



(19) **UA** (11) **51 637** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **С 09С 1/56, С 08К 9/04, D 21H**
17/05, D 01F 11/00

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ**

(21), (22) Заявка: 97063199, 14.12.1995
(24) Дата начала действия патента: 16.12.2002
(30) Приоритет: 15.12.1994 US 08/356,660
(46) Дата публикации: 15.12.2002
(86) Заявка PCT:
PCT/US95/16194, 19951214

(72) Изобретатель:
Бельмон Джеймс А., US,
Еймайси Роберт М., US,
Хелловей Коллин П., US
(73) Патентовладелец:
КАБОТ КОРПОРЕЙШН, US

(54) **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА САЖИ, ПРОДУКТЫ САЖИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

(57) Реферат:

Способы получения продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажей. В одном способе, по крайней мере, одна diazonиевая соль взаимодействует с сажей в отсутствие прилагаемого извне электрического тока, достаточного для восстановления diazonиевой соли. В другом способе, по крайней мере, одна diazonиевая соль взаимодействует с сажей в протонной реакционной среде. Описываются продукты сажи, полученные по способу данного

изобретения, а также применения таких продуктов сажи в пластичных композициях, резиновых смесях, бумажных продуктах и волокнистых или текстильных композициях.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 12, 15.12.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **51 637** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 09C 1/56, C 08K 9/04, D**
21H 17/05, D 01F 11/00

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 97063199, 14.12.1995
(24) Effective date for property rights: 16.12.2002
(30) Priority: 15.12.1994 US 08/356,660
(46) Publication date: 15.12.2002
(86) PCT application:
PCT/US95/16194, 19951214

(72) Inventor:
Belmont James A., US,
Eimaysi Robert M., US,
Halloway Collin P., US
(73) Proprietor:
CABOT CORPORATION, US

(54) **METHODS FOR THE CARBON BLACK PRODUCT OBTAINING, CARBON BLACK PRODUCTS AND THEIR UTILIZATION**

(57) Abstract:

Processes for preparing a carbon black product having an organic group attached to the carbon black. In one process at least one diazonium salt reacts with a carbon black in the absence of an externally applied electric current sufficient to reduce the diazonium salt. In another process at least one diazonium salt reacts with a carbon black in a proton reaction medium. Carbon black products which may be prepared according to process of the invention

are described as well as uses of such carbon black products in plastic compositions, rubber compositions, paper compositions, and textile compositions.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 12, 15.12.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **51 637** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 09C 1/56, C 08K 9/04, D 21H**
17/05, D 01F 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
97063199, 14.12.1995

(24) Дата набуття чинності: 16.12.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 15.12.1994 US 08/356,660

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.12.2002

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/US95/16194, 19951214

(72) Винахідник(и):
Бельмон Джеймс А. , US,
Еймайсі Роберт М. , US,
Гелловей Коллін П. , US

(73) Власник(и):
КАБОТ КОРПОРЕЙШН, US

(54) СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ПРОДУКТУ САЖІ, ПРОДУКТИ САЖІ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

(57) Реферат:

Способи отримання продукту сажі, що має органічну групу, пов'язану з сажею. В одному способі, принаймні, одна діазонієва сіль взаємодіє з сажею при відсутності докладуваного іззовні електричного струму, достатнього для відновлення діазонієвої солі. У другому способі,

принаймні, одна діазонієва сіль взаємодіє з сажею у протонному реакційному середовищі. Описуються продукти сажі, отримані за способом даного винаходу, а також використання таких продуктів сажі у пластичних композиціях, гумових сумішах, паперових продуктах та волокнистих чи текстильних композиціях.

Опис винаходу

Эта заявка является частично продолжающей патентной заявки США сер. №08/356 660, поданной 15 декабря 1994, на которую здесь ссылаются в качестве уровня техники.

Данное изобретение относится к способу получения продуктов сажи. Способ включает взаимодействие диазониевой соли с сажей с получением продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажей. Данное изобретение также относится к новым продуктам сажи и их применениям.

На протяжении последних десятилетий предпринималось много попыток модифицировать поверхность сажи химическим путем. Хотя возможно нанесение физически адсорбированного вещества на поверхность сажи, необратимое изменение химии поверхности сажи является значительно более трудным.

Известно несколько способов химического изменения поверхности сажи и их используют коммерчески. Например, хорошо известно, что поверхность сажи можно окислить с помощью ряда обрабатывающих агентов. Для получения некоторых коммерческих продуктов используют окисление поверхности. Кроме того, известно сульфирование с использованием серной кислоты или хлорсульфоновой кислоты и галогенирование поверхности сажи. В Polym. Sci., Vol. 17, pp. 417 - 470, 1992 дан обзор Tsubakowa нескольких известных способов прививки полимеров к поверхности сажи. См. также Пат. США № 4 014 844, в котором сообщается о прививке полимеров к саже путем контактирования сажи с полимером и нагревания.

В Пат. США №3479300 описываются каталитические композиции на основе углерода и способ их получения. Эти каталитические композиции получают путем обработки частиц углерода щелочным или щелочноземельным металлом и в дальнейшем обработкой полученной углерод/металл композиции сольватирующим эфиром. Углеродные части каталитических композиций могут быть подвергнуты взаимодействию с различными реагентами, включая органические соединения, с получением углеродных композиций.

В пат. США №3043708 описываются модифицированные углеродные сажи, имеющие углеводородные группы, химически связанные с поверхностью сажи. Модифицированные сажи, получают путем взаимодействия сажи с алкилирующим агентом в присутствии катализатора реакции типа Фиделя-Крафтса. Углеводородные группы, которые можно присоединить к поверхности сажи, включают алифатические и ароматические группы. Сообщается о модифицированной саже, содержащей арильные группы, связанные с поверхностью сажи, которую можно получить путем взаимодействия галогенированной сажи с ароматическим углеводородом в присутствии катализатора типа Фиделя-Крафтса. В Пат. США №3025259 описываются резиновые смеси, содержащие модифицированные сажи, указанные в Пат. США №3043708.

В Пат. США №3335020 описываются модифицированные сажи, где сажу подвергают обработке бензолом, который затем полимеризуют на саже. Чтобы получить эти модифицированные сажи, бензол и сажу смешивают с катализатором-кислотой Льюиса в безводных условиях в течение приблизительно десяти минут. Бензол на саже затем полимеризуется в параполифенил посредством комбинации со-катализатор-окисляющий агент и при этом присоединяется к саже.

В Пат. США №2502254 и 2514236 описывается получение пигментов, содержащих сажу. В Пат. США №2502254 сообщается, что можно получить высокодиспергированные пигменты, пригодные для пигментации вискозы в массе путем генерирования азопигмента в присутствии сажи.

Пигмент получают путем связывания диазотированного амина и другого обычного интермедиата с желтым, оранжевым, или красным пигментом в присутствии сажи в одном или другом водных растворах, смешение в которых приводит к связыванию. В Пат. США №2514236 сообщается, что этим способом можно также получить шоколадно-коричневый пигмент путем связывания одной молярной части бисдиазотированного бензида с двумя молярными частями арилметил пиразолона в присутствии сажи.

В РСТ патентной заявке №WO 92/13983 описывается способ модификации поверхностей углерод-содержащих материалов с помощью электрохимического восстановления солей диазония. Способ может быть применен, в частности, к углеродным пластинам и углеродным волокнам для композитных материалов. Описаны также углерод-содержащие материалы, модифицированные по данному способу. Электрохимическое восстановление диазониевых солей, содержащих функционализированные арильные радикалы с ковалентно модифицированными углеродными поверхностями, описано также Delmar et al., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5883 - 5884.

Согласно WO 92/13983, способ модификации поверхности углерод-содержащего материала состоит из прививки ароматической группы к поверхности этого материала путем электрохимического восстановления диазониевой соли, включающей эту ароматическую группу. Углерод-содержащий материал подвергают контакту с раствором диазониевой соли в апротонном растворителе и отрицательно заряжают в отношении анода, который также находится в контакте с раствором диазониевой соли. Использование протонного растворителя, как сообщается, препятствует электрохимическому процессу получения предполагаемого продукта в результате восстановления диазониевой тройной связи с образованием гидразина.

Несмотря на технологию, обсуждаемую выше, существует потребность в модификации поверхности сажи химическим путем и придании требуемых свойств саже.

В соответствии с этим, данное изобретение относится к способу получения продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажей. Один способ включает стадию взаимодействия, по крайней мере, одной диазониевой соли с сажей в отсутствии приложенного извне электрического тока, достаточного для восстановления диазониевой соли. Другой способ включает стадию взаимодействия, по крайней мере, одной диазониевой соли с сажей в протонной реакционной среде.

Другие варианты осуществления данного изобретения относятся к новым продуктам на основе сажи, которые могут быть получены по способу данного изобретения. Продукты сажи могут использоваться в тех же самых применениях, как обычные сажи. К таким применениям относятся, но ими не ограничиваются, пластичные композиции, водные чернила, водные покрытия, резиновые смеси, бумажные композиции, и текстильные композиции.

Описание, которое следует ниже, представляет дополнительные признаки и преимущества данного изобретения. Эти функции становятся очевидными из прилагаемого описания или могут быть извлечены из описанного практического применения данного изобретения. Цели и другие преимущества можно реализовать и достигнуть благодаря способам, продуктам, и композициям, в частности, указанным в нижеследующем описании и прилагаемой формуле изобретения.

Первый вариант осуществления данного изобретения обеспечивает способы получения продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажой. Один способ включает взаимодействие, по крайней мере, одной диазониевой соли с сажой в отсутствии прилагаемого извне электрического тока, достаточного для восстановления диазониевой соли. Т.е., взаимодействие между диазониевой солью и сажой протекает без внешнего источника электронов, достаточных для восстановления диазониевой соли. В данном способе изобретения могут использоваться смеси различных диазониевых солей. Этот способ можно осуществлять в ряде реакционных условий и в реакционной среде любого типа, включая как системы протонного растворителя, так и системы апротонного растворителя, или суспензии.

В другом способе, по крайней мере, одна диазониевая соль взаимодействует с сажой в протонной реакционной среде. В этом способе данного изобретения можно использовать смеси различных диазониевых солей. Этот способ может проводиться в ряде реакционных условий.

Предпочтительно, в обоих способах, диазониевую соль получают *in situ*. При необходимости, в любом способе, продукт сажи можно выделить и высушить способами, известными в данной области техники. Кроме того, полученный продукт сажи можно обработать, чтобы удалить примеси с помощью известных техник. Ниже обсуждаются различные варианты осуществления этих способов и они представлены в примерах.

В способах данного изобретения можно использовать любую сажу. Полученные продукты сажи находят такие же применения, как и обычные сажи. Свойства саж выбирают, исходя из предполагаемого применения. Более важно, что способы изобретения данного изобретения можно использовать для получения продуктов саж, имеющих полезные свойства, не ассоциированные со свойствами обычных саж.

Способы данного изобретения можно осуществлять в широком ряде условий и, в целом, они не ограничиваются каким-либо конкретным условием. Реакционные условия должны быть такими, в которых конкретная диазониевая соль была достаточно стабильной, для того, чтобы позволить ей взаимодействовать с сажой. Так, способы можно проводить в реакционных условиях, где диазониевая соль имеет короткий период жизни. Как иллюстрируют примеры ниже, реакция между диазониевой солью и сажой протекает, например, в широком диапазоне pH и температуры. Способы можно осуществлять при кислом, нейтральном и основном значении pH. Предпочтительно, pH варьируется в диапазоне от около 1 до 9. Температура реакции предпочтительно, варьируется от 0°C до 100°C.

Диазониевые соли, известные в данной области, можно получить, например, путем взаимодействия первичных аминов с водными растворами азотистой кислоты. Обзор диазониевых солей и способов их получения содержится в публикации Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 5th Ed., pp. 973 - 983, (Allyn and Bacon, Inc. 1987) and March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures, 4th Ed., (Wiley, 1992). Согласно данному изобретению, диазониевая соль представляет органическое соединение, имеющее одну или более диазониевых групп.

В способах данного изобретения, диазониевую соль можно получить до реакции с сажой или, более предпочтительно, ее можно генерировать *in situ*, используя техники, известные в данной области. Кроме того, *in situ* образование позволяет использование нестабильных диазониевых солей, таких, как алкил диазониевые соли, и позволяет избежать излишней манипуляции с диазониевой солью. В особенно предпочтительном способе данного изобретения, как азотистую кислоту, так и диазониевую соль генерируют *in situ*. Каждая из этих вариаций представлена в примерах ниже.

Диазониевую соль, как известно в данной области, можно получить взаимодействием первичного амина, нитрита и кислоты. Нитритом может быть нитрит любого металла, предпочтительно, нитрит лития, нитрит натрия, нитрит калия, или нитрит цинка, или любой органический нитрит, такой например, как изоамилнитрит или этилнитрит. Кислотой может быть любая кислота, неорганическая или органическая, которая эффективна в генерировании диазониевой соли. К предпочтительным кислотам относятся азотная кислота, HNO_3 , хлористоводородная кислота, HCl , и серная кислота, H_2SO_4 .

Кроме того, диазониевую кислоту можно генерировать путем взаимодействия первичного амина с водным раствором диоксида азота. Водный раствор диоксида азота, $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$, обеспечивает азотистую кислоту, необходимую для образования диазониевой соли.

Образование диазониевой соли в присутствии избытка HCl может быть менее предпочтительным, чем другие альтернативы, поскольку HCl является коррозирующей по отношению к нержавеющей стали. Образование диазониевой соли с помощью $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ имеет дополнительное преимущество, будучи менее коррозионным по отношению к нержавеющей стали или другим металлам, обычно используемым для реакционных сосудов. Образование с использованием $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ или $\text{HNO}_2/\text{NaNO}_2$ также относительно некоррозийно.

В целом, получение диазониевой соли из первичного амина, нитрита, и кислоты требует два эквивалента

кислоты в расчете на количество используемого амина. In situ способом, диазониевую соль можно получить, используя один эквивалент кислоты. В том случае, когда первичный амин содержит сильную кислотную группу, добавление отдельной кислоты в способ данного изобретения необязательно. Кислая группа или группы первичного амина могут поставлять один или оба необходимых эквивалента кислоты. В том случае, когда первичный амин содержит сильную кислотную группу, в способе данного изобретения для генерирования диазониевой соли in situ, предпочтительно, либо не добавляют дополнительную кислоту, либо добавляют вплоть до одного эквивалента дополнительной кислоты. Можно использовать слабый избыток дополнительной кислоты. Одним примером такого первичного амина является пара-аминобензолсульфоновая кислота (сульфаниловая кислота). Другие представлены в примерах ниже.

В общем, диазониевые соли термически нестабильны. Их обычно получают в растворе при низких температурах, таких, как 0 - 5°C, и используют без выделения соли. Нагревание растворов некоторых диазониевых солей может приводить к выделению азота и образованию либо соответствующих спиртов в кислых средах, либо органических свободных радикалов в щелочных средах.

Однако, для осуществления способа данного изобретения, диазониевая соль должна быть достаточно стабильной для того, чтобы допустить ее взаимодействие с сажей. Таким образом, способы данного изобретения могут осуществляться с некоторыми диазониевыми солями, в другом отношении рассматриваемыми как нестабильные и подвергаемые разложению. Некоторые процессы разложения могут конкурировать с реакцией взаимодействия между сажей и диазониевой солью и могут уменьшить общее число органических групп, связанных с сажей. Кроме того, реакцию можно проводить при повышенных температурах, при которых многие диазониевые соли могут быть чувствительными к разложению. Повышенные температуры могут выгодно увеличивать растворимость диазониевой соли в реакционной среде и облегчать манипулирование с ней во время процесса. Однако, повышенные температуры могут приводить к некоторой потере диазониевой соли из-за других процессов разложения.

Способы данного изобретения можно осуществлять путем добавления реагентов, которые образуют диазониевую соль in situ, к суспензии сажи в реакционной среде, например, воде. Таким образом, суспензия сажи, подлежащая использованию, может уже содержать один или более реагентов, чтобы образовать диазониевую соль, и способ данного изобретения осуществляется путем добавления оставшихся реагентов. Несколько пермутирований таких способов представлены в примерах ниже.

Реакции, которые образуют диазониевую соль, совместимы с широким рядом функциональных групп, обычно имеющих в органических соединениях. Таким образом, только пригодность диазониевой соли для реакции с сажей ограничивает способы данного изобретения.

Способы данного изобретения осуществляют в любой реакционной среде, которая допускает протекание реакции между диазониевой солью и сажей. Предпочтительно, чтобы реакционной средой была система, основанная на растворителе. Растворителем может быть протонный растворитель, апротонный растворитель, или смесь растворителей. Протонные растворители представляют растворители, подобные воде или метанолу, содержащие водород, соединенный с кислородом или азотом, и таким образом достаточно кислые для того, чтобы образовать водородные связи. Апротонные растворители представляют растворители, которые не содержат кислых водородов, как определено выше. К апротонным растворителям, относятся, например, растворители, такие как гексаны, тетрагидрофуран (ТГФ), ацетонитрил, и бензонитрил. Обсуждение протонных и апротонных растворителей смотри в публикации Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 5th ed., pp. 228 - 231, (Allyn and Bacon, Inc. 1987).

Способы данного изобретения предпочтительно, проводят в протонной реакционной среде, т.е., в протонном растворителе одном или в смеси растворителей, которая содержит, по крайней мере, один протонный растворитель. Предпочтительными протонными средами являются, но ими не ограничиваются, вода, водные среды, содержащие воду и другие растворители, спирты, и любые среды, содержащие спирт, или смеси таких сред.

Согласно способам данного изобретения, взаимодействие между диазониевой солью и сажей происходит с любым типом сажи, например, в рыхлой или гранулированной форме. В одном варианте осуществления, направленном на уменьшение стоимости продукции, реакция происходит во время процесса получения гранул сажи. Например, продукт сажи данного изобретения можно получить в барабанной сушилке путем распыления раствора или суспензии диазониевой соли на сажу. Альтернативно, продукт сажи можно получать путем гранулирования сажи в присутствии системы растворителя, такой как вода, содержащей диазониевую соль или реагенты для генерирования диазониевой соли in situ. Предпочтительны водные системы растворителя.

Соответственно, другой вариант осуществления данного изобретения обеспечивает способ получения гранулированной сажи, включающий стадии: введение сажи и водной суспензии или раствора диазониевой соли в гранулятор, взаимодействие диазониевой соли с сажей, сопровождающееся связыванием органической группы с сажей, и гранулирование полученной сажи, имеющей связанную органическую группу. Продукт - гранулированная сажа может быть затем подвергнут сушке с использованием обычных техник.

В общем, способы данного изобретения дают неорганические побочные продукты, такие как соли. В некоторых конечных применениях, таких как обсуждаются ниже, эти побочные продукты могут быть нежелательны. Имеются несколько возможных путей, которые дают возможность получить продукт сажи по способу данного изобретения, не содержащий нежелательных неорганических побочных продуктов, ими являются следующие:

Первый, диазониевую соль можно очистить перед использованием путем удаления нежелательного неорганического побочного продукта, используя способы, известные в данной области. Второй, диазониевую

соль можно генерировать, используя органический нитрит в качестве агента диазотирования, получая соответствующий спирт, а не неорганическую соль. Третий, когда диазониевую соль генерируют из амина, имеющего кислую группу, и водного NO_2 , неорганических солей не образуется. Специалистам в данной области могут быть известны и другие пути.

Помимо неорганических побочных продуктов, способ данного изобретения может также давать органические побочные продукты. Их можно удалить, например, экстракцией органическими растворителями. Специалистам в данной области могут быть известны и другие способы их удаления.

Реакция между диазониевой солью и сажей согласно способу данного изобретения приводит к образованию продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажой. Диазониевая соль может содержать органическую группу, подлежащую связыванию с сажой. Таким образом, данное изобретение относится к продуктам сажи, имеющим органическую группу, связанную с сажой, в частности, к продуктам, полученным по способу данного изобретения. Возможно получение продуктов сажи данного изобретения другими способами, известными специалистам в данной области.

Органическая группа может быть алифатической группой, циклической органической группой, или органическим соединением, имеющим алифатическую часть и циклическую часть. Как обсуждалось выше, диазониевую соль, используемую в способах данного изобретения, можно получить из первичного амина, имеющего одну из этих групп, и способного к образованию, даже коротко, диазониевой соли. Органическая группа может быть замещенной или незамещенной, разветвленной или неразветвленной. К алифатическим группам относятся, например, группы, получаемые из алканов, алкенов, спиртов, простых эфиров, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, и углеводов. Циклическими органическими группами являются, но ими не ограничиваются, алициклические углеводородные группы (например, циклоалкилы, циклоалкенилы), гетероциклические углеводородные группы (например, пирролидинил, пирролинил, пиперидинил, морфолинил и т.п.), арильные группы (например, фенил, нафтил, антраценил и т.п.), и гетероарильные группы (имидазолил, пиразолил, пиридинил, тиенил, тиазолил, фурил, индолил и т.п.). По мере того, как стерическое затруднение замещенных органических групп увеличивается, число органических групп, связанных с сажой, в результате реакции между диазолиновой солью и сажой, может уменьшаться.

В том случае, когда органическая группа является замещенной, она может содержать любую функциональную группу, совместимую с образованием диазониевой соли. Предпочтительные функциональные группы включают, но ими не ограничиваются, R, OR, COR, COOR, OCOR, карбоксилатные соли, такие как COOLi , COONa , COOK , $\text{COO}^-\text{NR}_4^+$, галоген, CN, NR_2 , SO_3H , сульфонатные соли, такие как SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3^-\text{NR}_4^+$, OSO_3H , OSO_3^- , соли, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , фосфонатные соли, такие как PO_3HNa и PO_3Na_2 , фосфатные соли, такие как OPO_3HNa и OPO_3Na_2 , $\text{N}=\text{NR}$, NR_3^+X^- , S_kR , SSO_3H , SSO_3^- соли, $\text{SO}_2\text{HRR}'$, SO_2SR , SNRR' , SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-пиперазиндиил)-SR, 2-(1,3-дитианил), 2-(1,3-дитиоланил), SOR и SO_2R . R и R', которые могут быть одинаковыми или отличными, являются, независимо, водородом, разветвленным или неразветвленным $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ замещенным или незамещенным, насыщенным или ненасыщенным углеводородом, например, алкилом, алкенилом, алкинилом, замещенным или незамещенным арилом, замещенным или незамещенным гетероарилом, замещенным или незамещенным алкиларилом, или замещенным или незамещенным арилалкилом. Целое число k варьируется в диапазоне 1-8 и, предпочтительно, 2-4. Анион X^- является галогеном или его получают из минеральной или органической кислоты. Q представляет $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$, или $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$, где w равно целому числу от 2 до 6 и x и z равны целым числам от 1 до 6.

Предпочтительной органической группой является ароматическая группа формулы A_yAg^+ , которая соответствует первичному амину формулы A_yArNH_2 . В этой формуле, переменные имеют следующие обозначения: Ag представляет ароматический радикал, такой как арильная или гетероарильная группа. Предпочтительно, Ag выбирают из группы, состоящей из фенила, нафтила, антраценила, фенатренила, бифенила, пиридинила, бензотиадиазолила и бензотиазолила; A представляет заместитель на ароматическом радикале, независимо выбранном из предпочтительной функциональной группы, описанной выше, или A представляет линейный, разветвленный или циклический углеводородный радикал (предпочтительно, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов), незамещенный или замещенный одной или более из вышеуказанных функциональных групп; и y равен целому числу от 1 до общего числа -CH радикалов в ароматическом радикале. Например, y равен целому числу от 1 до 5, когда Ag является фенилом, от 1 до 7, когда Ag является нафтилом, от 1 до 9, когда Ag является антраценилом, фенантренилом, или бифенилом, или от 1 до 4, когда Ag является пиридином.

В вышеупомянутой формуле, конкретными примерами R и R' являются $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, и C_6H_5 .

Другим предпочтительным рядом органических групп, которые могут быть связаны с сажой, является ряд органических групп, замещенных ионной или способной к ионизации (ионизируемой) группой в качестве функциональной группы. Ионизируемая группа представляет группу, которая способна к образованию ионной группы в среде использования. Ионная группа может быть анионной группой или катионной группой, и ионизируемая группа может образовывать анион или катион.

Ионизируемые функциональные группы, образующие анионы, включают, например, кислотные группы или соли кислотных групп. Органические группы, поэтому, включают группы, получаемые из органических кислот. Предпочтительно, когда она содержит способную к ионизации группу, образующую анион, такая органическая группа имеет а) ароматическую группу и б) по крайней мере, одну кислотную группу, имеющую pK_a менее, чем

11, или, по крайней мере, одну соль кислотной группы, имеющей RK_a менее, чем 11, или смесь, по крайней мере, одной кислотной группы, имеющей RK_a менее, чем 11, и, по крайней мере, одной соли кислотной группы, имеющей RK_a менее, чем 11. pK_a кислотной группы относится к pK_a органической группы, в целом, а не только к кислотному заместителю. Более предпочтительно, когда pK_a менее, чем 10, и наиболее предпочтительно, менее, чем 9. Предпочтительно, чтобы ароматическая группа органической группы была непосредственно связана с сажей. Ароматическая группа может быть также замещенной или незамещенной, например, алкильными группами. Более предпочтительно, когда органическая группа представляет собой фенильную или нафтильную группу, а кислотная группа является группой сульфоновой кислоты, группой сульфоновой кислоты, группой фосфоновой кислоты, или группой карбоновой кислоты. Примеры этих кислотных групп и их солей обсуждены выше. Наиболее предпочтительно, когда органической группой является замещенная или незамещенная сульфофенильная группа или ее соль; замещенная или незамещенная (полисульфо)-фенильная группа или ее соль; замещенная или незамещенная сульфонафтильная группа или ее соль; или замещенная или незамещенная (полисульфо)нафтильная группа или ее соль. Предпочтительной замещенной сульфофенильной группой является гидроксисульфофенильная группа или ее соль.

Конкретными органическими группами, имеющими ионизируемую функциональную группу, образующую анион (и их соответствующие первичные амины, используемые в способе согласно изобретению), являются п-сульфогенильная (п-сульфогенильная кислота), 4-гидрокси-3-сульфогенильная (2-гидрокси-5-амино-бензолсульфоновая кислота), и 2-сульфогенильная (2-аминоэтансульфоновая кислота).

Другие органические группы, имеющие ионизируемые функциональные группы, образующие анионы, представлены в примерах ниже.

Амины представляют собой примеры ионизируемых функциональных групп, которые образуют катионные группы. Например, амины могут протонироваться с образованием аммониевых групп в кислых средах. Предпочтительно, когда органическая группа, имеющая аминовый заместитель, имеет RK_b менее, чем 5.

Группы четвертичного аммония ($-NR_3^+$) и группы четвертичного фосфония ($-PR_3^+$) также представляют собой примеры катионных групп. Предпочтительно, когда органическая группа содержит ароматическую группу, такую как фенильная или нафтильная группа, и группу четвертичного аммония или группу четвертичного фосфония. Предпочтительно, чтобы ароматическая группа была непосредственно связана с сажей. Кватернизованные циклические амины, и даже кватернизованные ароматические амины, также могут использоваться в качестве органической группы. Таким образом, N-замещенные пиридиниевые соединения, такие как N-метилпиридил, могут быть использованы в этом отношении. Примеры органических групп включают, но ими не ограничиваются, $(C_5H_4N)C_2H_5^+$, $C_6H_4(NC_5H_5)^+$, $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$, $(C_5H_4N)CH_3^+$, и $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$.

Преимущество продуктов сажи, имеющих связанную органическую группу, замещенную ионной или ионизируемой группой, заключается в том, что продукт сажи может иметь повышенную диспергируемость в воде по сравнению с соответствующей необработанной сажей. Как показано в примерах, диспергируемость в воде продукта сажи увеличивается по мере увеличения числа связанных с сажей органических групп, имеющих ионизируемую группу, или по мере увеличения числа ионизируемых групп, связанных с данной органической группой. Таким образом, увеличение числа ионизируемых групп, связанных с продуктом сажи, должно повышать его диспергируемость в воде и позволяет контролировать диспергируемость в воде до требуемого уровня. Следует заметить, что диспергируемость в воде продукта сажи, содержащего амин в качестве органической группы, связанной с сажей, можно повысить подкислением водной среды.

Поскольку диспергируемость в воде продуктов сажи зависит, до некоторой степени, от стабилизации заряда, предпочтительно, чтобы ионная сила водной среды составляла менее, чем 0,1 молярной. Более предпочтительно, чтобы ионная сила составляла менее, чем 0,01 молярной.

Когда получают такой диспергируемый в воде продукт сажи по способу данного изобретения, предпочтительно, чтобы ионные или ионизируемые группы были ионизованы в реакционной среде. Раствор полученного продукта или суспензию можно использовать как таковой или можно разбавить до использования. Альтернативно, продукт сажи можно высушить при помощи техник, используемых для обычных саж. Эти техники включают, но ими не ограничиваются, сушку в печах и вращающихся сушильных печах.

