

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 964 385

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

11 57816

⑤① Int Cl⁸ : **C 09 C 3/08** (2006.01), C 09 C 1/56, 1/28, C 08 K 9/12,
9/04, C 08 L 7/00, 9/00, B 60 C 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.09.11.

③③ Priorité : 03.09.10 US 61380032.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.03.12 Bulletin 12/10.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CABOT CORPORATION SN — US.

⑦② Inventeur(s) : BELMONT JAMES A. et TIRUMALA
VIJAY R..

⑦③ Titulaire(s) : CABOT CORPORATION SN.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

⑤④ CHARGES MODIFIEES ET COMPOSITES ELASTOMERES LES COMPRENANT.

⑤⑦ Sont décrites des charges modifiées qui ont sur cel-
les-ci des groupes chimiques adsorbés et/ou rattachés, tels
qu'un triazole et/ou un pyrazole. D'autres charges modifiées
sont aussi décrites. Sont en outre décrits des compositions
d'élastomère contenant la charge modifiée, ainsi que des
procédés pour améliorer l'hystérésis et/ou la résistance à
l'abrasion dans des compositions d'élastomère par utiliza-
tion des charges modifiées de la présente invention.

FR 2 964 385 - A1



ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

La présente invention concerne des charges, des compositions élastomères ou des composites, et des procédés pour leur préparation, ainsi que des procédés pour améliorer une ou plusieurs propriétés de compositions élastomères. De façon plus spécifique, la présente invention concerne des charges modifiées et l'utilisation de ces charges dans des compositions élastomères.

Les noirs de carbone et autres charges ont été utilisés en tant que pigments, charges, et/ou agents de renforcement dans la combinaison et la préparation de compositions utilisées dans des applications à des caoutchoucs, des matières plastiques, des papiers ou des textiles. Les propriétés du noir de carbone ou d'autres charges sont des facteurs importants dans la détermination de diverses caractéristiques de performance de ces compositions.

De gros efforts ont été effectués, depuis plusieurs dizaines d'années, pour modifier la chimie de surface du noir de carbone. Des procédés utiles pour rattacher un groupe organique à du noir de carbone, et des utilisations du produit résultant, sont décrits par exemple dans les brevets US N° 5 559 169 ; 5 900 029 ; 5 851 280 ; 6 042 643 ; 6 494 946 ; 6 740 151 ; et 7 294 185, auxquels il est possible de se référer pour de plus amples informations. Le brevet US N° 5 559 169, par exemple, décrit un produit à base de noir de carbone auquel est rattaché un groupe organique de formule $-Ar-S_n-Ar'-$ ou $-Ar-S_n-Ar''-$ (où Ar et Ar' sont des groupes arylène, Ar'' est un groupe aryle et n vaut de 1 à 8), qui peut être employé dans des monomères d'éthylène-propylène-diène (EPDM), un copolymère partiellement hydrogéné d'acrylonitrile et de butadiène (HNBR), ou des

compositions de caoutchouc de butyle.

Des utilisations importantes des compositions élastomères concernent la fabrication de pneus et des ingrédients additionnels sont souvent ajoutés pour
5 conférer des propriétés spécifiques au produit fini ou à ses composants. Le brevet US N° 6 014 998, par exemple, décrit l'utilisation de benzotriazole ou de tolyltriazole pour améliorer les vitesses de durcissement, l'efficacité de durcissement, la dureté, les modules statique et
10 dynamique, sans affecter négativement l'hystérésis dans des compositions de caoutchouc renforcé par de la silice pour des composants de pneus. Ces compositions contiennent d'environ 2 à environ 35 parties de triazoles (de préférence d'environ 2 à environ 6 parties de
15 triazoles) pour cent parties de caoutchouc. Dans certains cas, de la poudre de laiton et du noir de carbone conducteur sont aussi ajoutés et les compositions sont mélangées par des moyens conventionnels en une ou plusieurs étapes.

20 Le brevet US N° 6 758 891 concerne le traitement de noir de carbone, de poudre de graphite, de fibres de graphite, de fibres de carbone, de fibrilles de carbone, de nanotubes de carbone, d'étoffes de carbone, de produits en carbone vitreux et de charbon actif, par
25 réaction avec des agents modificateurs de type triazène. Le carbone résultant peut être utilisé dans les caoutchoucs, les matières plastiques, les encres d'impression, les encres, les encres pour jet d'encre, les laques, les toners et les colorants, le bitume, le
30 béton, d'autres matériaux de construction, et le papier.

Comme indiqué ci-dessus, les charges peuvent conférer des avantages de renforcement à divers matériaux, y compris les compositions élastomères. Mis à part les attributs conventionnels des charges, on
35 souhaite aussi disposer de charges pouvant améliorer une

15

20

Des caractéristiques et avantages supplémentaires de la présente invention en partie seront présentés dans la description qui suit, et en partie apparaîtront de façon évidente à partir de la description, ou peuvent être

appris par la mise en pratique de la présente invention. Les caractéristiques et autres avantages de la présente invention vont être effectués et atteints au moyen des éléments et combinaisons particulièrement mis en avant
5 dans la description et les revendications annexées.

Pour obtenir ces avantages, ainsi que d'autres, et conformément aux propos de la présente invention, telle qu'elle est mise en application et décrite ici dans ses grandes lignes, la présente invention concerne une charge
10 modifiée, telle qu'un noir de carbone modifié, un oxyde métallique modifié, une charge modifiée ayant une phase de carbone et une phase d'espèce siliconée, et analogue. La charge modifiée peut être une charge sur laquelle est adsorbé au moins un triazole, ou au moins un pyrazole, ou
15 l'une quelconque de leurs combinaisons. On présente des formulations et exemples plus spécifiques.

A cette charge modifiée peut éventuellement être rattaché au moins un groupe chimique, tel qu'un groupe organique, par exemple un groupe organique comprenant au
20 moins un groupe alkyle et/ou groupe aromatique. Le groupe alkyle et/ou groupe aromatique peut être directement rattaché à la charge. Le groupe chimique peut être identique à, similaire à ou différent du groupe qui est adsorbé sur la charge. Le groupe chimique rattaché peut
25 être ou contenir au moins un triazole, ou au moins un pyrazole, ou au moins un imidazole, ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

La présente invention concerne aussi une charge modifiée, telle qu'un noir de carbone modifié ou un oxyde
30 métallique modifié ou analogue, sur laquelle est rattaché au moins un triazole.

La présente invention concerne en outre des compositions élastomères contenant l'une quelconque ou plusieurs des charges modifiées de la présente invention
35 et au moins un élastomère, et des procédés pour leur

production.

La présente invention concerne en outre des articles préparés à partir de ou contenant une ou plusieurs charges modifiées de la présente invention et/ou une ou
5 plusieurs compositions élastomères ou compositions polymères de la présente invention, tels qu'un pneu ou une partie de celui-ci, et d'autres articles élastomères et/ou polymères.

La présente invention concerne en outre un procédé
10 pour améliorer l'hystérésis et/ou la résistance à l'abrasion dans une composition élastomère, telle qu'un pneu ou une partie de celui-ci, par incorporation d'une ou plusieurs charges modifiées de la présente invention dans une composition élastomère.

On doit comprendre que tant la description générale qui précède, que la description détaillée qui suit sont présentées à des fins d'exemple et d'explication
15 uniquement, et sont destinées à proposer une explication plus poussée de la présente invention, telle que revendiquée.
20

DESCRIPTION DETAILLEE DE LA PRESENTE INVENTION

La présente invention concerne des charges modifiées, des compositions élastomères contenant les
25 charges modifiées, des articles préparés à partir de ou contenant les charges modifiées ou des compositions élastomères ou polymères autres, des procédés pour leur préparation, et des procédés pour améliorer les propriétés élastomères, y compris, mais sans s'y limiter,
30 l'hystérésis et/ou la résistance à l'abrasion.

Plus en détail, la présente invention concerne, en partie, une charge modifiée qui est ou comprend une charge sur laquelle est adsorbé : (a) au moins un triazole, tel que le 1,2,4-triazole ; (b) au moins un
35 pyrazole ; ou l'une quelconque de leurs combinaisons. La

charge modifiée de préférence améliore la résistance à l'abrasion quand elle est présente dans une composition élastomère, par comparaison avec la même charge qui n'est pas modifiée (c'est-à-dire par comparaison avec une charge non traitée ou non modifiée). La composition élastomère utilisée pour confirmer ce paramètre de test peut être l'une des compositions élastomères utilisées dans les exemples.

La présente invention concerne aussi, en partie, une charge modifiée qui est ou contient une charge sur laquelle est adsorbé :

a) au moins un triazole, tel qu'au moins un 1,2,4-triazole, ayant un substituant soufré ou poly-soufré, en présence ou en l'absence de n'importe quel autre groupe aromatique ; ou

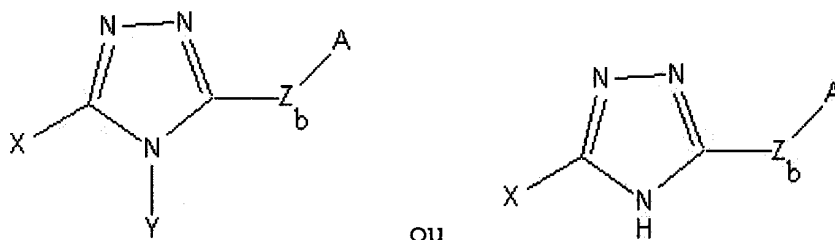
b) au moins un pyrazole ayant un substituant soufré en présence ou en l'absence de n'importe quel autre groupe aromatique, ou l'une quelconque de leurs combinaisons. De nouveau, de préférence, la charge modifiée améliore la résistance à l'abrasion quand elle est présente dans une composition élastomère, par comparaison avec la charge qui n'est pas modifiée. De nouveau, pour confirmer cette propriété de test, l'une des compositions élastomères utilisées dans les exemples peut être utilisée.

Pour les propos de la présente invention, l'adsorption de (a) et/ou (b) signifie que le groupe chimique adsorbé n'est pas chimiquement rattaché sur la surface de la charge et peut être retiré de la surface par une extraction au solvant, telle qu'une extraction Soxhlet. Par exemple, un groupe chimique qui est adsorbé sur la charge peut être éliminé par extraction Soxhlet, qui peut se produire pendant 16 à 18 heures dans du méthanol ou de l'éthanol, laquelle extraction élimine tout, ou presque ou pratiquement tout, le groupe

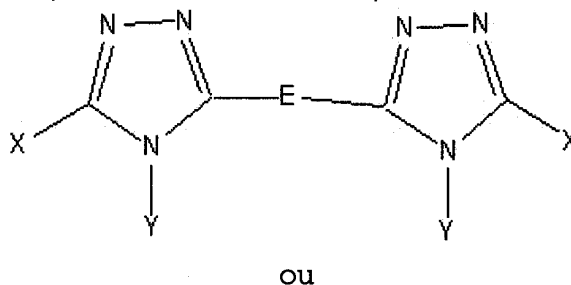
chimique. L'extraction peut être répétée une ou plusieurs fois. Il est possible qu'un fragment résiduel du groupe adsorbé puisse rester sur la surface de la charge. Pour les propos de la présente invention, l'extraction au solvant, telle que décrite ici, peut éliminer au moins 80 % en poids du groupe chimique adsorbé et, généralement, au moins 90 % ou au moins 95 % en poids du groupe chimique adsorbé. Cette détermination peut être effectuée par une analyse élémentaire d'échantillons extraits et non extraits.

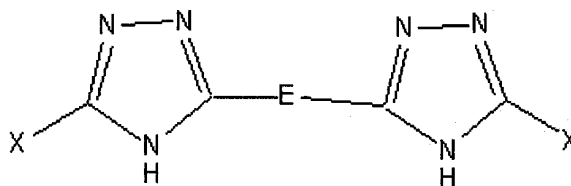
Pour les propos de la présente invention, le triazole contient un groupe chimique qui a un groupe contenant un triazole. Le triazole peut être un 1,2,4-triazole ou un 1,2,3-triazole. Le triazole peut être un polytriazole contenant un thiol ou un polysulfure. Le 1,2,4-triazole ou les groupes contenant un 1,2,4-triazole sont préférés en tant que groupes chimiques adsorbés. Des exemples du triazole comprennent un triazole de formule (ou ses tautomères) :

20



ou un triazole (ou ses tautomères) de formule :





où Z_b est un groupe alkylène (par exemple alkylène en C_1 à C_4), où b vaut 0 ou 1 ;

les X , qui sont identiques ou différents, sont H, NH_2 , SH, $NHNH_2$, CHO, COOR, COOH, $CONR_2$, CN, CH_3 , OH, NDD' , ou CF_3 ;
 5 Y est H ou NH_2 ;

A est un groupe fonctionnel et peut être ou comprendre S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique substitué par un ou
 10 plusieurs des groupes fonctionnels ;

où R et R' , qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non
 15 substitué ;

k est un entier entre 1 et 8 ; et

Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6. S_kR peut être S_kH . Pour S_kR , quand R n'est pas H, k vaut
 20 de 2 à 8, et quand R est H, k vaut de 1 à 8 ;

E est un groupe poly-soufré, tel que S_w (où w vaut de 2 à 8), SSO , SSO_2 , $SOSO_2$, SO_2SO_2 ; et

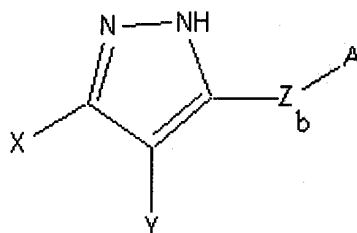
le triazole peut éventuellement être N-substitué par un substituant NND' , où

30 D et D' , qui sont identiques ou différents, sont chacun H ou un alkyle en C_1 à C_4 .

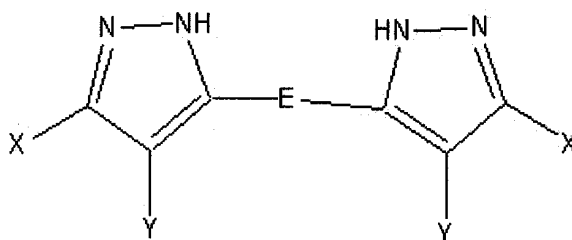
Des exemples plus spécifiques du triazole

comprennent, mais sans s'y limiter, le 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, le disulfure de 3-amino-1,2,4-triazole-5-yle ; le 1,2,4-triazole-3-thiol ; le disulfure de 1,2,4-triazole-3-yle ; le trisulfure de 3-amino-1,2,4-triazole-5-yle ; le 4-amino-3-hydrazino-1,2,4-triazole-5-thiol, et analogues.

Pour les propos de la présente invention, le pyrazole comprend un produit chimique qui a un groupe contenant un pyrazole. Le pyrazole peut être un polypyrazole contenant un thiol ou un polysulfure. Des exemples du pyrazole peuvent comprendre un pyrazole de formule (ou ses tautomères) :



ou un pyrazole de formule (ou ses tautomères) :



où Z_b est un groupe alkylène (par exemple alkylène en C_1 à C_4), où b vaut 0 ou 1 ;

X et Y sont indépendamment H , NH_2 , SH , $NHNNH_2$, CHO , $COOR$, $COOH$, $CONR_2$, CN , CH_3 , OH , NDD' , ou CF_3 , ou bien Y peut être R , les X et Y étant chacun identiques ou différents ;

A est un groupe fonctionnel et peut être ou comprendre S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyle})$, ou $2-(1,3\text{-dithiolanyle})$; ou un radical hydrocarboné linéaire,

ramifié, aromatique ou cyclique substitué par un ou plusieurs des groupes fonctionnels ;

où R et R', qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle,

5 substitué ou non substitué, en C₁ à C₁₂, ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non

10 substitué ; k est un entier de 1 à 8 ; et Q est (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, ou (CH₂)_xS(CH₂)_z, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6. S_kR peut être S_kH. Pour S_kR, quand R n'est pas H, k vaut de 2 à 8, et quand R est H, k vaut de 1 à 8. E est un groupe polysoufré, tel que S_w (où w vaut de 2 à 8), SSO, SSO₂, SOSO₂,
15 ou SO₂SO₂, et

D et D', qui sont identiques ou différents, sont chacun H ou un alkyle en C₁ à C₄.

Des exemples plus spécifiques du pyrazole
20 comprennent, mais sans s'y limiter, le pyrazole-3-thiol, le disulfure de pyrazol-3-yle, et/ou le 3-méthylpyrazole-5-thiol.

Pour n'importe laquelle des formules présentées ici, en ce qui concerne le substituant A, des exemples plus
25 spécifiques comprennent, mais sans s'y limiter, SH ; SSAr, où Ar est un triazole ou un pyrazole, ou bien SSAr où Ar est un hétérocycle différent.

Comme indiqué, les groupes chimiques adsorbés sur la charge ou la surface de la charge pour créer ce type de
30 charge modifiée peuvent être un seul groupe chimique, ou deux ou plus de deux types différents de groupes chimiques. Un ou plusieurs types différents de triazoles peuvent être présents et/ou un ou plusieurs types différents de pyrazoles peuvent être présents, ou l'une
35 quelconque de leurs combinaisons, telles qu'un ou

plusieurs triazoles, avec un ou plusieurs pyrazoles, et analogues. De plus, en option, d'autres groupes chimiques, autres que le triazole et/ou pyrazole, peuvent aussi de plus être présents sur la charge en tant que
5 groupe chimique adsorbé.

Le groupe chimique adsorbé peut être entièrement ou presque entièrement sur la surface de la surface exposée de la charge pour former la charge modifiée, ou peut être présent en une quantité moindre. Par exemple, le groupe
10 chimique adsorbé peut représenter au moins 5 % de la superficie de la surface de la charge, au moins 10 %, au moins 20 %, au moins 30 %, au moins 40 %, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 %, au moins 97 %, au moins 99 %, ou
15 environ 100 %, ou 100 % de la superficie de la surface de la charge.

La quantité du ou des groupes chimiques adsorbés peut être n'importe quelle quantité sur la charge. Par exemple, la quantité totale du groupe chimique adsorbé
20 peut être d'environ 0,01 à environ 10 micromoles de groupes hétérocycliques/m² de superficie de charge, telle que mesurée par adsorption d'azote (méthode BET), y compris d'environ 1 à environ 8 micromoles/m², d'environ 2 à environ 6 micromoles/m², ou d'environ 3 à environ 5
25 micromoles/m².

La charge qui reçoit le ou les groupes chimiques adsorbés et/ou le groupe chimique rattaché, comme décrit ici, peut être n'importe quelle charge conventionnelle. La charge est une charge particulière. Par exemple, la
30 charge peut être un ou plusieurs types de noir de carbone, un ou plusieurs types d'oxydes métalliques ou de charges contenant un métal (par exemple un oxyde ou charge de ou contenant du silicium, du magnésium, du calcium, du titane, du vanadium, du cobalt, du nickel, du
35 zirconium, de l'étain, de l'antimoine, du chrome, du

néodyme, du plomb, du baryum, du césium et/ou du molybdène), ou un ou plusieurs types d'autres charges contenant du carbone, telles qu'un agrégat multiphase comprenant au moins une phase de carbone et au moins une phase d'espèce contenant un métal ou une phase d'espèce contenant du silicium (également appelée noir de carbone traité au silicium). La charge peut être un noir de carbone revêtu de silice, un noir de carbone oxydé, un noir de carbone sulfoné, ou une charge à laquelle sont
5
10
15
20
rattachés un ou plusieurs groupes chimiques, tels que des groupes organiques. En ce qui concerne le noir de carbone, le noir de carbone peut être n'importe quel noir de carbone de type ASTM, tel qu'un noir de carbone de type ASTM-100 à ASTM-1000. La charge peut être constituée d'un ou plusieurs types de charges de qualité pour renforcement, de charges de qualité pour pneus, de charges de qualité pour caoutchouc, telles que les noirs de carbone de qualité pour pneus ou les noirs de carbone de qualité pour caoutchouc. D'autres exemples de charges comprennent le carbonate de calcium, l'argile, le talc, les silicates, et analogues.

La charge peut être n'importe quelle charge contenant du carbone, telle que des fibres, des nanotubes, des graphènes, et analogue.

