

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

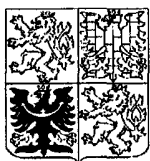
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1842-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 12. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.12.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/356660**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/16194**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/18688**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 C	1/56
C 09 C	3/08
C 09 C	1/58
C 08 K	9/04
D 21 H	17/67
D 01 F	11/14

(71) Přihlášovatel:

CABOT CORPORATION, Boston, MA, US;

(72) Původce:

Belmont James A., Acton, MA, US;

Amici Robert M., Berlin, MA, US;

Galloway Collin P., Chelmsford, MA, US;

(74) Zástupce:

**Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Sazný produkt, způsob přípravy tohoto
sazného produktu a jeho použití**

(57) Anotace:

Způsob výroby sazného produktu, který má na sazech navázanou organickou skupinu. U jednoho způsobu se alespoň jedna diazoniová sůl uvádí do reakce se sazemí v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu dostatečného pro redukci diazoniové soli. U dalšího způsobu se alespoň jedna diazoniová sůl uvádí do reakce se sazemí v protickém reakčním prostředí. Dále jsou popsány sazné produkty, které mohou být připraveny způsobem podle vynálezu, a rovněž použití těchto sazných produktů v umělohmotných kompozicích, pryžových kompozicích, papírových kompozicích a textilních kompozicích.

CZ 1842-97 A3

Sazný produkt, způsob přípravy tohoto sazného produktu
a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy sazných produktů. Tento způsob zahrnuje uvedení diazoniové soli do reakce se sazemí za vzniku sazného produktu, majícího na sazích navázanou organickou skupinu. Vynález se rovněž týká nových sazných produktů a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Tato přihláška je pokračovací přihláškou patentové přihlášky US 08/356,660 podané 15. prosince 1994.

V posledních několika desetiletích se věnuje velké úsilí modifikacím povrchové chemie sazí. Přesto, že lze na povrch sazí uložit fyzikálně adsorbovaný materiál, dosažení trvalé změny jeho povrchové chemie je podstatně náročnější.

Některé způsoby chemicky měnící povrch sazí jsou již známy a komerčně využívány. Dobře znám je například způsob, při kterém lze povrch sazí oxidovat pomocí různých činidel. Povrchová oxidace se používá pro přípravu určitých komerčních produktů. Rovněž známá je sulfonace, využívající kyselinu sírovou nebo kyselinu chlorsírovou a halogenace sazného produktu. Některé známé metody naroubování polymerů na sazný povrch jsou popsány v Polym. Sci., Tsubakowa, sv. 17, str. 417 až 470, 1992. Rovněž viz patent US 4,014,844, který popisuje způsob roubování polymerů na

saze, spočívající v uvedení sazí do kontaktu s polymerem a ohřátí.

Patent US 3,479,300 popisuje uhlíkové katalytické kompozice a způsob jejich přípravy. Katalytické kompozice se připraví zpracováním uhlíkových částic alkalickým kovem nebo kovem alkalické zeminy a následným ohřevem výsledné uhlíko/kovové kompozice s rozpouštěcím etherem. Uhlíkové části katalytických kompozic mohou být zpracovány různými reakčními činidly včetně organických sloučenin, aby poskytly uhlíkové kompozice.

Patent US 3,043,708 popisuje modifikované saze, mající uhlovodíkové skupiny chemicky navázané na povrch sazí. Modifikované saze se reakcí sazí s alkylačním činidlem v přítomnosti Friedel-Craftsovým reakčním katalyzátorem. Je zaznamenáno, že uhlovodíkové skupiny se mohou vázat na povrch sazí zahrnující alifatické a aromatické skupiny. Modifikované saze, obsahující arylové skupiny navázané na povrch sazí, lze připravit reakcí halogenovaných sazí s aromatickým uhlovodíkem v přítomnosti Friedel-Craftsova katalyzátoru. Patent US 3,025,259 popisuje kaučukové kompozice, obsahující modifikované saze z patentu US 3,043,708.

Patent US 3,335,020 popisuje modifikované saze, které jsou ošetřeny benzenem a následně se polymerují. Při přípravě těchto modifikovaných sazí se benzen a saze přibližně deset minut mísí za bezvodých podmínek s katalyzátorem na bázi Lewisovy kyseliny. Benzen se na sazích následně zpolymeruje pomocí kombinovaného

ko-katalytického-oxidačního činidla za vzniku para-polyfenylu, čímž dojde k jeho navázání na saze.

Patent US 2,502,254 a 2,514,236 popisuje výrobu pigmentů obsahujících saze. Patent US 2,502,254 uvádí, že vysoce dispergované pigmenty, vhodné pro pigmentaci viskózy, lze získat přípravou azopigmentu v přítomnosti sazí.

Pigment se připraví sloučením diazotovaného aminu s dalším obvyklým meziproduktem určeným pro žlutý, oranžový nebo červený pigment v přítomnosti sazí v jednom, nebo některém, z vodných roztoků. Patent US 2,514,236 uvádí, že tímto způsobem lze připravit čokoládově hnědý pigment smísením jednoho molárního dílu tetrazovaného benzidinu se dvěma molárními díly arylmethylpyrazolonu v přítomnosti sazí.

PCT patentová přihláška WO 92/13983 popisuje způsob modifikace povrchů materiálů, obsahujících uhlík, elektrochemickou redukcí diazoniových solí. Popsaný způsob je aplikovatelný zejména na uhlíkové desky a uhlíková vlákna, určená pro kompozitní materiály. Materiály, obsahující saze modifikované tímto způsobem, jsou rovněž popsány. Elektrochemická redukce diazoniových solí, obsahujících funkcionalizované arylové radikály pro kovalentní modifikaci uhlíkových povrchů, je rovněž popsána v publikaci Delmara a kol., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883-5884.

Podle přihlášky WO 92/13983 zahrnuje způsob modifikace povrchu materiálu, obsahujícího uhlík, roubování aromatické skupiny na povrch tohoto materiálu elektrochemickou redukcí diazoniové soli, obsahující tuto aromatickou skupinu.