Пересушивание, однако, может вызвать потерю в степени диспергируемости в воде.

Помимо диспергируемости в воде, продукты сажи, имеющие органическую группу, замещенную ионной или ионизируемой группой, могут также диспергироваться в полярных органических растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), и формамид. В спиртах, таких как метанол или этанол, использование комплексообразующих агентов, таких как краун эфиры, повышает диспергируемость продуктов сажи, имеющих органическую группу, содержащую соль металла кислотной группы.

Ароматические сульфиды включают в себя другую группу предпочтительных органических групп. Продукты сажи, имеющие ароматические сульфидные группы, особенно полезны для резиновых смесей. Эти ароматические сульфиды могут быть представлены формулами $Ar(CH_2)_qS_k$, $(CH_2)_rAr'$ или $A(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr''$, где Ar и Ar' представляют, независимо, замещенную или незамещенную ариленовую или гетероариленовую группы, Ar'' является арильной или гетероарильной группой, k равен 1-8 и q и r равны 0-4. Замещенные арильные группы могут включать замещенные алкиларильные группы. Предпочтительные ариленовые группы включают фениленовые группы, особенно п-фениленовые группы, или бензотиазолиленовые группы. Предпочтительные арильные группы включают фенил, нафтил и бензотиазолил. Число (атомов) присутствующей серы, определяемой k , колеблется от 2 до 4. Особенно предпочтительными ароматическими сульфидными группами являются бис-пара- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_4)-$ и пара- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_5)$. Диазониевые соли этих ароматических сульфидных групп можно удобно получать из их соответствующих первичных аминов.

$H_2N-Ar-S_k-Ar'-NH_2$ или $H_2N-Ar-S_k-Ar''$.

Другим предпочтительным рядом органических групп, которые могут быть связаны с сажей, является ряд органических групп, имеющих аминфенил, такие как $(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-CH_2-(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-SO_2-(C_6H_4)-NH_2$.

Продукты сажи данного изобретения могут использоваться в тех самых применениях, как обычные сажи. Органические группы, связанные с сажей, однако, могут быть использованы для модификации и улучшения свойств данной сажи для конкретного использования. При необходимости эти органические группы, связанные с сажей, могут быть химически изменены, используя способ, известный в данной области, в другие группы для практического использования. Например, кислотная группа может быть превращена в свою соль или амид.

Продукты сажи согласно изобретению были получены и оценены в ряде применений при использовании. Эти применения включают, например, пластичные композиции, водные чернила, водные покрытия, резиновые смеси, бумажные композиции и текстильные композиции. В следующих абзацах описываются эти применения в общем виде и примеры каждого из них представлены ниже.

Продукты сажи данного изобретения могут использоваться в качестве пигментов или красителей в пластичном материале. Продукты сажи данного изобретения также можно использовать для придания проводимости веществу-пластику. Продукты сажи данного изобретения могут давать повышенную степень диспергирования или улучшенное качество диспергирования по сравнению с соответствующими необработанными сажами. Эти улучшения дают экономическое преимущество в производстве пластика и в ценности конечного продукта, соответственно. Как показано в примерах 47 - 62, использование продуктов сажи изобретения может улучшать ударную вязкость пластика. Таким образом, изобретение относится к улучшенной композиции пластика, включающей пластик и сажу, причем улучшение включает использование продукта сажи согласно изобретению.

Как и для обычных саж, продукты сажи можно использовать с рядом пластмасс, включая, но не ограничиваясь, пластиками, изготовленными из термопластичных смол, термоотверждающихся смол, или конструкционными материалами, например, композитами. К типичным видам термопластичных смол относятся: (1) акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС, ABS) смолы; (2) ацетали; (3) акрилаты; (4) целлюлозные материалы; (5) хлорированные полиэферы; (6) фторуглероды, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ, TFE), полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ, CTFE), и фторированный этиленпропилен (ФЭП, FEP); нейлоны (полиамиды); (8) поликарбонаты; (9) полиэтилены (включая сополимеры); (10) полипропилены (включая сополимеры); (11) полистиролы; (12) винилы (поливинилхлорид); (13) термопластичные сложные полиэферы, такие как полиэтилентерефталат или полибутилентерефталат; (14) сплавы полифениленовых эфиров; и смеси и сплавы вышеуказанных смол с модификаторами резины. Типичные термоотверждающиеся смолы включают: (1) алкиды; (2) аллилики (allylics); аминос (aminos) (меламин и мочевины); (4) эпоксиды; (5) производные фенола; (6) сложные полиэферы; (7) силиконы; и (8) уретаны.

Обычно, продукты сажи добавляют, подобно любому другому пигменту, к пластмассе, используемой для получения предварительно приготавливаемой смеси (премикса) пластмассы. Это может делаться, например, при сухом смешении или на стадии расплава. Продукты сажи изобретения можно использовать в комбинации с другими обычными добавками в композициях пластиков. Согласно изобретению, термопластичные композиции включают, но ими не ограничиваются, любое вещество-пластик, изделие, изделия-товары, поверхность, ткань, лист и т.п. Например, вещества-пластики включают части для автоматики, шнуры для плавательных бассейнов, упаковочные материалы, и ряд других изделий для домашнего хозяйства и промышленных изделий.

Продукты сажи данного изобретения также используют в водных составах чернил. Обсужденные выше вододиспергируемые продукты сажи особенно предпочтительны для этого использования. Таким образом, изобретение обеспечивает улучшенную композицию для чернил, включающую воду и сажу, причем улучшение включает использование продукта сажи согласно изобретению. В водный состав чернил могут быть включены другие известные добавки для водных чернил.

В общем, чернила состоят из четырех основных компонентов: (1) краситель или пигмент, (2) наполнитель или лак, который функционирует как носитель во время печатания, (3) добавки для улучшения высыхания напечатанного и т.п., и (4) растворители для регулирования вязкости, сушки и совместимости с другими компонентами чернил. Общая дискуссия по свойствам, получению и использованию водных чернил приведена в публикации The Printing Manual, 5th Ed., Leach et al., Eds. (Chapman and Hall, 1993). Различные композиции для водных чернил также раскрываются, например, в Пат. США №2833736, 3607813, 4104833, 4308061, 4770706 и 5026755.

Продукты сажи данного изобретения, либо в виде предварительно полученной дисперсии, либо в виде твердого вещества, могут включаться в состав водных чернил, используя стандартные методики. Использование способного диспергироваться в воде продукта сажи данного изобретения, обеспечивает существенное преимущество и экономию в стоимости путем уменьшения или исключения стадий измельчения, обычно используемых в случае стандартных саж.

Чернила для флексографической печати (анилиновой печати) представляют группу композиций водных чернил. Флексографические чернила обычно включают краситель, связующее, и растворитель. Продукты сажи данного изобретения, особенно вододиспергируемые углеродные продукты, используют в качестве красителей флексографических чернил. Пример 101 иллюстрирует использование продукта сажи данного изобретения в водном составе флексографических чернил.

Продукты сажи данного изобретения можно использовать в водных чернилах для газетной печати. Например, композиция водных чернил для печати газет может включать воду, продукты сажи данного

изобретения, смолу и обычные добавки, такие как анти-вспенивающие добавки или поверхностно-активное вещество.

Продукты сажи данного изобретения могут также использоваться в водных композициях для покрытия, таких как краски или аппретуры. Использование рассмотренных выше вододиспергируемых продуктов сажи в таких композициях для покрытия, предпочтительно. Таким образом, вариантом осуществления данного изобретения является улучшенная водная композиция для покрытия, включающая воду, смолу и сажу, причем улучшение включает использование продукта сажи данного изобретения. В водные композиции для покрытия могут быть включены и другие известные добавки для водного покрытия. Смотри, например, McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 5th Ed. (McGraw Hill, 1982). Смотри также Пат. США №№5051464, 5319044, 5204404, 5051464, 4692481, 5356973, 5314945, 5266406 и 5266361.

Продукты сажи данного изобретения, либо в виде предварительно полученной дисперсии, либо в виде твердого вещества, могут быть включены в композицию для водного покрытия, используя стандартную технику. Использование вододиспергируемого продукта сажи обеспечивает существенное преимущество и экономию в стоимости путем уменьшения или устранения стадий измельчения, обычно используемых в случае обычных саж. Примеры 102 и 103, приведенные ниже, иллюстрируют использование продуктов сажи данного изобретения в водных составах для наружных покрытий самодвижущихся механизмов.

Продукты сажи данного изобретения можно также использовать в бумажных композициях. Предпочтительными продуктами сажи для такого использования являются рассмотренные выше вододиспергируемые продукты сажи. Соответственно, изобретение относится к улучшенному бумажному продукту, включающему бумажную пульпу и сажу, причем улучшение включает использование сажи согласно изобретению.

Продукты сажи данного изобретения, либо в виде твердого вещества, либо в виде предварительно полученной дисперсии, могут вводиться в бумажную пульпу, используя стандартную технику для производства бумаги с использованием обычных саж. Использование обсужденного выше вододиспергируемого продукта сажи может обеспечить значительное преимущество и экономию в стоимости производства бумаги за счет уменьшения или исключения стадий измельчения, обычно используемых для диспергирования других обычных саж. Пример 100 иллюстрирует бумажный продукт, использующий продукт сажи согласно изобретению.

Продукты для получения бумаги данного изобретения могут включать другие известные добавки, такие как шлихтующие агенты, удерживающие добавки, фиксаторы, наполнители, противовспениватели, дефлокулирующие вещества и т.п. Преимущественно, вододиспергируемые продукты сажи, обсужденные выше, удерживаются более эффективно при низких уровнях наполнения по сравнению с необработанной сажей, когда используют удерживающие добавки и кислые или щелочные шлихтующие агенты.

Сажи, например, используют для получения вулканизатов каучука, таких как вулканизаты для шин. Обычно при производстве шин желательно использовать сажи, которые приводят к получению шин с удовлетворительным сопротивлением истиранию и удовлетворительной гистерезисной характеристикой. Характеристики износостойкости протектора шины связаны с сопротивлением истиранию. Чем больше сопротивление истиранию, тем большее число миль шина сможет пройти до ее замены. Гистерезис резины означает разницу между энергией, приложенной для того, чтобы деформировать резиновую смесь, и энергией, освобождаемой резиной при возвращении ее в первоначальное недеформированное состояние. Шины с более низкими значениями гистерезиса уменьшают, сопротивление качению и, поэтому, могут уменьшить расход топлива транспортного средства, использующего шину. Таким образом, особенно желательно иметь продукты сажи, способные придавать шинам более высокое сопротивление истиранию и более низкий гистерезис.

Продукты сажи данного изобретения используют как в смесях природного каучука, так и в смесях синтетического каучука или в смесях природного и синтетического каучука. Продукты сажи, содержащие ароматические сульфиды в качестве органической группы, которые обсуждены выше, предпочтительны для этого использования. Особенно предпочтительны для использования в резиновых смесях продукты сажи, имеющие связанную ароматическую сульфидную органическую группу формулы $-(C_6H_4)_k-S_k-(C_6H_4)_k-$, где k равно целому числу от 1 до 8, и более предпочтительно, где k находится в диапазоне от 2 до 4. Продукты сажи изобретения могут быть использованы в резиновых смесях, которые вулканизируются серой или вулканизируются пероксидом.

Продукты сажи могут быть смешены с натуральными или синтетическими каучуками обычным способом, например, путем вальцевания. Обычно, количества продукта сажи в пределах от около 10 до около 250 частей, по весу, можно использовать на каждые 100 частей, по весу, каучука для того, чтобы придать значительную степень усиления. Однако, предпочтительно, использовать количества сажи, варьирующиеся от около 20 до около 100 частей, по весу, на 100 частей, по весу, каучука, и особенно предпочтительно, использование от около 40 до около 80 частей сажи на 100 частей каучука.

Среди каучуков, натуральный каучук и его производные, такие как хлорированный каучук, являются пригодными для использования в случае данного изобретения. Продукты сажи данного изобретения могут также использоваться с синтетическими каучуками, такими как: сополимеры с от около 10 до около 70 процентов, по весу, стирола и от около 90 до около 30 процентов, по весу, бутадиена, такие как сополимер с 19 частями стирола и 81 частями бутадиена, сополимер с 30 частями стирола и 70 частями бутадиена, сополимер с 43 частями стирола и 57 частями бутадиена и сополимер с 50 частями стирола и 50 частями бутадиена; полимеры и сополимеры сопряженных диенов, такие как полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен и т.п., и сополимеры таких сопряженных диенов с содержащим этиленовую группу мономером, способным сополимеризоваться с ними, таким как стирол, метилстирол, хлоростириол, акрилонитрил, 2-винилпиридин,

5-метил-2-винилпиридин, 5-этил-2-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, алкил-замещенные акрилаты, винилкетон, метил изопропенил кетон, метил виниловый эфир, альфаметилен карбоновые кислоты и их эфиры и их амиды, такие как акриловая кислота и амид диалкилакриловой кислоты; также пригодны для использования здесь сополимеры этилена и других высших альфа олефинов, такие как пропилен, бутен-1 и пентен-1.

Резиновые смеси данного изобретения могут, следовательно, содержать эластомер, отверждающие агенты, упрочняющий наполнитель, связующее вещество, и, необязательно, различные вещества для улучшения технологических свойств, нефтяные мягчители, и стабилизаторы. Помимо примеров, упомянутых выше, эластомером может быть, но ими не ограничиваются, полимеры (например, го-мополимеры, сополимеры, и терполимеры), полученные из 1,3-бу-тадиена, стирола, изопрена, изобутилена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, акрилонитрила, этилена, пропилена и т.п. Предпочтительно, чтобы эти эластомеры имели температуру стеклования (T_g), измеренную методом ДСК (DSC), между -120°C и 0°C . К таким эластомерам относятся поли(бутадиен), поли(стирол-собутадиен) и поли(изопрен).

Преимущественно, продукты сажи данного изобретения могут придавать резиновым смесям, их содержащих, повышенное сопротивление истиранию и/или пониженный гистерезис. Примеры 104 - 116 иллюстрируют использование продуктов сажи данного изобретения в различных резиновых смесях и различные свойства этих смесей.

Продукты сажи данного изобретения могут также использоваться для окрашивания волокон и текстиля. Предпочтительными продуктами сажи для этого использования являются вододиспергируемые продукты сажи, обсужденные выше. Соответственно, данное изобретение относится к улучшенным волокнистым и текстильным композициям, включающим волокно или ткань и сажу, причем улучшение включает использование сажи согласно данному изобретению. Волокна, пригодные для использования, включают натуральные и синтетические волокна, такие как хлопок, шерсть, шелк, лен, полиэстер и нейлон. Ткани, пригодные для использования, включают натуральные и синтетические волокна, такие как хлопок, шерсть, шелк, лен, полиэстер и нейлон. Предпочтительно, использование натуральных волокон и тканей, включая хлопок, шерсть, шелк и лен.

Сажу-содержащие продукты данного изобретения могут быть окрашены способом, известным в данной области для окраски волокон и тканей, например, прямым или кислотным красителями. Обзор по окрашиванию красителями смотри в публикации Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, pp. 280 - 350 "Dyes, Application and Evaluation" (John Wiley and Sons, 1979). Использование обсужденного выше, вододиспергируемого продукта сажи обеспечивает способ окрашивания этих материалов светостойким красителем.

Нижеследующие примеры предназначены для иллюстрации заявляемого изобретения, но никоим образом не ограничивают его.

ПРИМЕРЫ

Аналитические методы

Если не оговорено особо, БЭТ (БЕТ) площадь поверхности по азоту согласно ASTM D-4820 используют для измерений площади поверхности. СТАВ площади и йодные числа используют эпизодически и получают согласно ASTM D-3765 и D-1510, соответственно. DBPA получают согласно ASTM D-2414.

Содержание летучих определяют следующим образом. Образец сажи сушат до постоянного веса при 125°C . 45мл образца сухой сажи помещают в закрываемый 50мл тигель, который был высушен при 950°C , и нагревают в муфельной печи в течение 7 минут при 950°C . Содержание летучих выражают как процент потери веса углеродным образцом.

Следующую методику используют в различных нижеследующих примерах для определения водного остатка продуктов сажи согласно изобретению и необработанных саж. Продукт сажи (5г) встряхивают с 45г воды в течение 5 минут. Полученную дисперсию выливают через сито и промывают водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными. 325 меш сито используют, если не указано особо. После сушки сита, определяют вес остатка на сите и выражают как процент продукта сажи, используемого при испытании.

Для примеров, касающихся резиновых смесей, модуль, прочность на разрыв, и удлинение определяют по ASTM D-412. Твердость по Шору А определяют по ASTM D-2240-86.

Данные по сопротивлению истиранию для резиновых смесей определяют, используя прибор для определения износа, который основан на машине типа Лембурна (Lambourn). Степени износа (кубический сантиметр/сантиметр пути) измеряют при 14% и 21% скольжения (проскальзывании). Скольжение рассчитывают по относительной скорости между испытываемым колесом и шлифовальным камнем. В следующих примерах, индекс износа представляет отношение степени износа контрольной смеси к степени износа резиновой смеси, полученной с продуктом сажи данного изобретения.

$\tan \delta$ измеряют с помощью спектрометра-Rheoraetrics Dynamic Spectrometer Model RDS-2 при постоянной частоте 10Гц, постоянной температуре, и в режиме деформации сдвига. Деформационные колебания проводят 0,2% до 120% DSA. Измерения производят в пяти точках на декаду и определяют максимальный $\tan \delta$.

Связанный каучук определяют следующим образом: 0,5г образца невулканизированной резиновой смеси, содержащей каучук и известное количество сажи, помещают в проволочную корзинку и погружают в толуол при комнатной температуре. После выдерживания в течение одного дня, образец помещают в свежий толуол, и выдерживают в течение трех дополнительных дней при комнатной температуре. Образец затем удаляют, сушат в сушильном шкафу, и взвешивают. Вес сажи вычитают из веса образца до и после обработки толуолом, получая значение количества каучука в каждом образце. Вес образца после обработки толуолом, за вычетом сажи и других нерастворимых ингредиентов в смеси, представляет количество оставшегося нерастворимого

каучука. Связанный каучук выражают как процент веса нерастворимого каучука в образце после выдерживания в толуоле по отношению к количеству каучука в исходном образце.

ПРИМЕР 1

Получение продукта сажи с предварительно полученной диазониевой солью

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют гранулированную сажу с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 64мл/100г. Водный раствор 4-бромобензолдиазоний хлорида получают из 0,688г 4-броманилина, 0,300г нитрита натрия, 1,38г концентрированной HCl и 2,90г воды при < 5°C. Этот раствор добавляют к суспензии 10г гранулированной сажи в 60г воды при комнатной температуре.

Выделяются пузырьки. После перемешивания в течение 60 минут, полученный продукт сажи удаляют фильтрацией, промывают водой и подвергают экстракции в экстракторе Сокслета тетрагидрофураном (ТГФ) на протяжении ночи. Анализ продукта сажи после экстракции показал, что он содержит 2,49% брома, по сравнению с < 0,01% для необработанной гранулированной сажи до использования в этом примере. Это соответствует 78% бромфенильных групп, которые связаны с продуктом сажи. Поэтому, продукт сажи имеет 0,31ммоль/г связанных бромфенильных групп.

ПРИМЕРЫ 2 - 4

Получение продукта, сажи с предварительно полученной диазониевой солью

Эти примеры иллюстрируют дополнительные способы получения продуктов сажи данного изобретения. Гранулированную сажу, используемую в примере 1, используют в примерах 2 - 4. Водный раствор 4-бромбензолдиазоний хлорида получают из 0,688г 4-бром-анилина, 0,300г нитрита натрия, 1,38г концентрированной HCl и 2,90г воды при < 5°C. Этот раствор добавляют к суспензии 10г гранулированной сажи в 60,5г 0,826% NaOH раствора при указанной температуре. Пузырьки выделяются. После перемешивания в течение времени, указанного в следующей таблице, полученный продукт сажи удаляют фильтрацией, промывают водой и подвергают экстракции ТГФ в экстракторе Сокслета на протяжении ночи. Анализ продукта на бром после экстракции показывает, что значительная часть бромфенильных групп оказывается связанной с продуктом сажи. Это показывает, что получение продуктов сажи согласно изобретению можно проводить при различных временах, температурах и pH.

Пример	Температура, °C	Время, мин.	Бром, %	Часть удерживаемого бромфенила, %	Бромфенильные группы, ммоль/г
2	< 5	5	1,88	59	0,24
3	< 5	60	2,15	67	0,27
4	Окружающая	60	2,45	77	0,31

ПРИМЕР 5

Получение продукта сажи с диазониевой солью, генерируемой in situ

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют рыхлую сажу с площадью поверхности 560м²/г, DBPA 90мл/100г и содержанием летучих 9,5%. Пятьдесят граммов рыхлой сажи добавляют в раствор 8,83г сульфаниловой кислоты, растворенной в 420г воды. Полученную суспензию охлаждают при комнатной температуре. Диоксид азота (5,16г) растворяют в 30г охлажденной льдом воды, и затем добавляют к суспензии рыхлой сажи на протяжении периода нескольких минут и быстро перемешивают, получая 4-сульфобензолдиазониевую внутреннюю соль in situ, которая взаимодействует с рыхлой сажей. Полученную дисперсию сушат в сушильном шкафу при 125°C, оставляя только продукт сажи. Продукт сажи содержит 1,94% серы после экстракции в экстракторе Сокслета этанолом на протяжении ночи, по сравнению с 0,24% серы для необработанной сажей. Это соответствует связыванию 52% п-С₆H₄SO₃-групп с продуктом сажи. Поэтому, продукт сажи содержит 0,53ммоль/г связанных п-С₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 6

Получение продукта сажи

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. Сульфаниловую кислоту (2,13г) растворяют в 90г воды при перемешивании и нагревании. Добавляют десять грамм сажи с СТАВ площадью поверхности 350м²/г и DBPA 120мл/100г. Смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют изобутил нитрит (1,27г). Пузырьки выделяются. Внутреннюю соль 4-сульфобензол диазоний гидроксида получают in situ и ее подвергают взаимодействию с сажей. Смесь перемешивают в течение 30 минут, и сушат в сушильном шкафу при 125°C.

Образец полученного продукта сажи, который был подвергнут экстракции в экстракторе Сокслета этанолом на протяжении ночи, содержит 2,02% серы, по сравнению с 0,5% для необработанной сажи. Поэтому, продукт сажи имеет 0,48ммоль/г связанных п-С₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 7

Получение продукта сажи в апротонном растворителе

Этот пример иллюстрирует получение обработанного продукта сажи данного изобретения в апротонном растворителе. 0,1М раствор тетрабутиламмоний гексафторфосфата в безводном ацетонитриле получают и выдерживают на протяжении ночи над 3А молекулярными ситами. Получают 5,4% раствор хлорбензолдиазоний гексафторфосфата в безводном ацетонитриле и выдерживают на протяжении ночи над 3А молекулярными ситами. Сажу с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г сушат при 150°C в атмосфере азота в течение 4 часов. Сажу (10г) перемешивают в 80мл раствора тетрабутиламмоний гексафторфосфата. Добавляют диазониевый раствор (21г), и смесь перемешивают в течение четырех часов. Продукт сажи выделяют фильтрацией и промывают безводным ацетонитрилом. Все операции вплоть до этого момента

проводят в сухом боксе в атмосфере аргона. Образец продукта сажи после экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи с помощью ТГФ и сушки, имеет содержание хлора 0,76%, по сравнению с 0,02% для необработанной сажи. Поэтому, продукт сажи имеет 0,21ммоль/г связанных хлорфенильных групп.

ПРИМЕР 8

Получение продукта сажи в апротонном растворителе

Этот пример иллюстрирует получение обработанного продукта сажи данного изобретения в апротонном растворителе. Сажу с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г нагревают при 950°C в атмосфере азота в течение одного часа. 0,1М раствор тетрабутиламмоний тетрафторбората в безводном бензонитриле получают и выдерживают на протяжении ночи над 3А молекулярными ситами. Используя стеклянную посуду, высушенную при 160°C под аргоном, сажу (6г) перемешивают в 50мл раствора тетрабутиламмоний тетрафторбората. Добавляют 4-бромбензолдiazоний тетрафторборат, и смесь перемешивают в течение 15 минут. Продукт сажи выделяют фильтрацией и промывают дважды безводным бензонитрилом и дважды гексанами. Кроме первоначальной сушки сажи, все операции вплоть до этого момента проводят в атмосфере аргона в сухом боксе. Образец продукта сажи после экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи с помощью ТГФ и сушки, имеет содержание брома 0,85%, по сравнению с < 0,01% для необработанной сажи. Поэтому, продукт сажи имеет 0,11ммоль/г связанных, бромфенильных групп.

ПРИМЕР 9

Получение продукта сажи с диазониевой солью, генерируемой in situ

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. Используют рыхлую сажу с площадью поверхности 560м²/г, DBPA 90мл/100г и содержанием летучих 9,5%. К раствору 8,83г сульфаниловой кислоты, растворенной в 420г воды, добавляют пятьдесят грамм рыхлой сажи. Образовавшуюся суспензию охлаждают до 30°C и добавляют 4,6г концентрированной азотной кислоты. Затем постепенно при перемешивании добавляют водный раствор, содержащий 3,51г нитрита натрия, получая внутреннюю соль 4-сульфобензолдiazоний гидроксида in situ, которая взаимодействует с рыхлой сажой. Образовавшийся продукт сушат в сушильном шкафу при 125°C с получением продукта сажи. Продукт сажи содержит 1,97% серы после экстракции в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи, по сравнению с 0,24% серы для необработанной рыхлой сажи. Это соответствует связыванию 53% п-С₆H₄SO₃-групп с продуктом сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,54ммоль/г связанных п-С₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 10

Получение продукта сажи с алифатической диазониевой солью

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. Используют рыхлую сажу с площадью поверхности 230мг²/г, DBPA 70мл/100г. К раствору 4,9г 2-аминоэтансульфоновой кислоты в 180г воды добавляют двадцать грамм этой сажи. Добавляют 4,32г концентрированной азотной кислоты. Медленно при перемешивании добавляют раствор 3,33г нитрита натрия в 15г воды, получая 2-сульфоэтандiazоний нитрат in situ, которая взаимодействует с рыхлой сажой. Выделяется большое количество пузырьков. Продукт сушат в сушильном шкафу при 135°C, получая продукт сажи. Полученный сажевый продукт содержит 1,68% серы после экстракции в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи, по сравнению с 0,4% серы для необработанной рыхлой сажи. Это соответствует связыванию с продуктом сажи 20% С₆H₄SO₃-групп. Следовательно, продукт сажи имеет 0,4ммоль/г связанных п-С₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 11

Получение продукта сажи с бензилдiazониевой солью

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. В ледяной бане получают суспензию 0,676г 4-бромбензиламина, 0,60г концентрированной HCl, 30г воды и 10,22г необработанной сажи, использованной в примере 7. Добавляют водный раствор, содержащий 0,269г нитрита натрия и полученную суспензию перемешивают в течение 15 минут, получая 4-бромфенилметандiazоний хлорид in situ, который взаимодействует с необработанной сажой. Продукт отфильтровывают, и подвергают экстракции в экстракторе Сокслета ТГФ в течение ночи. Полученный сажевый продукт содержит 0,26% брома, по сравнению с < 0,01% для необработанного продукта сажи. Это показывает, что 9% бромбензильных групп, используемых в примере, присоединяется к продукту сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,031ммоль/г связанных бромбензильных групп.

ПРИМЕР 12

Получение продукта сажи

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Десять грамм сажи с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г добавляют к перемешиваемому раствору 0,8г 4-бромбензиламида и 90мл ацетона в 90г воды. Добавляют концентрированной HCl (0,87г), а затем 0,33г NaNO₂. □ BrC₆H₄CON₂⁺ образуется in situ и взаимодействует с сажой. После перемешивания в течение 30 минут, смесь оставляют стоять в течение ночи и затем сушат в сушильном шкафу при 125°C. Образец продукта, который экстрагировали ТГФ в экстракторе Сокслета в течение ночи и сушили, содержит 0,22% брома, по сравнению с < 0,01% брома для необработанной сажи.

