低的 70 °C 的 $\text{Tan } \delta$ 值及较高的结合橡胶。当与 NS - 114 配合时，实施例 127 的炭黑产品具有更高的模量、结合橡胶和耐磨性、更低的伸长率和 70 °C 的 $\text{Tan } \delta$ ，以及相等的拉伸强度和硬度。

实施例 197 - 200

这些实施例介绍在两个不同的橡胶配方中使用实施例 129 和 135 和对比例 160 中的炭黑产品。根据实施例 189 - 196 中所述的方法，使用选自表 I 的配方制备橡胶混合物。

表 VI 表明：这些炭黑产品可用于这些使用官能化或未官能化的溶液型 SBR 的橡胶配方中。当使用 NS - 116 和 NS - 114 共混物时，观察到结合橡胶。也可看到 70 °C $\text{Tan } \delta$ 和伸长相当显著地减少。在 Duradene 715 中，当拉伸强度、断裂时的伸长、70 °C 的 $\text{Tan } \delta$ 全部显著减小时，模量增加。

实施例 201 - 205

这些实施例介绍在不同橡胶配方中使用实施例 155 和对比例 160 中的炭

黑产品。根据实施例 189 - 196 所述的方法，使用选自表 I 的配方，制备橡胶混合物。

表 VII 表明该炭黑产品可用于许多橡胶配方中，特别是含有 NR、乳液 SBR 或选自 SL - 574、RCTO - 586 或 TO - 587 官能化的溶液型 SBR。

实施例 206 - 215

这些实施例介绍在两个橡胶配方中使用实施例 154 - 158 和对比例 159 中的炭黑产品。根据实施例 189 - 196 所述的方法，使用选自表 I 的配方，制备橡胶混合物。

通过研究下表 VIII 的数据可知，实施例 154 - 158 中的炭黑产品所列举的宽范围处理程度可影响橡胶的性能特征。

实施例 216 - 221

这些实施例介绍在两个橡胶配方中使用实施例 137、138 和对比例 160 中的炭黑产品。根据实施例 161 - 166 所述的方法，使用选自表 I 的配方制备这些橡胶混合物。

表 IX 表明：这些炭黑产品可用于包括官能化和未官能化的溶液型 SBR 的几种橡胶配方中。具体地，实施例 137、138 和 141 的炭黑产品在两个橡胶体系中都显示出较低的 70 °C 的 $\tan \delta$ 和高的结合橡胶。另外，实施例 137 和 138 的产品也表现出耐磨性的提高。

实施例 222 - 235

这些实施例介绍在三个橡胶配方中使用实施例 142 - 147 和对比例 160 中的炭黑产品。根据实施例 161 - 166 中所述的方法，使用选自表 I 的配方制备这些橡胶混合物。

表 X 表明：这些炭黑产品可用于所研究的橡胶配方。具体的，在官能团化和具有可比较硬度的未官能化溶液型 SBR 中，所有被研究的炭黑表现出 70 °C 的 $\tan \delta$ 值的减小和结合橡胶的增加。在天然橡胶中测得可比较硬度和 70 °C 的 $\tan \delta$ 值，同时实施例 146 中的炭黑产品表现出 $\tan \delta$ 上最显著的减少。

实施例 236 - 246

这些实施例介绍在两个橡胶配方中使用实施例 148 - 153 和对比例 160 中的炭黑产品。根据实施例 161 - 166 中所述的方法，使用选自表 I 的配方，制备这些橡胶混合物。

表 XI 表明这些炭黑产品可用于橡胶配方中。例如，当实施例 148、149 和 153 中的炭黑产品配合在 Duradene 715 或 NS - 116 和 NS - 114 的 70/30 共混物中，一般来说，耐磨性不变或提高了，同时降低了 70 °C 的 Tan δ 值。

实施例 247 - 262

这些实施例介绍在各种橡胶配方中使用实施例 119、125、128 和 130 - 133 以及对比例 160 中的炭黑产品。根据实施例 161 - 166 中所述的方法，使用选自表 I 的配方，制备这些橡胶混合物。