Materiál, obsahující uhlík, je umístěn do kontaktu s roztokem diazoniové soli v aprotickém rozpouštědle a je negativně nabit s ohledem na anodu, která je rovněž v kontaktu s roztokem diazoniové soli. Uvádí se, že použití protického rozpouštědla brání elektrochemickému procesu produkovat požadovaný produkt v důsledku redukce diazoniové trojitě vazby a produkce hydrazinu.

Bez ohledu na výše diskutované technologie zde přetrvává potřeba modifikovat povrchovou chemii sazí a potřeba udělit sazím požadované vlastnosti.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobů přípravy sazného produktu, majícího na sazích navázanou organickou skupinu. Jeden způsob zahrnuje uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce se sazemí v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu, dostatečného pro redukování diazoniové soli. Další způsob zahrnuje uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce se sazemí v protickém reakčním médiu.

Další provedení vynálezu se týkají nových sazných produktů, které mohou být připraveny způsobem podle vynálezu. Sazné produkty lze použít při stejných aplikacích jako konvenční saze. Tato použití zahrnují neomezujičím způsobem umělohmotné kompozice, vodné inkousty, vodné nátěrové hmoty, pryžové kompozice, papírové kompozice a textilní kompozice.

Následující popis přibližuje další znaky a výhody vynálezu.

Způsoby přípravy uhlíkového produktu

První provedení vynálezu poskytne způsoby výroby sazného produktu, majícího na sazích navázanou organickou skupinu. Jeden způsob zahrnuje reakci alespoň jedné diazoniové soli se sazemí v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu, dostatečného pro redukování diazoniové soli. To znamená, že reakce mezi diazoniovou solí a sazemí probíhá bez vnějšího zdroje elektronů dostatečného pro redukcii diazoniové soli. V rámci způsobu podle vynálezu lze použít směsi různých diazoniových solí. Tento způsob lze provádět za různých reakčních podmínek a v různých typech reakčních médií včetně protických a aprotických rozpouštědlových systémů nebo suspenzí.

U dalšího způsobu reaguje alespoň jedna diazoniová sůl se sazemí v protickém reakčním médiu. U tohoto způsobu podle vynálezu lze rovněž použít směsi různých diazoniových solí. Tento způsob se může rovněž provádět za různých reakčních podmínek.

U obou způsobů je výhodné, pokud se diazoniová sůl tvoří *in situ*. Pokud je to žádoucí, lze v druhém případě sazný produkt izolovat a sušit pomocí prostředků, známých v daném oboru. Kromě toho lze výsledný sazný produkt ošetřit známými způsoby, jejichž cílem je zbavit získaný produkt nečistot a příměsí. Dále budou popsána různá výhodná provedení způsobů podle vynálezu, která budou rovněž uvedena v části, označené „Příklady provedení vynálezu“.

Pro způsob podle vynálezu lze použít libovolné saze. Výsledné sazné produkty jsou použitelné u aplikací známých pro konvenční saze. Vlastnosti sazí se zvolí na základě

finálního zamýšleného použití. Důležitější je, že způsoby podle vynálezu lze použít pro získání sazných produktů, které budou mít výhodné vlastnosti, které konvenční saze postrádají.

Způsoby podle vynálezu lze provádět za různých podmínek a zpravidla se neomezují přímo na určité konkrétní podmínky. Reakční podmínky musí být takové, aby byla příslušná diazoniová sůl dostatečně stabilní, a aby tedy umožnily diazoniové soli reagovat se saze. Takže způsoby podle vynálezu lze provádět za reakčních podmínek, při kterých má diazoniová sůl poměrně krátkou životnost. Reakce mezi diazoniovou solí a saze probíhá například v širokém rozmezí pH hodnot a teplot. Způsoby podle vynálezu lze provádět při kyselém, neutrálním nebo zásaditém pH. Výhodně se pH hodnota pohybuje přibližně v rozmezí od 1 do 9. Reakční teplota se může výhodně pohybovat od 0°C do 100°C.

Diazoniové soli, jak je v daném oboru obecně známo, se mohou tvořit například uvedením primárních aminů do reakce s vodným roztokem kyseliny dusité. Obecnou diskusi, týkající se diazoniových solí a způsobů jejich přípravy, lze nalézt v publikaci Morrisona a Boyda, Organic Chemistry, 5. vyd., str. 973 až 983, (Allyn and Bacon, Inc., 1987) a v publikaci Marche, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures, 4. vyd., (Wiley, 1992). Podle vynálezu je diazoniová sůl organickou sloučeninou, mající jednu nebo dvě diazoniové skupiny.

U způsobů podle vynálezu lze diazoniovou sůl připravit před uvedením do reakce se saze, nebo se výhodněji může tvořit *in situ*, za použití v daném oboru známých technik. Tvorba *in situ* rovněž umožňuje použít nestabilní diazoniové soli, například alkyl diazoniové soli a eliminuje zbytečnou

manipulaci s diazoniovou solí. U zvláště výhodných způsobů podle vynálezu se *in situ* připravuje jak diazoniová sůl, tak kyselina dusitá. Všechny tyto varianty budou uvedeny v příložených příkladech.

Diazoniovou sůl, která je v daném oboru známá, lze připravit uvedením primárního aminu a dusitanu do reakce s kyselinou. Dusitanem může být libovolný kovový dusitan, výhodně dusitan lithný, dusitan sodný, dusitan draselný nebo dusitan zinečnatý nebo libovolný organický dusitan, například isoamylnitrit nebo ethylnitrit. Kyselinou může být libovolná anorganická nebo organická kyselina, která je účinná při generování diazoniové soli. Mezi výhodné kyseliny lze zařadit kyselinu dusičnou (HNO_3), kyselinu chlorovodíkovou (HCl) a kyselinu sírovou (H_2SO_4).

Diazoniová sůl se může rovněž připravit uvedením primárního aminu do reakce s vodným roztokem oxidu dusičitého. Vodný roztok oxidu dusičitého ($\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$) poskytuje kyselinu dusičnou, potřebnou pro generování diazoniové soli.

Příprava diazoniové soli v přítomnosti přebytku HCl není tak výhodná jako další řešení, protože HCl způsobuje korozi nerezové oceli. Další výhodou přípravy diazoniové soli za použití $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ je to, že použité chemikálie jsou méně korozivní ve vztahu k nerezové oceli nebo dalším materiálům, běžně používaným pro výrobu reakčních nádob. Přípravy, používající $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ nebo $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_2$, jsou rovněž relativně nekorozivní.

