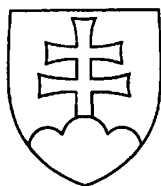


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ  
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **2. 9. 2011**  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **61/380 032**  
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **3. 9. 2010**  
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**  
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 1. 2014**  
Vestník ÚPV SR č.: **1/2014**  
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:  
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:  
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US2011/050298**  
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO2012/031183**  
(96) Číslo európskej patentovej prihlášky:

(11), (21) Číslo dokumentu:

**5007-2013**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. (2014.01):

**C08K 9/00**

- (71) Prihlasovateľ: **CABOT CORPORATION, Boston, MA 02210-2019, US;**  
(72) Pôvodca: **Belmont James A., Acton, MA 01720, US;**  
**Tirumala Vijay R., Acton, MA 01720, US;**  
(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Advokátska kancelária JUDr. Eva Bušová, Bratislava, SK;**

(54) Názov **Modifikované plnivá a elastomérne kompozity s ich obsahom**

- (57) Anotácia:  
Modifikované plnivá ako napríklad sadze a elastomérne kompozície a kompozity s ich obsahom vykazujú zlepšené vlastnosti ako odolnosť voči oderu a/alebo hysteréziu v porovnaní s kompozíciami alebo kompozitmi obsahujúcimi neupravené plnivo.

## **Modifikované plnivá a elastomérne kompozity s ich obsahom**

### Oblasť techniky

[0002] Táto prihláška využíva možnosti dané ustanovením § 119(e) 35 U.S.C. odkazovať sa na U.S. provizórnú patentovú prihlášku č. 61/380,032 podanú dňa 3. septembra 2010, ktorá je týmto odkazom v celom rozsahu zahrnutá do opisu predloženej prihlášky.

[0002] Predložený vynález sa týka plnív, elastomérených kompozícií alebo kompozitov, spôsobov ich výroby a spôsobov pre zlepšenie jednej alebo viacerých vlastností elastomérených kompozícií. Konkrétnejšie povedané sa týka predložený vynález modifikovaných plnív a použitia týchto plnív v elastomérených kompozíciách.

[0003] Sadze a iné plnivá sa používajú ako pigmenty, plnivá a/alebo vystužovadlá pri miešaní a príprave kompozícií používaných v gumárenských, plastových, papierenských alebo textilných aplikáciách. Vlastnosti sadzí alebo iných plnív sú dôležitými faktormi pre určovanie rôznych výkonnostných charakteristík týchto kompozícií.

[0004] V priebehu niekoľkých posledných desaťročí bolo vynaloženého veľa úsilia za účelom modifikácie povrchovej chémie sadzí. Užitočné postupy pre pripojovanie organických skupín k sadziam a použitie výsledného produktu sú opísané napríklad v US patentoch č. 5 559 169; 5 900 029; 5 851 280; 6 042 643; 6 494 946; 6 740 151 a 7 294 185, z ktorých všetky sú prostredníctvom tohto odkazu v plnom rozsahu zahrnuté do tohto opisu. US patent č. 5 559 169 napríklad uverejňuje sadze, ktoré majú pripojenú organickú skupinu so všeobecným vzorcom  $\sim Ar \sim Sn \sim Ar' \sim$  alebo  $\sim Ar \sim Sn \sim Ar'' \sim$  (kde Ar a Ar' sú arylénové skupiny, Ar'' je arylóvá skupina a n je číslo 1 až 8), ktoré môžu byť použité v kopolyméroch etylén-propylén-diénový monomér (EPDM), čiastočne hydrogénovaných kopolyméroch akrylonitrilu a butadiénu (HNBR), alebo butylkaučukových kompozíciách.

[0005] Dôležité použitia elastomérených kompozícií sa vzťahujú k výrobe pneumatík a pri tejto výrobe sa často pridávajú aj ďalšie prísady pre udelenie konkrétnych vlastností konečnému produktu alebo jeho zložkám. US Patent č. 6 014 998 napríklad opisuje použitie



benzotriazolu alebo tolyltriazolu pre zlepšenie rýchlosti a účinnosti vulkanizácie, tvrdosti, statického a dynamického modulu, bez toho aby sa nepriaznivo ovplyvnila hysterézia kaučukových kompozícií vystužených oxidom kremičitým pre výrobu pneumatík. Tieto kompozície obsahujú od asi 2 do asi 35 dielov triazolov (najlepšie od asi 2 do asi 6 dielov triazolov) na sto dielov kaučuku. V niektorých prípadoch sa taktiež pridáva mosadzný prášok a vodivé sadze a kompozície sa miešajú bežnými prostriedkami v jednom alebo viacerých krokoch.

[0006] US Patent č. 6 758 891 sa týka modifikácie sadzí, práškového grafitu, grafitových vlákien, uhlíkových vlákien, uhlíkových fibríl, uhlíkových nanotrubic, uhlíkových tkanín, sklovitých uhlíkových produktov a aktívneho uhlia reakciou s triazénovými modifikačnými činidlami. Výsledný uhlíkový produkt môže byť použitý v gume, plastoch, tlačiarenských farbách, atramentoch, dýzových atramentoch, lakoch, toneroch a farbivách, bitúmenových zmesiach, betóne, iných konštrukčných materiáloch a papieri.

[0007] Ako to už bolo uvedené vyššie, plnivá môžu byť použité ako vystužovadlá pre rôzne materiály vrátane elastomérnych kompozícií. Okrem toho, že plnivá musia spĺňať bežné plniace vlastnosti, je snaha dosiahnuť to, aby zlepšovala jednu alebo viac elastomérnych vlastností, predovšetkým hysteréziu a/alebo odolnosť voči oderu. Avšak v minulosti sa u niektorých elastomérnych kompozícií obvykle síce dosahovalo zlepšenie jednej vlastnosti, ale na úkor inej vlastnosti. Napríklad, zatiaľ čo hysterézia sa môže zlepšiť, odolnosť voči oderu sa môže znížiť alebo sa nijako nezlepší. Preto tu existuje potreba vyvinúť plnivá, ktoré prednostne môžu zlepšiť jednu z týchto vlastností bez významnej ujmy na iné vlastnosti. Ešte výhodnejšie by boli plnivá, ktoré by mohli zlepšiť viac vlastností súčasne, to znamená predovšetkým ako hysteréziu, tak odolnosť voči oderu.

### Podstata vynálezu

[0008] Úlohou tohto vynálezu je poskytnúť nové triedy plnív, ktoré podporujú jednu alebo viac prospešných vlastností.

[0009] Ďalšou úlohou tohto vynálezu je poskytnúť plnivá, ktoré, ak sú prítomné, môžu mať schopnosť zlepšiť hysteréziu elastomérnych kompozícií.

[0010] Ďalšou úlohou tohto vynálezu je poskytnúť plnivo, ktoré by malo schopnosť zlepšiť odolnosť voči oderu elastomérskej kompozície, v ktorej by bolo prítomné.

[0011] Ďalšou úlohou tohto vynálezu je poskytnúť u elastomérsnych kompozícií rovnováhu vlastností, pokiaľ ide o hysteréziu a odolnosť voči oderu.

[0012] Ďalšie úlohy, vlastnosti a výhody vynálezu budú uvedené v časti v opise, ktorá nasleduje, a budú čiastočne zrejmé z tohto opisu, alebo vyplynú z uskutočnení tohto vynálezu. Uvedené úlohy tohto vynálezu je predovšetkým možné dosiahnuť pomocou znakov a ich kombinácií, ktoré sú zdôraznené predovšetkým v opise a pripojených patentových nárokoch.

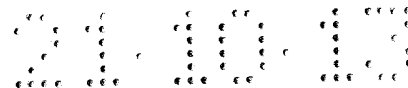
[0013] Pre dosiahnutie týchto a iných výhod, a v súlade s účelmi tohto vynálezu, ako sú uvedené a široko opísané v tomto dokumente, sa vynález týka modifikovaného plniva, ako sú napríklad modifikované sadze, modifikovaný oxid kovu, modifikované plnivo obsahujúce uhlíkovú fázu a kremíkatú fázu a podobne. Upraveným plnivom môže byť plnivo, na ktorom je adsorbovaný aspoň jeden triazol, alebo aspoň jeden pyrazol, alebo akákoľvek ich kombinácia. Presnejšie vzorce a príklady sú uvedené ďalej.

[0014] K takto modifikovanému plnivu môže byť voliteľne pripojená aspoň jedna chemická skupina, ako je napríklad organická skupina, napríklad organická skupina obsahujúca najmenej jednu alkylovú skupinu a/alebo aromatickú skupinu. Alkylová skupina a/alebo aromatická skupina môže byť priamo spojená s plnivom. Chemické skupiny môžu byť rovnaké alebo podobné, alebo odlišné od skupiny, ktorá je adsorbovaná na plnive. Pripojená chemická skupina môže pozostávať z alebo zahŕňať aspoň jednu triazolovú alebo aspoň jednu pyrazolovú alebo aspoň jednu imidazolovú skupinu alebo akékoľvek ich kombinácie.

[0015] Vynález sa taktiež týka modifikovaného plniva, ako sú napríklad modifikované sadze alebo modifikovaný oxid kovu alebo podobne, ku ktorému je pripojený aspoň jeden triazol.

[0016] Vynález sa ďalej týka elastomérsnych kompozícií obsahujúcich jedno alebo viac modifikovaných plnív podľa vynálezu a aspoň jeden elastomér a spôsobu ich výroby.

[0017] Vynález sa ďalej týka výrobkov zhotovených z jedného alebo viac modifikovaných plnív podľa tohto vynálezu, a/alebo jednej alebo viac elastomérsnych kompozícií alebo



polymérnych kompozícií podľa tohto vynálezu, alebo výrobkov, ktoré také plnivá, elastomérmu kompozíciu alebo polymérne kompozície obsahujú, ako sú napríklad pneumatiky alebo ich časti, a ďalšie elastomérmu a/alebo polymérne výrobky.

[0018] Vynález sa ďalej týka spôsobu zlepšenia hysterézie a/alebo odolnosti voči oderu u elastomérnych kompozícií, ktoré sú súčasťou takých výrobkov, ako sú napríklad pneumatiky alebo ich časti, ktorý spočíva v tom, že sa jedno alebo viac upravených plnív podľa vynálezu zavedie do elastomérmu kompozície.

[0019] Je zrejmé, že ako vyššie uvedený všeobecný opis tak nasledujúci podrobný opis sú len príkladné a vysvetľujúce a sú určené na zaistenie ďalšieho vysvetlenia tohto vynálezu, ako je nárokovaný v patentových nárokoch.

Nasleduje podrobnejší opis tohto vynálezu.

[0020] Predložený vynález sa týka modifikovaných plnív, elastomérnych kompozícií obsahujúcich tieto modifikované plnivá a výrobkov, ktoré sú zhotovené z takých plnív, elastomérnych kompozícií alebo iných polymérnych kompozícií alebo výrobkov, ktoré také plnivá, elastomérmu kompozície alebo iné polymérne kompozície obsahujú. Vynález sa ďalej týka spôsobov ich výroby a spôsobu pre zlepšenie jednej alebo viac vlastností elastomérnych kompozícií, ktoré zahŕňajú, ale ktoré nie sú obmedzené na hysteréziu a/alebo odolnosť voči oderu.

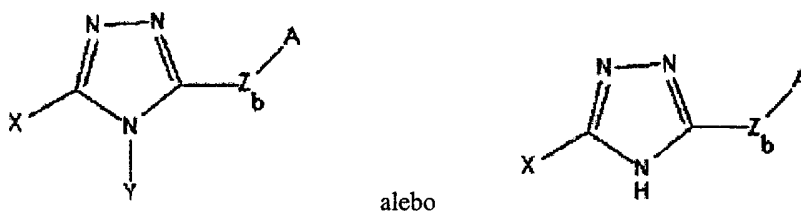
[0021] Podrobnejšie sa jedna časť vynálezu týka modifikovaného plniva, ktoré pozostáva z alebo obsahuje plnivo, na ktorom je adsorbovaný (a) aspoň jeden triazol, ako 1,2,4 triazol, (b) aspoň jeden pyrazol, alebo akákoľvek ich kombinácia. Modifikované plnivo prednostne zlepšuje odolnosť voči oderu elastomérnych kompozícií, ktorých je súčasťou, v porovnaní s rovnakým plnivom, ktoré nie je modifikované (to znamená v porovnaní s neupraveným alebo nemodifikovaným plnivom). Pre potvrdenie tohto skúšobného parametra sa ako elastomérmu kompozície môžu použiť niektoré z elastomérnych kompozícií opísaných v príkladoch uskutočnenia.

[0022] Predložený vynález sa v jednej časti rovnako týka modifikovaného plniva, ktoré pozostáva z plniva alebo ktoré obsahuje plnivo, na ktorom je adsorbovaný: a) aspoň jeden

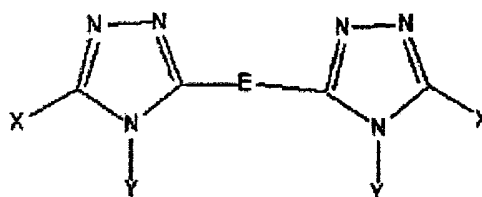
triazol, ako aspoň jeden 1,2,4-triazol, s obsahom substituentu obsahujúceho jeden alebo viac atómov síry za prítomnosti alebo neprítomnosti akejkoľvek inej aromatickej skupiny, alebo b) aspoň jeden pyrazol obsahujúci substituent so sírou za prítomnosti alebo neprítomnosti akejkoľvek inej aromatickej skupiny, alebo akákoľvek ich kombinácia. Keď je prítomné v elastomérskej kompozícii, aj v tomto prípade upravené plnivo pokiaľ možno zlepšuje odolnosť voči oderu, v porovnaní s plnivom, ktoré nie je modifikované. Pre potvrdenie tohto skúšobného parametra sa aj tu ako elastomérske kompozície môžu použiť niektoré z elastomérsnych kompozícií opísaných v príkladoch uskutočnenia.

[0023] Pre účely tohto vynálezu, adsorpcia látky z odseku a) a/alebo b), znamená to, že adsorbované chemické skupiny nie sú chemicky viazané na povrch plniva a môžu byť odstránené z povrchu extrakciou rozpúšťadlom, ako extrakciou v Soxhletovom prístroji. Tak napríklad sa chemické skupiny, ktoré sú adsorbované na plnive, môžu odstrániť Soxhletovou extrakciou v priebehu 16 až 18 hodín v metanole alebo etanole, pričom extrakciou sa odstránia všetky alebo takmer všetky chemické skupiny. Extrakcia sa môže uskutočňovať raz alebo sa môže viackrát opakovať. Reziduálne adsorbované skupiny môžu zostať na povrchu plniva. Pre účely tohto vynálezu extrakcia rozpúšťadlom, ako je opísaná v tomto dokumente, môže odstrániť aspoň 80 % hmotnostných adsorbovaných chemických skupín a obvykle môže odstrániť aspoň 90 % alebo aspoň 95 % hmotnostných adsorbovaných chemických skupín. Toto stanovenie sa môže uskutočniť elementárnou analýzou extrahovaných a neextrahovaných vzoriek.

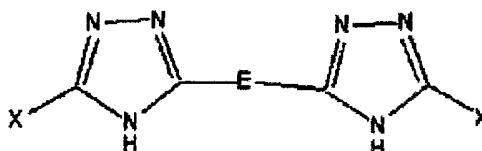
[0024] Pre účely tohto vynálezu sa pod pojmom triazol rozumie látka, ktorá obsahuje triazolovú chemickú skupinu alebo samotná táto skupina. Triazolom môže byť 1,2,4-triazol alebo 1,2,3-triazol. Triazolom môže byť polytriazol obsahujúci tiol alebo polysulfid. Z adsorbovaných chemických skupín sa dáva prednosť 1,2,4-triazolu alebo skupinám obsahujúcim 1,2,4-triazol. Ako príklady triazolu je možné uviesť triazoly majúce nasledujúci vzorec (alebo ich tautoméry):



alebo triazol (alebo jeho tautoméry) so všeobecným vzorcom



alebo



kde

$Z_b$  je alkylénová skupina (napríklad alkylénová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka), kde  $b$  je 0 alebo 1;

$X$ , rovnaký alebo rôzny predstavuje H,  $NH_2$ , SH,  $NHNH_2$ , CHO, COOR, COOH,  $CONR_2$ , CN,  $CH_3$ , OH,  $NDD'$ , alebo  $CF_3$ ;

$Y$  je H alebo  $NH_2$ ;

$A$  znamená funkčnú skupinu, ktorou je alebo ktorá obsahuje  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditianyl) alebo 2-(1,3-ditiolanyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický, alebo cyklický uhlíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami,

kde  $R$  a  $R'$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén alebo alkylarylén;

$k$  je číslo od 1 do 8; a

$Q$  je  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ , alebo  $(CH_2)_xS(CH_2)_z$ , kde  $x$  je 1 až 6,  $z$  je 1 až 6 a  $w$  je 2 až 6.

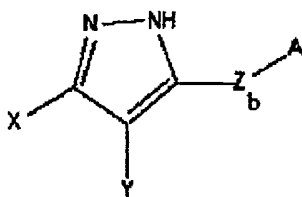
$S_kR$  môže znamenať  $S_kH$ . V prípade, že v  $S_kR$   $R$  nepredstavuje H, potom  $k$  je 2 až 8, a keď  $R$  znamená H,  $k$  je 1 až 8;

$E$  znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry, ako je  $S_w$  (kde  $w$  je 2 až 8),  $SSO$ ,  $SSO_2$ ,  $SOSO_2$ ,  $SO_2SO_2$ ; a

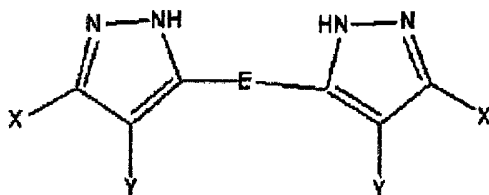
triazol môže byť prípadne N-substituovaný substituentom  $NDD'$ , kde  $D$  a  $D'$ , ktoré sú rovnaké alebo rôzne predstavujú vodík alebo alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka.

[0025] Ako neobmedzujúce príklady triazolov je možné uviesť 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfid; 1,2,4-triazol-3-tiol; 1,2,4-triazol-3-yl-disulfid; 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-trisulfid; 4-amino-3-hydrazino-1,2,4-triazol-5-tiol a podobne.

[0026] Pre účely tohto vynálezu sa pod pojmom pyrazol rozumie látka, ktorá obsahuje pyrazolovú chemickú skupinu alebo samotná táto skupina. Pyrazolom môže byť polypyrazol obsahujúci tiol alebo polysulfid. Ako príklady pyrazolu je možné uviesť pyrazoly majúce nasledujúci vzorec (alebo ich tautoméry):



alebo pyrazol so všeobecným vzorcom (alebo jeho tautoméry):



kde

$Z_b$  je alkylénová skupina (napríklad alkylénová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka), kde  $b$  je 0 alebo 1;

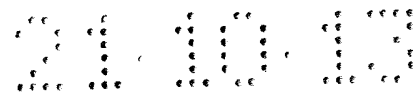
$X$  a  $Y$  nezávisle predstavuje H,  $NH_2$ , SH,  $NHNH_2$ , CHO, COOR, COOH,  $CONR_2$ , CN,  $CH_3$ , OH, NDD', alebo  $CF_3$ ; alebo  $Y$  môže znamenať R, pričom  $X$  a  $Y$  sú rovnaké alebo rôzne;

$A$  znamená funkčnú skupinu, ktorou je alebo ktorá obsahuje  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditiolanyl) alebo 2-(1,3-ditiolanyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický, alebo cyklický uhl'ovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami,

kde R a R', ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;

$k$  je číslo od 1 do 8; a





Q je  $(\text{CH}_2)_w$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$ , alebo  $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$ , kde x je 1 až 6, z je 1 až 6 a w je 2 až 6.

$\text{S}_k\text{R}$  môže znamenať  $\text{S}_k\text{H}$ . V prípade, že v  $\text{S}_k\text{R}$  R nepredstavuje H, potom k je 2 až 8, a keď R znamená H, k je 1 až 8;

E znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry, ako je  $\text{S}_w$  (kde w je 2 až 8),  $\text{SSO}$ ,  $\text{SSO}_2$ ,  $\text{SOSO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{SO}_2$ ; a

D a D', rovnaký alebo rôzny, predstavuje atóm vodíka alebo alkyl s 1 až 4 atómy uhlíka.

[0027] Ako neobmedzujúce príklady pyrazolov je možné uviesť pyrazol-3-tiol, pyrazol-3-yl-disulfid a/alebo 3-metyl-pyrazol-5-tiol.

[0028] Ako neobmedzujúce konkrétnejšie príklady substituentu A vo vzorkách uvedených vyššie je možné uviesť SH;  $\text{SSAr}$ , kde Ar je triazol alebo pyrazol, alebo  $\text{SSAr}$  kde Ar je odlišný heterocyklus.

[0029] Ako už bolo uvedené, chemické skupiny adsorbované na plnive alebo na povrchu plniva pre vytvorenie tohto typu modifikovaného plniva môžu byť jedného druhu alebo sa môže jednať o dva alebo viac rôznych typov chemických skupín. Môže byť prítomný jeden alebo väčší počet rôznych typov triazolov a/alebo jeden alebo väčší počet rôznych typov pyrazolov alebo akákoľvek ich kombinácia, ako jeden alebo viac triazolov, s jedným alebo viac pyrazolmi, a podobne. Okrem toho môžu byť na plnive dodatočne prítomné ako adsorbované chemické skupiny ďalšie chemické skupiny, iné ako triazol a/alebo pyrazol.

[0030] Adsorbované chemické skupiny môžu tvoriť celý alebo v podstate úplne celý povrch exponovanej plochy plniva alebo môžu byť prítomné v menšom množstve. Tak napríklad, môžu adsorbované chemické skupiny tvoriť aspoň 5 % celkovej plochy plniva, aspoň 10 %, aspoň 20 %, aspoň 30 %, aspoň 40 %, aspoň 50 %, aspoň 60 %, aspoň 70 %, aspoň 80 %, aspoň 90 %, aspoň 95 %, aspoň 97 %, aspoň 99 %, alebo asi 100 %, alebo 100 % celkovej plochy na povrchu plniva.