表 XII 表明这些炭黑产品可用于橡胶配方中。例如，当实施例 119 的炭黑产品与 Duradene 715、SBR - 1500 或 NS - 116 和 NS - 114 的共混物配合时，提高了耐磨性，同时降低了 70 °C 的 Tan δ 值并增加了结合橡胶的百分数。在 Duradene 715 和天然橡胶中使用实施例 130 - 133 的炭黑产品表明：这类炭黑的各种处理水平可影响炭黑的性能特征。

实施例 263

炭黑产品的制备

把表面积为 230m²/g、DBPA 为 70m²/g 的 10g 炭黑加到 3.06g 溴化 3 - 氨基 - N - 乙基吡啶鎓在 72g 水中的搅拌溶液中。加入浓硝酸(1.62g)，并把该混合物搅拌并加热到约 70 °C。在几分钟内，加入 1.07g NaNO₂ 在约 5g 水中的溶液。现场生成重氮盐 N₂C₅H₄N(C₂H₅)⁺⁺，该盐与炭黑反应。在该反应混合物搅拌 1 小时后，在烘箱中 125 °C 下干燥该样品。该产品的平均体积粒径为 0.18 微米。该产品有相连的 3 - C₅H₄N(C₂H₅)⁺ 基。

实施例 264

制备炭黑产品

把 3 - 氨基 - N - 甲基吡啶鎓碘化物(3.92g)溶解在 70g 水中。加入 2.58g AgNO₃ 在 6g 水中的溶液。搅拌 15 分钟后，过滤除去该沉淀，并加入表面积为 230m²/g、DBPA 为 70m²/g 的炭黑。加入浓硝酸，该混合物搅拌并加热到约 70 °C。在几分钟内加入 1.07g NaNO₂ 在约 5g 水中的溶液。现场生成重氮盐 N₂C₅H₄CH₂N(CH₃)⁺⁺，该重氮盐与炭黑反应。放出气泡。该反应混合物在 70 °C 下搅拌约 40 分钟后，然后沸腾约 15 分钟。该样品在烘箱中 125 °C 下干燥。该产品的平均体积粒径为 0.23 微米。该产品的 325 目残余物为 0.0 %，与未处理炭黑的 94 % 相比较。该炭黑产品有相连的 3 - C₅H₄N(CH₃)⁺ 基。

实施例 265

炭黑产品的制备

在 25 分钟内, 把 50g 苄基三甲基氯化铵加到 90 % 的冷硝酸中。该混合物在低于 10 °C 下保持 5 小时。加入冰(500g), 并用 KOH 中和该混合物。过滤除去沉淀。加入乙醇(1L)并再次过滤该混合物。从滤液中回收 3 - 硝基苄基三甲基硝酸铵。由 NMR 测得该材料的纯度为 75 %。把 10g 3 - 硝基苄基三甲基硝酸铵、14g 铁屑、2g 浓 HCl 和 400g 水的混合物沸腾 2.5 小时。该混合物用 KOH 中和并过滤, 得到硝酸/氯化 3 - 氨基苄基三甲基铵。

把 14g 表面积为 230m²/g、DBPA 为 70m²/g 的炭黑加到 3.06g 硝酸/氯化 3 - 氨基苄基三甲基铵在 72g 水中的搅拌溶液中。加入浓硝酸(1.62g), 该混合物搅拌并加热到约 70 °C。在几分钟内, 加入 1.07g NaNO₂ 在约 5g 水中的溶液。现场生成重氮盐 3 - N₂C₆H₄NC(CH₃)⁺, 该重氮盐与炭黑反应。该反应混合物搅拌 1 小时后, 在烘箱中 125 °C 干燥该样品。该产品的平均体积粒径为 0.18 微米。该产品连上了 3 - N₂C₆H₄CH₂N(CH₃)₃⁺ 基。