V případě, že se diazoniová sůl připravuje z primárního aminu, dusitanu a kyseliny, potom je zpravidla třeba použít dva ekvivalenty kyseliny na jeden ekvivalent

aminu. U způsobu přípravy *in situ* se diazoniová sůl tvoří za použití jednoho ekvivalentu kyseliny. Pokud primární amin obsahuje silnou kyselinovou skupinu, potom není při provádění způsobu podle vynálezu přidání samostatné kyseliny nezbytné. Kyselinová skupina nebo skupiny primárního aminu mohou dodat jeden nebo oba potřebné ekvivalenty kyseliny. Pokud primární amin obsahuje silnou kyselinovou skupinu, potom se výhodně do způsobu podle vynálezu přidá nula až jeden ekvivalent další kyseliny za účelem generování diazoniové soli *in situ*. Příkladem takového primárního aminu je kyselina para-aminobenzen-sulfonová (kyselina sulfanilová). Další jsou uvedeny v příložených příkladech.

Diazoniové soli jsou zpravidla tepelně nestabilní. Přípravují se zpravidla v roztoku při nízkých teplotách, například 0 až 5°C, a používají se bez izolace soli. Ohřátí roztoků některých diazoniových solí může uvolnit dusík a dát tak vzniknou buď odpovídajícímu alkoholu v kyselinovém médiu nebo organickým volným radikálům v zásaditém médiu.

Nicméně pro provádění způsobu podle vynálezu je pouze zapotřebí, aby byla diazoniová sůl natolik stabilní, aby umožnila reakci se sazemí. Takže způsoby podle vynálezu se mohou provádět i za použití určitých diazoniových solí, které se jinak považují za nestabilní soli, podléhající rozkladu. Některé rozkladné procesy mohou konkurovat reakci mezi uhlíkovým materiálem a diazoniovou solí a mohou snižovat celkový počet organických skupin, navázaných na uhlíkový materiál. Kromě toho lze reakci provádět za zvýšených teplot, při kterých může být mnoho diazoniových solí náchylných k rozkladu. Zvýšené teploty mohou rovněž výhodně zvyšovat rozpustnost diazoniové soli v reakčním médiu a zlepšovat tak zpracovatelské vlastnosti této soli.

Nicméně zvýšené teploty mohou způsobovat určité ztráty diazoniové soli, způsobené dalšími rozkladnými procesy.

Způsob podle vynálezu lze provádět přidáním reakčních činidel, způsobujících vznik diazoniové soli *in situ*, do směsi nebo suspenze sazí v reakčním médiu, například vodě. Takže směs nebo suspenze, která se má použít v rámci způsobu podle vynálezu, může již obsahovat jedno nebo více reakčních činidel, které budou generovat diazoniovou sůl, a způsob podle vynálezu se bude provádět přidáním zbývajících reakčních činidel. Některé permutace těchto způsobů jsou uvedeny v příložených příkladech provedení vynálezu.

Reakce, vedoucí ke vzniku diazoniové soli, jsou slučitelné s celou řadou různých funkčních skupin, které se běžně nachází v organických sloučeninách. Takže způsob podle vynálezu omezuje pouze dostupnost diazoniové soli pro reakci se sazeми.

Způsoby podle vynálezu lze provádět v libovolném reakčním prostředí, které umožní, aby proběhla reakce mezi diazoniovou solí a sazeми. Reakční prostředí výhodně tvoří systém na bázi rozpouštědla. Rozpouštědlem může být protické rozpouštědlo, aprotické rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Protickými rozpouštědly jsou rozpouštědla, jako je voda nebo methanol, obsahující vodík navázaný na kyslíku nebo dusíku, a tedy dostatečně kyselá pro tvorbu vodíkových vazeb. Aprotická rozpouštědla jsou rozpouštědla, která neobsahují kyselý vodík. Aprotická rozpouštědla zahrnují například hexany, tetrahydrofuran (THF), acetonitril a benzonitril. Diskusi, týkající se protických a aprotických rozpouštědel, lze například nalézt u Morrisona a Boyda v Organic Chemistry, 5. vyd., str. 228 až 231, (Allyn and Bacon, Inc. 1987).

Způsoby podle vynálezu se výhodně provádí v protickém reakčním prostředí, tj. v samotném protickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel, která obsahuje alespoň jedno protické rozpouštědlo. Výhodná protická prostředí zahrnují neomezuujícím způsobem vodu, vodná prostředí obsahující vodu a další rozpouštědla, alkoholy a libovolné prostředí, obsahující alkohol nebo směsi těchto prostředí.

Podle způsobů podle vynálezu se reakce mezi diazoniovou solí a saze provádí za použití libovolných typů sazí, například v nadýchané formě nebo ve formě pelet. U jednoho provedení, jehož cílem je snížení výrobní ceny se reakce provádí během tvorby sazných pelet. Sazný produkt podle vynálezu lze například připravit nástřikem roztoku nebo suspenze diazoniové soli na saze v suchém válci. Alternativně lze sazný produkt připravit peletizací sazí v přítomnosti rozpouštědlového systému, například vody, obsahující diazoniovou sůl nebo reakční činidla, generující diazoniovou sůl *in situ*. Výhodné jsou vodné rozpouštědlové systémy. Další provedení vynálezu poskytuje způsob výroby peletovaných sazí, který zahrnuje uvedení sazí a vodné suspenze nebo roztoku diazoniové soli do peletizéru, uvedení diazoniové soli do reakce se saze za účelem navázání organické skupiny na saze a peletizací výsledných sazí, které mají na sobě navázanou organickou skupinu. Peletizovaný sazný produkt se může následně sušit za použití konvenčních technik.

Způsoby podle vynálezu zpravidla produkují anorganické vedlejší produkty, například soli. U některých konečných použití, například u použití diskutovaných níže, mohou být tyto vedlejší produkty nežádoucí a problematické. Existuje

celá řada možných způsobů produkce sazného produktu podle vynálezu, při kterých nedochází k nežádoucí tvorbě anorganických vedlejších produktů nebo solí:

Diazoniovou sůl lze jednak čistit ještě před tím, než se použije v rámci způsobu podle vynálezu odstraněním nežádoucích anorganických vedlejších produktů pomocí v daném oboru známých prostředků. Dále lze diazoniovou sůl připravit za použití organického dusičnanu jako diazotačního činidla, poskytujícího spíše odpovídající alkohol, než anorganickou sůl. Dále v případě, kdy se diazoniová sůl připravuje z aminu, majícího kyselinovou skupinu, a vodného NO_2 , nedochází k tvorbě anorganických solí vůbec. Samozřejmě, že existují i další způsoby, které jsou odborníkům v daném oboru známy.