ПРИМЕР 13

Получение продукта сажи с предварительно полученной диазониевой солью в штифтовом грануляторе

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. Штифтовый гранулятор загружают 400г рыхлой сажи с площадью поверхности 80м²/г и DBPA 85мл/100г. В гранулятор добавляют холодную суспензию внутренней соли 4-сульфобензолдiazоний гидроксида, полученную из 27,1г

натриевой соли сульфаниловой кислоты, 10,32г нитрита натрия, 29,0г концентрированной HCl и 293,5г воды. После гранулирования в течение 2 минут, образец удаляют и сушат при 115°C до постоянного веса. Экстракция в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи дает продукт сажи, содержащий 1,1% серы, по сравнению с 0,8% для необработанной сажи. Это указывает на то, что 27% п-C₆H₄SO₃-групп присоединяются к продукту сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,09ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 14

Получение продукта сажи в штифтовом грануляторе с диазониевой солью, получаемой in situ

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. Штифтовый

гранулятор загружают 200г сажи с СТАВ с площадью поверхности 350м²/г и DBPA 120. Добавляют раствор 44,2г сульфанилата натрия в 95г воды при 70°C и гранулятор работает в течение одной минуты. Добавляют двадцать грамм воды, а затем 39,6г концентрированной азотной кислоты. Гранулятор работает еще минуту. Добавляют двадцать грамм воды, затем раствор 16,76г нитрита натрия в 35г воды, получая внутреннюю соль 4-сульфобензолдiazоний гидроксида in situ, которая взаимодействует с сажей. После работы гранулятора в течение пяти минут, добавляют раствор 11,22г гидроксида натрия в 35г воды. Гранулятор работает еще две минуты и затем полученный продукт сажи сушат. Экстракция в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи дает продукт сажи с 3,3% серы, по сравнению с 0,5% для необработанной сажи. Это указывает на то, что 77% п-C₆H₄SO₃-групп присоединяются к продукту сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,88ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 15

Получение продукта сажи в штифтовом грануляторе с диазониевой солью, получаемой in situ

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. Штифтовый гранулятор загружают 200г продукта сажи с площадью поверхности 560м²/г, DBPA 90мл/100 г и содержанием летучих 9,5%. Последовательно добавляют воду (60г), концентрированную азотную кислоту (25,2г), сульфаниловую кислоту (40,4г) и раствор 19,7г нитрита натрия в 35г воды; гранулятор работает в течение одной минуты после каждого добавления. Внутренняя соль 4-сульфобензолдiazоний гидроксида получается in situ, и она взаимодействует с сажей. После выдерживания в течение пяти минут, полученный продукт сажи сушат при 125°C. Образец продукта сажи экстрагируют в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи. Он содержит 2,15% серы, по сравнению с 0,24% для необработанной сажи. Это указывает на то, что 51% п-C₆H₄SO₃-групп присоединяются к продукту сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,60ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 16

Получение продукта сажи в штифтовом грануляторе с диазониевой солью, получаемой in situ

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. В штифтовый гранулятор загружают сажу (200г) с СТАВ площадью поверхности 350м²/г и DBPA 120мл/100г и 42,4г сульфаниловой кислоты. После смешения в течение 40 секунд, добавляют раствор 20,7г NaNO₂ в 150г воды. Образуется внутренняя соль 4-сульфобензолдiazоний гидроксида in situ, которая взаимодействует с сажей. После перемешивания в течение 45 секунд, полученный продукт сажи сушат в сушильном шкафу при 120°C. Образец продукта, который был экстрагирован в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи, содержит 3,47% серы, по сравнению с 0,5% для необработанного продукта сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,93ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 17

Получение продукта сажи в штифтовом грануляторе непрерывного действия с диазониевой солью, получаемой in situ

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. В непрерывно работающий штифтовый гранулятор при скорости 100 частей, по весу, в час. загружают сажу (200г) с СТАВ площадью поверхности 133м²/г и рыхлым DBPA 190мл/100г. Одновременно, в гранулятор вводят 30% раствор нитрита натрия в воде и суспензию, содержащую 5,43% концентрированной азотной кислоты, 8,72% сульфаниловой кислоты и 85,9% воды. Раствор нитрита натрия вводят скоростью 16 частей, по весу, в час и добавляют суспензию со скоростью 112 частей, по весу, в час. Внутреннюю соль гидроксида 4-сульфобензолдiazония генерируют in situ и ее подвергают взаимодействию с сажей в грануляторе. Вещество, покидающее гранулятор, представляет продукт сажи. Продукт сажи сушат при 125°C. Образец продукта сажи после экстракции в экстракторе Сокслета этанолом на протяжении ночи содержит 1,70% серы, по сравнению с 0,42% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,40ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 18

Получение продукта сажи с диазониевой солью, in situ

Этот пример демонстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. В этом примере, кислота, сульфаниловая кислота, для реакции диазотирования получается из амина, образующего диазониевую соль. В результате, никакой дополнительной кислоты не требуется. Сульфаниловую кислоту (2,12г) растворяют в 90г воды при 70°C. Раствор добавляют к 10г сажи с СТАВ площадью поверхности 350м²/г и DBPA 120мл/100г, и охлаждают до комнатной температуры. При перемешивании добавляют 1,04г NaNO₂ в 10г воды. Внутренняя соль 4-сульфобензолдiazоний гидроксида образуется in situ и она взаимодействует с сажей с образованием продукта сажи. После перемешивания в течение 30 минут, полученную дисперсию сушат в сушильном шкафу при 120°C. Образец продукта сажи, который был подвергнут экстракции в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи, содержит 3,19% серы, по сравнению с 0,5% для необработанного продукта сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,84ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 19

Получение продукта сажи с диазониевой солью, генерируемой in situ

Этот пример демонстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения. В этом примере, кислота для реакции диазотирования получается из амина, образующего диазониевую соль, сульфаниловая кислота. В результате, никакой дополнительной кислоты не требуется. Сажу (10г) с СТАВ площадью поверхности 350м²/г и DBPA 120мл/100г добавляют в кипящий раствор 2,12г сульфаниловой кислоты и в 90г воды. Осторожно добавляют раствор 1,04г NaNO₂ в 10г воды. Внутренняя соль 4-сульфобензолдиазоний гидроксида образуется in situ и ее подвергают взаимодействию с сажей. После перемешивания в течение 30 минут, полученную дисперсию сушат в сушильном шкафу при 120°C. Образец продукта сажи, который был подвергнут экстракции в экстракторе Сокслета этанолом в течение ночи, содержит 3,19% серы, по сравнению с 0,5% для необработанного продукта сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,83ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕРЫ 20 - 30

Диспергируемость в воде продуктов сажи

Эти примеры демонстрируют, что продукты сажи данного изобретения, описанные в некоторых более ранних примерах, способны более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующая необработанная сажа.

Пример	Продукт сажи	Остаток продукта сажи, %	Остаток необработанного контроля, %
20	Пример 5	3,0	6
21	Пример 6	0,2	97
22	Пример 9	0,12	6
23	Пример 10	2,1	94
24	Пример 13	0,07	81
25	Пример 14	0,3	97
26	Пример 15	0,26	6
27	Пример 16	0,6	97
28	Пример 17	0,02	36
29	Пример 18	0,04	97
30	Пример 19	0,01	97

ПРИМЕРЫ 31 - 34

Получение и диспергируемость в воде продуктов сажи

Эти примеры демонстрируют, что продукты сажи, полученные с использованием нескольких различных диазониевых солей, быстрее диспергируются в воде, чем соответствующие необработанные сажи. Во всех случаях, необработанная сажа, используемая для обработки, имеет площадь поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г. Чтобы получить продукт сажи, производное анилина растворяют в теплой воде, добавляют необработанную сажу (СВ) и смесь охлаждают до комнатной температуры. Добавляют концентрированную HCl и затем добавляют раствор нитрита натрия в воде, получая диазониевую соль in situ, которая взаимодействует с необработанной сажей. После перемешивания в течение 15 минут, полученные дисперсии сушат в сушильном шкафу при 125°C. Остатки определяют, используя способ, описанный выше. Количества каждого компонента и результаты представлены в следующей таблице. Необработанная сажа имеет остаток 94%.

Пример	Производное анилина	Производное анилина, г	HCl г	NaNO ₂ г	СВ г	H ₂ O г	Остаток %
31	5-Амино-2-гидроксibenзолсульфоновая кислота	1,89	1,18	0,85	10,0	100	0,06
32	2-Аминобензолсульфоновая кислота	1,73	1,18	0,82	10,0	67	0,14
33	3-Аминобензолсульфоновая кислота	1,72	1,18	0,84	10,4	77	0,16
34	4-Аминоазобензол-4'-сульфоновая кислота	2,94	2,60	0,83	10,0	71	2,0
Сравни-тельный	Необработанный	-	-	-	-	-	-

ПРИМЕРЫ 35 - 38

Получение и диспергируемость продуктов сажи

Эти примеры демонстрируют дополнительные продукты сажи, которые получают с использованием различных диазониевых солей, и которые быстрее диспергируются в воде, чем соответствующая необработанная сажа. В каждом из этих примеров используют нафтил диазониевые соли. Во всех случаях, используют сажу с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г. Раствор 7ммольей нафтиламина и 0,42г NaNO₂, в 10,83г воды охлаждают до < 5°C. Диазониевая соль получается путем добавления холодного (5°C) раствора 1,63г концентрированной HCl в 1,63г воды, поддерживая температуру при < 5°C. Реакционный продукт добавляют к перемешиваемой суспензии 10г необработанной сажи в 90г воды. После перемешивания в течение дополнительных 10 минут, дисперсию сушат, получая продукт сажи. Образцы продуктов сажи после экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи этанолом, анализируют на серу, чтобы определить число связанных нафтильных групп.

Пример	Производное нафтиламина	Сера, %	Замещенные нафтильные группы, ммоль/г	Остаток, %
--------	-------------------------	---------	---------------------------------------	------------

35	Натрий 5-амино-2-нафталинсульфонат	2,15	0,51	< 0,01
36	4-амино-5-гидрокси-2,7-нафталин дисульфоновая кислота, монокалийная соль	2,77	0,35	0,02
37	7-амино-1,3-нафталиндисульфоновая кислота, монокалийная соль	3,09	0,40	0,01
38	Натрий 4-амино-1-нафталинсульфонат	1,79	0,40	0,33
Сравни-тельный	Необработанный	0,5	-	94

ПРИМЕР 39

Получение и диспергируемость в воде продукта сажи

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи данного изобретения и иллюстрирует, что продукт сажи способен более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующая необработанная сажа. 7-Амино-1,3-нафталиндисульфоновую кислоту (1,5г) растворяют в 90г теплой воды. Добавляют десять грамм сажи с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/ 100г, и смесь охлаждают до комнатной температуры. Раствор 0,42г NaNO₂, в 5г воды добавляют при перемешивании. Диазониевая соль образуется in situ, и она взаимодействует с сажей. Выделяются пузырьки. Полученную дисперсию сушат в сушильном шкафу при 125°C, получая продукт сажи. Продукт сажи имеет остаток 0,85%, по сравнению с 94% для необработанной сажи.

ПРИМЕР 40

Получение и водная диспергируемость продукта сажи

Этот пример демонстрирует, что продукт сажи, полученный с использованием другой диазониевой соли, способен более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующая необработанная сажа. Сажа, используемая для обработки, имеет площадь поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г. 5-Амино-2-гидрокси-3-сульфобензойную кислоту (2,33г), 10г сажи и 100г воды смешивают на бане со льдом. Добавляют холодную концентрированную HCl (1,18г), а затем постепенно 0,85г NaNO₂. Диазониевая соль образуется in situ, и она взаимодействует с сажей. После перемешивания в течение 15 минут, полученную дисперсию сушат в сушильном шкафу при 125°C, получая продукт сажи. 325 меш остаток полученного продукта сажи составляет 0,1%, по сравнению с 94% для необработанной сажи.

ПРИМЕР 41

Получение и диспергируемость в воде продукта сажи

Этот пример демонстрирует, что продукт сажи, полученный с другой диазониевой солью, способен более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующая необработанная сажа. Следуют во всех отношениях методике примера 40, за исключением того, что в качестве диазониевого предшественника используют 4-амино-2'-нитро-4'-сульфодифенил амин (3,01г). Полученный продукт сажи имеет 0,18 остатка размером 325 меш, по сравнению с 94% для необработанной сажи.

ПРИМЕР 42

Получение и диспергируемость в воде продукта сажи

Этот пример демонстрирует другое получение продукта сажи данного изобретения, и этот продукт сажи способен более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующая необработанная сажа. 4-Аминофенил-фосфоновую кислоту (0,90г) добавляют к 10г охлажденной льдом воды. Добавляют NaOH (0,26г) для растворения твердого вещества. Добавляют холодный раствор 0,42г NaNO₂ в 5г холодной воды. Добавляют концентрированную HCl (3,83г) и раствор перемешивают при < 10°C в течение 15 минут, получая соответствующую диазониевую соль. Добавляют холодную суспензию 5,02 сажи с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г в 36,2г воды и перемешивают в течение 15 минут. Полученную суспензию концентрируют досуха в вакууме при комнатной температуре, получая продукт сажи. Этот продукт сажи быстро диспергируется в воде, и имеет 2,7% остатка с размером 325 меш, по сравнению с 94% для необработанной сажи. Образец продукта сажи после сушки в сушильном шкафу при 125°C не диспергируется в воде. Образец продукта сажи, который был подвергнут экстракции ТГФ в экстракторе Соскелета на протяжении ночи, содержал 1,57% фосфора. Поэтому, продукт сажи имеет 0,51% ммоль/г связанных п-C₆H₄SO₃-групп.

ПРИМЕР 43

Получение и диспергируемость в воде продукта сажи

Этот пример иллюстрирует использование диазониевой соли, содержащей соль четвертичного аммония, при получении продукта сажи данного изобретения и диспергируемость в воде этого продукта сажи. Холодный раствор 3-амино-N-метил пиридиний нитрата (11 ммоль) в 30г воды добавляют к суспензии 11,0г сажи (площадь поверхности 230, DBPA 70) в 70г воды при < 10°C.

Добавляют концентрированную HCl (2,38г). Осторожно добавляют холодный раствор 0,92г NaNO₂ в 10г воды, и реакционную смесь перемешивают в течение 20 минут. Диазониевая соль образуется in situ, и соль взаимодействует с сажей. В дальнейшем добавляют раствор 0,50г NaOH в 10г воды. Образец сушат при 130°C, получая продукт сажи. Продукт сажи имеет 0,40% остатка размером 325 меш, по сравнению с 94% для необработанной сажи.

ПРИМЕР 44

Получение и диспергируемость в воде продукта сажи

Этот пример также иллюстрирует использование диазониевой соли, содержащей соль четвертичного аммония, в получении продукта сажи данного изобретения и диспергируемость в воде этого продукта сажи. Используя методику, аналогичную методике примера 43, с 9,8 ммольями 4-(аминофенил)-триметиламмоний нитрата, 10,0г сажи, 2,25г концентрированной HCl, 0,83г NaNO₂, получают продукт сажи с 0,6% остатка

размером 325 меш. Остаток необработанной сажи составлял 94%.

ПРИМЕР 45

Получение и диспергируемость в воде продукта сажи

Этот пример демонстрирует, что продукт сажи, полученный с другой диазониевой солью, способен более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующая необработанная сажа. Сажа, используемая для обработки, имела площадь поверхности $230\text{ м}^2/\text{г}$ и DBPA $70\text{ мл}/100\text{ г}$. Получают холодный (5°C) раствор 4-карбоксиметил-бензолдiazоний хлорида из $0,77\text{ г}$ 4-аминофенилуксусной кислоты, $9,2\text{ г}$ холодной воды, $1,35\text{ г}$ холодной концентрированной HCl и $0,44\text{ г}$ NaNO_2 . Раствор диазониевой соли добавляют к охлаждаемой льдом перемешиваемой суспензии $5,04\text{ г}$ сажи в $35,2\text{ г}$ воды. Выделяются пузырьки. После перемешивания в течение 20 минут, дисперсию помещают на водяную баню при 27°C и перемешивают в течение дополнительных 20 минут. Дисперсию сушат в сушильном шкафу при 120°C , получая продукт сажи, который имеет 2,5% остатка размером 325 меш, по сравнению с 94% для необработанной сажи.

ПРИМЕР 46

Получение и диспергируемость в воде продукта сажи

Этот пример демонстрирует, что продукт сажи с другой диазониевой солью способен более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующая необработанная сажа. Сажа, используемая для обработки, имеет площадь поверхности $230\text{ м}^2/\text{г}$ и DBPA $70\text{ мл}/100\text{ г}$. Штифтовый гранулятор загружают 200 г сажи. Суспензию 80 ммоль ($12,7\text{ г}$) натрия 4-аминобензоата в 45 г воды, $25,7\text{ г}$ концентрированной HCl , и раствор $7,04\text{ г}$ NaNO_2 в 30 г воды добавляют в гранулятор последовательно, с одной минутой перемешивания после первых двух добавлений и пяти минут после последнего. Карбоксибензолдiazоний хлорид образуется *in situ*, и он взаимодействует с сажой. Добавляют раствор $7,83\text{ г}$ NaOH в 30 г воды и перемешивание продолжают в течение двух минут. Полученный продукт сажи сушат при 120°C и он имеет 6,4% остатка размером 325 меш, по сравнению с 94% для необработанной сажи.

ПРИМЕРЫ 47 - 59

Получение продуктов сажи и их использование в качестве красителей в ABS

Эти примеры иллюстрируют получение продуктов сажи данного изобретения, используя различные амины, и использование этих продуктов сажи в качестве красителей в ABS. В каждом примере используют рыхлую сажу с площадью поверхности $230\text{ м}^2/\text{г}$ и DBPA $70\text{ мл}/100\text{ г}$. Диазониевую соль получают на бане со льдом из указанного соединения, 2,2 эквивалентов концентрированной HCl , и 1,0 эквивалентов NaNO_2 в виде 9,65M раствора. Полученный растворы добавляют к суспензии 200 г рыхлой сажи в 3 л воды и перемешивают в течение от 10 до 20 минут. Полученный продукт сажи отфильтровывают, промывают дважды водой, и сушат при около 100°C . В некоторых случаях, получение осуществляют путем комбинирования многократных порций, которые получают из расчета половины или одной четверти.

Маточную смесь (каучук, наполненный в стадии латекса или раствора) получают путем расплавления 183 г этиленвинил ацетат полимера (ЭВА, EVA) в течение одной минуты в Brabender смесителе при 110°C , добавления $45,8\text{ г}$ продукта сажи, и перемешивания в течение четырех дополнительных минут. Литье под давлением расплавленных образцов для оценки получают путем инжекционного формования смеси 80 г маточной смеси и 1520 г ABS, (смола акрилонитрилбутадиен-стирол сополимера). Конечная концентрация продукта сажи в формованных образцах составляла 1%.

Ударную вязкость разжиженного материала измеряют с помощью прибора Изода (Izod) для испытания на прочность при ударе; оптические свойства измеряют с помощью Hunter колориметра. Полученную ударную вязкость выражают как процент ударной вязкости используемого ненаполненного ABS. Для требуемых свойств желательно иметь высокую ударную вязкость, низкие Hunter L значения (более насыщенный черный цвет), Hunter "a" значения вблизи 0, более отрицательные Hunter b значения (более вороненый, bluer). Обычно, когда сажу добавляют к ABS, чтобы придать окраску, ударная вязкость страдает, в то время как чернота (насыщенность) повышается. Результаты демонстрируют, что продукты сажи данного изобретения полезны в качестве красителя для ABS.

При-мер	Предшественник диазония	Количество предшественника диазония, ммоль	Ударная вязкость, % ненаполненного ABS	Hunter L	Hunter a	Hunter b
47	Анилин	60	84	6,4	- 0,2	- 1,3
48	4-Хлор-анилин	60	87	6,6	- 0,3	- 1,5
49	4-Аминобензойная кислота	60	46	6,1	- 0,3	- 2,0
50	Этил-4-амино-бензоат	60	71	5,3	- 0,3	- 1,6
51	4-Нитро-анилин	60	58	5,0	- 0,3	- 1,5
52	4-Гексил-анилин	60	73	5,1	- 0,3	- 1,6
53	4-Тетрадецил-анилин	60	66	5,7	- 0,3	- 1,7
54	4-(N,N-Диметил-амино) анилин	60	48	5,7	- 0,3	- 1,7
55	4-Амино-ацетофенон	60	54	5,1	- 0,3	- 1,6
56	4-Амино-фенол	80	50	4,5	- 0,2	- 1,1
57	p-Фенилен диамин	60	45	5,2	- 0,3	- 1,6
58	p-Фенетидин	60	63	5,1	- 0,3	- 1,6
59	Ссылка		53	5,0	- 0,2	- 1,6

ПРИМЕРЫ 60 - 62

Получение продуктов сажи и их использование в качестве красителей в ABS

Эти примеры иллюстрируют получение продуктов сажи данного изобретения, используя различные обрабатывающие агенты, и использование этих продуктов сажи в качестве красителя для ABS. В каждом случае используют рыхлую сажу с площадью поверхности $230\text{ м}^2/\text{г}$ и DBPA $70\text{ мл}/100\text{ г}$. Для получения продуктов сажи используют методику примеров 47 - 59, используя 60 ммоль диазониевого предшественника.

Маточные смеси получают путем расплавления $203,6\text{ г}$ ABS в течение двух минут в Brabender смесителе с начальной температуре 210°C , добавления $50,9\text{ г}$ продукта сажи при 175°C , и перемешивания в течение дополнительных трех минут. Литые под давлением расплавленные образцы для оценки получают путем инъекционного формования смеси 75 г маточной смеси и 1425 г ABS. Конечная концентрация продукта сажи составляла 1% . Ударную вязкость разжиженного материала измеряют с помощью прибора Изода. Оптические свойства измеряют с помощью Hunter колориметра. Полученную ударную вязкость выражают как процент ударной вязкости используемого ненаполненного ABS. Для требуемых свойств желательно иметь высокую ударную вязкость, низкие Hunter L значения (более насыщенный черный цвет), Hunter "a" значения вблизи 0, более отрицательные Hunter в значения (более выраженные). Обычно, когда сажу добавляют к ABS, чтобы придать окраску, ударная вязкость страдает, в то время как чернота (насыщенность) повышается. Результаты демонстрируют, что продукты сажи данного изобретения полезны в качестве красителя для ABS.

Пример	Предшественник диазония	Ударная вязкость, % ненаполненного ABS	Hunter L	Hunter a	Hunter b
60	4-Аминофенол	32	4,5	- 0,2	- 1,1
61	p-Бензонитрил	37	4,4	- 0,1	- 1,1
62	Ссылка	38	4,6	- 0,2	- 2,0

ПРИМЕРЫ 63 - 65

Получение продуктов сажи и использование их для окрашивания полиэтилена

Эти примеры иллюстрируют получение продуктов сажи данного изобретения. Используют сажу с площадью поверхности $140\text{ м}^2/\text{г}$ и DBPA $114\text{ мл}/100\text{ г}$. Холодные растворы тетрадецилбензолдиазоний хлорида получают из тетрадециланилина, концентрированной HCl, NaNO_2 , изопропанола и воды. Диазониевый раствор добавляют к 200 г сажи в штифтовом грануляторе и смешивают в течение указанного времени. Дополнительную воду #1 добавляют и продолжают перемешивание в течение еще трех минут. После добавления еще воды #2 и изопропанола #2 и дополнительного перемешивания, полученный продукт сажи сушат в сушильном шкафу. Контрольный образец получают путем смешения необработанной сажи в том же самом грануляторе с водой и изопропанолом, и сушки.

Маточные смеси получают путем смешения $169,34\text{ г}$ полиэтилена низкой плотности с $72,6\text{ г}$ образца сажи в Brabender смесителе при 85°C в течение пяти минут. Плоские диски для оценки получают путем литья под давлением смеси 10 г маточной смеси и 1490 г полиэтилена высокой плотности. Конечная концентрация продукта сажи составляла $0,2\%$. Оптические свойства плоских дисков измеряют с помощью Hunter колориметра. Результаты показывают, что продукты сажи имеют несколько более насыщенный (глубокий) черный цвет (более низкие Hunter L значения), чем контрольный образец, и их можно использовать в качестве красителя для полиэтилена.

	Пример 63	Пример 64	Пример 65
Предшественник	4-Тетрадециланилин	4-Тетрадециланилин	отсутствует
Количество предшественника, г	6,95	11,56	-
HCl, г	4,67	7,79	-
H_2O , г	27	48	-
Изопропанол, г	25	25	-
NaNO_2 , г	2,07	3,45	-
Время первоначального смешения, мин	3	1	-
Добавленная вода #1, г	170	130	-
Добавленная вода #2, г	5	5	263
Добавленный изопропанол #2, г	-	5	20
Время финального смешения, мин	1	2	5
Hunter L	6,9	6,7	7,1
Hunter a	- 0,2	- 0,3	- 0,3
Hunter b	0,3	0,0	0,2

ПРИМЕР 66

Получение продукта сажи в грануляторе

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Гранулятор загружают 300 г сажи с площадью поверхности $254\text{ м}^2/\text{г}$ и DBPA $188\text{ мл}/100\text{ г}$ и $21,2\text{ г}$ сульфаниловой кислоты. После смешения в течение 45 секунд, добавляют 220 г воды. После смешения в течение 20 секунд, добавляют $13,2\text{ г}$ концентрированной азотной кислоты. После смешения в течение дополнительных 20 секунд, добавляют раствор $10,3\text{ г}$ NaNO_2 в 270 г воды. После перемешивания в течение 2 секунд, полученный продукт сажи сушат в сушильном шкафу при 125°C .

ПРИМЕР 67

Использование продукта сажи в полипропилене

Этот пример иллюстрирует использование продукта сажи данного изобретения в пропилене для придания проводимости полипропилену. Смесь 263,1г продукта сажи примера 66 и 881г полипропилена вводят в смеситель Бенбери при 66°С и перемешивают в течение 5 минут. Образец вещества разбавляют до 20% содержания продукта сажи на двухвалковых вальцах путем смешения с дополнительным полипропиленом. Продукт имеет удельное сопротивление 68ом-см, по сравнению с 64ом-см для подобного продукта с необработанной сажей, используемой в примере 66.

ПРИМЕРЫ 68 - 76

Получение продуктов сажи

Эти примеры демонстрируют другие диазониевые соединения, которые могут быть использованы для получения продуктов сажи данного изобретения. Диазониевые соединения включают ряд примеров замещения на ароматическом кольце и с различными электрон-акцепторными или электрон-донорными заместителями. В каждом случае, холодный раствор диазониевой соли получают из указанного ариламина, NaNO₂, и либо концентрированной HCl, либо HNO₃. Диазониевый раствор добавляют к суспензии сажи в воде и/или перемешивают в течение от 15 до 20 минут. Полученный продукт сажи отделяют фильтрацией, промывают водой, и подвергают экстракции в экстракторе Сокслета с помощью ТГФ на протяжении ночи. Анализы, представленные ниже, указывают на увеличение в случае взаимодействия уровня показателей по сравнению с уровнем показателей, отвечающих соответствующей необработанной саже. Результаты показывают, что значительная часть органических групп оказывается связанной с продуктом сажи.

При-мер	Ариламин	Продукт сажи Площадь поверхности м ² /г	Продукт сажи DBPA мл/100г	Уровень обработки, мкмоль/г СВ	Cl, Анализ мкмоль/г	N, Анализ мкмоль/г	Фракция связанных групп, %	Замещенные фенильные группы мкмоль/г
68	4-Хлоранилин	230	64	300	196	-	65	196
69	4-Хлоро-3-метиланилин	230	64	300	215	-	72	215
70	4-Хлоро-2-метиланилин	230	64	300	170	-	57	170
71	4-Хлоро-3-нитроанилин	230	64	300	209	-	70	209
72	4-Хлоро-2-нитроанилин	230	64	300	123	-	41	123
73	Натрий 3-амино 6-хлоро-бензол сульфонат	230	64	300	64		21	64
74	3-Аминопиридин	350*	120	580	-	461	79	461
75	4-Амино-бензонитрил	230	70	300	-	363	88	263
76	4-Бromo-2-хлоранилин	230	70	407	264	-	65	264

ПРИМЕР 77

Получение продукта сажи, содержащего арильные и алкокси-группы

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи, содержащего арильные и алкокси-группы. Используют сухой образец сажи с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г. Бром-этанол (30мл) добавляют к смеси 3г сажи и 0,34г сухого хлорбензолдиазоний гексафторфосфата. Быстро выделяются пузырьки. После перемешивания в течение 30 минут, полученный продукт сажи отфильтровывают, подвергают экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи ТГФ и сушат. Продукт сажи содержит 0,58% Cl и 0,84% Br по сравнению с 0,02% Cl и < 0,01% Br для продукта необработанной сажи. Продукт сажи, следовательно, имеет 0,16ммоль/г связанных хлорфенильных групп и 0,11ммоль/г связанных бромэтокси-групп.