实施例 266

制备炭黑产品

把亚硝酸银(30.9g)加到 41.4g 氯化 N - (4 - 氨基苯基)吡啶鎓在 700g 水中的溶液中, 并把该混合物在 70 °C 下搅拌 1.5 小时。把该混合物过滤, 并加入表面积为 200m²/g、DBPA 为 122mL/100g 的炭黑。加入另外 1 升水和 20g 浓 HCl。现场生成重氮盐 N₂C₆H₄NC₅H₅⁺, 该重氮盐与炭黑反应。放出气泡。该分散液在 70 - 80 °C 下搅拌 2.5 小时, 然后在烘箱中 125 °C 下干燥。该产品连上了 C₆H₄NC₅H₅⁺ 基。

实施例 267

炭黑产品的制备

在对美国专利 2,821,526 的方法的一个改进中, 在室温下把 250g 对乙酰氨基苯甲酰甲基氯、65g 三甲胺和约 600g 水的混合物搅拌 3 天。加入另外 5g 三甲胺在 15g 水中的溶液, 并在 60 °C 下加热该混合物 2 小时。冷却和过滤后, 加入 201g 浓 HCl, 把该溶液煮沸 1 小时。冷却后, 加入 4L 丙酮, 收集固体状的氯化 4 - 氨基苯甲酰甲基三甲胺的盐酸盐。把氯化 4 - 氨基苯甲酰甲基三甲胺的盐酸盐(10.1g)悬浮在 50mL 乙醇中。加入另外 4.1g 三乙胺, 该混合物搅拌 40 分钟, 并在回流下加热 1 小时。把氯化 4 - 氨基苯甲酰甲基三甲胺过滤收集并用乙醇洗涤。

把氯化4-氨基苯甲酰甲基三甲基铵(2.51g)溶解在水中。加入亚硝酸银(1.69g), 该混合物在70℃下加热1小时。过滤掉沉淀后, 加入表面积为230m²/g、DBPA为70ml/100g的炭黑。加入水使体积升至约100mL。加入浓HCl(1.1g), 并在搅拌下70℃时加热该分散液1小时。现场生成重氮盐N₂C₆H₄COCH₂N(CH₃)₃⁺, 该重氮盐与炭黑反应。放出气泡。该产品连有C₆H₄COCH₂N(CH₃)₃⁺基。

实施例 268

炭黑产品的制备

把2.12g 4-乙酰氨基苯甲酰甲基氯、0.83g吡啶和6.4g二甲基亚砜的溶液搅拌过夜。加入另外0.8g吡啶和1g二甲基亚砜后, 该溶液搅拌另外5小时。加入醚(50mL), 并过滤收集氯化乙酰氨基苯甲酰甲基吡啶鎓。把氯化乙酰氨基苯甲酰甲基吡啶鎓溶于水中, 过滤该溶液, 并加入1.7g浓HCl。该溶液煮沸1小时后, 进行冷却, 加入丙酮, 过滤收集氯化4-氨基苯甲酰甲基吡啶鎓的盐酸盐。把2g氯化4-氨基苯甲酰甲基吡啶鎓的盐酸盐溶于15g水中, 并加入4.5g碱性离子交换树脂(Amberlite IRA400-OH)。搅拌后, 过滤除去该树脂, 收集水溶液状的4-氨基苯甲酰甲基吡啶鎓氯化物。

把1.3g 4-氨基苯甲酰甲基吡啶鎓氯化物在25g水中的溶液在回流下和1g亚硝酸银一起加热约90分钟。过滤除去沉淀。加入5g表面积为200m²/g、DBPA为122mL/100g的炭黑, 并把该混合物加热到约80℃。加入浓HCl(0.52g), 并把该分散液搅拌另外1.5小时。现场生成重氮盐N₂C₆H₄COCH₂(NC₅H₅)⁺, 该重氮盐与炭黑反应。该产品连有C₆H₄COCH₂(NC₅H₅)⁺基。

表 I 橡胶配方

配方	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
NS-116	100		80	70										
NS-114		100	20	30										
Duradene 715					100	100								
天然橡胶							100	100						
SBR-1500									100		100			
S-1216												100		
SL-574													100	
RCIO-586														100
TO-587														
CB 产品或对比物	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
DTDM						0.8		0.8		0.8				
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
MBT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
总计	159.2	159.2	159.2	159.2	159.2	160	159.2	160	159.2	160	159.2	159.2	159.2	159.2

