



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 176** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 09 C 1/50, 1/56, C 08 K 3/34, C 08 L 21/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

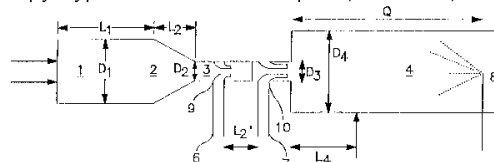
(21), (22) Заявка: 99124399/15, 17.04.1998
(24) Дата начала действия патента: 17.04.1998
(30) Приоритет: 18.04.1997 US 08/837,493
(43) Дата публикации заявки: 27.09.2001
(46) Дата публикации: 27.12.2003
(56) Ссылки: SU 196048 A, 16.05.1967. SU 169153 A, 11.03.1965. SU 209608 A, 20.03.1968. GB 1213186 A, 18.11.1970. DE 1948443 A, 08.04.1971. DE 2403545 A, 14.08.1975. EP 278743 A, 17.08.1988. WO 93/10194 A1, 27.05.1993.
(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 18.11.1999
(86) Заявка PCT: US 98/07554 (17.04.1998)
(87) Публикация PCT: WO 98/47971 (29.10.1998)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.В.Томской

(72) Изобретатель: МАХМУД Кхалед (US), ВАНГ Менг-Дзиао (US), КУЦОВСКИЙ Яков Е. (US)
(73) Патентообладатель: КАБОТ КОРПОРЕЙШН (US)
(74) Патентный поверенный: Томская Елена Владимировна

(54) **МНОГОФАЗНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ, СОДЕРЖАЩИЙ УГЛЕРОД, И СПОСОБЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Изобретение относится к получению наполнителя. Наполнитель содержит углеродную фазу и фазу, содержащую кремний. Фаза, содержащая кремний, находится на поверхности наполнителя или распределена по всему наполнителю. Для получения наполнителя исходное сырье вводят в первую ступень многоступенчатого реактора. Другое исходное сырье вводят в реактор после первой ступени. Один из видов сырья содержит углерод, другое сырье содержит соединения кремния или их смесь с углеродным сырьем. Соединения, содержащие кремний, разлагаются.

Происходит пиролиз углеродного сырья с получением сажи. Образуется наполнитель. Наполнитель может иметь фазу, содержащую металл. Наполнитель входит в эластомерную композицию. Эти композиции улучшают сопротивление качению и сцепление во влажных условиях у использующих их шин. Наполнитель обладает уникальной структурой. 12 с. и 80 з.п. ф-лы, 11 табл., 1 ил.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 176** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 09 C 1/50, 1/56, C 08 K**
3/34, C 08 L 21/00

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99124399/15, 17.04.1998
 (24) Effective date for property rights: 17.04.1998
 (30) Priority: 18.04.1997 US 08/837,493
 (43) Application published: 27.09.2001
 (46) Date of publication: 27.12.2003
 (85) Commencement of national phase: 18.11.1999
 (86) PCT application:
 US 98/07554 (17.04.1998)
 (87) PCT publication:
 WO 98/47971 (29.10.1998)
 (98) Mail address:
 129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
 str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
 i Partnery", pat.pov. E.V.Tomskoj

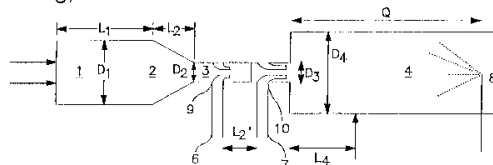
(72) Inventor: MAKhMUD Kkhaled (US),
 VANG Meng-Dziao (US), KUTsOVSKIJ Jakov E.
 (US)
 (73) Proprietor:
 KABOT KORPOREJShN (US)
 (74) Representative:
 Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **MULTIPHASE CARBON-CONTAINING FILLING AGENT AND METHODS FOR ITS PREPARING**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to preparing a filling agent. Filling agent comprises carbon phase and silicon-containing phase. Silicon-containing phase is on filling agent surface or it is distributed by all filling agent. For preparing filling agent the parent raw is added to the first step of multistep reactor. Another parent raw is added to reactor after the first step. One of raw sort comprises carbon and another raw comprises silicon compounds or their mixture with carbon raw. Silicon-containing compounds are subjected for decomposition by pyrolysis of carbon raw to yield carbon

black and a filling agent is formed. Filling agent can comprise metal-containing phase. Filling agent is a component of elastomeric composition. These compositions improve rolling resistance and cohesion under moisture conditions in tires. Filling agent shows unique structure. EFFECT: improved and valuable properties of filling agent. 92 cl, 1 dwg, 11 tbl



Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Способ получения наполнителя, содержащего углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества, включающий этапы а) введение одного вида исходного сырья в первую ступень многоступенчатого реактора; б) введение, по меньшей мере, одного другого вида исходного сырья в реактор после первой ступени, при этом один из видов исходного сырья содержит углеродсодержащее сырье, а другой из видов исходного сырья содержит расщепляемые или летучие соединения, содержащие кремний, или смесь расщепляемых или летучих соединений, содержащих кремний, и углеродного сырья, с) поддержание реактора при температуре, достаточной для разложения содержащего кремний соединения и пиролиза углеродного сырья для получения сажи, с образованием наполнителя, д) извлечение наполнителя.

2. Способ по п.1, в котором многоступенчатый реактор представляет собой двухступенчатый реактор, включающий первую ступень и вторую ступень, и в котором, кроме того, другое исходное сырье вводят во вторую ступень.

3. Способ по п.1, в котором первое исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи и один из видов другого исходного сырья содержит углеродное сырье для получения сажи и содержащее кремний соединение.

4. Способ по п.2, в котором первое исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи и второе исходное сырье содержит смесь углеродного сырья для получения сажи и содержащее кремний соединение.

5. Способ по п.1, в котором, по меньшей мере, один из видов исходного сырья содержит разбавитель.

6. Способ по п.5, в котором разбавитель присутствует в исходном сырье, включающем содержащее кремний соединение.

7. Способ по п.1, в котором углеродное сырье для получения сажи в смеси содержит спирт.

8. Способ по п.5, в котором разбавитель присутствует в количестве, достаточном для того, чтобы либо увеличить массовую скорость течения исходного сырья, или чтобы снизить температуру реактора приблизительно у точки введения исходного сырья.

9. Способ по п.1, в котором наполнитель придает эластомеру более слабое сопротивление истиранию, сравнимый или более высокий тангенс потерь при низкой температуре и более низкий тангенс потерь при высокой температуре, по сравнению с сажей.

10. Способ по п.1, в котором в первом исходном сырье присутствует приблизительно 10-100% веса всего количества углеродного сырья для получения сажи, используемого в способе.

11. Способ по п.10, в котором в первом исходном сырье присутствует приблизительно 40-100% веса всего количества углеродного сырья для получения сажи, используемого в способе.

12. Способ по п.1, в котором первое

исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи, а второе исходное сырье включает углеродное сырье для получения сажи, содержащее кремний соединение и разбавитель.

13. Способ по п.1, в котором, по меньшей мере, одно исходное сырье дополнительно включает содержащее бор соединение.

14. Способ по п.1, в котором дополнительно извлекают сажу, двуокись кремния или их смесь.

15. Способ получения наполнителя, содержащего углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества, включающий введение первого исходного сырья в первую ступень многоступенчатого реактора, имеющего, по меньшей мере, три ступени для ввода исходного сырья; введение, по меньшей мере, второго и третьего исходного сырья в реактор после первой ступени, в котором, по меньшей мере, один из видов исходного сырья содержит смесь углеродного сырья для получения сажи и расщепляемого или летучего соединения, содержащего кремний, при этом реактор имеет температуру, достаточную для разложения содержащего кремний соединения и образования сажи из углеродного сырья для получения сажи.

16. Способ по п.15, в котором каждое исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи.

17. Способ по п.15, в котором каждое исходное сырье содержит смесь углеродного сырья для получения сажи и содержащее кремний соединение.

18. Способ по п.15, в котором третье исходное сырье содержит по существу содержащее кремний соединение.

19. Способ по п.15, в котором второе и третье исходное сырье содержат смесь содержащего кремний соединения и углеродного сырья для получения сажи.

20. Способ по п.15, в котором углеродное сырье для получения сажи в смеси содержит спирт.

21. Способ по п.15, в котором в первом исходном сырье присутствует приблизительно 10-100% веса всего количества углеродного сырья для получения сажи, используемого в способе.

22. Способ по п.15, в котором в первом исходном сырье присутствует приблизительно 40-100% веса всего количества углеродного сырья для получения сажи, используемого в способе.

23. Способ по п.15, в котором наполнитель придает эластомеру более слабое сопротивление истиранию, сравнимый или более высокий тангенс потерь при низкой температуре и более низкий тангенс потерь при высокой температуре, по сравнению с сажей.

24. Способ по п.15, в котором, по меньшей мере, одно исходное сырье дополнительно включает содержащее бор соединение.

25. Способ по п.15, в котором дополнительно извлекают сажу, двуокись кремния или их смесь.

26. Способ получения наполнителя, содержащего углеродную фазу, фазу содержащего металл вещества и, необязательно, фазу содержащего кремний вещества, включающий этапы а) введение одного вида исходного сырья в первую

ступень многоступенчатого реактора; б) введение, по меньшей мере, одного другого вида исходного сырья в реактор после первой ступени; при этом один из видов исходного сырья содержит углеродсодержащее сырье, другой из видов исходного сырья содержит расщепляемые или летучие соединения, содержащие металл или смесь расщепляемых или летучих соединений, содержащих металл, и углеродного сырья, и необязательно один из видов исходного сырья содержит расщепляемые или летучие соединения, содержащие кремний; с) поддержание реактора при температуре, достаточной для разложения содержащего металл соединения, разложения содержащего кремний соединения и пиролиза углеродного сырья для получения сажи, с образованием наполнителя; d) извлечение наполнителя.

27. Способ по п.26, в котором содержащее металл соединение представляет собой соединение, содержащее алюминий, цинк, магний, кальций, титан, ванадий, кобальт, никель, цирконий, олово, сурьму, хром, неодим, свинец, теллур, барий, цезий, железо и молибден или их смеси.

28. Способ по п.26, в котором фазу содержащего металл вещества подвергают окислению.

29. Способ по п.26, в котором фаза содержащего металл вещества включает приблизительно 0,1-25% элементарного металла от веса наполнителя.

30. Способ по п.26, в котором, по меньшей мере, одно исходное сырье содержит, по меньшей мере, два различных содержащих металл соединения.

31. Способ по п.26, в котором, по меньшей мере, одно исходное сырье дополнительно включает содержащее бор соединение.

32. Способ по п.26, в котором, по меньшей мере, один из видов первого исходного сырья и второе исходное сырье включают содержащее кремний соединение и наполнитель содержит приблизительно 0,1-25% кремния от веса наполнителя.

33. Способ по п.26, в котором фаза содержащего металл вещества и фаза содержащего кремний вещества совокупно составляют приблизительно 0,1-25% веса наполнителя.

34. Способ по п.26, включающий, по меньшей мере, три этапа, когда исходное сырье вводят в многоступенчатый реактор, в котором исходное сырье на каждом этапе включает, по меньшей мере, одно из: а) углеродное сырье для получения сажи; б) по меньшей мере, одно расщепляемое или летучее соединение, содержащее металл, и необязательно с) расщепляемое или летучее содержащее кремний соединение, кроме того, такие виды сырья в совокупности включают, по меньшей мере, углеродное сырье для получения сажи и, по меньшей мере, одно расщепляемое или летучее соединение, содержащее металл.

35. Способ по п.26, в котором дополнительно извлекают сажу, оксид металла или их смесь.

36. Наполнитель, включающий углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества, отличающийся, тем, что он обладает одним из следующих показателей: а) разностью между площадью BET (N_2) поверхности и

t-площадью поверхности приблизительно 2-100 m^2/g ; б) разностью между площадью BET (N_2) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно 1-50 m^2/g после обработки HF; с) отношением приблизительно 0,1-10 на основании 1) разности площадей BET (N_2) поверхности у наполнителя после обработки и перед обработкой HF к 2) содержанию кремния в весовых процентах в упомянутом наполнителе без обработки HF; d) уменьшением средневзвешенного размера частиц наполнителя, измеренного с помощью дискового центрифугирующего фотоседиментометра (DCP), после обработки HF приблизительно от 5 до 40% по сравнению со средневзвешенным размером частиц наполнителя без обработки HF; е) содержанием золы двуокиси кремния в упомянутом наполнителе приблизительно 0,05-1% на основе веса упомянутого наполнителя после обработки HF и золы, полученной из содержащего кремний соединения; и f) площадью BET поверхности золы двуокиси кремния в упомянутом наполнителе приблизительно 200-700 m^2/g .

37. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает, по меньшей мере, двумя из показателей.

38. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает, по меньшей мере, тремя из показателей.

39. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает, по меньшей мере, четырьмя из показателей.

40. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателями а) и б).

41. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателями а) и с).

42. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателем а).

43. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателем б).

44. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателем с).

45. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателем d).

46. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателем е).

47. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он обладает показателем а) и имеет площадь BET поверхности золы двуокиси кремния в упомянутом наполнителе приблизительно 200-700 m^2/g .

48. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он имеет t-площадь более приблизительно 100 m^2/g , а разность между площадью BET (N_2) поверхности и t-площадью составляет приблизительно 10-50 m^2/g .

49. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что после его обработки HF он имеет разность между площадью BET (N_2) поверхности и t-площадью приблизительно 5-40 m^2/g .

50. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что отношение для с) составляет приблизительно 0,1-5.

51. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что площадь BET поверхности золы двуокиси кремния в наполнителе составляет приблизительно 200-700 m^2/g .

52. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что содержание элементарного кремния в наполнителе составляет приблизительно

0,1-25 вес.% от веса наполнителя.

53. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что содержание элементарного кремния в наполнителе составляет приблизительно от 4 до 10 вес.% от веса наполнителя.

54. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что содержание элементарного кремния в упомянутом наполнителе составляет приблизительно от 8 до 15 вес.% от веса наполнителя.

55. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что фаза содержащего металл вещества присутствует преимущественно на поверхности наполнителя.

56. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что фаза содержащего металл вещества распределена по всему наполнителю.

57. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что его введение в эластомерную композицию улучшает сопротивление заносу эластомерной композиции на влажной поверхности по сравнению с эластомерной композицией, содержащей сажу.

58. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что он придает эластомеру более низкое сопротивление истиранию, сравнимый или более высокий тангенс потерь при низкой температуре и более низкий тангенс потерь при высокой температуре, по сравнению с сажей.

59. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что его введение в эластомерную композицию улучшает сопротивление качению по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

60. Наполнитель по п.36, отличающийся тем, что имеет, по меньшей мере, одну присоединенную органическую группу.

61. Эластомерная композиция, включающая, по меньшей мере, один эластомер и наполнитель по п.36 и, необязательно, связующий агент.

62. Эластомерная композиция по п.61, в которой эластомер содержит натуральный каучук, полиизопрен, полибутадиен, эмульсию стирол-бутадиенового каучука, раствор стирол-бутадиенового каучука с присоединенной функциональной группой, стирол-бутадиеновый каучук, нитрильный каучук, бутилкаучук, каучук на основе сополимера этилена, пропилена и диенового мономера, статистический сополимер этилена с пропиленом, или гомо-, или сополимеры на основе или содержащие 1,3-бутадиен, стирол, изопрен, изобутилен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, акрилонитрил, этилен, пропилен или их производные.

63. Эластомерная композиция по п.61, которая дополнительно содержит вулканизирующий агент, упрочняющий наполнитель, связующий агент, технологические ускорители, масляные разбавители, противостарители или их комбинации.

64. Эластомерная композиция по п.61, которая дополнительно содержит двуокись кремния, сажу или их смеси.

65. Эластомерная композиция по п.61, которая дополнительно содержит двуокись кремния, сажу, модифицированную сажу, имеющую присоединенную органическую группу, модифицированную двуокись кремния, сажу, по меньшей мере, частично покрытую двуокисью кремния, или их

комбинации.

66. Эластомерная композиция по п.61, в которой наполнитель имеет, по меньшей мере, одну присоединенную органическую группу.

5 67. Эластомерная композиция по п.61, которая дополнительно содержит наполнитель, содержащий углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества и имеющий по меньшей мере одну присоединенную органическую группу.

10 68. Эластомерная композиция по п.61, которая имеет низкий гистерезис при высокой температуре, причем упомянутая высокая температура составляет 20-100°C.

15 69. Эластомерная композиция по п.61, которая имеет низкое сопротивление качению, когда ее используют в композициях для шин.

20 70. Эластомерная композиция по п.61, которая имеет повышенное сопротивление заносу на влажной поверхности по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

25 71. Эластомерная композиция по п.61, которая обеспечивает повышение сопротивления заносу на влажной поверхности более чем на 3% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

30 72. Эластомерная композиция по п.61, которая обеспечивает повышение сопротивления заносу на влажной поверхности более чем на 3%, приблизительно до 20% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

35 73. Способ повышения сопротивления заносу на влажной поверхности у эластомерной композиции, включающий введение наполнителя по п.36 в эластомерную композицию.

40 74. Способ по п.73, отличающийся тем, что он обеспечивает повышение сопротивления заносу на влажной поверхности, по меньшей мере, более чем на 3% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

45 75. Способ по п.73, отличающийся тем, что он обеспечивает повышение сопротивления заносу на влажной поверхности, по меньшей мере, на 8% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

50 76. Способ по п.73, отличающийся тем, что он обеспечивает повышение сопротивления заносу на влажной поверхности по меньшей мере более чем 3-20% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

55 77. Способ улучшения сопротивления качению у эластомерной композиции, включающий введение в эластомерную композицию наполнителя по п.36.

78. Наполнитель, получаемый способом по п.1.

60 79. Наполнитель, включающий углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества и имеющий разность между площадью ВЕТ (N_2) и t-площадью, по меньшей мере, 19,4 м²/г.

80. Наполнитель по п.79, в котором упомянутая разность составляет 19,4-52,6 м²/г.

81. Наполнитель по п.79, в котором

содержание элементарного кремния составляет приблизительно 0,1-25 вес.% от веса наполнителя.

82. Наполнитель по п.79, в котором содержание элементарного кремния составляет приблизительно 0,5-10 вес.% от веса наполнителя.

83. Наполнитель по п.79, который придает эластомеру более низкое сопротивление истиранию, сравнимый или более высокий тангенс потерь при низкой температуре и более низкий тангенс потерь при высокой температуре, по сравнению с сажей.

84. Эластомерная композиция, включающая, по меньшей мере, один эластомер и наполнитель по п.79 и, необязательно, связующий агент.

85. Эластомерная композиция по п.84, которая обеспечивает увеличение сопротивления заносу на влажной поверхности.

86. Эластомерная композиция по п.84, которая обеспечивает уменьшение сопротивления качению.

87. Способ получения наполнителя, содержащего углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества, включающий введение первого исходного сырья в первую ступень многоступенчатого реактора, имеющего, по меньшей мере, две ступени для введения исходного сырья; введение, по меньшей мере, второго исходного сырья в реактор в месте после первой ступени, в котором, по меньшей мере, один из видов исходного сырья содержит углеродное сырье для получения сажи и, по меньшей мере, один из видов исходного сырья включает содержащее кремний соединение; и реактор имеет температуру, достаточную для разложения содержащего кремний соединения и для образования сажи из

углеродного сырья для получения сажи, и, по меньшей мере, один из видов упомянутого первого и второго исходного сырья содержит разбавитель.

5 88. Способ по п.87, в котором упомянутый разбавитель присутствует в, по меньшей мере, одном упомянутом исходном сырье в количестве, достаточно эффективном для увеличения массовой скорости течения исходного сырья, снижения температуры реактора приблизительно у точки ввода исходного сырья либо того и другого.

10 89. Способ по п.87, в котором разбавитель содержит, по меньшей мере, один спирт, воду, раствор на водной основе или их смеси.

15 90. Способ по п.87, в котором разбавитель вводят в реактор отдельно от упомянутого первого и второго исходного сырья.

20 91. Способ по п.87, в котором как исходное сырье, включающее содержащее кремний соединение, так и упомянутый разбавитель содержат спирт или смесь спиртов.

25 92. Способ получения наполнителя, содержащего углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества, включающий введение первого исходного сырья в первую ступень многоступенчатого реактора, имеющего, по меньшей мере, две ступени для введения исходного сырья; введение, по меньшей мере, второго исходного сырья в реактор после первой ступени, в котором, по меньшей мере, один из видов исходного сырья включает углеродное сырье для получения сажи и, по меньшей мере, один из видов исходного сырья включает содержащее кремний соединение; и реактор имеет температуру, достаточную для разложения содержащего кремний соединения и для образования фазы сажи из углеродного сырья для получения сажи.

40

45

50

55

60

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения наполнителя, с использованием многоэтапного процесса. В частности, процесс относится к способу получения наполнителя, включающего, по меньшей мере, фазу углерода и фазу содержащего кремний вещества с использованием многоступенчатого реактора. Настоящее изобретение относится также к способу получения наполнителя, включающего фазу углерода и фазу содержащего металл вещества. Настоящее изобретение относится, кроме того, к использованию одного или нескольких таких наполнителей в таких композициях, как эластомерные композиции, а также к способам улучшения сопротивления качению и сцепления во влажных условиях у используемых для шин соединений, и относится к эластомерным композициям, обладающим этими свойствами.

Предшествующий уровень техники

Сажи широко используют в качестве пигментов, наполнителей и упрочнителей при компаундировании и получении каучука и других эластомерных соединений. Сажи особенно полезны как упрочнители при получении эластомерных соединений, используемых при производстве шин.

Сажи получают, как правило, в реакторе печного типа путем пиролиза углеводородного сырья при сгорании нагретых газов для получения продуктов сгорания, содержащих сажу в форме частиц. Сажа находится в форме конгломератов. Конгломераты, в свою очередь, образованы из частиц сажи. Однако, частицы сажи обычно не существуют независимо от конгломератов сажи. Сажи обычно характеризуются на основании полученных путем анализов свойств, включающих, но не ограниченных ими, размер частиц и удельная площадь поверхности; размер, форму и распределение конгломератов и химические и физические свойства поверхности. Свойства сажи определяют аналитически посредством испытаний, известных в данной области техники. Например, удельную площадь поверхности определяют по адсорбции азота площадью поверхности (измеряемой по методике испытаний Американского общества испытаний материалов (ASTM), D3037-Метод А или 04820-Метод В) и величине адсорбции цетил-триметиламмонийбромида (СТАВ) (измеряемой по методике испытаний ASTMr метод D3765 [09.01])). Абсорбция дибутилфталата (DBP) измельченной сажей (CDBP) (измеренная по методике испытаний ASTM, метод D3493-86) и неизмельченной сажей (DBP) (измеренная по методике испытаний D2414-93 ASTM) относится к определению структуры конгломерата. Величина химической связи с каучуком относится к поверхностной активности сажи. Свойства данной сажи зависят от условий ее получения и могут быть измене-

ны, например, посредством изменения, например, температуры, давления, исходного сырья, времени присутствия, температуры гашения реакции, пропускной способности оборудования и других параметров.

При производстве шин обычно желательно использовать содержащие сажу соединения при изготовлении протектора и других частей шины. Например, в составе, подходящем для протектора, применяют компаундированный эластомер для получения высокого сопротивления истиранию и хорошего баланса гистерезиса при различных температурах. Высокое сопротивление истиранию необходимо для шин, поскольку сопротивление истиранию пропорционально сроку службы шины. Физические свойства сажи прямым образом влияют на сопротивление истиранию и на гистерезис протекторной композиции. Как правило, сажа с большой [удельной] площадью поверхности и малым размером частиц придает протекторной композиции высокое сопротивление истиранию и высокий гистерезис. Содержание сажи в составе также влияет на сопротивление истиранию эластомерной композиции. С увеличением содержания [сажи] сопротивление истиранию возрастает, по меньшей мере, до оптимального значения, после которого сопротивление истиранию фактически уменьшается.

Гистерезис эластомерной композиции связан с рассеянием энергии, которое происходит при циклической деформации. Другими словами, гистерезис эластомерной композиции связан с разностью между энергией, приложенной

для деформирования эластомерной композиции, и энергией, высвобождаемой по мере того, как происходит восстановление эластомерной композиции до ее исходного недеформированного состояния. Гистерезис характеризуется тангенсом потерь, $\operatorname{tg} \delta$, который представляет собой отношение модуля потерь к модулю накопления [энергии] (то есть, модуля вязкости к модулю упругости). У шин, изготовленных из композиции для протекторов шин, имеющей более низкий гистерезис, измеренный при более высокой температуре, такой как 40°C или выше, будет снижаться сопротивление качению, что, в свою очередь, приведет к снижению расхода топлива у автомобиля, использующего шины. В то же самое время протектор шины с более высоким коэффициентом трения на влажной поверхности обеспечит в результате высокое сцепление с влажной поверхностью и сопротивление заносу на влажной поверхности, что повысит безопасность движения. Таким образом, можно утверждать, что композиция для протектора шины, проявляющая низкий гистерезис при высоких температурах и высокий гистерезис при низких температурах, имеет хороший баланс гистерезиса.

Имеется много других областей применения, где целесообразно применять эластомер, обладающий хорошим балансом гистерезиса, но где сопротивление истиранию не является важным фактором. К таким областям применения относятся, но не ограничиваются, составы для шин, такие составы, как поверхностно-активные (расклинивающие) соеди-

нения для подпротекторного слоя, наполнитель для боковых стенок, каркаса, гребня, борта покрышки и резиновое покрытие проволоки; рамы подвески двигателя и основные композиции, используемые в промышленных приводных ремнях и автомобильных ремнях.

В качестве упрочнителя (или наполнителя) для эластомеров используют также двуокись кремния. Однако, использование одной двуокиси кремния в качестве упрочнителя эластомера приводит к ухудшению характеристик по сравнению с результатами, получаемыми при использовании одной сажи в качестве упрочнителя. С теоретической точки зрения, ухудшенные характеристики при использовании двуокиси кремния объясняются сильным взаимодействием наполнитель-наполнитель и слабым взаимодействием наполнитель-эластомер. Взаимодействие двуокиси кремния-эластомер может быть улучшено посредством химического связывания обоих с помощью агента, образующего химические связи, такого как бис(3-триэтоксисилилпропил) тетрасульфид, поставляемый промышленностью под маркой Si-69, фирма Degussa AG, Германия. Связующие агенты, такие как Si-69, образуют химические связи между эластомером и двуокисью кремния, соединяя тем самым двуокись кремния с эластомером.

Когда образуется химическая связь двуокиси кремния с эластомером, то повышаются определенные характеристики эластомерной композиции. Когда такие эластомерные

композиции используют для автомобильных шин, это обеспечивает улучшение баланса гистерезиса. Однако, эластомерные композиции, содержащие в качестве единственного упрочнителя двуокись кремния, обладают низкой теплопроводностью, высоким электросопротивлением, высокой плотностью и плохой технологичностью.

Когда в качестве упрочнителя в эластомерных композициях используют одну сажу, то она не образует химической связи с эластомером, но на поверхности сажи содержится много мест для взаимодействия с эластомером. Хотя использование связующего агента с сажей может обеспечить некоторое улучшение характеристик эластомерной композиции, это улучшение не идет в сравнение с тем, которое получают, когда используют связующий агент с двуокисью кремния.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения наполнителя, включающего по меньшей мере углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества. В этом способе, при двухступенчатой системе введения исходного сырья, первое исходное сырье вводят в первую ступень многоступенчатого реактора. Первое исходное сырье включает углеродное сырье для получения сажи, содержащее кремний соединение или их смесь. Способ, кроме того, включает этап ввода второго сырья в реактор в месте после первой ступени. Второе исходное сырье включает углеродное сырье для получения

сажи, содержащее кремний соединение или их смесь, причем следует понимать, что, если первое сырье включает только углеродное сырье для получения сажи (без содержащего кремний соединения), то второе сырье включает либо смесь углеродного сырья для получения сажи и содержащего кремний соединения, либо одно содержащее кремний соединение. По меньшей мере, одно сырье, либо первое, либо второе, включает по меньшей мере углеродное сырье для получения сажи, и по меньшей мере одно сырье, первое или второе, включает содержащее кремний соединение. Однако, количество ступеней может быть любым, но их должно быть не менее двух. В многоступенчатом реакторе поддерживают температуру, достаточную для разложения содержащего кремний соединения и для пиролиза углеродного сырья для получения сажи.