ПРИМЕР 78

Получение продукта сажи, содержащего арильные и алкокси-группы

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи, содержащего арильные и алкокси-группы. Используют сухой образец сажи с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г. К смеси 3г сажи и 0,32г сухого бромбензолдиазоний тетрафторбората добавляют хлорэтанол (30мл). Выделяются пузырьки. После перемешивания в течение 30 минут, полученный продукт сажи отфильтровывают, подвергают экстракции ТГФ в экстракторе Сокслета на протяжении ночи и сушат. Продукт сажи содержит 0,58% Cl и 0,84% Br по сравнению с 0,02% Cl и < 0,01% Br для необработанной сажи. Продукт сажи, следовательно, имеет 0,16ммоль/г связанных бромфенильных групп и 0,11ммоль/г связанных хлорэтильных групп.

ПРИМЕР 79

Получение продукта сажи, содержащего арильные и алкокси-группы

Этот пример иллюстрирует другой способ получения продукта сажи, содержащего арильные и алкокси-группы. Используют сажу с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г. Раствор 4-бромбензол диазоний нитрата получают на бане со льдом из 0,69г броманилина, 0,33г NaNO₂, 0,86г концентрированной HNO₃ и около 3мл воды. Диазониевый раствор добавляют к суспензии 10г продукта сажи, 5г хлорэтанола и 85г воды, и эту смесь перемешивают при комнатной температуре. После перемешивания в течение 30 минут, продукт сажи удаляют фильтрацией, промывают ТГФ, и сушат в сушильном шкафу при около 125°С. Образец, после экстракции ТГФ в экстракторе Сокслета на протяжении ночи, содержит 1,08% брома и 0,16% хлора. Контрольный образец сажи получают путем перемешивания той же самой необработанной сажи в 5,6% растворе хлорэтанол/вода, промывки ТГФ, сушки и экстракции с помощью ТГФ. Контроль содержал < 0,02% брома и 0,082% хлора. Продукт сажи, следовательно, имеет 0,13ммоль/г связанных бромфенильных групп и

0,022ммоль/г связанных хлорэтокси-групп.

ПРИМЕР 80

Получение продукта сажи

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Концентрированную HCl (16,2г) разбавляют 40г воды и добавляют к 9,30г 4-аминофенилдисульфида. Смесь перемешивают на ледяной бане. Холодный раствор 6,21 NaNO₂ в 30г воды добавляют при перемешивании, выдерживая смесь ниже 10°C. Образуется 4-диазофенил дисульфид дихлорид. Смесь добавляют к суспензии 250г гранулированной сажи (йодное число 120мг/г и DBPA 125мл/100г) в 1,3л воды при 10°C при перемешивании. Выделяются пузырьки. После перемешивания в течение 2 1/2 часов, продукт фильтруют, промывают этанолом, промывают дополнительной водой и затем сушат при 125°C до постоянного веса. Образец продукта сажи после экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи ТГФ и сушки, содержит 1,75% серы, по сравнению с 1,08% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,10ммоль/г связанных дитиоди-4,1-фениленовых групп.

ПРИМЕР 81

Получение продукта сажи

Пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Концентрированную HCl (5,4г) разбавляют 40г воды и добавляют к 3,1г 4-аминофенилдисульфида. Смесь перемешивают на бане со льдом, и добавляют 50г дополнительной холодной воды. Холодный раствор 2,07г NaNO₂ в 30г воды добавляют при перемешивании, поддерживая температуру смеси ниже 10°C. Образуется 4-диазофенил дисульфид дихлорид. Смесь добавляют к суспензии 125г гранулированной сажи (йодное число 120мг/г и DBPA 125мл/100г) в приблизительно 800г воды при 10 - 15°C при перемешивании. Выделяются пузырьки. После перемешивания в течение 2 часов, полученный продукт сажи фильтруют, промывают этанолом, промывают дополнительной водой и затем сушат при 125°C до постоянного веса. Образец продукта сажи после экстракции на протяжении, ночи ТГФ и сушки, содержит 1,56% серы, по сравнению с 1,08% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,075ммоль/г связанных дитиоди-1,4-фениленовых групп.

ПРИМЕР 82

Получение продукта сажи

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100. Добавляют бутиллитий (50мл 1,0М раствора в гексане) к 200мл сухого ДМСО (DMSO). Получают раствор 11,1г 4-аминофенил дисульфида в 100мл сухого ДМСО и добавляют в атмосфере азота при охлаждении на ледяной бане. Появляется темно-фиолетовая окраска. Добавляют S₂C₁₂ (3,3мл) на протяжении 10 минут при перемешивании и продолжают охлаждение. Добавляют раствор 1,7г NaOH в воде. После добавления некоторого количества воды, продукт экстрагируют 450мл эфира. Эфир удаляют под вакуумом, и остаток растворяют в CH₂Cl₂, промывают водой, сушат и концентрируют под вакуумом, получая 4-аминофенилтетрасульфид в виде масла.

4-аминофенил тетрасульфид (5,85г) перемешивают с 150г воды на бане со льдом. Добавляют холодный раствор 8,1г концентрированной HCl в 50 г воды, а затем постепенно раствор 3,2г NaNO₂ в 40г воды, получая 4-диазофенил тетрасульфид дихлорид. После перемешивания полученную суспензию добавляют к перемешиваемой взвеси 125г гранулированной сажи в приблизительно 800г воды. Выделяются пузырьки. После перемешивания в течение 2,5 часов, полученный продукт сажи отфильтровывают, промывают этанолом, промывают водой и сушат при 140°C. Образец продукта сажи после экстракции ТГФ в течение ночи и сушки, содержит 1,97% серы, по сравнению с 1,08% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи содержит 0,07ммоль/г связанных тетратиоди-4,1-фениленовых групп.

ПРИМЕР 83

Получение продукта сажи

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г. Холодный раствор 2,65г концентрированной HCl и 30г воды добавляют к смеси 2,85г 4-аминофенил фенил дисульфида в 50г воды и смесь перемешивают на бане со льдом. Холодный раствор 1,04г NaNO₂ в 30г воды добавляют на протяжении периода 10 минут. Образуется 4-диазофенил фенил дисульфид. Диазониевую суспензию добавляют к суспензии 122г сажи в приблизительно 800г воды, которую перемешивают при 15°C. Выделяются пузырьки. После перемешивания в течение около двух часов, продукт сажи отфильтровывают, промывают изопропанолом, промывают водой, и сушат в сушильном шкафу при около 125°C. Образец продукта сажи после экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи ТГФ и сушки, имеет содержание серы 1,32%, по сравнению с 1,08% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,038ммоль/г связанных фенилдитиофениленовых групп.

ПРИМЕР 84

Получение продукта сажи

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Диоксид азота (4,1г) пробулькивают через 40г воды, которую охлаждают на ледяной бане. Полученный раствор медленно добавляют в холодную (10°C), перемешиваемую суспензию 4,65г 4-аминофенил дисульфида в 100г воды. Полученный раствор 4-диазофенил дисульфид динитрата добавляют к холодной перемешиваемой суспензии 125г сажи (йодное число 120мг/г и DBPA 125мл/100г) в 800г холодной (12 - 14°C) воды. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 дней, и дают возможность нагреться до комнатной температуры в процессе. Полученный продукт сажи отделяют фильтрацией и сушат. Образец продукта сажи, экстрагированный на протяжении ночи ИТФ, имеет 1,81% серы, по сравнению с 1,07% серы в продукте необработанной сажи.

Следовательно, продукт сажи имеет 0,12ммоль/г связанных дитиоди-4,1-фениленовых групп.

ПРИМЕР 85

Получение продукта сажи

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Следуют методике примера 80, за исключением того, что используют сажу с йодным числом 90мг/г и DBPA 114мл/100г, и за исключением того, что используют дополнительные 50мл воды для получения суспензии аминифенил дисульфид дигидрохлорида. Образец полученного продукта сажи после экстракции на протяжении ночи ТГФ и сушки, содержит 2,12% серы, по сравнению с 1,45% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи

ПРИМЕР 86

Получение продукта сажи

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г. Получают холодный раствор 4-диазо-2-хлорфенил дисульфид дихлорида путем добавления холодного раствора 3,59г NaNO_2 в 40г воды к суспензии 6,6г 4-амино-2-хлорфенил дисульфида, 9,12г концентрированной HCl и приблизительно 150г воды, которую перемешивают на бане со льдом. После перемешивания в течение пяти минут, затем добавляют диазониевый раствор к перемешиваемой суспензии 140г сажи в 1 литре воды при 10 - 14°C. После перемешивания в течение двух часов, полученный продукт сажи отфильтровывают, промывают этанолом, промывают водой, и затем сушат в сушильном шкафу при 125°C. Образец продукта сажи после экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи ТГФ и сушки, имеет содержание серы 1,60%, по сравнению с 1,08% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,081ммоль/г связанных дитиоди-4,1-(3-хлорфениленовых) групп.

ПРИМЕР 87

Получение продукта сажи с диазониевой солью, получаемой in situ

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения с диазониевой солью, которая образуется in situ. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г. 4-Аминофенил дисульфид (8,38г) растворяют в растворе 14,65г концентрированной HCl и приблизительно 150г воды, и добавляют к перемешиваемой взвеси 225 сажи в приблизительно 1л воды. Добавляют раствор 5,28г NaNO_2 в приблизительно 50г воды, получая 4-диазофенил дисульфид in situ, которая взаимодействует с сажей. После перемешивания в течение двух часов, полученный продукт сажи удаляют фильтрацией, промывают этанолом, промывают водой, и сушат при около 125°C. Образец продукта сажи после экстракции в экстракторе Сокслета на протяжении ночи ТГФ и сушки, содержит 1,89% серы, по сравнению с 1,08% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,13ммоль/г связанных дитиоди-4,1-фениленовых групп.

ПРИМЕР 88

Получение продукта сажи

Продукт сажи, имеющий связанные дитиоди-4,1-фениленовые группы, получают следуя способу примера 80 и используя суспензию 8,38г 4-аминофенил дисульфида в приблизительно 100г воды, раствор 13,65г концентрированной HCl в 40г воды, раствор 5,04г NaNO_2 в 30г воды, и взвесь 225г той же самой сажи в 1,4л воды. Взвесь сажи перемешивают при 10 - 14°C, когда добавляют диазониевый раствор.

ПРИМЕРЫ 89 и 90

Сравнительные продукты сажи

В этих сравнительных примерах сажи, используемые в примерах 80 и 85, промывают водой, этанолом и водой, и затем сушат, получая сравнительные продукты сажи примеров 88 и 89, соответственно.

ПРИМЕР 91 - 99

Использование различных саж для получения продуктов сажи, которые диспергируются в воде

Этот пример демонстрирует использование ряда саж для получения продуктов саж данного изобретения. Этот пример также демонстрирует, что продукты сажи способны более быстро диспергироваться в воде, чем соответствующие необработанные сажи. Сульфаниловую кислоту растворяют в 200г горячей воды. Добавляют продукт сажи (30г) и смеси дают возможность охладиться до 25 - 30°C. Добавляют концентрированную HCl (2,15 эквивалентов в расчете на используемую сульфаниловую кислоту) и затем добавляют 9,65М раствор NaNO_2 в воде (1,2 эквивалента в расчете на используемую сульфаниловую кислоту), получая 4-сульфобензолдиазоний гидроксид in situ, которая взаимодействует с сажей. После перемешивания в течение 30 минут, полученную дисперсию сушат в сушильном шкафу при 100°C, получая продукт сажи.

Пример	Исходная поверхность сажи м ² /г	Исходная поверхность продукта сажи м ² /г	Сульфаниловая кислота, г	Остаток продукта сажи, г	Остаток продукта необработанной сажи, %
91	350**	120	6,98	1,0	97
92	140	114	3,03	0,6*	45
93	1500	330	32,55	0,6*	35
94	42	121	0,91	0,1	26
95	80	85	1,73	< 0,1	81
96	24	132	0,44	4,6	31
97	24	132	1,50	0,2	31
98	254	178	5,43	< 0,1	23
99	18	39	0,93	4,4	40

* Фильтрованный через 20 микронный фильтр

ПРИМЕР 100

Получение продукта сажи и его использование в получении черной бумаги

Этот пример демонстрирует получение продукта сажи данного изобретения и использование этого продукта в получении черной бумаги. Сажу (300г) с площадью поверхности 80м²/г и DBPA 85мл/100г добавляют в штифтовый гранулятор с 18,2г сульфаниловой кислоты. После короткого смешения, добавляют 150г воды, 11,2г концентрированной азотной кислоты, 30г воды и раствор 8,78г NaNO₂ в 35г воды последовательно с перемешиванием 15 секунд после каждого добавления. Внутренняя соль 4-сульфобензолдиазоний гидроксида образуется и она взаимодействует с сажей. Полученный продукт сажи сушат в сушильном шкафу при 125°C. Дисперсию этого продукта сажи получают диспергированием его в воде в лабораторном гомогенизаторе в течение 30 секунд.

Сравнительную дисперсию получают измельчением 200г той же самой необработанной сажи в растворе 7г лигносульфонатного диспергатора, 5мл концентрированного NH₄OH и 770г воды с мелющими телами в шаровой мельнице в течение 4 часов, и в этой точке Herman датчик дает показание 7.

Reponscott пульпу (160г) бленной крафт-целлюлозы из твердой древесины и St. Felician пульпу (240г) бленной крафт-целлюлозы из мягкой древесины диспергируют в воде в мешалке Коулса (Cowles). Раствор сырья переносят в TAPPI стандартный лабораторный молотильный барабан (beater) и разбавляют до объема 23 литра. Раствор сырья циркулируют в молотильном барабане в течение 5 минут, и затем помещают под нагрузку и молотят в течение 50 минут до скорректированного канадского стандарта подвижности (Canadian Standart Freeness) 355мл.

Пульпу, достаточную для получения трех 2,75г сделанных ручным способом листов, разбавляют до 3л, и вводят соответствующее количество дисперсии сажи. Суспензию получают для каждого уровня дозировки сажи. Каждую суспензию разделяют на три порции. Первую порцию используют как такую. Древесную смолу и квасцы добавляют ко второй порции при расходе 80 фунтов и 60 фунтов на абсолютно сухую тонну, соответственно. HERCON 79 (AKD) шлихту и BL 535 добавку удерживания добавляют к третьей порции при расходе четыре фунта и три фунта на абсолютно сухую тонну, соответственно. Один 8 дюйма x 8 дюйма Noble & Wood сделанный ручным способом лист изготавливают из каждого образца. Полученные ручным способом листы оценивают на TAPPI блеск, используя 45°/0° геометрию.

HERCON зарегистрированная торговая марка для шлихт, производимых и поставляемых Hercules Inc., Wilmington DE. BL 535 поставляется Buckman Laboratories, Inc., Memphis TN. В следующей таблице представлены данные по блеску сделанных ручным способом листов, изготовленных с дисперсией продукта сажи и с контрольной дисперсией, эти данные демонстрируют, что продукт сажи может быть использован для окрашивания бумаги. Эти данные также демонстрируют, что когда бумагу изготавливают с кислой шлихтой древесной смолы и добавкой квасцов, продукт сажи удерживается более эффективно и преимущественно при низких уровнях дозировки по сравнению с необработанной сажей. Эти данные также показывают, что когда бумагу изготавливают с щелочной AKD шлихтой и BL 535 добавкой удерживания, продукт сажи удерживается более эффективно и преимущественно при низких уровнях дозировки по сравнению с необработанной сажей.

Продукт сажи, фунтов на абсолютно сухую тонну	Нет AKD Квасцы	Блеск, продукт с обработанный сажей	Блеск, продукт с необработанный сажей
10	X	67	69
15	X	67	67
25	X	59	61
50	X	44	47
100	X	33	36
200	X	20	23
10	X	16	18
15	X	12	13
25	X	11	13
50	X	7	8
100	X	7	7
200	X	4	5
10	X	16	20
15	X	13	16
25	X	11	12
50	X	8	10
100	X	7	9
200	X	6	8

ПРИМЕР 101

Использование продукта сажи для получения водных чернил

Этот пример иллюстрирует преимущества использования продукта сажи данного изобретения в составе водных чернил. Композицию А чернил получают путем добавления 3,13 частей продукта сажи примера 13 к разбавителю, изготовленному путем смешения 2,92 частей JONCRYL 61LV смолы, 0,21 частей изопропанола,

0,31 частей ARROWFLEX противовспенивателя, 7,29 частей JONCRYL 89 смолы и 6,98 частей воды, и встряхивания композиции в течение 10 минут на смесителе красок. В таблице ниже дан уровень 635 меш остатка.

JONCRYL является зарегистрированной торговой маркой для смол, получаемых и поставляемых SC Johnson Polymer, Racine, WI. ARROWFLEX является зарегистрированной торговой маркой для гасителей пены, получаемых и поставляемых Witco York, NY.

Композицию В чернил получают путем измельчения смеси 120 частей продукта сажи, используемой в примере 13, 112 частей JONCRYL 61LV смолы, 8 частей изопропанола, 4 частей ARROWFLEX противовспенивателя, 156 частей воды и 400г сред для измельчения. Для того, чтобы проверить уровень измельчения, образцы периодически разбавляют, получая композицию С, которая содержит 15,0 частей продукта сажи, 14,0 частей JONCRYL 61LV смолы, 1,0 часть изопропанола, 1,7 частей ARROWFLEX противовспенивателя, 35,1 частей JONCRYL 89 и 33,4 частей воды.

Композицию D чернил получают путем измельчения смеси 120 частей необработанной сажи, используемой в примере 13, 112 частей JONCRYL 61LV смолы, 8 частей изопропанола, 4 частей ARROWFLEX противовспенивателя, 156 частей воды и 400г сред для измельчения. Для того, чтобы проверить уровень измельчения, образцы периодически разбавляют, получая композицию Е, которая содержит 15,0 частей продукта сажи, 14,0 частей JONCRYL 61LV смолы, 1,0 часть изопропанола, 1,7 частей ARROWFLEX противовспенивателя, 35,1 частей JONCRYL 89 и 33,4 частей воды.

Остатки от композиций А, С и Е, как функция времени измельчения, представлены в следующей таблице, и ясно видно, что продукт сажи данного изобретения в этих водных чернилах диспергируется быстрее, чем соответствующая необработанная сажа.

Время диспергирования	Чернила А 635 меш остаток, %	Чернила С 635 меш остаток, %	Чернила Е 635 меш остаток, %
10 минут перемешивания	2,6	-	-
20 минут, шаровая мельница	-	0,3	-
40 минут, шаровая мельница	-	0,2	-
1 час, шаровая мельница	-	0,02	около 100
2 часа, шаровая мельница	-	-	10,8
3 часа, шаровая мельница	-	-	5,8
4 часа, шаровая мельница	-	-	0,9
10 часов, шаровая мельница	-	-	0,5
14 часов, шаровая мельница	-	-	0,3
15 часов, шаровая мельница	-	-	1,0
16 часов, шаровая мельница	-	-	1,0

ПРИМЕР 102

Использование продукта сажи при получении водного покрытия

Этот пример показывает, что продукты сажи данного изобретения используют для приготовления водных покрытий. Продукт сажи из примера 9 (10г) диспергируют в 90г воды путем перемешивания в течение 10 минут. Композицию А покрытия получают путем перемешивания 4,3г этой дисперсии в смеси 7,53г CAR-GILL 17-7240 акриловой смолы, 0,80г диметилэтанолamina (ДМЭА, DMEA), 19,57г воды, 0,37г SYRFYNOL CT136 поверхностно-активного вещества, 1,32г CARGILL 23-2347 меламинаовой смолы, 0,53г монобутилового эфира этиленгликоля и 0,075г BYK-306 поверхностно-активного вещества. CARGILL 17-7240 акриловая смола и CARGILL 23-2347 меламинаовая смола доступны от Carqill Inc., Minneapolis, MN. SYRFYNOL CT136 является зарегистрированной торговой маркой для поверхностно-активных веществ, производимых и поставляемых Air Products and Chemicals, Inc. Allntown, PA. BYK-306 является регистрированной торговой маркой для поверхностно-активных веществ, производимых и поставляемых BYK-Chemie USA, Wallingtford.

Измельченную основу (millbase) получают путем измельчения окисленного продукта сажи (15г) с площадью поверхности 560м²/г, DBPA 80мл/100г и содержанием летучих 9% в смеси 74,6г CARGILL 17-7240 акриловой смолы, 9,53г ДМЭА (DMEA), 236,5г воды и 16,35г СТ136 поверхностно-активного вещества до тех пор, пока средний объемный размер частиц не составит 0,18 микрона. Сравнительную композицию В покрытия получают смешением 24,4г этой измельченной основы со смесью 17,51г CARGILL 17-7240 акриловой смолы, 1,74г ДМЭА, 50,56г воды, 3,97г CARGILL 23-2347 меламинаовой смолы, 1,59г монобутилового эфира этиленгликоля и 0,23г BYK-306 поверхностно-активного вещества. Глянцевую lenetta бумагу, покрытую композициями А и В, сушат при 170°С (350°F) в течение 10 минут. Наносят свежее покрытие и образцы снова сушат. Бумага, покрытая композицией А, имеет Hunter L, а, b значения 1,0, 0,01 и 0,03, соответственно, по сравнению с 1,1, 0,01 и -0,06, соответственно для бумаги, покрытой сравнительной композицией В.

ПРИМЕР 103

Приготовление продукта сажи и его использование в водном покрытии

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения и использование этого продукта сажи для приготовления водного покрытия. Продукт сажи (200г) с СТАВ площадью поверхности 350м²/г и DBPA 120мл/100г добавляют в перемешиваемый раствор 42,4г сульфаниловой кислоты в 2800г воды. Диоксид азота (25,5г) растворяют в 100г холодной воды и добавляют к суспензии продукта сажи. Выделяются пузырьки. Внутренняя соль 4-сульфобензолдиазоний гидроксида образуется in situ, и она взаимодействует с сажей. После перемешивания в течение одного часа, прямо в углеродную дисперсию дополнительно добавляют 5г NO₂.

Дисперсию перемешивают еще 15 минут и оставляют стоять на ночь. Образовавшийся продукт сажи выделяют путем сушки дисперсии в сушильном шкафу при 130°C.

Дисперсию этого продукта сажи получают путем перемешивания 10г продукта сажи в 90г воды. Композицию С покрытия получают путем перемешивания 4,3г этой дисперсии в смеси 7,53г CARGILL 17-7240 акриловой смолы, 0,80г ДМЭА, 19,57г воды, 0,37г SYRFYNOL CT136 поверхностно-активного вещества. 1,32г CARGILL 23-2347 меламина смолы, 0,53г монобутилового эфира этиленгликоля и 0,075г BYK-306 поверхностно-активного вещества.

Измельченную основу получают путем измельчения (в измельчителе) окисленного продукта сажи (15г) с площадью поверхности 560м²/г, DBPA 91мл/100г и содержанием летучих 9,5% в смеси 74,6г CARGILL 17-7240 акриловой смолы, 9,53г ДМЭА, 236,5г воды и 16,35г SYRFYNOL CT136 поверхностно-активного вещества в течение 24 часов. Сравнительную композицию D покрытия получают смешением 24,4г этой измельченной основы со смесью 17,51г CARGILL 17-7240 акриловой смолы, 1,74г ДМЭА, 50,56г воды, 3,97г CARGILL 23-2347 меламина смолы, 1,59г монобутилового эфира этиленгликоля и 0,23г BYK-306 поверхностно-активного вещества.

Глянцевую Ienetta бумагу, покрытую композициями А и В, сушат при 170°C (350°F) в течение 10 минут. Наносят свежее покрытие и образцы снова сушат. Бумага, покрытая композицией С, имеет Hunter L, а, b значения 1,0, 0,01 и 0,03, соответственно, по сравнению с 1,1, 0,01 и -0,06, соответственно для бумаги, покрытой сравнительной композицией D.

ПРИМЕРЫ 104 - 108

Использование продуктов сажи в составах резиновых смесей

Этот пример иллюстрирует использование продуктов сажи примеров 80 - 84 и сравнительного примера 89 в составах резиновых смесей. Полимер измельчают в смесителе Брабендера в течение 1 минуты при 100°C. Добавляют смесь ZnO и продукта сажи и смешивают еще в течение 2 дополнительных минут. Добавляют стеариновую кислоту и FLEXZONE 7P антиоксидант и смешивают в течение 2 дополнительных минут. Образец выгружают, охлаждают и перемешивают при 80°C в течение 1 минуты, добавляют вулканизатор, и перемешивание продолжают в течение еще одной минуты. Затем образец пропускают через двухвалковую мельницу три раза. Составы и характеристики в каждом случае даны в таблицах ниже. NS 114 представляет химически модифицированный олово-связанный растворный SBR, поставляемый Nippon Zeon, Japan. FLEXZONE является зарегистрированной торговой маркой антиоксидантов, поставляемых Uniroyal Chemical, Nauqatuck, CT.

Пример	104	105	106	107	108	Сравнительный
NS114	100	100	100	100	100	100
СВ продукт Пример 80	50					
СВ продукт Пример 81		50				
СВ продукт Пример 82			50			
СВ продукт Пример 83				50		
СВ продукт Пример 84					50	
Контрольный СВ Пример 89						50
ZnO	1	3	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2
FLEXZONE 7P продукт	1	1	1	1	1	1
CBS*	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
MBT**	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Сера	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Всего	159,2	159,2	159,2	159,2	159,2	159,2
* CBS = циклогексилбензотиазилсульфенамид						
** MBT = меркартобензотиазол						

	100% модуль, МПа	300% модуль, МПа	Проч-ность на разрыв, МПа	Удли-нение, %	Твер-дость по Шору А	Связан-ный каучук, %	Тан δ 0°C	Тан δ 70°C	Индекс износа 14% сколь-жение	Индекс износа 21% сколь-жение
Пример 104	4,18	-	19,5	290	60	44,5	0,244	0,114	122	142
Пример 105	3,93	-	16,7	274	60	39,6	0,265	0,137	114	141
Пример 106	4,33	19,1	20,9	314	61	35,2	0,277	0,131	110	132
Пример 107	3,44	15,2	19,6	372	61	30,8	0,304	0,170	103	105
Пример 108	3,67	17,6	19,6	335	60	40,9	0,251	0,122	113	129
Сравнительный	3,25	14,1	18,4	385	60	28,1	0,327	0,173	100	100

Эти данные показывают, что продукты сажи данного изобретения полезны в резиновых композициях. Кроме того, они показывают, что наблюдается существенное увеличение модуля, связанного каучука и сопротивления истиранию, а также существенное снижение Тан δ. Величина эффекта зависит от уровня обработки, а также от конкретных групп, связанных с продуктом сажи.

ПРИМЕРЫ 109 - 112

Использование продуктов сажи в составах резиновых смесей

Этот пример иллюстрирует использование продуктов данного изобретения в нескольких различных составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают из продукта сажи примера 85 и сравнительного продукта сажи примера 90 способом, описанным для примеров 104 - 108, используя нижеописанные составы. DURADENE 715 представляет раствор SBR. DURADENE представляет зарегистрированную торговую марку для SBR продуктов, поставляемых Firestone, Akron OH.

Пример	109	Сравни-тельный	110	Сравни-тельный	111	Сравни-тельный	112	Сравни-тельный
SBR 1500	100	100						
Duradene 715			100	100			50	50
NR					100	100	50	50
СВ продукт Пример 85	50		50		50		50	
Контрольный СВ Пример 90		50		50		50		50
ZnO	3	3	3	3	4	4	3	3
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1,25	1,25	1,25	1	1	1	1,25	1,25
MBT	0,2	0,2	0,2	0,2				
Сера	1,75	1,75	1,75	1,75	1,5	1,5	1,5	1,5
Всего	159,2	159,2	159,2	159,2	159,5	159,5	158,75	158,75

Данные по характеристикам в таблице ниже показывают, что продукты сажи согласно изобретению полезны в некоторых различных составах резиновых смесей.

	100% модуль, МПа	300% модуль, МПа	Проч-ность на разрыв, МПа	Удли-нение, %	Твер-дость по Шору А	Связан-ный каучук, %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Индекс износа 14% скольже-ние	Индекс износа 21% скольже-ние
Пример 109	4,12	19,3	21,9	338	60	29,8	0,241	0,155	84	117
Сравни-тельный	3,70	17,3	23,0	393	62	28,0	0,280	0,182	100	100
Пример 110	4,79	-	14,4	233	63	32,4	0,477	0,146	81	175
Сравни-тельный	4,10	-	16,3	282	61	28,6	0,544	0,173	100	100
Пример 111	3,32	15,1	24,4	456	55	39,1	0,221	0,142	98	135
Сравни-тельный	3,48	17,1	27,3	468	57	43,6	0,240	0,138	100	100
Пример 112	3,77	15,7	19,0	358	58	33,3	0,296	0,156	100	176
Сравни-тельный	3,39	15,4	23,3	441	58	35,1	0,335	0,175	100	100

ПРИМЕР 113

Использование обработанной сажи в составах резиновых смесей

Этот пример иллюстрирует использование обработанной сажи данного изобретения в составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают из обработанной сажи примера 86 и сравнительной сажи примера 89 по способу, описанному в примерах 104 - 108. Составы и данные по характеристикам представлены в следующих таблицах. Эти результаты показывают, что обработанная сажа полезна в этой резиновой смеси. NS 116 представляет химически модифицированный олово-связанный растворный SBR и поставляется Nippon Zeon, Japan.