表 II

实施例	炭黑产品	配方	100 % 模量 Mpa	300 % 模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机指数 14% 滑移	研磨机指数 21% 滑移
161	118	D	4.41	21.38	21.54	305	74	44	0.640	0.126	124	153
162	121	D	4.14	--	20.96	278	73	54.7	0.642	0.106	137	189
163	122	D	4.18	20.01	20.72	309	74	44.3	0.634	0.117	108	139
比较例	160	D	3.69	--	14.34	257	71	35.7	0.613	0.160	100	100
164	118	E	4.20	--	15.07	242	74	46.8	0.455	0.142	81	106
165	121	E	5.66	--	15.62	214	77	53.8	0.439	0.135	75	107
166	122	E	4.10	--	14.98	254	74	46.7	0.416	0.135	73	106
比较例	160	E	2.89	15.14	24.02	435	70	45.4	0.414	0.178	100	100

表 III

实施例	炭黑产品	配方	100% 模量 Mpa	300% 模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬 度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机 指数 14% 滑移	研磨机 指数 21% 滑移
167	121	G	3.66	18.21	27.59	472	69	48.0	0.235	0.121	104	101
168	121	H	3.87	19.32	28.16	436	71	51.9	0.210	0.102	100	115
169	122	G	3.47	16.60	28.94	516	70	46.0	0.249	0.111	87	90
170	123	H	3.16	15.57	28.30	518	70	42.6	0.241	0.146	91	90
171	124	G	3.55	16.75	29.67	519	71	42.4	0.244	0.155	102	96
比较例	160	G	3.55	17.87	29.56	489	70	47.3	0.257	0.123	100	100
172	121	I	3.42	18.82	25.11	386	72	40.7	0.297	0.159	107	116
173	121	J	3.90	21.38	22.72	316	74	46.9	0.281	0.143	105	140
174	122	I	3.09	15.41	25.73	464	73	37.2	0.294	0.173	91	114
175	122	J	3.85	20.57	21.07	317	74	45.2	0.275	0.135	98	127
176	124	I	3.98	18.60	22.40	354	73	35.7	0.279	0.172	90	103
比较例	160	I	2.91	15.76	25.36	438	70	34.7	0.322	0.180	100	100
177	121	E	4.62	--	14.57	283	77	44.1	0.365	0.135	66	108
178	121	F	4.11	--	16.15	241	74	49.8	0.458	0.130	104	130
179	122	E	3.89	--	16.72	287	74	43.5	0.410	0.140	79	117
180	122	F	4.26	--	16.91	257	75	46.3	0.406	0.127	94	139
比较例	160	E	3.17	16.88	20.52	350	72	39.6	0.421	0.161	100	100

表 IV

实施例	炭黑产品	配方	100%模量 Mpa	300%模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬 度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机 指数 14% 滑移	研磨机 指数 21% 滑移
181	120	D	3.68	--	16.32	278	73	45.3	0.640	0.135	80	93
182	126	D	3.16	16.20	19.55	349	73	55.8	0.630	0.122	87	94
183	139	D	3.56	15.87	18.09	334	74	47.1	0.648	0.124	98	81
184	140	D	3.02	15.13	19.97	373	72	46.3	0.662	0.135	103	95
比较例	160	D	3.60	16.88	20.58	354	75	39.9	0.622	0.166	100	100
185	120	E	3.03	14.74	16.92	334	74	45.7	0.459	0.162	99	94
186	126	E	3.87	--	12.84	238	75	49.9	0.460	0.146	84	120
187	139	E	3.30	--	14.76	296	75	46.4	0.396	0.137	63	100
188	140	E	2.41	11.60	18.34	428	72	45.5	0.409	0.170	70	101
比较例	160	E	3.15	--	15.06	283	73	44.1	0.468	0.163	100	100