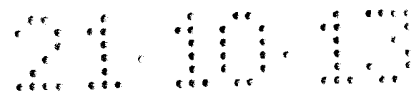
[0031] Adsorbované chemické skupiny môžu byť prítomné na plnive v akomkoľvek množstve. Tak napríklad môže byť celkové množstvo adsorbovanej chemickej skupiny od asi 0,01 do asi 10  $\mu\text{mol}$  heterocyklických skupín na 1  $\text{m}^2$  povrchu plniva podľa merania metódou

adsorpcie dusíka (BET), ako napríklad asi 1 až asi 8  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , od asi 2 do asi 6  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  alebo od asi 3 do asi 5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

[0032] Plnivom, ktoré prijíma adsorbovanú chemickú skupinu (alebo skupiny) a/alebo pripojenú chemickú skupinu (alebo skupiny), ako je opísané v tomto dokumente, môže byť akékoľvek konvenčné plnivo. Plnivo je vo forme častíc. Plnivom môže napríklad byť jeden alebo viac druhov sadzí, jeden alebo viac druhov oxidov kovov alebo kov obsahujúce plnivá (napríklad oxid alebo plnivo obsahujúce kremík, horčík, vápnik, titán, vanád, kobalt, nikel, zirkónium, cín, antimón, chróm, neodým, olovo, bárium, cézium, a/alebo molybdén), alebo jeden alebo viac druhov iných uhlík obsahujúcich plnív, ako je napríklad viacfázový agregát obsahujúci aspoň jednu uhlíkovú fázu a aspoň jednu fázu s obsahom kovu alebo s obsahom kremíka (taká fáza býva označovaná názvom kremikom ošetrenej sadze). Plnivom môžu byť sadze potiahnuté oxidom kremičitým, oxidované sadze, sulfónované sadze alebo plnivo, ku ktorému je pripojená jedna alebo viac chemických skupín ako organických skupín. Ako sadze prichádzajú do úvahy akékoľvek sadze ASTM typu, ako sú napríklad sadze podľa ASTM-100 až ASTM-1000. Plnivom môže byť jedno alebo viac typov vystužujúcich plnív, ako sú plnivá pre pneumatiky alebo plnivá pre kaučuky, ako napríklad sadze pre pneumatiky alebo sadze pre kaučuky. Iné príklady plnív zahŕňajú uhličitan vápenatý, íl, mastenec, silikáty, a podobne.

[0033] Plnivom môže byť akékoľvek plnivo obsahujúce uhlík ako napríklad vlákna, nanotrúbice, grafény a podobne.

[0034] Plnivom alebo vystužujúcim plnivom ako napríklad sadzami môžu byť akékoľvek obchodne dostupné typy sadzí alebo oxidu kremičitého, ako napríklad produkty vyrábané spoločnosťami Cabot Corporation, Degussa alebo Evonik Corporation a podobne. Typy sadzí, oxidu kremičitého alebo iných plnív, ktoré môžu byť použité na výrobu modifikovaného plniva podľa vynálezu, nie sú nijako obmedzené. Tak môžu mať plnivá ako napríklad sadze alebo oxid kremičitý akékoľvek fyzikálne, analytické a/alebo morfológické vlastnosti. Medzi príklady vhodných sadzí patria tie, ktoré sú tu uvedené, ako aj nevodivé alebo vodivé retortové sadze, sadze Black Pearls® (Cabot), sadze Vulcan® (Cabot), sadze Sterling® (Cabot), sadze Regal® (Cabot), sadze Spheron® (Cabot), sadze Monarch® (Cabot), sadze Elftex® (Cabot), sadze Emperor® (Cabot), sadze IRX™ (Cabot), sadze Mogul® (Cabot), sadze CRX™ (Cabot), sadze CSX™ (Cabot), sadze Ecoblack™ (Cabot), sadze CK-3



(Degussa), sadze Corax® (Degussa), sadze Durex® (Degussa), sadze Ecorax (Degussa), sadze Printex® (Degussa) a sadze Purex® (Degussa). Ako iné príklady je možné uviesť lampové sadze, sadze s pripojenými chemickými skupinami ako napríklad organickými skupinami, sadze upravené oxidom kremičitým, sadze upravené kovmi, sadze potiahnuté oxidom kremičitým, chemicky upravené sadze (napríklad sadze upravené povrchovo aktívnou látkou) a akékoľvek iné typy sadzí alebo oxidu kremičitého.

[0035] Sadze môžu mať jednu alebo viac z nasledujúcich vlastností. Povrch CTAB môže byť od 10 m<sup>2</sup>/g do 400 m<sup>2</sup>/g, ako od 20 m<sup>2</sup>/g do 250 m<sup>2</sup>/g alebo od 50 m<sup>2</sup>/g do 150 m<sup>2</sup>/g. Jódové číslo môže byť od 10 m<sup>2</sup>/g do 1000 m<sup>2</sup>/g, od 20 m<sup>2</sup>/g do 400 m<sup>2</sup>/g, alebo od 20 do 300 m<sup>2</sup>/g alebo 50 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g. Olejové číslo DBP (dibutylftalátové číslo) môže byť od 20 ml/100 g do 300 ml/100 g, ako od 30 ml/100 g do 200 ml/100 g alebo od 50 ml/100 g do 150 ml/100 g. Mnohé sadze vhodné ako východiskové materiály sú komerčne dostupné. Reprezentatívnymi príkladmi komerčných sadzí sú sadze predávané pod označením Regal ®, Sterling ® a Vulcan ® (ochranné známky spoločnosti Cabot Corporation), napríklad Regal ® 330, Regal ® 300, Regal ® 90, Regal ® 85, Regal ® 80, Sterling ® SO, Sterling ® SO-1, Sterling ® V, Sterling ® VH, Sterling ® NS-1, Vulcan ® 10H, Vulcan ® 9, Vulcan ® 7H, Vulcan ® 6, Vulcan ® 6LM, Vulcan ® 3, Vulcan ® M, Vulcan ® 3H, Vulcan ® P, Vulcan ® K, Vulcan ® J a Vulcan ® XC72) sadze dostupné od iných dodávateľov môžu byť rovnako použité. Východiskový uhlíkatý produkt môže byť tvorený dvojfázovými časticami, ktoré obsahujú uhlíkovú fázu a druhú fázu, napríklad fázu oxidu alebo karbidu kovu.

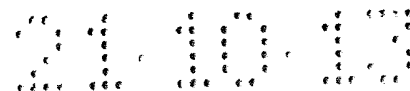
[0036] Plnivo, ako sú napríklad sadze, môže mať nízky obsah polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAH). Sadze môžu byť pripravené tak, aby obsahovali málo polycyklických aromatických uhľovodíkov alebo sa môžu komerčne dostupné sadze spracovať pre zníženie ich obsahu. Sadze podľa vynálezu môžu mať nízky obsah polycyklických aromatických uhľovodíkov v súlade s akýmkoľvek ASTM špecifikáciami pre sadze, ako je napríklad absorpcia jódu (jódové číslo), olejové číslo DBP, olejové číslo DBP v rozdrvenom stave, povrchová plocha meraná za použitia cetyltrimetylamóniumbromidu (CTAB), povrchová plocha meraná za použitia dusíka, STSA, a/alebo farbiaca sila a podobne. Sadze môžu zodpovedať ASTM špecifikácii, akú vykazujú sadze N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787 a/alebo N990, čo je špecifikácia ASTM sadzí série N. Sadze môžu vykazovať hodnotu vonkajšieho povrchu meraného na základe štatistickej hrúbky (STSA) v

rozmedzí od 20 m/g do 150 m/g alebo vyššie. Sadze môžu byť akékoľvek sadze podľa ASTM s nízkym obsahom PAH, ako sú sadze v rozmedzí od sadzí N1 10 ASTM do sadzí N990 ASTM, prednostne od N1 10 do N500 ASTM. Akékoľvek obchodne dostupné sadze môžu byť pripravené tak, že ich obsah PAH je nízky alebo sa podľa vynálezu môžu východiskové sadze spracovať na zníženie obsahu PAH.

[0037] Pre účely tohto vynálezu sa pod označením nízky obsah PAH rozumie hodnota definovaná nízkou hodnotou PAH 22. Hodnota PAH 22 sa zisťuje meraním podľa obr. 1 publikovanej US patentovej prihlášky č. 2008/159947. Ako príklady vhodných množstiev zodpovedajúcich nízkej hodnote PAH 22 je možné uviesť 500 ppm alebo menej, 400 ppm alebo menej, 300 ppm alebo menej, 200 ppm alebo menej, 150 ppm alebo menej, 125 ppm alebo menej, 100 ppm alebo menej, 75 ppm alebo menej, 50 ppm alebo menej, 25 ppm alebo menej, vo vzťahu k množstvu PAH 22 obsiahnutému v sadziach. Vhodné rozmedzia zahŕňajú od asi 1 ppm do asi 500 ppm, od 5 ppm do 500 ppm, od 15 ppm do 500 ppm, od 5 ppm do 50 ppm, od 5 ppm do 100 ppm, od 1 ppm do 100 ppm alebo od 1 ppm do 30 ppm, vo vzťahu k celkovému množstvu PAH 22 obsiahnutému v sadziach. U všetkých vyššie uvedených rozmedzí a množstiev môže byť dolná hranica 0,1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm alebo 15 ppm. Rozmedzia môžu byť presné alebo približné (napríklad "asi 1 ppm" a podobne). Rozmedzia ppm sa môžu vzťahovať ku všetkým alebo ku ktorýmkoľvek hodnotám PAH (napríklad ku všetkým hodnotám PAH alebo k jednej alebo viac hodnotám PAH). Pre účely tohto vynálezu sa hodnota PAH 22 zisťuje meraním podľa obr. 1 publikovanej US patentovej prihlášky č. 2008/159947 s výnimkou benzo(j)fluórántrénu. Pre účely tohto vynálezu slúži taktiež hodnota PAH 8 zisťovaná meraním benzo(a)antracénu, benzo(a)pyrénu, benzo(e)pyrénu, benzo(b)fluórántrénu, benzo(k)fluórántrénu, chryzénu a dibenzo(a,h)antracénu. BaP je referenčný pre benzo(a)pyrén.

[0038] Sadze podľa vynálezu môžu mať obsah PAH od asi 0,15 do asi 2  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ , ako napríklad od 0,2 do 1,5  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  alebo od 0,3 do 1,25  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  alebo od 0,4 do 1,0  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  a podobne.

[0039] Vo všeobecnosti môžu byť sadzami retortové sadze, kanálové sadze, lampové sadze, termické sadze, acetylénové sadze, plazmové sadze, uhlíkatý produkt obsahujúci látky obsahujúci kremík a/alebo látky obsahujúce kov a podobne. Sadzami môžu byť krátko zhášané sadze alebo dlho zhášané sadze.

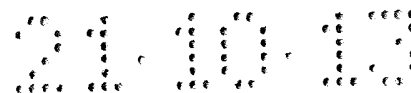


[0040] Pre účely tohto vynálezu sa môžu použiť krátko zhášané sadze. Pod pojmom krátko zhášané sadze sa rozumejú sadze, pri ktorých výrobe sa pyrolýza zastaví krátkym zhášaním, ktorým sa preruší reakcia, ktorou sa tvoria sadze. Krátke zhášanie predstavuje parameter výrobného procesu, ktorým sa vyrábajú retortové sadze. Tento parameter zaisťuje, že hodnota CB toluénového sfarbenia (podľa ASTM D1618) je 95 % alebo nižšia. Ako neobmedzujúce príklady krátko zhášaných sadzí je možné uviesť sadze Vulcan® 7H, sadze Vulcan® J, sadze Vulcan® 10H, sadze Vulcan® 10, sadze Vulcan® K, sadze Vulcan® M a sadze N-121. Krátko zhášanými sadzami môžu byť retortové sadze. Krátko zhášané sadze môžu byť sadze podľa ASTM Nil 0 až N787. Krátko zhášané sadze môžu mať akékoľvek z vyššie uvedených parametrov, pokiaľ sa týka obsahu PAH, STSA, pomeru I<sub>2</sub> číslo (mg/g)/STSA (m<sup>2</sup>/g), DBP a podobne.

[0041] Sadzami môžu byť oxidované sadze, ako sadze vopred oxidované za použitia oxidačného činidla. Oxidačné činidlá zahŕňajú, ale nie sú obmedzené na vzduch, kyslíkatý plyn, ozón, NO<sub>2</sub> (vrátane zmesí NO<sub>2</sub> a vzduchu), peroxidy ako peroxid vodíka, peroxosíran, vrátane peroxosíranu sodného, draselného a amónneho, halogénany ako je chlórnan sodný, halogenitány, halogeničnany alebo halogenistany (ako je chloritan sodný, chlorečnan sodný alebo chloristan sodný), oxidujúce kyseliny ako je kyselina dusičná a oxidačné činidlá obsahujúce prechodový kov ako sú napríklad manganistanové soli, oxid osmičelý, oxidy chrómu alebo dusičnan amónny. Oxidačné činidlá môžu byť použité aj v zmesi, a to predovšetkým v prípade zmesí plyných oxidačných činidiel, ako je kyslík a ozón. Taktiež sa môžu použiť sadze, ktoré sú pripravené za použitia iných metód povrchovej úpravy pre zavedenie iónových alebo ionizovateľných skupín na povrch pigmentu, ako je napríklad chlorácia a sulfonácia. Procesy, ktoré môžu byť využité pri výrobe vopred oxidovaných sadzí sú známe v tomto odbore a niekoľko druhov oxidovaných sadzí je komerčne dostupných.

[0042] Podrobnosti týkajúce sa kremíkom ošetrených sadzí a spôsobov ich výroby sú napríklad uvedené v US patentoch č. 5 830 930; 5 877 238; 6 028 137 a 6 323 273 B1, ktoré sú tu v plnom rozsahu začlenené ako odkazy.

[0043] Vhodnými východiskovými surovinami sú taktiež sadze potiahnuté oxidom kremičitým. Také sadze sú opísané napríklad v US patente č. 6 197 274 B1, ktorý je začlenený ako odkaz v plnom rozsahu.



[0044] Kremíkom ošetrované sadze sa môžu oxidovať oxidačnými činidlami, ako je napríklad kyselina dusičná a ozón a/alebo môžu byť kombinované s kopulačnými činidlami, ako je to opísané napríklad v patente USA č. 6 323 273 B1.

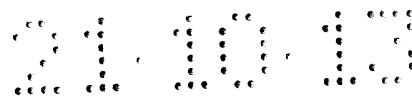
[0045] Vyššie uvedeným oxidom kovu môže byť oxid hlinitý, plnivo obsahujúce hliník, oxid zinočnatý, plnivo obsahujúce zinok, oxid kremičitý, alebo plnivo obsahujúce oxid kremičitý, ako je napríklad oxid kremičitý alebo pyrogénne vyzrážaný oxid kremičitý. Oxidom kremičitým môže byť dispergovateľný oxid kremičitý, ako je tento termín používaný u elastomérov. Konkrétnejšie príklady zahŕňajú oxid kremičitý ZL 165 (Rhodia), Zeosil® (Rhone-Poulenc) HDS (Evonik Industries), Ultrasil® 5000 GR a 7000 GR (Degussa) a Hi-Sil 223, Agilon 400 a Ciptane™ silika (PPG). Oxid kovu, ako je napríklad oxid kremičitý, môže mať CTAB od 100 mg do 240 mg a/alebo špecifický povrch BET od 100 do 240 m<sup>2</sup>/g a/alebo celkový objem pórov aspoň 2,5 cm<sup>3</sup>/g a/alebo dioktylfalátovú (DOP) olejovú adsorpciu od 150 ml/100 g do 400 ml/100 g.

[0046] Pre účely tohto vynálezu môže byť plnivom obsahujúcim oxid kremičitý akékoľvek plnivo, ktoré obsahuje oxid kremičitý aspoň v množstve 0,1 % hmotnostného, vzťahnuté na hmotnosť plniva. Plnivo, ktoré obsahuje oxid kremičitý môže mať obsah oxidu kremičitého aspoň 0,3 % hmotn., aspoň 0,5 % hmotn., aspoň 1 % hmotn., aspoň 5 % hmotn., aspoň 7,5 % hmotn., aspoň 10 % hmotn., aspoň 15 % hmotn., a to aspoň 17,5 % hmotn., aspoň 20 % hmotn., aspoň 25 % hmotn., aspoň 30 % hmotn., aspoň 35 % hmotn., aspoň 40 % hmotn., aspoň 50 % hmotn., aspoň 60 % hmotn., aspoň 70 % hmotn., aspoň 80 % hmotn., aspoň 90 % hmotn., alebo od 0,1 % hmotn. do 100 % hmotn., od 2 % hmotn. do 100 % hmotn., od 5 % hmotn. do 99 % hmotn., od 10 % hmotn. do 90 % hmotn., od 15 % hmotn. do 90 hmotn. %, od 15 % hmotn. do 50 % hmotn., od 15 % hmotn. do 35 % hmotn. alebo menej ako alebo rovných 50 % hmotn. alebo akýkoľvek iný hmotnostný obsah, vždy vzťahnuté na celkovú hmotnosť plniva obsahujúceho oxid kremičitý. Plnivom obsahujúcim oxid kremičitý môže byť plnivo, ktorým je alebo ktoré obsahuje zrazený oxid kremičitý, pyrogénny oxid kremičitý, oxidom kremičitým potiahnuté sadze a/alebo sadze ošetrované kremíkom. Každé z plnív obsahujúcich oxid kremičitý môže byť chemicky funkcionalizované tak, aby malo pripojené chemické skupiny ako napríklad pripojené organické skupiny. Môžu sa použiť akékoľvek kombinácie plnív obsahujúcich oxid kremičitý. Ďalšou možnosťou je použitie plniva obsahujúceho oxid kremičitý v kombinácii s akýmkoľvek plnivom neobsahujúcim oxid kremičitý ako napríklad sadzami.

[0047] V kremíkom ošetrených sadziach môže byť látka obsahujúca kremík, ako je napríklad oxid alebo karbid kremíka, rozdelená aspoň v časti sadzového agregátu ako vnútorná časť sadzí. Konvenčné sadze existujú vo forme agregátov, pričom každý agregát sa skladá z jednej fázy, ktorou je uhlík. Táto fáza môže existovať v podobe grafitických kryštalitov a/alebo ako amorfný uhlík, a je obvykle zmesou oboch týchto foriem. Saztové agregáty je možné modifikovať uložením látok obsahujúcich kremík, ako je napríklad oxid kremičitý, a to prinajmenšom na časti povrchu sadzových agregátov. Výsledok môže byť opísaný ako kremíkom potiahnuté sadze.

[0048] Materiály, ktoré sú tu opísané ako kremíkom upravené sadze, nie sú sadzovými agregátmi, ktoré boli potiahnuté alebo inak upravené, ale v skutočnosti predstavujú iný druh agregátu, ktorý má dve fázy. Jednou fázou je uhlík, ktorý bude ešte prítomný v podobe grafitických kryštalitov a/alebo amorfného uhlíka, zatiaľ čo druhou fázou je oxid kremičitý (a prípadne aj ďalšie kremík obsahujúce látky). To znamená, že fáza obsahujúca kremíkové látky kremíkom ošetrených sadzí je vnútornou súčasťou agregátu, ktorá je distribuovaná v aspoň časti agregátu. Rôzne kremíkom ošetrené sadze sú k dispozícii od spoločnosti Cabot Corporation pod názvom Ecoblack™ CRX2125 a CRX4210. Je zrejme, že viacfázové agregáty sú celkom odlišné od oxidom kremičitým potiahnutých sadzí, ktoré boli uvedené vyššie a ktoré sa skladajú z vopred vytvorených jednofázových sadzových agregátov, na ktorých povrchu je uložená látka obsahujúca kremík. Také sadze môžu byť povrchovo upravené tak, aby sa funkčná skupina oxidu kremičitého umiestnila na povrch sadzového agregátu, ako je to opísané napríklad v US patente č. 6 929 783.

[0049] Kremíkom ošetrené sadze môžu obsahovať oblasti obsahujúce kremík predovšetkým na povrchu sadzového agregátu, ktoré ale stále budú súčasťou sadzí. Alternatívne môžu kremíkom ošetrené sadze obsahovať oblasti obsahujúce kremík rozdelené v sadzovom agregáte. Možná je aj kombinácia oboch typov agregátov. Kremíkom ošetrené sadze môžu byť oxidované. Kremíkom ošetrené sadze môžu obsahovať od asi 0,1 % do asi 50 % hmotnostných kremíka, vzťahnuté na hmotnosť kremíkom ošetrených sadzí. Tieto množstvá môžu byť od asi 0,5 % hmotnostných do asi 25 % hmotnostných alebo od asi 2 % hmotnostných do asi 15 % hmotnostných kremíka, vždy vzťahnuté na hmotnosť kremíkom ošetrených sadzí.



[0050] Na prípravu modifikovaného plniva obsahujúceho adsorbovanú chemickú skupinu alebo skupiny sa môže použiť akákoľvek konvenčná technika adsorpcie. Tak sa napríklad môžu látky obsahujúce chemické skupiny, ktoré je žiaduce umiestniť na plnivo alebo na povrch plniva pre vytvorenie tohto uskutočnenia aj modifikovaného plniva, rozpustiť vo vhodnom rozpúšťadle a v tejto forme aplikovať na povrch plniva, pričom rozpúšťadlo môže potom byť odstránené, ako napríklad odparovaním. Alternatívne sa môže chemikália, ktorá má byť adsorbovaná na povrchu plniva pre vytvorenie modifikovaného plniva, roztaviť. Môže sa použiť akýkoľvek spôsob kontaktovania plniva s chemikáliou, ktorá má byť adsorbovaná na povrchu plniva, ako napríklad striekanie, poťahovanie a podobne. Chemický roztok pre adsorpciu a plnivo sa môžu spracovávať miešaním v kolíkovom mlyne a rozpúšťadlo je potom možné odpariť.

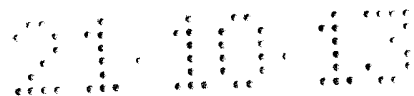
[0051] V alternatívnom uskutočnení môže modifikované plnivo obsahujúce adsorbovanú chemickú skupinu, uvedené v tomto opise, taktiež prípadne obsahovať jednu alebo viac pripojených chemických skupín.

[0052] Pre účely tohto vynálezu znamená pripojenie jednej alebo viac chemických skupín k plnivu, stav, v ktorom pripojené chemické skupiny nie sú adsorbované k povrchu plniva a nemôžu byť z neho odstránené alebo v podstate odstránené extrakčným postupom opísaným vyššie pre účely odobrania adsorbovanej chemikálie. Pripojenie alebo upevnenie najmenej jednej chemickej skupiny je obvykle zaistené chemicky, napríklad kovalentnou väzbou.