Настоящее изобретение, кроме того, относится к способу получения наполнителя, включающего углеродную фазу и фазу содержащего кремний соединения, в котором используют многоступенчатый реактор, имеющий, по меньшей мере, три ступени для введения исходного сырья в реактор. Вторая и третья ступени, а также дополнительные ступени находятся после первого этапа. Каждый из видов сырья, вводимых в ступени, включает углеродное сырье для получения сажи, содержащее кремний соединение или их смесь. По меньшей мере, одна из ступеней содержит углеродное сырье для получения сажи, и, по меньшей мере, одна

из ступеней включает содержащее кремний соединение. В реакторе поддерживают температуру, достаточную для разложения содержащего кремний соединения и для пиролиза углеродного сырья для получения сажи.

Наполнители в соответствии с настоящим изобретением имеют шероховатую поверхность, определяемую разностью между площадью BET (N_2) поверхности и t -площадью наполнителя. После обработки HF (фтористоводородная кислота) площадь BET и t -площадь такого наполнителя преимущественно увеличиваются. Размер частиц наполнителя после обработки HF, измеряемый с помощью DCP (дискового центрифугирующего фотоседиментометра), как правило, может уменьшаться, и некоторое количество двуокиси кремния может остаться в наполнителе. Двуокись кремния, остающаяся после термической обработки углеродной фазы на воздухе при 500°C имеет большую площадь поверхности.

Наполнитель в указанных выше способах придает эластомеру более слабое сопротивление истиранию, сравнимый или более высокий тангенс потерь при низкой температуре, и более низкий тангенс потерь при высокой температуре, по сравнению с сажей.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения наполнителя, включающего углеродную фазу и фазу содержащего металл вещества, в котором используют многоступенчатый реактор, имеющий, по меньшей мере, две ступени для введения исходного сырья в реактор. Вторая ступень, а также дополнительные ступени находятся после первой ступени. Каждое исходное сырье, которое вводят в ступени, включает углеродное сырье для получения сажи, содержащее металл соединение или их смесь. Одно исходное сырье или несколько необязательно включают, кроме того,

содержащее кремний соединение. По меньшей мере, одна из ступеней содержит углеродное сырье для получения сажи, и по меньшей мере одна из ступеней содержит соединение, включающее металл. В реакторе поддерживают температуру, достаточную для разложения содержащего металл соединения и пиролиза углеродного сырья для получения сажи.

Наполнители, полученные описанными выше способами, можно вводить в эластомерные композиции. Эти эластомерные композиции могут обеспечить улучшение сопротивления заносу на влажной поверхности и сопротивления качению по сравнению с эластомерными композициями, не содержащими никаких наполнителей, включающих углеродную фазу и фазу содержащего кремний соединения.

Должно быть понятно, что и предшествующее краткое описание, и следующее далее подробное описание приведены здесь лишь в качестве примеров и пояснений, и предназначено для дальнейшего объяснения настоящего изобретения, заявленного в формуле изобретения. Дополнительные особенности и преимущества настоящего изобретения изложены частично в следующем далее описании и частично станут понятны из описания, или могут быть почерпнуты из описания, или могут быть установлены при практическом использовании настоящего изобретения.

Цели и другие преимущества настоящего изобретения могут быть реализованы и достигнуты посредством при-

знаков изобретения и их комбинаций, особо выделенных в приведенном описании и прилагаемой формуле изобретения.

Прилагаемый чертеж, который включен в данное описание и является его составной частью, иллюстрирует вариант настоящего изобретения и вместе с описанием предназначен для объяснения принципов настоящего изобретения.

Краткое описание чертежа

На фиг.1 приведена схема части одного из типов многоступенчатого реактора, который может быть использован для получения наполнителей в соответствии с настоящим изобретением.

Подробное описание изобретения

Один вариант настоящего изобретения относится к способу получения наполнителя, включающего углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества. Помимо получения наполнителя, включающего углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества, способом по настоящему изобретению необязательно можно получить также сажу и/или двуокись кремния.

Исходя из целей настоящего изобретения, наполнитель, включающий углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества и полученный по технологиям настоящего изобретения можно охарактеризовать также как сажу с прошедшим обработку кремнием. У наполнителя, включающего уг-

леродную фазу и фазу содержащего кремний вещества содержащее кремний вещество, включающее оксиды и карбиды кремния, но не ограниченное ими, может быть распределено, по меньшей мере, в части наполнителя и является существенной частью наполнителя, который содержит также углеродную фазу. Другими словами, сажа с прошедшим обработку кремнием, или наполнитель, не является смесью дискретных конгломератов сажи и дискретных конгломератов кремния. Точнее, сажа с прошедшим обработку кремнием в соответствии с настоящим изобретением включает, по меньшей мере, один содержащий кремний участок как часть сажи с прошедшим обработку кремнием, в которой содержащий кремний участок находится на поверхности и/или внутри сажи с прошедшим обработку кремнием. Содержащее кремний вещество, которое является частью наполнителя в соответствии с настоящим изобретением не связано с наполнителем из сажи, подобно силановому связующему агенту, но является фактически частью того же самого наполнителя, как и углеродная сажа. В настоящее описание включены посредством ссылки на существо их описаний заявка на патент США № 08/446141, поданная 22 мая 1995 г., ныне принятая к выдаче патента; заявка № 08/446142, поданная 22 мая 1995 г. и № 08/750016, поданная 22 ноября 1996 г., которая является национальной фазой опубликованной заявки РСТ № WO 96/37547 и включена целиком здесь путем ссылки.

При исследовании сажи с прошедшим обработку кремнием на просвечивающем электронном микроскопе со сканированием и энерго-дисперсионным рентгеновским анализом (STEMEDX) обнаружено, что сигнал кремния, соответствующий содержащему кремний веществу, присутствует в отдельных конгломератах сажи. По сравнению, например, с физической смесью двуокиси кремния и сажи, исследование на STEM-EDX отчетливо обнаруживает отдельные конгломераты двуокиси кремния и сажи.

Наполнители, полученные с использованием технологических процессов в соответствии с настоящим изобретением, преимущественно обеспечивают улучшение свойств, относящихся к сопротивлению заносу на влажной поверхности и/или к сопротивлению качению у эластомерных композиций, когда в них вводят наполнители в соответствии с настоящим изобретением.

Что касается технологического процесса в соответствии с настоящим изобретением, то наполнители или сажи с прошедшим обработку кремнием по настоящему изобретению могут быть получены путем получения или образования сажи (т.е. углеродной фазы) в присутствии одного или нескольких летучих и/или расщепляемых содержащих кремний соединений. Предпочтительно используют модульный или "ступенчатый" реактор печного типа для получения сажи, как показано на фиг.1. Печь или реактор имеет преимущественно более одной ступени или места для ввода исходного сырья. Как показано на фиг.1, реактор предпочтительно имеет зону 1 сгорания с зоной сужения диаметра 2; зону введения исходного сырья с зоной суженного сечения с

диаметром 3; и реакционную зону 4.

При получении наполнителей, или сажи с прошедшим обработку кремнием в соответствии с настоящим изобретением, с использованием реактора, описанного выше, в зоне сгорания 1 образуются горячие газообразные продукты сгорания за счет контактирования жидкого или газообразного топлива с соответствующим потоком окислителя, такого как воздух, кислород или смеси воздуха и кислорода. К числу видов топлива, подходящих для использования при контактировании с потоком окисланта в зоне 1 сгорания, для образования горячих газообразных продуктов сгорания относятся любые легко сгорающие газы, пары или жидкости, такие как природный газ, водород, метан, ацетилен, спирты или керосин. Однако, как правило, для использования предпочтительны топлива, имеющие высокое содержание компонентов, включающих углерод, и, в частности, углеводороды. Отношение воздуха к топливу изменяется в зависимости от типа применяемого топлива. Если для получения углеродной фазы в соответствии с настоящим изобретением используют природный газ, то отношение воздуха к топливу может составлять приблизительно от 10:1 до 1000:1. Для облегчения образования горячих газообразных продуктов сгорания подаваемый окислитель можно предварительно подогреть. В настоящее описание включены путем ссылки на их существо патенты США № 3952087 и № 3725103, в которых приведены виды исходного углеродного сырья для получения сажи, устройство реактора и режимы.

Поток горячих газообразных продуктов сгорания течет вниз по ходу потока из зон 1 и 2 в зоны 3 и 4. Направление потока горячих газообразных продуктов сгорания показано на фиг.1 стрелкой. Первое исходное сырье вводят в месте 6, и оно поступает в зону 3 ввода исходного сырья в точке 9. В этом варианте исходное сырье загружают или вводят в предварительно образованный поток горячих газообразных продуктов сгорания, текущих в направлении вниз по ходу потока. Хотя на фиг.1 изображены места 9 и 10 впуска для введения исходного сырья, исходное сырье можно вводить в любой точке реактора, насколько позволяет достаточная температура и время присутствия, чтобы образовалась сажа с прошедшим обработку кремнием, до попадания в место гашения реакции. Исходное сырье вводят в газовый поток предпочтительно через сопла, имеющие конструкцию, обеспечивающую оптимальное распределение нефтепродукта в потоке газа. Такие сопла могут быть либо однокомпонентным, либо двухкомпонентным. В двухкомпонентных соплах может использоваться пар или воздух для распыления топлива. В однокомпонентных соплах распыление может достигаться за счет давления, или исходное сырье может напрямую вводиться в газовый поток. В последнем случае распыление происходит за счет воздействия газового потока.

В варианте в соответствии с настоящим изобретением первое исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи, содержащее кремний соединение или их смесь. Кроме того, первое исходное сырье, а также все виды исходного сырья,

описываемые далее, могут также содержать дополнительные вещества или композиции, которые используют в основном для получения обычного типа сажи. В одном или нескольких видах исходного сырья может присутствовать также содержащее бор соединение.

После точки, где вводят первое исходное сырье в зону 3 введения исходного сырья в реактор, вводят второе исходное сырье, например, в месте 7 зоны 3 для ввода исходного сырья. Второе исходное сырье можно вводить, например, в точке впуска 10 зоны ввода исходного сырья. Второе и последующие виды исходного сырья добавляют предпочтительно у зоны основной реакции, которая представляет собой зону, где сначала будет реагировать предыдущее исходное сырье с образованием конгломератов. Второе исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи, содержащее кремний соединение или их смесь. Как в случае с первым исходным сырьем, в состав [второго] исходного сырья, как часть его, могут входить также дополнительные соединения. Кроме того, первое и второе исходное сырье могут быть одинаковыми или различными с точки зрения видов исходного сырья.

Когда используют двухступенчатый реактор, то, исходя из целей данного варианта настоящего изобретения, если первое исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи (без содержащего кремний соединения), то второе исходное сырье содержит либо смесь углеродного сырья для получения сажи

и содержащего кремний соединения, либо одно содержащее кремний соединение. Другими словами, один или оба исходных сырья могут содержать углеродное сырье для получения сажи, и по меньшей мере одно исходное сырье будет дополнительно включать содержащее кремний соединение.

Кроме того, дополнительные виды исходного сырья можно вводить в зону ввода исходного сырья через дополнительные места впуска, которые могут находиться , после |

первого и/или второго места впуска для первого и второго исходного сырья. Если необходимо, реактор может быть модифицирован для продления зоны ввода исходного сырья, чтобы разместить дополнительные точки впуска.

Исходя из целей настоящего изобретения, когда используют двухступенчатый реактор для получения наполнителя, содержащего углеродную фазу и содержащую кремний фазу, то по меньшей мере одно исходное сырье должно включать углеродное сырье для получения сажи и по меньшей мере один из видов исходного сырья должен включать содержащее кремний исходное сырье. Таким образом, и только для примера, первое исходное сырье может включать смесь углеродного сырья для получения сажи и содержащего кремний соединения, тогда как второе исходное сырье может также включать либо смесь углеродного сырья для получения сажи и содержащего кремний сырья, либо только содержащее кремний сырье. Как первое, так и второе исходное сырье могут оба включать углеродное сырье для получения сажи, а второе исходное сырье может включать также со-

держащее кремний соединение. Поэтому, в двухступенчатом процессе возможна практически любая комбинация видов исходного сырья в той мере, чтобы углеродное сырье для получения сажи и содержащее кремний соединение присутствовало либо в одном и том же, либо в разных видах исходного сырья. Как отмечено выше, в двухступенчатом процессе, если первое исходное сырье содержит углеродное сырье для получения сажи (без содержащего кремний соединения), то второе исходное сырье содержит смесь углеродного сырья для получения сажи и содержащего кремний соединения или одно содержащее кремний соединение.

Предпочтительно, чтобы первое исходное сырье включало углеродное сырье для получения сажи и чтобы по меньшей мере 5% вес. от всего количества углеродного сырья для получения сажи, используемого в способе, присутствовало в первом исходном сырье. Более предпочтительно, чтобы приблизительно от 10 до 100% вес., еще предпочтительней, приблизительно от 40 до 100% вес. от всего количества углеродного сырья для получения сажи, используемого в способе, присутствовало в первом исходном сырье.