Kromě vedlejších anorganických produktů může způsob podle vynálezu rovněž produkovat organické vedlejší produkty. Tyto vedlejší produkty lze odstranit například extrakcí, prováděnou pomocí organických rozpouštědel. Odborníkům v daném oboru jsou známy i další způsoby.

Uhlíkové produkty

Reakce mezi diazoniovou solí a sazeň, probíhající v rámci způsobu podle vynálezu, vede ke vzniku sazného produktu, majícího organickou skupinu navázanou na saze. Diazoniová sůl může obsahovat organickou skupinu, která se má navázat na saze. Takže vynález se týká sazných produktů, majících na sazech navázanou organickou skupinu a zejména sazných produktů připravených způsobem podle vynálezu.

Sazné produkty podle vynálezu je možné připravit i dalšími známými způsoby podle vynálezu.

Organickou skupinou může být alifatická skupina, cyklická organická skupina nebo organická sloučenina, mající alifatickou část a cyklickou část. Jak již bylo uvedeno výše, diazoniová sůl, použitá v rámci způsobu podle vynálezu, může být odvozena z primárního aminu, majícího jednu z těchto skupin a je schopna tvořit, i přechodně, diazoniovou sůl. Organická skupina může být substituovaná nebo nesubstituovaná, větvená nebo nevětvená. Alifatické skupiny zahrnují například skupiny, odvozené z alkánů, alkenů, alkoholů, etherů, aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin a cukrů. Cyklické organické skupiny zahrnují neomezujičím způsobem alicyklické uhlovodíkové skupiny (například cykloalkyly, cykloalkenyly), heterocyklické uhlovodíkové skupiny (například pyrrolidinyly, pyrrolinyly, piperidinyly, morfolinyly apod.), arylové skupiny (například fenyl, naftyl, antracenyly apod.) a heteroarylové skupiny (imidazolyly, pyrazolyly, pyridinyly, thienyly, thiazolyly, furyly, indolyly apod.). Spolu s rostoucí sterickou blokací substituované organické skupiny se počet organických skupin, navázaných na uhlíkový materiál v důsledku reakce mezi diazoniovou solí a uhlíkovým materiálem může snížit.

Pokud je organická skupina substituovaná, může obsahovat libovolnou funkční skupinu, slučitelnou s tvorbou diazoniové soli. Výhodné funkční skupiny zahrnují neomezujičím způsobem R, OR, COR, COOR, OCOR, karboxylátové soli, například COOLi, COONa, COOK, $\text{COO}^-\text{NR}_4^+$, atom halogenu, CN, NR_2 , SO_3H , sulfonátové soli, například SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3^-\text{NR}_4^+$, OSO_3H , OSO_3^- soli, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , fosfonátové soli, například PO_3HNa a PO_3Na_2 , fosfátové soli,

například OPO_3HNa a OPO_3Na_2 , $\text{N}=\text{NR}$, NR_3^+X^- , PR_3^+X^- , S_kR , SSO_3H , SSO_3^- soli, $\text{SO}_2\text{NRR}'$, SO_2SR , SNRR' , SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $\text{S}-(1,4\text{-piperazinediyl})-\text{SR}$, $2-(1,3\text{-dithianyl})2-(1,3\text{-dithiolanyl}$, SOR a SO_2R . R a R' mohou být shodné nebo rozdílné a znamenají nezávisle atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou nasycenou nebo nenasycenou alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, například alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu. Index k znamená celé číslo od 1 do 8 a výhodně od 2 do 4. Aniont X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny. Q znamená $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$ nebo $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

Výhodnou organickou skupinou je aromatická skupina obecného vzorce $\text{A}_y\text{Ar}-$, která odpovídá primárnímu aminu obecného vzorce A_yArNH_2 . V tomto obecném vzorci mají proměnné následující významy: Ar znamená aromatický radikál, zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, antracenyl, fenantrenyl, bifenyl, pyridinyl benzo-thiadiazolyl a benzo-thiazolyl; A znamená substituent na aromatickém radikálu, nezávisle zvolený z výše popsané výhodné funkční skupiny, nebo A znamená lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál (výhodně obsahující 1 až 20 atomů uhlíku), případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami; a y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu $-\text{CH}$ radikálů v aromatickém radikálu. Například y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar

znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená antracenyl, fenantrenyl nebo bifenyl, nebo od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

Specifickými příklady R a R' ve výše uvedeném obecném vzorci jsou $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ a C_6H_5 .

Další sadou organických skupin, které mohou být navázány na saze, jsou organické skupiny, substituované iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, která v tomto případě představuje funkční skupinu. Ionizovatelnou skupinou je skupina, která je schopna v použitém prostředí vytvořit iontovou skupinu. Iontovou skupinou může být aniontová nebo kationtová skupina a ionizovatelná skupina může tvořit aniont nebo kationt.