25
30
35
La charge ou l'agent de renforcement, tel que le noir de carbone, peut être n'importe quel noir de carbone et/ou silice disponible dans le commerce, tels que ceux disponibles chez Cabot Corporation, Degussa ou Evonik Corporation, et analogue. Le type de noir de carbone, de silice ou d'autre charge utilisable pour former la ou les charges modifiées de la présente invention n'est pas critique. Ainsi, les charges, telles que le noir de carbone et/ou la silice, peuvent avoir n'importe quelles propriétés physiques, analytiques, et/ou morphologiques. Des exemples de noirs de carbone convenables comprennent

ceux listés ici, ainsi que les noirs de fourneau conducteurs ou non conducteurs, les noirs de carbone Black Pearls® de Cabot, les noirs de carbone Vulcan® de Cabot, les noirs de carbone Sterling® de Cabot, les noirs de carbone Regal® de Cabot, les noirs de carbone Spheron® de Cabot, les noirs de carbone Monarch® de Cabot, les noirs de carbone Elftex® de Cabot, les noirs de carbone Emperor® de Cabot, les noirs de carbone IRX™ de Cabot, les noirs de carbone Mogul® de Cabot, les noirs de carbone CRX™ de Cabot, les noirs de carbone CSX™ de Cabot, les noirs de carbone Ecoblack™ de Cabot, le noir de carbone CK-3 de Degussa, les noirs de carbone Corax® de Degussa, les noirs de carbone Durex® de Degussa, les noirs de carbone Ecorax de Degussa, les noirs de carbone Printex® de Degussa, les noirs de carbone Purex® de Degussa. D'autres exemples comprennent les noirs de lampe, le noir de carbone auxquels sont rattachés un ou plusieurs groupes chimiques, tels qu'un groupe organique, les noirs de carbone traités au silicium, les noirs de carbone traités avec un métal, les noirs de carbone revêtus de silice, le noir de carbone traité chimiquement (par exemple traité avec un tensioactif), et n'importe quelles qualités de noir de carbone ou de silice.

Le noir de carbone peut avoir une ou plusieurs des propriétés suivantes. La surface spécifique CTAB peut être de 10 m²/g à 400 m²/g, telle que 20 m²/g à 250 m²/g ou 50 m²/g à 150 m²/g. L'indice d'iode peut être de 10 m²/g à 1000 m²/g, 20 m²/g à 400 m²/g, ou de 20 à 300 m²/g ou de 50 m²/g et 150 m²/g. La DBPA peut être de 20 ml/100 g à 300 ml/100 g, telle que 30 ml/100 g à 200 ml/100 g ou 50 ml/100 g à 150 ml/100 g. De nombreux matériaux de départ noirs de carbone sont disponibles dans le commerce. Des exemples représentatifs de noirs de carbone du commerce comprennent les noirs de carbone vendus sous les marques déposées Regal®, Sterling® et Vulcan®

disponibles chez Cabot Corporation (tels que 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, 5 Vulcan® 6LM, Vulcan® 3, Vulcan® M, Vulcan® 3H, Vulcan® P, Vulcan® K, Vulcan® J et Vulcan® XC72). On peut utiliser des noirs de carbone disponibles auprès d'autres fournisseurs. Le produit carboné de départ peut être constitué de particules à deux phases, comprenant une 10 phase de carbone et une deuxième phase, par exemple un oxyde ou carbure métallique.

La charge, telle que le noir de carbone, peut avoir une faible quantité de PAH. Le noir de carbone peut être formé de façon que le noir de carbone ait une faible 15 quantité de PAH, ou bien un noir de carbone disponible dans le commerce peut être traité pour une élimination des PAH de façon à former des noirs de carbone ayant une faible quantité de PAH. Le noir de carbone de la présente invention peut avoir une faible quantité de PAH avec 20 n'importe quelles spécifications de normes ASTM pour le noir de carbone, par exemple en ce qui concerne l'absorption d'iode, la DBPA, la DBPA après fragmentation, le CTAB, la surface spécifique d'azote, la STSA, et/ou le pouvoir colorant, et analogues. Le noir de 25 carbone peut être n'importe quel noir de carbone de spécification ASTM, tel qu'un noir de carbone N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787, et/ou N990, ayant les propriétés de 30 spécification ASTM pour le noir de carbone de série N particulier. Le noir de carbone peut avoir une STSA située dans la plage allant de 20 m²/g à 150 m²/g ou plus. Le noir de carbone peut être n'importe quel noir de carbone de qualité ASTM ayant une faible quantité de PAH, 35 tel que d'un noir de carbone ASTM N110 à un noir de

carbone ASTM N990 et mieux encore un noir de carbone ASTM de N100 à N500. N'importe quelle qualité commerciale de noir de carbone peut être formée de façon à avoir une faible quantité de PAH et/ou peut être ensuite traitée
5 pour avoir une faible quantité de PAH, sur la base de la présente invention.

Pour les propos de la présente invention, une faible quantité de PAH comprend ou est définie par une faible PAH 22. Comme indiqué ci-dessus, une PAH 22 est une
10 mesure des PAH telle qu'indiquée sur la Figure 1 de la demande publiée de brevet US N° 2008/159947. Pour les propos de la présente invention, une faible quantité de PAH peut être définie par une faible PAH 22. Des exemples de quantités convenables comprennent 500 ppm ou moins,
15 400 ppm ou moins, 300 ppm ou moins, 200 ppm ou moins, 150 ppm ou moins, 125 ppm ou moins, 100 ppm ou moins, 75 ppm ou moins, 50 ppm ou moins, 25 ppm ou moins, par rapport à la quantité de PAH 22 présente dans le noir de carbone. Des plages convenables comprennent d'environ 1 ppm à
20 environ 500 ppm, de 5 ppm à 500 ppm, de 15 ppm à 500 ppm, de 5 ppm à 50 ppm, de 5 ppm à 100 ppm, de 1 ppm à 100 ppm, ou de 1 ppm à 30 ppm, par rapport à la quantité totale de PAH 22 présente dans le noir de carbone. Pour n'importe laquelle des plages ou quantités indiquées ci-
25 dessus, la limite inférieure peut être de 0,1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, ou 15 ppm. La plage peut être exacte ou approximative (par exemple "environ 1 ppm" et analogue). Les plages de ppm peuvent s'appliquer à tous ou à un nombre quelconque de PAH (par exemple tous les
30 PAH ou un ou plusieurs des PAH). Pour les propos de la présente invention, la PAH22 est une mesure des PAH identifiés sur la Figure 1 de la demande publiée de brevet US N° 2008/159947, sauf pour le benzo[j]fluoranthrène. Egalement, la PAH8, pour les
35 propos de la présente invention, est une mesure de

benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(e)pyrène,
benzo(b)fluoranthrène, benzo(j)fluoranthrène,
benzo(k)fluoranthrène, chrysène, et
dibenzo(a,h)anthracène. BaP est une référence au
5 benzo(a)pyrène.

Le noir de carbone de la présente invention peut
avoir une teneur en PAH d'environ 0,15 à environ 2
microgrammes/m², telle que de 0,2 à 1,5 microgrammes/m²,
ou de 0,3 à 1,25 microgrammes/m², ou de 0,4 à 1,0
10 microgramme/m², et analogue.

En général, le noir de carbone peut être un noir de
fourneau, un noir de canal, un noir de lampe, un noir
thermique, un noir d'acétylène, un noir de plasma, un
produit carboné contenant des espèces contenant du
15 silicium et/ou des espèces contenant un métal, et
analogues. Le noir de carbone peut être un noir de trempe
courte ou de trempe longue.

Pour les propos de la présente invention, un noir de
carbone de trempe courte peut être utilisé et peut être
20 considéré comme un noir de carbone formé par un procédé
dans lequel le noir de carbone, après formation par
pyrolyse, est soumis à une courte trempe destinée à
stopper les réactions de formation de noir de carbone. La
trempe courte est un paramètre du procédé de fabrication
25 de noir de carbone de fourneau qui assure une valeur de
décoloration au toluène CB (testée selon la norme ASTM
D1618) de 95 % ou moins. Des exemples de noirs de carbone
de trempe courte comprennent, mais sans s'y limiter, le
noir de carbone Vulcan® 7H, le noir de carbone Vulcan® J,
30 le noir de carbone Vulcan® 10H, le noir de carbone
Vulcan® 10, le noir de carbone Vulcan® K, le noir de
carbone Vulcan® M, et le noir de carbone N-121. Le noir
de carbone de trempe courte peut être un noir de carbone
de fourneau. Le noir de carbone de trempe courte peut
35 être un noir de carbone ASTM N110 ou N787. Le noir de

carbone de trempe courte peut avoir n'importe lesquels des paramètres décrits ci-dessus à propos de la teneur en PAH, de la STSA, du rapport I_2NO (mg/g)/STSA (m^2/g), du DBP, et analogues.

5 Le noir de carbone peut être un noir de carbone oxydé, par exemple pré-oxydé au moyen d'un agent oxydant. Les agents oxydants comprennent, mais sans s'y limiter, l'air, l'oxygène gazeux, l'ozone, le NO_2 (y compris les mélanges de NO_2 et d'air), les peroxydes tels que le
10 peroxyde d'hydrogène, les persulfates, y compris le persulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium, les hypohalites tels que l'hypochlorite de sodium, les halites, halates ou perhalates (tels que le chlorite de sodium, le chlorate de sodium, ou le perchlorate de
15 sodium), les acides oxydants tels que l'acide nitrique, et les oxydants contenant un métal de transition, tels que les sels permanganates, le téetroxyde d'osmium, les oxydes de chrome, ou le nitrate d'ammonium cérique. On peut utiliser des mélanges d'oxydants, en particulier des
20 mélanges d'oxydants gazeux tels que l'oxygène et l'ozone. De plus, on peut aussi utiliser des noirs de carbone préparés par utilisation d'autres procédés de modification de surface pour introduire des groupes ioniques ou ionisables sur une surface de pigment, tels
25 qu'une chloration et une sulfonation. Les procédés que l'on peut employer pour générer des noirs de carbone préoxydés sont connus dans la technique, et plusieurs types de noir de carbone oxydé sont disponibles dans le commerce.

30 Des détails concernant les noirs de carbone traités au silicium et des procédés pour leur fabrication sont indiqués par exemple dans les brevets US N° 5 830 930 ; 5 877 238 ; 6 028 137 ; et 6 323 273 B1, auxquels il est possible de se référer pour de plus amples informations.

35 En tant que matériaux de départ, conviennent aussi

les noirs de carbone revêtus de silice. Ces noirs de carbone sont décrits par exemple dans le brevet US N° 6 197 274 B1, auxquels il est possible de se référer pour de plus amples informations.

5 Un noir de carbone traité au silicium peut être oxydé avec des agents oxydants tels que, par exemple, l'acide nitrique et l'ozone, et/ou peut être combiné avec un agent de couplage, comme décrit par exemple dans le brevet US N° 6 323 273 B1.

10 En ce qui concerne l'oxyde métallique, l'oxyde métallique peut être l'alumine, une charge contenant de l'aluminium, l'oxyde de zinc, une charge contenant du zinc, une silice ou une charge contenant de la silice, telle qu'une silice fumée ou la silice précipitée. La
15 silice peut être une silice dispersible, au sens où ce terme est utilisé dans les élastomères. Des exemples plus spécifiques comprennent la silice Z1165, Zeosil® HDS de Rhodia (Rhône-Poulenc), Ultrasil® 5000 GR et 7000 GR d'Evonik Industries (Degussa), et les silices Hi-Sil 223,
20 Agilon 400 et Ciptane™ de PPG. L'oxyde métallique, tel que la silice, peut avoir une CTAB de 100 m²/g à 240 m²/g, et/ou une BET de 100 à 240 m²/g ; et/ou un volume de pores total d'au moins 2,5 cm³/g et/ou une adsorption d'huile DOP de 150 ml/100 g à 400 ml/100 g.

25 Pour les propos de la présente invention, la charge contenant de la silice comprend n'importe quelle charge qui a une teneur en silice d'au moins 0,1 % en poids, par rapport au pourcentage en poids de la charge. La charge contenant de la silice peut contenir un pourcentage en
30 poids de silice d'au moins 0,3 % en poids, d'au moins 0,5 % en poids, d'au moins 1 % en poids, d'au moins 5 % en poids, d'au moins 7,5 % en poids, d'au moins 10 % en poids, d'au moins 15 % en poids, d'au moins 17,5 % en poids, d'au moins 20 % en poids, d'au moins 25 % en
35 poids, d'au moins 30 % en poids, d'au moins 35 % en

poids, d'au moins 40 % en poids, d'au moins 50 % en poids, d'au moins 60 % en poids, d'au moins 70 % en poids, d'au moins 80 % en poids, d'au moins 90 % en poids, ou de 0,1 % en poids à 100 % en poids, de 2 % en poids à 100 % en poids, de 5 % en poids à 99 % en poids, de 10 % en poids à 90 % en poids, de 15 % en poids à 90 % en poids, de 15 % en poids à 50 % en poids, de 15 % en poids à 35 % en poids, ou inférieure ou égale à 50 % en poids et n'importe quels autres pourcentages en poids, tous les pourcentages en poids étant basés sur le poids total de la charge contenant de la silice. La charge contenant de la silice peut être ou comprendre de la silice précipitée, de la silice fumée, du noir de carbone revêtu de silice, et/ou du noir de carbone traité à la silice. N'importe laquelle des charges contenant de la silice peut être fonctionnalisée chimiquement, de façon à avoir des groupes chimiques rattachés, tels que des groupes organiques rattachés. On peut utiliser n'importe quelle combinaison de charges contenant de la silice. En outre, la ou les charges contenant de la silice peuvent être utilisées en combinaison, en option, avec n'importe quelle charge ne contenant pas de silice, telle qu'un ou plusieurs noirs de carbone.

Dans le noir de carbone traité à la silice, une espèce contenant du silicium, telle qu'un oxyde ou carbure de silicium, est distribuée dans au moins une partie de l'agrégat de noir de carbone à titre de partie intrinsèque du noir de carbone. Les noirs de carbone conventionnels existent sous la forme d'agrégats, chaque agrégat étant constitué d'une seule phase, qui est du carbone. Cette phase peut exister sous la forme d'une cristallite graphitique et/ou de carbone amorphe, et est habituellement un mélange des deux formes. Les agrégats de noir de carbone peuvent être modifiés par déposition d'espèces contenant du silicium, telles que la silice,

sur au moins une partie de la surface des agrégats de noir de carbone. Le résultat peut être décrit comme étant des noirs de carbone revêtus de silicium.

Les matériaux décrits ici en tant que noirs de
5 carbone traités au silicium ne sont pas des agrégats de noir de carbone qui ont été revêtus ou autrement modifiés, mais en fait représentent un type différent d'agrégat ayant deux phases. Une phase est du carbone, qui va toujours être présent sous la forme de cristallite
10 graphitique et/ou de carbone amorphe, tandis que la deuxième phase est de la silice (et éventuellement d'autres espèces contenant du silicium). Ainsi, la phase d'espèce contenant du silicium du noir de carbone traité au silicium est une partie intrinsèque de l'agrégat ;
15 elle est distribuée dans au moins une partie de l'agrégat. Une variété de noirs traités au silicium est disponible auprès de Cabot Corporation sous le nom EcoblackTM CRX2125 et CRX4210. On appréciera le fait que les agrégats multiphases sont très différents des noirs
20 de carbone revêtus de silice mentionnés ci-dessus, qui sont constitués d'agrégats de noir de carbone à une seule phase préformés ayant des espèces contenant du silicium déposées sur leur surface. Ces noirs de carbone peuvent être traités en surface afin que soit placée une
25 fonctionnalité silice sur la surface du noir de carbone, comme décrit par exemple dans le brevet US N° 6 929 783.

Le noir de carbone traité au silicium peut comprendre des régions contenant du silicium principalement à la surface des agrégats du noir de
30 carbone, mais faisant toujours partie du noir de carbone, et/ou le noir de carbone traité au silicium peut comprendre des régions contenant du silicium distribuées dans tout l'agrégat de noir de carbone. Le noir de carbone traité au silicium peut être oxydé. Le noir de
35 carbone traité au silicium peut contenir d'environ 0,1 %

à environ 50 % en poids de silicium, par rapport au poids du noir de carbone traité au silicium. Ces quantités peuvent être d'environ 0,5 % en poids à environ 25 % en poids ou d'environ 2 % en poids à environ 15 % en poids de silicium, toutes par rapport au poids du noir de carbone traité au silicium.

En ce qui concerne le procédé pour former la charge modifiée ayant un ou plusieurs groupes chimiques adsorbés, on peut utiliser n'importe quelle technique d'adsorption conventionnelle. Par exemple, le groupe chimique que l'on souhaite voir sur la charge ou sur la surface de la charge pour former cette version de la charge modifiée peut être dissous dans un solvant convenable et appliqué à la surface de la charge, le solvant pouvant être éliminé, par exemple par des techniques d'évaporation. En variante, le produit chimique devant être adsorbé sur la surface de la charge pour former la charge modifiée peut être fondu. On peut utiliser n'importe quel moyen pour mettre en contact la charge avec le produit chimique devant être adsorbé sur la surface de la charge, tel que des techniques de revêtement par pulvérisation, et analogues. La solution chimique devant être adsorbée sur la charge peut être mélangée dans une pastilleuse à broche, et le solvant peut ensuite être évaporé.

En option, la charge modifiée sur laquelle est adsorbé le groupe chimique, comme mentionné ici, peut éventuellement aussi comprendre un rattachement d'un ou plusieurs groupes chimiques.

Pour les propos de la présente invention, le rattachement d'un ou plusieurs groupes chimiques signifie que le groupe chimique n'est pas adsorbé sur la surface de la charge et ne peut pas être éliminé ou sensiblement éliminé par le procédé d'extraction décrit plus haut dans le but d'éliminer un produit chimique adsorbé. Le

rattachement d'au moins un groupe chimique est généralement un rattachement chimique, par exemple par liaison covalente.

Le groupe chimique peut être au moins un groupe organique. Le groupe organique peut comprendre ou être un groupe alkyle et/ou un groupe aromatique ou aliphatique. Des exemples plus spécifiques comprennent un groupe alkyle en C₁ à C₂₀ ou un groupe aromatique en C₆ à C₁₈, tel qu'un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou un ou plusieurs groupes aromatiques en C₆ à C₁₂. Des exemples de groupes rattachés peuvent comprendre un groupe alkyle ou aromatique qui a un ou plusieurs groupes fonctionnels qui peuvent être identiques au substituant A décrit ici. Le groupe alkyle et/ou groupe aromatique peut être directement rattaché à la charge.

Un procédé pour rattacher un ou plusieurs groupes chimiques sur la charge pour former ce type de charge modifiée peut comprendre n'importe quel mécanisme de rattachement connu pour le rattachement de groupes chimiques à des particules de charge, y compris des réactions avec du diazonium.

La charge modifiée à laquelle sont rattachés des groupes chimiques peut être préparée par utilisation et adaptation des procédés décrits dans les brevets US N° 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 ; et 6 290 767 ; les demandes publiées de brevets US N° 2003-0129529 A1 ; 2002-0020318 ; 2002-0011185 A1 ; et 2006-0084751 A1, et la publication PCT N° WO 99/23174, auxquels il est possible de se référer pour de plus amples informations. Ces références décrivent, en partie, l'utilisation de la chimie du diazonium pour rattacher des groupes fonctionnels à des pigments. Juste à titre d'exemple, ces

procédés ont été adaptés et utilisés pour former les charges modifiées de la présente invention (auxquelles sont rattachés des groupes chimiques).

On peut utiliser une version amino d'un triazole, pyrazole et/ou imidazole (des exemples sont présentés dans la section des exemples de cette demande) et ensuite, en utilisant la réaction avec du diazonium, par exemple, décrit dans les brevets ci-dessus, on peut la rattacher sur la charge pour former cette version de la charge modifiée sur laquelle est rattaché un groupe chimique, tel qu'un groupe organique, et tel qu'au moins un groupe triazole, groupe pyrazole et/ou groupe imidazole rattaché. Le groupe triazole, pyrazole et/ou imidazole rattaché est en outre exemplifié ci-dessous à propos d'une autre version d'une charge modifiée, lesquels exemples devraient également être applicables ici.

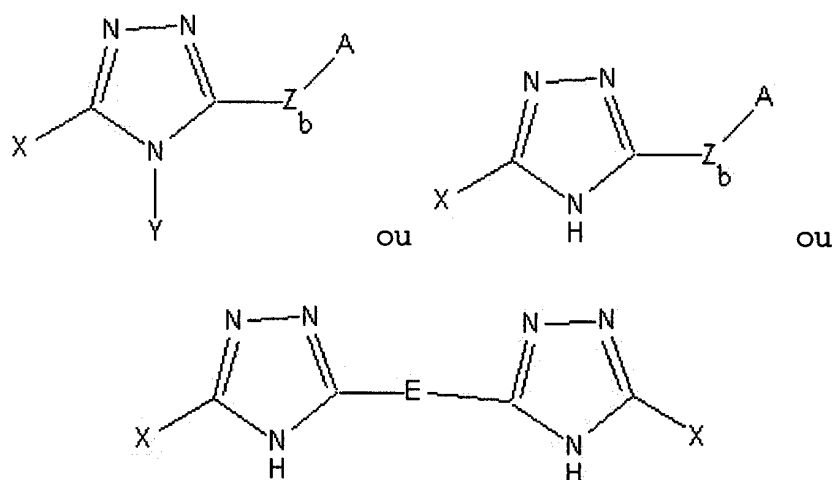
La charge modifiée (avec des groupes chimiques rattachés) peut être préparée au moyen de n'importe quel procédé connu de l'homme du métier pour le rattachement de groupes chimiques. Par exemple, les charges modifiées peuvent être préparées par utilisation des procédés décrits dans les brevets/publications cités ci-dessus. D'autres procédés pour préparer les charges modifiées comprennent la réaction d'une charge ayant des groupes fonctionnels disponibles avec un réactif comprenant le groupe organique, comme décrit par exemple dans le document US N° 6 723 783, auquel il est possible de se référer pour de plus amples informations. Ces charges fonctionnelles peuvent être préparées par utilisation des procédés décrits dans les références incorporées ci-dessus. De plus, des charges modifiées contenant des groupes fonctionnels rattachés peuvent aussi être préparées par les procédés décrits dans les brevets US N° 6 831 194 et 6 660 075, les demandes publiées de brevet

US N° 2003-0101901 et 2001-0036994, le brevet canadien N° 2 351 162, le brevet européen N° 1 394 221, et la publication PCT N° WO 04/63289, ainsi que dans N. Tsubokawa, Polym. Sci., 17, 417, 1992, auxquels il est possible de se référer pour de plus amples informations.