В другом варианте настоящего изобретения наполнитель, или сажу с прошедшим обработку кремнием в соответствии с настоящим изобретением можно получить, используя многоступенчатый реактор, который имеет по меньшей мере три ступени для ввода в реактор исходного сырья. Вторая и третья ступени, а также любые другие дополнительные ступени находятся после первой ступени. Как отмечено выше,

эти этапы могут находиться где-либо ниже по ходу потока, насколько позволяет достаточная температура и время присутствия, чтобы образовалась сажа с прошедшим обработку соединением кремния, до того как происходит в какой-то степени гашение реакции. Каждый из видов исходного сырья, вводимого в эти ступени, содержит углеродное сырье для получения сажи, содержащее кремний соединение или их смесь. По меньшей мере одна из ступеней содержит углеродное сырье для получения сажи, и по меньшей мере одна из ступеней, которая может быть той же самой ступенью, содержащей углеродное сырье для получения сажи, включает содержащее кремний соединение. В реакторе поддерживают температуру, достаточную для разложения содержащего кремний соединения и для пиролиза углеродного сырья для получения сажи.

Со ссылкой снова на фиг.1 видно, что смесь исходного сырья и горячих газообразных продуктов сгорания течет в направлении вниз по ходу потока через зоны 3 и 4. В реакционной зоне реактора часть исходного сырья, которая содержит углеродное сырье для получения сажи подвергается пиролизу с образованием сажи, которая образует углеродную фазу наполнителя. Часть исходного сырья, включающая содержащее кремний соединение, подвергается испарению и разложению и реагирует преимущественно с другими веществами в реакционной зоне с образованием фазы, содержащего кремний вещества. Присутствие в реакторе углеродного сырья для получения сажи и содержащего кремний соединения приводит к образованию наполнителя,

содержащего углеродную фазу и фазу, содержащего кремний вещества. Содержащие кремний вещества составляют существенную часть наполнителя и являются частью такого же наполнителя, как углеродная фаза. Примером содержащего кремний вещества является двуокись кремния. Помимо летучих соединений, для получения фазы содержащих кремний веществ в наполнителях по настоящему изобретению можно использовать также расщепляемые соединения, которые необязательно должны быть летучими. Как отмечено выше, кроме образования наполнителя, включающего углеродную фазу и фазу прошедшего обработку соединения кремния, дополнительно может происходить образование сажи и/или двуокиси кремния.

Реакцию, протекающую в реакционной зоне, затем прерывают в зоне гашения реактора. Гашение 8 реакции осуществляют после точек ввода исходного сырья и реакционной зоны, и оно происходит посредством разбрызгивания гасящей реакцию жидкости, как правило, воды, в поток вновь образованных частиц наполнителя или сажи с прошедшим обработку кремнием и либо сажи и/или двуокиси кремния, которые также могут присутствовать. Гашение реакции служит для охлаждения конгломератов или частиц и для снижения температуры газового потока и снижения скорости реакции. Q представляет собой расстояние от начала реакционной зоны 4 до места гашения 8 реакции и будет изменяться в зависимости от положения места гашения реакции. Гашение реакции, обяза-

тельно, может быть ступенчатым, или в реакторе может быть несколько точек гашения реакции.

После того, как конгломераты или частицы пройдут зону гашения, охлажденные газы и конгломераты проходят ниже по ходу потока в любое из средств охлаждения и сепарации обычного типа, посредством чего извлекают конгломераты и любые из попутно полученных сажи и/или двуокиси кремния. Отделение конгломератов от газового потока легко выполняют с помощью обычных средств, таких как осадитель, циклонный сепаратор, мешочный фильтр или другие средства, известные специалистам в данной области техники. После того, как конгломераты отделены от газового потока, они проходят, необязательно, этап гранулирования. При этом дополнительно утилизируют сажу, двуокись кремния или их смесь.

Предпочтительно дополнительно извлекают сажу, оксид металла или их смесь.

К подходящим летучим соединениям, содержащим кремний, относятся любые такие соединения, которые являются летучими при температуре реактора для получения сажи. Примеры включают, но не ограничены ими, силикаты, такие как тетраэтоксиртосиликат (TEOS) и тетраметоксиртосиликат, силаны, например, алкоксисиланы, алкилалкоксисиланы и арил-алкилалкоксисиланы, например, тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, диметилдиметоксисилан, диметилдиэтоксисилан, триметилметоксисилан, триметилэтоксисилан, диэтилпропилэтоксисилан, галоген-органосиланы, например, тетрахлоросилан, трихлорометилсилан, диметилдихлоросилан, триметилхлоросилан, метилэтилдихлоросилан, диметилэтилхлоросилан, диметилэтилбромосилан, силиконовое масло,

полисилоксаны и циклические полисилоксаны, например, октаметилциклотетрасилоксан (OMTS), декаметилциклопентасилоксан, додекаметилциклогексасилоксан, гексаметилциклотрисилоксан и силазаны, например, гексаметилдисилазан. Помимо летучих соединений, для получения сажи с прошедшими обработку кремнием могут быть использованы также расщепляемые содержащие кремний соединения, которые необязательно являются летучими. Содержащие кремний соединения, которые могут быть использованы, приведены в *Encyclopedia of Science and Engineering* (Энциклопедия науки и техники), том.15, 2-ое издание, стр. 204-308, и в заявке на патент Великобритании № 2296915, обе публикации включены в описание в качестве ссылки. Полезность этих соединений можно легко определить по их летучести и/или склонности к расщеплению. Предпочтительны содержащие кремний соединения с низким молекулярным весом. Скорость течения летучего соединения будет определяться содержанием кремния в весовых процентах в саже с прошедшим обработку кремнием.

Как правило, если содержащее кремний соединение вводят по существу одновременно с углеродным сырьем для получения сажи, то фаза(ы) содержащего кремний вещества распределяются по всему наполнителю. Если содержащее кремний соединение вводят в реакционную зону в месте после того, как началось образование сажи (т.е. в процессе образования углеродной фазы), но до того, как поток продуктов реакции подвергают гашению, то фаза, содержащая соединение кремния находится главным образом на поверхности наполнителя или вблизи от повер-

хности, но все еще является частью того же наполнителя как и углеродная фаза.

Обычно многофазные наполнители в соответствии с настоящим изобретением могут быть использованы либо в неконгломерированной, т.е., распушенной, форме, или в конгломерированной форме. Многофазный наполнитель может быть получен в форме конгломерата влажным или сухим способами, которые известны в данной области техники. В ходе влажного процесса образования конгломератов в воду для гранулирования могут быть введены различные типы гранулирующих агентов (например, связующие агенты и т.п.), смотрите, например, включенную в данное описание ссылкой заявку WO96/29710. В наполнитель связующий агент может быть введен также перед или после гранулирования, как описано в заявке на патент США № 08/850145, включенной в данное описание посредством ссылки.

Наполнитель по настоящему изобретению можно охарактеризовать одним или несколькими из следующих различных свойств. Например, наполнитель может иметь шероховатую поверхность, которая характеризуется разностью между площадью BET (N_2) поверхности и t -площадью, которая предпочтительно находится в диапазоне приблизительно от 2 до 100 m^2/g . Для наполнителя с t -площадью более 100 m^2/g разность между площадью BET (N_2) поверхности и t -площадью предпочтительно составляет приблизительно от 10 до 50 m^2/g . Шероховатость поверхности наполнителя, обработанного HF, характеризуется разностью между

площадью BET (N_2) поверхности и t -площадью, которая как правило находится в диапазоне приблизительно от 1 до 50 m^2/g , а более предпочтительно, приблизительно от 5 до 40 m^2/g . После обработки HF наполнитель все еще имеет шероховатую поверхность. Шероховатость поверхности наполнителя, обработанного HF, характеризуется отношением разности площадей BET (N_2) поверхности у наполнителя после обработки HF и перед обработкой к содержанию кремния (в весовых процентах) в исходном образце наполнителя без обработки HF. Это отношение предпочтительно составляет приблизительно от 0,1 до 10, а более предпочтительно, приблизительно от 0,5 до 5. Средневзвешенный размер частиц наполнителя, измеренный с помощью DCP (дискового центрифугирующего фотоседиментометра) после обработки HF уменьшается, как правило, приблизительно на 5-40% по сравнению с необработанным наполнителем. После обработки HF в наполнителе может оставаться значительное количество двуокиси кремния. Содержание остающейся золы двуокиси кремния предпочтительно находится в диапазоне приблизительно от 0,05 до 1% от веса образца, обработанного HF. Это количество золы двуокиси кремния в наполнителе содержит золу двуокиси кремния, образующуюся из содержащего кремний соединения, но не из какого-либо углеродного сырья для получения сажи. Площадь BET поверхности золы двуокиси кремния у наполнителя, полученного после термической обработки при 500°C на воздухе, как правило, находится в диапазоне приблизительно от 200 до 1000 m^2/g , а предпочтительно, приблизительно от 200 до

700 м²/г. Как изложено выше, возможно любое сочетание различных свойств, и наполнитель может иметь одно, любые два, любые три, любые четыре, любые пять или все свойства. Кроме того, все эти наполнители, как правило, могут содержать серу и/или азот в диапазоне приблизительно от 0,1 до 5% вес. от веса наполнителя.

Предпочтительно наполнитель обладает по меньшей мере двумя из показателей.

Еще более предпочтительно, что он обладает по меньшей мере тремя из показателей.

Предпочтительно наполнитель обладает по меньшей мере четырьмя из показателей.

При этом наполнитель обладает разностью между площадью BET (N₂) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно от 2 до 100 м²/г, а также разностью между площадью BET (N₂) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно от 1 до 50 м²/г после обработки HF;

Наполнитель также обладает разностью между площадью BET (N₂) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно от 2 до 100 м²/г, а также отношением приблизительно от 0,1 до 10 на основании 1) разности площадей BET (N₂) поверхности у наполнителя после обработки и перед обработкой HF к 2) содержанию кремния в весовых процентах в упомянутом наполнителе без обработки HF;

Предпочтительно наполнитель обладает разностью между площадью BET (N₂) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно от 2 до 100 м²/г.

Еще более предпочтительно наполнитель обладает разностью между площадью BET(N₂) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно от 1 до 50 м²/г после обработки HF.

Еще более предпочтительно наполнитель обладает отношением приблизительно от 0,1 до 10 на основании 1) разности площадей BET (N₂) поверхности у наполнителя после обработки и перед обработкой HF к 2) содержанию кремния в весовых процентах в упомянутом наполнителе без обработки HF.

Установлено, что наполнитель придает эластомеру более слабое сопротивление истиранию, сравнимый или более высокий тангенс потерь при низкой температуре, и более низкий тангенс потерь при высокой температуре, по сравнению с сажей.

Предпочтительно наполнитель обладает

уменьшением средневзвешенного размера частиц наполнителя, измеренного с помощью дискового центрифугирующего фотоседиментометра (DCP), после обработки HF приблизительно от 5 до 40% по сравнению со средневзвешенным размером частиц наполнителя без обработки HF; а также

содержанием зола двуокиси кремния в упомянутом наполнителе приблизительно от 0,05 до 1% на основе веса упомянутого наполнителя после обработки HF и зола, полученной из содержащего кремний соединения.

Кроме того наполнитель предпочтительно обладает разностью между площадью BET (N₂) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно от 2 до 100 м²/г, а также разностью между площадью BET (N₂) поверхности и t-площадью поверхности приблизительно от 1 до 50 м²/г после обработки HF и имеет

площадь ВЕТ поверхности зола двуокиси кремния в наполнителе приблизительно от 200 до 700 м/г.

Предпочтительно наполнитель обладает отношением от 0,1 до 5 на основании 1) разности площадей ВЕТ (N_2) поверхности у наполнителя после обработки и перед обработкой HF к 2) содержанию кремния в весовых процентах в упомянутом наполнителе без обработки HF.

Еще более предпочтительно наполнитель характеризуется тем, что площадь ВЕТ поверхности зола двуокиси кремния в нем составляет приблизительно от 200 до 700 м²/г.

Весовое содержание кремния в саже с прошедшим обработку соединением кремния предпочтительно находится в диапазоне приблизительно от 0,1 до 25%, а более предпочтительно, приблизительно от 0,5 до 10%, и еще предпочтительней, приблизительно от 4 до 10% вес. или приблизительно от 8 до 15% от веса наполнителя. С экономической точки зрения использование пониженного количества кремния предпочтительно в той мере, чтобы обеспечить снижение расходов производства наполнителя, что обеспечивает достижение приемлемых производственных показателей. Было обнаружено, что введение содержащего кремний соединения в реактор для получения сажи может привести в результате к увеличению объема (например, CDBP) продукта.

Предпочтительно, чтобы в каждом из видов исходного сырья, включающего содержащее кремний соединение, присутствовал также разбавитель. Разбавитель должен быть летучим и/или расщепляемым, поскольку его следует вводить в реактор предпочтительно вместе с содержащим кремний соединением. Разбавитель может служить также в качестве углеродного сырья для получения сажи. Например, разбавитель может включать спирт или его смеси, которые могут служить как углеродное сырье

для получения сажи, а также в качестве разбавителя. Разбавитель предпочтительно способен увеличивать массовую скорость течения исходного сырья, в котором он содержится, и/или способен снижать температуру реактора приблизительно у точки ввода исходного сырья, в котором содержится разбавитель. Более низкая температура способствует образованию в наполнителе более мелких и более многочисленных доменов кремния. Разбавитель может включать жидкость и/или газ и предпочтительно способен смешиваться с содержащим кремний соединением, хотя это не является обязательным. Дополнительными примерами разбавителей является вода и растворы на водной основе. Разбавитель может присутствовать в любом количестве и предпочтительно присутствует в количествах, которые увеличивают массовую скорость течения исходного сырья и/или понижают температуру реактора приблизительно у места ввода исходного сырья. Разбавитель может быть включен также в те виды исходного сырья, которые не содержат никакого содержащего кремний соединения, или может быть введен на отдельном этапе.

В следующем варианте настоящего изобретения наполнитель, включающий углеродную фазу и фазу содержащего металл соединения, может быть получен также с использованием многоступенчатого реактора, который имеет по меньшей мере две ступени для введения исходного сырья в реактор. Вторая, а также любые дополнительные ступени расположены после первой ступени. Каждый из видов исходного сырья, вводимого в ступени, содержит углеродное сырье для получения сажи, содержащее

металл соединение или их смесь. По меньшей мере один из видов исходного сырья содержит углеродное сырье для получения сажи, и по меньшей мере один из видов сырья, которое может быть одинаковым со ступенью, содержащей углеродное сырье для получения сажи, включает содержащее металл соединение. Кроме того, любой один из видов исходного сырья дополнительно включает содержащее кремний соединение и/или содержащее бор соединение. В реакторе поддерживают температуру, достаточную для разложения содержащего металл соединения и для образования углеродной фазы (т.е. для пиролиза углеродного сырья для получения сажи). Если дополнительно присутствует любое содержащее кремний соединение или содержащее бор соединение, то в реакторе также следует поддерживать температуру, достаточную для разложения содержащего кремний соединения и содержащего бор соединения. Наполнитель, полученный этим способом, может содержать также сажу с прошедшим обработку соединением металла, или конгломераты сажи с прошедшим обработку соединением металла.