Ionizovatelné funkční skupiny, tvořící anionty, zahrnují například kyselinové skupiny nebo soli kyselinových skupin, takže organické skupiny zahrnují skupiny, odvozené z organických kyselin. Výhodně, pokud obsahuje ionizovatelnou skupinu obsahující aniont, potom má organická skupina a) aromatickou skupinu a b) alespoň jednu kyselinovou skupinu, mající pK_a menší než 11 nebo alespoň jednu sůl kyselinové skupiny, mající pK_a menší než 11, nebo směs alespoň jedné kyselinové skupiny, mající pK_a nižší než 11 a alespoň jedné soli kyselinové skupiny, mající pK_a menší než 11. Hodnota pK_a kyselinové skupiny označuje pK_a kyselinové skupiny jako celku a nikoliv jen kyselinového substituentu. Výhodněji je hodnota pK_a nižší než 10 a nejvýhodněji nižší než 9. Výhodně je aromatická skupina organické skupiny přímo navázána na saze. Aromatická skupina může být dále případně aromatizována například alkylovými skupinami. Výhodněji je organickou skupinou

fenylová nebo naftylová skupina a kyselinovou skupinou je skupina kyseliny sulfonové, skupina kyseliny sulfinové, skupina kyseliny fosfonové nebo skupina karboxylové kyseliny. Příklady těchto kyselinových skupin a jejich solí jsou diskutovány výše. Nejvýhodněji je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná sulfofenylová skupina nebo její sůl; substituovaná nebo nesubstituovaná polysulfofenylová skupina nebo její sůl; substituovaná nebo nesubstituovaná sulfonaftylová skupina nebo její sůl; nebo substituovaná nebo nesubstituovaná polysulfonaftylová skupina nebo její sůl. Výhodnou substituovanou sulfofenylovou skupinou je hydroxysulfofenylová skupina nebo její sůl.

Specifickými organickými skupinami, které mají ionizovatelnou funkční skupinu tvořící aniont (a jejich odpovídající primární aminy, použitelné v rámci provedení způsobu podle vynálezu), jsou p-sulfofenyl (p-sulfonylová kyselina), 4-hydroxy-3-sulfofenyl (2-hydroxy-5-aminobenzen-sulfonová kyselina) a 2-sulfoethyl (2-aminoethansulfonová kyselina). Další organické skupiny, mající ionizovatelné funkční skupiny tvořící anionty, jsou uvedeny v příložených příkladech provedení vynálezu.

Aminy představují příklady ionizovatelných funkčních skupin, které tvoří kationtové skupiny. Aminy mohou být například protonovány za vzniku amonných skupin v kyselinovém prostředí. Výhodně má organická skupina, obsahující aminový substituent, hodnotu pK_b nižší než 5. Kvarterní amoniové skupiny ($-NR_3^+$) a kvarterní fosfoniové skupiny ($-PR_3^+$) rovněž reprezentují příklady kationtových skupin. Organická skupina výhodně obsahuje aromatickou skupinu, například fenylovou nebo naftylovou skupinu a

kvarterní amoniovou nebo kvarterní fosfoniovou skupinu. Aromatická skupina je výhodně přímo navázána na saze. Kvarternizované cyklické aminy a dokonce i kvarternizované aromatické aminy lze rovněž použít jako organickou skupinu, takže v tomto ohledu lze použít N-substituované pyridiniové sloučeniny, například N-methylpyridyl. Příklady organických skupin zahrnují neomezujícím způsobem $(C_5H_4N)C_2H_5^+$, $C_6H_4(NC_5H_5)^+$, $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$, $(C_5H_4N)CH_3^+$ a $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$.

Výhoda sazných produktů, majících na sobě navázanou organickou skupinu substituovanou iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, spočívá v tom, že sazný produkt může vykazovat zvýšenou disperzibilitu ve vodě, v porovnání s odpovídajícími neošetřenými saze. Jak ukazují příklady, vodní disperzibilita sazného produktu se zvyšuje spolu s rostoucím počtem organických skupin, majících ionizovatelnou skupinu navázanou na sazech nebo s rostoucím počtem ionizovatelných skupin, navázaných na dané organické skupiny. Zvýšení počtu ionizovatelných skupin na sazném produktu by mělo zvyšovat disperzibilitu tohoto produktu ve vodě.

Rovněž je třeba uvést, že vodní disperzibilita sazného produktu, obsahujícího jako organickou skupinu navázanou na sazech amin, může být zvýšena okyselením vodního prostředí. Protože vodní disperzibilita uhlíkového produktu závisí určitou měrou na stabilizaci náboje je výhodné, aby byla iontová síla vodního média menší než 0,1 molární. Výhodněji by měla být iontová síla menší než 0,01 molární.

Pokud se tento vodou dispergovatelný sazný produkt připraví způsobem podle vynálezu je výhodné, když jsou iontové nebo ionizovatelné skupiny v reakčním prostředí

ionizovány. Alternativně lze uhlíkový produkt sušit technikami, používanými pro běžné saze. Nicméně přesušení může způsobit určitou ztrátu vodní disperzibility. V alkoholech, například methanolu nebo ethanolu, se pro zvýšení disperzibility sazných produktů, majících organickou skupinu obsahující kovovou sůl kyselinové skupiny, používají komplexotvorná činidla, například korunové ethery.

Kromě dobré disperzibility ve vodě jsou sazné produkty, mající organickou skupinu substituovanou iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, rovněž dispergovatelné v polárních organických rozpouštědlech, například v dimethylsulfoxidu (DMSO) a formamidu.

Další skupinou výhodných organických skupin jsou aromatické sulfidy. Uhlíkové produkty, obsahující aromatické sulfidové skupiny, jsou zvláště použitelné v případě kaučukových kompozic nebo dalších kompozic, majících reakční olefinové skupiny. Tyto aromatické sulfidy lze vyjádřit obecnými vzorci $-\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ nebo $\text{A}-(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}''-$, ve kterých Ar a Ar' nezávisle znamenají substituované nebo nesubstituované arýlenové nebo heteroarýlenové skupiny, Ar'' znamená arýlovou nebo heteroarýlovou skupinu, k znamená celé číslo od 1 do 8 a q a r znamenají 0 až 4. Substituované arýlové skupiny by mohly zahrnovat substituované alkylarýlové skupiny. Mezi výhodné arýlenové skupiny lze zahrnout fenýlenové skupiny, zejména p-fenýlenové skupiny nebo benzothiazolylenové skupiny. Výhodné arýlové skupiny zahrnují fenýlovou a naftylovou nebo benzothiazolylovou skupinu. Počet atomů síry v těchto sulfidech, definovaný dolním indexem k, se výhodně pohybuje v rozmezí od 2 do 4. Zvláště výhodnými

aromatickými sulfidovými skupinami jsou bis-para-(C₆H₄)-S₂-(C₆H₄)- a para-(C₆H₄)-S₂-(C₆H₅). Diazoniové soli těchto aromatických sulfidových skupin lze běžně připravit z jim odpovídajících primárních aminů H₂N-Ar-S_k-Ar'-NH₂ nebo H₂N-Ar-S_k-Ar''.