表 V

实施例	炭黑产品	配方	100 % 模量 Mpa	300 % 模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬 度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机 指数 14% 滑移	研磨机 指数 21% 滑移
189	123	K	4.85	18.31	18.56	312	65	30.2	0.373	0.168	85	99
190	134	K	3.87	15.50	20.65	383	64	25.8	0.395	0.177	89	66
比较例	159	K	4.01	17.03	19.64	336	62	27.3	0.450	0.176	100	100
191	123	E	4.25	--	15.07	260	62	32.3	0.375	0.175	88	110
192	134	E	4.61	18.50	21.80	349	60	29.4	0.401	0.198	90	91
比较例	159	E	4.96	19.73	20.66	315	59	30.7	0.430	0.194	100	100
193	123	B	3.62	--	23.33	386	69	30.86	0.278	0.141	92	104
比较例	159	B	3.42	--	23.41	402	69	28.36	0.297	0.146	100	100
194	127	B	4.04	--	18.52	294	60	35	0.289	0.137	110	113
比较例	159	B	3.25	14.09	18.36	385	60	28.1	0.327	0.173	100	100
195	136	B	3.61	--	20.94	447	62	27.7	--	0.165	59	79
比较例	159	B	3.53	--	22.08	387	63	24.2	--	0.157	100	100
196	136	E	5.10	--	15.57	284	63	26.3	--	0.171	41	74
比较例	159	E	4.54	--	20.56	316	63	21.4	--	0.179	100	100

表 VI

实施例	炭黑产品	配方	100%模量 Mpa	300%模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机 指数 14% 滑移	研磨机 指数 21% 滑移
197	129	C	3.29	14.57	19.99	389	75	37.7	0.665	0.142	90	116
198	135	C	3.01	13.66	18.03	372	75	43.2	0.648	0.141	89	106
比较例	160	C	2.85	12.78	19.13	408	74	32.8	0.668	0.173	100	100
199	129	E	3.24	--	12.90	272	77	36.1	0.405	0.162	80	117
200	135	E	4.36	--	11.08	239	79	31.0	0.379	0.165	49	81
比较例	160	E	2.80	13.65	22.23	447	75	33.9	0.448	0.178	100	100

表 VII

实施例	炭黑产品	配方	100%模量 Mpa	300%模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬 度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机 指数: 14% 滑移	研磨机 指数 21% 滑移
201	155	I	3.56	14.91	23.63	468	74	33.8	0.291	0.192	83	85
比较例	160	I	3.40	15.57	26.95	492	74	34.2	0.327	0.201	100	100
202	155	G	2.77	14.19	30.13	567	72	34.1	0.239	0.129	87	84
比较例	160	G	3.76	17.91	31.15	504	72	43.2	0.241	0.117	100	100
203	155	L	3.77	13.36	19.14	325	75	39.1	0.273	0.124	92	114
比较例	160	L	2.96	13.39	21.22	430	73	37.3	0.300	0.149	100	100
204	155	M	3.23	10.31	14.09	420	74	17.9	0.790	0.179	68	73
比较例	160	M	2.61	9.50	17.64	525	71	17.5	0.819	0.246	100	100
205	155	N	3.22	13.19	23.12	536	78	33	0.332	0.185	104	103
比较例	160	N	3.83	15.06	19.54	408	80	27.1	0.354	0.225	100	100

表 VIII

实施例	炭黑产品	配方	100%模量 Mpa	300%模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机 指数 14% 滑移	研磨机 指数 21% 滑移
206	154	A	4.08	17.75	22.13	362	63	37.5	0.792	0.173	101	134
207	155	A	3.95	16.96	22.13	376	63	37.5	0.814	0.178	95	150
208	156	A	3.74	15.15	15.66	300	62	41.1	0.785	0.149	86	152
209	157	A	4.02	--	14.59	290	62	37.2	0.776	0.150	72	141
210	158	A	3.46	--	16.42	357	61	32.8	0.783	0.180	84	130
比较例	159	A	3.76	15.25	19.94	375	67	24.6	0.777	0.233	100	100
211	154	E	6.08	--	14.39	212	63	30.7	0.377	0.160	71	128
212	155	E	6.78	--	12.30	178	66	24.9	0.325	0.148	51	91
213	156	E	6.28	--	11.10	175	66	25.2	0.322	0.156	54	100
214	157	E	5.90	--	10.62	187	68	23.4	0.309	0.166	47	83
215	158	E	5.95	--	11.06	190	66	27.0	0.315	0.168	53	91
比较例	159	E	4.96	19.73	20.66	315	59	30.7	0.430	0.194	100	100