Сажа с прошедшим обработку соединением металла включает одну область, расположенную у поверхности конгломерата или вблизи нее (но еще включающую часть конгломерата) или внутри конгломерата. Таким образом, сажа с прошедшим обработку соединением металла содержит две фазы, одна из которых представляет собой углерод, а другая представляет собой содержащее металл вещество. Фаза содержащего металл вещества, включенная в наполнитель, не связана с сажой в конгломерате, подобно связующему агенту кремния или не покрывает ранее

образованный конгломерат, а фактически является частью того же конгломерата, как и углеродная фаза. При этом фаза содержащего металл вещества присутствует преимущественно на поверхности наполнителя. Предпочтительно фаза содержащего металл вещества распределена по всему наполнителю. Кроме того, в объем притязаний настоящего изобретения входит использование в исходном сырье более одного типа содержащего металл соединения. Если в исходном сырье используется более одного типа содержащего металл соединения, то может образоваться наполнитель, содержащий углеродную фазу и две или более различных фазы содержащих металл соединений. Кроме того, если в один из видов исходного сырья входит содержащее кремний соединение, то может образоваться также фаза содержащего кремний вещества как часть того же самого конгломерата, который содержит углеродную фазу и фазу(ы) содержащих металл веществ. К тому же, в исходное сырье может входить также содержащее бор соединение, и если оно присутствует, то может образоваться фаза содержащего бор соединения как часть того же самого конгломерата, который содержит углеродную фазу и фазу содержащего металл соединения. Поэтому сажа с прошедшим обработку металлом, полученная по способу в соответствии с настоящим изобретением, может иметь две или более фазы различного типа содержащих металл веществ и/или дополнительные фазы с неметаллическими веществами. Способ, используемый для получения наполнителя, содержащего углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества, может быть по существу использован для получения наполнителя, содержащего углеродную фазу

и фазу содержащего металл вещества. При этом фаза содержащего металл вещества присутствует преимущественно на поверхности носителя.

Предпочтительно фаза содержащего металл вещества распределена по всему направлению.

При этом фазу содержащего металл вещества подвергают окислению.

Помимо получения наполнителя, содержащего углеродную фазу и фазу содержащего металл вещества, в результате использования способа в соответствии с настоящим изобретением можно получить также сажу и/или оксиды металла. Необязательно образующиеся один или несколько оксидов металла и/или сажу можно считать сопутствующими продуктами способа, которые также могут присутствовать наряду с наполнителем, содержащим углеродную фазу и фазу содержащего металл вещества, и могут обеспечить дополнительные преимущества при введении в эластомерные композиции.

Содержащие металл вещества включают соединения, содержащие алюминий, цинк, магний, кальций, титан, ванадий, кобальт, никель, цирконий, олово, сурьму, хром, неодим, свинец, теллур, барий, цезий, железо и молибден. Предпочтительно, фаза содержащего металл вещества представляет собой фазу содержащего алюминий или содержащего цинк соединения. Содержащие металл соединения включают оксиды металлов, но не ограничены ими.

Подходящие летучие соединения (т.е., содержащее металл соединения) включают любое соединение, которое является летучим при температурах реактора для получения сажи. К примерам относятся летучие или разлагаемые соединения, содержащие алюминий, цинк, магний, кальций, титан, ванадий, кобальт, никель, цирконий, олово, сурьму, хром, неодим, свинец, теллур, барий, цезий, железо и молибден. Конкретные

примеры включают, но не ограничены ими, буютоксиды, такие как алюминий-III-n-буютоксид и алюминий-III-s-буютоксид, и пропоксиды, такие как Al-III-изопропоксид. Примеры подходящих содержащих цинк соединений включают, но не ограничены ими, нафтенат цинка и октоат цинка. Другие примеры включают, но не ограничены ими, этоксид магния, изопропроксид магния, пропоксид кальция, изопропроксид титана, нафтенат кобальта, диэтилоксид олова, оксалат неодима и т.п. Скорость течения летучего соединения будет определяться содержанием металла в весовых процентах в подвергнутой обработке саже. Содержание в весовых процентах атомарного металла (например, атомарного алюминия или цинка) в саже с прошедшим обработку соединением металла, как правило, которое находится в диапазоне приблизительно от 0,1 до 25% от веса наполнителя, можно регулировать до любого нужного уровня, такого, например, как до 50% вес., более 50% вес., или до 99% от веса наполнителя.

Помимо летучих соединений, для получения сажи с прошедшим обработку металлом можно использовать также расщепляемые содержащие металл соединения, которые необязательно являются летучими.

Наполнители, полученные в соответствии со способом настоящего изобретения, могут быть введены в эластомерные соединения вместе с одним или несколькими связующими агентами для дополнительного улучшения свойств эластомерного соединения.

Введение наполнителя в эластомерную композицию улучшает сопротивление качению по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

Связующие агенты, которые использованы здесь, включают, но не ограничены ими, соединения, которые способны связывать наполнители, такие как сажа или двуокись кремния, с эластомером. Предполагают, что связующие агенты, подходящие для связывания двуокиси кремния или сажи с эластомером, должны быть полезны при использовании с сажей, содержащей прошедший обработку кремний. К подходящим связующим агентам относятся, но не ограничены ими, силановые связующие агенты, такие как бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфат (Si-69), 3-тиоцианатопропил-триэтоксисилан (Si-264 от фирмы Degussa AG, Германия), γ-меркаптопропил-триметоксисилан (A189, от фирмы Union Carbide Corp., Danbury, штат Connecticut); связующие агенты с цирконатами, такие как динеоалканолатоди(3-меркапто)пропионат-О (NZ 66A от фирмы Kenrich Petrochemicals, Inc., Bayonne, штат New Jersey); связующие агенты с титанатами; нитро-связующие агенты, такие как N,N'-бис(2-метил-2-нитропропил)-1,6-диаминогексан (Sumifine от фирмы 1162 Sumitomo Chemical Co., Япония); полиалкоксисилоксан (например, Zeruma от фирмы Yokohama Rubber Co., Ltd., Япония) и смеси любых из приведенных выше соединений. Связующие агенты могут быть получены в виде смесей с подходящим носителем, например, X50-S, который представляет собой смесь Si-69 и сажи N330, поставляемой фирмой Degussa AG.

Сажа с прошедшим обработку соединением кремния, введенная в эластомерное соединение в соответствии с настоящим изобретением, может быть подвергнута окислению и/или исполь-

зована в комбинации со связующим агентом. Подходящие оксиданты включают, но не ограничены ими, азотную кислоту и озон. Связующие агенты, которые могут быть использованы с оксидированной сажей, включают, но не ограничены ими, любые из связующих агентов, представленных выше.

Кроме того, сажа с прошедшим обработку соединением кремния и/или сажа с прошедшим обработку соединением металла в соответствии с настоящим изобретением может иметь присоединенную органическую группу.

Один из способов присоединения органической группы к наполнителю включает реакцию по меньшей мере одной соли диазония с наполнителем без приложения снаружи тока, достаточного для восстановления соли диазония. То есть, реакция между солью диазония и наполнителем проходит без внешнего источника электронов, достаточных для восстановления соли диазония. В способе по настоящему изобретению могут быть использованы смеси различных солей диазония. Этот способ можно выполнять при различных условиях реакции и в любом типе реакционной среды, включающей как системы протонных, так и апротонных растворителей или суспензий.

В другом способе по меньшей мере соль диазония реагирует с наполнителем в протонной реакционной среде. В этом способе настоящего изобретения могут быть использованы смеси различных солей диазония. Этот способ можно выполнять также при различных условиях реакции.

В обоих способах предпочтительно, чтобы соль диазония

образовывалась *in situ* (на месте). Если нужно, то в любом из способов готовую сажу можно отделить и высушить с помощью средств, известных в данной области техники. Кроме того, полученная готовая сажа может быть подвергнута обработке для удаления примесей посредством известных технологических приемов. Различные предпочтительные варианты этих способов описаны ниже.

Эти способы могут выполняться при широком разнообразии условий и в основном не ограничены каким-либо конкретным условием. Условия реакции должны быть такими, чтобы конкретная соль диазония была достаточно стабильной, чтобы обеспечить ее взаимодействие с сажей, содержащей прошедшее обработку соединение кремния. Таким образом, способы можно выполнять при условиях реакции, когда соль диазония существует непродолжительно. Реакция между солью диазония и сажей с прошедшим обработку соединением кремния происходит, например, в широком диапазоне pH и температуры. Способы можно выполнять при кислом, нейтральном и щелочном pH. Предпочтительно, pH находится в диапазоне приблизительно от 1 до 9. Температура реакции может предпочтительно находиться в диапазоне от 0 до 100°C.

Как известно в данной области техники, соли диазония могут образоваться, например, при реакции первичных аминов с водными растворами азотистой кислоты. Обобщенное описание солей диазония и способов их получения можно найти в Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 5-ое издание, стр.973-983

(Allyn and Bacon, Inc. 1987) и в March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures, 4-е издание, (Wiley, 1992). В соответствии с настоящим изобретением соль диазония представляет собой органическое соединение, имеющее одну или несколько diazonium групп.

Соль диазония может быть получена перед реакцией с сажей, содержащей прошедшее обработку соединение кремния, или, более предпочтительно, образована *in situ* (на месте) с использованием технологических приемов, известных в данной области техники. Образование *in situ* (на месте) позволяет также использовать нестабильные соли диазония, такие как соли алкилдиазония, и избежать ненужной обработки или манипуляций с солью диазония. В особо предпочтительных способах как азотистую кислоту, так и соль диазония получают *in situ* (на месте).

Как известно в данной области техники, соль диазония может образоваться при взаимодействии первичного амина, нитрита и кислоты. Нитрит может быть нитритом любого металла, предпочтительно, нитритом лития, нитритом калия или нитритом цинка, или любым органическим нитритом, таким, например, как изоамилнитрит или этилнитрит. Кислота может быть любой кислотой, неорганической или органической, которая эффективна для образования соли диазония. Предпочтительные кислоты включают азотную кислоту, HNO_3 , хлороводородную кислоту, HCl , и серную кислоту H_2SO_4 .

Соль диазония может также образовываться при взаимо-

действии первичного амина с водным раствором двуокиси азота. Водный раствор двуокиси азота $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$, образует азотистую кислоту, необходимую для образования соли диазония.

Образование соли диазония в присутствии HCl может быть менее предпочтительным, чем другие варианты, поскольку HCl вызывает коррозию нержавеющей стали. Образование соли диазония при использовании $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ имеет дополнительное преимущество, поскольку является менее агрессивной к нержавеющей стали и другим металлам, используемым обычно для реакционных емкостей. Среда при использовании $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ или $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_2$ также является менее агрессивной.

Как правило, для образования соли диазония из первичного амина, нитрита и кислоты требуется два эквивалента кислоты на основе количества использованного амина. В способе *in situ* (на месте) соль диазония может образовываться при использовании одного эквивалента кислоты. Когда первичный амин содержит сильную кислотную группу, добавление отдельной кислоты может оказаться ненужным. Кислотная группа или группы первичного амина может дать один или два необходимых эквивалента кислоты. Когда первичный амин содержит сильную кислотную группу, то в способе по настоящему изобретению для образования соли диазония *in situ* (на месте) предпочтительно либо не добавлять кислоты, либо добавлять кислоту в количестве вплоть до одного эквивалента. Может быть использован небольшой избыток добавляемой кислоты. Одним из примеров такого

амин является парааминобензолсульфокислота (сульфаниловая кислота).

Как правило, соли диазония термически нестабильны. Их получают обычно в растворе при низкой температуре, такой как 0-5°C, и используют без отделения соли.

Нагревание растворов некоторых солей диазония может высвобождать азот и образовывать в кислой среде либо соответствующие спирты, либо в щелочной среде свободные органические радикалы.

Однако, соль диазония должна быть достаточно стабильной только для обеспечения реакции с сажей, содержащей прошедшее обработку соединение кремния. Таким образом, способы можно выполнять с использованием некоторых солей диазония, учитывая, что с другой стороны они являются нестабильными и подвергаются разложению. Некоторые процессы разложения могут конкурировать с реакцией между сажей, содержащей прошедшее обработку соединения кремния, и солью диазония и могут сократить полное количество органических групп, присоединенных к саже с прошедшим обработку соединением кремния. Кроме того, реакцию можно выполнять при повышенных температурах, когда соли диазония могут быть чувствительными к разложению. Повышенные температуры могут также существенно увеличивать растворимость соли диазония в реакционной среде и улучшать ее технологичность в ходе процесса. Однако, повышенные температуры могут привести в результате к некоторым потерям соли диазония из-за других процессов разложения.

Для образования соли диазония *in situ* (на месте) в суспензию сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, в реакционную среду могут быть дополнительно введены реагенты, например, вода. Таким образом, подлежащая использованию суспензия сажи может уже содержать один или несколько реагентов для образования соли диазония, и процесс выполняют путем добавления остальных реагентов.

Реакции образования соли диазония совместимы с большим количеством функциональных групп обычно присутствующих у органических соединений. Таким образом, только пригодность соли диазония для взаимодействия с сажой, содержащей прошедшие обработку соединения, ограничивает способ настоящего изобретения.

Способы можно выполнять в любой реакционной среде, которая обеспечивает протекание реакции между солью диазония и сажой, содержащей прошедшие обработку соединения. Реакционная среда предпочтительно представляет собой систему на основе растворителя. Растворитель может быть протонным или апротонным растворителем или смесью растворителей. Протонными являются растворители, подобно воде или метанолу, содержащие водород, соединенный с кислородом или азотом и, таким образом, являющиеся достаточно кислыми для образования водородных связей. Апротонными являются растворители, которые не содержат кислотного водорода, как описано выше. К апротонным растворителям относятся, например, такие растворители, как гексаны, тетрагидрофуран (THF), ацетонитрил и бензонитрил.