La quantité des groupes rattachés peut varier en fonction de l'utilisation souhaitée de la charge modifiée et du type de groupe rattaché. Par exemple, la quantité totale de groupe organique rattaché peut être d'environ 0,01 à environ 6,0 micromoles de groupes/m² de superficie de charge, telle que mesurée par adsorption d'azote (méthode BET), y compris d'environ 0,1 à environ 5,0 micromoles/m², d'environ 0,2 à environ 3,0 micromoles/m², ou d'environ 0,3 à environ 2,0 micromoles/m², d'environ 0,1 à environ 6 moles/m².

Des exemples des groupes triazole, pyrazole et/ou imidazole sont les mêmes que pour les groupes chimiques adsorbés décrits ci-dessus, sauf que ces groupes sont rattachés, par exemple, au moyen d'une liaison chimique à la charge. Des exemples des groupes chimiques rattachés sont présentés ci-dessous.

Pour les propos de la présente invention, le triazole comprend un groupe chimique qui a un groupe contenant un triazole. Le triazole peut être un 1,2,4-triazole ou un 1,2,3-triazole. Le triazole peut être un polytriazole contenant un thiol ou un polysulfure. On préfère le 1,2,4-triazole ou les groupes contenant du 1,2,4-triazole sous forme de groupes chimiques triazole adsorbés et/ou rattachés au vu des propriétés obtenues, en particulier dans les composites élastomères. En ce qui concerne le triazole rattaché, des exemples comprennent, mais sans s'y limiter, les suivants :



ou leurs tautomères,

- 5 où les substituants sont les mêmes que ceux indiqués plus haut, sauf que X (ou l'un des X) est ou comprend une liaison à la charge pour devenir rattaché.

Dans les formules des triazoles,

- 10 Z_b est un groupe alkylène (par exemple un groupe alkylène en C₁ à C₄) et b vaut 0 ou 1 ;

au moins un X comprend une liaison à la charge, et tout X restant comprend une liaison à la charge ou un groupe fonctionnel, tel que les divers substituants A et/ou R décrits ici ;

- 15 A est un groupe fonctionnel qui est S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique, substitué par un ou plusieurs des groupes fonctionnels ;

- 20 où R et R', qui sont identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué, en C₁ à C₁₂, ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;
- 25

k est un entier de 1 à 8 quand R est H et sinon k vaut de 2 à 8 ;

Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;

5 E est un radical poly-soufré ; et

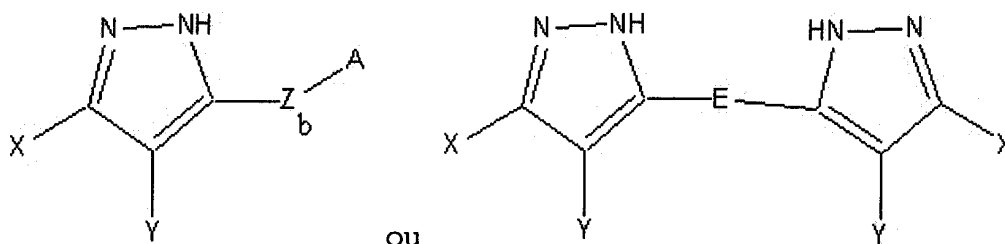
le triazole peut éventuellement être N-substitué par un substituant NDD', où

D et D', qui sont identiques ou différents, sont chacun H ou un alkyle en C₁ à C₄ ; et

10 Y est H, un alkyle, un aryle, ou NH₂.

Dans des exemples spécifiques, le groupe rattaché à la charge peut être ou comprendre un groupe mercaptotriazolyle, par exemple un groupe 5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yle, et/ou un groupe disulfure de triazole, et/ou un groupe 1,2,4-triazol-3-yle. Le groupe
15 rattaché à la charge peut être ou comprendre un groupe 2-mercapto-1,3,4-thiadiazol-5-yle et/ou un groupe disulfure de thiadiazole. Des groupes oxadiazole substitués ou non substitués ainsi que d'autres groupes azole, par exemple
20 diazole, substitués ou non substitués, peuvent être rattachés, par exemple directement, à la charge.

Pour les propos de la présente invention, le pyrazole rattaché est ou comprend un produit chimique qui a un groupe contenant un pyrazole. Le pyrazole peut être
25 un polypyrazole contenant un thiol ou un polysulfure. En ce qui concerne le pyrazole, des exemples comprennent, mais sans s'y limiter, les suivants :



30 ou leurs tautomères,

où les substituants sont les mêmes que ceux indiqués plus

haut, sauf que X (ou l'un des X) est ou comprend une liaison à la charge pour devenir rattaché.

Dans les formules des pyrazoles,

Z_b est un groupe alkylène (par exemple un groupe alkylène en C_1 à C_4) et b vaut 0 ou 1 ;

au moins l'un de X et Y comprend une liaison à la charge, et tout autre X ou Y, lesquels sont identiques ou différents, comprend une liaison ou un groupe fonctionnel, tel que les divers substituants A et/ou R décrits ici ;

A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyle})$, ou $2-(1,3\text{-dithiolanyle})$; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique, substitué par un ou plusieurs des groupes fonctionnels ;

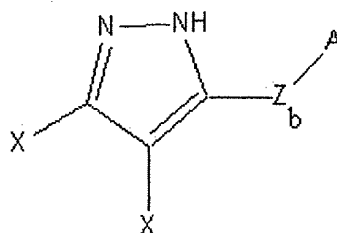
où R et R', qui sont identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué, en C_1 à C_{12} , ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;

k est un entier de 1 à 8 quand R est H et sinon k vaut de 2 à 8 ;

Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ; et

E est un radical poly-soufré.

Un autre exemple de pyrazole comprend :



ou ses tautomères ;

où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;

chaque X est H, alkyle, aryle, NH_2 , ou comprend une
5 liaison à la charge, sous réserve qu'au moins un X
comprenne une liaison ;

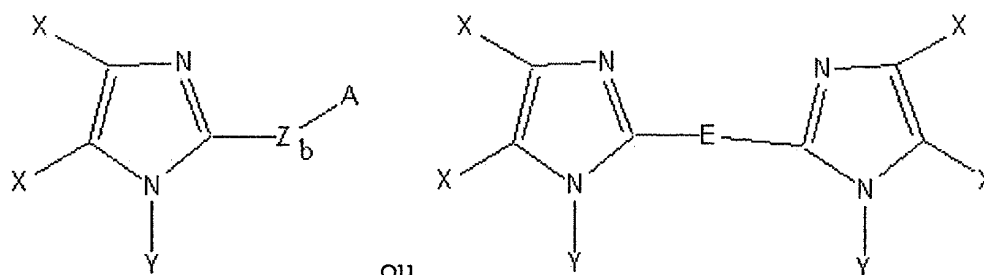
A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' ,
 SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-$
 SR , $2-(1,3\text{-dithianyle})$, ou $2-(1,3\text{-dithiolanyle})$; ou un
10 radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou
cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes
fonctionnels ;

où R et R' , qui peuvent être identiques ou différents,
sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle,
15 substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non
ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle
substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène,
hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non
20 substitué ;

k est un entier de 1 à 8 ; et

Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou
 $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w
vaut de 2 à 6.

25 Pour les propos de la présente invention,
l'imidazole rattaché est ou comprend un produit chimique
qui a un groupe contenant un imidazole. L'imidazole peut
être un polyimidazole contenant un thiol ou un
polysulfure. En ce qui concerne l'imidazole, des exemples
30 comprennent, mais sans s'y limiter, les suivants :



ou leurs tautomères,

où les substituants sont les mêmes que ceux indiqués plus haut, sauf que X (ou l'un des X) est ou comprend une
 5 liaison à la charge pour devenir rattaché.

Dans les formules des imidazoles,

Z_b est un groupe alkylène (par exemple un groupe alkylène en C_1 à C_4) et b vaut 0 ou 1 ;

chaque X comprend une liaison à la charge, H, un alkyle
 10 (les exemples présentés ailleurs s'appliquent ici), un aryle (les exemples présentés ailleurs s'appliquent ici), ou NH_2 , sous réserve qu'au moins un X comprenne une liaison ;

Y est H ou NH_2 ;

15 A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique, substitué par un ou plusieurs desdits groupes
 20 fonctionnels ;

où R et R', qui sont identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué, en C_1 à C_{12} , ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
 25 hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;

k est un entier de 1 à 8 ;

30 Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$,

où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;
et

E est un radical poly-soufré.

Le groupe organique rattaché peut être ou comprendre
5 un groupe alkyle ou un groupe aromatique ayant au moins
un groupe fonctionnel qui est R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, un
sel carboxylate, un halogène, CN , NR_2 , SO_3H , un sel
sulfonate, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , un sel phosphonate,
un sel phosphate $N=NR$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SSO_3H , un sel
10 SSO_3^- , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4-$
 $\text{pipérazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyle})$ $2-(1,3-$
 $\text{dithiolanyle})$, SOR , ou SO_2R , où R et R' , qui sont
identiques ou différents, sont indépendamment un
hydrogène, un hydrocarbure saturé ou insaturé, substitué
15 ou non substitué, en C_1 à C_{100} , ramifié ou non ramifié, et
 k est un entier situé dans la plage allant de 1 à 8, et X^-
est un halogénure ou un anion dérivé d'un acide minéral
ou organique, Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou
 $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où w est un entier de 2 à 6 et x et z sont
20 indépendamment des entiers de 1 à 6.

Le groupe organique rattaché peut être ou comprendre
un groupe aromatique de formule $AyAr-$, dans laquelle Ar
est un radical aromatique et A est R , OR , COR , $COOR$,
 $OCOR$, un sel carboxylate, un halogène, CN , NR_2 , SO_3H , un
25 sel sulfonate, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , un sel
phosphonate, un sel phosphate $N=NR$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR ,
 SSO_3H , un sel SSO_3^- , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ ,
 CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyle})$ $2-$
 $(1,3\text{-dithiolanyle})$, SOR , ou SO_2R , où R et R' , qui sont
30 identiques ou différents, sont indépendamment un
hydrogène, un hydrocarbure saturé ou insaturé, substitué
ou non substitué, en C_1 à C_{100} , ramifié ou non ramifié, et
 k est un entier situé dans la plage allant de 1 à 8, et X^-
est un halogénure ou un anion dérivé d'un acide minéral
35 ou organique, Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou

$(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où w est un entier de 2 à 6 et x et z sont indépendamment des entiers de 1 à 6, et y est un entier allant de 1 au nombre total de radicaux $-CH$ dans le radical aromatique.

5 Ar peut être ou comprendre un groupe triazole, Ar peut être ou comprendre un groupe pyrazole, ou bien Ar peut être ou comprendre un groupe imidazole.

 Le groupe organique rattaché peut être ou comprendre au moins un groupe aminométhylphényle et/ou
10 carboxyphényle.

 Le groupe organique rattaché peut être ou comprendre $X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$, où au moins un X est une liaison à la charge et l'autre X est une liaison à la charge ou un groupe fonctionnel, tel que le substituant A décrit ici.

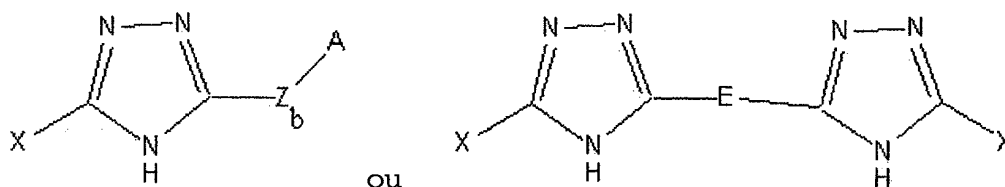
15 Le groupe organique rattaché peut être ou comprendre au moins un sulfure ou polysulfure aromatique.

 En option, un ou plusieurs groupes chimiques additionnels mais différents peuvent être rattachés sur la charge, tels qu'un ou plusieurs groupes chimiques
20 additionnels qui sont différents d'un triazole rattaché, d'un pyrazole rattaché, et/ou d'un imidazole rattaché. Le groupe chimique rattaché peut être n'importe lequel des groupes chimiques rattachés décrits plus haut et/ou dans les brevets susmentionnés, tel qu'un groupe alkyle
25 rattaché et/ou un groupe aromatique rattaché, par exemple aminométhylphényle, carboxyphényle, ou phényldisulfure-phényle ($C_6H_5-S-S-C_6H_4$).

 Pour les propos de la présente invention, dans une autre version des charges modifiées de la présente
30 invention, la charge modifiée comprend une charge sur laquelle est rattaché au moins un triazole, tel qu'au moins un 1,2,4-triazole, tel qu'au moins un 1,2,4-triazole ayant un substituant soufré, par exemple, en présence ou en l'absence d'un quelconque autre groupe
35 aromatique. La charge modifiée à laquelle est rattaché le

groupe chimique, tel que l'au moins un triazole, peut améliorer l'hystérésis quand elle est présente dans une composition d'élastomère, par comparaison avec la même charge qui n'est pas modifiée. De nouveau, les formulations d'élastomères présentées dans les exemples peuvent être utilisées pour confirmer cette propriété de test. Une autre charge modifiée de la présente invention est ou comprend une charge à laquelle est rattaché un triazole comprenant :

10



ou ses tautomères, où

Z_b est un groupe alkylène (par exemple un groupe alkylène en C_1 à C_4) et b vaut 0 ou 1 ;

15 au moins un X comprend une liaison à la charge, et tout X restant comprend une liaison à la charge ou un groupe fonctionnel, tel que les divers substituants A ou R décrits ici ;

A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyle})$, ou $2-(1,3\text{-dithiolanyle})$; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique, substitué par un ou plusieurs des groupes fonctionnels ;

25 où R et R', qui sont identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué, en C_1 à C_{12} , ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;

30

k est un entier de 1 à 8 ;

Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$,
où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;

E est un radical poly-soufré ; et

5 le triazole peut éventuellement être N-substitué par un
substituant NND', où

D et D', qui sont identiques ou différents, sont chacun H
ou un alkyle en C_1 à C_4 .

Cette version de la charge modifiée peut être avec
10 ou sans de quelconques groupes chimiques adsorbés.

Dans toute la présente demande, en ce qui concerne
les groupes chimiques rattachés sur la charge, le groupe
chimique est rattaché par l'intermédiaire d'au moins une
liaison allant du groupe chimique à la charge. Dans la
15 présente demande, le substituant X peut représenter ou
comprendre une liaison. On doit comprendre, pour les
propos de la présente invention, que le substituant X
peut comprendre une liaison, ainsi que d'autres
substituants ou éléments, par exemple, aux fins de
20 l'obtention de la liaison à la charge. Par exemple, X
peut être ou être constitué d'une liaison. En variante, X
peut comprendre une liaison. Par exemple, X peut être une
liaison qui comprend un groupe lieur. Le groupe lieur
peut être un groupe lieur de type silane ou dérivé d'un
25 agent de couplage de type silane. Le groupe lieur peut
être ou comprendre un groupe contenant du Si, un groupe
contenant du Ti, un groupe contenant du Cr, et/ou un
groupe contenant du Zr, ou d'autres groupes lieurs
convenables qui favorisent le rattachement d'un groupe
30 chimique sur une charge, telle qu'une charge d'oxyde
métallique, par exemple la silice. Des exemples de tels
lieurs qui peuvent être adoptés pour les propos de la
présente invention comprennent ceux présentés dans les
brevets US N° 3 947 436 ; 5 159 009 ; et 5 116 886,
35 auxquels il est possible de se référer pour de plus

amples informations.

Dans la présente invention, pour les diverses versions (groupes adsorbés et/ou rattachés) de la charge modifiée de la présente invention, la préparation de la charge modifiée peut avoir lieu et devrait avoir lieu avant que la charge soit introduite avec d'autres ingrédients, tels que les ingrédients pour former une composition élastomère, tels qu'au moins un élastomère. Dit d'une autre façon, le ou les groupes chimiques utilisés dans la présente invention sont pré-adsorbés et/ou pré-rattachés à la ou aux charges avant mélange ou combinaison ou autre mise en contact d'au moins un élastomère ou d'au moins un polymère et/ou d'autres composants d'une formulation. Les présents inventeurs ont découvert que diverses propriétés obtenues avec la présente demande, à savoir l'hystérésis et/ou la résistance à l'abrasion, peuvent être réduites ou peuvent ne pas être obtenues du tout quand la modification de la charge est tentée en présence d'autres ingrédients (par exemple in situ), par exemple quand on essaie de la combiner avec au moins un élastomère et/ou au moins un polymère.

Pour les propos de la présente invention, on peut utiliser n'importe quelle combinaison de charges modifiées de la présente invention. Par exemple, comme décrit ici, diverses versions de la charge modifiée ont été décrites. Par exemple, une version de la charge modifiée de la présente invention est une charge ayant des groupes adsorbés et, éventuellement, des groupes chimiques rattachés. Une autre version de la présente invention met en jeu une charge ayant des groupes chimiques rattachés, sans aucun groupe adsorbé. Ainsi, à titre d'une possibilité, une formulation, telle qu'une formulation d'élastomère, peut comprendre une combinaison de diverses charges modifiées de la présente invention,

par exemple une certaine charge modifiée ayant un ou plusieurs groupes chimiques adsorbés peut être utilisée en combinaison avec une ou plusieurs autres charges modifiées ayant des groupes chimiques rattachés. Ainsi, 5 on peut utiliser n'importe quelle combinaison des charges modifiées dans des formulations telles que des formulations d'élastomère ou de polymère.

Pour les propos de la présente invention, quand la charge modifiée a un groupe chimique adsorbé et un groupe 10 chimique rattaché, le placement du groupe chimique adsorbé sur la charge peut avoir lieu avant, pendant et/ou après rattachement du groupe chimique, ou dans n'importe quel ordre quand plusieurs groupes adsorbés et/ou plusieurs groupes rattachés sont présents sur la 15 charge.

La présente invention concerne en outre des compositions d'élastomère ou des composites d'élastomère, également considérés comme des compositions ou composites de caoutchouc. La composition d'élastomère contient au 20 moins un élastomère et au moins une charge modifiée de la présente invention et, éventuellement, un ou plusieurs composants conventionnels utilisés dans des formulations d'élastomères. On peut utiliser plusieurs types de charge modifiée.

25 Des exemples d'élastomères comprennent, mais sans s'y limiter, les caoutchoucs, les polymères (par exemple homopolymères, copolymères et/ou terpolymères) de 1,3-butadiène, styrène, isoprène, isobutylène, 2,3-dialkyl-1,3-butadiène, où l'alkyle peut être méthyle, éthyle, 30 propyle, etc., acrylonitrile, éthylène, propylène et analogues. L'élastomère peut avoir une température de transition vitreuse (T_g), telle que mesurée par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), située dans la plage allant d'environ -120°C à environ 0°C . Des 35 exemples comprennent, mais sans s'y limiter, le SBR en

solution, le caoutchouc de styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc naturel et ses dérivés tels que le caoutchouc chloré, le polybutadiène, le polyisoprène, le copoly(styrène/ butadiène), et les dérivés étendus à l'huile de n'importe lesquels de ceux-ci. On peut aussi
5 utiliser des mélanges de n'importe lesquels des précédents. Des caoutchoucs synthétiques particulièrement convenables comprennent : les copolymères d'environ 10 à environ 70 % en poids de styrène et d'environ 90 à
10 environ 30 % en poids de butadiène, tels qu'un copolymère de 19 parties de styrène et de 81 parties de butadiène, un copolymère de 30 parties de styrène et de 70 parties de butadiène, un copolymère de 43 parties de styrène et de 57 parties de butadiène, et un copolymère de 50
15 parties de styrène et de 50 parties de butadiène ; les polymères et copolymères de diènes conjugués tels que le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, et analogues, et les copolymères de ces diènes conjugués avec un monomère contenant un groupe éthylénique
20 copolymérisable avec ceux-ci tels que le styrène, le méthylstyrène, le chlorostyrène, l'acrylonitrile, la 2-vinylpyridine, la 5-méthyl-2-vinylpyridine, la 5-éthyl-2-vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, les acrylates allyle-substitués, la vinyl-cétone, la
25 méthylisopropénylecétone, le méthylvinyléther, les acides α -méthylèncarboxyliques et leurs esters et amides tels que l'acide acrylique et un amide d'acide dialkylacrylique. Sont également utilisables ici les copolymères d'éthylène avec d'autres α -oléfines
30 supérieures telles que le propylène, le 1-butène et le 1-pentène. Comme noté plus loin, les compositions de caoutchouc peuvent contenir, en plus de l'élastomère et de la charge et de l'agent de couplage, divers auxiliaires de mise en œuvre, huiles d'extension, anti-
35 dégradants, et/ou autres additifs.