Пример	113	Сравнительный
NS 116	100	100
СВ продукт Пример 86	50	
СВ Продукт Пример 90		50
ZnO	3	3
Стеариновая кислота	2	2
FLEXZONE 7P	1	1
CBS	1,25	1,25
MBT	0,2	0,2
Сера	1,75	1,75
Всего	159,2	159,2

	100% модуль, МПа	300% модуль, МПа	Проч-ность на разрыв, МПа	Удли-нение, %	Твер-дость по Шору А	Связан-ный каучук, %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Индекс износа 14% скольже-ние	Индекс износа 21% скольже-ние
Пример 113	4,46	17,3	17,3	316	64	28,0	0,787	0,190	72	110
Сравни-тельный	4,12	16,7	21,2	367	63	26,2	0,818	0,219	100	100

ПРИМЕР 114

Использование продуктов сажи в составах резиновых смесей

Этот пример иллюстрирует использование продукта сажи данного изобретения в составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают из продукта сажи примера 87 и сравнительного продукта сажи примера 89 способов, описанных в примерах 104 - 108. Составы и данные характеристик представлены в следующих таблицах. Эти результаты показывают, что продукт сажи полезен в этом составе резиновой смеси.

Пример	114	Сравнительный
NS 116	100	100
СВ продукт пример 87	50	
Контрольный СВ пример 89		50
ZnO	3	3

Стеариновая кислота	2	2
FLEXZONE 7P	1	1
CBS	1,25	1,25
MBT	0,2	0,2
Сера	1,75	1,75
Всего	159,2	159,2

	100% модуль, МПа	300% модуль, МПа	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %	Твердость по Шору А	Связанный каучук, %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
Пример 114	5,04	-	16,8	242	60	39,0	0,816	0,145	88	137
Сравнительный	4,12	16,1	21,2	367	63	26,2	0,818	0,219	100	100

ПРИМЕРЫ 115 - 116

Использование продуктов сажи в составах резиновых смесей

Эти примеры иллюстрируют использование продукта сажи данного изобретения в двух резиновых смесях, которые вулканизуют пероксидом. Резиновые смеси получают из продукта сажи примера 88 и из необработанной сравнительной сажи с йодным числом 120мг/г и DBRA 125мл/100г. Для составов ниже используют способ, описанный в примерах 104 - 108.

Пример	115	Сравнительный	116	Сравнительный
NS-114	100	100		
Duradene 715			100	100
СВ продукт Пример 88	50		50	
Контроль СВ			50	50
ZnO	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2	2	2	2
FLEXZONE 7P	1	1	1	1
Пероксид дикумила	2	2	2	2
Всего	158	158	158	158

Данные характеристик в нижеследующей таблице оказывают, что этот продукт сажи применим в резиновых смесях, в которых используется пероксидный вулканизатор.

	100% модуль, МПа	300% модуль, МПа	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %	Твердость по Шору А	Связанный каучук, %	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
Пример 115	3,66	10,4	23,9	356	61	3,3	0,208	0,119	98	101
Сравнительный	2,94	801	21,8	398	62	18	0,284	0,156	100	100
Пример 115	5,11	11,5	13,9	2,33	67	17,5	0,299	0,152	65	74
Сравнительный	4,07	11,3	20,3	321	61	22,1	0,343	0,180	100	100

ПРИМЕР 117

Использование продукта сажи для окраски тканей

Этот пример иллюстрирует использование сажи данного изобретения для окраски тканей. Образцы тканей помещают на определенное время, указанное ниже, в перемешиваемую дисперсию продукта примера 16, имеющего связанные $C_6H_4SO_3$ -группы в указанных концентрациях, при 100°C. pH доводят как указано. Образцы вынимают, подсушивают, вторично обрабатывают путем помещения на примерно 30 секунд в горячую воду, горячий 1M раствор NaCl или горячий 0,015M раствор $Al_2(SO_4)_3$. Когда pH углеродной дисперсии доведена, то pH растворов NaCl и $Al_2(SO_4)_3$ для последующей обработки доводят, чтобы pH сравнялись. Затем образцы промывают водой и сушат. L значения ниже показывают, что ткани эффективно окрашиваются продуктами сажи. Более низкие значения соответствуют более темным материалам.

ПРОДУКТЫ САЖИ

ПРИМЕР 118

Этот пример иллюстрирует in situ получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

4-аминофенил-2-бензотиазолил дисульфид получают по способу, описанному в публ. Brzezinska, E.; Ternay, Jr., A.L.J. Org. Chem. 1994, vol. 59, pp. 8239 - 8244. 4-амино-фенил-2-бензотиазолил дисульфид (9,79г) растворяют в 300мл этанола при 75°C и добавляют к перемешиваемой взвеси, содержащей 225г гранул сажи в 1 литре этанола и 6,37г 70% азотной кислоты. К полученной взвеси добавляют 10мл раствора NaNO₂ (2,64г). Выделяется газ. После перемешивания в течение 48 часов большая часть этанола испаряется и полученный продукт сажи собирают, промывают водой и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции на протяжении ночи ТГФ и сушки, содержит 1,77% серы, по сравнению с 1,12% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,07ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-(2-C₇H₅NS)-групп.

				Последующая обработка			
Ткань	Углерод конц. М	pH	Время мин.	H ₂ O	NaCl	Al ₂ (SO ₄) ₃	Hunter L
Хлопок	0,1	A	15			X	34,1
Хлопок	0,1	A	45	X			33,6
Хлопок	0,1	A	45		X		30,3
Хлопок	0,1	A	45			X	29,1
Хлопок	0,01	A	45			X	67,4
Лен	0,1	A	45	X			43,2
Лен	0,1	A	45		X		37,3
Лен	0,1	A	45			X	37,8
Шерсть	0,1	3,5	15			X	22,2
Шерсть	0,1	3,5	45	X			18,6
Шерсть	0,1	3,5	45		X		20,0
Шерсть	0,1	3,5	45			X	17,8
Шерсть	0,1	5,5	45			X	28,0
Шелк	0,1	5,5	15			X	34,9
Шелк	0,1	5,5	45	X			34,9
Шелк	0,1	5,5	45		X		41,4
Шелк	0,1	5,5	45			X	22,2
Полиэфир	0,1	A	45			X	45,1
Найлон	0,1	3,5	15			X	41,6
Найлон	0,1	3,5	45	X			35,3
Найлон	0,1	3,5	45		X		35,4
Найлон	0,1	3,5	45			X	27,8
Найлон	0,1	3,5	45			X	34,8

A: pH не доводят

ПРИМЕР 119

Этот пример также иллюстрирует in situ получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

4-Аминофенил-2-бензотиазолил дисульфид (14,1г) получают как в примере 118 и растворяют в растворе, состоящем из 10,1г 37% HCl, 360мл воды и 560мл ацетона. Оранжевый раствор затем добавляют к перемешиваемой взвеси гранул сажи в 0,8 литрах воды и 1,2 литрах ацетона. Раствор NaNO₂ (3,81г) в 60мл воды и 90мл ацетона добавляют к взвеси одной порцией. Выделяется газ.

Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, получая продукт сажи. Продукт сажи промывают водой, собирают фильтрацией и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,77% серы, по сравнению с 1,09% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,07ммоль/г связанных -(C₆H₄)-S-S-(2-C₇H₅NS)-групп.

ПРИМЕР 120

Этот пример также иллюстрирует in situ получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

4-Аминофенил-4'-гидроксифенил дисульфид получают следующим образом. 4-Аминофенил-2-бензотиазолил дисульфид (14,5г) растворяют в 325мл хлороформа, получая оранжевый раствор. На протяжении 30 минут раствор 4-гидрокситиофенола (6,78г) в 60мл хлороформа добавляют по каплям. По завершении добавления, реакционную смесь перемешивают в течение ночи. Раствор в хлороформе экстрагируют в делительной воронке раствором 5,3г 37% HCl, разбавленной 200мл воды. Водный слой собирают, нейтрализуют 5% NaOH и экстрагируют этилацетатом. Этилацетатный слой отделяют, сушат над MgSO₄, и фильтруют. Остаток этилацетата дает 10,5г 4-аминофенил-4'-гидроксифенил дисульфида в виде желтого масла.

К перемешиваемой взвеси 4-аминофенил-4'-гидроксифенил дисульфида (8,13г), полученного как описано выше, в 300мл воды добавляют раствор 6,99г 37% HCl в 750мл воды. Полученную белую суспензию добавляют к взвеси 225г гранул сажи в 1,5 литрах воды и смесь перемешивают в течение 5 минут. Раствор NaNO₂ (2,64г)

в 100мл воды добавляют к взвеси. Выделяется газ. После перемешивания взвеси на протяжении ночи продукт сажи выделяют фильтрацией и промывают водой. Затем продукт сажи сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,67% серы, по сравнению с 1,11% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,09ммоль/г связанных $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-OH$ -групп.

ПРИМЕР 121

Этот пример также иллюстрирует *in situ* получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

К перемешиваемой взвеси 237г гранул сажи в 1,4 литрах воды добавляют раствор 4,44г 4-аминотиофенола и 7,36г 37% HCl в 250мл воды. К полученной взвеси добавляют раствор $NaNO_2$ (2,78г) в 75мл воды. Выделяется газ. Взвесь перемешивают в течение 2,5 часов, фильтруют, и промывают водой. Продукт сажи затем сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,63% серы, по сравнению с 1,11% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,15ммоль/г связанных $-(4-C_6H_4)-SH$ -групп.

ПРИМЕР 122

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

К перемешиваемой взвеси 6-амино-2-меркаптобензотиазола (6,14г) в 300мл воды добавляют 6,99г 37% HCl в 75мл воды. Полученную взвесь охлаждают до 10°C, и добавляют аналогично охлажденный раствор $NaNO_2$ (2,64г) в 50мл воды. Полученную оранжевую взвесь перемешивают в течение 30 минут, затем добавляют к перемешиваемой взвеси 225г гранул сажи в 1,4 литре воды и 300г льда. Выделяется газ. Взвесь перемешивают в течение 2,5 часов и затем фильтруют. Продукт сажи затем промывают водой и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,98 серы, по сравнению с 1,11% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,135ммоль/г связанных $-6-(2-C_7H_4NS)-SH$ -групп.

ПРИМЕР 123

Этот пример также иллюстрирует *in situ* получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис[2-(4-аминофенил)этил]дисульфид получают следующим образом. К кипящему раствору 4-нитрофенилэтилбромида (23г) в смеси 280мл метанола и 70мл воды добавляют раствор $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (31г) в 75мл воды. К реакционной смеси добавляют еще 60мл воды. Условия кипячения с обратным холодильником продливают в течение 5 часов. Полученному светло-желтому раствору дают возможность охладиться до комнатной температуры. Метанол удаляют из раствора на ротаторном испарителе, получая белую кристаллическую водную взвесь. Добавление 300мл воды к взвеси дает слабо мутный раствор. К этому водному раствору натрий 4-нитрофенилэтил-тиосульфата добавляют раствор $Na_2S \cdot 9H_2O$ (120г) в 300мл воды. Реакционная смесь быстро мутнеет и становится слабо-желтой и, после нескольких минут перемешивания, образуется белый осадок. Эту взвесь нагревают до кипения в течение 18 часов, затем охлаждают. Образуется оранжевое масло, которое экстрагируют несколькими порциями этилацетата. Этилацетатные экстракты объединяют, сушат над $MgSO_4$ и фильтруют. Удаление этилацетата дает 12г бис[2-(4-аминофенил)этил]дисульфид в виде оранжевого масла.

К перемешиваемой взвеси бис[2-(4-аминофенил)этил]дисульфида (5,02г), полученного как описано выше, в 200мл воды добавляют раствор 6,67г 37% HCl в 100мл воды. После перемешивания в течение 20 минут получают оранжевый раствор и его добавляют к перемешиваемой взвеси гранул сажи в 1 литре воды. К полученной взвеси добавляют раствор $NaNO_3$ (2,46г) в 100мл воды. Выделяется газ. После перемешивания взвеси на протяжении ночи, продукт сажи фильтруют, промывают водой, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,81% серы, по сравнению с 1,11% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,11ммоль/г связанных $-(4-C_6H_4)-CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2-(4-C_6H_4)-$ групп.

ПРИМЕР 124

Этот пример иллюстрирует *in situ* получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис [2-(4-аминофенил)этил]трисульфид получают следующим образом. К взвеси порошка железа (28,4г) в 300мл воды при 100°C в 500мл колбе Эрленмейера добавляют 1,42г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. 4-нитрофенилэтилтиосульфат (29г), полученный по методике, описанной в общих чертах в примере 123, добавляют к взвеси железа, порциями по 1 грамму, на протяжении 5 минут, поддерживая температуру 96 - 98°C. Во время добавления, колбу встряхивают руками, чтобы обеспечить хорошее смешение. После окончания добавления 4-нитрофенилэтилтиосульфата, добавляют дополнительные 9,5г Fe и продолжают нагревание в течение 5 минут. Как только колба охладится до комнатной температуры, добавляют несколько капель концентрированной NH_4OH , чтобы довести pH реакционной смеси от 5 до 9,5. Затем смесь фильтруют и железо и соли железа промывают двумя порциями по 50мл воды. Желтый фильтрат подкисляют 37% HCl до pH 1. При приблизительно pH 5, начинает образовываться белый осадок. После охлаждения подкисленного фильтрата при 5°C на протяжении ночи, твердое вещество собирают фильтрацией, промывают водой, затем ацетоном, и

сушат на воздухе. Выделяют приблизительно 14,3г S-(4-аминофенилэтил)тиосерной кислоты.

К взвеси 16г S-(4-аминофенилэтил)тиосерной кислоты в 500мл воды добавляют твердый NaHCO_3 , чтобы довести pH до 8. По мере того, как pH повышается, твердое вещество растворяется, давая раствор натрий S-(4-аминофенилэтил)тиосульфата. К нему добавляют раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12,3г) в 150мл воды по каплям на протяжении 30 минут с сопутствующим образованием осадка. После завершения добавления, реакционную смесь перемешивают в течение 15 минут и затем экстрагируют дважды в делительной воронке сначала 200мл, затем 100мл этилацетата. Этилацетатные экстракты объединяют и сушат над MgSO_4 . Этилацетат испаряют, получая желтое твердое вещество. Выход конечного продукта - бис[2-(4-аминофенил)этил] трисульфида составляет 11,3г.

К перемешиваемой взвеси бис[2-(4-аминофенил)этил]трисульфида (11,3г), полученного как описано выше, в 300мл воды добавляют раствор 13,7г 37% HCl , разбавленной в 100мл воды. После перемешивания в течение 20 минут, добавляют дополнительные 200мл воды и смесь осторожно нагревают до 45°C и перемешивают в течение 15 минут, чтобы получить раствор. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют к перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1,2 литрах воды. Затем, раствор NaNO_2 (5,04г) в 100мл воды добавляют к взвеси сажи. Выделяется газ. Реакционную смесь перемешивают на протяжении ночи и продукт сажи выделяют фильтрацией, промывают водой, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,09% серы, по сравнению с 1,11% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,10ммоль/г связанных $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ групп..

ПРИМЕР 125

Этот пример иллюстрирует *in situ* получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

К перемешиваемой взвеси бис(2-аминофенил)дисульфида в 500мл воды добавляют раствор 13,6г 37% HCl в 80мл воды. Полученную взвесь нагревают до 65°C , получая золотистый раствор с коричневым твердым веществом. После фильтрования горячего раствора для удаления твердого вещества, раствор затем добавляют при перемешивании к взвеси гранул сажи (225г) в 1,2 литрах воды, находящейся при комнатной температуре. Раствор NaNO_2 (5,04г) в 90мл воды добавляют затем к взвеси сажи на протяжении минуты. Выделяется газ. Смесь перемешивают в течение 2 часов, фильтруют и промывают водой, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,44% серы, по сравнению с 1,12% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,05ммоль/г связанных $-(2-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(2-\text{C}_6\text{H}_4)-$ групп.

ПРИМЕР 126

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120 мг/г и DBPA 125 мл/100 г.

Бис (3-аминофенил)дисульфид получают следующим образом из бис(3-нитрофенил)дисульфида по методике, аналогичной методике, описанной W.A. Sheppard in Organic Synthesis, Coll. Vol. 5, p. 843. К 13,7г твердого 3-нитробензолсульфонил хлорида добавляют 46мл 47% иодистоводородной кислоты (HI), получая темно-коричневую смесь. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2,5 часов. Во время реакции, побочный продукт йода сублимируется в водном конденсаторе и его удаляют через соответствующие интервалы, чтобы предотвратить закупорку конденсатора. После охлаждения реакционной смеси, добавляют NaHSO_3 , чтобы нейтрализовать оставшийся иод. Полученную взвесь фильтруют, чтобы собрать твердое вещество, и твердое вещество промывают 200мл воды. Затем твердое вещество экстрагируют на фильтре 300мл ацетона, получая оранжевый раствор. Удаление ацетона дает 8,4г бис(3-нитрофенил)дисульфида в виде оранжевого твердого вещества.

К перемешиваемой взвеси бис(3-нитрофенил)дисульфида (8,4г) в 100мл воды добавляют раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (20,4г) в 100мл воды. Реакционную смесь нагревают до температуры кипения флегмы, и при этой температуре получают темно-красный раствор. После кипячения в течение 18 часов, добавляют еще 5г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нагревание продолжают в течение 2 часов. К охлажденной реакционной смеси добавляют по каплям 3,5г 30% H_2O_2 . Белый осадок, который образуется, экстрагируют дважды 100мл этилацетата. Этилацетатные экстракты объединяют и сушат над MgSO_4 . Удаление этилацетата дает 5,9г бис(3-аминофенил)дисульфида.

К перемешиваемой взвеси бис(3-аминофенил)дисульфида (10,2г), полученного как описано выше, в 0,7 литрах воды добавляют раствор 18г 37% HCl в 50мл воды. Этот раствор охлаждают до 10°C , и затем добавляют аналогично охлажденный раствор NaNO_2 (6,1г) в 75мл воды. Эту смесь затем добавляют к перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1,8 литрах воды. Выделяется газ. После перемешивания в течение 2 часов, выделяют продукт сажи фильтрацией, промывают водой и сушат при 115°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,71% серы, по сравнению с 1,11% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,09ммоль/г связанных $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-$ групп.

ПРИМЕР 127

Этот пример иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

6-Амино-1,2,3-бензотиадиазол получают по способу описанному Ward, E.R.; Poesche, W.H.; Hiquins, D., and Heard, D.D.J. Chem. Soc. 1962, pp. 2374 - 2379. Раствор 3,5г HCl в 50мл воды добавляют к твердому

6-амино-1,2,3-бензотиадиазолу (2,38г), и полученный раствор охлаждают до 10°C. Затем добавляют холодный раствор NaNO_2 (1,1г) в 50мл, и затем эту смесь добавляют к перемешиваемой взвеси гранул сажи (105г) в 500мл воды и 100г льда. Выделяется газ. После перемешивания смеси в течение 3 часов, продукт сажи собирают фильтрацией, промывают водой и изопропанолом, и сушат на воздухе до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,50% серы, по сравнению с 1,06% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,14ммоль/г связанных -6-($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$)-групп.

ПРИМЕР 128

Этот пример иллюстрирует *in situ* получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 12 мг/г и DBPA 125мл/100г.

N-морфолино-(6-аминобензотиазол)-2-сульфонамид получают следующим образом. Раствор NaI_3 , получают путем добавления I_2 (35,5г) к водному раствору, состоящему из NaI (47г), растворенного в 150мл воды. Затем 6-амино-2-меркаптобензотиазол (6,5г) добавляют к раствору, состоящему из NaOH (2,84г) в 50мл воды. После перемешивания в течение 15 минут, получают красно-коричневый раствор, к которому добавляют морфолин (9,28г). К этой смеси добавляют предварительно приготовленный раствор NaI_3 . Образуется коричневый осадок и эту взвесь перемешивают в течение 4 часов. Твердое вещество выделяют фильтрацией и сушат на воздухе. Твердое вещество суспендируют в 75мл этанола и 3,34г морфолина. К этой суспензии по каплям добавляют раствор 3,24 I_2 в 60мл этанола на протяжении 20 минут. После перемешивания смеси при комнатной температуре на протяжении ночи, этанол удаляют на роторном испарителе и остаток промывают водным раствором NaI , чтобы удалить непрореагировавший иод. Продукт собирают фильтрацией, промывают 250мл воды, и затем сушат в вакуумном сушильном шкафу при 60°C в течение 6 часов. 9,2г N-морфолино-(6-аминобензотиазол)-2-сульфонамида выделяют с чистотой 80%.

К перемешиваемой взвеси, содержащей гранулы сажи (175г), N-морфолино-(6-аминобензотиазол)-2-сульфонамид (7,0 г) и NaNO_2 (1,96г) в 1 литре воды, добавляют раствор, состоящий из 5,43г 37% HCl , разбавленной в 75мл воды. Выделяется газ. После перемешивания взвеси в течение 48 часов, продукт сажи отфильтровывают, промывают водой, и сушат при 100°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,62% серы, по сравнению с 1,12% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,08ммоль/г связанных -6-(2- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}$)-S-NRR' групп, где RR' представляет $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -.

ПРИМЕР 129

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)тетрасульфид получают следующим образом. В атмосфере азота, получают раствор 9,74г 4-аминотиофенола в 150мл безводного тетрагидрофурана (ТГФ). Затем раствор охлаждают на бане сухой лед/этанол. Добавляют бутиллитий в колбу и образуется плотный желтый осадок. В колбу добавляют еще 125мл ТГФ и колбу нагревают на бане с ледяной водой до 5°C. Монохлорид серы, S_2Cl_2 (2,80мл) добавляют к взвеси в течение 5 секунд, получая красный раствор. После выдерживания на протяжении ночи при -15°C, реакционную смесь нагревают до комнатной температуры и удаляют ТГФ на роторном испарителе. Оранжевое масло повторно растворяют в CH_2Cl_2 , фильтруют через Целит, чтобы удалить нерастворимый LiCl , и сушат над MgSO_4 . После фильтрования раствора для удаления MgSO_4 , CH_2Cl_2 удаляют, получая 11,4г бис(4-аминофенил)тетрасульфид в виде оранжевого масла.

Раствор 13г 37% HCl в 75мл воды добавляют к взвеси бис(4-аминофенил)тетрасульфида (10г), полученной как описано выше, в 200мл воды, и полученную смесь перемешивают в течение 15 минут. Оранжево-красную суспензию охлаждают до 10°C и аналогично охлажденный раствор NaNO_2 (4,8г) в 60мл воды добавляют на протяжении 1 - 2 минут. Полученную оранжево-желтую взвесь объединяют с перемешиваемой взвесью гранул сажи (213г) в 1 литре воды и 200 льда. Выделяется газ. После перемешивания смеси на протяжении ночи, продукт сажи отделяют фильтрацией, промывают водой, и сушат при 120°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,40% серы, по сравнению с 1,23% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,09ммоль/г связанных -(4- C_6H_4)-S-S-S-(4- C_6H_4)-групп.

ПРИМЕР 130

Этот пример также иллюстрирует *in situ* получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)тетрасульфид получают следующим образом. К перемешиваемой взвеси 4-нитрохлорбензола (59г) в 600мл воды добавляют раствор, состоящий из $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (240г), растворенного в 200мл воды. Полученную смесь нагревают до кипения флегмы в течение 45 минут и продолжают кипятить в течение 17 часов. По окончании 17 часов в колбе присутствует небольшое количество масла. После того, как смесь охладится до комнатной температуры, водный раствор декантируют от масла и затем фильтруют. Затем, к водному фильтрату добавляют порошок элементарной серы (72г) и полученную взвесь нагревают до кипения. Спустя 22 часа, в реакционной смеси присутствует большое количество оранжевого масла. Нагрев прекращают и реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Оранжевое масло экстрагируют в 500мл этилацетата. После того, как раствор этилацетата отфильтруют и высушат над MgSO_4 , этилацетат удаляют, получая бис(4-аминофенил)тетрасульфид в виде оранжевого масла.

Бис(4-аминофенил)тетрасульфид (10,5г), полученный как описано выше, перемешивают в 300мл воды, и

туда добавляют раствор 13,7г 37% HCl, разбавленной в 100мл воды. После перемешивания в течение 15 минут, добавляют еще 200мл воды. Перемешивание еще в течение 45 минут приводит к получению тонко измельченной суспензии. Суспензию отфильтровывают, чтобы удалить твердое вещество, и фильтрат объединяют с перемешиваемой взвесью гранул сажи (225г) в 1,2 литрах воды. Затем, к суспензии сажи добавляют раствор NaNO₂ (5,04г) в 50мл воды. Выделяется газ. После перемешивания смеси на протяжении ночи, продукт сажи выделяют фильтрацией, промывают водой и сушат при 120°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,36% серы, по сравнению с 1,09% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,10ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 131

Продукт сажи, имеющий связанные -(4-C₆H₄)-S-S-S-S-(4-C₆H₄)-группы, получают по способу примера 130 и используя суспензию 7,03г 4-аминофенил тетрасульфида в 200мл воды, раствор 9,09г 37% HCl в 75мл, раствор 3,36г NaNO₂ в 100мл воды, и взвесь 22,5г тех же самых гранул сажи в 1,2 литрах воды.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,63% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,05ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРОДУКТ 132

Продукт сажи, имеющий связанные -(4-C₆H₄)-S-S-S-S-(4-C₆H₄)-группы, получают по способу примера 130 и используя суспензию 5,27г 4-аминофенил тетрасульфида в 200мл воды, раствор 6,82г 37% HCl в 75мл, раствор 2,52г NaNO₂ в 100мл воды, и взвесь 225г тех же самых гранул сажи в 1,2 литрах воды.

Образец продукта сажи, после экстракции ТГФ на протяжении, ночи и сушки, содержит 1,54% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,03ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 133

Продукт сажи, имеющий связанные -(4-C₆H₄)-S-S-S-S-(4-C₆H₄)-группы, получают по способу примера 130 и используя суспензию 3,22г 4-аминофенил тетрасульфида в 200мл воды, раствор 4,16г 37% HCl в 75мл, раствор 1,54г NaNO₂ в 100мл воды, и взвесь 206г тех же самых гранул сажи в 1,2 литрах воды.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении, ночи и сушки, содержит 1,26% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,02ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 134

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Жидкий 4-аминостирол (4,02г) добавляют к разбавленному водному кислому раствору, полученному заранее путем добавления 7,33г 37% HCl в 150мл воды. После перемешивания смеси в течение 5 минут, получают желтый раствор и добавляют к перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1,2 литрах воды. Добавляют раствор NaNO₂ (2,94г), растворенного в 50мл воды, что приводит к образованию газа. После перемешивания смеси в течение 3 часов, продукт сажи выделяют фильтрацией, промывают водой и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 0,46% водорода, по сравнению с 0,37% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,06ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-CH=CH₂-групп.

ПРИМЕР 135

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

S-(4-аминофенил)тиосерную кислоту (6,60г) получают по способу, описанному Tanaka et al., Chem. Pharm. Bull. 1974, vol. 22, p. 2725, и ее растворяют в 600мл воды, содержащей 3,50г 37% HCl. Этот раствор добавляют к перемешиваемой взвеси гранул сажи (215г) в 1,2 литрах воды. Затем, водный раствор NaNO₃ (2,52г) в 30мл воды добавляют к взвеси. Выделяется газ. После перемешивания смеси в течение 2 часов, затем выдерживания смеси на протяжении ночи, продукт сажи выделяют фильтрацией, промывают водой и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,58% серы, по сравнению с 1,23% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,05ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-SO₃H-групп.

ПРИМЕР 136

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис[4-(4'-аминобензолсульфонамидо)фенил]дисульфид получают следующим образом. К N-ацетилсульфанилил хлориду (20,0г), перемешиваемому в ацетоне (500мл) при комнатной температуре добавляют 4-аминофенил дисульфид (10,12г), а затем пиридин (7,09). Мутной желто-оранжевой реакционной смеси дают возможность перемешиваться в течение 20 минут, и в это время образуется прозрачный, золотисто-желтый раствор. 7,5мл 37% HCl добавляют к 45мл воды, и этот кислый раствор добавляют к реакционной смеси. Ацетон удаляют, и оставшуюся смесь разбавляют 100мл воды и экстрагируют этилацетатом (2 x 200мл). Объединенные этилацетатные экстракты промывают водой (5 x 100мл), промывают насыщенным соляным раствором (1 x 100мл), сушат над Na₂SO₄, и фильтруют. Удаление этилацетата дает

29,37г неочищенного продукта в виде желтовато-коричневой пены. Это вещество добавляют в колбу, содержащую ТГФ (150мл), и 2N HCl (150мл). Полученную взвесь нагревают до температуры кипения флегмы. После 24 часов кипячения, добавляют 48мл 2N HCl, и реакционную смесь продолжают кипятить с обратным холодильником в течение 22 часов. Прозрачному оранжевому раствору дают возможность охладиться до комнатной температуры и осторожно подщелачивают с помощью твердого NaHCO_3 , и полученную смесь экстрагируют этилацетатом (3 x 200мл). Объединенные этилацетатные экстракты промывают водой (4 x 200мл) до нейтрализации, сушат над Na_2SO_4 и фильтруют. Удаление этилацетата дает 20,2г требуемого продукта в виде желтого твердого вещества.