Další výhodnou sadu organických skupin, které mohou být navázány na saze představují organické skupiny mající aminofenylovou skupinu, jsou například (C₆H₄)-NH₂, (C₆H₄)-CH₂-(C₆H₄)-NH₂, (C₆H₄)-SO₂-(C₆H₄)-NH₂.

Použití uhlíkových produktů

Uhlíkové produkty podle vynálezu lze použít ve stejných aplikacích jako odpovídající neošetřené uhlíkové materiály. Nicméně organické skupiny, navázané na uhlíkový materiál, lze použít k modifikování a zlepšení vlastností daného uhlíkového materiálu pro konkrétní použití. Pokud je to žádoucí, mohou být organické skupiny navázané na saze a rovněž chemicky změněny pomocí v daném oboru známých prostředků na další skupiny vhodné pro konkrétní použití. Kyselinovou skupinu lze například převést na její sůl nebo amid.

Sazné produkty podle vynálezu byly připraveny a hodnoceny v širokém spektru konečných aplikací. Byly použity například v plastických kompozicích, vodných inkoustech, vodných nátěrových hmotách, pryžových kompozicích, papírových kompozicích a textilních kompozicích. Následující odstavce obecně popisují tato použití. Za tímto obecným popisem následují příklady provedení vynálezu.

Sazné produkty podle vynálezu mohou být použity jako pigmenty nebo barviva v plastických materiálech. Sazné produkty podle vynálezu mohou být rovněž použity pro zlepšení vodivosti plastického materiálu. Sazné produkty podle vynálezu mohou poskytnout zvýšenou rychlost disperze nebo zvýšit kvalitu disperze oproti odpovídajícím neupraveným sazím. Tato zlepšení představují pro výrobce plastu ekonomické výhody. Jak ukazují příklady 47 až 62, použití sazných produktů podle vynálezu může zvýšit rázovou pevnost plastů. Vynález se tedy týká zlepšené plastové kompozice obsahující plast a saze, přičemž zlepšení spočívá v použití sazného produktu podle vynálezu.

Stejně jako konvenční saze, lze sazné produkty podle vynálezu použít ve spojení s celou řadou plastů, zahrnujících neomezujičím způsobem plasty vyrobené z termoplastických pryskyřic, termosetových pryskyřic nebo takových materiálů, jakými jsou například kompozity. Typické druhy termoplastických pryskyřic zahrnují: (1) akrylonitril-butadien-styrenové (ABS) pryskyřice; (2) acetály; (3) akryly; (4) celulózy; (5) chlorované polyethery; (6) fluorouhlovodíky, například polytetrafluoroethylen (TFE), polychlorotrifluoroethylen (CTFE) a fluorovaný ethylenpropylen (FEP); (7) nylony (polyamidy); (8) polykarbonáty; (9) polyethyleny (včetiě kopolymerů); (10) polypropyleny (včetiě kopolymerů); (11) polystyreny; (12) vinyly (polyvinylchlorid); (13) termoplastické polyester, například polyethylentereftalát nebo polybutylen-tereftalát; (14) polyfenylenetherové slitiny; a směsi a slitiny výše uvedených materiálů s pryžovými modifikátory. Typické termosetové pryskyřice zahrnují: (1) alkydy; (2) allyly; (3) aminové pryskyřice (melamin a močovinu);

(4) epoxidy; (5) fenoly; (6) polyestery; (7) silikony; a (8) urethany.

Sazný produkt se zpravidla přidá jako libovolný další pigment do plastu, použitého pro vytvoření plastické směsi. To lze například provést v suché směsi nebo v roztaveném stavu. Sazné produkty podle vynálezu lze použít v umělých hmotách v kombinaci s dalšími běžnými aditivami. Výraz „umělá hmota“, jak je zde použit, v sobě zahrnuje neomezujičím způsobem libovolný umělohmotný materiál, výrobek, zboží, povrch, textilií, fólii apod.. Umělohmotné materiály zahrnují například automobilové součástky, obklady pro domácnosti, vložky pro plavecké bazény, střešní materiály, obalové materiály a celou řadu dalších předmětů pro domácnost a průmysl.

Sazné produkty podle vynálezu jsou rovněž použitelné ve vodných inkoustových formulacích. Výše diskutované, vodou dispergovatelné, sazné produkty jsou zvláště výhodné pro toto použití. Vynález tedy poskytuje zlepšenou inkoustovou kompozici obsahující vodu a saze, přičemž zlepšení zahrnuje použití sazného produktu podle vynálezu. Do vodné inkoustové formulace lze přidat další známá inkoustová aditiva.

Inkoust zpravidla obsahuje čtyři složky: (1) barvivo nebo pigment, (2) nosič nebo lak, který plní funkci nosiče během tisku; (3) aditiva pro zlepšení schopnosti tisknout, sušení apod.; a (4) rozpouštědla pro regulaci viskozity, sušení a slučitelnosti s dalšími složkami. Obecnou diskusi, týkající se vlastností přípravy a použití vodných inkoustů, lze nalézt v The Printing Manual, 5. vyd., Leach a kol., Eds. (Chapman and Hall, 1993). Různé vodné inkoustové kompozice jsou rovněž popsány například v patentech

US 2,833,736, 3,607,813, 4,104,833, 4,308,061, 4,770,706 a 5,026,755.

Sazné produkty lze do vodné inkoustové formulace zabudovat za použití standardních technik buď ve formě předem připravené disperze nebo v pevném stavu. Použití vodou dispergovatelného sazného produktu podle vynálezu poskytuje značné výhody a úsporu finančních nákladů tím, že se eliminují mlecí kroky, které se zpravidla používají v případech konvenčních sazí.

Flexografické inkousty reprezentují skupinu vodných inkoustových kompozic. Flexografické inkousty zpravidla obsahují barvivo, pojivo a rozpouštědlo. Sazné produkty podle vynálezu, zejména vodou dispergovatelné sazné produkty, jsou použitelné jako flexografická inkoustová barviva. Příklad 101 ukazuje použití sazného produktu podle vynálezu ve vodné flexografické inkoustové formulaci.

Sazné produkty podle vynálezu lze rovněž použít ve vodných novinových inkoustech. Vodná novinová inkoustová kompozice může například obsahovat vodu, sazné produkty podle vynálezu, pryskyřici a konvenční aditiva, například aditiva snižující pěnovost, nebo povrchově aktivní činidla.