En option, un latex introduit en continu et une charge, telle qu'une bouillie de noir de carbone, peuvent être introduits et agités dans un réservoir de coagulation. Ceci est également connu sous le nom de
5 technique de "mélange à l'état humide". Le latex et la bouillie de charge peuvent être mélangés et coagulés dans le réservoir de coagulation en petites perles, appelées "grumeaux humides". Les divers procédés et techniques décrits dans les brevets US N° 4 029 633 ; 3 048 559 ;
10 6 048 923 ; 6 929 783 ; 6 908 961 ; 4 271 213 ; 5 753 742 ; et 6 521 691 peuvent être utilisés pour cette combinaison de charge avec un élastomère et la coagulation du latex. Il est possible de se référer à chacun de ces brevets pour de plus amples informations.
15 Ce type de formulation d'élastomère peut être utilisée avec les charges modifiées de la présente invention par utilisation des diverses techniques et formulations et autres paramètres décrits dans ces brevets et procédés, sauf que l'on utilise les charges modifiées de la
20 présente invention.

Des exemples de latex de caoutchouc naturel comprennent, mais sans s'y limiter, le latex de plantation, le concentré de latex (produit par exemple par évaporation, centrifugation ou écrémage), le latex
25 écrémé (par exemple le surnageant restant après production du concentré de latex par centrifugation) et les mélanges de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci, en n'importe quelles proportions. Le latex devrait être approprié pour le procédé utilisant un mélange
30 maître humide sélectionné et pour le propos ou l'application visé du produit en caoutchouc final. Le latex est typiquement fourni dans un véhicule liquide aqueux. La sélection d'un latex ou mélange de latex convenable va bien rentrer dans le cadre des aptitudes de
35 l'homme du métier, à la lumière des bénéfices de la

présente description et de la connaissance des critères de sélection généralement bien reconnus dans l'industrie.

Les composites d'élastomère peuvent être préparés avec une introduction de charge d'au moins environ 40
5 phr, d'au moins environ 50 phr, d'au moins environ 55 phr, d'au moins environ 60 phr, d'au moins environ 65 phr, ou d'au moins environ 70 phr de noir de carbone, par exemple d'environ 40 à environ 70 phr, d'environ 50 à environ 75 phr, d'environ 55 à environ 80 phr, de 60 à
10 environ 85 phr, de 65 à environ 90 phr, de 70 à environ 90 phr, de 40 à environ 60 phr, entre 50 et environ 65 phr, de 55 à environ 80 phr, d'environ 60 à environ 90 phr, d'environ 65 à environ 80 phr, ou d'environ 70 à environ 80 phr.

15 Un ou plusieurs agents de couplage peuvent être utilisés dans la présente invention. L'agent de couplage peut être ou comprendre un ou plusieurs agents de couplage de type silane, un ou plusieurs agents de couplage de type zirconate, un ou plusieurs agents de
20 couplage de type titanate, ou un ou plusieurs agents de couplage de type nitro, ou l'une quelconque de leurs combinaisons. L'agent de couplage peut être ou comprendre du bis(3-triéthoxysilylpropyl)tétrasilfane (par exemple Si 69 d'Evonik Industries, Struktol SCA98 de Struktol
25 Company), du bis(3-triéthoxysilylpropyl)disulfane (par exemple Si 75 et Si 266 d'Evonik Industries, Struktol SCA985 de Struktol Company), du 3-thiocyanatopropyl-triéthoxysilane (par exemple Si 264 d'Evonik Industries), du γ -mercaptopropyl-triméthoxysilane (par exemple VP Si
30 163 d'Evonik Industries, Struktol SCA989 de Struktol Company), du γ -mercaptopropyl-triéthoxysilane (par exemple VP Si 263 d'Evonik Industries), du zirconium-dinéocanolatodi(3-mercapto)propionato-O,N,N'-bis(2-méthyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexane, un agent de
35 couplage de type silane NXT (un silane à fonctionnalité

thiocarboxylate : 3-octanoylthio-1-propyltriéthoxysilane)
de Momentive Performance Materials, Wilton, CT, et/ou des
agents de couplage qui sont chimiquement similaires ou
ont le ou les mêmes groupes chimiques. Des exemples
5 spécifiques additionnels d'agents de couplage, indiqués
par leurs noms commerciaux, comprennent, mais sans s'y
limiter, VP Si 363 d'Evonik Industries. L'agent de
couplage peut être présent en n'importe quelle quantité
dans le composite d'élastomère. Par exemple, l'agent de
10 couplage peut être présent dans le composite d'élastomère
en une quantité d'au moins 0,2 partie pour cent parties
de charge, telle que la silice (en masse), d'environ 0,2
à 60 parties pour cent parties de charge, telle que la
silice, d'environ 1 à 30 parties pour cent parties de
15 charge, telle que la silice, d'environ 2 à 15 parties
pour cent parties de charge, telle que la silice, ou
d'environ 5 à 10 parties pour cent parties de charge,
telle que la silice.

Un ou plusieurs antioxydants peuvent être utilisés
20 dans n'importe lequel des procédés de la présente
invention. L'antioxydant (par exemple un inhibiteur de
dégradation) peut être un antioxydant de type amine, un
antioxydant de type phénol, un antioxydant de type
imidazole, un sel métallique de carbamate d'une ou
25 plusieurs para-phénylènediamines et/ou dihydrotriméthyl-
quinolines, un antioxydant de type quinine polymérisée,
et/ou une cire et/ou d'autres antioxydants utilisés dans
des formulations d'élastomères. Des exemples spécifiques
comprennent, mais sans s'y limiter, la N-(1,3-
30 diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6-PPD, par
exemple ANTIGENE 6C , disponible chez Sumitomo Chemical
Co., Ltd. et NOCLAC 6C, disponible chez Ouchi Shinko
Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C de Seiko
Chemical Co., Ltd., la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl-
35 quinoline polymérisée, la résine Agerite D, disponible

chez R. T. Vanderbilt, le butylhydroxytoluène (BHT), et le butylhydroxyanisole (BHA), et analogues. D'autres antioxydants représentatifs peuvent être par exemple la diphényl-p-phénylènediamine et d'autres tels que, par exemple, ceux décrits dans le manuel des caoutchoucs de Vanderbilt (1978), pages 344-346, incorporé ici à titre de référence dans sa totalité. Un antioxydant et un antiozone sont collectivement des inhibiteurs de dégradation. Ces inhibiteurs de dégradation comprennent, à titre d'illustration, une fonctionnalité chimique, telle qu'une amine, un phénol, un imidazole, une cire, un sel métallique d'un imidazole, et leurs combinaisons. Des inhibiteurs de dégradation spécifiques fonctionnels ici comprennent, à titre d'illustration, la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine, la N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, la 6-éthoxy-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline, la N,N'-diphényl-p-phénylènediamine, la diphénylamine octylée, la 4,4'-bis(a,a'-diméthyl-benzyl)diphénylamine, la 4,4'-dicumyl-diphénylamine, la 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone, le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tert-butylphénol), le 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-méthylcyclohexylphénol), le 4,4'-thio-bis(3-méthyl-6-tert-butylphénol), le 4,4'-butylidène-bis(3-méthyl-6-tert-butylphénol), le phosphite de tris(phényle nonylé), le phosphite de tris-(2,4-di-tert-butylphényle), le 2-mercapto-benzimidazole, et le zinc-2-mercaptobenzimidazole. Un exemple comprend au moins une amine et un imidazole. Eventuellement, on peut utiliser une quinoline polymérisée. Les quantités relatives d'antioxydants peuvent comprendre 0,5 à 3 parties d'amine, 0,5 à 2,5 parties d'imidazole, et 0,5 à 1,5 partie de quinoline polymérisée facultative. L'amine inhibant la dégradation peut être la 4,4'-bis(α-diméthylbenzyl)diphénylamine, l'imidazole peut être le zinc-2-mercaptotoluimidazole et la quinoline polymérisée

peut être la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoline polymérisée. En général, les inhibiteurs de dégradation (par exemple le ou les antioxydants) sont typiquement présents à raison de 0,1 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids de système de polymère ou de caoutchouc (phr). Des quantités typiques d'antioxydants peuvent comprendre, par exemple, d'environ 1 à environ 5 phr.

La composition de caoutchouc peut être destinée à des pneus ou des parties de pneus et peut utiliser une charge hydrophile. La charge hydrophile peut avoir un groupe organique rattaché à la charge et le groupe organique est ou contient un groupe azole substitué ou non substitué. Le groupe peut être un triazole, par exemple un mercaptotriazole et/ou un disulfure de triazole. Le groupe peut être un thiadiazole, par exemple un thiadiazole thiol-substitué.

La charge modifiée peut être combinée avec des ingrédients et additifs pour composés de pneus conventionnels, tels que des caoutchoucs, des auxiliaires de mise en œuvre, des accélérateurs, des matériaux de réticulation et de durcissement, des antioxydants, des antiozones, des charges, des résines, etc., pour produire des composés de pneus. Les auxiliaires de mise en œuvre comprennent, mais sans s'y limiter, les plastifiants, les agents de poisseux, les agents d'allongement, les conditionneurs chimiques, les agents d'homogénéisation, et les agents de peptisation tels que les mercaptans, les huiles synthétiques, le pétrole et les huiles végétales, les résines, les colophanes, et analogues. Les accélérateurs comprennent les amines, les guanidines, les thiourées, les thiurames, les sulfénamides, les thiocarbamates, les xanthates, les benzothiazoles et analogues. Les agents de réticulation et de durcissement comprennent les peroxydes, le soufre, les donneurs de soufre, les accélérateurs, l'oxyde de zinc, et les acides

gras. Les charges comprennent l'argile, la bentonite, le dioxyde de titane, le talc, le sulfate de calcium, la silice, les silicates et leurs mélanges.

N'importe quelle procédure de mélange conventionnelle peut être utilisée pour combiner la charge modifiée de la présente invention avec d'autres composants d'un composite d'élastomère. Des procédures typiques utilisées pour la combinaison du caoutchouc sont décrites dans Maurice Morton, RUBBER TECHNOLOGY 3^{ème} Edition, Van Norstrand Reinhold Company, New York 1987, et 2^{ème} Edition, Van Nordstrand Reinhold Company, New York 1973. Le mélange de composants contenant un produit noir de carbone modifié de la présente invention et un élastomère est de préférence mélangé par voie thermomécanique à une température comprise entre 120°C et 180°C.

Par exemple, des composites élastomères de la présente invention peuvent être obtenus par des techniques convenables qui emploient, par exemple, un mélange en une seule étape ou en plusieurs étapes dans un mélangeur interne, tel qu'un mélangeur Banbury, un mélangeur à enchevêtrement, une extrudeuse, sur un broyeur, ou par utilisation d'un autre équipement convenable, pour produire un mélange homogénéisé. Des mises en application spécifiques utilisent des techniques telles que celles décrites dans le brevet US N° 5 559 169, publié le 24 septembre 1996, auquel il est possible de se référer pour de plus amples informations.

Le durcissement peut être effectué par des techniques connues. Par exemple, les charges modifiées de la présente invention peuvent être utilisées dans des compositions de caoutchouc qui sont durcies au soufre, durcies au peroxyde, et ainsi de suite.

La ou les charges modifiées de la présente invention peuvent améliorer une ou plusieurs propriétés

élastomères, telles que l'hystérésis et/ou la résistance à l'abrasion. Une amélioration de l'hystérésis peut être mesurée par mesure des propriétés $\tan/\delta$.

L'indice d'abrasion est le rapport du taux
5 d'abrasion d'une composition témoin interne divisé par le
taux d'abrasion d'une composition de caoutchouc préparée
avec une charge modifiée de la présente invention. Dans
un but de simplicité, des valeurs d'indice d'abrasion
relatif sont utilisées dans les exemples ci-dessous.
10 L'indice d'abrasion relatif est défini par le rapport de
l'indice d'abrasion de compositions de caoutchouc avec la
charge modifiée de la présente invention divisé par
l'indice d'abrasion de compositions de caoutchouc avec
une charge non traitée. Dans les exemples où les charges
15 modifiées de la présente invention sont utilisées en
combinaison avec d'autres traitements, l'indice
d'abrasion relatif est défini par le rapport de l'indice
d'abrasion de compositions de caoutchouc avec une charge
modifiée de la présente invention utilisée en combinaison
20 avec un deuxième traitement divisé par l'indice
d'abrasion de compositions de caoutchouc avec une charge
traitée avec le même deuxième traitement. Il est
généralement souhaitable, dans la production de bandes de
roulement, d'utiliser des charges qui produisent des
25 bandes de roulement ayant une résistance à l'abrasion
satisfaisante et/ou une résistance au roulement réduite.
Typiquement, les propriétés d'usure de bande d'un pneu
sont liées à cette résistance à l'abrasion. Plus la
résistance à l'abrasion est grande, et plus le pneu va
30 pouvoir faire de kilomètres sans s'user. Les données
d'abrasion pour des compositions de caoutchouc peuvent
être déterminées au moyen d'une machine d'abrasion sur
une machine de type Lambourn (voir par exemple le brevet
US N° 4 995 197). Les taux d'abrasion (centimètre cube
35 par centimètre de déplacement) sont typiquement mesurés à

14 % ou 21 % de glissement, le glissement étant basé sur la vitesse relative entre la roue échantillon et la meule.

On a aussi découvert que la charge modifiée de la présente invention peut améliorer l'hystérésis, par exemple, représentée par des valeurs $\tan \delta$ (delta) maximales relatives réduites en comparaison avec une charge non traitée. Des valeurs $\tan \delta$ (delta) maximales relatives plus faibles sont souhaitables puisqu'elles reflètent une résistance réduite au roulement et une accumulation de chaleur réduite dans la partie de bande d'un pneu. Une résistance au roulement réduite améliore les économies de carburant de la voiture et constitue un attribut souhaitable d'un composite d'élastomère à utiliser dans la partie de bande d'un pneu.

$\tan \delta$ a été mesurée avec un spectromètre dynamique Rheometrics modèle ARES-2K à une fréquence constante de 10 Hz, à une température constante, et en mode de contrainte par cisaillement. Les balayages de cisaillement ont été effectués avec une amplitude de contrainte double de 0,1 % à 60 %. Les mesures ont été prises en dix points par décade, et la $\tan \delta$ mesurée maximale a été rapportée. La valeur $\tan \delta$ maximale relative est définie par le rapport de la $\tan \delta$ maximale mesurée pour des compositions de caoutchouc avec une charge modifiée de la présente invention divisée par la $\tan \delta$ maximale de compositions de caoutchouc avec une charge non traitée. Dans des exemples où les charges modifiées de la présente invention sont utilisées en combinaison avec d'autres traitements, la $\tan \delta$ maximale relative est définie par le rapport de la $\tan \delta$ maximale mesurée pour des compositions de caoutchouc avec une charge modifiée de la présente invention utilisée en combinaison avec un deuxième traitement, divisée par la $\tan \delta$ maximale mesurée pour des compositions de caoutchouc

avec une charge traitée avec le même deuxième traitement.

Dans la présente invention, une charge modifiée, qui peut être une charge ayant un groupe chimique adsorbé comme décrit ici, est capable d'améliorer la résistance à l'abrasion dans une composition d'élastomère, et ceci peut être comparé au cas où une composition d'élastomère contient la même charge, mais non modifiée. Dit d'une autre façon, on peut former deux compositions d'élastomère : l'une contenant la charge modifiée de la présente invention, qui est une charge A modifiée de façon à avoir un groupe chimique adsorbé, celle-ci pouvant être comparée à la même charge A, mais non modifiée par un quelconque groupe chimique adsorbé (par exemple une charge A non modifiée). Quand on fait cette comparaison, la charge modifiée de la présente invention, qui est présente dans la composition d'élastomère, peut améliorer la résistance à l'abrasion. Par exemple, la résistance à l'abrasion peut être augmentée d'au moins 5 %, d'au moins 10 %, d'au moins 30 %, d'au moins 50 %, d'au moins 60 %, d'au moins 70 %, d'au moins 75 %, d'au moins 85 %, d'au moins 100 %, d'au moins 125 %, d'au moins 150 %, d'au moins 200 %, par exemple de 5 % à 200 %, par comparaison avec la charge non modifiée.

Dans la présente invention, une charge modifiée, qui peut être une charge ayant un groupe chimique rattaché, comme décrit ici, est capable d'améliorer l'hystérésis dans une composition d'élastomère, et ceci peut être comparé au cas où une composition d'élastomère contient la même charge, mais non modifiée. Dit d'une autre façon, on peut former deux compositions d'élastomère : l'une contenant la charge modifiée de la présente invention, qui est une charge B modifiée de façon à avoir un groupe chimique rattaché, celle-ci pouvant être comparée à la même charge B, mais non modifiée par un quelconque groupe chimique rattaché (par exemple une charge B non

modifiée). Quand on fait cette comparaison, la charge modifiée de la présente invention, qui est présente dans la composition d'élastomère, peut améliorer l'hystérésis. Par exemple, l'hystérésis peut être réduite d'au moins 1
5 %, d'au moins 5 %, d'au moins 10 %, d'au moins 15 %, d'au moins 20 %, d'au moins 25 %, d'au moins 30 %, d'au moins 35 %, d'au moins 40 %, d'au moins 45 %, ou d'au moins 50 %, par exemple de 1 % à 50 %, par comparaison avec la charge non modifiée.

10 Dans la présente invention, une charge modifiée est capable d'augmenter la résistance et l'abrasion d'au moins 10 % et d'améliorer l'hystérésis d'au moins 5 %.

Dans la présente invention, une charge modifiée est capable d'augmenter la résistance et l'abrasion d'au
15 moins 50 % et d'améliorer l'hystérésis d'au moins 10 %.

Dans la présente invention, une charge modifiée est capable d'augmenter la résistance et l'abrasion d'au moins 75 % et d'améliorer l'hystérésis d'au moins 15 %.

Les avantages mentionnés ci-dessus en ce qui
20 concerne la résistance à l'abrasion et l'hystérésis peuvent être obtenus en même temps dans la présente invention ou peuvent être contrôlés individuellement. De façon plus spécifique, l'hystérésis peut être améliorée (réduite) et la résistance à l'abrasion peut être
25 augmentée par l'utilisation d'une charge modifiée qui a un groupe chimique adsorbé, comme décrit ici, et un groupe chimique rattaché, comme décrit ici. Des exemples du type d'améliorations que l'on obtient en regard de l'hystérésis et de la résistance à l'abrasion (en
30 d'autres termes l'amélioration en pourcentage mentionnée plus haut) peuvent être atteints en combinaison, et n'importe quelle combinaison des divers pourcentages d'hystérésis et de résistance à l'abrasion, mentionnés ci-dessus, peut être obtenue.

35 Les charges modifiées de la présente invention

peuvent être utilisées dans les mêmes applications que des charges conventionnelles, telles que des encres, des revêtements, des toners, des matières plastiques, des câbles, et analogues.

- 5 La présente invention va être davantage clarifiée dans les exemples suivants, qui sont destinés à exemplifier la présente invention.

EXEMPLES

10 **Exemple 1 : Préparation d'un produit noir de carbone**

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 2,60 g de NaNO_2
15 dans 21,7 g d'eau, sur une période d'environ cinq minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1301 g d'eau, de 5,00 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 5,14 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant 50 minutes à
20 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 8,1 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,53 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de
25 carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,89 % en poids de S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

30 **Exemple 2 : Préparation d'un produit noir de carbone**

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 2,61 g de NaNO_2
35 dans 23,1 g d'eau, sur une période de dix minutes, à un

mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1301 g d'eau, de 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 5,14 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène
5 le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,5 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,41 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone
10 ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,89 % en poids de S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

15 **Exemple 3 : Préparation d'un produit noir de carbone comparatif**

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone modifié par utilisation de sels de diazonium d'APDS. On chauffe à 60°C une pastilleuse en
20 discontinu, ayant une chambre de mélange avec un diamètre de 20,32 (8") et une longueur de 20,32 (8"), et on y introduit 300 g d'un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute 19,0 g de disulfure de 4-aminophényle et 209 g d'eau. Après
25 avoir brièvement mélangé, on ajoute 29,0 g d'acide sulfurique à 27,9 %. Après avoir brièvement mélangé, on ajoute en quelques portions 52 g d'une solution aqueuse à 20 % de NaNO_2 , avec un mélange intermédiaire bref sur cinq minutes. On ajoute 50 g d'eau, on poursuit le mélange
30 pendant 30 minutes à 60°C, et on retire le produit de la pastilleuse, on le met en suspension dans 4 litres d'eau et on le filtre. On lave le produit à l'éthanol puis on le remet en suspension dans 4 litres d'eau. On ajuste le pH à 8 avec une solution de NaOH, et on filtre et lave le
35 mélange jusqu'à ce que le filtrat ait une conductivité de

225 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On sèche le produit dans de l'air à 70°C. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,61 % en poids de S, comparé à 0,60 % en poids de S pour le noir de carbone non traité.