Бис[4-4-(4'-аминобензолсульфонамидо)фенил]дисульфид (18,83г), полученный как описано выше, растворяют в смеси 500мл воды, 632,4г ацетона и 13,65г 37% HCl. Этот желтый раствор охлаждают на бане с ледяной водой, и добавляют NaNO_2 (13,65г), получая темно-красный раствор, содержащий оранжевый осадок. Эту смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1/1 смеси ацетон/вода (суммарно 1,5 литра). Выделяется газ. Суспензию перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт сажи промывают водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,21% серы, по сравнению с 1,14% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,084ммоль/г связанных $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{NH}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}\text{SO}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ групп.

ПРИМЕР 137

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

p-Фенилендиамин (4,87г) растворяют в 250мл воды, содержащей 9,11г 37% HCl. Раствор охлаждают на бане со льдом, и добавляют раствор 3,36г NaNO_2 , растворенного в 125мл воды. Полученный сине-зеленый раствор добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении, ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

ПРИМЕР 138

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

p-Фенилендиамин (2,43г) растворяют в 250мл воды, содержащей 9,11г 37% HCl. Раствор охлаждают на бане со льдом, и добавляют раствор 3,36г NaNO_2 , растворенного в 125мл воды. Полученный сине-зеленый раствор добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

ПРИМЕР 139

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

2,2'-бис(6-аминобензотиазолил)дисульфид получают следующим образом. 6-Амино-2-меркаптобензотиазол (15,0г) добавляют к 500мл воды. К этой взвеси добавляют раствор NaOH (3,3г), растворенного в 1 литре воды, и смесь перемешивают в течение 1 часа при комнатной температуре до тех пор, пока большая часть тиола не растворится. Раствор, содержащий NaI (24,73г) и I_2 (10,47г) в 750мл воды, добавляют к раствору тиолата постепенно на протяжении 1,5 часа при энергичном перемешивании. Во время добавления, образуется плотная взвесь, содержащая образовавшееся желтоватое твердое вещество. После добавления и продолжения перемешивания в течение еще 45 минут, твердое вещество выделяют фильтрацией.

2,2'-бис(6-аминобензотиазолил)дисульфид (12,23г), полученный как описано выше, добавляют к 600мл воды, содержащей 13,66г 37% HCl. Эту желтую взвесь охлаждают на бане со льдом, и добавляют раствор 5,04г NaNO_2 , растворенного в 50мл воды. Полученную темно-коричневую смесь добавляют одной порцией к интенсивно перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт промывают водой и изопропанолом, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,69% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,054ммоль/г связанных $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})-\text{S}-\text{S}-2-(6-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})-$ групп.

ПРИМЕР 140

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

4-аминофенил-4-аминобензил сульфид получают следующим образом. Раствор NaOH (7,1г) в воде (200мл) добавляют к смеси 4-аминотиофенола (19,8г) в 190мл воды. Смесь перемешивают до тех пор, пока большая часть тиофенола не растворится. К этой смеси добавляют 4-нитробензил хлорид (25,8г) порциями при хорошем перемешивании. Полученный желтый раствор затем перемешивают при кипячении с обратным холодильником в течение 1,5 часов, во время которого происходит выделение густого красного масла. По окончании реакции, смеси дают возможность охладиться до комнатной температуры, и красное масло отделяется в виде воскообразного твердого вещества. Твердое вещество экстрагируют этилацетатом (400мл, а затем 100мл), и объединенные этилацетатные экстракты сушат над Na_2SO_4 и фильтруют. Удаление этилацетата дает 38,65г 4-аминофенил-4-нитробензил сульфида.

Весь упомянутый выше продукт растворяют в смеси этанола (235мл) и воды (780мл). К этому раствору добавляют 37% HCl (27,83г) и порошок железа (49,78г) и взвесь перемешивают при кипячении с обратным холодильником в течение 3 часов. После охлаждения до комнатной температуры, добавляют 200мл воды, и смесь экстрагируют этилацетатом (600мл, а затем 200мл). Объединенные этилацетатные экстракты сушат над Na_2SO_4 и фильтруют. Удаление этилацетата дает 31,53г требуемого продукта.

4-аминофенил-4-аминобензил сульфид (7,77г), полученный как описано выше, добавляют к 250мл воды, содержащей 13,7г 37% HCl. Полученный раствор охлаждают на бане со льдом и добавляют раствор 5,04г NaNO_2 , растворенного в 125мл воды. Полученную смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт сажи собирают фильтрацией, промывают водой, затем этанолом, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,38% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,12ммоль/г связанных $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{CH}_3-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ групп.

ПРИМЕР 141

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)тиосульфат получают по модифицированной методике способа, описанного Leitch, L.; Baker, B.; Brickman, L. Can. J. Res. Sect. B 945, 23, 139. К хорошо перемешиваемой смеси тиомочевины (11,4г) в ацетоне (175мл) добавляют пиридин (16,85мл), а затем N-ацетилсульфанил хлорид (35,05г). Появляется желтая окраска. Эту смесь нагревают до температуры кипения флегмы и перемешивают в этих условиях в течение 80 минут. Затем реакционной смеси дают возможность охладиться до комнатной температуры, и при этом осаждается рыхлое твердое вещество. После удаления ацетона, добавляют 500мл горячей воды. Образуется светло-желтый осадок, который отделяют фильтрацией, получая 22,7г бис(4-ацетамидофенил)тиосульфата.

Получают требуемый конечный продукт по модифицированной методике, описанной Bere, C.; Smiles, S. J. Chem. Soc. 1924, 2359. Весь бис(4-ацетамидофенил)тиосульфат, полученный выше, (22,7г), растворяют в 250мл ТГФ, и добавляют 250мл 2N HCl. Смесь нагревают до температуры кипения и перемешивают в течение 5 часов. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры, большую часть ТГФ удаляют и осторожно добавляют твердый NaHCO_3 до тех пор, пока не перестанет выделяться газ. Образуется оранжевый осадок, который отделяют фильтрацией, получая требуемый бис(4-аминофенил)тиосульфат (10,3г).

Бис(4-аминофенил)тиосульфат (9,46г), полученный как описано выше, добавляют к 250мл воды, содержащей 13,65г 37% HCl, и мутно-желтую смесь охлаждают на бане со льдом. К этой смеси добавляют раствор 5,04г NaNO_2 , растворенного в 125мл воды. Образуется желтая коллоидальная суспензия. Полученную смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт промывают водой и собирают фильтрацией. Продукт затем промывают этанолом, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,85% серы, по сравнению с 1,30% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,086ммоль/г связанных $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ групп.

ПРИМЕР 142

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминобензил)сульфид получают следующим образом. Раствор 4-нитробензил хлорид (55,0г) в 500мл ТГФ добавляют медленно, при хорошем перемешивании, к раствору $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (43,2г) в 1 литре воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 18 часов. Удаление ТГФ и фильтрация дает 46,8г бис (4-нитробензил)сульфида.

Все это вещество растворяют в 530мл этанола. Добавляют воду (1,1 литр), за которым следует добавление 530мл 2N HCl и 69,1г порошка железа. При энергичном перемешивании, смесь нагревают при температуре флегмы в течение 3 часов. После охлаждения до комнатной температуры, добавляют 800мл воды, и реакционную смесь экстрагируют 1900мл этилацетата несколькими порциями. Объединенные этилацетатные экстракты сушат над Na_2SO_4 , и фильтруют. Удаление этилацетата дает 28,9г требуемого бис(4-аминобензил)сульфида.

Бис(4-аминобензил)сульфид (12,8г), полученный как описано выше, добавляют к 700мл воды, содержащей 21,3г 37% HCl. Полученный раствор перемешивают в течение 2 часов и затем охлаждают на бане со льдом. Добавляют раствор 7,84г NaNO_2 , растворенного в 75мл воды. Полученную коричневую коллоидальную суспензию добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (350г) в 2,5 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении, ночи и затем фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,34% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,11ммоль/г связанных $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ групп.

ПРИМЕР 143

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминобензил)сульфид (10,99г), полученный как описано для примера 142, добавляют к 700мл воды, содержащей 18,2г 37% HCl. После перемешивания в течение 2 часов, раствор охлаждают на бане со льдом. Раствор 6,72г NaNO₂, растворенного в 75мл воды, добавляют. Полученную коричневую коллоидальную суспензию добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного

веса. Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,40% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,125ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-CH₂-S-CH₂-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 144

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(3-аминобензил)сульфид получают следующим образом. Раствор 3-нитробензил хлорида (55,0г) в 500мл ТГФ добавляют к раствору Na₂S · 9H₂O (43,2г) в 1 литре воды медленно при хорошем перемешивании. Эту смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 18 часов. Удаление ТГФ и фильтрация дает 45,8г бис(3-нитробензил)сульфида.

Все это вещество растворяют в 530мл этанола. 1,1 литра воды добавляют, а затем 140мл 2N HCl и 67,64г порошка железа. При энергичном перемешивании, смесь нагревают до температуры кипения флегмы в течение 4,5 часов. Добавляют еще порошка железа (15,0г) и реакцию продолжают при кипячении с обратным холодильником в течение дополнительного 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры, реакционную смесь экстрагируют несколько раз этилацетатом. Объединенные этилацетатные экстракты сушат над Na₂SO₄, и фильтруют. Удаление этилацетата дает 33,1г требуемого бис(3-аминобензил)сульфида.

Бис(3-аминобензил)сульфид (10,99г), полученный как описано выше, добавляют к 400мл воды, содержащей 18,2г 37% HCl. После перемешивания в течение 2 часов, раствор охлаждают на бане со льдом. Добавляют раствор 6,72г NaNO₂, растворенного в 75мл воды. Полученную коричневую коллоидальную суспензию добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Суспензию перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении, ночи и сушки, содержит 1,50% серы, по сравнению с 1,21% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,09ммоль/г связанных -(3-C₆H₄)-CH₂-S-CH₂-(3-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 145

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(3-аминобензил)сульфид (16,48г), полученный как описано выше для примера 144, добавляют к 500мл воды, содержащей 27,32г 37% HCl. После перемешивания в течение 2 часов, раствор охлаждают на бане со льдом. Добавляют раствор 10,1г NaNO₂, растворенного в 75мл воды. Полученную коричневую коллоидальную суспензию добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (450г) в 3 литрах воды, содержащей 300г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянной

веса. Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,30% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,094ммоль/г связанных -(3-C₆H₄)-CH₂-S-CH₂-(3-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 146

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминобензил)дисульфид получают следующим образом. Смесь 4-нитробензил хлорида (40,0г) в 933мл метанола и 233мл воды нагревают до тех пор, пока не образуется раствор. К этому добавляют медленно, при хорошем перемешивании, раствор Na₂S₂O₃ · 5H₂O (72,34г) в 233мл воды. Смесь затем перемешивают при кипячении с обратным холодильником в течение 4 часов. После охлаждения до комнатной температуры, большую часть метанола удаляют, и к водному раствору (приблизительно 300мл) добавляют раствор Na₂CO₃ в 600мл воды. Раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 18 часов, и в это время образуется окрашенная в кремовый цвет непрозрачная смесь. Осадок выделяют фильтрацией и промывают водой, получая 37,1г бис(4-нитробензил)дисульфида.

Бис(4-нитробензил)дисульфид (10,0г) растворяют в 1,5 литрах этанола (нагревание до приблизительно 73°C и последующая фильтрация требуется для того, чтобы получить прозрачный раствор). К этому нагретому раствору добавляют 0,5 литра воды, 30мл 2N HCl, и 16,4г порошка железа. Затем температуре дают возможность понизиться до приблизительно 45°C и реакционную смесь продолжают выдерживать при этой температуре в течение 8 часов. Реакционную смесь затем нагревают до температуры кипения флегмы и выдерживают при этой температуре в течение 3,5 часов. После охлаждения до комнатной температуры, смесь затем экстрагируют несколько раз этилацетатом. Объединенные этилацетатные экстракты сушат над Na₂SO₄,

и фильтруют. Удаление этилацетата дает 4,69г требуемого бис(4-аминобензил)-дисульфида.

Бис(4-аминобензил)дисульфид (9,32г), полученный как описано выше, добавляют к 250мл воды, содержащей 13,66г 37% HCl. После перемешивания в течение 2 часов, раствор охлаждают на бане со льдом. Добавляют раствор 5,04г NaNO₂, растворенного в 125мл воды. Эту смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,55% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,086ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-CH₂-S-S-CH₂-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 147

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(3-аминобензил)дисульфид получают следующим образом. Раствор Na₂S₂O₃ · 5H₂O (72,34г) в 233мл воды медленно, при хорошем перемешивании, добавляют к раствору 3-нитробензил хлорида (40,0г) в 933мл метанола и 233мл воды. Полученную смесь затем перемешивают при кипячении с обратным холодильником в течение 4 часов. После охлаждения до комнатной температуры, большую часть метанола удаляют, и водный слой экстрагируют этилацетатом. Удаление воды из водного слоя дает 69,04г натриевой соли 3-нитробензил тиосульфата.

Раствор Na₂CO₃ (124,83г) в 1 литре воды постепенно добавляют к раствору натриевой соли 3-нитробензил тиосульфата (39,21г) в 800мл воды при хорошем перемешивании. После перемешивания при комнатной температуре в течение 18 часов, образуется окрашенная в кремовый цвет непрозрачная смесь. Осадок выделяют фильтрацией и промывают водой, получая 16,8г бис(3-нитробензил)дисульфида.

Бис(3-нитробензил)дисульфид (7,5г) растворяют в 1,5 литрах этанола (нагревают и затем фильтруют, пока он теплый, получая прозрачный раствор). К этому нагретому раствору добавляют 750мл воды, 22,5мл 2N HCl и 12,3г порошка железа. Реакционную смесь затем дополнительно нагревают до ниже температуры кипения флегмы, и нагревание продолжают в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры, добавляют 400мл воды, и смесь затем экстрагируют несколько раз этилацетатом. Объединенные этилацетатные экстракты сушат над Na₂SO₄, и фильтруют. Удаление этилацетата дает 5,15г требуемого бис(3-аминобензил)дисульфида.

Бис(3-аминобензил)дисульфид (9,99г), полученный как описано выше, добавляют к 250мл воды, содержащей 14,6г 37% HCl. После перемешивания в течение 2 часов, раствор охлаждают на бане со льдом. Раствор 5,4г NaNO₂, растворенного в 125мл воды, добавляют. Эту смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (241г) в 2 литрах воды, содержащей 280г льда. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,62% серы, по сравнению с 1,00% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,097ммоль/г связанных -(3-C₆H₄)-CH₂-S-S-CH₂-(3-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 148

Этот пример дополнительно иллюстрирует in situ способ получения продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

N-морфолино-(4-аминофенил)сульфенамид получают следующим образом. Раствор I₂ (14,2г) в этаноле (300мл) добавляют к хорошо перемешиваемому раствору, содержащему 4-диаминофенил дисульфид (13,9г) и морфолин (24,4г) в этаноле (300мл). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 часов. Удаление этанола дает густое, почти черное масло. Его повторно растворяют в 750мл этилацетата и промывают несколько раз водой. Этилацетатный слой сушат Na₂SO₄, и фильтруют. Удаление этилацетата дает 19,6г требуемого N-морфолино-(4-аминофенил)сульфенамида.

N-морфолино-(4-аминофенил)сульфенамид (9,46г), полученный как описано выше, добавляют к хорошо перемешиваемой смеси сажи (225г), льда (280г) и воды (2 литра). К этому добавляют раствор 3,36г NaNO₂, растворенного в 75мл воды, с последующим добавлением раствора 37% HCl (4,66г) в 75мл воды. Взвесь перемешивают в течение 5 часов, фильтруют, чтобы собрать продукт сажи, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,26% серы, по сравнению с 1,21% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,02ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-NRR', где RR' представляет CH₂CH₂OCH₂CH₂-.

ПРИМЕР 149

Этот пример также иллюстрирует in situ способ получения продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

N-морфолино-(4-аминофенил)сульфенамид (9,46г), полученный как описано для примера 148 выше, добавляют к хорошо перемешиваемой смеси сажи (225г), льда (280г), и воды (2 литра). К этому добавляют раствор 3,36г NaNO₂, растворенного в 75мл воды, с последующим добавлением раствора 37% HCl (9,32г) в 75мл воды. Взвесь перемешивают в течение 5 часов, фильтруют, чтобы собрать продукт сажи, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,34% серы, по

сравнению с 1,21% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,04ммоль/г связанных $-(4-C_6H_4)-S-NRR'$, где RR' представляет $CH_2CH_2OCH_2CH_2-$.

ПРИМЕР 150

Этот пример также иллюстрирует *in situ* способ получения продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис[2-(4-аминобензолсульфонамидо)этил]дисульфид получают следующим образом. К хорошо перемешиваемой смеси N-ацетилсульфанилил хлорида (1,26г) в 50мл CH_2Cl_2 на бане со льдом добавляют триэтиламин (559г) с последующим добавлением цистамина (2,2'-диаминоэтил дисульфид, 400г). Баню со льдом удаляют, и реакционную смесь перемешивают в течение 18 часов при комнатной температуре. Удаление CH_2Cl_2 дает коричневатое-желтое твердое вещество, которое перемешивают энергично в 50мл воды в течение 3 часов и фильтруют, получая 1,24г бис[2-(4-ацетамидобензолсульфонамидо)этил]дисульфида.

Образец бис[2-(4-ацетамидобензолсульфонамидо)этил]-дисульфида (1,00г) нагревают до температуры кипения флегмы в смеси 40мл этанола и 40мл 2N HCl, и перемешивают при этой температуре в течение 3 часов. После охлаждения до комнатной температуры, добавляют 200мл воды и смесь подщелачивают осторожным добавлением твердого $NaHCO_3$. Образуется белый осадок, который выделяют экстракцией щелочного водного слоя этилацетатом (2 x 150мл). Объединенные этилацетатные экстракты сушат над Na_2SO_4 и фильтруют. Удаление этилацетата дает 735мг требуемого бис[2-(4-аминобензолсульфонамидо)этил]дисульфида.

Бис[2-(4-аминобензолсульфонамидо)этил]дисульфид (15,6г), полученный как описано выше, добавляют к 275мл воды, содержащей 13,6г 37% HCl, и смесь охлаждают на бане со льдом. Затем, раствор 5,04г $NaNO_2$, растворенного в 60мл воды, добавляют к смеси. Полученную желтую взвесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1,2 литрах воды. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают водой, собирают фильтрацией, и сушат при 100°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,06% серы, по сравнению с 1,21% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,07ммоль/г связанных $-(4-C_6H_4)-SO_2NH-CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2-NHSO_2-(4-C_6H_4)-$ групп.

ПРИМЕР 151

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

2-(4-аминофенил)-1,3-дитиан получают по модифицированной методике, описанной Truce, W.; Roberts, F J. Org. Chem. 1963, 28, 961. К хорошо перемешиваемой смеси 4-ацетамидобензальдегида (12,7г) в 200мл уксусной кислоты добавляют $MqCl_2$ (5,57г), а затем 1,3-пропан дитиол (8,44г). Реакционная смесь становится белой после добавления дитиола. Эту смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов. Белый осадок отделяют фильтрацией, промывают несколько раз водой, и сушат, получая 12,5г 2-(4-ацетамидофенил)-1,3-дитиана.

Все 12,5г 2-(4-ацетамидофенил)-1,3-дитиана растворяют в 150мл этанола. Всего 150мл этанола. Всего 150мл 2N HCl добавляют, и реакционную смесь нагревают до температуры кипения флегмы. После взаимодействия при этой температуре в течение 6 часов, прозрачному желтому раствору дают возможность охладиться до комнатной температуры и затем подщелачивают разбавленным раствором NaOH. Полученный светло-желтый осадок отделяют фильтрацией, промывают водой до нейтрализации, и сушат, получая 14,8г требуемого 2-(4-аминофенил)-1,3-дитиана.

2-(4-аминофенил)-1,3-дитиан (7,13г), полученный как описано выше, добавляют к 250мл воды, содержащей 6,83г 37% HCl и охлаждают на бане со льдом. Добавляют раствор 2,52г $NaNO_2$, растворенного в 125мл воды. Эту смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 2 литрах воды, содержащей 200г льда. Взвесь перемешивают в течение 4,5 часов и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,65% серы, по сравнению с 1,21% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,07ммоль/г связанных $-(4-C_6H_4)-2-(1,3-дитиан)-$ групп.

ПРИМЕР 152

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

2-(4-аминофенил)-1,3-дитиан (4,75г), полученный как описано в примере 151, добавляют к 250мл воды, содержащей 4,55г 37% HCl. Затем смесь охлаждают на бане со льдом и раствор 1,68г $NaNO_2$, растворенного в 125мл воды, добавляют. Полученную смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (112,5г) в 2 литрах воды, содержащей 100г льда. Взвесь перемешивают в течение 4,5 часов и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт промывают водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,47% серы, по сравнению с 1,21% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,04ммоль/г связанных $-(4-C_6H_4)-2-(1,3-дитиан)-$ групп.

о 4

ПРИМЕР 153

Этот пример также иллюстрирует *in situ* получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с

йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

N,N'-бис-(4-аминофенил)пиперазиносульфенамид получают следующим образом. Раствор I₂ (21,6г) в 800мл этанола добавляют к хорошо перемешиваемому раствору 4,4-диаминофенилдисульфида (21,3г) и пиперазина (36,7г) в 1 литре этанола при комнатной температуре. Темно-окрашенную реакционную смесь перемешивают при этой температуре в течение 16 часов и затем фильтруют. Окрашенный в кремовый цвет осадок промывают водой и фильтруют, получая 25,1г требуемого N,N'-бис-(4-аминофенил)пиперазиносульфенамида.

N,N'-бис-(4-аминофенил)пиперазиносульфенамид (11,2г), полученный как описано выше, добавляют к хорошо перемешиваемой смеси сажи (225г), льда (280г) и воды (2 литра). К этому добавляют раствор 5,04г NaNO₂, растворенного в 75мл воды, а затем раствор 37% HCl (13,65г) в 75мл воды. Взвесь перемешивают на протяжении ночи и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Продукт промывают водой, фильтруют и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,91% серы, по сравнению с 1,21% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,11ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-(1,4-C₄H₈N₂)-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 154

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)дисульфид (4,19г) растворяют в 230мл воды, содержащей 7,32г 37% HCl. Раствор затем охлаждают на бане со льдом и добавляют раствор 2,64г NaNO₂, растворенного в 40мл воды. Эту смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1200мл воды, содержащей небольшое количество льда. Взвесь перемешивают в течение 2 часов и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,55% серы, по сравнению с 1,10% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,07ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 155

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)дисульфид (8,55г) растворяют в 180мл воды, содержащей 14,65г 37% HCl. Раствор затем охлаждают на бане со льдом и добавляют 50мл этанола с последующим добавлением раствора 5,28г NaNO₂, растворенного в 35мл воды. Эту смесь добавляют несколькими порциями к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1200мл воды, содержащей небольшое количество льда. Взвесь перемешивают в течение 2 часов и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 1,82% серы, по сравнению с 1,10% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,11ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 156

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)дисульфид (11,18г) растворяют в 560мл воды, содержащей 19,53г 37% HCl. Раствор затем охлаждают на бане со льдом и добавляют раствор 7,04г NaNO₂, растворенного в 60мл воды. Добавляют дополнительные 150мл воды, и смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1200мл воды, содержащей небольшое количество льда. Взвесь перемешивают в течение 2 часов и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,26% серы, по сравнению с 1,10% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,18ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 157

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)дисульфид (13,97г) растворяют в 560мл воды, содержащей 24,4г 37% HCl. Раствор затем охлаждают на бане со льдом и добавляют раствор 8,80г NaNO₂, растворенного в 60мл воды. Добавляют дополнительные 150мл воды и полученную смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1200мл воды, содержащей небольшое количество льда. Взвесь перемешивают в течение 3,5 часов и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией, и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,50% серы, по сравнению с 1,10% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,22ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 158

Этот пример также иллюстрирует получение продукта сажи данного изобретения. Используют сажу с

йодным числом 120мг/г и DBPA 125мл/100г.

Бис(4-аминофенил)дисульфид (17,1г) растворяют в 175мл воды, содержащей 29,30г 37% HCl. Полученные раствор затем охлаждают на бане со льдом и добавляют раствор 10,6г NaNO₂, растворенного в 60мл воды. Добавляют 100мл этанола и эту смесь добавляют одной порцией к быстро перемешиваемой взвеси гранул сажи (225г) в 1200мл воды, содержащей небольшое количество льда. Взвесь перемешивают в течение 2 часов и фильтруют, чтобы собрать продукт сажи. Этот продукт промывают этанолом, затем водой, собирают фильтрацией и сушат при 125°C до постоянного веса.

Образец продукта сажи после экстракции ТГФ на протяжении ночи и сушки, содержит 2,55% серы, по сравнению с 1,10% для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи имеет 0,23ммоль/г связанных -(4-C₆H₄)-S-S-(4-C₆H₄)-групп.

ПРИМЕР 159

Сравнительные продукты сажи

В этом сравнительном примере, сажу, используемую в примерах 118 - 158, промывают водой, этанолом и водой и затем сушат, получая сравнительный продукт сажи.

ПРИМЕР 160

Сравнительные продукты сажи

В этом сравнительном примере, сажу, используемую в примерах 118 - 158, используют без модификации и она служит в качестве сравнительного продукта сажи.

Использование продуктов сажи в составах резиновых смесей

Продукты сажи, описанные в примерах 118 - 158, могут быть использованы в ряде эластомеров. К эластомерам относятся, но ими не ограничиваются, следующие типы: растворный SBR, растворный функционализированный (олово связанный и/или химически модифицированный и/или другая функционализация) SBR, натуральный каучук, эмульсионный SBR, полибутадиен и терполимеры. Эти эластомеры могут находиться в резиновых смесях каждый в отдельности, или в виде смесей.

NS 116 и NS 114 являются химически модифицированными олово-связанными растворными SBR-ами, поставляемыми Nippon Zeon, Japan. Duradene 715 является растворным SBR. Duradene является зарегистрированной торговой маркой для SBR продуктов, поставляемых Firestone, Akron OH. S 1216 представляет растворный SBR, поставляемый Goodyear Tire and Rubber Co., Akron OH. SBR-1500 представляет эмульсионный SBR, поставляемый Copolymer Rubber and Chemical Corp., Baton Rouge, LA. SL-574 представляет олово-связанный растворный SBR, поставляемый Japan Synthetic Rubber Co. (JSR), Japan. RCTO586 и TO587 являются химически модифицированными растворными SBR-ами, также доступными от JSR. Flexzone - зарегистрированная торговая марка для продуктов-стабилизаторов, поставляемых Uniroyal Chemical, Naugatuck, CT. CBS представляет N-циклОгексилбензотиазилсульфонамид, MBT представляет 2-меркаптобензотиазол и DTDM представляет N,N'-дитиодиморфолин.

ПРИМЕРЫ 161 - 166

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 118, 121, 122 и сравнительного примера 160 в двух различных составах резиновых смесей. Полимер измельчают в смесителе Брабендера в течение 1 минуты при 100°C. Добавляют продукт сажи или сравнительную сажу и смешивают в течение 3 дополнительных минут или до тех пор, пока температура не достигнет 160°C. Затем смесь выгружают и пропускают через открытые вальцы 3 раза. После выдерживания смеси при комнатной температуре в течение 2 часов, ее переносят обратно в Брабендер и смешивают в течение 1 минуты при 100°C. Через 1 минуту, добавляют ZnO и стеариновую кислоту и смешивают в течение 2 минут и затем добавляют Flexzone 7P стабилизатор и смешивают в течение дополнительной минуты или до тех пор, пока температура не достигнет 160°C. Затем образец выгружают, пропускают через открытые вальцы 3 раза и выдерживают при комнатной температуре в течение 2 часов. Образец помещают обратно в Брабендер и смешивают в течение 1 минут при 100°C. Затем добавляют вулканизаторы и смешивают в течение 1 минуты и образец затем выгружают и пропускают через открытые вальцы 3 раза. Используемые составы выбирают из таблицы I.