表 IX

实施例	炭黑产品	配方	100% 模量		300% 模量	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机指数	
			Mpa	Mpa								14% 滑移	21% 滑移
216	137	D	4.21	22.24	23.04	310	73	44.3	0.591	0.127	94	111	
217	138	D	4.11	21.64	26.69	323	74	44.0	0.670	0.123	99	111	
比较例	160	D	4.14	---	17.62	268	74	37.5	0.615	0.141	100	100	
218	141	D	3.98	18.90	19.23	305	73	44.9	0.611	0.118	94	80	
比较例	160	D	4.05	19.56	22.38	337	72	38.3	0.586	0.142	100	100	
219	137	E	3.81	---	16.55	251	73	46.3	0.450	0.135	127	141	
220	138	E	4.00	---	16.16	241	74	46.1	0.440	0.138	114	131	
比较例	160	E	3.74	---	17.56	272	73	39.7	0.312	0.157	100	100	
221	141	E	4.06	--	13.38	260	75	43.5	0.378	0.158	61	75	
比较例	160	E	3.30	17.38	20.65	344	71	42.5	0.481	0.163	100	100	

表 X

实施例	炭黑产品	配方	100% 模量 Mpa	300% 模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机指数 14% 滑移	研磨机指数 21% 滑移
222	142	E	3.82	18.49	19.75	319	73	42.7	0.488	0.152	76	101
223	143	E	3.49	16.70	18.96	332	73	42.2	0.466	0.164	77	108
224	144	E	3.57	17.49	18.68	316	73	42.4	0.477	0.150	66	120
225	145	E	3.35	17.23	18.56	328	73	41.6	0.531	0.160	64	97
比较例	160	E	3.21	16.19	21.51	377	72	41.2	0.494	0.169	100	100
226	142	D	3.68	18.53	22.54	353	72	41.8	0.650	0.118	81	99
227	143	D	3.62	17.85	22.62	366	72	43.1	0.664	0.134	89	108
228	144	D	3.68	--	13.36	239	72	44.4	0.655	0.125	96	105
229	145	D	3.92	--	15.80	259	72	42.9	0.678	0.126	81	99
230	146	D	3.72	18.91	22.08	340	72	43.7	0.860	0.128	84	104
231	147	D	3.87	--	17.90	285	72	45.1	0.643	0.119	84	109
比较例	160	D	3.73	17.51	20.16	336	73	40.0	0.682	0.155	100	100
232	142	G	3.47	16.49	27.76	489	70	43.3	0.281	0.148	74	86
233	145	G	3.44	16.45	27.80	495	70	43.8	0.251	0.145	74	46
234	146	G	3.44	16.57	27.53	488	70	44.0	0.248	0.139	72	85
235	147	G	3.89	17.81	28.28	478	71	44.4	0.267	0.156	76	92
比较例	160	G	3.88	18.40	28.78	470	71	49.1	0.262	0.146	100	100