Exemple 4 : Préparation d'un produit noir de carbone comparatif

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone modifié par utilisation de sels de diazonium d'ATP. On chauffe à 60°C une pastilleuse en discontinu, ayant une chambre de mélange avec un diamètre de 20,32 (8") et une longueur de 20,32 (8"), et on y introduit 300 g d'un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute 9,67 g de 4-aminothiophénol et 240 g d'eau. Après avoir brièvement mélangé, on ajoute 14,5 g d'acide sulfurique à 27,9 %. Après avoir brièvement mélangé, on ajoute en quelques portions 26 g d'une solution aqueuse à 20 % de NaNO_2 , avec un mélange intermédiaire bref sur cinq minutes. On ajoute 50 g d'eau, on poursuit le mélange pendant 30 minutes à 60°C, et on retire le produit de la pastilleuse, on le met en suspension dans 4 litres d'eau et on le filtre. On remet le produit en suspension dans 4 litres d'eau. On ajuste le pH à 9 avec une solution de NaOH, et on filtre et lave le mélange jusqu'à ce que le filtrat ait une conductivité inférieure à 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On sèche le produit dans de l'air à 70°C. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,09 % en poids de S, comparé à 0,60 % en poids de S pour le noir de carbone non traité.

Exemple 5 : Préparation d'un produit noir de carbone

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On ajoute une

solution de 1,29 g de NaNO_2 dans 11,9 g d'eau, sur une période de cinq minutes, à un mélange sous agitation de 150 g de l'échantillon intermédiaire X, de 1301 g d'eau, de 2,17 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 2,58 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant 75 minutes à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,5 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,07 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,80 % en poids de S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 6 : Préparation d'un produit noir de carbone

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On mélange et chauffe à 90°C une suspension de 1300 g d'eau, de 150 g de noir de carbone et de 100 g de solution d'hypochlorite de sodium Clorox. Le noir de carbone a un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On poursuit le mélange pendant 70 minutes, et on ramène la suspension à 70°C. On ajuste le pH à 4,9 avec 0,166 g de H_2SO_4 concentré. On ajoute 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et 5,15 g d'acide méthanesulfonique à 70 %. On ajoute une solution de 2,60 g de NaNO_2 dans 21,6 g d'eau sur une période de dix minutes. On poursuit le mélange pendant 65 minutes à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,6 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,38 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une

extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,87 % en poids de S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

5

Exemple 7 : Préparation d'un produit noir de carbone

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 1,30 g de NaNO_2 dans 12,0 g d'eau, sur une période de six minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1300 g d'eau, de 2,16 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 2,58 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ajoute 6,49 g d'acide sulfanilique, puis on ajoute, sur cinq minutes, une solution de 2,59 g de NaNO_2 dans 22,3 g d'eau. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,5 avec une solution aqueuse de NaOH. On collecte le produit et on le lave au méthanol en utilisant un filtre sous pression Millipore ayant une membrane de 0,45 micromètre. On sèche la dispersion résultante à 70°C. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,37 % en poids de S et 0,58 % en poids de N, comparés à 0,65 % en poids de S et 0,34 % en poids de N pour le noir de carbone non traité.

30 **Exemple 8 : Préparation d'un produit noir de carbone**

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 2,62 g de NaNO_2 dans 21,8 g d'eau, sur une période de 15 minutes, à un

mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1301 g d'eau, de 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 5,15 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant 65 minutes à 70°C. On ajoute
5 6,49 g d'acide sulfanilique, puis on ajoute, sur environ dix minutes, une solution de 2,59 g de NaNO_2 dans 23,1 g d'eau. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,5 avec une solution aqueuse de
10 NaOH . On collecte le produit, on le lave avec de l'eau/méthanol 50/50 puis on le lave au méthanol en utilisant un filtre sous pression Millipore ayant une membrane de 0,45 micromètre. On sèche la dispersion résultante à 70°C. Un échantillon du produit noir de
15 carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,31 % en poids de S et 0,64 % en poids de N, comparés à 0,65 % en poids de S et 0,34 % en poids de N pour le noir de carbone non traité.

20 **Exemple 9 : Préparation d'un produit noir de carbone**

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 2,60 g de NaNO_2
25 dans 22,4 g d'eau, sur une période de dix minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1301 g d'eau, de 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 5,16 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ajoute
30 3,24 g d'acide sulfanilique, puis on ajoute, sur quatre minutes, une solution de 1,32 g de NaNO_2 dans 11,7 g d'eau. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on le neutralise avec une solution aqueuse de NaOH . On collecte
35 le produit et on le lave au méthanol en utilisant un

filtre sous pression Millipore ayant une membrane de 0,45 micromètre. On sèche la dispersion résultante à 70°C. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,24 % en poids de S et 0,62 % en poids de N, comparés à 0,65 % en poids de S et 0,34 % en poids de N pour le noir de carbone non traité.

Exemple 10 : Préparation d'un produit noir de carbone traité au silicium

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone traité au silicium de la présente invention. On utilise un noir de carbone traité au silicium ayant un indice d'iode de 113, une STSA de 128 m²/g, une DBPA de 107 ml/100 g, et une teneur en silicium de 2,64 % en poids. On ajoute une solution de 2,60 g de NaNO₂ dans 22,4 g d'eau, sur une période de dix minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone traité au silicium, de 1305 g d'eau, de 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 5,16 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant 65 minutes à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,5 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,04 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone traité au silicium ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,54 % en poids de S, comparé à 0,35 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 11 : Préparation d'un produit noir de carbone traité au silicium

Cet exemple illustre la préparation d'un produit

noir de carbone traité au silicium de la présente invention. On mélange et chauffe à 90°C une suspension de 1300 g d'eau, de 150 g de noir de carbone traité au silicium et de 100 g de solution d'hypochlorite de sodium Clorox. On utilise un noir de carbone traité au silicium ayant un indice d'iode de 113, une STSA de 128 m²/g, une DBPA de 107 ml/100 g, et une teneur en silicium de 2,64 % en poids. On poursuit le mélange pendant 65 minutes, et on ramène la suspension à 70°C. On ajuste le pH à 5,1 avec 0,042 g de H₂SO₄ concentré. On ajoute 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et 5,17 g d'acide méthanesulfonique à 70 %. On ajoute, sur une période de dix minutes, une solution de 2,62 g de NaNO₂ dans 22,1 g d'eau. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,6 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,00 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,54 % en poids de S, comparé à 0,35 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

25 **Exemple 12 : Préparation d'un produit noir de carbone**

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 2,60 g de NaNO₂ dans 22,5 g d'eau, sur une période de dix minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1300 g d'eau, de 4,33 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 5,14 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un

pH de 7,5 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration et on le lave avec 2,5 litres d'eau. On combine le produit avec deux lots additionnels préparés pratiquement de la même manière. On sèche une
5 partie de ce mélange sous vide à 70°C et on l'utilise pour l'Exemple 26. Le produit a 1,49 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,88 % en poids de S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le noir de carbone
10 non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 13 : Préparation d'un produit noir de carbone

Cet exemple illustre la préparation d'un produit
15 noir de carbone de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 3,91 g de NaNO_2 dans 35,0 g d'eau, sur une période de cinq minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de
20 1299 g d'eau, de 4,31 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 7,71 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,5 avec une solution de NaOH. On collecte le
25 produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,45 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,03 % en poids de S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le
30 noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 14 : Préparation d'un produit noir de carbone

Cet exemple illustre la préparation d'un produit
35 noir de carbone de la présente invention. On utilise un

noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 5,21 g de NaNO_2 dans 46,8 g d'eau, sur une période de dix minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1300 g d'eau, de 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 10,3 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant une heure à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,6 avec une solution de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,38 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,30 % en poids de S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple Comparatif A

Ce matériau est le noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g, utilisé dans les Exemples 1 à 9.

Echantillon Intermédiaire X

Dans un mélangeur Process All 4HV de 4 litres, on introduit 600 g d'un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On mélange le matériau pendant dix minutes et on le chauffe à 55-75°C. On ajoute sur 20 minutes 675 g d'une solution aqueuse à 30 % de peroxyde d'hydrogène. On poursuit le mélange pendant 30 minutes supplémentaires à 75°C. On sèche le produit jusqu'au lendemain dans de l'air à 130°C.

Exemple Comparatif B

On mélange une portion de 150 g de l'Echantillon Intermédiaire X avec 1300 g d'eau. On ajuste le pH à 7,7 avec une solution aqueuse de NaOH, on filtre et on sèche

sous vide à 70°C.

Exemple Comparatif C

On mélange et chauffe à 90°C une suspension de
5 1302 g d'eau, de 150 g de noir de carbone et de 100 g de
solution d'hypochlorite de sodium Clorox. Le noir de
carbone a un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125
ml/100 g. On poursuit le mélange pendant une heure, et on
ramène la suspension à la température ambiante. On ajuste
10 le pH à 7,5 avec une solution aqueuse de NaOH. On
collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5
litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C.

Exemple Comparatif D

On ajoute une solution de 2,62 g de NaNO_2 dans 22,3 g
15 d'eau, sur une période de dix minutes, à un mélange sous
agitation de 150 g du noir de carbone, de 1300 g d'eau et
de 6,49 g d'acide sulfanilique, à 70°C. On utilise un
noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA
de 125 ml/100 g. On poursuit le mélange pendant une heure
20 à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et
on l'ajuste à un pH de 7,4 avec une solution aqueuse de
NaOH. On soumet le produit à une diafiltration jusqu'à ce
que la conductivité de l'effluent soit de 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On
sèche la dispersion résultante sous vide à 70°C. Un
25 échantillon du produit noir de carbone ayant subi une
extraction Soxhlet avec du méthanol a 1,00 % en poids de
S, comparé à 0,65 % en poids de S pour le noir de carbone
non traité.

Exemple Comparatif E

30 Ce matériau est un noir de carbone traité au
silicium ayant un indice d'iode de 113, une STSA de 128
 m^2/g , une DBPA de 107 ml/100 g, et une teneur en silicium
de 2,64 % en poids.

Exemple Comparatif F

35 On mélange et chauffe à 90°C une suspension de 1300

g d'eau, de 150 g de noir de carbone traité au silicium et de 100 g de solution d'hypochlorite de sodium Clorox. On utilise un noir de carbone traité au silicium ayant un indice d'iode de 113, une STSA de 128 m²/g, une DBPA de 107 ml/100 g, et une teneur en silicium de 2,64 % en poids. On poursuit le mélange pendant une heure, et on ramène la suspension à la température ambiante. On ajuste le pH à 7,5 avec une solution aqueuse de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C.

Exemple Comparatif G

On mélange pendant dix minutes une suspension de 901 g de méthanol, de 150 g de noir de carbone, et de 4,32 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On élimine le solvant sur un évaporateur rotatif et on sèche le produit sous vide à 70°C.

Caractéristiques de performance de composites d'élastomère

La composition de composites d'élastomère, préparés par utilisation de noir de carbone ou de produit noir de carbone préparé conformément aux exemples ci-dessus, est présentée dans les Tableaux A et B ci-dessous. Dans tous les exemples, sauf mention contraire, les valeurs numériques représentent des parties en poids.

Les composites d'élastomère utilisés ici ont été préparés par mélange de polymère Duradène® 739 avec des noirs de carbone ou des produits noirs de carbone. Le polymère Duradène® 739 (Firestone Polymers, Akron OH) est un copolymère de styrène/butadiène polymérisé en solution, ayant 20 % de styrène et 60 % de vinylbutadiène. On mélange les composants utilisés dans les composites d'élastomère suivant un mélange en deux étages dans un mélangeur Brabender Plasti-corder EPL-V d'abord à une vitesse de rotor de 60 t/min et à une

Tableau A

15

[illegible]

Tableau B

Exemple	29	30	31	32	33	34	35	36
Duradene 739	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbone comparatif de l'Exemple A	50							50
Carbone comparatif de l'Exemple B		50						
Carbone comparatif de l'Exemple C			50					
Carbone comparatif de l'Exemple D				50				
Carbone comparatif de l'Exemple E					51			
Carbone comparatif de l'Exemple F						51		
Carbone comparatif de l'Exemple G							50	
3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol								1.45
Polysulfure de bis(triéthoxysilylpropyle)					2	2		
Oxyde de zinc (ASTM) QA	3	3	3	3	3	3	3	3
Acide stéarique (ASTM) QA	2	2	2	2	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1
Soufre (ASTM) QA	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2
Total	159	159	159	159	162	162	160	161

Le Tableau 1 montre les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent des produits noirs de carbone (Exemples 15 et 16 de la présente invention) en comparaison avec un noir de carbone non traité (Exemple 29).

10

Tableau I

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
15	78	188	140
16	92	218	160

Les deux échantillons contenant du noir de carbone modifié (Exemples 15 et 16) présentent des valeurs améliorées (réduites) de tan delta maximale relative et des indices d'abrasion relatifs plus élevés. Comme discuté ci-dessus, des valeurs tan delta maximales

15

relatives plus faibles sont souhaitables, puisqu'elles reflètent une accumulation de chaleur réduite dans le composite d'élastomère quand il est soumis à une déformation cyclique. Un indice d'abrasion relatif plus
 5 élevé est également souhaitable et reflète une meilleure résistance à l'abrasion.

En contraste avec les résultats obtenus lors de l'utilisation de sels de diazonium d'ATT, les données du Tableau II indiquent la performance de composites
 10 d'élastomère employant un produit noir de carbone modifié par utilisation de sels de diazonium d'agents contenant un phényle, décrits au préalable : le disulfure de 4,4-aminophényle (APDS) ou le 4-aminothiophénol (ATP). Le Tableau II montre aussi les données de performance pour
 15 un carbone non traité.

Tableau II

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
17	72	65	86
18	85	70	87

Un examen des données présentées dans le Tableau I
 20 et le Tableau II révèle une amélioration considérable de la résistance à l'abrasion pour le produit noir de carbone dérivé du sel de diazonium d'ATT, en comparaison avec la performance de matériaux dérivés d'agents de traitement antérieurement connus, tout en conservant des
 25 améliorations similaires de tan delta. On pense que ceci est obtenu par le rattachement et l'adsorption de groupes triazole à la charge.

On a entrepris plusieurs expériences pour étudier la performance de composites d'élastomère contenant un

produit noir de carbone obtenu par utilisation d'ATT en combinaison avec d'autres traitements.

Le Tableau III, par exemple, montre des données de comparaison pour un noir de carbone peroxydé avec du peroxyde d'hydrogène, avec ou sans modification ATT.

Tableau III

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
30	100	100	100
19	84	116	131

Le Tableau IV montre des données de comparaison pour un noir de carbone peroxydé avec de l'hypochlorite de sodium, avec ou sans modification ATT.

Tableau IV

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
31	100	100	100
20	72	76	71

Les résultats pour des composites d'élastomère préparés par utilisation d'un noir de carbone traité avec le sel de diazonium d'acide sulfanilique, avec ou sans ATT, sont présentés dans le Tableau V.

20

25

Tableau V

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
32	100	100	100
21	90	98	100
22	86	106	107
23	79	128	127

Les données pour des composites d'élastomère employant un matériau de départ qui est une charge contenant du silicium à deux phases (c'est-à-dire du noir de carbone traité au silicium) ou une charge contenant du silicium pré-oxydée sont présentées dans les Tableaux VI-A et VI-B, respectivement.

10

Tableau VI-A

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
33	100	100	100
24	88	103	109

Tableau VI-B

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
34	100	100	100
25	78	228	193

15

Dans tous les cas, les produits à base de carbone préparés à partir du sel de diazonium d'ATT ont des valeurs de tan delta inférieures à celles des témoins. Dans certains cas, on trouve également des améliorations,

modestes à importantes, de la résistance à l'usure.

On a aussi effectué des expériences pour comparer des composites d'élastomère utilisant un produit noir de carbone auquel est rattaché le groupe triazole obtenu par utilisation de sels de diazonium d'ATT, avec des compositions d'élastomère dans lesquelles l'ATT n'est pas rattaché mais plutôt est physiquement mélangé avec le noir de carbone durant la combinaison avec du caoutchouc, comme le décrit le brevet US N° 6 014 998. Le Tableau VII montre les données de performance obtenues par utilisation de produits noirs de carbone préparés conformément aux Exemples 12, 13 et 14, ainsi que de noirs de carbone des Exemples Comparatifs A et G.

Un examen des résultats présentés dans le Tableau VII démontre clairement que le rattachement à la surface du noir de carbone, conformément aux modes de réalisation décrits ici (par exemple Exemples 26, 27 et 28) améliore spécifiquement les attributs de performance souhaités. En outre, ces exemples montrent que le niveau de rattachement est un paramètre important que l'on peut faire varier pour obtenir des performances optimales dans le composite d'élastomère. Des composés préparés à partir d'un noir de carbone avec de l'ATT physiquement adsorbé (Exemple 35) présentent une amélioration de la résistance à l'abrasion. Les résultats obtenus pour un noir de carbone non traité avec addition d'ATT durant la combinaison (Exemple 36) sont inférieurs à ceux obtenus avec des produits noirs de carbone de la présente invention.

30

35

Tableau VII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
26	94	168	145
27	65	185	160
28	72	185	157
35	98	114	109
36	99	90	94

5 **Exemple 37 : Préparation de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle**

On ajoute 2,60 g d'acide acétique glacial à 4,89 g d'une solution aqueuse à 15 % de peroxyde d'hydrogène. On ajoute la solution résultante, sur 20 minutes, à une
 10 solution préparée à partir de 5,01 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, de 65,2 g d'eau et de 4,33 g de NaOH à 40 %. On maintient le mélange réactionnel entre 18 et 22°C en utilisant un bain de glace durant l'addition. Après 75 minutes d'agitation, on filtre le produit, on le
 15 lave à l'eau puis on le sèche sous vide à 70°C.

Exemple 38 : Préparation d'un sel de sulfate de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle

On ajoute du H₂SO₄ concentré à un mélange sous agitation de 180,0 g de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol et de 2958 g d'eau. On ajoute 87,8 g d'une solution à 30 % de peroxyde d'hydrogène et on poursuit l'agitation jusqu'au lendemain. Une bandelette de test de peroxyde montre que tout le peroxyde a été consommé. Le produit
 20 est une solution d'hydrogénosulfate de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle.
 25

Exemple 39 : préparation de disulfure de 1,2,4-triazol-3-yle

On ajoute 7,89 g d'acide acétique glacial à 18,7 g
5 d'une solution aqueuse à 15 % de peroxyde d'hydrogène. On
ajoute lentement à la solution résultante une solution
préparée à partir de 16,5 g de 1,2,4-triazole-3-thiol, de
160 g d'eau et de 16,3 g de NaOH à 40 %. On modère la
température réactionnelle en utilisant un bain de glace
10 durant l'addition. Après avoir agité jusqu'au lendemain à
la température ambiante, on filtre le produit, on le lave
à l'eau puis on le sèche sous vide à 70°C.

Exemples 40 à 45 : Préparation de charges modifiées

15 Ces exemples illustrent la préparation de la charge
modifiée de la présente invention avec un groupe adsorbé.
On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de
119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On dissout le composé
indiqué dans environ 1 litre de solvant et on mélange
20 avec 150 g du noir de carbone pendant environ 15 minutes.
Puis on élimine le solvant sur un évaporateur rotatif et
on sèche sous vide à 70°C. On soumet des portions de
certains échantillons à une extraction Soxhlet jusqu'au
lendemain avec du méthanol, et on y analyse le soufre
25 pour confirmer l'adsorption. L'analyse de S résultante
montre que les composés adsorbés ont été presque
complètement éliminés, ce qui confirme donc une
adsorption et pas un rattachement.

Exemple	Composé	Quantité, g	Solvant
40	3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol	4,33	Méthanol
41	3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol	4,31	Méthanol
42	Disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle	4,32	Méthanol
43	Disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle	4,33	Méthanol
44	1,2,4-triazole-3-thiol	3,78	Méthanol
45	Disulfure de 1,2,4-triazol-3-yle	3,76	Méthanol

Exemple 46 : Préparation d'une charge modifiée

On chauffe à 100°C sous agitation un mélange de
5 5,00 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle, de
0,70 g de soufre et de 5,34 g de N-méthylpyrrolidone. On
casse un peu du matériau solide avec une spatule quand
l'échantillon chauffe. Tout le soufre a réagi après une
heure de chauffage à 100°C. On refroidit l'échantillon et
10 on lave le solide résultant avec 5 g d'eau et on le
sèche. Une analyse CLHP/SM indique que le produit, le
trisulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle, contient aussi
du disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle et du 3-
amino-1,2,4-triazole-5-thiol. On dissout le produit (8,67
15 g et 52 % de matières non volatiles) dans du
diméthylformamide chaud et on mélange avec 137 g d'un
noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA
de 125 ml/100 g. Après environ 15 minutes d'agitation, on
ramène le mélange à la température ambiante et on le
20 filtre. On lave les solides trois fois avec 1 litre d'eau
et on les sèche sous vide à 70°C. Il est confirmé que des
groupes adsorbés sont sur la charge.