Данные в таблице II демонстрируют, что продукты сажи данного изобретения полезны (можно использовать) в составах резиновых смесей. В случае, когда используют смесь NS-116 и NS-H4, можно наблюдать существенное увеличение 100% модуля, связанного каучука, прочности на разрыв при растяжении, твердости и сопротивления истиранию, а также можно наблюдать существенное понижение Tan δ. В Duradene 715, наблюдается более высокие модуль, твердость и содержание связанного каучука, в то время как прочность на разрыв при растяжении, удлинение при разрыве и Tan δ при 70°C понижаются. Величина эффекта зависит от конкретных групп, связанных с сажей.

ПРИМЕРЫ 167 - 180

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 121 - 124 и сравнительного примера 160 в некоторых составах различных резиновых смесей. За исключением составов, содержащих DTDM, резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 161 - 166, используя составы, выбранные из таблицы 1. Незначительное изменение в методике смешения делается для резиновых смесей, содержащих DTDM. В этом случае, образцы с DTDM смешивают в течение 3 минут после добавления Flexzone 7P, после чего следуют методике смешения, описанной в примерах 161 - 166.

Данные характеристик в таблице III показывают, что продукты сажи согласно изобретению полезны в некоторых составах различных резиновых смесей. В частности, продукты сажи, описанные в примерах 4 и 5, уменьшают значение Tan δ при 70°C, когда в составе используют натуральный каучук, SBR-1500 или Duradene 715. Кроме того, добавление 0,8 phr DTDM в составы резиновых смесей, содержащих продукты сажи примеров

4 и 5, дает вулканизаты с более высокой твердостью, модулем и более высоким содержанием связанного каучука, по сравнению с составом без DTDM. Это также приводит к более низкому удлинению и более низкому значению $T_{ap} \delta$ при 70°C и, в целом, дает более высокую прочность на разрыв и повышенное сопротивление истиранию.

ПРИМЕРЫ 181 - 188

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 120, 126, 139 и 140 и сравнительного примера 160 в нескольких различных составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 161 - 166, используя составы, выбранные из таблицы I.

Данные характеристик в таблице IV показывают, что продукты сажи данного изобретения полезны в некоторых составах различных резиновых смесей. В частности, в смеси NS-116 и NS-114, использование продуктов сажи примеров 120, 126, 139 и 140 дает увеличение связанного каучука и существенное уменьшение значений $T_{ap} \delta$ при 70°C. В Duradene, продукты сажи, описанные в примерах 9 и 23, особенно полезны для понижения $T_{ap} \delta$ при 70°C.

ПРИМЕРЫ 189 - 196

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 123, 127, 134 и 136 и сравнительного примера 159 в некоторых составах различных резиновых смесей. Резиновые смеси получают следующим способом, используя составы, выбранные из таблицы I.

Полимер измельчают в смесителе Брабендер в течение 1 минуты при 100°C. Добавляют смесь ZnO и продукта сажи или сравнительной сажи и смешивают в течение 2 дополнительных минут. Добавляют стеариновую кислоту и Flexzone 7P стабилизатор и смешивают в течение еще 2 минут. Образец выгружают и пропускают через открытые вальцы 3 раза. Образцу дают охладиться и затем переносят в смеситель Брабендер и смешивают в течение 1 минуты при 100°C. Затем добавляют дозу вулканизатора, смешение продолжают в течение 1 минуты, образец выгружают, затем пропускают через открытые вальцы 3 раза.

Таблица V показывает, что эти продукты сажи полезны в некоторых составах резиновых смесей, включающих функционализированный и нефункционализированный растворные SBR. Кроме, того, использование продукта сажи, описанного в примере 123, в S-1216, Duradene 715, и NS-116, приводит к более низким значениям $T_{ap} \delta$ при 70°C, а также увеличению связанного каучука. При смешении с NS-114, продукт сажи примера 127 дает более высокий модуль, связанный каучук, и более высокое сопротивление истиранию, более низкое удлинение и более низкое значение $T_{ap} \delta$ при 70°C, и одинаковую прочность на разрыв при растяжении и твердость.

ПРИМЕРЫ 197 - 200

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 129 и 135 и сравнительного примера 160 в двух различных составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 189 - 196, используя составы, выбранные из таблицы I.

Таблица VI показывает, что эти продукты сажи полезны в этих составах резиновых смесей, использующих функционализированный и нефункционализированный растворные SBR-ы. При использовании смеси NS-116 и NS-114 наблюдается увеличение модуля, твердости и связанного каучука. Также наблюдается значительное снижение $T_{ap} \delta$ при 70°C и удлинения. В Duradene 715, модуль увеличивается, в то время, как прочность на разрыв, удлинение при разрыве и $T_{ap} \delta$ при 70°C, все существенно понижаются.

ПРИМЕРЫ 201 - 205

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примера 155 и сравнительного примера 160 в различных составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 189 - 196, используя составы, выбранные из таблицы I.

Таблица VII показывает, что продукт сажи полезен в ряде составов резиновых смесей, в особенности, составах, которые содержат NR, эмульсионный SBR, или функционализированный растворный SBR, выбранный из SL-574, RCTO-586 или TO-587.

ПРИМЕРЫ 206 - 215

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 154 - 158 и сравнительного примера 159 в двух составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 189 - 196, используя составы, выбранные из таблицы I.

Как можно видеть при рассмотрении данных таблицы VIII ниже, широкий диапазон уровней обработки, что иллюстрируется примерами, с помощью продуктов сажи в примерах 154 - 158, может влиять на характеристики резины.

ПРИМЕРЫ 216 - 221

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 137, 138 и 141 и сравнительного примера 160 в двух составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 161 - 166, используя составы, выбранные из таблицы I.

Таблица IX показывает, что эти продукты сажи полезны в некоторых составах резиновых смесей, включающих функционализированные и нефункционализированные растворные SBR-ы. В частности, продукты сажи в примерах 137, 138 и 141, все показывают более низкие значения $T_{ap} \delta$ при 70°C, а также увеличение связанного каучука в обоих составах резины. Кроме того, продукты примера 137 и 138 также показывают повышенное сопротивление истиранию.

ПРИМЕРЫ 222 - 235

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 142 - 147 и сравнительного примера

160 в трех составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 161 - 166, используя составы, выбранные из таблицы 1.

Таблица X показывает, что эти продукты углерода полезны в исследованных составах резиновых смесей. В частности, все изученные сажи показывают уменьшение значений $Tan \delta$ при 70°C, и увеличение связанного каучука как в функционализированном, так и в нефункционализированном растворных SBR-ах с сравнимой твердостью. Сравнимые значения твердости и $Tan \delta$ при 70°C найдены для натурального каучука с продуктом сажи примера 146, показывая наибольшее понижение $Tan \delta$.

ПРИМЕРЫ 236 - 246

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 148 - 153 и сравнительного примера 160 в двух составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 161 - 166, используя составы, выбранные из таблицы I.

Таблица X показывает, что эти продукты сажи полезны в составах резиновых смесей. Например, когда продукты сажи примеров 148, 149 и 153 вводят в Duradene 715 или 70/30 смесь NS-116 и NS-114, в общем, сопротивление истиранию либо не меняется, либо повышается, в то время как значения $Tan \delta$ при 70°C уменьшаются.

ПРИМЕРЫ 247 - 262

Эти примеры иллюстрируют использование продуктов сажи примеров 119, 125, 128 и 130 - 133 и сравнительного примера 160 в различных составах резиновых смесей. Резиновые смеси получают по способу, описанному в примерах 161 - 166, используя составы, выбранные из таблицы I.

Таблица XII показывает, что эти продукты сажи полезны в составах резиновых смесей. Например, когда продукт сажи примера 119 смешивают с Duradene 715, SBR-1500, или смесью NS-116 и NS-114, сопротивление истиранию повышается, в то время как значения $Tan \delta$ при 70°C уменьшаются и процент связанного каучука увеличивается. Применение продуктов сажи из примеров 130 - 133 в Duradene 715 и природном каучуке показывает, что широкий диапазон уровней обработки сажи этого типа может влиять на характеристики резины.

ПРИМЕР 263

Получение продукта сажи

Десять грамм сажи с площадью поверхности 230 м²/г и DBPA 70 м²/г добавляют к перемешиваемому раствору 3,06г 3-амино-N-этилпиридиний бромид в 72г воды. Добавляют концентрированную азотную кислоту (1,62г) и смесь перемешивают и нагревают до приблизительно 70°C. На протяжении нескольких минут добавляют раствор 1,07г NaNO₂ в приблизительно 5г воды. Диазониевая соль N₂C₅H₄N(C₂H₅)⁺⁺ образуется in situ и она реагирует с сажой. Затем реакционную смесь перемешивают в течение одного часа и образец сушат в сушильном шкафу при 125°C. Продукт имеет средний объемный размер частиц 0,18 микрона. Продукт содержит связанные 3-C₅H₄N(C₂H₅)-группы.

ПРИМЕР 264

Получение продукта сажи

3-Амино-N-метилпиридиний иодид (3,92г) растворяют в 70г воды. Добавляют раствор 2,58г AqNO₃ в 6г воды. После перемешивания в течение 15 минут, осадок удаляют с помощью фильтрования и добавляют 10г сажи с площадью поверхности 230 м²/г и DBPA 70 м²/г. Добавляют концентрированную азотную кислоту (1,62г) и смесь перемешивают и нагревают до приблизительно 70°C. На протяжении нескольких минут добавляют раствор 1,07г NaNO₂ в приблизительно 5г воды. Диазониевая соль N₂C₅H₄CH₂N(CH₃)⁺⁺ образуется in situ, и она реагирует с сажой. Выделяются пузырьки. Затем реакционную смесь перемешивают в течение приблизительно 40 минут при 70°C и после этого кипятят в течение приблизительно 15 минут. Образец сушат в сушильном шкафу при 125°C. Продукт имеет средний объемный размер частиц 0,23 микрона. Продукт имеет 0,0% остатка 325 меш, по сравнению с 94% для необработанной сажи. Продукт содержит связанные 3-C₅H₄N(CH₃)⁺-группы.

ПРИМЕР 265

Получение продукта сажи

Пятьдесят грамм бензилтриметиламмоний хлорида добавляют на протяжении 25 минут к холодной 90% азотной кислоте. Смесь выдерживают ниже 10°C в течение пяти часов. Добавляют лед (500г) и смесь нейтрализуют KOH. Осадок удаляют фильтрованием. Добавляют этанол (1л) и смесь фильтруют снова. Из фильтрата получают 3-нитробензилтриметиламмоний нитрат. Это вещество по данным ЯМР имеет чистоту 75%. Смесь 10г 3-нитробензилтриметиламмоний нитрата, 14г Fe опилок, 2г концентрированной HCl и 400г воды кипятят в течение 2,5 часов. Смесь нейтрализуют KOH и фильтруют, получая водный раствор 3-аминобензилтриметиламмоний нитрат/хлорид.

Четырнадцать грамм сажи с площадью поверхности 230 м²/г и DBPA 70 м²/г добавляют к перемешиваемому раствору 3,06г 3-аминобензилтриметиламмоний нитрат/хлорида в 72г воды. Добавляют концентрированную азотную кислоту (1,62г) и смесь перемешивают и нагревают до приблизительно 70°C. На протяжении нескольких минут добавляют раствор 1,07г NaNO₂ в приблизительно 5г воды. Диазониевая соль 3-N₂C₆H₄N(CH₃)⁺⁺ образуется in situ и она реагирует с сажой. Затем реакционную смесь перемешивают в течение одного часа и образец сушат в сушильном шкафу при 125°C. Продукт имеет средний объемный размер частиц 0,18 микрона. Продукт содержит связанные 3-N₂C₆H₄CH₂N(CH₃)₃⁺-группы.

ПРИМЕР 266

Получение продукта сажи

Нитрит серебра (30,9г) добавляют к раствору 41,4г N-(4-аминофенил)пиридиний хлорида в 700г воды и смесь перемешивают при 70°C в течение 1,5 часов. Смесь фильтруют и добавляют 200г сажи с площадью поверхности 200м²/г и DBPA 122мл/100г. Дополнительно добавляют один литр воды и 20г концентрированной HCl. Диазониевая соль N₂C₆H₄NC₅H₅⁺⁺ образуется in situ и она реагирует с сажой. Выделяются пузырьки. Дисперсию перемешивают при 70 - 80°C в течение 2,5 часов и затем сушат в сушильном шкафу при 125°C. Продукт содержит связанные C₆H₄NC₅H₅⁺-группы.

ПРИМЕР 267

Получение продукта сажи

В модификации методики Пат. США 2 821 526, смесь 250г п-ацетаминифенацил хлорида, 65г триметиламина и около 600г воды перемешивают в течение трех дней при комнатной температуре. Дополнительно добавляют 5г триметиламина в 15г воды и смесь нагревают при 60° в течение двух часов. После охлаждения и фильтрования, добавляют 201г концентрированной HCl и раствор кипятят в течение часа. После охлаждения, добавляют 4л ацетона и 4-аминофенацилтриметиламмоний хлорид гидрохлорид собирают в виде твердого вещества. 4-Аминофенацилтриметиламмоний хлорид гидрохлорид (10,1г) суспендируют в 50мл этанола. После добавления 4,1г триэтиламина, смесь перемешивают в течение 40 минут и кипятят с обратным холодильником в течение одного часа. 4-Аминофенацилтриметиламмоний хлорид собирают с помощью фильтрования и промывают этанолом.

4-Аминофенацилтриметиламмоний хлорид (2,51г) растворяют в воде. Добавляют нитрит серебра (1,69г), и смесь нагревают при 70°C в течение одного часа. После того, как осадок отфильтровывают, добавляют 10г сажи с площадью поверхности 230м²/г и DBPA 70мл/100г. Добавляют воду, чтобы довести объем до около 100мл. Добавляют концентрированную HCl (1,1г) и дисперсию нагревают при перемешивании при 70°C в течение одного часа. Диазониевая соль N₂C₆H₄COCH₂N(CH₃)₃⁺⁺ образуется in situ и она реагирует с сажой. Выделяются пузырьки. Продукт содержит связанные C₆H₄COCH₂N(CH₃)₃⁺-группы.

ПРИМЕР 268

Получение продукта сажи

Раствор 2,12г 4-ацетаминифенацил хлорида, 0,83г пиридина и 6,4г диметилсульфоксида перемешивают в течение ночи. После добавления дополнительно 0,8г пиридина и 1г диметилсульфоксида, раствор перемешивают еще 5 часов. Добавляют эфир (50мл) и ацетамидофенацилпиридиний хлорид собирают с помощью фильтрования. Ацетамидофенацилпиридиний хлорид растворяют в воде, раствор фильтруют и добавляют 1,7г концентрированной HCl. После кипячения в течение одного часа, раствор охлаждают, добавляют ацетон, и 4-аминофенацилпиридиний хлорид гидрохлорид собирают фильтрацией. Два грамма 4-аминофенацилпиридиний хлорид гидрохлорида растворяют в 15г воды и добавляют 4,5г основной ионообменной смолы (Amberlite IRA400-OH). После перемешивания, смолу отделяют фильтрованием и 4-аминофенацилпиридиний хлорид собирают в виде водного раствора.

Раствор 1,3г 4-аминофенацилпиридиний хлорида в 25г воды кипятят с обратным холодильником с 1г нитрита серебра в течение приблизительно 90 минут. Осадок удаляют фильтрацией. Добавляют пять грамм сажи с площадью поверхности 200м³/г и DBPA 122мл/100г и смесь нагревают до приблизительно 80°. Добавляют концентрированную HCl (0,52г) и дисперсию перемешивают дополнительно 1,5 часа. Диазониевая соль N₂C₆H₄COCH₂(NC₅H₅)⁺⁺ образуется in situ и она реагирует с сажой. Продукт содержит связанные C₆H₄COCH₂(NC₅H₅)⁺-группы.

ПРИМЕР 269

Получение продукта сажи

Холодный раствор 3,56г NaNO₂ в воде добавляют к раствору 10,2г 4,4'-метилendiанилина, 140г воды и 19,7г концентрированной HCl, который перемешивают на бане со льдом. После перемешивания в течение приблизительно 15 минут, полученный раствор диазониевой соли добавляют к суспензии 200г сажи в 1,6л воды, которую перемешивают при комнатной температуре. Сажа имела площадь поверхности 55м²/г и DBPA 46мл/100г. После перемешивания в течение 1,5 часов, смесь нейтрализуют NaOH и фильтруют. Продукт сажи промывают водой и сушат в сушильном шкафу при 125°C. Продукт сажи содержит 0,332% азота после экстракции в экстракторе Сосклета в течение ночи ТГФ, по сравнению с 0,081% азота для необработанной сажи. Следовательно, продукт сажи содержит 0,18ммоль/г связанных C₆H₄CH₂C₆H₄NH₂⁺-групп.

Таблица 1. Резиновые смеси

Смесь	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
NS-116	100		80	70										
NS-114		100	20	30										
Duradene 715					100	100								
Натуральная резина							100	100						
SBR-1500									100	100				
S-1216											100			
SL-574												100		
RCTO-586													100	
TO-587														100
СВ продукт или сравнительный	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
DTDM						0.8		0.8		0.8				
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
MBT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Сера	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
Всего	159.2	159.2	159.2	159.2	159.2	160	159.2	160	159.2	160	159.2	159.2	159.2	159.2

Таблица II

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Tan δ 0 °С	Tan δ 70 °С	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
161	118	D	4.41	21.38	21.54	305	74	44	0.640	0.126	124	153
162	121	D	4.14	--	20.96	278	73	54.7	0.642	0.106	137	189
163	122	D	4.18	20.01	20.72	309	74	44.3	0.634	0.117	108	139
Сравн.	160	D	3.69	--	14.34	257	71	35.7	0.613	0.160	100	100
164	118	E	4.20	--	15.07	242	74	46.8	0.455	0.142	81	106
165	121	E	5.66	--	15.62	214	77	53.8	0.439	0.135	75	107
166	122	E	4.10	--	14.98	254	74	46.7	0.416	0.135	73	106
Сравн.	160	E	2.89	15.14	24.02	435	70	45.4	0.414	0.178	100	100

Таблица III

Формула винаходу

- Способ получения продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажей, включающий стадию взаимодействия, по крайней мере, одной диазониевой соли с сажей в отсутствии приложенного извне электрического тока, достаточного для восстановления диазониевой соли.
- Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию взаимодействия выполняют в апротонной среде.
- Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию взаимодействия выполняют в протонной среде.
- Способ по п.1, отличающийся тем, что диазониевая соль образуется in situ.
- Способ по п.4, отличающийся тем, что органическая группа диазониевой соли является замещенной или незамещенной и ее выбирают из группы, состоящей из алифатической группы, циклической органической группы или органического соединения, имеющего алифатическую часть или циклическую часть.
- Способ получения продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажей, включающий стадию взаимодействия, по крайней мере, одной диазониевой соли с сажей в протонной реакционной среде.
- Способ по п.6, отличающийся тем, что диазониевая соль образуется из первичного амина, отдельно от стадии взаимодействия.
- Способ по п.6, отличающийся тем, что протонной средой является водная среда.
- Способ по п.6, отличающийся тем, что протонной реакционной средой является вода.
- Способ по п.6, отличающийся тем, что протонной реакционной средой является среда на основе спирта.
- Способ по п.6, отличающийся тем, что диазониевая соль образуется in situ из первичного амина.
- Способ по п.11, отличающийся тем, что диазониевая соль образуется in situ путем взаимодействия первичного амина, по крайней мере, одного нитрита и, по крайней мере, одной кислоты.
- Способ по п.12, отличающийся тем, что нитритом является нитрит металла, а кислота и амин присутствуют при молярном соотношении 1:1.
- Способ по п.11, отличающийся тем, что диазониевая соль образуется in situ путем взаимодействия первичного амина с нитритом и первичный амин содержит сильную кислотную группу.
- Способ по п.14, отличающийся тем, что первичным амином является пара-аминобензолсульфоновая кислота (сульфаниловая кислота).

16. Способ по п.11, отличающийся тем, что диазониевая соль образуется in situ путем взаимодействия первичного амина с водным раствором диоксида азота.

17. Способ по п.11, отличающийся тем, что протонной средой является водная среда и первичным амином является амин формулы A_rArNH_2 , где

A_r представляет ароматический или гетероароматический радикал;

A , который может быть одинаковым или различным, когда u больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, карбоксилатной

соли, галогена, CN , NR_2 , SO_3H , сульфонатной соли OSO_3H , OSO_3^- солей, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , OPO_3H_2 , моноосновной или диосновной фосфатной соли, PO_3H_2 , моноосновной или диосновной фосфонатной соли, $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SSO_3H , SSO_3^- соли, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-пиперазиндиил})-SR$, $2-(1,3\text{-дитианила})$, $2-(1,3\text{-дитиоланила})$, SOR и SO_2R , и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного

одной или более из указанных функциональных групп,

где R и R' , которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C_1 - C_{20} незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил или незамещенный или замещенный арилалкил, где

k представляет целое число от 1 до 8;

X^- представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты;

u представляет целое число от 1 до общего числа $-CH$ радикалов, присутствующих в ароматическом радикале, и

Q представляет $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ или $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что

A_r представляет ароматический радикал, выбранный из группы, состоящей из фенила, нафтила, антрила, фенантрила, бифенила и пиридила;

A , который может быть одинаковым или различным, когда u больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, $COOLi$, $COONa$, $COOK$, $COO^+NR_4^+$, галогена, CN , NR_2 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3^-NR_4^+$, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa , PO_3Na_2 , $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SOR или SO_2R , и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп,

где R представляет водород; разветвленный или неразветвленный C_1 - C_{20} незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил или незамещенный или замещенный арилалкил, где

k представляет целое число от 1 до 8;

X^- представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты, и

u представляет целое число от 1 до 5, когда A_r является фенилом, от 1 до 7, когда A_r является нафтилом, от 1 до 9, когда A_r является антрилом, фенантрилом или бифенилом и от 1 до 4, когда A_r является пиридилом.

19. Способ по п.17, отличающийся тем, что

A_r представляет ароматический радикал, выбранный из группы, состоящей из фенила, бензотиазолила и бензотиадиазолила;

A , который может быть одинаковым или различным, когда u больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-пиперазиндиил})-SR$, $2-(1,3\text{-дитианила})$ и $2-(1,3\text{-дитиоланила})$, и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп,

где R и R' , которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C_1 - C_{20} незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; или незамещенный или замещенный арилалкил;

u представляет целое число 1-5, когда A_r является фенилом, 1-4, когда A_r является бензотиазолилом, 1-3, когда A_r является бензотиадиазолилом;

k представляет целое число от 1 до 8 и

Q представляет $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ или $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

20. Способ по п.17, отличающийся тем, что R и R' выбирают из $NH_2-C_6H_4$, $CH_2CH_2-C_6H_4-NH_2$, $CH_2-C_6H_4-NH_2$ и C_6H_5 .

21. Способ по п.17, отличающийся тем, что A представляет $(CH_2)_gS_k(CH_2)_rA_r$, где k равно целому числу от 1 до 8, g равно целому числу от 0 до 4, r равно целому числу 0-4 и A_r представляет замещенную или незамещенную арильную или гетероарильную группу.

22. Способ по п.11, отличающийся тем, что первичным амином является аминокислота или ее соль, аминокислота или ее соль или бис-пара-Н₂N-(С₆Н₄)-S_k-(С₆Н₄)-NH₂, где k равно целому числу от 2 до 8.

23. Способ по п.22, отличающийся тем, что первичным амином является пара-аминобензолсульфоновая кислота (сульфаниловая кислота).

24. Способ по п. 22, отличающийся тем, что первичным амином является бис-пара-Н₂N-(С₆Н₄)-S_k-(С₆Н₄)-NH₂ и k равно 2 (пара-аминофенилдисульфид).

25. Способ по п.11, отличающийся тем, что первичным амином является Н₂NArS_kAr', где k равно целому числу 2-4, Ar является фениленом и Ar' является бензотиазолилом.

26. Способ по п.11, отличающийся тем, что первичным амином является Н₂NArS_kArNH₂, где k равно целому числу 2-4 и Ar является бензотиазолиленом.

27. Способ по п.26, отличающийся тем, что k равно 2.

28. Способ по п.11, отличающийся тем, что первичным амином является Н₂NArSH, где Ar является фениленом или бензотиазолиленом.

29. Способ получения продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажой, включающий стадии введения сажи и, по крайней мере, одной диазониевой соли в гранулятор и взаимодействия диазониевой соли с указанной сажой.

30. Способ по п.29, отличающийся тем, что диазониевую соль подвергают взаимодействию с сажой в присутствии воды.

31. Способ по п.29, отличающийся тем, что диазониевую соль вводят в виде водного раствора или суспензии.

32. Способ по п.29, отличающийся тем, что продукт сажи гранулируют.

33. Способ получения продукта сажи, имеющего органическую группу, связанную с сажой, включающий стадии образования диазониевой соли в присутствии сажи в грануляторе и взаимодействия диазониевой соли с указанной сажой.

34. Способ по п.33, отличающийся тем, что диазониевую соль получают в присутствии воды.

35. Способ по п.33, отличающийся тем, что диазониевую соль получают из, по крайней мере, одного первичного амина, по крайней мере, одной кислоты, и, по крайней мере, одного нитрита.

36. Способ по п.35, отличающийся тем, что нитрит вводят в гранулятор в виде водного раствора.

37. Способ по п.35, отличающийся тем, что амины вводят в гранулятор в виде водного раствора или суспензии кислой соли амина.

38. Способ по п.35, отличающийся тем, что нитрит вводят в гранулятор в виде водного раствора и амин вводят в гранулятор в виде водного раствора или суспензии кислой соли амина.

39. Способ по п.35, отличающийся тем, что амин и сажу вводят в гранулятор в виде сухой смеси.

40. Продукт сажи, полученный по способу п.1.

41. Продукт сажи по п.40, отличающийся тем, что органическая группа является замещенной или незамещенной и ее выбирают из группы, состоящей из алифатической группы, циклической органической группы или органической группы, имеющей алифатическую часть или циклическую часть.

42. Продукт сажи по п.40, отличающийся тем, что органической группой является замещенная или незамещенная ароматическая группа.

43. Продукт сажи по п. 42, отличающийся тем, что указанная ароматическая группа является фенилом или нафтилом.

44. Продукт сажи по п.42, отличающийся тем, что ароматическое кольцо ароматической группы является арильной группой.

45. Продукт сажи по п.42, отличающийся тем, что ароматическое кольцо ароматической группы является гетероарильной группой.

46. Продукт сажи по п.42, отличающийся тем, что указанная ароматическая группа является группой формулы A_yAr, где

Ar является ароматическим или гетероароматическим радикалом;

A, который может быть одинаковым или различным, когда y больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из R, OR, COR, COOR, OCOR, карбоксилатной соли, галогена, CN, NR₂, SO₃H, сульфонатной соли OSO₃H, OSO₃⁻ солей, NR(COR), CONR₂, NO₂, OPO₃H₂, моноосновной или диосновной фосфатной соли, PO₃H₂, моноосновной или диосновной фосфонатной соли, N=NR, N₂⁺X⁻, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SSO₃H, SSO₃⁻ соли, SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-пиперазиндиил)-SR, 2-(1,3-дителила), 2-(1,3-дителила), SOR и SO₂R, и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп,

где R и R', которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C₁-C₂₀ незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; незамещенный или замещенный арилалкил, арилен, гетероарилен или алкиларилен. где

k представляет целое число от 1 до 8;

X⁻ представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты;

y представляет целое число от 1 до общего числа -CH радикалов, присутствующих в ароматическом

радикале;

Q представляет $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ или $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

47. Продукт сажи по п.46, отличающийся тем, что указанная ароматическая группа является группой формулы A_yAg , где

Ag представляет ароматический радикал, выбранный из группы, состоящей из фенила, нафтила, антрила, фенантрила, бифенила и пиридила;

A, который может быть одинаковым или различным, когда у больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из R, OR, COR, COOR, OCOR, COOLi, COONa, COOK, $COO^-NR_4^+$, галогена, CN, NR_2 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3^-NR_4^+$, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa , PO_3Na_2 , $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SOR или SO_2R , и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного

одной или более из указанных функциональных групп;

где R представляет водород; разветвленный или неразветвленный C_1 - C_{20} незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; незамещенный или замещенный арилалкил или арилен, где

k представляет целое число от 1 до 8;

X^- представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты и

у представляет целое число от 1 до 5, когда Ag является фенилом, от 1 до 7, когда Ag является нафтилом, от 1 до 9, когда Ag является антрилом, фенантрилом или бифенилом и от 1 до 4, когда Ag является пиридилем.