表 XI

实施例	炭黑产品	配方	100%模量 Mpa	300%模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬度 A	结合橡胶	Tan δ 0 °C	Tan δ 70 °C	研磨机指数 14% 滑移	研磨机指数 21% 滑移
236	148	D	3.65	18.36	21.30	339	73	43.6	0.603	0.122	120	101
237	149	D	3.60	--	17.24	287	73	43.7	0.635	0.124	120	114
238	150	D	3.67	--	15.47	280	73	36.7	0.647	0.120	85	76
239	151	D	3.74	17.65	20.99	348	73	38.9	0.618	0.149	133	115
240	152	D	3.36	16.50	20.77	358	73	40.1	0.651	0.148	117	94
241	153	D	3.83	--	16.08	263	73	51.0	0.589	0.111	104	108
比较例	160	D	3.76	18.94	20.39	318	73	38.4	0.624	0.138	100	100
242	148	E	3.52	15.21	15.87	266	73	49.3	0.430	0.136	93	134
243	149	E	3.18	--	15.40	280	73	46.5	0.431	0.145	104	113
244	150	E	3.48	--	15.57	292	73	38.4	0.412	0.140	68	95
245	151	E	2.81	14.35	19.54	382	71	43.5	0.446	0.172	95	112
246	153	E	4.96	--	10.63	173	78	39.8	0.406	0.136	53	100
比较例	160	E	2.79	--	12.87	261	70	45.6	0.462	0.164	100	100

表 XII

实施例	炭黑产品	配方	100% 模量 Mpa	300% 模量 Mpa	拉伸强度 Mpa	伸长	肖氏硬度 A	结合橡胶	Tun δ 0 °C	Tun δ 70 °C	研磨机 指数 14% 滑移	研磨机 指数 21% 滑移
247	119	E	3.63	--	14.43	246	74	46.1	0.439	0.142	107	126
248	125	E	3.06	16.33	19.15	342	72	40.2	0.446	0.150	111	102
249	130	E	4.38	--	14.69	247	76	42.0	0.439	0.134	75	105
250	131	E	3.93	--	17.69	289	74	43.2	0.389	0.136	88	107
251	132	E	4.17	--	16.88	266	74	47.4	0.460	0.136	101	177
252	133	E	3.52	--	19.18	318	73	43.3	0.475	0.142	103	105
比较例	160	E	3.26	17.08	22.91	383	71	38.6	0.439	0.164	100	100
253	119	D	3.70	--	19.08	299	73	45.6	0.691	0.127	109	133
254	128	D	3.88	18.01	20.4	333	74	39.4	0.462	0.129	77	110
比较例	160	D	3.41	17.06	20.35	344	73	37.6	0.622	0.152	100	100
255	119	I	3.38	18.8	22.68	350	72	41.1	0.272	0.151	113	114
256	130	I	3.55	16.93	23.73	396	71	37.2	0.293	0.169	104	111
比较例	160	I	3.09	16.08	23.46	407	71	34.7	0.327	0.179	100	100
257	119	G	3.56	17.13	29.20	505	71	37.9	0.256	0.132	96	105
258	125	G	3.21	15.94	28.87	529	69	37.9	0.249	0.139	92	92
259	130	G	3.27	16.55	27.70	505	69	41.5	0.233	0.115	97	106
260	131	G	3.20	16.58	29.30	509	69	42.0	0.236	0.123	103	110
261	132	G	3.32	16.65	26.82	485	70	43.6	0.250	0.153	103	108
262	133	G	3.19	16.36	28.72	508	69	42.4	0.251	0.128	93	93
比较例	160	G	3.57	18.29	38.09	472	70	41.7	0.252	0.127	100	100

实施例 269

制备炭黑产品

把 3.56g NaNO_2 在水中的冷溶液加到 10.2g 4, 4'-亚甲基二苯胺、140g 水和 19.7g 浓 HCl(在冰浴中搅拌下)的溶液中。搅拌约 15 分钟后, 把生成的重氮盐溶液加到 200g 炭黑在 1.6L 在室温下搅拌的水中的悬浮液中。该炭黑的表面积为 $55\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPA 为 $46\text{mL}/100\text{g}$ 。搅拌 1.5 小时后, 该混合物用 NaOH 中和并过滤。该炭黑产品用水洗涤并在烘箱中 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥。用 THF 进行 Soxhlet 萃取过夜的炭黑产品含有 0.332 % 氮, 与未处理炭黑含有 0.081 % 氮相比较。因此, 该炭黑产品有 $0.081\text{mmol}/\text{g}$ 相连的 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 基。