[0053] Chemickou skupinou môže byť aspoň jedna organická skupina. Organická skupina môže predstavovať alebo obsahovať alkylovú skupinu a/alebo aromatickú skupinu. Konkrétnejšie príklady zahŕňajú  $C_1$ - $C_{20}$  alkylskupinu alebo  $C_6$ - $C_{18}$  aromatickú skupinu, ako  $C_1$ - $C_{12}$  alkylskupinu alebo  $C_6$ - $C_{12}$  aromatickú skupinu. Príklady uvedenej pripojenej skupiny môžu zahŕňať alkylové alebo aromatické skupiny, ktoré obsahujú jednu alebo viac funkčných skupín, ktoré môžu byť rovnaké ako substituent A opísaný v tomto dokumente. Alkylová skupina a/alebo aromatická skupina môže byť priamo spojená s plnivom.

[0054] Spôsob pripojovania jednej alebo viac chemických skupín k plnivu za vzniku tohto typu modifikovaného plniva môže zahŕňať akékoľvek známe mechanizmy spojovania chemickej skupiny s časticou plniva, vrátane reakciou s použitím diazóniových solí.





[0055] Modifikované plnivo s pripojenými chemickými skupinami je možné pripraviť za použitia a prispôsobenia metód opísaných v US patentoch č. 5 554 739, 5 707 432, 5 837 045, 5 851 280, 5 885 335, 5 895 522, 5 900 029, 5 922 118, 6 042 643, 6 398 858, 7 175 946, 6 471 763, 6 780 389, 7 217 405, 5 859 120, 6 290 767 a US patentových prihláškach s publikačnými číslami 2003-0129529 A1, 2002-0020318, 2002-0011185 A1 a 2006-0084751 A a PCT publikácii WO 99/23174, ktoré sú týmito citáciami v celom svojom úhrne zahrnuté do opisu tohto vynálezu. Tieto odkazy z časti opisujú použitie diazóniovej chémie pre pripojenie funkčnej skupiny k pigmentom. Ako príklad sa uvádza, že práve tieto procesy boli upravené a použité na vytvorenie modifikovaného plniva podľa vynálezu (s pripojenou chemickou skupinou).

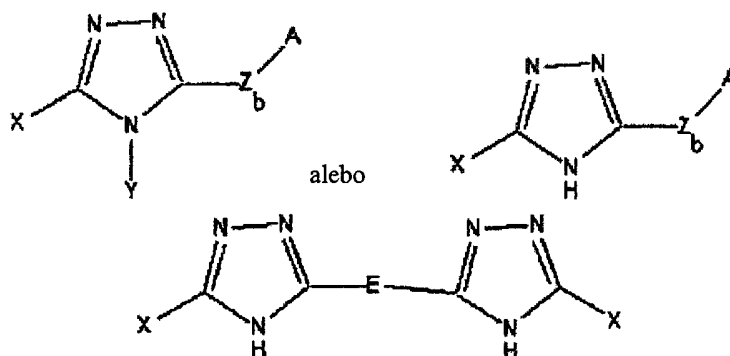
[0056] Môžu sa použiť amínové verzie triazolu, pyrazolu a/alebo imidazolu (ich príklady sú uvedené v časti "Príklady uskutočnenia vynálezu" uvedenej ďalej), a potom sa za použitia diazóniovej chémie, napríklad tak, ako je to opísané vo vyššie uvedených patentoch, môže uskutočniť pripojenie k plnivu, pričom sa vytvorí toto uskutočnenie modifikovaného plniva majúce pripojené chemické skupiny, ako je napríklad organická skupina, ako je napríklad aspoň jedna skupina triazolu, pyrazolu a/alebo imidazolu. Pripojená triazolová, pyrazolová a/alebo imidazolová skupina je ďalej ilustrovaná nižšie v súvislosti s ďalším uskutočnením modifikovaného plniva, a rovnako tak je použiteľná aj tu.

[0057] Modifikované plnivo (s pripojenými chemickými skupinami) sa môže pripraviť za použitia akéhokoľvek postupu známeho odborníkom v odbore pripojovania chemických skupín. Tak napríklad modifikované plnivo môže byť pripravené za použitia metód opísaných v citovaných patentoch a patentových publikáciách. Iné metódy pre prípravu modifikovaného plniva zahŕňajú reakciu plniva, ktoré má k dispozícii funkčné skupiny, s činidlom obsahujúcim organickú skupinu, ako je to opísané napríklad v US patente č. 6 723 783, ktorý je odkazom začlenený v celom rozsahu do tohto opisu. Tieto funkčné plniva sa môžu pripraviť za použitia postupu opísaného v odkazoch uvedených vyššie. Okrem toho sa taktiež môže modifikované plnivo obsahujúce pripojené funkčné skupiny pripraviť postupmi opísanými v US patentoch č. 6 831 194 a 6 660 075, publikovaných US patentových prihláškach č. 2003 - 0101901 a 2001-0036994, kanadskom patente č. 2 351 162, európskom patente č. 1 394 221 a PCT publikácii WO 04/63289, ako aj v publikácii N. Tsubokawa, Polym. Sci., 17, 417, 1992, z ktorých každá je taktiež začlenená v celom svojom rozsahu do tohto opisu.

[0058] Množstvo pripojených skupín sa môže meniť v závislosti na požadovanom použití modifikovaného plniva a type pripojenej skupiny. Tak napríklad celkové množstvo pripojenej organickej skupiny môže byť od asi 0,01 do asi 6,0  $\mu\text{mol}$  skupiny/ $\text{m}^2$  plochy plniva, podľa merania pomocou dusíkovej adsorpcie (BET metóda), ako od asi 0,1 do asi 5,0  $\mu\text{mol}$  skupiny/ $\text{m}^2$ , od asi 0,2 do asi 3,0  $\mu\text{mol}$  skupiny/ $\text{m}^2$  alebo od asi 0,3 do asi 2,0  $\mu\text{mol}$  skupiny/ $\text{m}^2$ .

[0059] Príklady triazolových, pyrazolových, a/alebo imidazolových skupín sú rovnaké ako to bolo pre adsorbované chemické skupiny opísané vyššie, s výnimkou toho, že tieto skupiny sú pripojené, napríklad prostredníctvom chemickej väzby, k plnivu. Príklady pripojených chemických skupín sú uvedené nižšie.

[0060] Pre účely tohto vynálezu sa pod pojmom triazol rozumie látka, ktorá obsahuje triazolovú chemickú skupinu. Triazolom môže byť 1,2,4-triazol alebo 1,2,3-triazol. Triazolom môže byť polytriazol obsahujúci tiol alebo polysulfid. Z adsorbovaných a/alebo pripojených chemických skupín sa dáva prednosť 1,2,4-triazolovým skupinám alebo skupinám obsahujúcim 1,2,4-triazol s ohľadom na výsledné vlastnosti, ktoré sa dosiahnu predovšetkým v elastomérnych kompozitoch. Ako neobmedzujúce príklady pripojených triazolov je možné uviesť zlúčeniny s nasledujúcimi vzorcami (alebo ich tautoméry):



kde jednotlivé substituenty majú význam uvedený vyššie, len s tým rozdielom, že X (alebo jeden zo symbolov X) predstavuje alebo zahŕňa väzbu, ktorou je zlúčenina pripojená k plnivu.

[0061] Vo vzorcoch triazolov

$Z_b$  je alkylénová skupina (napríklad alkylénová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka), kde b je 0 alebo 1;

aspoň jeden zo symbolov X obsahuje väzbu k plniviu, a akýkoľvek zostávajúci symbol X obsahuje väzbu k plniviu alebo funkčnú skupinu, ako rôzne substituenty A a/alebo R uvedené v tomto opise;

A znamená funkčnú skupinu, ktorou je skupina  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditianylyl) alebo 2-(1,3-ditiolanylyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický, alebo cyklický uhlíkovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami,

kde R a R', ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;

k je číslo od 1 do 8, keď R znamená H, a inak je k číslo od 2 do 8; a

Q je  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ , alebo  $(CH_2)_xS(CH_2)_z$ , kde x je 1 až 6, z je 1 až 6 a w je 2 až 6.

E znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry.

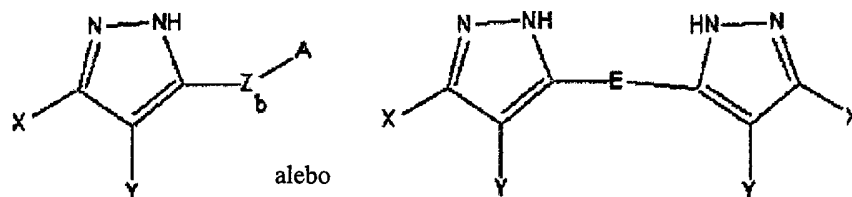
a

triazol môže byť prípadne N-substituovaný substituentom NDD', kde D a D', ktoré sú rovnaké alebo rôzne predstavujú vodík alebo alkyl s 1 až 4 atómy uhlíka;

Y znamená H, alkyl, aryl alebo  $NH_2$ .

[0062] Ako konkrétne príklady skupín pripojených k plniviu je možné uviesť skupiny, ktoré predstavujú alebo zahŕňajú merkaptotriazolylskupinu, napríklad 5-merkaptotriazol-3-yllovú skupinu a/alebo triazoldisulfidovú skupinu a/alebo 1,2,4-triazol-3-yllovú skupinu. Skupina pripojená k plniviu môže predstavovať alebo zahŕňať 2-merkaptotriazol-5-yllovú skupinu a/alebo tiadiazoldisulfidovú skupinu. Môžu byť pripojené, napríklad priamo k plniviu, substituované alebo nesubstituované oxadiazolové skupiny, ako aj iné substituované alebo nesubstituované azolové, napríklad diazolové skupiny.

[0063] Pre účely tohto vynálezu sa pod pojmom pyrazol rozumie látka, ktorá obsahuje pyrazolovú chemickú skupinu. Pyrazolom môže byť polypyrazol obsahujúci tiol alebo polysulfid. Ako neobmedzujúce príklady pripojených pyrazolov je možné uviesť zlúčeniny s nasledujúcimi vzorcami (alebo ich tautoméry):



kde jednotlivé substituenty majú význam uvedený vyššie, len s tým rozdielom, že X (alebo jeden zo symbolov X) predstavuje alebo zahŕňa väzbu, ktorou je zlúčenina pripojená k plnivu.

[0064] Vo vzorcoch pyrazolov

$Z_b$  je alkylénová skupina (napríklad alkylénová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka), kde b je 0 alebo 1;

aspoň jeden zo symbolov X a Y obsahuje väzbu k plnivu, a akýkoľvek zostávajúci symbol X a Y, ktoré sú rovnaké alebo rôzne, obsahuje väzbu alebo funkčnú skupinu, ako rôzne substituenty A a/alebo R uvedené v tomto opise;

A znamená funkčnú skupinu, ktorou je skupina  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiy)-SR, 2-(1,3-ditianyl) alebo 2-(1,3-ditolanyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický, alebo cyklický uhl'ovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami,

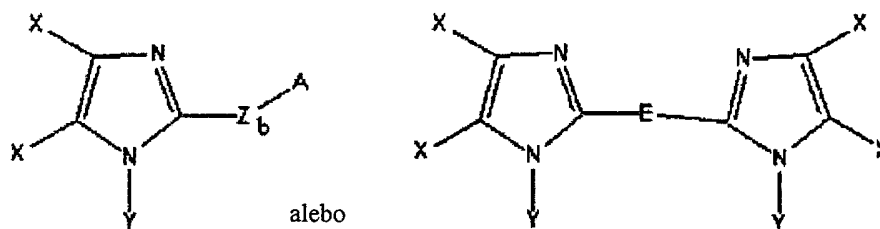
kde R a R', ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;

k je číslo od 1 do 8, keď R znamená H, a inak je k číslo od 2 do 8; a

Q je  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ , alebo  $(CH_2)_xS(CH_2)_z$ , kde x je 1 až 6, z je 1 až 6 a w je 2 až 6.

E znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry.

[0065] Pre účely tohto vynálezu sa pod pojmom imidazol rozumie látka, ktorá obsahuje imidazolovú skupinu. Imidazolom môže byť polyimidazol obsahujúci tiol alebo polysulfid. Ako neobmedzujúce príklady pripojených imidazolov je možné uviesť zlúčeniny s nasledujúcimi vzorcami (alebo ich tautoméry):



kde jednotlivé substituenty majú význam uvedený vyššie, len s tým rozdielom, že X (alebo jeden zo symbolov X) predstavuje alebo zahŕňa väzbu, ktorou je zlúčenina pripojená k plnivu.

[0066] Vo vzorcoch pyrazolov

$Z_b$  je alkylénová skupina (napríklad alkylénová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka), kde b je 0 alebo 1;

každý X znamená väzbu k plnivu, H, alkyl (príklady uvedené inde sa vzťahujú aj na tento prípad), aryl (príklady uvedené inde sa vzťahujú aj na tento prípad) alebo  $\text{NH}_2$ , za predpokladu, že aspoň jeden zo symbolov X predstavuje väzbu;

Y je H alebo  $\text{NH}_2$ ;

A znamená funkčnú skupinu, ktorou je skupina  $\text{S}_k\text{R}$ ,  $\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_2\text{NRR}'$ ,  $\text{SO}_2\text{SR}$ ,  $\text{SNRR}'$ ,  $\text{SNQ}$ ,  $\text{SO}_2\text{NQ}$ ,  $\text{CO}_2\text{NQ}$ , S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditianyl) alebo 2-(1,3-ditolanyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický, alebo cyklický uhl'ovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami,

kde R a R', ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;

k je číslo od 1 do 8; a

Q je  $(\text{CH}_2)_w$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$ , alebo  $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$ , kde x je 1 až 6, z je 1 až 6 a w je 2 až 6.

E znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry.

[0067] Pripojená organická skupina môže byť tvorená alebo môže obsahovať alkylovú skupinu alebo aromatickú skupinu obsahujúcu aspoň funkčnú skupinu, ktorou je R, OR, COR, COOR, OCOR, skupina karboxylátovej soli, halogén, CN,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , skupina sulfonátovej soli,  $\text{NR}(\text{COR})$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , skupina fosfonátovej soli, skupina fosfátovej soli,  $\text{N}=\text{NR}$ ,  $\text{NR}_3^+\text{X}^-$ ,  $\text{PR}_3^+\text{X}^-$ ,  $\text{S}_k\text{R}$ ,  $\text{SSO}_3\text{H}$ , skupina soli aniónu  $\text{SSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2\text{NRR}'$ ,  $\text{SO}_2\text{SR}$ ,  $\text{SNRR}'$ ,

SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditianyl), 2-(1,3-ditiolanyl), SOR alebo SO<sub>2</sub>R, kde každý zo symbolov R a R', ktoré sú rovnaké alebo rôzne, predstavuje nezávisle jeden na druhom atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub> substituovaný alebo nesubstituovaný, nasýtený alebo nenasýtený uhl'ovodíkový zvyšok a k je celé číslo, ktoré sa pohybuje od 1 do 8 a X<sup>-</sup> je halogenid alebo anión odvodený od minerálnej alebo organickej kyseliny, Q je (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> alebo (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, kde w je celé číslo od 2 do 6 a x a z sú nezávisle celé čísla od 1 do 6 a y je celé číslo s hodnotou v rozmedzí od jednej do celkového počtu skupín -CH v aromatickom zvyšku.

[0069] Ar môže predstavovať alebo zahŕňať triazolovú skupinu, alebo môže predstavovať alebo zahŕňať pyrazolovú skupinu, môže predstavovať alebo zahŕňať imidazolovú skupinu.

[0070] Pripojená organická skupina môže predstavovať alebo zahŕňať aspoň jednu aminometylfenylskupinu a/alebo karboxyfenylskupinu.

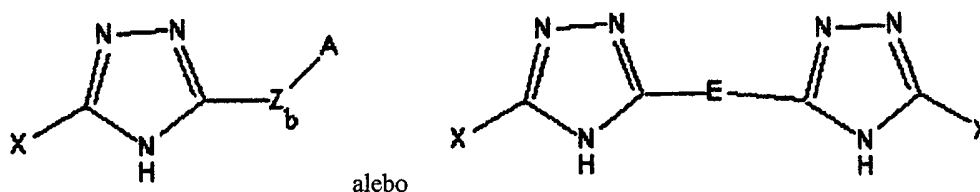
[0071] Pripojená organická skupina môže taktiež predstavovať alebo zahŕňať zoskupenie X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X, kde aspoň jeden symbol X znamená väzbu k plnivu a druhý symbol X znamená väzbu k plnivu alebo funkčnú skupinu, ako je napríklad substituent A opísaný v tomto dokumente.

[0072] Pripojená organická skupina môže taktiež predstavovať alebo zahŕňať aspoň jeden sulfid alebo polysulfid.

[0073] V alternatívnom uskutočnení môže byť k plnivu pripojená jedna alebo viac prídavných ale odlišných chemických skupín, ktoré sa líšia od pripojeného triazolu, pripojeného pyrazolu, a/alebo pripojeného imidazolu. Pripojenou chemickou skupinou môže byť niektorá z pripojených chemických skupín, ktoré boli opísané vyššie v tomto opise a/alebo vo vyššie uvedených patentoch. Môže sa napríklad jednať o pripojené alkylové skupiny a/alebo pripojené aromatické skupiny, napríklad aminometylfenyllovú skupinu, karboxyfenyllovú skupinu alebo fenyldisulfidfenyllovú skupinu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

[0074] Ďalšia verzia modifikovaného plniva podľa vynálezu predstavuje modifikované plnivo, v ktorom je k plnivu pripojený aspoň jeden triazol, ako je 1,2,4 triazol, ako 1,2,4-

triazol majúci substituent, ktorý obsahuje síru, napríklad, v prítomnosti alebo neprítomnosti akejkoľvek inej aromatickej skupiny. Modifikované plnivo, ku ktorému je pripojená chemická skupina, ako je napríklad aspoň jeden triazol, môže zlepšiť hysteréziu elastomérskej zmesi, v ktorej je obsiahnuté, v porovnaní s rovnakou elastomérsou zmesou, ktorá obsahuje nemodifikované plnivo. Opäť platí, že pre potvrdenie tejto skúšobnej vlastnosti môžu byť použité elastomérsne formulácie uvedené v príkladoch uskutočnenia. Ďalej modifikované plnivo podľa vynálezu predstavuje alebo obsahuje plnivo, ku ktorému je triazol zahŕňajúci štruktúry



alebo ich tautoméry, kde

$Z_b$  je alkylénová skupina (napríklad alkylénová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka), kde  $b$  je 0 alebo 1;

aspoň jeden symbol  $X$  znamená väzbu k plnivu a druhý symbol  $X$  znamená väzbu k plnivu alebo funkčnú skupinu, ako je napríklad substituent  $A$  alebo  $R$  opísaný v tomto dokumente;

$A$  znamená funkčnú skupinu, ktorou je skupina  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ ,  $S$ -(1,4-piperazindiyl)- $SR$ , 2-(1,3-ditianylyl) alebo 2-(1,3-ditiolanylyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický, alebo cyklický uhľovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami,

kde  $R$  a  $R'$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;

$k$  je číslo od 1 do 8; a

$Q$  je  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ , alebo  $(CH_2)_xS(CH_2)_z$ , kde  $x$  je 1 až 6,  $z$  je 1 až 6 a  $w$  je 2 až 6;

$E$  znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry;

a triazol môže byť prípadne  $N$ -substituovaný substituentom  $NDD'$ , kde každý zo symbolov  $D$  a  $D'$ , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, predstavuje vodík alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami

uhlíka. Táto verzia modifikovaného plniva môže ale nemusí obsahovať žiadne adsorbované chemické skupiny.

[0075] V celej tejto prihláške sa pod formuláciou, že chemické skupiny sú pripojené k plnivu rozumie, že chemické skupiny sú aspoň jednou svojou väzbou pripojené k plnivu. Tak ako je to definované v predkladanej prihláške, substituent X môže predstavovať alebo obsahovať väzbu. Je treba chápať, že pre účely podľa vynálezu môže substituent X zahŕňať väzbu, rovnako tak ako ďalšie substituenty alebo prvky, napríklad, za účelom dosiahnutia väzby k plnivu. Tak napríklad X môže predstavovať väzbu, to znamená môže pozostávať z väzby. Alternatívne, môže X obsahovať väzbu. Tak napríklad X môže znamenať väzbu, ktorá zahŕňa linkerovú skupinu. Linkerovou skupinou môže byť silánová linkerová skupina alebo skupina odvodená zo silánového spojovacieho (kopulačného) prostriedku. Linkerová skupina môže predstavovať alebo zahŕňať skupinu obsahujúcu Si, skupinu obsahujúcu Ti, skupinu obsahujúcu Cr a/alebo skupinu obsahujúcu Zr alebo inú vhodnú linkerovú skupinu, ktorá podporuje pripojenie chemickej skupiny k plnivu, napríklad plnivu na báze oxidu kovu, napríklad oxidu kremičitého. Príklady takých linkerov, ktoré môžu byť prijateľné pre účely tohto vynálezu, zahŕňajú látky, ktoré sú opísané v US patente č. 3 947 436, 5 159 009, 5 116 886, z ktorých všetky sú prostredníctvom tohto odkazu v plnom rozsahu zahrnuté do tohto opisu.

[0076] K príprave modifikovaného plniva podľa tohto vynálezu, či už ide o akékoľvek jeho verzie (to znamená s adsorbovanými a/alebo pripojenými skupinami) na modifikované plnivo podľa vynálezu, môže dôjsť, a malo by dôjsť pred tým, ako sa s plnivom zmiešajú iné zložky, ako sú komponenty pre vytvorenie elastomérskej kompozície, ako je napríklad aspoň jeden elastomér. Inak povedané, chemická skupina alebo chemické skupiny, ktoré sa používajú v predkladanom vynáleze, sa vopred adsorbujú na plnive a/alebo vopred pripojujú k plnivu pred zmiešaním alebo miesením alebo iným kontaktovaním plniva s aspoň jedným elastomérom, alebo aspoň jedným polymérom a/alebo ostatnými zložkami formulácie. Vynálezcovia zistili, že rôzne vlastnosti dosiahnuté postupom podľa tejto prihlášky, a to predovšetkým hysterezia a/alebo odolnosť voči oderu sa môžu znížiť alebo sa vôbec nemusia dosiahnuť, keď je urobený pokus o modifikáciu plniva v prítomnosti ďalších zložiek (napríklad in situ), ako keď sa prikróčí k modifikácii plniva v priebehu miesenia s aspoň jedným elastomérom a/alebo aspoň jedným polymérom.