Sazné produkty podle vynálezu mohou být rovněž použity ve vodných nátěrových hmotách například v barvách a lacích. Výhodné je použití výše diskutovaných, vodou dispergovatelných, sazných produktů. Jedním provedením vynálezu je tedy zlepšená vodná nátěrová hmota, obsahující vodu, pryskyřici a saze, přičemž zlepšení zahrnuje použití sazného produktu podle vynálezu. Do vodných nátěrových hmot mohou být zabudována další známá aditiva, určená pro vodné

nátěrové hmoty, viz například McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 5. vyd. (McGraw-Hill, 1982). Rovněž viz patenty US 5,051,464, 5,319,044, 5,204,404, 5,051,464, 4,692,481, 5,356,973, 5,314,945, 5,266,406 a 5,266,361.

Sazné produkty podle vynálezu, buď ve formě předem připravené disperze nebo v pevném stavu, mohou být do vodné nátěrové hmoty zabudovány pomocí standardních postupů. Použití vodou dispergovatelného sazného produktu poskytne značnou výhodu a finanční úspory tím, že se redukuje nebo zcela eliminuje mletí, zpravidla používané v případě konvenčních sazí. Příklady 102 a 103 ukazují použití sazných produktů podle vynálezu ve vodných nátěrových hmotách vrchní vrstvy automobilů.

Sazné produkty podle vynálezu mohou být rovněž použity v papírových kompozicích. Výhodnými saznými produkty pro toto použití jsou výše diskutované, vodou dispergovatelné, sazné produkty. Vynález se týká zlepšeného papírového produktu, obsahujícího papírovou pulpu a saze, přičemž zlepšení představuje použití sazí podle vynálezu.

Sazné produkty podle vynálezu, buď v pevném stavu nebo v předběžně připravené disperzi, lze zabudovat do papírové pulpy za použití standardních papírenských technik stejně, jako konvenční saze. Použití výše diskutovaného, vodou dispergovatelného, sazného produktu, může poskytnout značnou výhodu a finanční úspory tím, že se redukuje nebo zcela eliminují kroky, zpravidla používané pro dispergování konvenčních sazí. Příklad 100 ukazuje papírový produkt používající sazný produkt podle vynálezu.

Papírové produkty podle vynálezu mohou obsahovat další známá papírenská aditiva, jakými jsou například apretační

činidla, retenční pomocné prostředky, fixativa, plniva, odpěňovadla, deflokulační činidla apod. Výše diskutované, vodou dispergovatelné, sazné produkty jsou zachyceny v případě použití retenčních pomocných zpracovatelských prostředků a kyselinových nebo alkalických apretačních činidel účinněji při použití nižší koncentrace než neupravené saze.

Sazné produkty podle vynálezu lze rovněž použít, stejně jako konvenční saze, jako pigmenty, plniva a vyztužující činidla při přípravě pryžových kompozic. Vynález se rovněž týká zlepšení pryžové kompozice obsahující kaučuk a saze, přičemž zlepšení představuje použití sazného produktu podle vynálezu. Vlastnosti sazí jsou důležitými faktory při určování výkonu pryžové kompozice obsahující saze.

Saze se například používají při přípravě vulkanizátů, například pneumatik. Pro výrobu pneumatik je zpravidla žádoucí použít saze, díky kterým budou produkovány pneumatiky s dostatečnou odolností proti oděru a s dostatečným hysterézním výkonem. Opotřebitelnost pneumatik souvisí s odolností proti oděru. Čím větší je odolnost proti oděru, tím je počet kilometrů, které lze na pneumatikách ujet, vyšší. Hysteréze pryžové kompozice znamená rozdíl mezi energií aplikovanou na deformaci pryžové sloučeniny a energií uvolněnou při navrácení pryžové sloučeniny do počátečního nezdeformovaného stavu. Pneumatiky s nízkými hysterézními hodnotami snižují valivý odpor a tak umožňují snížit spotřebu paliva u vozidla, používajícího tyto pneumatiky. Takže je vysoce žádoucí mít sazné produkty, které budou schopny udílet pneumatikám vyšší odolnost proti oděru a nižší hysterézi.

Sazné produkty podle vynálezu jsou rovněž použitelné jak v přírodních, tak v syntetických pryžových kompozicích nebo směsích přírodních a syntetických pryží. Pro tyto účely jsou vhodné sazné produkty obsahující aromatické sulfidy, jako výše definovanou organickou skupinu. Zvláště výhodné pro použití v pryžových kompozicích jsou sazné produkty, mající na sobě navázanou aromatickou sulfidovou organickou skupinu obecného vzorce $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-$, ve které k znamená celé číslo od 1 do 8 a výhodněji se k pohybuje v rozmezí od 2 do 4. Sazné produkty podle vynálezu lze použít v pryžových kompozicích, které jsou vulkanizovatelné sírou nebo peroxidem.

Sazné produkty mohou být smíseny s přírodními nebo syntetickými pryžemi normálními prostředky, například mletím. Zpravidla lze na každých 100 hmotnostních dílů kaučuku použít množství sazného produktu, představující přibližně 10 až 250 hmotnostních dílů, aby se dosáhlo dostatečného stupně vyztužení. Nicméně výhodné je použití množství, pohybujícího se přibližně od 20 do 100 hmotnostních dílů sazí na 100 hmotnostních dílů kaučuku a zvláště výhodné je použití přibližně 40 až 80 hmotnostních dílů sazí na 100 dílů kaučuku.