Exemple 47 : Préparation d'une charge modifiée

On dissout 5,48 g de 4-amino-3-hydrazino-1,2,4-triazole-5-thiol dans une solution de 1 litre d'eau et de 3,0 g de NaOH. On ajoute 150 g d'un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g, et on agite le mélange. On réduit le pH à 7,2 par addition de 7,2 g d'acide sulfurique concentré. On filtre le mélange, on le lave avec environ 3,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Il est confirmé que des groupes absorbés sont sur la charge.

Exemple 48 : Préparation d'une charge modifiée

Cet exemple illustre la préparation d'une charge modifiée de la présente invention, ayant une teneur en PAH 22 de 25 ppm, comparée à une teneur en PAH 22 de 710 ppm pour un noir de carbone de référence. Le noir de carbone a un indice d'iode de 137 et un DBPA de 120 ml/100 g. On agite pendant 15 minutes un mélange de 150 g du noir de carbone, de 4,32 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle et de 1 litre de méthanol. On élimine le méthanol sur un évaporateur rotatif, et on sèche le produit sous vide à 70°C. Il est confirmé que des groupes absorbés sont sur la charge.

Exemple 49 : Préparation d'une charge modifiée

Dans un mélangeur Ross de 20 litres, on introduit 11,26 kg d'eau et 3,00 kg de noir de carbone et 1543 g d'une solution à 0,243 mmol/g de sel sulfate de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle. Le noir de carbone a un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. Après chauffage à 70°C, on ajoute, sur 10 minutes, 259 g d'une solution aqueuse à 20 % de NaNO₂. On laisse le mélange sous agitation à 70°C pendant une heure, et on le ramène à la température ambiante. On ajoute 37,6 g de solution

aqueuse à 40 % de NaOH et on agite le mélange pendant 5 minutes supplémentaires. On filtre le mélange, et on lave le produit à l'eau jusqu'à ce que la conductivité soit d'environ 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On sèche le produit à 100°C. Le produit a 1,35 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone modifié ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol jusqu'au lendemain a 1,04 % en poids de S, comparé à 0,75 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 50 : Préparation d'une charge modifiée

On prépare ce produit noir de carbone modifié pratiquement par le même procédé que dans l'Exemple 49.

Exemple 51 : Préparation d'une charge modifiée

Cet exemple illustre la préparation d'une charge modifiée de la présente invention. On chauffe à 50°C une pastilleuse en discontinu, ayant une chambre de mélange avec un diamètre de 20,32cm (8") et une longueur de 20,32cm (8"), et on y introduit 224 g d'un noir de carbone floconneux ayant un indice d'iode de 149 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute 17 g d'eau et 132 g d'une solution à 0,235 mmol/g de sel sulfate de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle et on mélange le mélange à 500 t/min pendant 1 minute. On pulvérise dedans 107 g d'une solution à 4,21 % en poids de NaNO_2 et on poursuit le traitement pendant 5 minutes supplémentaires. On sèche le produit dans un four à 100°C. Un échantillon du produit noir de carbone modifié ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol jusqu'au lendemain a 0,79 % en poids de S, comparé à 0,47 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 52 : Préparation d'une charge modifiée

Cet exemple illustre la préparation d'une charge modifiée de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 70 et une DBPA de 118 ml/100 g. On ajoute une solution de 1,56 g de NaNO_2 dans 13,2 g d'eau, sur une période d'environ cinq minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1300 g d'eau et de 47,5 g d'une solution à 0,241 mmol/g de sel sulfate de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle, à 70°C. On poursuit l'agitation pendant 65 minutes à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 7,4 avec 1,28 g de solution aqueuse à 40 % de NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. On met en suspension les 120,0 g de produit noir de carbone dans 663 g de méthanol, et on ajoute 3,4 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle. Après 15 minutes d'agitation, on élimine le méthanol sur un évaporateur rotatif, et on sèche le produit sous vide à 70°C. Un échantillon du produit noir de carbone modifié ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol jusqu'au lendemain a 1,41 % en poids de S, comparé à 1,31 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a donc des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 53 : Préparation d'une charge modifiée.

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone modifié de la présente invention. Il a une teneur en PAH 22 de 25 ppm, comparée à une teneur en PAH 22 de 710 ppm pour un noir de carbone de référence. Le noir de carbone a un indice d'iode de 137 et une COAN de 120 ml/100 g. On ajoute une solution de 2,60 g de NaNO_2 dans 24,7 g d'eau, sur une période de six minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de

1300 g d'eau, de 4,31 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle et de 5,14 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit l'agitation pendant 66 minutes à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante.

5 On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. Un échantillon du produit noir de carbone modifié ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol jusqu'au

10 lendemain a 0,77 % en poids de S, comparé à 0,48 % en poids de S pour le noir de carbone non traité. L'échantillon a des triazoles rattachés et adsorbés.

Exemple 54 : Préparation d'un produit noir de carbone

Cet exemple illustre la préparation d'un produit

15 noir de carbone modifié de la présente invention. On mélange et chauffe à 90°C une suspension de 1302 g d'eau, de 150 g de noir de carbone et de 100 g de solution d'hypochlorite de sodium Clorox. Le noir de carbone a un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On

20 poursuit l'agitation pendant 60 minutes, et on ramène la suspension à 70°C. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. On dissout 3,44 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle dans environ 0,8 litre de solvant et on

25 mélange avec 120 g du noir de carbone pendant environ 15 minutes. Puis on élimine le solvant sur un évaporateur rotatif et on sèche sous vide à 70°C. On soumet des portions de l'échantillon à une extraction Soxhlet jusqu'au lendemain avec du méthanol, et on y analyse le

30 soufre. L'analyse de S résultante montre que le composé a pu être presque complètement éliminé, et donc que le triazole a été adsorbé sur la charge.

Exemple 55 : Préparation d'un produit noir de carbone traité au silicium modifié

Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone traité au silicium modifié de la présente invention. On utilise un noir de carbone traité au silicium ayant un indice d'iode de 64, une STSA de 120 m²/g, une DBPA de 157 ml/100 g et une teneur en silicium de 10 % en poids. On agite 150 g du noir de carbone traité au silicium pendant 15 minutes avec une solution de 4,31 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle dans environ 1 litre de méthanol. On élimine le solvant sur un évaporateur rotatif, et on sèche le produit sous vide à 70°C. Des groupes adsorbés sont confirmés sur la charge.

Exemple 56 : Préparation d'un produit silice modifiée

Cet exemple illustre la préparation d'un produit silice modifiée de la présente invention. On agite de la silice Zeosil 1165 (produit de Rhodia) pendant 15 minutes avec une solution de 7,93 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle dans environ 1 litre de méthanol. On élimine le solvant sur un évaporateur rotatif, et on sèche le produit sous vide à 70°C. Des groupes adsorbés sont confirmés sur la charge.

Exemples 57 à 66 : Préparation de charges modifiées

Dans ces exemples, on utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution aqueuse à 10 % en poids de NaNO₂, sur une période d'environ cinq minutes, à un mélange sous agitation de 300 g du noir de carbone, de 2600 g d'eau, du composé indiqué et d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant environ une heure à 70°C. On ramène le mélange à

la température ambiante. Comme indiqué dans le tableau, on purifie certains produits par filtration puis on les lave à l'eau (A) ou on les lave à l'eau puis à l'éthanol et encore à l'eau (B). On purifie certains produits par 5 centrifugation avec deux ou trois échanges avec de l'eau (C) ou avec de l'eau puis de l'éthanol et ensuite de l'eau (D). On sèche les produits sous vide à 70°C. Les produits ont des groupes organiques rattachés.

Ex.	Composé	Poids de composé, g	Poids de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ à 70 %, g	Poids de NaNO_2 , g	Purification
57	3-amino-1,2,4-triazole	6,31	10,3	5,17	Filtration (A)
58	3-amino-1,2,4-triazole	12,6	20,6	10,34	Centrifugation (C)
59	3-amino-1,2,4-triazole	18,9	139,7	15,5	Centrifugation (C)
60	Disulfure de 4-4'-aminophényle	9,31	10,3	5,18	Filtration (B)
61	4-(trifluorométhyl)aniline	12,1	10,3	5,16	Filtration (B)
62	4-amino-benzamide	10,2	10,3	5,17	Centrifugation (C)
63	4-pentylaniline	12,2	10,3	5,17	Filtration (B)
64	4-pentylaniline	24,4	20,6	10,4	Filtration (B)
65	4-pentylaniline	36,7	30,9	15,5	Filtration (B)
66	Acide 4-aminobenzoïque	10,3	20,6	5,18	Centrifugation (D)

10

Exemples 67 à 76 : Préparation de charges modifiées

Dans ces exemples de la présente invention, du disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle est adsorbé sur

des produits noirs de carbone auxquels sont rattachés des groupes, provenant des Exemples 57 à 66. Dans chaque cas, on agite le produit noir de carbone avec une solution de 4,3 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle dans 1 litre d'éthanol pendant 15 minutes. On élimine l'éthanol sur un évaporateur rotatif, et on sèche le produit sous vide à 70°C.

Exemple	Produit carboné avec des groupes organiques rattachés, de l'Exemple N°
67	57
68	58
69	59
70	60
71	61
72	62
73	63
74	64
75	65
76	66

Exemple 77 : Préparation d'une charge modifiée

Cet exemple illustre la préparation d'une charge modifiée de la présente invention. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 3,88 g de NaNO_2 dans 35,3 g d'eau, sur une période d'environ dix minutes, à un mélange sous agitation de 150 g du noir de carbone, de 1300 g d'eau, de 6,86 g de 4-aminobenzylamine et de 17,05 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant 60 minutes à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante et on l'ajuste à un pH de 8,4 avec 5,44 g d'une solution aqueuse à 40 % de

NaOH. On collecte le produit par filtration, on le lave avec 2,5 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C. On met en suspension les 120,1 g de produit noir de carbone dans 660 g de méthanol, et on ajoute 3,47 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle. Après 15 minutes d'agitation, on élimine le méthanol sur un évaporateur rotatif, et on sèche le produit sous vide à 70°C. Il est confirmé que des groupes adsorbés sont sur la charge.

10 **Exemple 78 : Préparation de disulfure de benzimidazol-2-yle**

On mélange une solution, préparée à partir de 10,0 g de 2-mercaptopbenzimidazole, de 88 g d'éthanol et de 6,68 g d'une solution aqueuse à 40 % de NaOH, avec une solution de 8,54 g d'iode dans 79 g d'éthanol. On filtre le mélange résultant, et on lave à l'éthanol le produit collecté et on le sèche sous vide à 70°C.

20 **Exemple 79 : Préparation de disulfure de 2-amino-1,3,4-thiadiazol-5-yle**

On mélange une solution, préparée à partir de 10,0 g de 2-amino-1,3,4-thiadiazole-5-thiol, de 81 g d'éthanol et de 7,78 g de solution aqueuse à 40 % de NaOH, avec une solution de 9,48 g d'iode dans 75 g d'éthanol. On filtre le mélange résultant, et on lave à l'éthanol le produit collecté et on le sèche sous vide à 70°C.

Exemple 80 : Préparation de 1,2,3-triazole-4-thiol

On ajoute 12,06 g de HCl concentré à une solution de 14,98 g de sel sodique de 5-mercaptop-1,2,3-triazole dans 104 g d'éthanol. On élimine les solides par filtration et on utilise directement la solution résultante de 1,2,3-triazole-4-thiol.

35 **Exemple 81 : Préparation de disulfure de (1,2,4-triazol-**

3-ylméthyle)

On prépare du 3-chlorométhyl-1,2,4-triazole par un procédé similaire à celui décrit dans J. Am. Chem. Soc. 77 1540 (1955). On fait réagir le 3-chlorométhyl-1,2,4-triazole avec 1 équivalent de thiourée dans 30 parties en volume d'éthanol au reflux pendant 15 heures par un procédé similaire à celui décrit dans le document WO2008151288. On hydrolyse le produit réactionnel avec une solution aqueuse à 12 % de NaOH pendant 20 minutes à 50°C. L'addition de 0,5 équivalent d'I₂ et de NaI donne le disulfure de (1,2,4-triazol-3-ylméthyle).

Exemple Comparatif 82

Ce matériau est le noir de carbone ayant un indice d'iode de 70 et une DBPA de 118 ml/100 g, utilisé dans l'Exemple 52.

Exemple Comparatif 83

Ce matériau est le noir de carbone ayant un indice d'iode de 149 et une DBPA de 125 ml/100 g, utilisé dans l'Exemple 51, qui a été pastillé avec de l'eau et séché à 100°C.

Exemple Comparatif 84

Ce matériau est le noir de carbone traité au silicium ayant un indice d'iode de 64, une STSA de 120 m²/g, une DBPA de 157 ml/100 g et une teneur en silicium de 10 %, qui a été utilisé dans l'Exemple 55.

Exemple Comparatif 85

Il s'agit de la silice Zeosil 1165 utilisée dans l'Exemple 56.

Exemple Comparatif 86

5 Ce matériau est le noir de carbone utilisé dans l'Exemple 53. Il a une teneur en PAH 22 de 25 ppm, comparée à une teneur en PAH 22 de 710 ppm pour un noir de carbone de référence. Le noir de carbone a un indice d'iode de 137 et une COAN de 120 ml/100 g.

Exemple Comparatif 87

10 On mélange dans un mélangeur Waring pendant 30 secondes un mélange sec de 4,31 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle et de 150 g d'un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g.

15

Exemples 88 à 100 : Préparation de matériaux

20 Ces exemples illustrent la préparation de divers matériaux. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On dissout le composé indiqué dans environ 1 litre de solvant et on mélange avec 150 g du noir de carbone pendant environ 15 minutes. Puis on élimine le solvant sur un évaporateur rotatif et on sèche sous vide à 70°C.

Exemple	Composé	Quantité, g	Solvant
88 (comparatif)	3-amino-5-méthylthio- 1,2,4-triazole	4,90	Méthanol
89 (comparatif)	Disulfure de 4,4'- aminophényle	4,66	Méthanol
90 (comparatif)	3-amino-1,2,4-triazole	3,15	Méthanol
91 (comparatif)	1,2,4-triazole	2,59	Méthanol
92 (comparatif)	1,2,3-triazole	2,59	Méthanol
93 (comparatif)	1,2,3-triazole-4-thiol	3,74	Éthanol
94 (comparatif)	2-mercapto- benzothiazole	6,26	CH ₂ Cl ₂
95 (comparatif)	2-mercapto- benzimidazole	5,62	Méthanol
96 (comparatif)	Disulfure de 1,2,3- triazol-4-yle	3,20	Méthanol
97 (comparatif)	2,5-dimercapto-1,3,4- thiadiazole	5,62	Méthanol
98 (comparatif)	2-amino-5-mercapto- 1,3,4-thiadiazole	4,99	Acétone
99 (présente invention)	Disulfure de (1,2,4- triazol-3-ylméthyle)	4,28	Méthanol
100 (comparatif)	benzotriazole	4,47	Méthanol

Exemple 101 : Préparation d'un matériau comparatif

5 Cet exemple illustre la préparation d'un matériau comparatif. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On dissout

5,62 g de disulfure de benzimidazol-2-yle dans environ 1 litre de diméthylformamide chaud et on mélange avec 150 g du noir de carbone pendant environ 15 minutes. On refroidit le mélange et on le filtre. On lave le produit
5 trois fois à l'eau et on le sèche sous vide à 70°C.

Exemple 102 : préparation d'un matériau comparatif

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau comparatif. On utilise un noir de carbone ayant un indice
10 d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On dissout 4,95 g de disulfure de 2-amino-1,3,4-thiadiazol-5-yle dans environ 700 ml de diméthylsulfoxyde et on mélange avec 150 g du noir de carbone pendant environ 15 minutes. On ajoute 500 g d'eau et on stocke le mélange dans un
15 réfrigérateur pendant trois jours. On filtre le mélange, on le lave avec 4 litres d'eau et on le sèche sous vide à 70°C.

Exemple 103 : préparation d'un matériau comparatif

20 Cet exemple illustre la préparation d'un produit noir de carbone comparatif. On utilise un noir de carbone ayant un indice d'iode de 119 et une DBPA de 125 ml/100 g. On ajoute une solution de 2,59 g de NaNO_2 dans 21,3 g d'eau, sur une période de cinq minutes, à un mélange sous
25 agitation de 150 g du noir de carbone, de 1300 g d'eau, de 4,33 g de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle et de 5,15 g d'acide méthanesulfonique à 70 %, à 70°C. On poursuit le mélange pendant 65 minutes à 70°C. On ramène le mélange à la température ambiante. On collecte le
30 produit par filtration, on le lave avec 3 litres d'eau, 2 litres de méthanol, et on le sèche sous vide à 70°C. Le produit a 1,06 % en poids de S. Un échantillon du produit noir de carbone ayant subi une extraction Soxhlet avec du méthanol a 0,97 % en poids de S, comparé à 0,75 % en
35 poids de S pour le noir de carbone non traité. Ainsi,

l'échantillon a des triazoles rattachés et un matériau extractible résiduel restant sur la surface.

Caractéristiques de performance de composites d'élastomère

Les exemples qui suivent concernent l'utilisation des charges modifiées de la présente invention ou de charges comparatives dans des formulations d'élastomère pour former des composites d'élastomère. On utilise plusieurs formulations d'élastomère différentes, en fonction de la charge. Sauf mention contraire, le procédé de préparation des composites d'élastomère est le même que dans les Exemples 15 à 36 décrits plus haut.

15 Formulations (en phr, sauf mention contraire)

Formulation AA (la Formulation AA est utilisée pour les Exemples 29, 40, 42, 45, 88, 82, 52, 41, 43, 54, 89, 90, 46, 102, 87, 91-96, 47, 97, 98, 44, 49, 57, 67, 58, 68, 59, 69, 60, 70, 61, 71, 62, 72, 63, 73, 64, 74, 65, 75, 66, 76, 77, 83, 51, 86, 53, 48, 100, 102, 103, et 99, où on utilise du noir de carbone en tant que charge ou en tant que charge qui a été modifiée)

	Duradène® 739	100
	Noir de carbone (de l'exemple indiqué)	50
25	Oxyde de zinc	3
	Acide stéarique	2
	Santoflex 6PPD	1
	Soufre	1,75
	Santocure CBS	1,25
30	Perkacit MBT	0,2

Formulation BB (la Formulation BB est utilisée pour les exemples du Tableau XIV pour ATT et ATT2 où le groupe chimique (le triazole) a été ajouté durant la combinaison à titre de comparaison)

Ces échantillons ont des triazoles ajoutés durant la combinaison :

Formulation BB	#1	#2
Duradène® 739	100	100
Noir de carbone (de l'exemple indiqué)	50	50
3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol	1,45	
Disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle		1,44
Oxyde de zinc	3	3
Acide stéarique	2	2
Santoflex 6PPD	1	1
Soufre	1,75	1,75
Santocure CBS	1,25	1,25
Perkacit MBT	0,2	0,2

5 **Formulation CC** (la Formulation CC est utilisée pour les Exemples 85, 56, 84, et 55, où la charge est de la silice ou du noir de carbone traité au silicium (la présente invention ou des comparaisons de celle-ci)

Formulation CC	#1	#2	#3	#4
Duradène® 739	100	100	100	100
SiO ₂ (Ex. 85)	56			
Ex. 56		56		
Charge traitée au silicium (Ex. 84)			50	
Ex. 55				50
Polysulfure de bis(triéthoxysilylpropyle)	4,48	4,48	2	2
Oxyde de zinc	3	3	3	3
Acide stéarique	2	2	2	2
Santoflex 6PPD	1	1	1	1
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5
Santocure CBS	1,7	1,7	1,4	1,4
Diphénylguanidine	1,5	1,5	0,7	0,7

10 Le Tableau VIII présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des

composites d'élastomère qui contiennent des charges modifiées de la présente invention ayant un composé adsorbé de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol ou de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle, en comparaison avec un
 5 noir de carbone non modifié (Exemple 29).

Tableau VIII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
40	93	183	143
42	94	173	145

Les deux échantillons contenant le noir de carbone
 10 modifié (Exemples) présentent des valeurs tan delta
 relatives améliorées (réduites) et des indices d'abrasion
 relatifs plus élevés. Comme discuté ci-dessus, des
 valeurs tan delta maximales relatives plus faibles sont
 souhaitables, puisqu'elles reflètent une accumulation de
 15 chaleur réduite dans le composite d'élastomère quand il
 est soumis à une déformation cyclique. Un indice
 d'abrasion relatif plus élevé est également souhaitable
 et reflète une meilleure résistance à l'abrasion.

Le Tableau IX présente les résultats de performance
 20 (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 %
 et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère
 qui contiennent un produit noir de carbone de la présente
 invention ayant un composé adsorbé de disulfure de 1,2,4-
 triazol-3-yle, en comparaison avec un noir de carbone non
 25 modifié (Exemple 29) et un produit noir de carbone
 comparatif ayant un composé adsorbé qui n'est pas le
 disulfure de 1,2,4-triazol-3-yle.