[0077] Pre účely tohto vynálezu sa môže použiť, akákoľvek kombinácia modifikovaných plnív. V tomto dokumente sú napríklad opísané rôzne verzie modifikovaného plniva. Jednou verziou modifikovaného plniva je napríklad plnivo s adsorbovanými skupinami a prípadne s pripojenými chemickými skupinami. Ďalšia verzia modifikovaného plniva podľa vynálezu zahŕňa plnivo, ktoré má pripojené chemické skupiny a je bez adsorbovaných skupín. Podľa jedného uskutočnenia môže formulácia, ako je elastoména formulácia, obsahovať kombináciu rôznych modifikovaných plnív podľa predloženého vynálezu. Tak sa napríklad môže použiť niektoré modifikované plnivo s jednou alebo viac adsorbovanými chemickými skupinami v kombinácii s jedným alebo viac iných modifikovaných plnív s pripojenými chemickými skupinami. Vo formuláciách, ako sú napríklad elastoméne alebo polymérne formulácie, sa teda môže používať ľubovoľné kombinácie modifikovaných plnív.

[0078] Keď má modifikované plnivo obsahovať adsorbovanú chemickú skupinu alebo skupiny aj pripojenú chemickú skupinu alebo skupiny môžu sa podľa tohto vynálezu adsorbované chemické skupiny na plnivo umiestniť pred, počas a/alebo po umiestnení pripojenej chemickej skupiny alebo skupín. Pokiaľ je na plnive prítomná viac ako jedna adsorbovaná a/alebo viac ako jedna pripojená skupina, môže sa umiestnenie skupín uskutočňovať v ľubovoľnom poradí.

[0079] Predkladaný vynález sa ďalej týka elastomérnych kompozícií alebo elastomérnych kompozitov, taktiež označovaných ako kaučukové kompozície alebo zmesi alebo kompozity. Elastoméne kompozície obsahujú aspoň jeden elastomér a aspoň jedno modifikované plnivo podľa vynálezu, a voliteľne jednu alebo viac konvenčných zložiek používaných v elastomérnych formuláciách. Môže sa použiť viac ako jeden typ modifikovaného plniva.

[0080] Príklady elastomérov môžu zahŕňať, ale nie sú obmedzené na gumy, polyméry (napríklad homopolyméry, kopolyméry a/alebo terpolyméry) 1,3-butadiénu, styrénu, izoprénu, izobutylénu, 2,3-dialkyl-1,3-butadiénu, kde alkylom môže byť metyl, etyl, propyl, a tak ďalej, akrylonitrilu, etylénu, propylénu a podobne. Elastomér môže mať teplotu skleného prechodu ( $T_g$ ), meranú diferenciálnou skenovacou kalorimetriou (DSC), v rozmedzí od asi  $-120$  °C do asi  $0$  °C. Príklady môžu zahŕňať, ale nie sú obmedzené na roztokový SBR kaučuk, styrén-butadiénový kaučuk (SBR), prírodný kaučuk a jeho deriváty, ako je chlorovaný kaučuk, polybutadién, polyizoprén, poly(styrén-ko-butadién) a olejom nastavené deriváty ktorýchkoľvek z vyššie uvedených látok. Taktiež sa môžu použiť zmesi

ktorýchkoľvek z vyššie uvedených látok. Obzvlášť vhodné syntetické kaučuky zahŕňajú kopolyméry od asi 10 do asi 70 percent hmotnostných styrénu a od asi 90 do asi 30 percent hmotnostných butadiénu, ako je kopolymér 19 dielov styrénu a 81 dielov butadiénu, kopolymér 30 dielov styrénu a 70 dielov butadiénu, kopolymér 43 dielov styrénu a 57 dielov butadiénu a kopolymér 50 dielov styrénu a 50 dielov butadiénu, polyméry a kopolyméry konjugovaných diénov, ako je polybutadién, polyizoprén, polychloroprén a podobne, a kopolyméry takýchto konjugovaných diénov s monomérmi obsahujúcimi etylenickú skupinu, ktoré sú s nimi kopolymerovateľné, ako je styrén, metylstyrén, chlórstyrén, akrylonitril, 2-vinylpyridín, 5-metyl-2-vinylpyridín, 5-etyl-2-vinylpyridín, 2-metyl-5-vinylpyridín, alyl-substituované akryláty, vinylketón, metyl-izopropenyl ketón, metyl-vinyl-éter,  $\alpha$ -metylétkarboxylové kyseliny a ich estery a amidy, ako je kyselina akrylová a amid kyseliny dialkylakrylovej. Rovnako vhodné pre použitie podľa tohto vynálezu sú kopolyméry etylénu a iných vyšších  $\alpha$ -olefínov, ako je propylén, 1-butén a 1-pentén. Ako je uvedené nižšie, môžu kaučukové kompozície okrem elastoméru, plniva a spojovacieho prostriedku obsahovať rôzne pomocné látky, nastavovacie oleje, antidegradanty a/alebo ďalšie prísady.

[0081] Ako jednu z výrobných alternatív je možné uviesť postup, pri ktorom sa do koagulačnej nádrže počas miešania kontinuálne privádza latex a plnivo, ako je suspenzia sadzí. Taký postup sa označuje názvom "mokrý miešací postup". Latex a suspenzia plniva sa môžu spolu zmiešať a koagulovať v koagulačnej nádrži za vzniku malých guľôčok, ktoré sa označujú názvom "vlhká drvina". Rôzne postupy a techniky uskutočnenia, ktoré sa môžu použiť pre tento postup miešania plniva s elastomérom a zrážania latexu sú opísané v US patentoch č. 4 029 633; 3 048 559; 6 048 923; 6 929 783; 6 908 961; 4 271 213; 5 753 742 a 6 521 691. Každý z týchto patentov je prostredníctvom tohto odkazu v plnom rozsahu zahrnutý do tohto opisu. Tento typ elastomérovej formulácie môže byť použitý v kombinácii s modifikovaným plnivom podľa vynálezu, pričom sa využívajú rôzne technológie, formulácie a ďalšie parametre, ktoré sú uvedené v súvislosti s postupmi uvedenými v týchto patentoch, len s tým rozdielom, že sa ako plnivá používajú modifikované plnivá podľa vynálezu.

[0082] Príklady prírodných kaučukových latexov zahŕňajú, ale nie sú obmedzené na, poľný latex, latexový koncentrát (vyrobený napríklad odparovaním, odstredením alebo krémovaním), odstredený latex (napríklad supernatant zostávajúci po výrobe koncentráту latexu centrifugáciou) a zmesi akýchkoľvek dvoch alebo viacerých z nich v akomkoľvek pomere. Latex by mal byť vhodný pre zvolený mokrý masterbečový postup a zamýšľaný účel

alebo použitie konečného kaučukového produktu. Latex je k dispozícii obvykle vo vodnom kvapalnom nosiči. Výber vhodného latexu alebo zmesi latexov bude plne v rámci schopností odborníka v danom odbore, ktorý bude využívať tento vynález a znalosti výberových kritérií všeobecne dobre uznávané v tomto odbore.

[0083] Elastomérne kompozity môžu byť pripravené so stupňom plnenia sadzami, ako plnivom, aspoň asi 40 phr (dielov hmotnostných na 100 dielov hmotnostných), aspoň asi 50 phr, aspoň asi 55 phr, aspoň asi 60 phr, aspoň asi 65 phr, alebo aspoň asi 70, tak napríklad od asi 40 do asi 70 phr, od asi 50 do asi 75 phr, od asi 55 do asi 80 phr, od 60 do asi 85 phr, z 65 až 90 phr, od 70 do asi 90 phr, od 40 do asi 60 phr, medzi 50 a asi 65 phr, od 55 do asi 80 phr, od asi 60 do asi 90 phr, od asi 65 do asi 80 phr, alebo od asi 70 do asi 80 phr.

[0084] Podľa vynálezu sa môže použiť jedno alebo viac spojovacích (kopulačných) činidiel. Spojovacie činidlo môže predstavovať alebo zahŕňať jedno alebo viac silánových spojovacích činidiel, jedno alebo viac zirkoničitánových spojovacích činidiel, jedno alebo viac titaničitánových spojovacích činidiel, jedno alebo viac nitrolátkových spojovacích činidiel alebo akékoľvek ich kombinácie. Spojovacie činidlo môže predstavovať alebo zahŕňať bis(3-trietoxysilylpropyl)tetrasulfán (napríklad Si 69 od firmy Evonik Industries, Struktol SCA98 od firmy Struktol), bis (3-trietoxysilylpropyl)disulfán (napríklad Si 75 a Si 266 od firmy Evonik Industries, Struktol SCA985 od firmy Struktol Company), 3-tiokyanatopropyltrietoxysilán (napríklad Si 264 od spoločnosti Evonik Industries), gama-merkaptopropyltrimetoxysilán (napríklad VP Si 163 od spoločnosti Evonik Industries, Struktol SCA989 od firmy Struktol), gama-merkaptopropyl-trietoxysilán (napríklad VP Si 263 od spoločnosti Evonik Industries), zirkónium-dineo-alkanolatodi(3-merkapt)propionato-O, N, N'-bis (2-metyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexán, silánové spojovacie činidlo NXT (tiokarboxylátový funkčný silán: 3-oktanoyltio-1-propyl-trietoxysilán od firmy Momentive Performance Materials, Wilton, CT) a/alebo spojovacie činidlá, ktoré sú chemicky podobné alebo ktoré majú jednu alebo viac rovnakých chemických skupín. Ďalším neobmedzujúcim konkrétnym príkladom spojovacích činidiel označených komerčným názvom je VP Si 363 od spoločnosti Evonik Industries. Spojovacie činidlo môže byť v elastomérskej zmesi prítomné v akomkoľvek množstve. Tak napríklad môže byť spojovacie činidlo v elastomérskej zmesi prítomné v množstve aspoň 0,2 dielu hmotnostného na sto dielov hmotnostných plniva, ako je oxid kremičitý, od asi 0,2 dielu hmotnostného do 60 dielov hmotnostných na sto dielov hmotnostných plniva, ako je oxid kremičitý, od asi 1 dielu

hmotnostného do 30 dielov hmotnostných na sto dielov hmotnostných plniva, ako je oxid kremičitý, asi od 2 dielov hmotnostných do 15 dielov hmotnostných na sto dielov hmotnostných plniva, ako je oxid kremičitý, alebo 5 až 10 dielov hmotnostných na sto dielov hmotnostných plniva, ako je oxid kremičitý.

[0085] Pri ktoromkoľvek z postupov podľa predkladaného vynálezu sa môže použiť jeden alebo viac antioxidantov. Antioxidantom (čo je príklad inhibítora degradácie), môže byť antioxidant amínového typu, antioxidant fenolového typu, antioxidant imidazolového typu, kovová soľ karbamátu, para-fenyléndiamín (y) a/alebo dihydrotrimetylchinolín (y), polymérovane chinínové antioxidačné činidlá, a/alebo voskové a/alebo iné antioxidačné činidlá používané u elastomérov. Špecifické príklady zahŕňajú, ale nie sú obmedzené na, N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyléndiamín (6-PPD, napríklad antigene 6C, k dispozícii od firmy Sumitomo Chemical Co, Ltd a NOCLAC 6C, k dispozícii od firmy Ouchi Shinko Chemical Industrial Co, Ltd), "Ozonon" 6C od firmy Seiko Chemical Co, Ltd, polymérny 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylchinolín, Agerite Resin D, k dispozícii od firmy RT Vanderbilt, butylhydroxytoluén (BHT) a butylhydroxy-anizol (BHA), a podobne. Ako ďalšie reprezentatívne antioxidačné činidlá je možné uviesť napríklad difenyl-p-fenyléndiamín a ďalšie ako látky, ako sú napríklad antioxidačné činidlá opísané v publikácii The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), str. 344 - 346, ktorá je začlenená do tohto opisu v celom rozsahu formou odkazu. Antioxidanty a antiozonanty sú kolektívne označované ako inhibítory degradácie. Tieto inhibítory degradácie obsahujú charakteristické chemické funkčné skupiny, a jedná sa napríklad o amíny, fenoly, imidazoly, vosky, kovové soli imidazolu, a ich kombinácie. Ako špecifické inhibítory degradácie, ktoré sú účinné v prípade tohto vynálezu, je možné uviesť N-izopropyl-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, N-(1-metylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, 6-etoxy-2,2,4-trimetyl-1,2-dihydro-N,N'-difenyl-p-fenyléndiamín, oktylátovaný difenylamín, 4,4'-bis(α,α'-dimetylbenzyl)difenylamín, 4,4'-dikumylidifenylamín, 2,5-di-terc-butyl-hydrochinón, 2,2'-metylén-bis(4-metyl-6-terc-butylfenol), 2,2'-metylénbis(4-metyl-6-metylcyklohexylfenol), 4,4'-tio-bis(3-metyl-6-terc-butylfenol), 4,4'-butylidén-bis(3-metyl-6-terc-butylfenol), tris(nonylovaný fenyl) fosfit, tris-(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfit, 2-merkaptobenzimidazol, zinočnatú soľ 2-merkaptobenzimidazolu. Príkladne je možné uviesť aspoň jeden amín a jeden imidazol. Voliteľne sa môže použiť polymérovaný chinolín. Relatívne množstvá antioxidantov môžu zahŕňať 0,5 až 3 diely amínu, 0,5 až 2,5 dielov imidazolu a 0,5 až 1,5 dielov prípadne polymérovaneho chinolínu. Degradáciou inhibujúcim amínom môže byť 4,4'-bis(alfa-dimetylbenzyl)difenylamín,

imidazolom môže byť zinočnatá soľ 2-merkaptotoluimidazolue a polymérovým chinolínom môže byť polymérový 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylchinolín. Vo všeobecnosti je možné povedať, že degradačné inhibítory (napríklad antioxidant(y)), sú obvykle prítomné v množstve 0,1 - 20 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polymérnej alebo kaučukovej zmesi. Typické množstvá antioxidantov môžu zahŕňať napríklad množstvo v rozmedzí od asi 1 do asi 5 dielov hmotnostných na 100 dielov hmotnostných polymérnej alebo kaučukovej zmesi (phr).

[0086] Kaučuková zmes môže byť určená na výrobu pneumatík alebo častí pneumatík a môže obsahovať hydrofilné plnivo. Hydrofilné plnivo môže obsahovať organickú skupinu pripojenú k plnivu a táto organická skupina môže predstavovať alebo zahŕňať substituovanú alebo nesubstituovanú azolovú skupinu. Touto skupinou môže byť triazol, napríklad merkaptotriazol a/alebo triazoldisulfid. Touto skupinou taktiež môže byť tiadiazol, napríklad tiol-substituovaný tiadiazol.

[0087] Modifikované plnivo je možné kombinovať s klasickými zložkami a prísadami zmesi pre výrobu pneumatík, ako sú gúmy, pomocné spracovateľské látky, urýchľovače, zosieťovadlá a vulkanizačné činidlá, antioxidačné činidlá, antiozonanty, plnivá, živice a tak ďalej. Pomocné spracovateľské látky môžu zahŕňať, ale nie sú obmedzené na zmäkčovadlá, plnivá, činidlá zlepšujúce lepivosť, chemické kondicionéry, homogenizačné činidlá a peptizačné činidlá, napríklad merkaptány, syntetický olej, vazelínu a rastlinné oleje, živice, prírodné živice a podobne. Urýchľovače zahŕňajú amíny, guanidíny, tiomočoviny, tiurámy, sulfenamidy, tiokarbamáty, xantáty, benzotiazoly a podobne. Sieťovadlá a tvrdivá zahŕňajú peroxidy, síru, donory síry, urýchľovače, oxid zinočnatý a mastné kyseliny. Plnivá zahŕňajú íl, bentonit, oxid titaničitý, mastenec, síran vápenatý, oxid kremičitý, silikáty a ich zmesi.

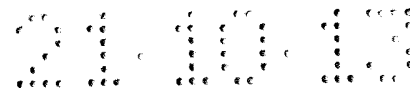
[0088] Na miešanie modifikovaného plniva podľa vynálezu s ďalšími zložkami elastoméneho kompozitu sa môže používať akýkoľvek konvenčný postup miešania. Typické postupy používané pre kaučukové kompozície sú opísané v Maurice Morton, Rubber Technology, 3. vydanie, Van Norstrand Reinhold Company, New York 1987, a 2. vydanie Van Nordstrand Reinhold Company, New York 1973. Zmes zložiek, vrátane modifikovaného sadzového produktu podľa vynálezu, sa s výhodou termomechanicky mieša s elastomérom pri teplote medzi 120 °C a 180 °C.

[0089] Tak napríklad je možné elastomérne kompozity podľa vynálezu získať vhodnými technológiami, ktoré používajú napríklad miešanie v jednom kroku alebo vo viac krokoch vo vnútornom mixéri, ako je Banbury, mixéri Intermesh, extrudére, mlyne alebo s využitím iného vhodného zariadenia na výrobu homogenizovanej zmesi. Konkrétne uskutočnenia používajú technológie, ktoré sú opísané v US patente č. 5 559 169, ktorý bol zverejnený 24. septembra 1996 (tento dokument je tu uvedený ako odkaz v celom svojom rozsahu).

[0090] Vytvrdenie môže byť uskutočnené technológiami známymi v odbore. Tak sa napríklad modifikované plnivá podľa vynálezu môžu použiť v kaučukových zmesiach, ktoré sú vulkanizované sírou alebo peroxidmi a podobne.

[0091] Modifikované plnivo alebo modifikované plnivá podľa vynálezu môžu zlepšiť jednu alebo viac elastomérnych vlastností, ako hysterézia a/alebo odolnosť voči oderu. Zlepšenie hysterézie môže byť merané meraním  $\tan/\delta$  vlastnosti.

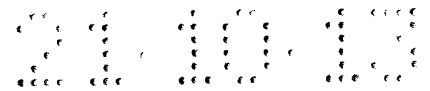
[0092] Index odolnosti voči oderu je pomer rýchlosti oderu internej kontrolnej kompozície a rýchlosti oderu kaučukovej zmesi pripravenej s modifikovaným plnivom podľa vynálezu. Pre jednoduchosť sú v nižšie uvedených príkladoch uvádzané relatívne hodnoty indexu oderu. Relatívny index odolnosti voči oderu je definovaný ako pomer indexu oderu kaučukovej kompozície s modifikovaným plnivom podľa vynálezu a indexu oderu kaučukovej kompozície s nemodifikovaným plnivom. V príkladoch, kde sú použité plnivá modifikované podľa vynálezu v kombinácii s iným modifikačným spracovaním, je relatívny index odolnosti definovaný ako pomer indexu oderu kaučukovej zmesi s plnivom modifikovaným podľa vynálezu v kombinácii s iným modifikačným spracovaním a indexu oderu kaučukovej zmesi s plnivom upraveným týmto iným modifikačným spracovaním. Všeobecne je žiaduce, aby sa pri výrobe behúnov pneumatík používali plnivá, ktoré poskytujú uspokojivú odolnosť voči oderu a/alebo znížený valivý odpor. Obvykle majú vlastnosti opotrebenia behúňa pneumatiky vzťah k odolnosti voči oderu. Čím bude väčšia odolnosť voči oderu, tým väčší počet kilometrov pneumatika vydrží bez opotrebenia. Dáta oderu kaučukových zmesí je možné určiť za použitia zariadenia označovaného ako abradér založeného na type stroja Lambourn (pozri napríklad US patent č. 4 995 197). Hodnoty oderu vyjadrené v jednotkách "kubický centimeter materiálu/centimeter cesty) sú obvykle merané pri 14% alebo 21% prešmyku, pričom prešmyk je založený na relatívnej rýchlosti medzi vzorkovým kolesom a brúsnym kotúčom.



[0093] Bolo taktiež zistené, že plnivo modifikované podľa vynálezu môže zlepšiť hysteréziu, čo sa napríklad prejavuje nižšími relatívnymi hodnotami maxima  $\text{tg } \delta$  (tan delta), v porovnaní s neošetreným plnivom. Nižšia relatívna hodnota maxima  $\text{tg } \delta$  (tan delta) je žiaduca, pretože reflektuje znížený valivý odpor a nižšie zahrievanie v behúňovej časti pneumatiky. Znížený valivý odpor znižuje spotrebu paliva vozidla, čo je žiaduca vlastnosť elastomérnych zmesí pre použitie v behúňovej časti pneumatiky.

[0094] Hodnota  $\text{tg } \delta$  bola meraná so zariadením a Rheometrics Dynamic Spectrometer Model ARES-2K pri konštantnej frekvencii 10 Hz, konštantnej teplote a v šmykovom režime namáhania. Namáhanie bolo aplikované v rozmedzí od 0,1% do 60% pri dvojnásobnej amplitúde. Merania boli uskutočňované v desiatich okamihoch počas dekády a bola zaznamenaná maximálna nameraná hodnota  $\text{tg } \delta$ . Relatívna hodnota maxima  $\text{tg } \delta$  je definovaná ako pomer nameranej maximálnej hodnoty  $\text{tg } \delta$  na kaučukovej kompozícii s modifikovaným plnivom podľa vynálezu a hodnoty maxima  $\text{tg } \delta$  kaučukovej zmesi s nemodifikovaným plnivom. V príkladoch, kde sú použité plnivá modifikované podľa vynálezu v kombinácii s iným modifikačným spracovaním, je relatívna hodnota maxima  $\text{tg } \delta$  definovaná ako pomer nameranej maximálnej hodnoty  $\text{tg } \delta$  u kaučukovej kompozície s plnivom modifikovaným podľa vynálezu v kombinácii s iným modifikačným spracovaním a nameranej maximálnej hodnoty  $\text{tg } \delta$  kaučukovej zmesi s plnivom upraveným len týmto iným modifikačným spracovaním.

[0095] Podľa tohto vynálezu má plnivo modifikované podľa vynálezu, ktorým môže byť plnivo majúce adsorbovanú chemickú skupinu, ako je opísané v tomto dokumente, schopnosť zvýšiť odolnosť voči oderu elastomérovej zmesi v porovnaní s elastomérou kompozíciou, ktorá obsahuje rovnaké plnivo, ale bez modifikácie. Inak povedané, môžu sa pripraviť a porovnať dve elastomérove kompozície, jedna, ktorá obsahuje modifikované plnivo podľa vynálezu, ktoré je upravené tak, že má adsorbovanú chemickú skupinu (plnivo A), a druhá, ktorá obsahuje to isté plnivo, ale bez modifikácie (nemodifikované plnivo A). Z uskutočneného porovnania vyplýva, že elastomérová zmes obsahujúca plnivo podľa vynálezu má zlepšenú odolnosť voči oderu. Odolnosť voči oderu môže byť napríklad zvýšená aspoň o 5 %, aspoň 10 %, aspoň o 30 %, aspoň o 50 %, aspoň o 60 %, aspoň o 70 %, aspoň o 75 %, aspoň o 85 %, aspoň o 100 %, aspoň o 125 %, aspoň o 150 %, aspoň o 200 %, ako napríklad o 5 % až 200 %, v porovnaní s elastomérou kompozíciou s nemodifikovaným plnivom.