Для ознакомления с протонными и апротонными растворителями смотрите Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 5-е издание, стр.973-983 (Allyn and Bacon, Inc. 1987).

Способы предпочтительно выполнять в протонной реакционной среде, т.е. в одном протонном растворителе или смеси растворителей, которая содержит по меньшей мере один протонный растворитель. Предпочтительные протонные среды включают, но не ограничены ими, воду, водную среду, содержащую воду и другие растворители, спирты и любые среды, содержащие спирт, или смеси таких сред.

Реакция между солью диазония и сажей, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, может происходить с любым типом сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, например, в разрыхленной или гранулированной форме. В одном из вариантов, разработанных для снижения производственных расходов, реакция происходит в ходе процесса образования гранул сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния. Например, продукт из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, может быть получен в сухом барабане посредством разбрызгивания раствора или суспензии соли диазония на сажу, содержащую прошедшие обработку соединения кремния. Как другой вариант, продукт из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, можно получить гранулированием сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, в присутствии системы растворителя, такой как вода, содержащая соль диазония, или реагенты для образования соли

диазония *in situ* (на месте). Предпочтительными являются системы водных растворов. Таким образом, другой вариант предусматривает способ образования гранулированной сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, включающий этапы: введения сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, и водной суспензии или раствора соли диазония в гранулятор, взаимодействия соли диазония с сажой, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, для присоединения органической группы к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, и образования гранул полученной в результате сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, имеющей присоединенную органическую группу. Гранулированную продукцию из сажи, содержащей прошедшее обработку соединения кремния, можно затем подвергнуть сушке с использованием обычных технологических приемов.

Как правило, в ходе этих процессов образуются неорганические сопутствующие продукты, такие как соли. В некоторых заключительных случаях использования, таких, как описанные ниже, эти сопутствующие продукты могут быть нежелательными. Некоторыми возможными путями получения продукции из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, без нежелательных неорганических сопутствующих продуктов или солей являются следующие:

Во-первых, соль диазония может быть очищена перед использованием посредством удаления нежелательных неорганических сопутствующих продуктов с использованием средств, из-

вестных в данной области техники. Во-вторых, соль диазония можно получать с использованием органического нитрита в качестве агента диазотирования с получением скорее соответствующего спирта, нежели неорганической соли. В-третьих, когда соль диазония образуется из амина, имеющего кислотную группу, и водного раствора NO_2 , никаких неорганических солей не образуется. Специалистам в данной области техники могут быть известны другие пути.

Помимо неорганических сопутствующих продуктов в способе могут образовываться органические сопутствующие продукты. Их можно удалять, например, посредством экстракции органическими растворителями. Другие пути получения продукции без нежелательных органических сопутствующих продуктов могут быть известны специалистам в данной области техники и включают промывку или удаление ионов посредством обратного осмоса.

В результате реакции между солью диазония и сажей, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, образуется готовый продукт из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, имеющий органическую группу, присоединенную к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния. Соль диазония может содержать органическую группу, которая может быть присоединена к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния. В соответствии с настоящим изобретением готовую продукцию из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, можно получать другими средствами, известными специалистам в данной области техники.

Органическая группа может представлять собой алифатическую группу, циклическую органическую группу или органическое соединение, имеющее алифатическую часть и циклическую часть. Как описано выше, соль диазония, используемая в способах, может быть получена из первичного амина, имеющего одну из этих групп и способного образовывать, даже временно, соль диазония. Органическая группа может быть замещенной или незамещенной, разветвленной или неразветвленной. Алифатические группы включают, например, группы, производные из алканов, алкенов, спиртов, простых эфиров, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и углеводов. Циклические органические группы включают, но не ограничены ими, 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.). Поскольку стерическое препятствие замещенных органических групп увеличивается, может быть сокращено несколько органических групп, присоединенных к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, в результате реакции между солью диазония и сажой, содержащей прошедшие обработку соединения кремния.

Когда органическая группа является замещенной, она может содержать любую функциональную группу, совместимую с образованием соли диазония. Предпочтительные функциональные

группы включают, но не ограничены ими, R, OR, COR, COOR, OCOR, карбоксилаты, такие как COOLi, COONa, COOK, COO-NR₄⁺, галоген, CN, NR₂, SO₃H, сульфонаты, такие как SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃-NR₄⁺, OSO₃H, OSO₃⁻ соли, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, фосфонаты, такие как PO₃HNa и PO₃Na₂, фосфаты, такие как OPO₃HNa и OPO₃Na₂, N=NR, соли N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', ·SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-пиперазинедиил)-SR, 2-(1,3-дитианил)-2-(1,3-дитиола-нил), SOR и SO₂R. Где R и R', которые могут быть одинаковыми или разными, представляют собой независимо водород, разветвленный или неразветвленный C₁-C₂₀, замещенный или незамещенный, насыщенный или ненасыщенный углеводород, например, алкил, алкенил, алкинил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероарил, замещенный или незамещенный алкиларил, или замещенный или незамещенный арилалкил. Целое число k находится в диапазоне 1-8, а предпочтительно, 2-4. Анион X⁻ представляет собой галид или анион, производный от неорганической или органической кислоты. Q представляет собой (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z или (CH₂)_x-S(CH₂)_z, где w представляет собой целое число от 2 до 6, а x и z представляют собой целые числа от 1 до 6.

Предпочтительной органической группой является ароматическая группа формулы A_yAr-, которая соответствует первичному амину формулы A_yArNH₂. В этой формуле переменные имеют следующие значения: Ar представляет собой ароматический радикал, такой как арильная или гетероарильная группа. Пред-

почтительно, Ar выбирают из группы, включающей фенил, нафтил, антраценил, фенантренил, бифенил, пиридинил, бензотиадиазолил и бензотиазолил; A является заместителем на ароматическом радикале, выбираемым независимо от предпочтительной функциональной группы, описанной выше, либо A является линейным, разветвленным или циклическим углеводородным радикалом (предпочтительно содержащим от 1 до 20 атомов углерода), незамещенным или замещенным одной или несколькими из этих функциональных групп; и у представляет собой целое число к общему числу -CN радикалов в ароматическом радикале. Например, у представляет собой целое число от 1 до 5, когда Ar является фенилом, от 1 до 7, когда Ar является нафтилом, от 1 до 9, когда Ar является антраценилом, фенантренилом или бифенилом, или от 1 до 4, когда Ar является пиридинином. Конкретными примерами R и R' в приведенной выше формуле 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 набором органических групп, которые можно присоединять к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, являются органические группы, замещенные ионной или ионизируемой группой, в качестве функциональной группы. Ионизируемой группой является такая группа, которая способна образовывать ионную группу в используемой среде. Ионная группа может быть анионной группой или катионной группой, а ионизируемая группа может образовывать анион или катион.

Ионизируемые функциональные группы, образующие анион, включают, например, кислотные группы или соли кислотных

групп. Органические группы, таким образом, включают группы, производные от органических кислот. Предпочтительно, когда такая органическая группа содержит ионизируемую группу, образующую анион, она включает: а) ароматическую группу и б) по меньшей мере одну кислотную группу, имеющую pK_a менее 11, или по меньшей мере одну соль кислотной группы, имеющую pK_a менее 11, или смесь по меньшей мере одной кислотной группы, имеющей pK_a менее 11, и по меньшей мере одной соли кислотной группы, имеющей pK_a менее 11. Показатель pK_a кислотной группы относится к pK_a органической группы в целом, а не только кислотного заместителя. Более предпочтительно, pK_a составляет менее 10, а еще более предпочтительно, менее 9. Предпочтительно, ароматическая группа органической группы непосредственно присоединена к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния. Ароматическая группа может быть кроме того замещенной или незамещенной, например, алкильными группами. Более предпочтительно, органическая группа представляет собой фенильную или нафтильную группу, а кислотная группа представляет собой сульфокислотную группу, группу сульфино-вой кислоты, группу фосфоновой ; кислоты или группу карбоновой кислоты. Примеры этих кислотных групп и их солей описаны выше. Еще более предпочтительно, органическая группа представляет собой замещенную или незамещенную сульфофенильную группу или ее соль; замещенную или незамещенную (поли-сульфо)фенильную группу или ее соль; замещенную или незамещенную сульфонафтильную группу или ее соль или замещенную

или незамещенную (полисульфо)нафтильную группу или ее соль. Предпочтительной замещенной сульфофенильной группой является гидроксисульфофенильная группа или ее соль.

Конкретными органическими группами, имеющими ионизируемую функциональную группу, образующую анион (и их соответствующими первичными аминами), являются *p*-сульфофенил (*p*-сульфаниловая кислота), 4-гидрокси-3-сульфофенил (2-гидрокси-5-амино-бензолсульфоокислота) и 2-сульфоэтил (2-аминоэтансульфоокислота). Можно использовать также другие органические группы, имеющие ионизируемые функциональные группы, образующие анион.

Амины представляют собой примеры ионизируемых функциональных групп, которые образуют катионную группу. Например, амины могут быть протонированы для образования в кислой среде аммонийных групп. Предпочтительно, органическая группа, имеющая аминовый заместитель, имеет pK_b менее 5. Примерами катионных групп являются четвертичные группы аммония ($-NR_3^+$) и четвертичные группы фосфония ($-PR_3^+$). Предпочтительно, органические группы содержат ароматическую группу, такую как фенильная или нафтильная группа, и четвертичные группы аммония или фосфония. Ароматическая группа предпочтительно напрямую присоединена к саже. В качестве органических групп могут быть использованы также кватернированные циклические амины и даже кватернированные ароматические амины. Таким образом, в этом отношении могут быть использованы N-замещенные соединения пиридиния, такие как N-метилпиридил. Примеры

органических групп включают, но не ограничены ими, $(C_5H_4N)-C_2H_5^+$, $C_6H_4(NC_5)_5^+$, $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_4COCH_2(NC_5H)_5^+$, $(C_5H_4N)CH_3^+$ и $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$.

Преимущество продуктов из сажи с прошедшими обработку соединениями кремния, имеющей присоединенную органическую группу, замещенную ионной или ионизируемой группой, состоит в том, что продукция из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, может иметь более высокую диспергируемость в воде по сравнению с соответствующей необработанной сажой. Диспергируемость в воде продукции из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, увеличивается с количеством органических групп, присоединенных к саже с прошедшими обработку соединениями кремния, имеющей ионизируемую группу, или с количеством ионизируемых групп, присоединенных к данной органической группе. Таким образом, количество ионизируемых групп, ассоциированных с продуктом из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, должны увеличивать ее диспергируемость в воде до нужного уровня. Можно заметить, что диспергируемость в воде продукта из сажи с прошедшими обработку соединениями кремния, содержащей амин в качестве органической группы, присоединенной к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, может быть увеличена посредством подкисливания водной среды.

Поскольку диспергируемость в воде продукции из сажи с прошедшими обработку соединениями кремния зависит в некоторой степени от стабилизации загрузки сырья, то предпочти-

тельно, чтобы ионная сила водной среды была менее 0,1 молярности. Более предпочтительно, чтобы ионная сила была менее 0,01 молярности.

Когда получают такой диспергируемый в воде продукт из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, предпочтительно, чтобы ионные или ионизируемые группы были ионизированы в реакционной среде. Полученный раствор или суспензию продукта можно использовать в том виде, как они есть, или разбавленными перед использованием. Как вариант, продукт из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, можно высушить с помощью технологических приемов, используемых для обычной сажи. Эти технологические приемы включают, но не ограничены ими, сушку в печах или сушилках. Однако, пересушивание может вызвать потерю до некоторой степени диспергируемости в воде.

Помимо диспергируемости в воде, продукты из сажи с прошедшими обработку соединениями кремния, имеющие органическую группу с ионной или ионизируемой группой, также могут обладать диспергируемостью в полярных органических растворителях, таких как диметилсульфоксид (DMSO) и формамид. Использование комплексообразующих агентов, таких как простые краун-эфиры, в таких спиртах, как метанол или этанол, увеличивает диспергируемость продуктов из сажи с прошедшими обработку соединениями кремния, имеющими органические группы, содержащие соль металла кислотной группы.

Другими предпочтительными органическими группами являются ароматические сульфиды. Продукты из сажи с прошедшими обработку соединениями кремния, имеющей группы ароматических сульфидов, особенно предпочтительны в каучуковых композициях. Эти ароматические сульфиды могут быть представлены формулами $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ $A-(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr''$, в которых Ar и Ar' являются независимо замещенными или незамещенными ариленовыми или гетероариленовыми группами, Ar'' представляет собой арильную или гетероарилльную группу, k составляет от 1 до 8, а q и r составляют 0-4. Замещенные арильные группы могут включать замещенные алкиларильные группы. Предпочтительные ариленовые группы включают фениленовые группы, в частности, p -фениленовые группы, или бензотиазолиленовые группы. Предпочтительные арильные группы включают фенильную, нафтильную и бензотиазолильную. Количество присутствующей серы, определяемое индексом k , предпочтительно находится в диапазоне от 2 до 4. Предпочтительными продуктами из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, являются те, которые имеют присоединенные органические группы ароматических сульфидов формулы $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-$, где k является целым числом от 1 до 8, а более предпочтительно, если k находится в диапазоне от 2 до 4. Особенно предпочтительными ароматическими сульфидными группами являются бис-пара- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_4)-$ и пара- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_5)$. Соли диазония этих ароматических сульфидных групп можно получить подходящим способом из их соответствующих первичных аминов, $H_2N-Ar-S_k-Ar'-NH_2$

или $H_2N-Ar-S-Ar_k$ ". Предпочтительные группы включают дитиоди-4,1-фенилен, тетратиоди-4,1-фенилен, фенилдитиофенилен, дитиоди-4,1-(3-хлорофенилен), $-(4-C_6H_4)-S-S-(2-C_7H_4NS)$, $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-OH$, $-6-(2-C_7H_3NS)-SH$, $-(4-C_6H_4)-CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH_2CH_2-S-S-S-CH_2CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(2-C_6H_4)-S-S-(2-C_6H_4)-$, $-(3-C_6H_4)-S-S-(3-C_6H_4)-$, $-6-(C_6H_3-N_2S)$, $-6-(2-C_7H_3NS)-S-NRR'$, где RR' представляет собой $-CH_2-CH_2OCH_2CH_2-$, $-(4-C_6H_4)-S-S-S-S-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH=CH_2$, $-(4-C_6H_4)-S-SO_3H$, $-(4-C_6H_4)-SO_2NH-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_4H_6)-NHSO_2-(4-C_6H_4)-$, $-6-(2-C_7H_3NS)-S-S-2-(6-C_7H_3NS)$, $-(4-C_6H_4)-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-SO_2-S-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH_2-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(3-C_6H_4)-CH_2-S-CH_2-(3-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH_2-S-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(3-C_6H_4)-CH_2-S-S-CH_2-(3-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-S-NRR'$, где RR' представляет собой $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-(4-C_6H_4)-SO_2NH-CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2-NHSO_2-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-2-(1,3-дитианил)$ и $-(4-C_6H_4)-S-(1,4-пиперизинедил)-S-(4-C_6H_4)-$.