Tableau IX

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
45	105	233	206
88 (comparatif)	106	69	67

L'échantillon contenant un noir de carbone modifié
 5 ayant un composé adsorbé de disulfure de 1,2,4-triazol-3-
 yle de la présente invention présente des indices
 d'abrasion relatifs plus élevés, sensiblement améliorés,
 et une valeur tan delta similaire à celle des témoins. Le
 produit noir de carbone comparatif ayant un composé
 10 adsorbé qui n'est pas le disulfure de 1,2,4-triazol-3-yle
 a des résultats d'indice d'abrasion sensiblement plus
 faibles.

Le Tableau X présente les résultats de performance
 (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 %
 15 et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère
 qui contiennent des produits silices de la présente
 invention ayant un composé adsorbé de disulfure de 3-
 amino-1,2,4-triazol-5-yle, en comparaison avec une silice
 non modifiée (Exemple 85).

Tableau X

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
85 (silice)	100	100	100
56	114	150	179

5 L'échantillon contenant une silice modifiée ayant le composé adsorbé de la présente invention présente des indices d'abrasion relatifs plus élevés, sensiblement améliorés, et seulement de modestes augmentations des valeurs de tan delta par rapport au témoin.

10 Le Tableau XI présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone traité au silicium modifié de la présente invention ayant un composé adsorbé de disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-
15 yle, en comparaison avec un produit noir de carbone traité au silicium non modifié (Exemple 84).

Tableau XI

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
84 (noir de carbone traité au silicium)	100	100	100
55	95	140	147

20 L'échantillon contenant un produit noir de carbone

traité au silicium modifié ayant le composé adsorbé de la présente invention présente des indices d'abrasion relatifs plus élevés, sensiblement améliorés, par rapport au témoin.

- 5 Le Tableau XII présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone modifié de la présente invention ayant un composé adsorbé de disulfure
10 de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle et des groupes organiques rattachés, en comparaison avec des noirs de carbone non modifiés (Exemple 82).

Tableau XII

15

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
82	100	100	100
52	86	178	155
29	158	149	133

- L'échantillon contenant un produit noir de carbone modifié de la présente invention ayant le composé adsorbé et des groupes organiques rattachés présente des indices d'abrasion relatifs plus élevés, sensiblement améliorés,
20 et des améliorations de la valeur de tan delta par rapport au témoin utilisant la même charge. En outre, le produit noir de carbone modifié de la présente invention ayant le composé adsorbé et des groupes organiques rattachés présente des indices d'abrasion relatifs plus
25 élevés, sensiblement améliorés, et des améliorations importantes de la valeur de tan delta par rapport à un noir de carbone non traité (Exemple 29) couramment utilisé pour des composés de bande de roulement ou paroi latérale de pneu.

Le Tableau XIII présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent des produits
 5 noirs de carbone de la présente invention ayant un composé adsorbé, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29) et des produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé différent.

10

Tableau XIII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
41	100	201	156
43	96	172	143
54	99	165	140
89 (comparatif)	111	104	96
90 (comparatif)	99	89	79

Les échantillons contenant un produit noir de carbone modifié ayant le composé adsorbé de la présente invention, présentent des indices d'abrasion relatifs plus élevés, sensiblement améliorés, par rapport au
 15 témoin. L'échantillon contenant un noir oxydé ayant le composé adsorbé de la présente invention présente des indices d'abrasion relatifs plus élevés, sensiblement améliorés, par rapport au témoin contenant le noir de carbone non modifié. Le produit noir de carbone
 20 comparatif, ayant un composé adsorbé différent, a des résultats d'indice d'abrasion pratiquement inchangés ou diminués.

Le Tableau XIV présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un noir de carbone non modifié (Exemple 29) et des composés dans lesquels du 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol a été ajouté dans le mélangeur sans pré-adsorption sur le noir de carbone.

Tableau XIV

10

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
Addition d'ATT2 durant la combinaison (Form. BB #2)	94	79	85
Addition d'ATT durant la combinaison (Form. BB #1)	98	85	94

Comme on le voit, l'addition de composés directement dans le mélangeur sans pré-adsorption sur le noir de carbone donne des composés ayant de médiocres valeurs d'indice d'abrasion.

15

Le Tableau XV présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone de la présente invention ayant le composé adsorbé, en comparaison avec un produit noir de carbone comparatif ayant un composé adsorbé différent, un noir de carbone non modifié

20

(Exemple 29), et un composé dans lequel le composé a été mélangé à sec au préalable avec du noir de carbone, mais sans pré-adsorption sur le noir de carbone.

Tableau XV

5

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
46	83	159	122
102 (comparatif)	107	86	64
87 (comparatif)	97	81	69

L'échantillon contenant le noir de carbone modifié ayant le composé adsorbé de la présente invention présente des indices d'abrasion relatifs plus élevés, sensiblement améliorés, et une valeur tan delta améliorée, par rapport au témoin. Le produit noir de carbone comparatif ayant un composé adsorbé différent a des résultats diminués d'indice d'abrasion. Un mélange à sec préalable du composé avec le noir de carbone sans adsorption conduit à un composé ayant de médiocres valeurs d'indice d'abrasion.

Le Tableau XVI présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un noir de carbone non modifié (Exemple 29) et des produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé.

Tableau XVI

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
91 (comparatif)	103	86	92
92 (comparatif)	106	90	92
93 (comparatif)	75	81	109

Les produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé ont des résultats d'indice d'abrasion diminués ou similaires à ceux du noir de carbone non traité.

Le Tableau XVII présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent des produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29).

Tableau XVII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
94 (comparatif)	79	91	96
95 (comparatif)	100	67	71
96 (comparatif)	81	73	90

Les produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé ont des résultats d'indice d'abrasion diminués.

Le Tableau XVIII présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone modifié de la présente invention ayant un composé adsorbé, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29) et des produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé différent.

Tableau XVIII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
29	100	100
47	97	215
97 (comparatif)	75	57
98 (comparatif)	89	79

L'échantillon contenant un noir de carbone modifié ayant le composé adsorbé de la présente invention présente un indice d'abrasion relatif plus élevé, sensiblement amélioré, et une valeur tan delta similaire, par rapport aux témoins. Les produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé différent ont des résultats diminués d'indice d'abrasion.

Le Tableau XIX présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone de la présente invention ayant un composé adsorbé, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29).

Tableau XIX

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
44	124	157	136

L'échantillon contenant le noir de carbone modifié de la présente invention présente des indices d'abrasion relatifs améliorés.

Le Tableau XX présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone de la présente invention ayant des groupes organiques rattachés et un composé adsorbé, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29).

Tableau XX

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
49	69	236	181

L'échantillon contenant le noir de carbone modifié de la présente invention présente des performances tan delta améliorées et des indices d'abrasion relatifs améliorés.

Le Tableau XXI présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent des produits noirs de carbone modifiés de la présente invention ayant un composé adsorbé et des groupes organiques rattachés, en comparaison avec un noir de carbone non modifié et des noirs de carbone ayant des groupes organiques rattachés mais pas de composés adsorbés.

Tableau XXI

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
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

Les échantillons contenant un produit noir de carbone modifié de la présente invention ayant le composé adsorbé et les groupes organiques rattachés (Exemples 67 à 71) présentent des indices d'abrasion relatifs plus élevés, améliorés par rapport aux noirs de carbone ayant seulement le même groupe organique rattaché.

Le Tableau XXII présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent des produits noirs de carbone modifiés de la présente invention ayant un composé adsorbé et des groupes organiques rattachés, en comparaison avec un noir de carbone non modifié et des noirs de carbone ayant des groupes organiques rattachés mais pas de composés adsorbés.

Tableau XXII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
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

Les échantillons contenant un produit noir de

carbone modifié de la présente invention ayant le composé adsorbé et les groupes organiques rattachés (Exemples 72 à 76) présentent des indices d'abrasion relatifs plus élevés, améliorés par rapport aux noirs de carbone ayant
 5 seulement le même groupe organique rattaché.

Le Tableau XXIII présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone
 10 modifié de la présente invention ayant un composé adsorbé et des groupes organiques rattachés, en comparaison avec un noir de carbone non modifié.

Tableau XXIII

15

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
77	67	209	178

L'échantillon contenant un produit noir de carbone modifié de la présente invention ayant le composé adsorbé et les groupes organiques rattachés présente une valeur tan delta réduite, améliorée, et des indices d'abrasion
 20 relatifs plus élevés, améliorés par rapport à ceux du noir de carbone non modifié.

Le Tableau XXIV présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone
 25 modifié de la présente invention ayant des groupes organiques rattachés et un composé adsorbé, en comparaison avec un noir de carbone non modifié.

Tableau XXIV

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
83 (comparatif)	100	100
51	91	184

L'échantillon contenant le produit noir de carbone modifié présente une performance de tan delta améliorée et des indices d'abrasion relatifs améliorés.

Le Tableau XXV présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un produit noir de carbone modifié de la présente invention ayant un composé adsorbé en plus d'avoir des groupes organiques rattachés. Le tableau montre aussi les résultats de performance d'un deuxième produit noir de carbone ayant un composé adsorbé. Le noir de carbone non traité de référence a une faible teneur en PAH.

Tableau XXV

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
86	100	100
53	87	171
48	91	107

L'échantillon contenant le noir de carbone modifié ayant le composé adsorbé (Exemple 53) et des groupes organiques rattachés de la présente invention présente un indice d'abrasion relatif plus élevé, sensiblement amélioré, et une performance de tan delta améliorée, par rapport au noir de carbone non traité. L'échantillon contenant un noir de carbone modifié ayant un composé

adsorbé (Exemple 48) de la présente invention présente un indice d'abrasion relatif plus élevé, amélioré par rapport au noir de carbone non traité.

Le Tableau XXVI présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un noir de carbone non modifié (Exemple 29) et des produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé.

10

Tableau XXVI

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
29	100	100
100 (comparatif)	116	99
102 (comparatif)	85	78

Les produits noirs de carbone comparatifs ayant un composé adsorbé ont des résultats d'indice d'abrasion moins bons ou similaires à ceux du noir de carbone non traité.

Le Tableau XXVII présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % et 21 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un noir de carbone non modifié (Exemple 29) et un produit noir de carbone comparatif préparé avec un composé adsorbé qui a ensuite été sensiblement éliminé.

25

Tableau XXVII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 21 % de glissement
29	100	100	100
103	86	90	99

L'échantillon contenant les produits noirs de carbone comparatifs qui n'avaient plus de composé adsorbé n'avaient pas de performance d'abrasion améliorée.

Le Tableau XXIX présente les résultats de performance (tan delta relative et indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement) pour des composites d'élastomère qui contiennent un noir de carbone modifié de la présente invention ayant un composé adsorbé, en comparaison avec un noir de carbone non modifié.

Tableau XXIX

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
29	100	100
99	89	135

L'échantillon contenant un noir de carbone modifié ayant le composé adsorbé de la présente invention présente un indice d'abrasion relatif augmenté, amélioré, et une valeur delta améliorée, par rapport au témoin.

Pour les exemples restants, le Tableau XXXIII présente les formulations utilisées. On mélange les composants utilisés dans les composites d'élastomère en suivant un mélange à deux étages dans un mélangeur Banbury BR, d'abord à une vitesse de rotor de 80 t/min et à une température de départ de 50°C, puis on ajoute des durcisseurs (soufre, BBTS) dans un deuxième étage à une vitesse de rotor de 50 t/min et à une température de

départ de 50°C. On mélange les composants du premier étage pendant 6 minutes au total avant de les faire passer six fois à travers le broyeur ouvert. On maintient le composé broyé provenant du premier étage de mélange à la température ambiante pendant au moins 2 heures avant mélange de deuxième étage. Puis on mélange les durcisseurs dans le deuxième étage pendant 2 minutes. Le Tableau XXX présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 7 % et 14 % de glissement) pour des composites de caoutchouc naturel qui contiennent un produit noir de carbone modifié de la présente invention, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29) et une silice non modifiée.

Tableau XXX

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 7 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
104	100	100	100
105 (silice)	63	66	57
106	73	89	63

Le noir de carbone modifié de la présente invention a un indice tan delta réduit et souhaitable par rapport à l'échantillon de noir de carbone et des indices d'abrasion augmentés et souhaitables par rapport à la silice. A 7 % de glissement, le noir de carbone modifié de la présente invention constitue un compromis favorable entre le noir de carbone non traité et la silice non traitée.

Le Tableau XXXI présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 7 % et 14 % de glissement) pour des composites

de caoutchouc naturel/polybutadiène qui contiennent un produit noir de carbone modifié de la présente invention, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29).

5

Tableau XXXI

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 7 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
107	100	100	100
108	85	103	70

Le noir de carbone modifié de la présente invention a un indice tan delta réduit et souhaitable par rapport à l'échantillon de noir de carbone et un indice d'abrasion à 7 % similaire à celui du témoin.

Le Tableau XXXII présente les résultats de performance (tan delta relative et indices d'abrasion relatifs à 7 % et 14 % de glissement) pour des composites de polyisoprène qui contiennent un produit noir de carbone modifié de la présente invention, en comparaison avec un noir de carbone non modifié (Exemple 29).

20

Tableau XXXII

Exemple	tan delta maximale relative	Indice d'abrasion relatif à 7 % de glissement	Indice d'abrasion relatif à 14 % de glissement
109	100	100	100
110	75	92	76

Le noir de carbone modifié de la présente invention a un indice tan delta réduit et souhaitable par rapport à l'échantillon de noir de carbone. Les résultats pour l'échantillon comprenant le produit noir de carbone modifié de la présente invention constituent un compromis

25

favorable entre l'indice tan delta et l'indice d'abrasion à 7 % de glissement.

Tableau XXXIII

5

Formulations (parties en poids)

Ingrédients	Ex. 104	Ex. 105	Ex. 106	Ex. 109	Ex. 110	Ex. 107	Ex. 108
Caoutchouc naturel SMR 20*	100	100	100			50	50
Polyisoprène Natsyn 2000*				100	100		
Polybutadiène Buna CB24*						50	50
Z1165 SiO ₂ (de l'Ex. 85)*	56						
V7H témoin (Exemple 29)*		50		50		50	
Exemple 50*			50		50		50
Si69 (agent de couplage)*	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
Acide stéarique*	3	3	3	3	3	3	3
Antioxydant résine Agerite D*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
6PPD (antioxydant)*	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
Soufre**	1,6	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
BBTS** (accélérateur)	2,0	1,4	1,8	1,4	1,8	1,4	1,8

* Ajoutés dans l'étage 1 de combinaison

** Ajoutés dans l'étage 2 de combinaison

Les demandeurs renvoient spécifiquement à la
10 totalité des contenus de toutes les références citées

dans cette description pour de plus amples informations. En outre, lorsqu'une quantité, une concentration, ou une autre valeur ou un autre paramètre est indiqué sous la forme d'une plage, d'une plage préférée, ou d'une liste
5 de valeurs supérieures préférables et de valeurs inférieures préférables, il doit être compris comme décrivant spécifiquement toutes les plages formées par n'importe quelle paire d'une limite ou valeur préférée de
10 plage supérieure quelconque et d'une limite ou valeur préférée de plage inférieure quelconque, que ces plages soient ou non décrites séparément. Lorsqu'une plage de valeurs numériques est indiquée ici, sauf mention contraire, cette plage est destinée à englober les bornes
15 de celle-ci, et la totalité des entiers et fractions à l'intérieur de la plage. Le cadre de l'invention n'est pas destiné à être limité aux valeurs spécifiques indiquées lors de la définition d'une plage.

D'autres modes de réalisation de la présente invention apparaîtront de façon évidente à l'homme du
20 métier prenant en considération le présent fascicule et la mise en pratique de la présente invention décrite ici. Il est prévu que le présent fascicule et les exemples soient considérés à titre d'exemples uniquement, la portée et l'esprit véritables de l'invention étant
25 indiqués par les revendications qui suivent et leurs équivalents.

REVENDECATIONS

1. Charge modifiée comprenant une charge sur laquelle est adsorbé :

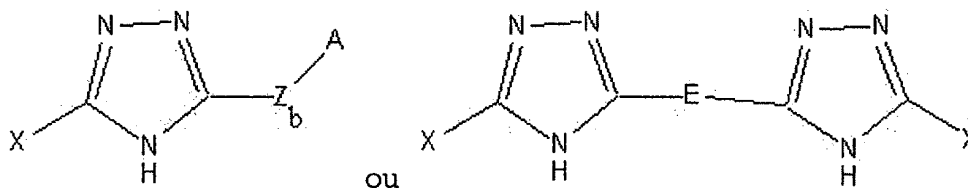
5 a) au moins un triazole ; ou

b) au moins un pyrazole ; ou

l'une quelconque de leurs combinaisons, ladite charge modifiée améliorant la résistance à l'abrasion quand elle est présente dans une composition d'élastomère, en
10 comparaison avec ladite charge qui n'est pas modifiée.

2. Charge modifiée selon la revendication 1, comprenant une charge sur laquelle est adsorbé un triazole comprenant :

15



ou ses tautomères ;

où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;

les X, qui sont identiques ou différents, sont H, NH_2 , SH, $NHNH_2$, CHO, COOR, COOH, $CONR_2$, CN, CH_3 , OH, NDD', ou CF_3 ;

20 A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou
25 cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes fonctionnels ;

où R et R', qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non
30 ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène,

hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;

k est un entier de 1 à 8 quand R est H et sinon k vaut de 2 à 8 ;

5 Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;

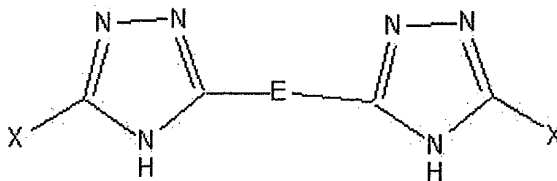
E est un groupe poly-soufré ; et

ledit triazole est éventuellement N-substitué par un substituant NDD', où

10 D et D', qui sont identiques ou différents, sont chacun H ou un alkyle en C_1 à C_4 .

3. Charge modifiée selon la revendication 2, dans laquelle ledit triazole comprend :

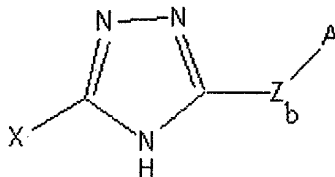
15



ou ses tautomères, et

E est S_w , où w vaut de 2 à 8, SSO , SSO_2 , $SOSO_2$, SO_2SO_2 .

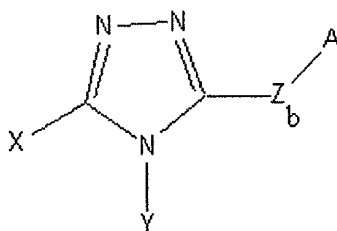
20 4. Charge modifiée selon la revendication 2, dans laquelle ledit triazole comprend :



ou ses tautomères.

25

5. Charge modifiée selon la revendication 2, dans laquelle ledit triazole est :

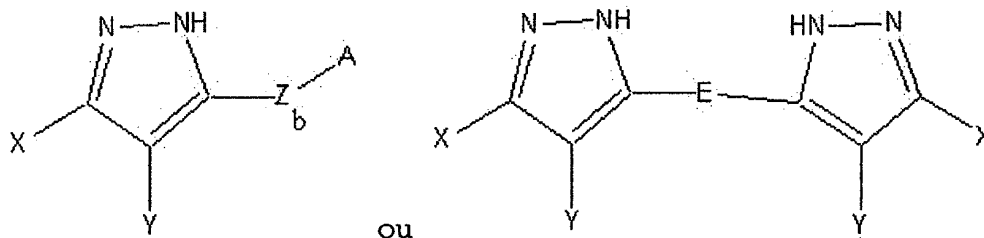


ou ses tautomères, et
où Y est H ou NH₂

- 5 6. Charge modifiée selon la revendication 2, dans laquelle est adsorbé sur ladite charge : du 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, du disulfure de 3-amino-1,2,4-triazol-5-yle, du 1,2,4-triazole-3-thiol, ou du disulfure de 1,2,4-triazol-3-yle, ou l'une quelconque de leurs
10 combinaisons.

7. Charge modifiée selon la revendication 1, comprenant une charge sur laquelle est adsorbé un
pyrazole comprenant :

15



ou ses tautomères ;

où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;

- X et Y sont indépendamment H, NH₂, SH, NHNH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD', ou CF₃, ou bien Y est R,
20 les X et Y étant chacun identiques ou différents ;
A est un groupe fonctionnel qui est S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un
25 radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes fonctionnels ;

où R et R', qui sont identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué en C₁ à C₁₂, ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
 5 hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;

k est un entier de 1 à 8 quand R est H et sinon k vaut de
 10 2 à 8 ;

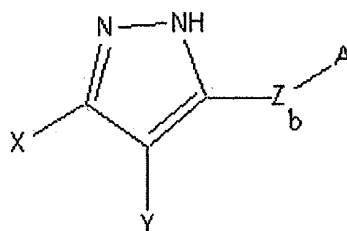
Q est (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, ou (CH₂)_xS(CH₂)_z, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ; et

D et D', qui sont identiques ou différents, sont chacun H
 15 ou un alkyle en C₁ à C₄.