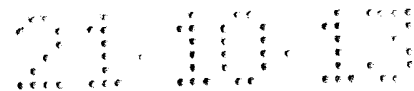
[0096] Podľa tohto vynálezu má plnivo modifikované podľa vynálezu, ktorým môže byť plnivo majúce pripojenú chemickú skupinu, ako je opísané v tomto dokumente, schopnosť zlepšiť hysteréziu elastomérovej zmesi v porovnaní s elastomérou kompozíciou, ktorá obsahuje rovnaké plnivo, ale bez modifikácie. Inak povedané, môžu sa pripraviť a porovnať dve elastomérove kompozície, jedna, ktorá obsahuje modifikované plnivo podľa vynálezu, ktoré je upravené tak, že má pripojenú chemickú skupinu (plnivo B), a druhá, ktorá obsahuje to isté plnivo, ale bez modifikácie (nemodifikované plnivo B). Z uskutočneného porovnania vyplýva, že elastomérová zmes obsahujúca plnivo podľa vynálezu má zlepšenú hysteréziu. Hysterézia môže byť napríklad znížená aspoň o 1 %, aspoň o 5 %, aspoň o 10 %, aspoň o 15 %, aspoň o 20 %, aspoň o 25 %, aspoň o 30 %, aspoň o 35 %, aspoň o 40 %, aspoň o 45 %), alebo aspoň o 50 %, ako o 1 % až 50 %, v porovnaní s elastomérou kompozíciou obsahujúcou nemodifikované plnivo.

[0097] Výhody uvedené vyššie, pokiaľ ide o odolnosť voči oderu a hysteréziu, je možné podľa tohto vynálezu dosiahnuť súčasne, alebo je možné ich individuálne riadiť. Presnejšie povedané, môže byť zlepšená (znížená) hysterézia a zároveň zvýšená odolnosť voči oderu použitím modifikovaného plniva, ktoré obsahuje adsorbovanú chemickú skupinu, ako je opísané v tomto dokumente a taktiež chemicky pripojenú skupinu, ako je opísané v tomto dokumente. Tak napríklad zlepšenie dosiahnuté v súvislosti s hysteréziou a odolnosťou voči oderu (to znamená percento zlepšenia, ktoré bolo uvedené vyššie), je možné získať v kombinácii, a k dispozícii sú akékoľvek kombinácie rôznych percentuálnych zlepšení hysterézie a odolnosti voči oderu.

[0098] Modifikované plnivá podľa vynálezu je možné použiť v rovnakých aplikáciách ako konvenčné plnivá ako sú farby, nátery, tonery, plasty, káble a podobne.

[0099] Predložený vynález bude ďalej objasnený nasledujúcimi neobmedzujúcimi príkladmi. Príklady majú výhradne ilustratívny charakter.





## Príklady uskutočnenia vynálezu

### Príklad 1

#### Príprava sadzového produktu

[0100] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Roztok 2,60 g dusitanu sodného v 21,7 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi piatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1301 g vody, 5,00 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 5,14 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 50 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na pH 8,1 pomocou roztoku hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje sa 2,5 l vody a suší vo vákuu pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,53 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 0,89 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom síry 0,65 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí. Vzorka tak obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

### Príklad 2

#### Príprava sadzového produktu

[0101] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Roztok 2,61 g dusitanu sodného v 23,1 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu desiatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1301 g vody, 4,31 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 5,14 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu jednej hodiny pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na pH 7,5 pomocou roztoku hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje sa 2,5 l vody a suší vo vákuu pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,41 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 0,89 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,65 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

## Príklad 3

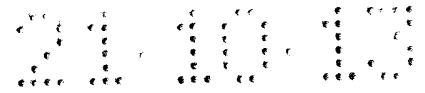
## Príprava porovnávacieho sadzového produktu

[0102] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu modifikovaného za použitia diazóniových solí APDS. Diskontinuálne pracujúci peletizátor majúci miešaciu komoru s priemerom až 8 palcov (203 mm) a dĺžkou 8 palcov (203 mm) sa zahreje na 60 °C a uvedie sa do neho 300 g sadzí, ktorých jódové číslo je 119 a hodnota olejového čísla DBP je 125 ml/100 g. Potom sa pridá 4-aminofenyldisulfid (19,0 g) a voda (209 g). Po krátkom premiešaní sa pridá 29,0 g 27,9% kyseliny sírovej. Po krátkom premiešaní sa v niekoľkých častiach pridá 52 g 20% roztoku dusitanu sodného, pričom počas pridávania sa zmes mieša po dobu piatich minút. Pridá sa voda (50 g) a v miešaní sa pokračuje po dobu 30 minút pri teplote 60 °C. Produkt sa vyberie z peletizátora, suspenduje v 4 l vody a odfiltruje. Vzniknutý produkt sa premyje etanolom a potom resuspenduje v 4 l vody. Hodnota pH sa upraví na 8 pomocou roztoku hydroxidu sodného a zmes sa prefiltruje a premýva tak dlho, až kým nemá filtrát vodivosť 225  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Produkt sa usuší na vzduchu pri 70 °C. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 1,61 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,60 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí.

## Príklad 4

## Príprava porovnávacieho sadzového produktu

[0103] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu modifikovaného za použitia diazóniových solí ATP. Diskontinuálne pracujúci peletizátor majúci miešaciu komoru s priemerom až 8 palcov (203 mm) a dĺžkou 8 palcov (203 mm) sa zahreje na 60 °C a uvedie sa do neho 300 g sadzí, ktorých jódové číslo je 119 a hodnota olejového čísla DBP je 125 ml/100 g. Potom sa pridá 4-aminotifenol (9,67 g) a voda (240 g). Po krátkom premiešaní sa pridá 14,5 g 27,9% kyseliny sírovej. Po krátkom premiešaní sa v niekoľkých častiach pridá 26 g 20% roztoku dusitanu sodného, pričom počas pridávania sa zmes mieša po dobu piatich minút. Pridá sa voda (50 g) a v miešaní sa pokračuje po dobu 30 minút pri teplote 60 °C. Produkt sa vyberie z peletizátora, suspenduje v 4 l vody a odfiltruje. Vzniknutý produkt sa resuspenduje v 4 l vody. Hodnota pH sa upraví na 9 pomocou roztoku hydroxidu sodného a zmes sa prefiltruje a premýva tak dlho, až kým nemá filtrát vodivosť 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Produkt sa usuší na vzduchu pri 70 °C. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej



extrakcii metanolom obsahovala 1,09 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,60 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí.

#### Príklad 5

##### Príprava sadzového produktu

[0104] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Roztok 1,29 g dusitanu sodného v 11,9 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu piatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí "intermediárna vzorka X", 1301 g vody, 2,17 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 2,58 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 75 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na pH 7,5 pomocou roztoku hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje sa 2,5 l vody a suší vo vákuu pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,07 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 0,80 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,65 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

#### Príklad 6

##### Príprava sadzového produktu

[0105] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Suspenzia 1300 g vody, 150 g sadzí a 100 g roztoku chlórnanu sodného (Clorox) sa mieša a zahrieva na 90 °C. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. V miešaní sa pokračuje po dobu 70 minút a suspenzia sa ochladí na teplotu 70 °C. Hodnota pH zmesi sa upraví na pH 4,9 pomocou 0,166 g koncentrovanej kyseliny sírovej. Pridá sa 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g) a 5,15 g 70% kyseliny metánsulfónovej. Potom sa v priebehu 10 minút pridá roztok 2,60 g dusitanu sodného v 21,6 g vody. V miešaní sa pokračuje po dobu 65 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,6 pomocou roztoku hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje sa 2 l vody a suší vo vákuu pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,38 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 0,87 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,65 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

## Príklad 7

## Príprava sadzového produktu

[0106] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. Roztok 1,30 g dusitanu sodného v 21,7 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi piatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody, 2,16 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 2,58 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút pri teplote 70 °C. Pridá sa kyselina sulfanilová (6,49 g) a potom sa v priebehu 5 minút pridá roztok 2,59 g dusitanu sodného v 22,3 g vody. V miešaní sa pokračuje po dobu jednej hodiny pri 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,5 vodným roztokom hydroxidu sodného. Produkt sa zhromaždí a premyje metanolom za použitia tlakového filtra Millipore s membránou s pórmí s veľkosťou 0,45 µm. Výsledná disperzia sa suší pri 70 °C. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 1,37 % hmotnostného síry a 0,58 % hmotn. dusíka, v porovnaní s obsahom síry 0,65 % hmotn. a dusíka 0,34 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí.

## Príklad 8

## Príprava sadzového produktu

[0107] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. Roztok 2,62 g dusitanu sodného v 21,8 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi 15 minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1301 g vody, 4,31 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 5,15 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 65 minút pri teplote 70 °C. Pridá sa kyselina sulfanilová (6,49 g) a potom sa v priebehu 10 minút pridá roztok 2,59 g dusitanu sodného v 22,3 g vody. V miešaní sa pokračuje po dobu jednej hodiny pri 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,5 vodným roztokom hydroxidu sodného. Produkt sa zhromaždí a premyje zmesou vody a metanolu v pomere 50 : 50, a potom premyje metanolom za použitia tlakového filtra Millipore s membránou s pórmí s veľkosťou 0,45 µm. Výsledná disperzia sa suší pri 70 °C. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 1,31 % hmotnostného síry a 0,64 % hmotn. dusíka, v porovnaní s obsahom síry 0,65 % hmotn. a dusíka 0,34 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí.

## Príklad 9

## Príprava sadzového produktu

[0108] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. Roztok 2,60 g dusitanu sodného v 22,4 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi 10 minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1301 g vody, 4,31 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 5,16 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút pri teplote 70 °C. Pridá sa kyselina sulfanilová (3,24 g) a potom sa v priebehu 4 minút pridá roztok 1,32 g dusitanu sodného v 11,7 g vody. V miešaní sa pokračuje po dobu jednej hodiny pri 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a neutralizuje vodným roztokom hydroxidu sodného. Produkt sa zhromaždí a premyje metanolom za použitia tlakového filtra Millipore s membránou s pórmí s veľkosťou 0,45 µm. Výsledná disperzia sa suší pri 70 °C. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 1,24 % hmotnostného síry a 0,62 % hmotn. dusíka, v porovnaní s obsahom síry 0,65 % hmotn. a dusíka 0,34 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí.

## Príklad 10

## Príprava kremíkom modifikovaného sadzového produktu

[0109] Tento príklad ilustruje prípravu kremíkom modifikovaného sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119, hodnotou vonkajšej povrchovej plochy STSA 128 m<sup>2</sup>/g, hodnotou olejového čísla DBP 107 ml /100g a obsahom kremíka 2,64 % hmotn. Roztok 2,60 g dusitanu sodného v 22,4 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi 10 minút k miešanej zmesi 150 g kremíkom ošetrených sadzí, 1305 g vody, 4,32 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 5,16 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 65 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a neutralizuje vodným roztokom hydroxidu sodného na hodnotu pH 7,5. Produkt sa zhromaždí filtráciou, premyje 2 l vody a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Produkt obsahuje 1,04 % hmotn. síry. Vzorka kremíkom modifikovaného sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 0,54 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom síry 0,35 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

## Príklad 11

## Príprava kremíkom modifikovaného sadzového produktu

[0110] Tento príklad ilustruje prípravu kremíkom modifikovaného sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Suspenzia 1300 g vody, 150 g kremíkom ošetrených sadzí a 100 g roztoku chlórnanu sodného (Clorox) sa mieša a zahrieva na 90 °C. Použijú sa kremíkom ošetrené sadze s jódovým číslom 113, hodnotou vonkajšej povrchovej plochy STSA 128 m<sup>2</sup>/g, hodnotou olejového čísla DBP 107 ml /100g a obsahom kremíka 2,64 % hmotn. V miešaní sa pokračuje po dobu 65 minút a suspenzia sa ochladí na teplotu 70 °C. Hodnota pH zmesi sa upraví na pH 5,1 pomocou 0,042 g koncentrovanej kyseliny sírovej. Pridá sa 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (4,32 g) a 5,17 g 70% kyseliny metánsulfónovej. Potom sa v priebehu 10 minút pridá roztok 2,60 g dusitanu sodného v 22,1 g vody. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,6 pomocou roztoku hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje sa 2,5 l vody a suší vo vákuu pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,00 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 0,54 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,35 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

## Príklad 12

## Príprava sadzového produktu

[0111] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. Roztok 2,60 g dusitanu sodného v 22,5 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi 10 minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody, 4,33 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 5,14 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,5 vodným roztokom hydroxidu sodného. Produkt sa zhromaždí filtráciou a premyje 2,5 l vody. Tento produkt sa spojí s dvomi ďalšími dávkami produktu pripraveného v podstate zhodným spôsobom. Časť tejto zmesi sa vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C a použije sa v príklade 26. Produkt obsahuje 1,49 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom

obsahovala 0,88 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,65 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

### Príklad 13

#### Príprava sadzového produktu

[0112] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. Roztok 3,91 g dusitanu sodného v 35,0 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi piatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1299 g vody, 4,31 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 7,71 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,5 vodným roztokom hydroxidu sodného. Produkt sa zhromaždí filtráciou a premyje 2,5 l vody a vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,45 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 1,03 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,65 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

### Príklad 14

#### Príprava sadzového produktu

[0113] Tento príklad ilustruje prípravu sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. Roztok 5,21 g dusitanu sodného v 46,8 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu asi desiatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody, 4,32 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 10,3 g 70% kyseliny metánsulfónovej. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,6 vodným roztokom hydroxidu sodného. Produkt sa zhromaždí filtráciou a premyje 2,5 l vody a vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,38 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 1,30 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom 0,65 % hmotn. síry, v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala pripojené a adsorbované triazoly.

#### Porovnávací príklad A

[0114] Touto látkou sú sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g, použité v príkladoch 1 až 9.

#### Intermediárna vzorka X

[0115] Do miešača Proces All 4HV mixér (s objemom 4 l) sa preloží 600 g sadzí s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Obsah sa mieša po dobu desiatich minút a zahrieva na 55 až 75 °C. Pridá sa vodný roztok peroxidu vodíka (30%, 675 g) počas 20 minút. V miešaní sa pokračuje po dobu ďalších 30 minút pri teplote 75 °C. Produkt sa suší cez noc na vzduchu pri 130 °C.

#### Porovnávací príklad B

[0116] 150 g intermediárnej vzorky X sa zmieša s 1300 g vody. Hodnota pH sa upraví na 7,7 pomocou vodného roztoku hydroxidu sodného, produkt sa odfiltruje a vysuší vo vákuu pri teplote 70 °C.

#### Porovnávací príklad C

[0117] Suspenzia 1302 g vody, 150 g sadzí a 100 g produktu Clorox (roztok chlórnanu sodného) sa mieša a zahrieva na 90 °C. Sadze majú jódové číslo 119 a olejové číslo DBP 125 ml/100 g. V miešaní sa pokračuje po dobu jednej hodiny a suspenzia sa ochladí na teplotu miestnosti. Hodnota pH sa upraví na 7,5 pomocou vodného hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje 2,5 l vody a vysuší vo vákuu pri teplote 70 °C.

#### Porovnávací príklad D

[0118] Roztok 2,62 g dusitanu sodného v 22,3 g vody sa pri teplote 70 °C pridá v priebehu 10 minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody a 6,49 g kyseliny sulfanilovej. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. V miešaní sa pokračuje po dobu jednej hodiny pri 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,4 vodným roztokom hydroxidu sodného. Produkt sa podrobí diafiltrácii, v



ktorej sa pokračuje až do dosiahnutia vodivosti efluentu 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Výsledná disperzia sa suší pri 70 °C. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom obsahovala 1,00 % hmotnostného síry v porovnaní s obsahom síry 0,65 % hmotn. v prípade neošetrených sadzí.

#### Porovnávací príklad E

[0119] Touto látkou sú kremíkom ošetrené sadze s jódovým číslom 113, hodnotou vonkajšej povrchovej plochy STSA 128  $\text{m}^2/\text{g}$ , hodnotou olejového čísla DBP 107 ml /100g a obsahom kremíka 2,64 % hmotn.

#### Porovnávací príklad F

[0120] Suspenzia 1300 g vody, 150 g kremíkom ošetrených sadzí a 100 g produktu Clorox (chlórnanu sodného) sa premieša a zahreje na 90 °C. Kremíkom ošetrené sadze majú jódové číslo 113, hodnotu vonkajšej povrchovej plochy STSA 128  $\text{m}^2/\text{g}$ , hodnotu olejového čísla DBP 107 ml /100g a obsah kremíka 2,64 % hmotn. V miešaní sa pokračuje po dobu jednej hodiny a suspenzia sa ochladí na teplotu miestnosti. Hodnota pH sa upraví na 7,5 pomocou vodného hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje 2 litrami vody a vysuší vo vákuu pri teplote 70 °C.

#### Porovnávací príklad G

[0121] Suspenzia 901 g metanolu, 150 g sadzí, a 4,32 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu sa mieša po dobu desiatich minút. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. Rozpúšťadlo sa odparí na rotačnom odparovači a produkt sa suší vo vákuu pri teplote 70 °C.

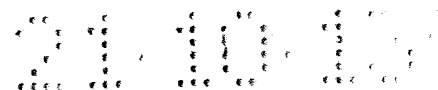
#### Výkonnostné charakteristiky elastomérnych kompozitov

[0122] Zloženie elastomérnych kompozitov pripravených za použitia sadzí alebo sadzových prípravkov pripravených podľa vyššie uvedených príkladov sú uvedené v tabuľkách A a B nižšie. Vo všetkých príkladoch, ak nie je stanovené inak, číselné hodnoty predstavujú hmotnostné diely.

[0123] Použité elastomérne kompozity sa pripravujú zmiešaním polyméru Duradene™ 739 so sadzami alebo sadzovými produktmi. Polymer Duradene™ 739 (Firestone Polymers, Akron OH), je styrén-butadiénový kopolymér obsahujúci 20% styrénu a 60% vinylbutadiénu pripravený roztokovou polymeráciou. Komponenty použité pre výrobu elastomérneho kompozitu sa zmiešajú dvojstupňovým miešacím postupom v zariadení Brabender Plasti-Corder EPL-V mixér. Najprv sa miešanie uskutočňuje pri otáčkach rotora  $60 \text{ min}^{-1}$  a počiatočnej teplote  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Potom sa pridávajú vulkanizačné činidlá (síra podľa ASTM QA zakúpená vo Valašskom Meziříčí, Česká republika; Santocure CBSand Perkacit MBT zakúpenej od Solutia, Incorporated St Louis, Missouri) a miešanie sa uskutočňuje pri otáčkach rotora  $50 \text{ min}^{-1}$  a počiatočnej teplote  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . V prvom stupni sa zložky spolu miešajú po dobu 5 minút a potom sa nechajú trikrát prejsť otvoreným mlynom. Rozomletá zmes z prvého stupňa miešania sa uchováva pri teplote miestnosti po dobu najmenej 2 hodín pred druhým stupňom miešania. Zamiešanie tvrdív sa uskutoční počas dvojminútového druhého stupňa miešania.

T a b u ľ k a A

Príklad	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Duradene 739	.....vždy 100 hmotnostných dielov.....													
Sadze z pr. 1	50													
Sadze z pr. 2		50												
Sadze z pr. 3			50											
Sadze z pr. 4				50										
Sadze z pr. 5					50									
Sadze z pr. 6						50								
Sadze z pr. 7							50							
Sadze z pr. 8								50						
Sadze z pr. 9									50					
Sadze z pr. 10										50				
Sadze z pr. 11											50			
Sadze z pr. 12												50		
Sadze z pr. 13													50	
Sadze z pr. 14														50
ZnO(ASTM)QA	.....vždy 3 hmotnostné diely.....													
Kys.stear.(ASTM)QA	.....vždy 2 hmotnostné diely.....													
Santoflex 6PPD	.....vždy 1 hmotnostný diel.....													
Síra (ASTM)QA	..... vždy 1,75 hmotnostného dielu.....													
Santocure CBS	..... vždy 1,25 hmotnostného dielu.....													
Perkacit MBT	..... vždy 0,2 hmotnostného dielu.....													
Celkom	.....vždy 159 hmotnostných dielov.....													



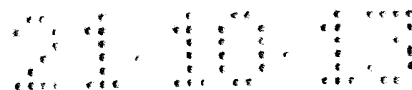
T a b u ľ k a B

Príklad	29	30	31	32	33	34	35	36
Duradene 739	.....vždy 100 hmotnostných dielov.....							
Porovnávacie sadze z pr. A	50							
Porovnávacie sadze z pr. B		50						
Porovnávacie sadze z pr. C			50					
Porovnávacie sadze z pr. D				50				
Porovnávacie sadze z pr. E					51			
Porovnávacie sadze z pr. F						51		
Porovnávacie sadze z pr. G							50	
3-Amino-1,2,4-triazol-5-tiol								1,45
Bis(trietoxysilylpropyl- Polysulfid					2	2		
ZnO(ASTM)QA	.....vždy 3 hmotnostné diely.....							
Kyselina stearová(ASTM)QA	.....vždy 2 hmotnostné diely.....							
Santoflex 6PPD	.....vždy 1 hmotnostný diel.....							
Síra (ASTM)QA	.....vždy 1,75 hmotnostného dielu.....							
Santocure CBS	.....vždy 1,25 hmotnostného dielu.....							
Perkacit MBT	.....vždy 0,2 hmotnostného dielu.....							
Celkom	159	159	159	159	162	162	160	161

[0124] V tabuľke I sú uvedené výsledky (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 21% prešmyku pre elastoméne kompozity, ktoré zahŕňali sadzové produkty (z príkladov 15 a 16 podľa predloženého vynálezu) v porovnaní s elastomérnymi kompozitmi s neošetrenými sadzami (príklad 29).

Tabuľka I

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
15	78	188	140
16	92	218	160



[0125] Obe vzorky, ktoré zahŕňali modifikované sadze (príklady 15 a 16) vykázali lepšie (nižšie) relatívne maximálne hodnoty tan delta a vyššie relatívne indexy oderu. Ako bolo uvedené vyššie, nižšie relatívne maximálne hodnoty tan delta sú žiaduce, pretože ukazujú na znížené hromadenie tepla v elastomérnom kompozite, keď sa podrobia cyklickému namáhaniu. Vyšší relatívny index oderu je taktiež žiaduci a odráža zlepšenú odolnosť voči oderu.