Другим предпочтительным комплектом органических групп, которые могут быть присоединены к саже, являются органические группы, содержащие аминифенил, такой как $(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-CH_2-(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-SO_2-(C_6H_4)-NH_2$. Предпочтительные органические группы также включают ароматические сульфиды, представляемые формулами $Ar-S_n-Ar'$ или $Ar-S_n-Ar''$, в которых Ar и Ar' независимо представляют собой ариленовые группы, Ar'' представляет собой арил, а n составляет от 1 до 8. Способы присоединения таких органических групп к саже,

описаны в патентах США № 5554739 и № 5559169; в серии заявок на патенты США 08/356660 и № 08/572525 и в опубликованных заявках РСТ на патент № WO 96/18688 и № WO 96/18696, все описания которых полностью включены в настоящее описание посредством ссылки.

Как отмечено выше, сажа, содержащая прошедшие обработку соединения кремния, или сажа, содержащая прошедшие обработку соединения металлов, также может модифицирована для получения по меньшей мере одной органической группы, присоединенной к саже, содержащей прошедшие обработку соединения кремния. Как вариант, может быть использована смесь сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния и/или сажи, содержащей прошедшие обработку соединения металла, с модифицированной сажей, имеющей по меньшей мере одну присоединенную органическую группу.

Кроме того, в пределах объема притязаний настоящей заявки также можно использовать смесь двуокиси кремния и сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, и/или сажи, содержащей прошедшие обработку соединения металла. Также могут быть использованы любые комбинации дополнительных компонентов с сажей, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, или сажей, содержащей прошедшие обработку соединения металла, такие, как следующие:

а) сажа, содержащая прошедшие обработку соединения кремния, с присоединенной органической группой, необязательно обработанной с использованием силанового связующего агента;

b) модифицированная сажа, имеющая присоединенную органическую группу;

c) сажа, по меньшей мере частично покрытая двуокисью кремния;

d) двуокись кремния;

e) модифицированная двуокись кремния, имеющая присоединенную связующую группу;

f) сажа.

Термин "двуокись кремния" включает, но не ограничена этим, двуокись кремния, осажденную двуокись кремния, аморфную двуокись кремния, стекловидную двуокись кремния, пылевидную двуокись кремния, плавленную двуокись кремния, силикаты (например, аминосилкаты) и другие наполнители, содержащие Si, такие как глина, тальк, волластонит и т.д. Двуокись кремния выпускается промышленностью, такими поставщиками, как фирмы Cabot Corporation под торговой маркой Cab-O-Sil[®]; PPG Industries под торговыми марками Hi-Sil и Ceptane; Rhone-Poulenc под торговой маркой Zeosil; и Degussa AG под торговыми марками Ultrasil и Coupsil.

Эластомерные композиции по настоящему изобретению могут быть получены из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, и/или сажи, содержащей прошедшие обработку соединения металла, посредством компаундирования с любым эластомером, включая те, которые подходят для компаундирования с сажей.

Любой подходящий эластомер можно компаундировать с са-

жей, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, и/или с сажой, содержащей прошедшие обработку соединения металла, для получения эластомерных композиций в соответствии с настоящим изобретением. Такие эластомеры включают, но не ограничены ими, гомо- или сополимеры 1,3-бутадиена, стирола, изопрена, изобутилена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, акрилонитрила, этилена и пропилена. Эластомер предпочтительно имеет температуру стеклования (T_g), измеренную посредством дифференциальной сканирующей колориметрии²⁾ (DSC), находящуюся в диапазоне приблизительно от -120 до 0°C. Примеры включают, но не ограничены ими, стирол-бутадиеновый каучук (SBR), натуральный каучук, полибутадиен, полиизопрен и их разбавленные маслом производные. Могут быть использованы также смеси любых из вышеперечисленных соединений.

Среди каучуков, пригодных для использования в соответствии с настоящим изобретением, находится натуральный каучук и его производные, такие как хлорированный каучук. Продукты из сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, также могут быть использованы с синтетическими каучуками, такими как: сополимеры, содержащие приблизительно от 10 до 70% вес. стирола и приблизительно от 90 до 30% вес. бутадиена, такие как сополимер из 19 частей стирола и 81 части бутадиена, сополимер из 30 частей стирола и 70 частей бутадиена, сополимер из 43 частей стирола и 57 частей бутадиена и сополимер из 50 частей стирола и 50 частей бутадиена; полимеры и сополимеры сопряженных диенов, такие как полибутади-

ен, полиизопрен, полихлоропрен и т.п., и сополимеры таких сопряженных диенов с содержащим этиленовую группу мономером, сополимеризуемым с такими полимерами как стирол, метилстирол, хлоростирол, акрилонитрил, 2-винилпиридин, 5-метил-2-винилпиридин, 5-этил-2-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, алкил-замещенные акрилаты, винилкетон, метилизопренкетон, простой метил-виниловый эфир, альфаметилен-карбокислоты и их сложные эфиры и амиды, такие как акриловая кислота и амид диалкилакриловой кислоты; также пригодны для использования здесь сополимеры этилена и других высших альфаолефинов, таких как пропилен, бутен-1 пентен-1.

Каучуковые композиции в соответствии с настоящим изобретением могут таким образом содержать эластомер, вулканизирующие агенты, упрочняющий наполнитель, связующий агент и, необязательно, различные вспомогательные материалы, масляные разбавители и противостарители. В дополнение к описанным выше примерам эластомеры могут быть, но не ограничены ими, полимерами (например, гомополимерами, сополимерами и тройными сополимерами), получаемыми из 1,3-бутадиена, стирола, изопрена, изобутилена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, акрилонитрила, этилена, пропилена и т.п. Предпочтительно, чтобы эти эластомеры имели точку стеклования (T_g), измеренную с помощью DSC, от -120 до 0°C . Примеры таких эластомеров включают поли(бутадиен), поли(стирол-ко-бутадиен) и поли(изопрен).

Эластомерные композиции, описанные в настоящем изобретении, включают, но не ограничены ими, вулканизируемые ком-

позиции (VR), термопластичные вулканизаты (TPV), термопластичные эластомеры (TPE) и термопластичные полиолефины (TPO). Материалы TPV, TPE и TPO классифицируют по их способности к многократной экструзии и формовке без утраты эксплуатационных характеристик.

Эластомерные композиции могут включать один или несколько вулканизирующих агентов, таких как, например, сера, доноры серы, активаторы, ускорители, перекиси и другие системы, используемые для воздействия на вулканизацию эластомерных композиций.

Предпочтительно наполнитель в эластомерной композиции имеет, по меньшей мере, одну присоединенную органическую группу.

Эластомерная композиция дополнительно содержит наполнитель, содержащий углеродную фазу и фазу содержащего кремний вещества и имеющий по меньшей мере одну присоединенную органическую группу.

Полученные эластомерные соединения, содержащие наполнители в соответствии с настоящим изобретением и необязательно содержащие один или несколько связующих агентов, могут быть использованы для получения различных эластомерных продуктов, таких как композиции для протекторов шин, композиций для подпротекторного слоя, композиций для боковых стенок, композиций для покрытия проволоки, композиций для внутренних вкладышей, композиций для бортов, гребня, любых других композиций, используемых для каркаса и других компонентов автомобильных шин, промышленных каучуковых изделий, уплотнений, приводных ремней, силовых ременных передач и других каучуковых изделий.

Эластомерные композиции в соответствии с настоящим изобретением преимущественно улучшают сопротивление качению и/или силу сцепления с влажной поверхностью, особенно у композиций для шин, по сравнению с теми же самыми

эластомерными композициями без использования в них любых из наполнителей по настоящему изобретению. Увеличение каждого из свойств преимущественно составляет по меньшей мере 3%, более предпочтительно, по меньшей мере 8% и еще более предпочтительно приблизительно от 3 до 20%, по сравнению с той же эластомерной композицией, содержащей сажу, но не содержащей любого из наполнителей в соответствии с настоящим изобретением.

Настоящее изобретение далее поясняется следующими ниже примерами, которые представляют собой всего лишь типичные примеры настоящего изобретения.

Эластомерная композиция имеет низкий гистерезис при высокой температуре, причем высокая температура составляет от 20 до 100°C.

Эластомерная композиция обеспечивает повышение сопротивления заносу на влажной поверхности более чем на 3% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

Эластомерная композиция обеспечивает повышение сопротивлению заносу на влажной поверхности более чем на 3%, приблизительно до 20% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

Способ повышения сопротивления заносу на влажной поверхности у эластомерной композиции включает введение наполнителя, обладающего описанными выше характеристиками, в эластомерную композицию.

Способ повышения сопротивления заносу обеспечивает

повышение сопротивления заносу на влажной поверхности по меньшей мере более чем 3% по сравнению с аналогичной эластомерной композицией, содержащей сажу.

Предпочтительно способ повышения сопротивления заносу на влажной поверхности у эластомерной композиции обеспечивает повышение сопротивления заносу на влажной поверхности по меньшей мере на 8% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

Способ повышения сопротивления заносу на влажной поверхности, по меньшей мере более чем от 3 до 20% по сравнению с такой же эластомерной композицией, содержащей сажу.

Способ улучшения сопротивления качению у эластомерной композиции включает введение в эластомерную композицию наполнителя, обладающего указанными выше характеристиками.

Примеры

Пример 1

Сажи, содержащие прошедшие обработку соединения кремния, в соответствии с настоящим изобретением получали в основном, как описано выше и показано на фиг. 1, при использовании реактора экспериментального масштаба, имеющего размеры, приведенные ниже: $D_1=7,25$ дюйма (18,42 см), $D_2=4,5$ дюйма (11,43 см), $D_3=5,3$ дюйма (13,46 см), $D_4=13,5$ дюймов (34,29 см), $L_1=24$ дюйма (60,96 см), $L_2=12$ дюймов (30,48 см), $L_2'=45$ дюймов (114,3 см) (для примеров OMTS-CB-A') и $L_2'=25$ дюймов (63,5 см) (для примеров OMTS-CB-B', C', D' и E') и $Q = 8,583$ фута (2,62 м) (для примеров OMTS-CB-A', B' и C'), $Q = 6,5$ футов (1,98 м) (для примеров OMTS-CB-D' и E'). Были использованы условия реакции, приведенные ниже в таблице 1.

Как показано на фиг.1, первое исходное сырье вводили в точке 6, а второе исходное сырье - в точке 7. Первое исходное сырье содержало углеводород (т.е., углеродное сырье для получения сажи), а второе исходное сырье содержало углеводород и OMTS (т.е., содержащее кремний соединение), а именно, октаметилциклотетрасилоксан. Это соединение поставляют под названием "D4" фирма Dow Corning Corporation, Midland, штат Мичиган. Готовая сажа, содержащая прошедшие обработку соединения кремния, обозначена здесь как OMTS-CB.

Поскольку, как известно, изменение температуры реактора изменяет площадь поверхности сажи, и температура реактора очень чувствительна к суммарной скорости подачи исходного сырья в зоне его ввода (зона 3 на фиг.1), скорость подачи исходного сырья регулировали ниже по ходу потока, чтобы приблизительно компенсировать ее посредством введения летучего содержащего кремний соединения. В результате это обеспечило приблизительно постоянную площадь наружной поверхности (измеряемой как t -площадь) у готовой сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния. Для получения сажи N234 все другие условия поддерживали по мере необходимости. В исходное сырье вводили регулирующую структуру добавку (раствор ацетата калия) для сохранения конкретной структуры сажи N234. При получении сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния, описанном во всех следующих примерах, скорость течения этой добавки поддерживали постоянной.

Площадь поверхности BET (N₂) измеряли в соответствии с процедурой, описанной в методе D4820-B Американского общества испытаний материалов (ASTM).

Площадь наружной поверхности (t-площадь) измеряли, следуя методике приготовления образцов и процедуре измерения, описанной в D5816 ASTM. При этом измерении изотерму адсорбции продлевали вплоть до относительного давления 0,55.

Относительное давление представляет собой давление (P), деленное на упругость насыщенного пара (P₀) (давление, при котором азот конденсируется). Затем рассчитывали толщину (t₁) слоя адсорбции, используя следующее соотношение:

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

Затем построили график изменения толщины t₁ от объема (V) адсорбированного азота. Затем провели прямую линию через точки полученных значений для t₁ от 3,9 до 6,2 ангстрем. После этого определили t-площадь по наклону этой линии следующим образом:

$$t\text{-площадь, м}^2/\text{г} = 15,47 \times \text{наклон}$$

Обработку образцов HF (фтористоводородной кислотой) выполняли при использовании концентрации HF 5% объем/объем, при температуре кипения в течение 1 часа. После обработки образцы промыли на фильтре 20 раз водой, после чего промытые наполнители высушили для подготовки к следующему далее анализу.

Содержание золы в наполнителях измерили в соответствии с процедурой, описанной в методе A-D1506 ASTM.