E est un groupe poly-soufré.

8. Charge modifiée selon la revendication 7, dans laquelle ledit pyrazole comprend :

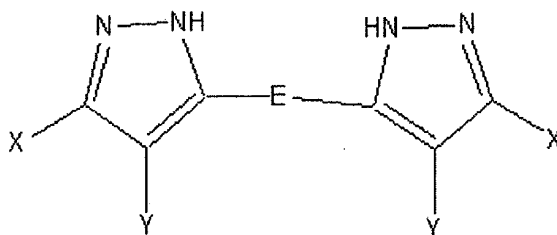
20



ou ses tautomères.

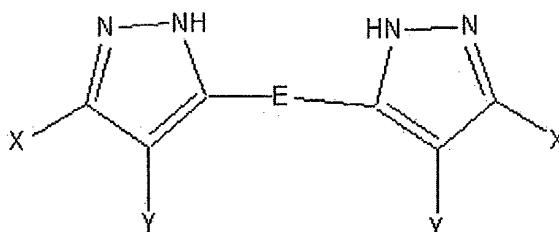
9. Charge modifiée selon la revendication 7, dans laquelle ledit pyrazole est :

25



ou ses tautomères,
où chaque Y est H ou NH₂.

10. Charge modifiée selon la revendication 7, dans
5 laquelle ledit pyrazole comprend :



ou ses tautomères, et
E est S_w où w vaut de 2 à 8, SSO, SSO₂, SOSO₂, SO₂SO₂.

10

11. Charge modifiée selon la revendication 1, dans
laquelle a) est présent et est un 1,2,4-triazole.

12. Charge modifiée selon la revendication 1, dans
15 laquelle b) est présent.

13. Charge modifiée selon la revendication 1, dans
laquelle a) ou b) comprend un substituant contenant du
soufre.

20

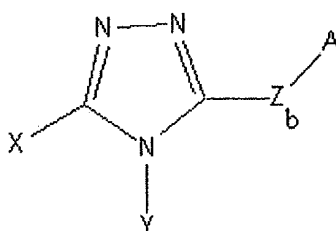
14. Charge modifiée selon l'une quelconque des
revendications 1 à 13, comprenant en outre au moins un
groupe chimique rattaché à ladite charge.

- 25 15. Charge modifiée selon la revendication 14, dans
laquelle ledit groupe chimique est au moins un groupe
organique.

- 30 16. Charge modifiée selon la revendication 15, dans
laquelle ledit groupe organique comprend :
a) au moins un triazole ;

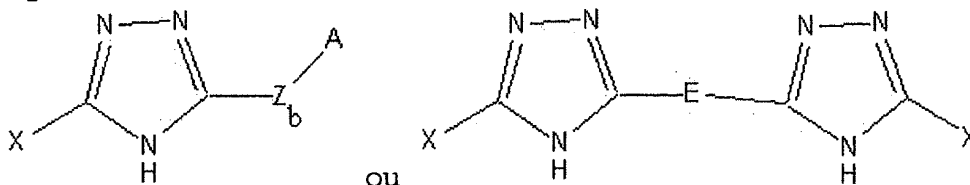
- b) au moins un pyrazole ;
 c) au moins un imidazole ; ou
 l'une quelconque de leurs combinaisons.

- 5 17. Charge modifiée selon la revendication 16, dans laquelle ledit triazole est rattaché à ladite charge et comprend :



- 10 ou ses tautomères ;
 où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;
 X comprend une liaison à la charge ;
 Y est H, alkyle, aryle ou NH_2 ;
 A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' ,
 15 SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-$
 SR , $2-(1,3\text{-dithianyle})$, ou $2-(1,3\text{-dithiolanyle})$; ou un
 radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou
 cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes
 fonctionnels ;
 20 où R et R' , qui peuvent être identiques ou différents,
 sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle,
 substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non
 ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
 hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle
 25 substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène,
 hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non
 substitué ;
 k est un entier de 1 à 8 ; et
 Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$,
 30 où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6.

18. Charge modifiée selon la revendication 16, dans laquelle ledit triazole est rattaché à ladite charge et comprend :



5 ou ses tautomères ;

où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;

au moins un X comprend une liaison à la charge, et tout X restant comprend une liaison à la charge ou un groupe fonctionnel ;

10 A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyle})$, ou $2-(1,3\text{-dithiolanyle})$; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes
15 fonctionnels ;

où R et R' , qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
20 hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;

k est un entier de 1 à 8 quand R est H et sinon k vaut de
25 2 à 8 ;

Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;

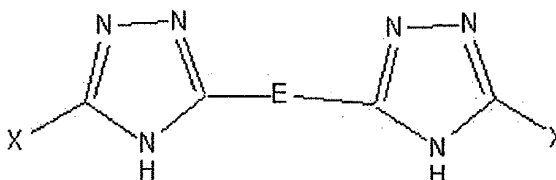
E est un radical poly-soufré ; et

ledit triazole est éventuellement N -substitué par un
30 substituant NDD' , où

D et D' , qui sont identiques ou différents, sont chacun H ou un alkyle en C_1 à C_4 .

19. Charge modifiée selon la revendication 18, dans laquelle ledit triazole est rattaché à ladite charge et comprend :

5

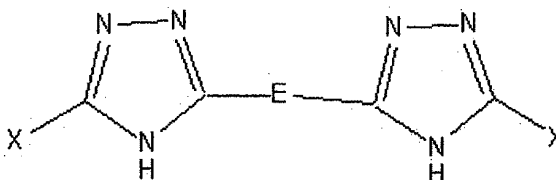


ou ses tautomères ;

et au moins un X est ladite liaison et l'autre X est H, NH₂ ou OH.

10

20. Charge modifiée selon la revendication 16, dans laquelle ledit triazole est rattaché à ladite charge et comprend :



15

ou ses tautomères ;

où E est S₂,

X est H, OH ou NH₂, ou comprend une liaison à la charge, et

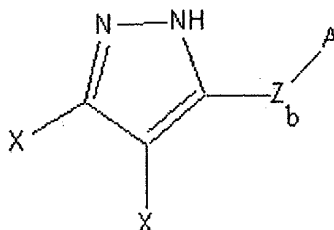
20 où au moins un X comprend une liaison à la charge.

21. Charge modifiée selon la revendication 16, dans laquelle ledit triazole est rattaché à ladite charge et est un groupe 1,2,4-triazol-3-yle.

25

22. Charge modifiée selon la revendication 16, dans laquelle ledit triazole est rattaché à ladite charge et est un groupe 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-yle.

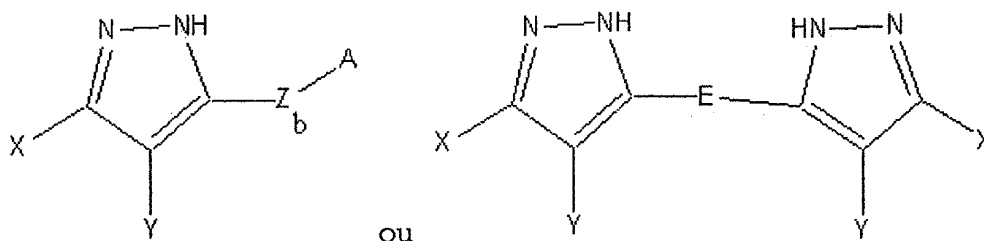
23. Charge modifiée selon la revendication 16, dans laquelle ledit pyrazole est rattaché à ladite charge et comprend :



- 5 ou ses tautomères ;
 où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;
 chaque X est H, alkyle, aryle, NH_2 , ou comprend une liaison à la charge, sous réserve qu'au moins un X comprenne une liaison ;
- 10 A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S -(1,4-pipérazinediyl)- SR , 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes
- 15 fonctionnels ;
 où R et R' , qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
- 20 hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;
 k est un entier de 1 à 8 ; et
- 25 Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$,
 où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6.

24. Charge modifiée selon la revendication 16, dans laquelle ledit pyrazole est rattaché à ladite charge et

30 comprend :



ou ses tautomères ;

où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;

au moins un X ou Y comprend une liaison à la charge et
 5 tout autre X ou Y, lesquels sont identiques ou
 différents, comprend une liaison ou un groupe fonctionnel ;

A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' ,
 10 SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-pipérazinediyl)-
 SR, 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un
 radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou
 cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes
 fonctionnels ;

où R et R', qui peuvent être identiques ou différents,
 15 sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle,
 substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non
 ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
 hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle
 substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène,
 20 hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non
 substitué ;

k est un entier de 1 à 8 quand R est H et sinon k vaut de
 2 à 8 ;

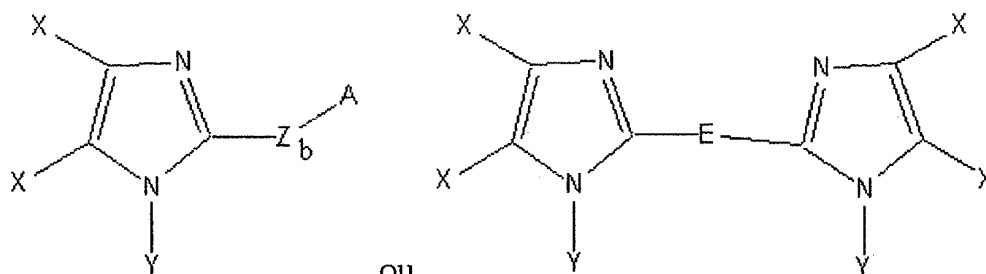
Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$,
 25 où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;
 E est un groupe poly-soufré.

25. Charge modifiée selon la revendication 16, dans
 laquelle ledit imidazole est rattaché à ladite charge.

30

26. Charge modifiée selon la revendication 16, dans

laquelle ledit imidazole est rattaché à ladite charge et comprend :



5 ou ses tautomères ;

où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;

chaque X comprend une liaison à la charge, H, alkyle, aryle, ou NH_2 , sous réserve qu'au moins un X comprenne une liaison ;

10 Y est H ou NH_2 ;

A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle), ou 2-(1,3-dithiolanyle) ; ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou

15 cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes fonctionnels ;

où R et R', qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle, substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non

20 ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène, hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non substitué ;

25 k est un entier de 1 à 8 ;

Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;

et

E est un groupe poly-soufré.

27. Charge modifiée selon la revendication 15, dans laquelle ledit groupe organique comprend un groupe aliphatique ou un groupe aromatique.

5 28. Charge modifiée selon la revendication 15, dans laquelle ledit groupe organique comprend un groupe alkyle ou un groupe aromatique ayant au moins un groupe fonctionnel qui est R, OR, COR, COOR, OCOR, un sel carboxylate, un halogène, CN, NR₂, SO₃H, un sel sulfonate,
 10 NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, un sel phosphonate, un sel phosphate N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, un sel SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle) 2-(1,3-dithiolanyle), SOR, ou SO₂R, où R et R', qui sont
 15 identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène, un hydrocarbure saturé ou insaturé, substitué ou non substitué, en C₁ à C₁₂, ramifié ou non ramifié, et k est un entier situé dans la plage allant de 1 à 8, et X⁻ est un halogénure ou un anion dérivé d'un acide minéral
 20 ou organique, Q est (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, ou (CH₂)_xS(CH₂)_z, où w est un entier de 2 à 6 et x et z sont indépendamment des entiers de 1 à 6.

29. Charge modifiée selon la revendication 15, dans
 25 laquelle ledit groupe organique comprend un groupe aromatique de formule AyAr-, dans laquelle Ar est un radical aromatique et A est R, OR, COR, COOR, OCOR, un sel carboxylate, un halogène, CN, NR₂, SO₃H, un sel sulfonate, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, un sel phosphonate,
 30 un sel phosphate N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, un sel SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-pipérazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyle) 2-(1,3-dithiolanyle), SOR, ou SO₂R, où R et R', qui sont
 35 identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène, un hydrocarbure saturé ou insaturé, substitué

ou non substitué, en C_1 à C_{100} , ramifié ou non ramifié, et k est un entier situé dans la plage allant de 1 à 8, et X^- est un halogénure ou un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou
5 $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, où w est un entier de 2 à 6 et x et z sont indépendamment des entiers de 1 à 6, et y est un entier allant de 1 au nombre total de radicaux $-CH$ dans le radical aromatique.

10 30. Charge modifiée selon la revendication 29, dans laquelle Ar comprend un groupe triazole.

31. Charge modifiée selon la revendication 29, dans laquelle ledit Ar comprend un groupe pyrazole.

15

32. Charge modifiée selon la revendication 29, dans laquelle ledit Ar comprend un groupe imidazole.

20 33. Charge modifiée selon la revendication 15, dans laquelle ledit groupe organique est au moins un groupe aminométhylphényle.

34. Charge modifiée selon la revendication 15, dans laquelle ledit groupe organique est $X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$, où
25 au moins un X est une liaison à la charge et l'autre X est une liaison à la charge ou un groupe fonctionnel.

35. Charge modifiée selon la revendication 15, dans laquelle ledit groupe organique comprend au moins un
30 sulfure ou polysulfure aromatique.

36. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, ayant une quantité adsorbée de 0,01 à 10 micromoles de groupes hétérocycliques/ m^2 de
35 superficie de charge.

37. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 14 à 35, ayant une quantité rattachée de 0,01 à 6 micromoles/m² de superficie de charge.

5

38. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, laquelle charge modifiée améliore la résistance à l'abrasion quand elle est présente dans une composition d'élastomère, en comparaison avec ladite charge qui n'est pas modifiée.

10

39. Charge modifiée selon la revendication 38, dans laquelle ladite résistance à l'abrasion est augmentée d'au moins 10 %.

15

40. Charge modifiée selon la revendication 38, dans laquelle ladite résistance à l'abrasion est augmentée d'au moins 50 %.

20

41. Charge modifiée selon la revendication 38, dans laquelle ladite résistance à l'abrasion est augmentée d'au moins 75 %.

25

42. Charge modifiée selon la revendication 38, dans laquelle ladite résistance à l'abrasion est augmentée d'au moins 100 %.

30

43. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 14 à 35, laquelle charge modifiée améliore la résistance à l'abrasion quand elle est présente dans une composition d'élastomère, en comparaison avec ladite charge qui n'est pas modifiée, et améliore (diminue) l'hystérésis quand elle est présente dans ladite composition d'élastomère, en comparaison avec ladite charge qui n'est pas modifiée.

35

44. Charge modifiée selon la revendication 43, dans laquelle ladite hystérésis est améliorée (réduite) d'au moins 5 %.

5

45. Charge modifiée selon la revendication 43, dans laquelle ladite hystérésis est améliorée (réduite) d'au moins 10 %.

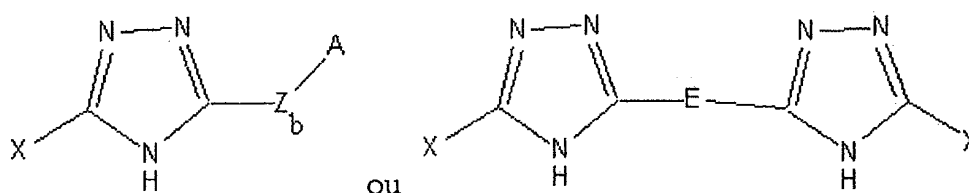
10 46. Charge modifiée selon la revendication 43, dans laquelle ladite hystérésis est améliorée (réduite) d'au moins 20 %.

15 47. Charge modifiée selon la revendication 43, dans laquelle ladite résistance à l'abrasion est augmentée d'au moins 10 % et ladite hystérésis est améliorée (réduite) d'au moins 5 %.

20 48. Charge modifiée selon la revendication 43, dans laquelle ladite résistance à l'abrasion est augmentée d'au moins 50 % et ladite hystérésis est améliorée (réduite) d'au moins 10 %.

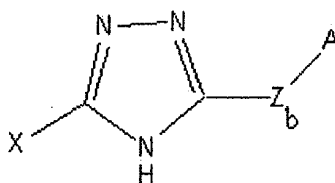
25 49. Charge modifiée selon la revendication 43, dans laquelle ladite résistance à l'abrasion est augmentée d'au moins 75 % et ladite hystérésis est améliorée (réduite) d'au moins 15 %.

30 50. Charge modifiée comprenant une charge sur laquelle est rattaché un triazole comprenant :



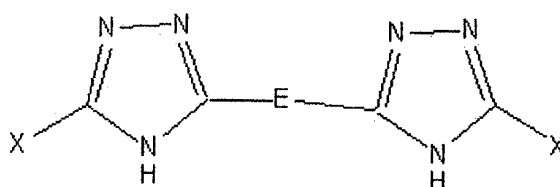
- ou ses tautomères,
 où Z_b est un groupe alkylène et b vaut 0 ou 1 ;
 au moins un X comprend une liaison à la charge et tout X
 restant comprend une liaison à la charge ou un groupe
 5 fonctionnel ;
 A est un groupe fonctionnel qui est S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' ,
 SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-pipérazinediyl})-$
 SR , $2-(1,3\text{-dithianyle})$, ou $2-(1,3\text{-dithiolanyle})$; ou un
 radical hydrocarboné linéaire, ramifié, aromatique ou
 10 cyclique substitué par un ou plusieurs desdits groupes
 fonctionnels ;
 où R et R' , qui peuvent être identiques ou différents,
 sont chacun un hydrogène ; un alkyle, alcényle, alcynyle,
 substitué ou non substitué en C_1 à C_{12} , ramifié ou non
 15 ramifié ; un aryle substitué ou non substitué ; un
 hétéroaryle substitué ou non substitué ; un alkylaryle
 substitué ou non substitué ; un arylalkyle, arylène,
 hétéroarylène, ou alkylarylène, substitué ou non
 substitué ;
 20 k est un entier de 1 à 8 ;
 Q est $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, ou $(CH_2)_xS(CH_2)_z$,
 où x vaut de 1 à 6, z vaut de 1 à 6, et w vaut de 2 à 6 ;
 E est un radical poly-soufré ; et
 ledit triazole est éventuellement N-substitué par un
 25 substituant NDD' , où
 D et D' , qui sont identiques ou différents, sont chacun H
 ou un alkyle en C_1 à C_4 .

51. Charge modifiée selon la revendication 50, dans
 30 laquelle ledit triazole est :



ou ses tautomères.

52. Charge modifiée selon la revendication 50, dans laquelle ledit triazole est :



ou ses tautomères.

53. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 14 à 35 et 50 à 52, ayant une quantité
10 rattachée de 0,1 à 6 moles/m² de surface de charge.

54. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 50 à 52, laquelle charge modifiée améliore l'hystérésis quand elle est présente dans une composition
15 d'élastomère, en comparaison avec ladite charge qui n'est pas modifiée.

55. Charge modifiée selon la revendication 54, dans laquelle ladite hystérésis est réduite d'au moins 5 %.
20

56. Charge modifiée selon la revendication 54, dans laquelle ladite hystérésis est réduite d'au moins 10 %.

57. Charge modifiée selon la revendication 54, dans laquelle ladite hystérésis est réduite d'au moins 20 %.
25

58. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 1 à 57, dans laquelle ladite charge est un noir de carbone, un noir de carbone traité au silicium,
30 un noir de carbone revêtu de silicium, ou un oxyde métallique.

59. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 1 à 57, dans laquelle ladite charge est un noir de carbone.

5 60. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 1 à 57, dans laquelle ladite charge est une silice.

10 61. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, 23 à 26, 34, et 50 à 52, dans laquelle ladite charge est au moins un oxyde métallique et ledit X comprenant une liaison à la charge est présent par l'intermédiaire d'au moins un groupe lieur de type silane.

15 62. Charge modifiée selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, 23 à 26, 34, et 50 à 52, dans laquelle ladite charge est au moins un oxyde métallique et ledit X comprenant une liaison à la charge est présent
20 par l'intermédiaire d'au moins un groupe contenant Si, un groupe contenant Ti, un groupe contenant Cr, ou un groupe contenant Zr.

25 63. Composition d'élastomère comprenant la charge modifiée de l'une quelconque des revendications 1 à 62 et au moins un élastomère.

30 64. Article manufacturé comprenant la composition d'élastomère de la revendication 63.

35 65. Article selon la revendication 64, lequel article est un pneu ou un composant de celui-ci.

66. Article selon la revendication 64, lequel
35 article est une bande de roulement ou une paroi latérale

de pneu.

67. Procédé pour améliorer la résistance à l'abrasion dans une composition d'élastomère, comprenant
5 l'introduction d'au moins une charge modifiée de l'une quelconque des revendications 1 à 62 dans ladite composition d'élastomère avant durcissement.

68. Procédé pour améliorer (diminuer) l'hystérésis
10 dans une composition d'élastomère, comprenant l'introduction d'au moins une charge modifiée de l'une quelconque des revendications 14 à 37 et des revendications 50 à 52 dans ladite composition d'élastomère avant durcissement.

15

69. Procédé pour augmenter la résistance à l'abrasion et diminuer l'hystérésis dans une composition d'élastomère, comprenant l'introduction de la charge modifiée de l'une quelconque des revendications 14 à 37
20 dans ladite composition d'élastomère avant durcissement.