[0126] Na rozdiel od výsledkov získaných za použitia diazóniových solí ATT, dáta v tabuľke II sa vzťahujú k výkonnostným charakteristikám elastomérnych kompozitov, ktoré obsahujú sadzový produkt modifikovaný za použitia diazóniovej soli skôr zverejnených činidiel obsahujúcich fenylskupinu: 4,4 - aminofenyl disulfidu (APDS), alebo 4-aminotiofenolu (ATP). Tabuľka II taktiež ukazuje výkonnostné charakteristiky v prípade použitia neupravených sadzí.

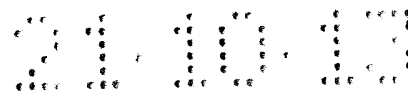
Tabuľka II

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny oder pri 14% prešmyku	Relatívny oder pri 21% prešmyku
29	100	100	100
17	72	65	86
18	85	70	87

[0127] Údaje uvedené v tabuľke I a tabuľke II ukazujú, že došlo k výraznému zlepšeniu odolnosti voči oderu v prípade sadzového produktu ošetreného diazóniovou soľou ATT v porovnaní s výkonnostnými charakteristikami materiálov získaných za použitia skôr známych upravovacích činidiel, pri zachovaní podobnej zlepšenej hodnoty tan delta. Predpokladá sa, že tento účinok bol dosiahnutý pripojením a adsorpciou triazolových skupín k plnivu.

[0128] Bolo uskutočnených niekoľko experimentov za účelom prešetrenia výkonnostných charakteristík elastomérnych kompozitov, ktoré zahŕňali sadzový produkt získaný za použitia ATT v kombinácii s iným ošetrením.

[0129] Tabuľka III napríklad ukazuje porovnanie dát pre sadze peroxidizované peroxidom vodíka s použitím alebo bez použitia ATT modifikácie:



Tabuľka III

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
30	100	100	100
19	84	116	131

[0130] Tabuľka IV ukazuje porovnanie dát pre sadze peroxidizované chlórnanom sodným s použitím alebo bez použitia ošetrovania ATT:

Tabuľka IV

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
31	100	100	100
20	72	76	71

[0131] Tabuľka V ukazuje výkonnostné charakteristiky elastomérnych kompozitov v prípade použitia sadzí ošetrovaných diazóniovou soľou kyseliny sulfanilovej, s použitím alebo bez použitia ošetrovania ATT.

Tabuľka V

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
32	100	100	100
21	90	98	100
22	86	106	107
23	79	128	127

[0132] Tabuľky VI-A a VI-B ukazujú výkonnostné charakteristiky elastomérnych kompozitov v prípade použitia dvojfázového plniva obsahujúceho kremík (to znamená kremíkom ošetrovaných sadzí) alebo preoxidovaného plniva obsahujúceho kremík:

Tabuľka VI-A

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
33	100	100	100
24	88	103	109

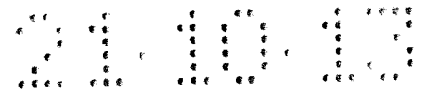
Tabuľka VI-B

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
34	100	100	100
25	78	228	193

[0133] Vo všetkých prípadoch mali sadzové produkty vyrobené za použitia diazóniovej soli ATT nižšie hodnoty tan delta oproti kontrolnej skupine. V niektorých prípadoch bolo taktiež zistené mierne až silné zlepšenie odolnosti proti opotrebeniu.

[0134] Taktiež boli uskutočnené experimenty zamerané na porovnanie elastomérnych kompozitov, ktoré používali sadzový produkt, ktorý mal pripojené triazolové skupiny, získané za použitia diazóniových solí ATT, s elastomérnymi kompozíciami, v ktorých ATT nie je pripojený, ale skôr je fyzicky zmiešaný so sadzami počas miesenia gummy, ako je to opísané v US patente č. 6 014 998. Tabuľka VII ukazuje výkonnostné charakteristiky získané za použitia sadzových produktov pripravených podľa príkladov 12, 13 a 14, ako aj sadzí z porovnávacích príkladov A a G.

[0135] Skúmanie výsledkov uvedených v tabuľke VII jasne ukazuje, že pripojenie k povrchu sadzí podľa tu opísaných uskutočnení (napríklad v príkladoch 26, 27 a 28), konkrétne zlepšuje požadované atribúty výkonnosti. Okrem toho, tieto príklady ukazujú, že úroveň pripojenia je dôležitý parameter, ktorý je možné meniť tak, aby bola dosiahnutá optimálna výkonnosť v elastomérnych zmesiach. Kompozície pripravené zo sadzí s fyzikálne adsorbovaným ATT



(príklad 35) ukázali zlepšenie odolnosti voči oderu. Výsledky získané za použitia neošetrených sadzí s prídavkom ATT počas miesenia (príklad 36), boli horšie ako za použitia sadzových produktov podľa tohto vynálezu.

Tabuľka VII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
26	94	168	145
27	65	185	160
28	72	185	157
35	98	114	109
36	99	90	94

#### Príklad 37

##### Príprava 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfidu

[0136] Ľadová kyselina octová (2,60 g) sa pridá k 4,89 g 15 % vodného roztoku peroxidu vodíka. Výsledný roztok sa počas 20 minút pridá k roztoku pripravenému z 5,01 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu, 65,2 g vody a 4,33 g 40% hydroxidu sodného. Reakčná zmes sa počas pridávania udržiava v rozmedzí od 18 °C do 22 °C za použitia ľadového kúpeľa. Zmes sa mieša po dobu 75 minút, produkt sa odfiltruje, premyje vodou a potom vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C.

#### Príklad 38

##### Príprava sulfátovej soli 3-amino-1, 2,4-triazol-5-yl disulfidu

[00137] Koncentrovaná kyselina sírová sa pridá k miešanej zmesi 180,0 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolu a 2958 g vody. Cez noc sa pridá 30% roztok peroxidu vodíka (87,8 g). Peroxidový testovací prúžok ukazuje, že všetok peroxid bol spotrebovaný. Výsledným produktom je roztok 3-amino-1, 2,4-triazol-5-yl-disulfid hydrogénsulfátu.

## Príklad 39

## Príprava 1,2,4-triazol-3-yl-disulfidu

[0138] Ľadová kyselina octová (7,89 g) sa pridá k 18,7 g 15% vodného roztoku peroxidu vodíka. Výsledný roztok sa pomaly pridá k roztoku pripravenému z 16,5 g 1,2,4 - triazol-3-tiolu, 160 g vody a 16,3 g 40% hydroxidu sodného. Počas pridávania sa reakčná teplota upravuje za použitia ľadového kúpeľa. Po miešaní cez noc pri teplote miestnosti sa produkt odfiltruje, premyje vodou a potom vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C.

## Príklady 40 až 45

## Príprava modifikovaných plnív

[00139] Tieto príklady ilustrujú prípravu modifikovaného plniva podľa vynálezu s adsorbovanou skupinou. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Zlúčenina uvedená v tabuľke sa rozpustí v asi 1 litre rozpúšťadla a mieša so 150 g sadzí po dobu asi 15 minút. Rozpúšťadlo sa odstráni pomocou rotačného odparovača a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C. Časti niektorých vzoriek sa cez noc extrahujú v Soxhletovom prístroji pomocou metanolu a analyzujú na síru pre potvrdenie adsorpcie. Výsledná analýza na síru ukázala, že adsorbované látky boli takmer celkom odstránené, čo potvrdzuje pripojenie adsorpciou a nie chemickou väzbou.

Príklad	Zlúčenina	Množstvo	Rozpúšťadlo
40	3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	4,33	Metanol
41	3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	4,31	Metanol
42	3-amino-1,2,4-triazol-5-yl disulfid	4,32	Metanol
43	3-amino-1,2,4-triazol-5-yl disulfid	4,33	Metanol
44	1,2,4-triazol-3-tiol	3,78	Metanol
45	1,2,4-triazol-3-yl disulfid	3,76	Metanol

## Príklad 46

## Príprava modifikovaného plniva

[0140] Zmes 5,00 g 3-amino-1, 2,4-triazol-5-yl disulfidu, 0,70 g síry a 5,34 g N-metylpyrolidónu sa zamiešaním zahrieva na 100 °C. Malé množstvo pevnej látky sa rozdrví



špachtľou a vzorka sa zahrieva. Všetka síra zreaguje po jednohodinovom zahrievaní na teplote 100 °C. Vzorka sa ochladí a výsledná pevná látka sa premyje 5 g vody a vysuší. HPLC/MS analýza ukazuje, že produkt, 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-trisulfid, taktiež obsahuje 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfid a 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol. Produkt (8,67 g a 52 % neprchavých zložiek) sa rozpustí v horúcom dimetylformamide a zmieša s 137 g sadzí s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Po miešaní po dobu asi 15 minút sa zmes ochladí na teplotu miestnosti a prefiltruje. Pevná látka sa premyje trikrát 1 litrom vody a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Potvrdí sa, že skupiny sú adsorbované na plnive.

#### Príklad 47

##### Príprava modifikovaného plniva

[0141] 4-Amino-3-hydrazino-1,2,4-triazol-5-tiol (5,48 g) sa rozpustí v roztoku 1 litra vody a 3,0 g hydroxidu sodného. Pridajú sa sadze (150 g) s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g a zmes sa premieša. Hodnota pH sa zníži na 7,2 prídavkom 7,2 g koncentrovanej kyseliny sírovej. Zmes sa odfiltruje, premyje asi 3,5 litra vody a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Potvrdí sa, že skupiny sú adsorbované na plnive.

#### Príklad 48

##### Príprava modifikovaného plniva

[00142] Tento príklad ilustruje prípravu modifikovaného plniva podľa predloženého vynálezu s obsahom polycyklických aromatických uhlíkov (PAH 22) 25 ppm v porovnaní s referenčnými sadzami s obsahom PAH 22 710 ppm. Sadze majú jódové číslo 137 a olejové číslo DBP 120 ml/100 g. Zmes 150 g sadzí, 4,32 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfidu a 1 litra metanolu sa mieša po dobu 15 minút. Metanol sa odstráni v rotačnom odparovači a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C. Potvrdí sa, že skupiny sú adsorbované na plnive.

#### Príklad 49

##### Príprava modifikovaného plniva

[0143] Do dvadsaťlitrového Rossovoho miešača sa preloží 11,26 kg vody, 3,00 kg sadzí a 1543 g 0,243 mmol/g roztoku 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfidu vo forme sulfátovej soli. Sadze majú jódové číslo 119 a olejové číslo DBP 125 ml/100 g. Zmes sa zahreje na 70 °C a v

priebehu 10 minút sa pridá 259 g 20% roztoku dusitanu sodného vo vode. Zmes sa mieša pri 70 °C po dobu jednej hodiny a potom sa ochladí na teplotu miestnosti. Pridá sa vodný 40% roztok hydroxidu sodného (37,6 g) a zmes sa mieša ďalších 5 minút. Zmes sa odfiltruje a premýva vodou až do dosiahnutia vodivosti 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Produkt sa vysuší pri 100 °C. Tento produkt obsahuje 1,35 % hmotnostného síry. Vzorka modifikovaného sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom cez noc obsahovala 1,04 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom síry 0,75 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala ako viazaný, tak adsorbovaný triazol.

#### Príklad 50

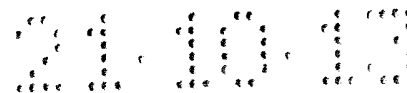
##### Príprava modifikovaného plniva

[0144] Tento modifikovaný sadzový produkt sa pripraví v podstate rovnakým spôsobom ako produkt z príkladu 49.

#### Príklad 51

##### Príprava modifikovaného plniva

[00145] Tento príklad ilustruje prípravu modifikovaného plniva podľa predloženého vynálezu. Do diskontinuálne pracujúceho peletizátora so zmiešavacou komorou s priemerom 8" (203 mm) dĺžke 8" (203 mm) zahriateho na 50 °C sa preloží 224 g nekompaktných (fluffy) sadzí s jódovým číslom 149 olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Pridá sa voda (17 g) a 132 g 0,235 mmol/g roztok 3-amino-1,2,4-triazol-5-ylidisulfid sulfátu a zmes sa mieša pri 500 otáčkach za minútu po dobu 1 minúty. Na produkt sa nastrieka 4,21% hmotn. roztok dusitanu sodného (107 g) a v spracovaní sa pokračuje po dobu ďalších 5 minút. Produkt sa vysuší v sušiarňi pri 100 °C. Vzorka modifikovaného sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom cez noc obsahovala 0,79 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom síry 0,47 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala ako viazaný, tak adsorbovaný triazol.



## Príklad 52

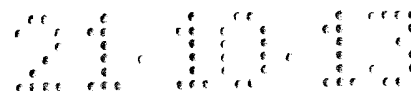
## Príprava modifikovaného plniva

[0146] Tento príklad ilustruje prípravu modifikovaného plniva podľa predloženého vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 70 a olejovým číslom DBP 118 ml/100 g. Roztok 1,56 g dusitanu sodného v 13,2 g vody sa pridá v priebehu asi piatich minút do miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody a 47,5 g 0,241 mmol/g roztoku 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl- disulfid sulfátu pri 70 °C. V miešaní sa pokračuje po dobu 65 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a upraví na hodnotu pH 7,4 prídavkom 1,28 g 40% vodného roztoku hydroxidu sodného. Produkt sa odfiltruje, premyje 2 litrami vody a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Sazový produkt (120,0 g) sa suspenduje v 663 g metanole a pridá sa 3,4 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfidu. Po miešaní po dobu 15 minút sa metanol odstráni v rotačnom odparovači a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Vzorka modifikovaného sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom cez noc obsahovala 1,41 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom síry 1,31 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala ako viazaný, tak adsorbovaný triazol.

## Príklad 53

## Príprava modifikovaného plniva

[0147] Tento príklad ilustruje prípravu modifikovaného sadzového produktu podľa predloženého vynálezu. Produkt má obsah polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAH 22) 25 ppm v porovnaní s referenčnými sadzami s obsahom PAH 22 710 ppm. Sadze majú jódové číslo 137 a hodnotu olejového absorpčného čísla stlačenej vzorky (COAN) 120 ml/100 g. Roztok 2,60 g dusitanu sodného v 24,7 g vody sa pridá v priebehu šiestich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody, 4,31 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl disulfidu a 5,14 g 70% metánsulfónovej kyseliny pri 70 °C. V miešaní sa pokračuje po dobu 66 minút pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti. Produkt sa oddelí filtráciou, premyje 2,5 litra vody a vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C. Vzorka modifikovaného sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom cez noc obsahovala 0,77 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom síry 0,48 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala ako viazaný, tak adsorbovaný triazol.



#### Príklad 54

##### Príprava sadzového produktu

[0148] Tento príklad ilustruje prípravu modifikovaného sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Suspenzia 1302 g vody, 150 g sadzí a 100 g roztoku chlórnanu sodného (Clorox) sa mieša a zahrieva na 90 °C. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a hodnotou olejového čísla DBP 125 ml/100 g. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút a suspenzia sa ochladí na teplotu 70 °C. Produkt sa oddelí filtráciou, premyje 2,5 litrami vody a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. 3-Amino-1,2,4-triazol-5-yl disulfid (3,44g) sa rozpustí v asi 0,8 litra rozpúšťadla a mieša so 120 g sadzí po dobu asi 15 minút. Rozpúšťadlo sa odstráni v rotačnom odparovači a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom cez noc bola analyzovaná na síru. Na základe tejto analýzy sa zistilo, že zlúčeninu je možné takmer úplne odstrániť. Z toho vyplýva, že triazol bol na plnive adsorbovaný.

#### Príklad 55

##### Príprava kremíkom modifikovaného sadzového produktu

[0149] Tento príklad ilustruje prípravu kremíkom modifikovaného sadzového produktu podľa tohto vynálezu. Použijú sa kremíkom ošetrené sadze s jódovým číslom 64, hodnotou vonkajšej povrchovej plochy STSA 120 m<sup>2</sup>/g, hodnotou olejového čísla DBP 157 ml/100 g a obsahom kremíka 10 % hmotn. Kremíkom ošetrené sadze (150 g) sa miešajú po dobu 15 minút s roztokom 4,31g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl disulfidu v asi 1 litre metanolu. Rozpúšťadlo sa odstráni v rotačnom odparovači a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Na plnive sa potvrdí prítomnosť adsorbovaných skupín.

#### Príklad 56

##### Príprava modifikovaného kremíkového produktu

[0150] Tento príklad ilustruje prípravu modifikovaného kremíkového produktu podľa predloženého vynálezu. Oxid kremičitý Zeosil 1165 (produkt spoločnosti Rhodia) sa mieša po dobu 15 minút s roztokom 7,93 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl disulfidu v asi 1 litre metanolu. Rozpúšťadlo sa odstráni v rotačnom odparovači, a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Na plnive sa potvrdí prítomnosť adsorbovaných skupín.

## Príklady 57 až 66

## Príprava modifikovaných plnív

[0151] V týchto príkladoch sa použijú sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. 10% (hmotnostne) roztok dusitanu sodného vo vode sa pridá v priebehu asi piatich minút k miešanej zmesi 300 g sadzí, 2600 g vody, zlúčeniny uvedenej v tabuľke a 70% kyseliny metánsulfónovej pri teplote 70 °C. V miešaní sa pokračuje po dobu asi jednej hodiny pri teplote 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti. Ako je to uvedené v tabuľke, niektoré produkty boli prečistené filtráciou s následným premytím vodou (A), alebo premytím vodou s následným premytím etanolom potom niekoľkonásobným premytím vodou (B). Niektoré produkty boli prečistené centrifugovaním s dvomi alebo tromi výmenami vody (C), alebo centrifugovaním s premytím vodou a potom etanolom a nakoniec vodou (D). Produkty boli vysušené pri zníženom tlaku pri 70 °C. Produkty obsahovali pripojené organické skupiny.

Pr.	Zlúčenina	Hmotnosť zlúčeniny, g	Hmotnosť 70% CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H, g	Hmotnosť NaNO <sub>2</sub> , g	Purifikácia
57	3-amino-1,2,4-triazol	6,31	10,3	5,17	Filter (A)
58	3-amino-1,2,4-triazol	12,6	20,6	10,34	Centrifúga (C)
59	3-annino-1,2,4-triazol	18,9	139,7	15,5	Centrifúga (C)
60	4-4'- aminofenyl disulfid	9,31	10,3	5,18	Filter (B)
61	4- (trifluórmetyl)anilín	12,1	10,3	5,16	Filter (B)
62	4-aminobenzamid	10,2	10,3	5,17	Centrifúga (C)
63	4-pentylanilín	12,2	10,3	5,17	Filter (B)
64	4-pentylanilín	24,4	20,6	10,4	Filter (13)
65	4-pentylanilín	36,7	30,9	15,5	Filter (B)
66	kys. 4-aminobenzová	10,3	20,6	5,18	Centrifúga (D)

## Príklady 67 až 76

## Príprava modifikovaných plnív

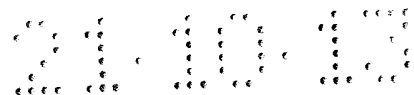
[0152] V týchto príkladoch podľa predloženého vynálezu sa 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfid adsorbuje na sadzové produkty s pripojenými skupinami z príkladov 57 až 66. V každom prípade sa sadzový produkt mieša s roztokom 4,3 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfidu v jednom litre etanolu po dobu 15 minút. Etanol sa odstráni v rotačnom odparovači a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C.

Príklad	Uhlíkatý produkt s pripojenými organickými skupinami z príkladu číslo
67	57
68	58
69	59
70	60
71	61
72	62
73	63
74	64
75	65
76	66

## Príklad 77

## Príprava modifikovaného plniva

[0153] Tento príklad ilustruje prípravu modifikovaného plniva podľa predloženého vynálezu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Roztok 3,88 g dusitanu sodného v 35,3 g vody sa pridá v priebehu asi desiatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody, 6,86 g 4-aminobenzylamínu a 17,05 g 70% kyseliny metánsulfónovej pri teplote 70 °C. V miešaní sa pokračuje po dobu 60 minút pri 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti a jej hodnota pH sa nastaví na pH 8,4 prídavkom 5,44 g 40% vodného roztoku hydroxidu sodného. Produkt sa oddelí filtráciou, premyje 2,5 litra vody a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C. Sadzový produkt (120,1 g) sa suspenduje v 660 g metanolu a pridá sa k nemu 3,47 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfidu. Po 15 minútach miešania sa metanol odstráni v rotačnom odparovači a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C. Na plnive sa potvrdí prítomnosť adsorbovaných skupín.



## Príklad 78

## Príprava benzoimidazol-2-ylsulfidu

[0154] Roztok pripravený z 10,0 g 2-merkaptobenzoimidazolu, 88 g etanolu a 6,68 g 40% vodného hydroxidu sodného sa zmieša s roztokom 8,54 g jódu v 79 g etanolu. Výsledná zmes sa prefiltruje a oddelený produkt sa premyje etanolom a vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C.

## Príklad 79

## Príprava 2-amino-1,3,4-tiadiazol-5-ylsulfidu

[0155] Roztok pripravený z 10,0 g 2-amino-1,3,4-tiadiazol-5-tiolu, 81 g etanolu a 7,78 g 40% vodného hydroxidu sodného sa zmieša s roztokom 9,48 g jódu v 75 g etanolu. Výsledná zmes sa prefiltruje a oddelený produkt sa premyje etanolom a vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C.

## Príklad 80

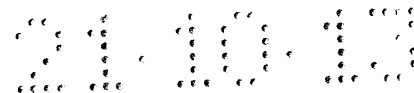
## Príprava 1,2,3-triazol-4-tiolu

[0156] Koncentrovaná kyselina chlorovodíková (12,06 g) sa pridá k roztoku 14,98 g sodnej soli 5-merkapt-1,2,3-triazolu v 104 g etanolu. Pevná látka sa odfiltruje a výsledný roztok 1,2,3-triazol-4-tiolu sa priamo použije.

## Príklad 81

## Príprava (1,2,4-triazol-3-ylmetyl)disulfidu

[0157] 3-Chlórmetyl-1,2,4-triazol sa pripraví podobným spôsobom, ako je spôsob opísaný v J. Am. Chem. Soc. 77 1540 (1955). 3-Chlórmetyl-1,2,4-triazol sa nechá reagovať s jedným ekvivalentom tiomočoviny v 30 objemových dieloch etanolu pod spätným chladičom po dobu 15 hodín podobne, ako je to opísané v prihláške WO 2008/151288. Reakčný produkt sa hydrolyzuje 12 % vodným roztokom hydroxidu sodného po dobu 20 minút pri teplote 50 °C. Po pridaní 0,5 ekvivalentu Nal sa získa (1,2,4-triazol-3-ylmetyl)disulfid.