Размер частиц наполнителя измерили с помощью DCP (дискового центрифугирующего фотоседиментометра) в соответствии с методикой, описанной в публикации L.E.Oppenheimer, J.Colloid and Interface Science, 92, 350 (1983), присоединенной к данному описанию посредством ссылки.

Таблица 1. Условия реакции

OMTS-CB-	A'	B'	C'	D'	E'
Подача воздуха, kscfh/м ³ /час*)	60/1699	60/1699	60/1699	60/1699	60/1699
Подача газа, kscfh/м ³ /час*)	4,9/139	4,9/139	4,9/139	4,9/139	4,9/139
Подача сырья в точке 6, lbs/hr/кг/час**)	351/159	373/169	381/173	488/221	284/129
Подача сырья в точке 7, lbs/hr/кг/час**)	287/130	305/138	312/142	163/74	418/190
Подача OMTS в точке 7, lbs/hr/кг/час**)	22,2/10	50,2/23	50,2/23	46,6/21	46/20,9

- *) В числителе приведены значения расхода в кило-футах кубических в час, в знаменателе - в м³/час
- **) В числителе приведены значения расхода в фунтах в час, в знаменателе - в кг/час (Примеч.переводчика)

Свойства саж, содержащих прошедшие обработку соединения кремния, по результатам анализов приведены в таблице 2. Различные составы и процедура смешивания, использованная для получения каучуковой композиции с использованием этих саж, содержащих прошедшие обработку соединения кремния, приведены в таблицах 3 и 4. Физические свойства саж, содержащих прошедшие обработку соединения кремния, приведены в таблице 5. Видно, что наполнители в соответствии с настоящим изобретением, полученные с использованием способа, описанного выше, обеспечивают в результате улучшение на 6-10% (по сравнению с сажей обычного типа) сопротивление заносу на влажной поверхности на основании измерений с помощью British Portable Skid Tester (Английского переносного измерителя заноса).

Сопротивление заносу на влажной поверхности (или силы сцепления с влажной поверхностью) измерили с помощью усовершенствованного British Portable Skid Tester (BPST) по методике, описанной Ouyang с соавторами (G.B.Ouyang, N.Tokita and C.H.Shieh, "Carbon Black Effects on Friction Properties of Tread Compound - Using a modified ASTM-E303 Pendulum Skid Tester", представленной на заседании Rubber Division, ACS,

Denver, Colorado, May 18-21, 1993). Коэффициенты трения относятся к композиции с введенной в качестве наполнителя сажей N234 (100%). Чем больше число, тем выше (лучше) сопротивление заносу на влажной поверхности.

Таблица 2. Аналитические свойства сажи

Наполнитель	Si	Площадь	t-площадь	CDBP
	% BET	(N ₂) м ² /г	м ² /г	мл/100г
N234	0.00	121.0	119.0	100.7
OMTS-CB-A'	1.99	139.0	119.6	94.3
OMTS-CB-B'	4.54	176.2	124.6	101.7
OMTS-CB-C'	3.27	176.2	123.8	100.6
OMTS-CB-D'	4.40	171.4	124.1	99.1
OMTS-CB-E'	4.40	168.5	123.8	100.7

Таблица 3. Состав

	N234	D4-CB
SSBK (Duradene 715)	75	75
BR (Tacktent 1203)	25	25
N234	75	-
OMTS-CB	-	75
Si 69	-	3
Масло (Sundex 8125)	25	25
Стеариновая кислота	3.5	3.5

Антиоксидант (Flexzone 7P)	1.5	1.5
Парафин (Sunproof Improved)	1.5	1.5
Durax	1.5	1.5
Vanax DPG	-	1
TMTD	0.4	0.4
Сера	1.4	1.4

Duraden 715 - раствор SBR (стирол-бутадиеновый каучук) от фирмы Firestone Synthetic Rubber & Latex Co., Akron, штат Ohio.

Tacktene 1203 - полибутадиен от фирмы Bayer Fibres, Akron, штат Ohio.

Si 69 - бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, от фирмы Degussa AG, Германия.

Sundex 8125 - масло, от фирмы K.E.Carrol Inc., Trenton, штат New Jersey.

Окись цинка - от фирмы New Jersey Zinc Co., штат New Jersey.

Стеариновая кислота - от фирмы Emery Chemicals, Cincinnati, штат Ohio.

Flexon 7P ³⁾ - антиоксидант, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-р-фенилендиамин, от фирмы Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

Sunproof Improved - парафин, от фирмы Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

Durax - ускоритель, N-циклогексан-2-бензотиазолсульфенамид, от фирмы R.T.Vanderbilt Co., Norwalk, CT.

Vanax DPG - ускоритель, дифенилгуанидин от фирмы R.T.Vanderbilt Co., Norwalk, CT.

TMTD - ускоритель, тетраметилтиурам-дисульфид, от фирмы Unionroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

Сера - от фирмы R.E.Carroll Inc., Trenton, штат New Jersey.

Таблица 4. Процедура смешивания протекторных композиций для шин пассажирского транспорта

Этап 1	[Установка] Brabender Plasti-corder EPL-V
	60 об/мин, 80°C, воздух включен, начало всех смешиваний при 100°C.
0 минут	Добавить полимер.
1 мин.	Добавить наполнитель, связующие агенты (предварительно смешанные).
	при 160°C Добавить масло.
7 мин. при 165°C	Выгрузить.
	Пропустить три раза через открытую мельницу.
	Оставить при комнатной температуре в течение по меньшей мере 2 часов.
Этап 2	60 об/мин, 80°C, воздух включен, начало всех смешиваний при 100°C.

Таблица 4 (продолжение)

0 минут	Добавить маточную смесь от этапа 1.
1 мин.	Добавить ZnO, стеариновую кислоту.
3 мин.	Добавить Flexzone 7P и парафин.
4 мин. при 165°C	Выгрузить.
	Пропустить три раза через открытую мельницу.
	Оставить при комнатной температуре в течение по меньшей мере 2 часов.
Этап 3	35 об/мин, 80°C, воздух включен, начало всех смешиваний при 100°C.

0 минут	Добавить маточную смесь от этапа 2.
1 мин.	Добавить вулканизирующие агенты.
2 мин.	Выгрузить.
	Пропустить три раза через открытую мельницу.

Таблица 5. Физические свойства вулканизаторов

Наполнитель	Si 69	Сопротивление заносу на в час влажной поверхности, %	. tg δ .	
			0°C	70°C
N234	0.0	100	0.470	0.260
OMTS-CB-A'	3.0	110	0.414	0.195
OMTS-CB-B'	3.0	110	0.387	0.162
OMTS-CB-C'	3.0	108	0.394	0.173
OMTS-CB-D'	3.0	110	0.370	0.156
OMTS-CB-E'	3.0	106	0.383	0.146

Пример 2

Наполнители в соответствии с настоящим изобретением получили, как описано выше и показано на фиг.1, при использовании реактора экспериментального масштаба, имеющего размеры, приведенные ниже:

$D_1 = 7.25$ дюйма (18.42 см), $D_2 = 4.5$ дюйма (11.43 см), $D_3 = 5.3$ дюйма (13.46 см), $D_4 = 13.5$ дюймов (34.29 см), $L_1 = 24$ дюйма (60.96 см), $L_2 = 29$ дюймов (73.66 см), $Q = 6.5$ футов (1.98 м). Были использованы условия реакции, приведенные ниже в таблице 1⁴).

Как показано на фиг.1, первое исходное сырье вводили в точке 6, а второе исходное сырье - в точке 7. Первое исходное сырье содержало углеводород (т.е., углеродное сырье для получения сажи), а второе исходное сырье содержало спирт, а именно, изопропанол, и OMTS (т.е., содержащее кремний соединение) а именно, октаметилциклотетрасилоксан или один октаметилциклотетрасилоксан. Это соединение поставляется под названием "D4" фирма Dow Corning Corporation, Midland, штат Мичиган. Готовый многофазный наполнитель обозначен здесь как MPC5 1-4.

Поскольку, как известно, изменение температуры реактора изменяет площадь поверхности сажи, и температура реактора очень чувствительна к суммарной скорости подачи исходного сырья в зоне его ввода (зона 3 на фиг.1), скорость подачи исходного сырья регулировали ниже по ходу потока, чтобы приблизительно компенсировать ее посредством введения лету-

чего содержащего кремний соединения. В результате это обеспечило приблизительно постоянную площадь наружной поверхности (измеряемой как t -площадь) у готовой сажи, содержащей прошедшие обработку соединения кремния. При получении сажи N234 все другие условия поддерживали по мере необходимости. В исходное сырье вводили добавку, регулирующую структуру, (раствор ацетата калия) для сохранения конкретной структуры сажи N234. При получении многофазных наполнителей, описанных во всех следующих примерах, скорость подачи этой добавки поддерживали постоянной.

Таблица 6. Условия реакции

	MPCS-1	MPCS-2	MPCS-3	MPCS-4
Подача воздуха,				
нм ³ /час ⁵⁾	1605	1606	1605	1607
Подача газа,				
нм ³ /час ⁵⁾	132	133	134	133
Подача сырья в				
точке 6, кг/час	266	298	334	346
Подача OMTS в				
точке 7, кг/час	87.2	44	51	29.1
Подача сырья (изо- пропанол) в точке				
7, кг/час	0	0	49	69

Свойства саж, содержащих прошедшие обработку соединения кремния, по результатам анализов приведены в таблице 7. Различные составы и процедура смешивания, использованная для получения каучуковой композиции с использованием этих саж, содержащих прошедшие обработку соединения кремния, приведены в таблицах 8 и 9. Физические свойства саж, содержащих прошедшие обработку соединения кремния, приведены в таблице 10. На основании измерений с помощью British Portable Skid Tester (Английского переносного измерителя заноса) видно, что наполнители в соответствии с настоящим изобретением, полученные с использованием способа, описанного выше, обеспечивают в результате улучшение на 6-10% (по сравнению с сажой обычного типа) сопротивления заносу на влажной поверхности.

Таблица 7. Аналитические свойства сажи, как она есть

Наполнитель	Si %	Площадь ВЕТ м ² /г	t-площадь м ² /г	CDBP мл/100г	Площадь ВЕТ зола м ² /г
N234	0.02	122.2	120.4	103	N/A
MPCS-1	14.8	154.2	122.7	103.8	437
MPCS-2	8.1	149	124.1	102.8	504
MPCS-3	8.2	152.6	124.7	105	601
MPCS-4	4.9	142.9	126.5	103.4	579
MPCS-5*	4.8	154.3	121.4	100.3	725

*MFCS-5 получен путем введения всего углеродного сырья для получения сажи и всего содержащего кремний соединения в реактор только на первом этапе.

Таблица 8. Аналитические свойства сажи после обработки HF

	Площадь	t-площадь,	Содержание
Наполнитель	ВЕТ, м ² /г	м ² /г	зола, %
N234	121.7	122.2	0.02
MPCS-1	166.9	149.4	0.36
MPCS-2	157.9	142.1	0.31
MPCS-3	159.7	150.4	0.17
MPCS-4	143.6	136.6	0.07
MPCS-5*	310.1.	154.8	1.50

Таблица 9. Состав

	N234	D4-CB
SSBK (Duradene 715)	75	75
BE (Tacktene 1203)	25	25
N234	80	-
Наполнитель MFCS	-	80
Si 69	-	переменный
Масло (Sundex 8125)	32.5	32.5
Окись цинка	3.5	3.5
Стеариновая кислота	2	2
Антиоксидант (Flexzone 7P)	2	1.5
Парафин (Sunproof Improved)	2.5	1.5
Durax ^R	1.35	1.5

Vanax [®] DPG	-	0.5
TBzTD	-	0.25
Сера	1.35	1.4

TBzTD - ускоритель, тетрабензилтриурам дисульфид, от фирмы Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

Таблица 10. Процедура смешивания протекторных композиций для шин пассажирского транспорта

Этап 1 [Установка] Brabender Plasti-corder EPL-V
60 об/мин, 80°C, воздух включен, начало всех
смешивании при 100°C.

0 минут Добавить полимер.

1 мин. Добавить наполнитель, связующие агенты
(предварительно смешанные).

при 160°C Добавить масло.

7 мин. при 165°C Выгрузить.

Пропустить 3 раза через открытую мельницу.

Оставить при комнатной температуре в течение по
меньшей мере 2 часов.

Этап 2 60 об/мин, 80°C, воздух включен, начало
всех смешивании при 100°C.

0 минут Добавить маточную смесь от этапа 1.

1 мин. Добавить ZnO, стеариновую кислоту.

3 мин. Добавить Flexzone 7P и парафин.

4 мин. при 165° С Выгрузить.

Пропустить 3 раза через открытую мель-
ницу.

Оставить при комнатной температуре в те-
чение по меньшей мере 2 часов.

Этап 3 35 об/мин, 80°C, воздух включен, начало всех
смешиваний при 100°C.

0 минут Добавить маточную смесь от этапа 2.

1 мин. Добавить вулканизирующие агенты.

2 мин. Выгрузить.

Пропустить 3 раза через открытую мель-
ницу.

Таблица 11. Физические свойства вулканизатов

Наполнитель	Si 69 в час	Сопротивление заносу на влажной поверхности, %	$\text{tg } \delta$. при 70°C
N234	0	100	0.325
MPCS-1	3.2	110	0.163
MPCS-2	2.4	107	0.192
MPCS-3	2.4	107	0.149
MPCS-4	2.0	106	0.190
MPCS-5	2.0	103	0.168

Как видно из таблиц, образцы эластомерных композиций в соответствии с настоящим изобретением имеют более высокие свойства, такие как улучшенное сопротивление заносу по сравнению с эластомерными композициями, содержащими многофазные

наполнители, полученные при использовании единственного этапа их ведения.

Специалистам в данной области техники из описания и из описанного здесь применения на практике настоящего изобретения должно быть ясно, что могут существовать и другие варианты настоящего изобретения. Предполагается, что описание и примеры должны восприниматься только как пояснение примерами, при этом действительная сфера притязаний и существо настоящего изобретения определена следующей далее формулой изобретения.

RU 2220176 C2

RU 2220176 C2