48. Продукт сажи по п.46, отличающийся тем, что указанная ароматическая группа является группой формулы A_yAg , где

Ag представляет ароматический радикал, выбранный из группы, состоящей из фенила, нафтила, бензотиазолила и бензотиадиазолила;

A, который может быть одинаковым или различным, когда у больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-пиперазиндиил)-SR, 2-(1,3-дителила) и 2-(1,3-дителила), и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп;

где R и R', которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C_1 - C_{20} незамещенный или замещенный алкил, алкенил, алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; или незамещенный или замещенный арилалкил, арилен, гетероарилен или алкиларилен;

у представляет целое число 1-5, когда Ag является фенилом, 1-7, когда Ag является нафтилом, 1-4, когда Ag является бензотиазолилом, 1-3, когда Ag является бензотиадиазолилом;

k представляет целое число от 1 до 8 и

Q представляет $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ или $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

49. Продукт сажи, включающий сажу и, по крайней мере, одну связанную органическую группу, имеющую а) ароматическую группу и б) кислотную группу, имеющую pK_a менее чем 11, или соль кислотной группы, имеющей pK_a менее чем 11, или смесь кислотной группы, имеющей pK_a менее чем 11, и соли кислотной группы, имеющей pK_a менее чем 11, где, по крайней мере, одна ароматическая группа органической группы непосредственно связана с сажой.

50. Продукт сажи по п.49, отличающийся тем, что органической группой является замещенная или незамещенная сульфофенильная группа или ее соль, или (полисульфо)фенильная группа или ее соль, или карбоксифенильная группа или ее соль, или (поликарбоксо)фенильная группа или ее соль, или сульфонафтильная группа или ее соль, или (полисульфо)нафтильная группа или ее соль, или карбоксинафтильная группа или ее соль, или (поликарбоксо)нафтильная группа и ее соль.

51. Продукт сажи по п.49, отличающийся тем, что органической группой является п-сульфофенильная или ее соль, п-карбоксифенильная или ее соль, натриевая соль п-сульфофенила или гидроксисульфофенильная группа.

52. Продукт сажи по п.51, отличающийся тем, что органической группой является 4-гидроксо-3-сульфофенильная.

53. Продукт сажи по п.49, отличающийся тем, что ароматической группой является замещенная фенильная группа.

54. Продукт сажи по п.49, отличающийся тем, что ароматической группой является замещенная нафтильная группа.

55. Продукт сажи по п.49, отличающийся тем, что кислотной группой является группа сульфоновой кислоты, группа сульфиновой кислоты, группа карбоновой кислоты или группа фосфоновой кислоты.

56. Продукт сажи по п.49, отличающийся тем, что кислотной группой является SSO_3H , OPO_3H или OSO_3H .

57. Продукт сажи, включающий сажу и, по крайней мере, одну органическую группу, имеющую а) ароматическую группу и б) катионную группу, отличающийся тем, что, по крайней мере, одна ароматическая

группа органической группы связана с сажей.

58. Продукт сажи по п.57, отличающийся тем, что органической группой является $X^-R_3N^+(CH_2)_yAr$, где Ar представляет фенилен или нафтилен; R представляет, независимо, водород или C_1-C_{20} алкильную группу; X^- представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты, и у равен целому числу от 0 до 4.

59. Продукт сажи по п.58, отличающийся тем, что у равен 0.

60. Продукт сажи по п.57, отличающийся тем, что органической группой является $X^-R_3N^+CH_2COAr$, где R представляет замещенный или незамещенный C_1-C_{10} алкил, Ar представляет фенилен или нафтилен, X^- представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты.

61. Продукт сажи по п.57, отличающийся тем, что органической группой является N-замещенная пиридиновая группа.

62. Продукт сажи по п.61, отличающийся тем, что органической группой является $-C_5H_4N-R^+X^-$, где R представляет замещенный или незамещенный C_1-C_{20} углеводород и X^- представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты.

63. Продукт сажи по п.57, отличающийся тем, что катионной группой является группа четвертичного аммония или группа четвертичного фосфония.

64. Продукт сажи по п.57, отличающийся тем, что органическая группа представляет $Ar-Ar'^+X^-$, где Ar является замещенным или незамещенным фениленом, замещенным или незамещенным нафтиленом, Ar'^+ является замещенным или незамещенным пиридином и X^- является галогеном или анионом, полученным из минеральной или органической кислоты.

65. Продукт сажи по п.64, отличающийся тем, что органической группой является $C_6H_4(NC_5H_5)^+X^-$.

66. Продукт сажи, включающий сажу и, по крайней мере, одну связанную органическую группу, имеющую а) C_1-C_{12} алкильную группу и б) кислотную группу, имеющую pK_a менее чем 11, или соль кислотной группы, имеющей pK_a менее чем 11, или смесь кислотной группы, имеющей pK_a менее чем 11, и соли с кислотной группой, имеющей pK_a менее чем 11, где C_1-C_{12} алкильная группа органической группы непосредственно связана с сажей.

67. Продукт сажи по п.66, где органической группой является $C_2H_4SO_3H$.

68. Продукт сажи, включающий сажу, и, по крайней мере, одну органическую группу $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$, связанную с сажей, где Ar и Ar' могут быть одинаковыми или различными и их выбирают из группы, состоящей из арилена и гетероарилена, k равно целому числу от 1 до 8, q равно целому числу от 0 до 4 и r равно целому числу от 0 до 4.

69. Продукт сажи по п.68, отличающийся тем, что Ar и Ar' являются ариленом, k равно целому числу от 1 до 8, а q и r равны 0.

70. Продукт сажи по п.68, отличающийся тем, что Ar и Ar' являются фениленом, k равно целому числу от 2 до 4, а q и r равны 0.

71. Продукт сажи по п.70, отличающийся тем, что k равно 2.

72. Продукт сажи по п.68, отличающийся тем, что Ar и Ar' являются гетероариленом, k равно целому числу от 1 до 8, а q и r равны 0.

73. Продукт сажи по п.68, отличающийся тем, что Ar и Ar' являются бензотиазолиленом, k равно целому числу от 2 до 4, а q и r равны 0.

74. Продукт сажи, включающий сажу и, по крайней мере, одну органическую группу связанную с сажей, отличающийся тем, что органическая группа представляет собой ArSH, где Ar является ариленом или гетероариленом.

75. Продукт сажи по п.74, отличающийся тем, что Ar является фениленом или бензотиазолиленом.

76. Продукт сажи, включающий сажу и, по крайней мере, одну органическую группу связанную с сажей, отличающийся тем, что органическая группа представляет ароматическую группу формулы A_yAr , где Ar представляет ароматический или гетероароматический радикал;

A, который может быть одинаковым или различным, когда y больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из OR, COR, COOR, OCOR, карбоксилатной соли, CN, NR_2 , SO_3H , сульфонатной соли OSO_3H , OSO_3^- солей, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , OPO_3H_2 , моноосновной или диосновной фосфатной соли, PO_3H_2 , моноосновной или диосновной фосфонатной соли, $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SSO_3H , SSO_3^- соли, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-пиперазиндирил)-SR, 2-(1,3-дителила), 2-(1,3-дителила), SOR и SO_2R , и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп,

где R и R', которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C_1-C_{20} незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; незамещенный или замещенный арилалкил, арилен, гетероарилен или алкиларилен, где

k представляет целое число от 1 до 8;

X^- представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты;

y представляет целое число от 1 до общего числа -CH радикалов, присутствующих в ароматическом

радикале;

Q представляет $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ или $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

77. Продукт сажи по п.76, отличающийся тем, что указанная ароматическая группа представляет группу формулы A_yAr , где

Ar представляет ароматический радикал, выбранный из группы, состоящей из фенила, бензотиазолила и бензотиадиазолила,

A, который может быть одинаковым или различным, когда у больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-пиперазиндиил)-SR, 2-(1,3-дитианила), 2-(1,3-дитиопанила), и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп;

где R и R', которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C_1 - C_{20} незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; незамещенный или замещенный арилалкил, арилен, гетероарилен или алкиларилен,

y представляет целое число от 1-5, когда Ar является фенилом, 1-4, когда Ar является бензотиазолилом, 1-3, когда Ar является бензотиадиазолилом;

k представляет целое число от 1 до 8;

Q представляет $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ или $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

78. Пластичная композиция, включающая пластик и продукт сажи, полученный по способам пп.1 или 6.

79. Бумажный продукт, включающий бумажную пульпу и продукт сажи, имеющий, по крайней мере, одну органическую группу, связанную с сажой, где органическая группа замещена ионной или ионизируемой группой.

80. Бумажный продукт по п.79, отличающийся тем, что органической группой является замещенная или незамещенная сульфопенильная группа или ее соль, (полисульфо)пенильная группа или ее соль, сульфонафтильная группа или ее соль, (полисульфо)нафтильная группа или ее соль.

81. Бумажный продукт по п.79, отличающийся тем, что органической группой является п-сульфопенильная группа или ее соль.

82. Бумажный продукт по п.79, отличающийся тем, что ионной или ионизируемой группой является группа сульфоновой кислоты или ее соль, группа сульфиновой кислоты или ее соль, группа карбоновой кислоты или ее соль, группа фосфоновой кислоты или ее соль, группа четвертичного аммония.

83. Резиновая смесь, получаемая по способу, включающему смешение каучука и продукта сажи, включающего сажу и, по крайней мере, одну органическую группу, связанную с сажой, отличающаяся тем, что органической группой является группа $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$, где Ar и Ar', которые могут быть одинаковыми или различными, представляют замещенную или незамещенную ариленовую или гетероариленовую группы, k равно целому числу от 1 до 8, q равно целому числу от 0 до 4 и r равно целому числу от 0 до 4.

84. Резиновая смесь по п.83, отличающаяся тем, что Ar и Ar' являются ариленом, k равно целому числу от 1 до 8, q и r равны 0.

85. Резиновая смесь по п.83, отличающаяся тем, что Ar и Ar' являются фениленом, k равно целому числу от 2 до 4, q и r равны 0.

86. Резиновая смесь по п. 85, отличающаяся тем, что k равно 2.

87. Резиновая смесь по п.83, отличающаяся тем, что Ar и Ar' являются гетероариленом, k равно целому числу от 1 до 8, q и r равны 0.

88. Резиновая смесь по п.83, отличающаяся тем, что Ar и Ar' являются бензотиазолиленом, k равно целому числу от 2 до 4, q и r равны 0.

89. Резиновая смесь по п.88, отличающаяся тем, что k равно 2.

90. Резиновая смесь по п.83, которую вулканизуют.

91. Резиновая смесь, получаемая по способу, включающему смешение каучука и продукта сажи, включающего сажу и, по крайней мере, одну органическую группу, связанную с сажой, отличающаяся тем, что органической группой является группа $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$, где Ar является ариленом или гетероариленом, Ar' является арилом или гетероарилом, k равно целому числу от 1 до 8, q равно целому числу от 0 до 4, r равно целому числу от 0 до 4.

92. Резиновая смесь по п.91, отличающаяся тем, что Ar является ариленом, Ar' является арилом, k равно целому числу от 1 до 8, q и r равны 0.

93. Резиновая смесь по п.91, отличающаяся тем, что Ar является фениленом, Ar' является фенилом, k равно целому числу от 2 до 4, q и r равны 0.

94. Резиновая смесь по п.91, отличающаяся тем, что Ar является фениленом, Ar' является гетероарилом, k равно целому числу от 1 до 8, q и r равны 0

95. Резиновая смесь по п.91, отличающаяся тем, что Ar является фениленом, Ar' является бензотиазолилом, k равно целому числу от 2 до 4, q и r равны 0.

96. Резиновая смесь, получаемая по способу, включающему смешение каучука и продукта сажи, имеющего, по крайней мере, одну органическую группу, связанную с сажой, где органическая группа представляет A_yAr , где Ar представляет ароматический или гетероароматический радикал;

А, который может быть одинаковым или различным, когда у больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из OR, COR, COOR, OCOR, карбоксилатной соли, галогена, CN, NR₂, SO₃H, сульфонатной соли, OSO₃H, OSO₃⁻ солей, NR(COR), CONR₂, NO₂, OPO₃H₂, моноосновной или диосновной фосфатной соли, PO₃H₂, моноосновной или диосновной фосфонатной соли, N=NR, N₂⁺X⁻, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SSO₃H, SSO₃⁻ соли, SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-пиперазиндиил)-SR, 2-(1,3-дитианила), 2-(1,3-дитиоланила), SOR и SO₂R, и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп;

где R и R', которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C₁-C₂₀ незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; незамещенный или замещенный арилалкил, арилен, гетероарилен или алкиларилен, где

k представляет целое число от 1 до 8;

X⁻ представляет галоген или анион, полученный из минеральной или органической кислоты;

y представляет целое число от 1 до общего числа -CH радикалов, присутствующих в ароматическом радикале;

Q представляет (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z или (CH₂)_xS(CH₂)_z, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

97. Резиновая смесь по п.96, отличающаяся тем, что указанная ароматическая группа представляет группу формулы A_yAr, где

Ar представляет ароматический радикал, выбранный из группы, состоящей из фенила, бензотиазолила и бензотиадиазолила;

А, который может быть одинаковым или различным, когда у больше чем 1, является, независимо, заместителем на ароматическом радикале, выбранным из:

функциональной группы, выбранной из группы, состоящей из S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-пиперазиндиил)-SR, 2-(1,3-дитианила) и 2-(1,3-дитиоланила), и

линейного, разветвленного или циклического углеводородного радикала, незамещенного или замещенного одной или более из указанных функциональных групп;

где R и R', которые могут быть одинаковыми или различными, представляют водород; разветвленный или неразветвленный C₁-C₂₀ незамещенный или замещенный алкил, алкенил или алкинил; незамещенный или замещенный арил; незамещенный или замещенный гетероарил; незамещенный или замещенный алкиларил; незамещенный или замещенный арилалкил, арилен, гетероарилен или алкиларилен;

y представляет целое число 1-5, когда Ar является фенилом, 1-4, когда Ar является бензотиазолилом, 1-3, когда Ar является бензотиадиазолилом;

k представляет целое число от 1 до 8 и

Q представляет (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z или (CH₂)_xS(CH₂)_z, где x равно 1-6, z равно 1-6, w равно 2-6.

98. Резиновая смесь по п.96, отличающаяся тем, что ее вулканизуют.

99. Волокнистая или текстильная композиция, включающая волокно или ткань и продукт сажи, имеющий, по крайней мере, одну органическую группу, связанную с сажой, где органическая группа замещена ионной или ионизируемой группой.

100. Волокнистая или текстильная композиция по п.99, отличающаяся тем, что органической группой является замещенная или незамещенная сульфогенильная группа или ее соль, или органической группой является замещенная или незамещенная (полисульфо)фенильная группа или ее соль.

101. Волокнистая или текстильная композиция по п.99, отличающаяся тем, что органической группой является замещенная или незамещенная сульфонафтильная группа или ее соль, или органической группой является замещенная или незамещенная (полисульфо)нафтильная группа или ее соль.

102. Волокнистая или текстильная композиция по п.99, отличающаяся тем, что органической группой является п-сульфогенильная группа или ее соль.

103. Волокнистая или текстильная композиция по п.99, отличающаяся тем, что ионной или ионизируемой группой является группа сульфоновой кислоты или ее соль, группа сульфиновой кислоты или ее соль, группа карбоновой кислоты или ее соль, группа фосфоновой кислоты или ее соль, группа четвертичного аммония.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 12, 15.12.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Тан δ 0 °С	Тан δ 70 °С	Индекс износа 14% скользяния	Индекс износа 21% скользяния
167	121	G	3.66	18.21	27.59	472	69	48.0	0.235	0.121	104	101
168	121	H	3.87	19.32	28.16	436	71	51.9	0.210	0.102	100	115
169	122	G	3.47	16.60	28.94	516	70	46.0	0.249	0.111	87	90
170	123	H	3.16	15.57	28.30	518	70	42.6	0.241	0.146	91	90
171	124	G	3.55	16.75	29.67	519	71	42.4	0.244	0.155	102	96
Сравн.	160	G	3.55	17.87	29.56	489	70	47.3	0.257	0.123	100	100
172	121	I	3.42	18.82	25.11	386	72	40.7	0.297	0.159	107	116
173	121	J	3.90	21.38	22.72	316	74	46.9	0.281	0.143	105	140
174	122	I	3.09	15.41	25.73	464	73	37.2	0.294	0.173	91	114
175	122	J	3.85	20.57	21.07	317	74	45.2	0.275	0.135	98	127
176	124	I	3.98	18.60	22.40	354	73	35.7	0.279	0.172	90	103
Сравн.	160	I	2.91	15.76	25.36	438	70	34.7	0.322	0.180	100	100
177	121	E	4.62	--	14.57	283	77	44.1	0.365	0.135	66	108
178	121	F	4.11	--	16.15	241	74	49.8	0.458	0.130	104	130
179	122	E	3.89	--	16.72	287	74	43.5	0.410	0.140	79	117
180	122	F	4.26	--	16.91	257	75	46.3	0.406	0.127	94	139
Сравн.	160	E	3.17	16.88	20.52	350	72	39.6	0.421	0.161	100	100

Таблица IV

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Тан δ 0 °С	Тан δ 70 °С	Индекс износа 14% скользяния	Индекс износа 21% скользяния
181	120	D	3.68	--	16.32	278	73	45.3	0.640	0.135	80	93
182	126	D	3.16	16.20	19.55	349	73	55.8	0.630	0.122	87	94
183	139	D	3.56	15.87	18.09	334	74	47.1	0.648	0.124	98	81
184	140	D	3.02	15.13	19.97	373	72	46.3	0.662	0.135	103	95
Сравн.	160	D	3.60	16.88	20.58	354	75	39.9	0.622	0.166	100	100
185	120	E	3.03	14.74	16.92	334	74	45.7	0.459	0.162	99	94
186	126	E	3.87	--	12.84	238	75	49.9	0.460	0.146	84	120
187	139	E	3.30	--	14.76	296	75	46.4	0.396	0.137	63	100
188	140	E	2.41	11.60	18.34	428	72	45.5	0.409	0.170	70	101
Сравн.	160	E	3.15	--	15.06	283	73	44.1	0.468	0.163	100	100

Таблица V

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Тан δ 0 °С	Тан δ 70 °С	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
189	123	К	4.85	18.31	18.56	312	65	30.2	0.373	0.168	85	99
190	134	К	3.87	15.50	20.65	383	64	25.8	0.395	0.177	89	66
<i>Сравн.</i>	159	К	4.01	17.03	19.64	336	62	27.3	0.450	0.176	100	100
191	123	Е	4.25	--	15.07	260	62	32.3	0.375	0.175	88	110
192	134	Е	4.61	18.50	21.80	349	60	29.4	0.401	0.198	90	91
<i>Сравн.</i>	159	Е	4.96	19.73	20.66	315	59	30.7	0.430	0.194	100	100
193	123	В	3.62	--	23.33	386	69	30.86	0.278	0.141	92	104
<i>Сравн.</i>	159	В	3.42	--	23.41	402	69	28.36	0.297	0.146	100	100
194	127	В	4.04	--	18.52	294	60	35	0.289	0.137	110	113
<i>Сравн.</i>	159	В	3.25	14.09	18.36	385	60	28.1	0.327	0.173	100	100
195	136	В	3.61	--	20.94	447	62	27.7	--	0.165	59	79
<i>Сравн.</i>	159	В	3.53	--	22.08	387	63	24.2	--	0.157	100	100
196	136	Е	5.10	--	15.57	284	63	26.3	--	0.171	41	74
<i>Сравн.</i>	159	Е	4.54	--	20.56	316	63	21.4	--	0.179	100	100

Таблица VI

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Тан δ 0 °С	Тан δ 70 °С	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
197	129	С	3.29	14.57	19.99	389	75	37.7	0.665	0.142	90	116
198	135	С	3.01	13.66	18.03	372	75	43.2	0.648	0.141	89	106
<i>Сравн.</i>	160	С	2.85	12.78	19.13	408	74	32.8	0.668	0.173	100	100
199	129	Е	3.24	--	12.90	272	77	36.1	0.405	0.162	80	117
200	135	Е	4.36	--	11.08	239	79	31.0	0.379	0.165	49	81
<i>Сравн.</i>	160	Е	2.80	13.65	22.23	447	75	33.9	0.448	0.178	100	100

Таблица VII

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Тан δ 0 °С	Тан δ 70 °С	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
201	155	І	3.56	14.91	23.63	468	74	33.8	0.291	0.192	83	85
<i>Сравн.</i>	160	І	3.40	15.57	26.95	492	74	34.2	0.327	0.201	100	100
202	155	G	2.77	14.19	30.13	567	72	34.1	0.239	0.129	87	84
<i>Сравн.</i>	160	G	3.76	17.91	31.15	504	72	43.2	0.241	0.117	100	100
203	155	L	3.77	13.36	19.14	325	75	39.1	0.273	0.124	92	114
<i>Сравн.</i>	160	L	2.96	13.39	21.22	430	73	37.3	0.300	0.149	100	100
204	155	M	3.23	10.31	14.09	420	74	17.9	0.790	0.179	68	73
<i>Сравн.</i>	160	M	2.61	9.50	17.64	525	71	17.5	0.819	0.246	100	100
205	155	N	3.22	13.19	23.12	536	78	33	0.332	0.185	104	103
<i>Сравн.</i>	160	N	3.83	15.06	19.54	408	80	27.1	0.354	0.225	100	100

Таблица VIII

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Темп 0 °С	Темп 70 °С	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
206	154	А	4.08	17.75	22.13	362	63	37.5	0.792	0.173	101	134
207	155	А	3.95	16.96	22.13	376	63	37.5	0.814	0.178	95	150
208	156	А	3.74	15.15	15.66	300	62	41.1	0.785	0.149	86	152
209	157	А	4.02	--	14.59	290	62	37.2	0.776	0.150	72	141
210	158	А	3.46	--	16.42	357	61	32.8	0.783	0.180	84	130
Сравн.	159	А	3.76	15.25	19.94	375	67	24.6	0.777	0.233	100	100
211	154	Б	6.08	--	14.39	212	63	30.7	0.377	0.160	71	128
212	155	Б	6.78	--	12.30	178	66	24.9	0.325	0.148	51	91
213	156	Б	6.28	--	11.10	175	66	25.2	0.322	0.156	54	100
214	157	Б	5.90	--	10.62	187	68	23.4	0.309	0.166	47	83
215	158	Б	5.95	--	11.06	190	66	27.0	0.315	0.168	53	91
Сравн.	159	Б	4.96	19.73	20.66	315	59	30.7	0.430	0.194	100	100

Таблица IX

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Темп 0 °С	Темп 70 °С	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
216	137	Д	4.21	22.24	23.04	310	73	44.3	0.591	0.127	94	111
217	138	Д	4.11	21.64	26.69	323	74	44.0	0.670	0.123	99	111
Сравн.	160	Д	4.14	---	17.62	268	74	37.5	0.615	0.141	100	100
218	141	Д	3.98	18.90	19.23	305	73	44.9	0.611	0.118	94	80
Сравн.	160	Д	4.05	19.56	22.38	337	72	38.3	0.586	0.142	100	100
219	137	Е	3.81	---	16.55	251	73	46.3	0.450	0.135	127	141
220	138	Е	4.00	---	16.16	241	74	46.1	0.440	0.138	114	131
Сравн.	160	Е	3.74	---	17.56	272	73	39.7	0.312	0.157	100	100
221	141	Е	4.06	--	13.38	260	75	43.5	0.378	0.158	61	75
Сравн.	160	Е	3.30	17.38	20.65	344	71	42.5	0.481	0.163	100	100

Таблица X

Пр.	Продукт сажи	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Темп 0 °С	Темп 70 °С	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
222	142	Е	3.82	18.49	19.75	319	73	42.7	0.488	0.152	76	101
223	143	Е	3.49	16.70	18.96	332	73	42.2	0.466	0.164	77	108
224	144	Е	3.57	17.49	18.68	316	73	42.4	0.477	0.150	66	120
225	145	Е	3.35	17.23	18.56	328	73	41.6	0.531	0.160	64	97
Сравн.	160	Е	3.21	16.19	21.51	377	72	41.2	0.494	0.169	100	100
226	142	Д	3.68	18.53	22.54	353	72	41.8	0.650	0.118	81	99
227	143	Д	3.62	17.85	22.62	366	72	43.1	0.664	0.134	89	108
228	144	Д	3.68	--	13.36	239	72	44.4	0.655	0.125	96	105
229	145	Д	3.92	--	15.80	259	72	42.9	0.678	0.126	81	99
230	146	Д	3.72	18.91	22.08	340	72	43.7	0.860	0.128	84	104
231	147	Д	3.87	--	17.90	285	72	45.1	0.643	0.119	84	109
Сравн.	160	Д	3.73	17.51	20.16	336	73	40.0	0.682	0.155	100	100
232	142	Г	3.47	16.49	27.76	489	70	43.3	0.281	0.148	74	86
233	145	Г	3.44	16.45	27.80	495	70	43.8	0.251	0.145	74	46
234	146	Г	3.44	16.57	27.53	488	70	44.0	0.248	0.139	72	85
235	147	Г	3.89	17.81	28.28	478	71	44.4	0.267	0.156	76	92
Сравн.	160	Г	3.88	18.40	28.78	470	71	49.1	0.262	0.146	100	100

Таблица XI

Пр.	Продукт сажа	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Темп δ 0 °C	Темп δ 70 °C	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
236	148	D	3.65	18.36	21.30	339	73	43.6	0.603	0.122	120	101
237	149	D	3.60	--	17.24	287	73	43.7	0.635	0.124	120	114
238	150	D	3.67	--	15.47	280	73	36.7	0.647	0.120	85	76
239	151	D	3.74	17.65	20.99	348	73	38.9	0.618	0.149	133	115
240	152	D	3.36	16.50	20.77	358	73	40.1	0.651	0.148	117	94
241	153	D	3.83	--	16.08	263	73	51.0	0.589	0.111	104	108
<i>Сравн.</i>	160	D	3.76	18.94	20.39	318	73	38.4	0.624	0.138	100	100
242	148	E	3.52	15.21	15.87	266	73	49.3	0.430	0.136	93	134
243	149	E	3.18	--	15.40	280	73	46.5	0.431	0.145	104	113
244	150	E	3.48	--	15.57	292	73	38.4	0.412	0.140	68	95
245	151	E	2.81	14.35	19.54	382	71	43.5	0.446	0.172	95	112
246	153	E	4.96	--	10.63	173	78	39.8	0.406	0.136	53	100
<i>Сравн.</i>	160	E	2.79	--	12.87	261	70	45.6	0.462	0.164	100	100

Таблица XII

Пр	Продукт сажа	Смесь	100% Модуль МПа	300% Модуль МПа	Прочн. на разрыв МПа	Удлинение	Твердость по Шору А	Связанный каучук	Темп δ 0 °C	Темп δ 70 °C	Индекс износа 14% скольжения	Индекс износа 21% скольжения
247	119	E	3.61	--	14.41	246	74	46.1	0.439	0.142	107	126
248	125	E	1.06	16.13	19.15	342	72	40.2	0.446	0.150	111	102
249	130	E	4.38	--	14.69	247	76	42.0	0.439	0.134	75	105
250	131	E	3.93	--	17.69	289	74	43.2	0.389	0.136	88	107
251	132	E	4.17	--	16.88	266	74	47.4	0.460	0.136	101	177
252	133	E	3.52	--	19.18	318	73	43.3	0.475	0.142	103	105
<i>Сравн.</i>	160	E	3.26	17.08	22.91	383	71	38.6	0.439	0.164	100	100
253	119	D	3.70	--	19.08	299	73	45.6	0.691	0.127	109	133
254	128	D	3.88	18.01	20.4	333	74	39.4	0.462	0.129	77	110
<i>Сравн.</i>	160	D	3.41	17.06	20.35	344	73	37.6	0.622	0.152	100	100
255	119	I	3.38	18.8	22.68	350	72	41.1	0.272	0.151	113	114
256	130	I	3.55	16.93	23.73	396	71	37.2	0.293	0.169	104	111
<i>Сравн.</i>	160	I	3.09	16.08	23.46	407	71	34.7	0.327	0.179	100	100
											7% Slip	14% Slip
257	119	G	3.56	17.13	29.20	505	71	37.9	0.256	0.132	96	105
258	125	G	3.21	15.94	28.87	529	69	37.9	0.249	0.139	92	92
259	130	G	3.27	16.55	27.70	505	69	41.5	0.233	0.115	97	106
260	131	G	3.20	16.58	29.30	509	69	42.0	0.236	0.123	103	110
261	132	G	3.32	16.65	26.82	485	70	43.6	0.250	0.153	101	108
262	133	G	3.19	16.16	28.72	508	69	42.4	0.251	0.128	91	93
<i>Сравн.</i>	160	G	3.57	18.29	28.09	472	70	41.7	0.252	0.127	100	100