#### Porovnávací príklad 82

[0158] Touto látkou sú sadze s jódovým číslom 70 a olejovým číslom DBP 118 ml/100 g použité v príklade 52.

#### Porovnávací príklad 83

[0159] Touto látkou sú sadze s jódovým číslom 149 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g použité v príklade 51, ktoré boli peletizované s vodou vysušené pri 100 °C.

#### Porovnávací príklad 84

[0160] Touto látkou sú kremíkom ošetrené sadze s jódovým číslom 64, hodnotou vonkajšej povrchovej plochy STSA 120 m<sup>2</sup>/g, olejovým číslom DBP 157 ml/100 g a obsahom kremíka 10 %, ktoré boli použité v príklade 55.

#### Porovnávací príklad 85

[0161] Touto látkou je oxid kremičitý Zeosil 1165 použitý v príklade 56.

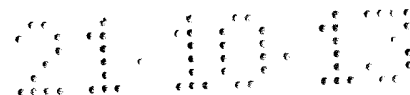
#### Porovnávací príklad 86

[0162] Touto látkou sú sadze použité v príklade 53. Produkt má obsah polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAH 22) 25 ppm v porovnaní s referenčnými sadzami s obsahom PAH 22 710 ppm. Sadze majú jódové číslo 137 a hodnotu olejového absorpčného čísla stlačenej vzorky (COAN) 120 ml/100 g.

#### Porovnávací príklad 87

[0163] Suchá zmes 4,31 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-ylidisuľfidu a 150 g sadzí s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g sa mieša v miešači Waring blender po dobu 30 sekúnd.





## Príklady 88 až 100

## Príprava látok

[0164] Tieto príklady ilustrujú prípravu rôznych látok. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Zlúčenina uvedená v tabuľke sa rozpustí v asi 1 litre rozpúšťadla a mieša so 150 g sadzí po dobu asi 15 minút. Rozpúšťadlo sa odstráni v rotačnom odparovači a produkt sa vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C.

Príklad	Zlúčenina	Množstvo g	Rozpúšťadlo
88 (porovnávací)	3-Amino-5-metyltio-1,2,4-triazol	4,90	Metanol
89 (porovnávací)	4,4'-Aminofenyl disulfid	4,66	Metanol
90 (porovnávací)	3-Amino-1,2,4-triazol	3,15	Metanol
91 (porovnávací)	1,2,4-Triazol	2,59	Metanol
92 (porovnávací)	1,2,3 Triazol	2,59	Metanol
93 (porovnávací)	1,2,3-triazol-4-tiol	3,74	Etanol
94 (porovnávací)	2-Merkaptobenzotiazol	6,26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
95 (porovnávací)	2-Merkaptobenzoimidazol	5,62	Metanol
96 (porovnávací)	1,2,3-triazol-4-yl disulfid	3,20	Metanol
97 (porovnávací)	2,5-Dimerkaptol,3,4 tiadiazol	5,62	Metanol
98 (porovnávací)	2-Amino-5-merkaptol-1,3,4-tiadiazol	4,99	Acetón
99 (podľa vynálezu)	(1,2,4-triazol-3-ylmetyl) disulfid	4,28	Metanol
100 (porovnávací)	Benzotriazol	4,47	Metanol

## Príklad 101

## Príprava porovnávacej látky

[0165] Tento príklad ilustruje prípravu porovnávacej látky. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Benzoimidazol-2-ylidisulfid (5,62 g) sa

rozpustí v asi 1 litre horúceho dimetylformamidu a mieša so 150 g sadzí po dobu asi 15 minút. Zmes sa ochladí a prefiltruje. Produkt sa trikrát premyje vodou a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C.

#### Príklad 102

##### Príprava porovnávacej látky

[00166] Tento príklad ilustruje prípravu porovnávacej látky. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. 2-Amino-1,3,4-tiadiazol-5-yldisulfid (4,95 g) sa rozpustí v asi 700 ml dimetylsulfoxidu a mieša so 150 g sadzí po dobu asi 15 minút. Pridá sa voda (500 g) a zmes sa na tri dni uloží do chladničky. Zmes sa prefiltruje a produkt sa premyje 4 litrami vody a vysuší pri zníženom tlaku pri 70 °C.

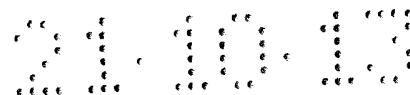
#### Príklad 103

##### Príprava porovnávacej látky

[0167] Tento príklad ilustruje prípravu porovnávacieho sadzového produktu. Použijú sa sadze s jódovým číslom 119 a olejovým číslom DBP 125 ml/100 g. Roztok 2,59 g dusitanu sodného v 21,3 g vody sa pridá v priebehu piatich minút k miešanej zmesi 150 g sadzí, 1300 g vody, 4,33 g 3-amino-1,2,4-triazol-5-yldisulfidu a 5,15 g 70% kyseliny metánsulfónovej pri teplote 70 °C. V miešaní sa pokračuje po dobu 65 minút pri 70 °C. Zmes sa ochladí na teplotu miestnosti. Produkt sa oddelí filtráciou, premyje 3 litrami vody, 2 litrami metanolu a vysuší pri zníženom tlaku pri teplote 70 °C. Produkt obsahuje 1,06 % hmotn. síry. Vzorka sadzového produktu, ktorá bola podrobená Soxhletovej extrakcii metanolom cez noc obsahovala 0,97 % hmotnostného síry, v porovnaní s obsahom síry 0,75 % hmotn., v prípade neošetrených sadzí. Vzorka teda obsahovala viazaný a zvyškový extrahovateľný materiál, ktorý zostal na povrchu.

#### Výkonnostné charakteristiky elastomérnych kompozitov

[0168] Nasledujúce príklady sa vzťahujú k použitiu modifikovaných plnív podľa vynálezu alebo porovnávacích plnív v elastomérnych formuláciách pre vytvorenie elastomérnych kompozitov. Bolo použitých niekoľko rôznych elastomérnych formulácií v závislosti na plnive. Ak nie je uvedené inak, spôsob prípravy elastomérnych kompozitov bol rovnaký ako v príkladoch 15 až 36, ktorý je opísaný vyššie



**Formulácie (pokiaľ nie je uvedené inak, sú údaje vyjadrené v dieloch hmotnostných, vzťahnuté na 100 dielov hmotnostných formulácie (phr)):**

**Formulácia AA** (Formulácia AA bola použitá pre príklady 29, 40, 42, 45, 88, 82, 52, 41, 43, 54, 89, 90, 46, 102, 87, 91 až 96, 47, 97, 98, 44, 49, 57, 67, 58, 68, 59, 69, 60, 70, 61, 71, 62, 72, 63, 73, 64, 74, 65, 75, 66, 76, 77, 83, 51, 86, 53, 48, 100, 102, 103 a 99, v ktorých boli ako plnivá použité sadze alebo v ktorých bolo plnivo modifikované)

Duradene 739	100
sadze (z označeného príkladu číslo)	50
Oxid zinočnatý	3
Kyselina stearová	2
Santoflex 6PPD	1
Síra	1,75
Santocure CBS	1,25
Perkacit MBT	0,2

**Formulácia BB** (Formulácia BB bola použitá pre príklady z tabuľky XIV pre ATT a ATT2, v ktorých sa chemická skupina (triazol) pre porovnanie zavedie v priebehu miesenia).

**Tieto vzorky obsahovali triazol zavedený v priebehu miesenia:**

Formulácia BB	číslo 1	číslo 2
Duradene 739	100	100
sadze (z označeného príkladu číslo)	50	50
3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol	1,45	
3-amino-1,2,4-triazol-5-yldisulfid		1,44
Oxid zinočnatý	3	3
Kyselina stearová	2	2
Santoflex 6PPD	1	1
Síra	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2

**Formulácia CC** (Formulácia CC bola použitá pre príklady 85, 56, 84 a 55, kde bolo ako plnivo použitý oxid kremičitý alebo sadze ošetrené kremíkom (podľa vynálezu alebo pre porovnanie)

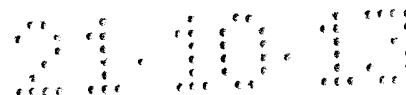
Formulácia CC	číslo 1	číslo 2	číslo 3	číslo 4
Duradene 739	100	100	100	100
SiO <sub>2</sub> (Príklad 85)	56			
Príklad 56		56		
Kremíkom ošetrené plnivo (Príklad 84)			50	
Príklad 55				50
bis(trietoxysilylpropyl)polysulfid	4,48	4,48	2	2
Oxid zinočnatý	3	3	3	3
Kyselina stearová	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1
Síra	1,5	1,5	1,5	1,5
Santocure CBS	1,7	1,7	1,4	1,4
Difenylguanidín	1,5	1,5	0,7	0,7

[0169] Tabuľka VIII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a hodnoty relatívneho indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) namerané na elastomérnych kompozitoch zahŕňajúcich modifikované plnivo podľa vynálezu s adsorbovanou zlúčeninou 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiolom alebo 1,2,4-triazol-5-yl-disulfidom v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29).

Tabuľka VIII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
40	93	183	143
42	94	173	145

[0170] Obe vzorky, ktoré zahŕňali modifikované sadze (príklady) vykázali lepšie (nižšie) relatívne maximálne hodnoty tan delta a vyššie relatívne hodnoty indexu oderu. Ako bolo uvedené vyššie, nižšie relatívne maximálne hodnoty tan delta sú žiaduce, pretože ukazujú na znížené hromadenie tepla v elastomérnom kompozite, keď sa podrobia cyklickému



namáhaniu. Vyšší relativný index oderu je taktiež žiaduci a odráža zlepšenú odolnosť voči oderu.

[0171] Tabuľka IX poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastomérený kompozit, ktorý zahŕňa sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu 1,2,4-triazol-3-yl-disulfid v porovnaní s obvyklými sadzami (Príklad 29) a porovnávacím sadzovým produktom, ktorý má adsorbovanú inú zlúčeninu ako 1,2,4-triazol-3-yl-disulfid.

Tabuľka IX

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
45	105	233	206
88 (porovnávací)	106	69	67

[0172] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikované sadze obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu 1,2,4-triazol-3-yl-disulfid podľa vynálezu vykazovala podstatne zlepšenú, to znamená zvýšenú relatívnu hodnotu indexu oderu a hodnotu tan delta len porovnateľnú s kontrolnými vzorkami. Porovnávací sadzový produkt obsahujúci adsorbovanú zlúčeninu odlišnú od 1,2,4-triazol-3-yl-disulfid vykazoval podstatne zníženú hodnotu indexu oderu.

[0173] Tabuľka X poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastomérený kompozit, ktorý zahŕňa produkt na báze oxidu kremičitého podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfid v porovnaní s nemodifikovaným oxidom kremičitým (Príklad 85).

Tabuľka X

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
85 (SiO <sub>2</sub> )	100	100	100
56	114	150	179

[0174] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný oxid kremičitý obsahujúci adsorbovanú zlúčeninu podľa vynálezu vykazovala podstatne zlepšenu, to znamená zvýšenú relatívnu hodnotu indexu oderu a len mierne zvýšenú hodnotu tan delta v porovnaní s kontrolnou vzorkou.

[0175] Tabuľka XI poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméry kompozit, ktorý zahŕňa kremíkom ošetrovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfid v porovnaní s nemodifikovaným kremíkom ošetrovaným sadzovým produktom (Príklad 84).

Tabuľka XI

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
84 (kremíkom-ošetrované sadze)	100	100	100
55	95	140	147

[0176] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný kremíkom ošetrovaný sadzový produkt obsahujúci adsorbovanú zlúčeninu podľa vynálezu vykazovala podstatne zlepšenu, to znamená zvýšenú relatívnu hodnotu indexu oderu v porovnaní s kontrolnou vzorkou.

[0177] Tabuľka XII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméry kompozit, ktorý zahŕňa modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfid a pripojené organické skupiny v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 82).

Tabuľka XII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
82	100	100	100
52	86	178	155
29	158	149	133

[0178] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu obsahujúci adsorbovanú zlúčeninu a pripojené organické skupiny vykazovala podstatne zlepšenie, to znamená zvýšenie relatívnu hodnotu indexu oderu a zlepšenie hodnotu tan delta v porovnaní s kontrolnou vzorkou obsahujúcou rovnaké plnivo. Modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu a pripojené organické skupiny mal ďalej zlepšenie, to znamená zvýšenie relatívnu hodnotu indexu oderu a zlepšenie hodnotu tan delta v porovnaní s neošetrenými sadzami (Príklad 29) obvykle používanými pre výrobu zmesí pre behúne pneumatík.

[0179] ] Tabuľka XIII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméry kompozit, ktorý zahŕňa modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29) a porovnávacími sadzovými produktmi obsahujúcimi inú adsorbovanú zlúčeninu.

Tabuľka XIII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
41	100	201	156
43	96	172	143
54	99	165	140
89 (porovnávací)	111	104	96
90 (porovnávací)	99	89	79

[0180] Vzorky, ktoré zahŕňali modifikované sadze majúce adsorbovanú zlúčeninu podľa vynálezu vykazovali podstatne zlepšenú zvýšenú hodnotu relatívneho indexu oderu v porovnaní s kontrolnou vzorkou. Vzorka, ktorá zahŕňala oxidované sadze s adsorbovanou zlúčeninou podľa vynálezu vykazovala podstatne zlepšenú, to znamená zvýšenú hodnotu relatívneho indexu oderu v porovnaní s kontrolnou vzorkou, ktorá obsahuje nemodifikované sadze. Porovnávací sadzový produkt obsahujúci adsorbované zlúčeniny odlišné od zlúčenín podľa vynálezu majú v podstate nezmenené alebo nižšie hodnoty indexu oderu.

[0181] ] Tabuľka XIV poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastomérny kompozit, ktorý zahŕňa nemodifikovaný sadzový produkt (Príklad 29) v porovnaní s kompozitmi, u ktorých bol 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol pridaný do miešača bez predbežnej adsorpcie na sadze.



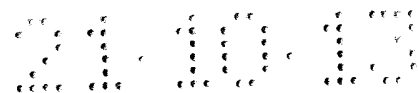


Tabuľka XIV

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
ATT2 pridaný počas miesenia (Form. BB č.2)	94	79	85
ATT pridaný počas miesenia (Form. BB č.1)	98	85	94

[0182] Ako je zrejmé priame pridanie zlučieniny do miešača bez predbežnej adsorpcie na sadze poskytuje zmes so zlou hodnotou indexu oderu.

[0183] Tabuľka XV poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméry kompozit, ktorý zahrňa modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlučieninu v porovnaní so sadzovým produktom, ktorý má naadsorbovanú inú zlučieninu, nemodifikovanými sadzami (Príklad 29), a zmesí, u ktorej bola zlučienina za sucha zmiešaná so sadzami bez predbežnej adsorpcie na sadze.

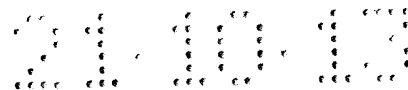


Tabuľka XV

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
46	83	159	122
102 (porovnávací)	107	86	64
87 (porovnávací)	97	81	69

[0184] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu obsahujúca adsorbovanú zlúčeninu vykazovala podstatne zlepšenú, to znamená zvýšenú relatívnu hodnotu indexu oderu a zlepšenú hodnotu tan delta v porovnaní s kontrolnou vzorkou. Porovnávací sadzový produkt majúci naadsorbovanú inú zlúčeninu, poskytoval zníženú hodnotu indexu oderu. Zmes, u ktorej bola zlúčenina za sucha zmiešaná so sadzami bez predbežnej adsorpcie na sadze, poskytovala zlé hodnoty indexu oderu.

[0185] Tabuľka XVI poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastomérny kompozit, ktorý zahŕňa nemodifikované sadze (Príklad 29) v porovnaní s porovnávacími sadzovými produktmi nesúcimi adsorbovanú zlúčeninu.



Tabuľka XVI

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
91 (porovnávací)	103	86	92
92 (porovnávací)	106	90	92
93 (porovnávací)	75	81	109

[0186] Porovnávacie sadzové produkty nesúce adsorbovanú zlúčeninu vykazujú znížené hodnoty indexu oderu alebo hodnoty, ktoré sú porovnateľné s nemodifikovanými sadzami.

[0187] Tabuľka XVII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméry kompozit, ktorý zahŕňa porovnávacie sadzové produkty nesúce adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29).

Tabuľka XVII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
94 (porovnávací)	79	91	96
95 (porovnávací)	100	67	71
96 (porovnávací)	81	73	90

[0188] Porovnávacie sadzové produkty nesúce adsorbovanú zlúčeninu vykazujú znížené hodnoty indexu oderu.

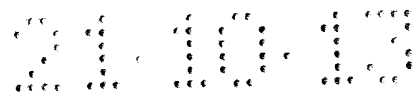
[0189] Tabuľka XVIII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastomérený kompozit, ktorý zahŕňa modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29) a porovnávacími sadzovými produktmi, ktoré majú naadsorbovanú inú zlúčeninu.

Tabuľka XVIII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
29	100	100
47	97	215
97 (porovnávací)	75	57
98 (porovnávací)	89	79

[0190] Vzorky, ktoré zahŕňali modifikované sadze majúce naadsorbovanú zlúčeninu podľa vynálezu vykazovali podstatne zlepšené, to znamená zvýšené hodnoty indexu oderu a hodnoty tan delta podobné kontrolným vzorkám. Porovnávacie sadzové produkty obsahujúce odlišnú naadsorbovanú zlúčeninu vykazovali znížené hodnoty indexu oderu.

[0191] Tabuľka XIX poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastomérený kompozit, ktorý zahŕňa modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29).



Tabuľka XIX

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
44	124	157	136

[0192] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikované sadze podľa vynálezu vykazovala zlepšené relatívne hodnoty indexu oderu.

[0193] Tabuľka XX poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméreny kompozit, ktorý zahŕňa modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúci pripojené organické skupiny a obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29).

Tabuľka XX

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
49	69	236	181

[0194] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikované sadze podľa vynálezu vykazovala zlepšené výkonnostné charakteristiky tan delta a zlepšený relatívny index oderu.

[0195] Tabuľka XXI poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastomérené kompozity, ktoré zahŕňajú modifikované sadzové produkty podľa vynálezu majúce pripojené organické

skupiny a obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami a sadzami obsahujúcimi pripojené organické skupiny ale nie naadsorbovanú zlúčeninu.

Tabuľka XXI

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
57	95	79	78
67	93	139	125
58	83	69	69
68	91	127	112
59	74	59	69
69	89	83	89
60	81	83	95
70	71	178	160
61	107	72	72
71	98	184	129

[0196] Vzorky, ktoré zahŕňali modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúce adsorbovanú zlúčeninu a pripojené organické skupiny (Príklady 67 až 71) vykazovali zlepšenú zvýšenú hodnotu relatívneho indexu oderu v porovnaní so sadzami obsahujúcimi len rovnaké pripojené organické skupiny.

[0197] Tabuľka XXII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty  $\tan \delta$  a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméne kompozity, ktoré zahŕňajú modifikované sadzové produkty podľa vynálezu majúce pripojené organické skupiny a obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami a sadzami obsahujúcimi pripojené organické skupiny ale nie naadsorbovanú zlúčeninu.

Tabuľka XXII

Príklad	Relatívne maximálne $\tan \delta$	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
62	116	105	76
72	109	130	89
63	104	115	77
73	91	167	105
64	93	63	60
74	100	94	73
65	104	53	49
75	89	78	56
66	101	116	76
76	84	142	101

[0198] Vzorky, ktoré zahŕňali modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúce adsorbovanú zlúčeninu a pripojené organické skupiny (Príklady 72 až 76) vykazovali zlepšenú zvýšenú hodnotu relatívneho indexu oderu v porovnaní so sadzami obsahujúcimi len rovnaké pripojené organické skupiny.

[0199] Tabuľka XXIII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméne kompozity, ktoré zahŕňajú modifikované sadzové produkty podľa vynálezu majúce pripojené organické skupiny a obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami.

Tabuľka XXIII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
77	67	209	178

[0200] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúca adsorbovanú zlúčeninu a pripojené organické skupiny, vykazovala zlepšenú zvýšenú hodnotu relatívneho indexu oderu a zlepšenú hodnotu tan delta v porovnaní s nemodifikovanými sadzami.

[0201] Tabuľka XXIV poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% prešmyku) pre elastoméne kompozity, ktoré zahŕňajú modifikované sadzové produkty podľa vynálezu majúce pripojené organické skupiny a obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami.



Tabuľka XXIV

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
83 (porovnávací)	100	100
51	91	184

[0202] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu vykazovala zlepšenú hodnotu relatívneho indexu oderu a zlepšenú hodnotu tan delta.

[0203] Tabuľka XXV poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% prešmyku) pre elastoméne kompozity, ktoré zahŕňajú modifikované sadzové produkty podľa vynálezu majúce pripojené organické skupiny a obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu. Tabuľka taktiež ukazuje výkonnostné charakteristiky získané za použitia druhého sadzového produktu obsahujúceho adsorbovanú zlúčeninu. Nemodifikované sadze majú nízky obsah PAH (polycyklických aromatických uhľovodíkov).

Tabuľka XXV

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
86	100	100
53	87	171
48	91	107

[0204] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu, majúca adsorbovanú zlúčeninu (Príklad 53) a pripojené organické skupiny, vykazovala podstatne

zlepšenú zvýšenú hodnotu relatívneho indexu oderu a zlepšenú hodnotu tan delta v porovnaní s nemodifikovanými sadzami. Vzorka, ktorá zahŕňala modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu majúca adsorbovanú zlúčeninu (Príklad 48) vykazovala zlepšenú zvýšenú hodnotu relatívneho indexu oderu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami.

[0205] Tabuľka XXVI poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméne kompozity, ktoré zahŕňajú nemodifikované sadze (Príklad 29) v porovnaní s porovnávacími sadzovými produktmi nesúcimi adsorbovanú zlúčeninu.

Tabuľka XXVI

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
29	100	100
100 (porovnávací)	116	99
102 (porovnávací)	85	78

[0206] Porovnávacie sadzové produkty obsahujúce adsorbovanú zlúčeninu poskytujú znížené hodnoty indexu oderu alebo podobné hodnoty, aké sa dosiahnu za použitia nemodifikovaných sadzí.

[0207] Tabuľka XXVII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% a 21% prešmyku) pre elastoméne kompozity, ktoré zahŕňajú nemodifikované sadze (Príklad 29) v porovnaní so sadzovými produktmi nesúcimi adsorbovanú zlúčeninu, ktorá bola neskôr z produktu v podstatnej miere odstránená.

Tabuľka XXVII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku	Relatívny index oderu pri 21% prešmyku
29	100	100	100
103	86	90	99

[0208] Vzorka, ktorá zahŕňala porovnávacie sadzové produkty, ktoré už neobsahovali adsorbovanú zlúčeninu neposkytovala zlepšené výkonnostné charakteristiky pri odere.

[0209] Tabuľka XXIX poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 14% prešmyku) pre elastomérne kompozity, ktoré zahŕňajú modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29).

Tabuľka XXIX

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
29	100	100
99	89	135

[0210] Vzorka, ktorá zahŕňala modifikované sadze obsahujúca adsorbovanú zlúčeninu podľa vynálezu vykazovala zlepšenie, to znamená zvýšenú relatívnu hodnotu indexu oderu a zlepšenú hodnotu tan delta vzhľadom ku kontrolnej vzorke.

[0211] Zloženie formulácií použitých v zostávajúcich príkladoch je charakterizované v tabuľke XXXIII. Komponenty použité v elastomérnych kompozitoch boli miešané dvojstupňovým miešaním v mixéri BR Banbury najprv v prvom stupni pri otáčkach rotora 80

otáčok za minútu a počiatočnej teplote 50 °C, a po následnom pridaní činidiel (síra, BBTS) v druhom stupni pri otáčkach rotora 50 otáčok za minútu a počiatočnej teplote 50 °C. Pred tým ako zmes šesťkrát prešla otvoreným mlynom boli komponenty v prvom stupni miešané po dobu celkom 6 minút. Rozomletá zmes z prvého stupňa sa pred druhým stupňom miešania udržuje pri teplote miestnosti po dobu najmenej 2 hodín. Zamiešanie vulkanizačných činidiel sa uskutočňuje dvojminútovým miešaním v druhom stupni. Tabuľka XXX poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 7% a 14% prešmyku) pre kompozity na báze prírodného kaučuku, ktoré zahŕňajú modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29) a nemodifikovaným oxidom kremičitým.

Tabuľka XXX

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 7% prešmyku	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
104	100	100	100
105 (SiO <sub>2</sub> )	63	66	57
106	73	89	63

[0212] Modifikované sadze podľa vynálezu poskytujú žiaducu zníženú hodnotu tan delta vzhľadom k vzorke sadzí a žiaducu zvýšenú hodnotu indexu oderu vzhľadom k oxidu kremičitému. Pri 7% prešmyku predstavujú modifikované sadze podľa vynálezu priaznivý kompromis medzi neošetrenými sadzami a neošetreným oxidom kremičitým.

[0213] Tabuľka XXXI poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 7% a 14% prešmyku) pre kompozity na báze prírodného kaučuku a polybutadiénu, ktoré zahŕňajú modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29).

Tabuľka XXXI

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 7% prešmyku	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
107	100	100	100
108	85	103	70

[0214] Modifikované sadze podľa vynálezu poskytujú žiaducu zníženú hodnotu tan delta vzhľadom k vzorke sadzí a hodnotu indexu oderu pri 7% prešmyku, ktorá je podobná ako v prípade kontrolnej vzorky.

[0215] Tabuľka XXXII poskytuje výsledky výkonnostných charakteristík (relatívne hodnoty tan delta a relatívne hodnoty indexu oderu pri 7% a 14% prešmyku) pre kompozity na báze polyizoprénu, ktoré zahŕňajú modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu v porovnaní s nemodifikovanými sadzami (Príklad 29).

Tabuľka XXXII

Príklad	Relatívne maximálne tan delta	Relatívny index oderu pri 7% prešmyku	Relatívny index oderu pri 14% prešmyku
109	100	100	100
110	75	92	76

[0216] Modifikované sadze podľa vynálezu poskytujú žiaducu zníženú hodnotu tan delta vzhľadom k vzorke sadzí. Modifikovaný sadzový produkt podľa vynálezu vykazuje priaznivý kompromis medzi hodnotou indexu tan delta a hodnotou indexu oderu pri 7% prešmyku.

## Tabuľka XXXIII

Formulácia (diely hmotnostné):

Zložka	Príklad 104	Príklad 105	Príklad 106	Príklad 109	Príklad 110	Príklad 107	Príklad 108
SMR 20 prír. kaučuk*	100	100	100			50	50
Natsyn 2000 polyizoprén*				100	100		
Bursa CB24 polybutadién*						50	50
Z1165 SiO2 (z pr.85)*.	56						
V7H kontrolný (Príklad 29)*		50		50		50	
Príklad 50*			50		50		50
Si69 (kopulačné čidlo)*	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48	4,48
Calight RPO*	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO*	5	5	5	5	5	5	5
Kys.stearová*	3	3	3	3	3	3	3
Agerite resin D antioxidant*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	<sup>v</sup> 1,5
6PPD (antioxidant)*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Akrowax5031 *	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Síra **	1,6	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
BBTS ** (urýchľovač)	2,0	1,4	1,8	1,4	1,8	1,4	1,8

\* Zložka pridaná v prvom stupni miešania

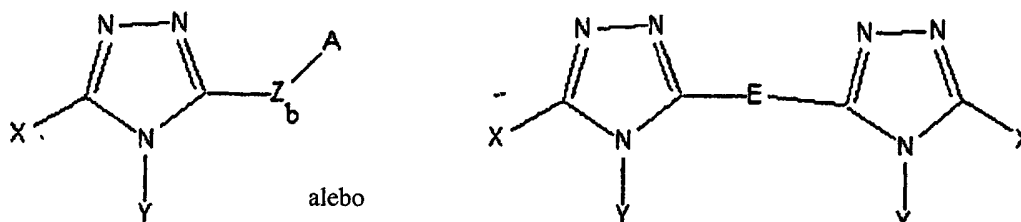
\*\* Zložka pridaná v druhom stupni miešania

[0217] Prihlasovateľ začleňuje celý obsah všetkých citovaných odkazov do tohto opisu. Ďalej, ak je množstvo, koncentrácia alebo iná hodnota alebo parameter, uvedený formou rozmedzia, prednostného rozmedzia alebo ako zoznam prednostných horných hodnôt a prednostných dolných hodnôt, je také vyjadrenie potrebné chápať ako konkrétne uvedenie všetkých rozmedzí vytvorených z každého páru každej hornej medze rozmedzia alebo prednostnej hodnoty a každej dolnej medze rozmedzia alebo prednostnej hodnoty, bez ohľadu na to, či sú tieto rozmedzia uvedené samostatne. Pokiaľ je tu uvedené rozmedzie číselných hodnôt, pokiaľ nie je uvedené inak, zahŕňa toto rozmedzie koncové body tohto rozmedzia a všetky celé čísla a zlomky ležiace vo vnútri tohto rozmedzia. Nie je zámerom, aby rozsah vynálezu bol obmedzený na konkrétne hodnoty, keď je definované rozmedzie.

[0218] Ďalšie uskutočnenia podľa vynálezu budú zrejmé odborníkom v danom odbore na základe úvah vyplývajúcich z tohto opisu a uskutočňovania vynálezu opísaného v tomto texte. Opis a príklady majú výhradne ilustratívny charakter, pričom skutočný rozsah vynálezu vyplýva z pripojených patentových nárokov, ktoré je potrebné vykladať aj na podklade ekvivalentov.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Modifikované plnivo obsahujúce plnivo, na ktorom je adsorbovaný triazol zahŕňajúci zlúčeniny so vzorcom

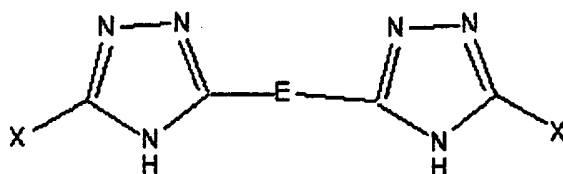


alebo ich tautoméry, kde

- $Z_b$  je alkylénová skupina, kde  $b$  je 0 alebo 1;
- $X$ , rovnaký alebo rôzny predstavuje H,  $NH_2$ , SH,  $NHNH_2$ , CHO, COOR, COOH,  $CONR_2$ , CN,  $CH_3$ , OH, NDD' alebo  $CF_3$ ;
- $Y$  je H alebo  $NH_2$ ;
- $A$  znamená funkčnú skupinu, ktorou je  $S_kR$ ,  $SSO_3H$ ,  $SO_2NRR'$ ,  $SO_2SR$ ,  $SNRR'$ ,  $SNQ$ ,  $SO_2NQ$ ,  $CO_2NQ$ , S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditianyl) alebo 2-(1,3-ditolanyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický, alebo cyklický uhl'ovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami, kde R a R', ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;
- $k$  je číslo od 1 do 8, keď R znamená vodík, a inak znamená  $k$  číslo 2 až 8; a
- $Q$  je  $(CH_2)_w$ ,  $(CH_2)_xO(CH_2)_z$ ,  $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ , alebo  $(CH_2)_xS(CH_2)_z$ , kde  $x$  je 1 až 6,  $z$  je 1 až 6 a  $w$  je 2 až 6;
- $E$  znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry, a triazol môže byť prípadne N-substituovaný substituentom NDD', kde D a D', ktoré sú rovnaké alebo rôzne predstavujú vodík alebo alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka.



2. Modifikované plnivo podľa nároku 1, kde triazol zahŕňa zlúčeninu so vzorcom

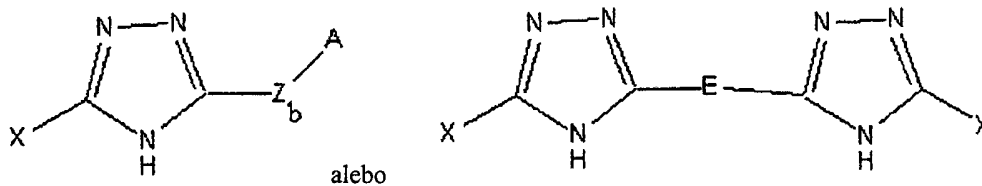


alebo jej tautomér, kde

E znamená skupinu  $S_w$ , kde w je číslo 2 až 8, SSO, SSO<sub>2</sub>, SOSO<sub>2</sub> alebo SO<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

3. Modifikované plnivo podľa nároku 1, kde na plnive je adsorbovaný 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-yl-disulfid, 1,2,4-triazol-3-tiol alebo 1,2,4-triazol-3-yl-disulfid alebo akákoľvek ich kombinácia.

4. Modifikované plnivo podľa nároku 1, kde triazol zahŕňa zlúčeninu so vzorcom



alebo jej tautomér.

5. Modifikované plnivo obsahujúce plnivo, na ktorom je adsorbovaný

- a) aspoň jeden triazol,
- b) aspoň jeden pyrazol alebo

akákoľvek ich kombinácia, pričom, keď je toto modifikované plnivo prítomné v elastoménej kompozícii, zlepšuje jeho odolnosť voči oderu v porovnaní s plnivom, ktoré nie je modifikované.

6. Modifikované plnivo podľa nároku 5, v ktorom zložka a) alebo b) zahŕňa substituent obsahujúci síru.

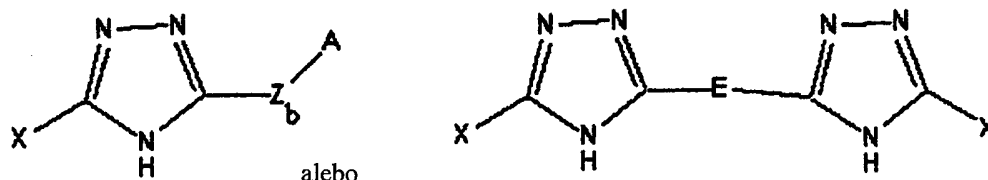
7. Modifikované plnivo podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, v ktorom je k plnivu navyše pripojená aspoň jedna chemická skupina.

8. Modifikované plnivo podľa nároku 7, v ktorom je chemickou skupinou aspoň jedna organická skupina a táto organická skupina zahŕňa

- a) aspoň jeden triazol,
- b) aspoň jeden pyrazol
- c) aspoň jeden imidazol

alebo akúkoľvek ich kombináciu.

9. Modifikované plnivo podľa nároku 8, kde k plnivu je pripojený triazol zahŕňajúci zlúčeninu so vzorcom



alebo ich tautomér, kde

$Z_b$  je alkylénová skupina, kde  $b$  je 0 alebo 1;

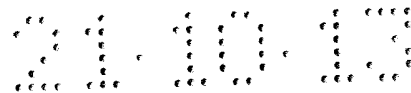
aspoň jeden symbol

X znamená väzbu k plnivu a druhý symbol X znamená väzbu k plnivu alebo funkčnú skupinu, ktorou je H,  $\text{NH}_2$ , SH,  $\text{NHNH}_2$ , CHO, COOR, COOH,  $\text{CONR}_2$ , CN,  $\text{CH}_3$ , OH, NDD' alebo  $\text{CF}_3$  alebo predstavuje A, R alebo R';

A znamená funkčnú skupinu, ktorou je  $\text{S}_k\text{R}$ ,  $\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_2\text{NRR}'$ ,  $\text{SO}_2\text{SR}$ ,  $\text{SNRR}'$ ,  $\text{SNQ}$ ,  $\text{SO}_2\text{NQ}$ ,  $\text{CO}_2\text{NQ}$ , S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditanyl) alebo 2-(1,3-ditiolanyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický alebo cyklický uhlíkovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami,

kde R a R', ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;

k je celé číslo od 1 do 8, keď R znamená vodík, a inak znamená k číslo 2 až 8; a



Q je  $(\text{CH}_2)_w$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$ , alebo  $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$ , kde  $x$  je 1 až 6,  $z$  je 1 až 6 a  $w$  je 2 až 6;

E znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry, pričom tento triazol je prípadne N-substituovaný substituentom NDD', kde D a D', ktoré sú rovnaké alebo rôzne predstavujú vodík alebo alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka.

10. Modifikované plnivo podľa nároku 8, kde k plnivu je pripojený triazol poskytujúci 1,2,4-triazol-3-ylóvu skupinu alebo 3-merkpto-1,2,4-triazol-5-ylóvu skupinu.

11. Modifikované plnivo podľa nároku 7, kde chemická skupina zahŕňa alkylovú skupinu alebo aromatickú skupinu obsahujúcu aspoň funkčnú skupinu, ktorou je R, OR, COR, COOR, OCOR, skupina karboxylátovej soli, halogén, CN,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , skupina sulfonátovej soli,  $\text{NR}(\text{COR})$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , skupina fosfonátovej soli, skupina fosfátovej soli,  $\text{N}=\text{NR}$ ,  $\text{NR}_3^+\text{X}^-$ ,  $\text{PR}_3^+\text{X}^-$ ,  $\text{S}_k\text{R}$ ,  $\text{SSO}_3\text{H}$ , skupina soli aniónu  $\text{SSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2\text{NRR}'$ ,  $\text{SO}_2\text{SR}$ ,  $\text{SNRR}'$ ,  $\text{SNQ}$ ,  $\text{SO}_2\text{NQ}$ ,  $\text{CO}_2\text{NQ}$ , S-(1,4-piperazindiy)-SR, 2-(1,3-ditiany), 2-(1,3-ditiolanyl), SOR alebo  $\text{SO}_2\text{R}$ , kde každý zo symbolov R a R', ktoré sú rovnaké alebo rôzne, predstavuje nezávisle jeden na druhom atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený  $\text{C}_1 - \text{C}_{100}$  substituovaný alebo nesubstituovaný, nasýtený alebo nenasýtený uhl'ovodíkový zvyšok a  $k$  je celé číslo, ktoré sa pohybuje od 1 do 8 a  $\text{X}^-$  je halogenid alebo anión odvodený od minerálnej alebo organickej kyseliny, Q je  $(\text{CH}_2)_w$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$  alebo  $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$ , kde  $w$  je celé číslo od 2 do 6 a  $x$  a  $z$  sú nezávisle celé čísla od 1 do 6.

12. Modifikované plnivo podľa nároku 7, kde chemická skupina zahŕňa aromatickú skupinu so všeobecným vzorcom  $\text{A}_y\text{Ar}-$ , kde Ar znamená aromatický zvyšok a skupinou A je R, OR, COR, COOR, OCOR, skupina karboxylátovej soli, halogén, CN,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , skupina sulfonátovej soli,  $\text{NR}(\text{COR})$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , skupina fosfonátovej soli, skupina fosfátovej soli,  $\text{N}=\text{NR}$ ,  $\text{NR}_3^+\text{X}^-$ ,  $\text{PR}_3^+\text{X}^-$ ,  $\text{S}_k\text{R}$ ,  $\text{SSO}_3\text{H}$ , skupina soli aniónu  $\text{SSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2\text{NRR}'$ ,  $\text{SO}_2\text{SR}$ ,  $\text{SNRR}'$ ,  $\text{SNQ}$ ,  $\text{SO}_2\text{NQ}$ ,  $\text{CO}_2\text{NQ}$ , S-(1,4-piperazindiy)-SR, 2-(1,3-ditiany), 2-(1,3-ditiolanyl), SOR alebo  $\text{SO}_2\text{R}$ , kde každý zo symbolov R a R', ktoré sú rovnaké alebo rôzne, predstavuje nezávisle jeden na druhom atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený  $\text{C}_1 - \text{C}_{100}$  substituovaný alebo nesubstituovaný, nasýtený alebo nenasýtený uhl'ovodíkový zvyšok a  $k$  je celé číslo, ktoré sa pohybuje od 1 do 8 a  $\text{X}^-$  je halogenid alebo anión odvodený od minerálnej alebo organickej kyseliny, Q je  $(\text{CH}_2)_w$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$ ,  $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$  alebo  $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$ , kde  $w$  je celé číslo od 2 do 6 a  $x$  a  $z$  sú nezávisle celé čísla od 1 do 6 a  $y$  je

celé číslo s hodnotou v rozmedzí od jednej do celkového počtu skupín -CH v aromatickom zvyšku.

13. Modifikované plnivo podľa nároku 12, kde Ar zahŕňa triazolovú skupinu, pyrazolovú skupinu alebo imidazolovú skupinu.

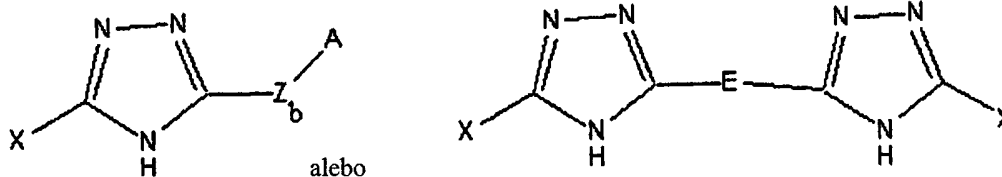
14. Modifikované plnivo podľa nároku 7, kde chemickou skupinou je aspoň jedna aminometylfenylová skupina.

15. Modifikované plnivo podľa nároku 7, kde chemická skupina zahŕňa aspoň jeden aromatický sulfid polysulfid.

16. Modifikované plnivo podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 15, kde toto modifikované plnivo zlepšuje odolnosť voči oderu elastomérskej kompozície, v ktorej je prítomné, v porovnaní s elastomérou kompozíciou obsahujúcou nemodifikované plnivo.

17. Modifikované plnivo podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 15, kde toto modifikované plnivo zlepšuje odolnosť voči oderu elastomérskej kompozície, v ktorej je prítomné, v porovnaní s elastomérou kompozíciou obsahujúcou nemodifikované plnivo, a zlepšuje (znižuje) hysteréziu elastomérskej kompozície, v ktorej je prítomné, v porovnaní s elastomérou kompozíciou obsahujúcou nemodifikované plnivo.

18. Modifikované plnivo obsahujúce plnivo, ku ktorému je pripojený triazol zahŕňajúci zlúčeniny so vzorcom



alebo ich tautoméry, kde

$Z_b$  je alkylénová skupina, kde  $b$  je 0 alebo 1;  
aspoň jeden symbol

- X znamená väzbu k plnivu a druhý symbol X znamená väzbu k plnivu alebo funkčnú skupinu, ktorou je H, NH<sub>2</sub>, SH, NHNH<sub>2</sub>, CHO, COOR, COOH, CONR<sub>2</sub>, CN, CH<sub>3</sub>, OH, NDD' alebo CF<sub>3</sub> alebo predstavuje A, R alebo R';
- A znamená funkčnú skupinu, ktorou je S<sub>k</sub>R, SSO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NRR', SO<sub>2</sub>SR, SNRR', SNQ, SO<sub>2</sub>NQ, CO<sub>2</sub>NQ, S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-ditianyl) alebo 2-(1,3-ditiolanyl); alebo lineárny, rozvetvený, aromatický alebo cyklický uhl'ovodíkový zvyšok substituovaný jednou alebo viac týmito funkčnými skupinami, kde R a R', ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú atóm vodíka, rozvetvený alebo nerozvetvený nesubstituovaný alebo substituovaný alkyl, alkenyl alebo alkynyl vždy s až 12 atómami uhlíka; nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný heteroaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylaryl, nesubstituovaný alebo substituovaný arylalkyl, arylén, heteroarylén, alebo alkylarylén;
- k je celé číslo od 1 do 8,
- Q je (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>, alebo (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, kde x je 1 až 6, z je 1 až 6 a w je 2 až 6;
- E znamená skupinu obsahujúcu niekoľko atómov síry, pričom tento triazol je prípadne N-substituovaný substituentom NDD', kde D a D', ktoré sú rovnaké alebo rôzne predstavujú vodík alebo alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka.

19. Elastomérne kompozície obsahujúce modifikované plnivo podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 18 a aspoň jeden elastomér.

20. Výrobok obsahujúci elastomérenú kompozíciu podľa nároku 19.

21. Výrobok podľa nároku 20, ktorým je pneumatika alebo jej časť.

22. Spôsob zlepšenia odolnosti voči oderu u elastomérnej kompozície, ktorý zahŕňa zavedenie aspoň jedného modifikovaného plniva podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 18 do tejto elastomérnej kompozície pred jej vulkanizáciou.

23. Spôsob zlepšenia (zníženia) hysterézie u elastomérnej kompozície, ktorý zahŕňa zavedenie aspoň jedného modifikovaného plniva podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 15 do tejto elastomérnej kompozície pred jej vulkanizáciou.

24. Spôsob zlepšenia odolnosti voči oderu a zníženia hysterézie u elastoménej kompozície, ktorý zahŕňa zavedenie aspoň jedného modifikovaného plniva podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 15 do tejto elastoménej kompozície pred jej vulkanizáciou.