Mezi kaučuky, vhodnými pro použití v rámci vynálezu, lze zahrnout přírodní kaučuk a jeho deriváty, například chlorovaný kaučuk. Sazné produkty podle vynálezu lze rovněž použít v kombinaci se syntetickými kaučuky, například kopolymery přibližně 10 až 70 hmotnostními procenty styrenu a přibližně 90 až 30 hmotnostními procenty butadienu, například s kopolymerem 19 dílů styrenu a 81 dílů butadienu, kopolymerem 30 dílů styrenu a 70 dílů butadienu, kopolymerem 43 dílů styrenu a 57 dílů butadienu a

kopolymerem 50 dílů styrenu a 50 dílů butadienu; s polymery a kopolymery konjugovaných dienů, například polybutadienem, polyisoprenem, polychloroprenem apod. a s kopolymery těchto konjugovaných dienů s monomerem, obsahujícím ethylenovou skupinu, která je schopna kopolymerovat, například se styrenem, methylstyrenem, chlorostyrenem, akrylonitrilem, 2-vinylpyridinem, 5-methyl-2-vinylpyridinem, 5-ethyl-2-vinylpyridinem, 2-methyl-5-vinylpyridinem, alkylem substituovanými akryláty, vinylketonem, methylisopropenylketonem, methylvinyletherem, alfamethylenkarboxylovými kyselinami a estery a jejich amidy, například amidem kyseliny akrylové a dialkylakrylové. Rovněž vhodné pro tyto účely jsou kopolymery ethylenu a dalších vyšších alfa olefinů, například propylenu, 1-butenu a 1-pentenu.

Kaučukové kompozice podle vynálezu mohou tedy obsahovat elastomer, vulkanizační činidla vyztužující plnivo, vazebné činidlo a případně různé pomocné zpracovatelské prostředky, olejová nastavovadla a antidegradanty. Kromě výše zmíněných příkladů mohou být elastomerem polymery (například homopolymery, kopolymery a terpolymery) vyrobené z 1,3-butadienu, styrenu, isoprenu, isobutylenu, 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, akrylonitrilu, ethylenu, propylenu apod.. Je výhodné, pokud tyto elastomery mají teplotu skelného přechodu (t_g), měřeno metodou DSC, v rozmezí od -120°C do 0°C . Příkladem takových elastomerů jsou například poly(butadien), polystyren-butadienový kopolymer a poly(isopren).

Sazné produkty podle vynálezu mohou výhodně udělit kaučukovým kompozicím, které tyto saze obsahují, zvýšenou odolnost proti oděru a/nebo sníženou hysterézi. Příklady 104 až 116 ukazují použití sazných produktů podle vynálezu

v různých kaučukových kompozicích a různé vlastnosti těchto kompozic.

Sazné produkty podle vynálezu mohou být rovněž použity do barevných vláken nebo textilií. Výhodnými saznými produkty pro tento účel jsou výše diskutované, vodou dispergovatelné, sazné produkty. Vynález se tedy týká zlepšených vláknitých a textilních kompozic, obsahujících vlákno nebo textilií a saze, přičemž zlepšení spočívá v použití sazí podle vynálezu. Vlákná, která jsou vhodná pro účely vynálezu, zahrnují přírodní a syntetická vlákna, například bavlnu, vlnu, hedvábí, len, polyester a nylon. Textilie, které jsou vhodné pro účely vynálezu, zahrnují přírodní a syntetická vlákna, například bavlnu, vlnu, hedvábí, len, polyester a nylon. Výhodně se použijí přírodní vlákna a textilie obsahující bavlnu, vlnu, hedvábí a len.

Sazné produkty podle vynálezu mohou být barveny prostředky, známými v daném oboru na barevná vlákna a textilie, například pomocí přímých a kyselinových barev. Obecnou diskusí, týkající se barvení barvivy, lze nalézt v Kirk-Othmerově Encyklopedii chemické technologie, sv. 8, str. 280 až 350 „Dyes, Application and Evaluation“ (John Wiley and Sons, 1979). Použití výše diskutovaného, vodou dispergovatelného, sazného produktu poskytuje způsob barvení těchto materiálů barvivem, které je na světle stálé.

Níže uvedené příklady provedení vynálezu mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Analytické metody

Není-li stanoveno jinak, BET dusíkové povrchové plochy získané zkušební metodou ASTM D-4820 se používají pro měření povrchové plochy. Příležitostně se použily CTAB plochy a jodová čísla, pro jejichž stanovení se použily zkušební metody ASTM D-3765, resp. D-1510. DBPA data se získala použitím zkušební metody ASTM D-2414.

Obsah těkavého podílu se stanovil následujícím způsobem. Sazný vzorek se vysušil při 125°C na konstantní hmotnost. 45 ml vzorku suchých sazí se umístilo do uzavřeného 50ml kelímku, který byl vysušen při 950°C a saze se ohřívaly 7 minut při 950°C v muflové peci. Obsah těkavého podílu je vyjádřen jako hmotnostní procento ztráty sazného produktu.

Následující postup se použil v různých níže uvedených příkladech pro stanovení vodného zbytku sazných produktů a neošetřených sazí podle tohoto vynálezu. Sazný produkt (5 g) se protřepával 5 minut se 45 g vody. Výsledná disperze se přelila přes síto a proplachovala vodou tak dlouho, až byly průplachy bezbarvé. Pokud není uvedeno jinak, použilo se 325 meshové síto. Po vysušení síta se určil hmotnostní zbytek na sítu a vyjádřil se jako procento sazného produktu, použitého v testu.

U příkladů, týkajících se kaučukových kompozic, se určily zkušební metodou ASTM D-412 moduly, pevnost v tahu a protažení. Tvrdost Shore A se stanovila zkušební metodou ASTM D-2240-86.

Oděrová data pryžových kompozic se určila pomocí přístroje ke stanovení odolnosti proti odírání na bázi přístroje Lambournova typu. Hodnoty oděru (cm^3/cm dráhy) se měřily při 14% a 21% smyku. Smyk je dán relativní rychlostí mezi vzorkovým kolem a brusným kamenem. V následujících příkladech je oděrovým indexem poměr hodnoty oděru kontrolní kompozice vydělený hodnotou oděru pryžové kompozice, připravené se sazným produktem podle vynálezu.

$\tan \delta$ se měřil rheometrickým dynamickým spektrometrem model RDS-2 při konstantní frekvenci 10 Hz, konstantní teplotě a při střižném režimu napětí. Ukazatele napětí se pohybovaly od 0,2% do 120% DSA. Odečetlo se pět naměřených bodů na dekádu a maximální hodnota $\tan \delta$ se zaznamenala.

Navázaná pryž se stanovila následujícím způsobem: 0,5 g vzorek nezvulkanizované kaučukové kompozice, obsahující pryž a známé množství sazí, se umístil do drátěné klece a při pokojové teplotě ponořil do toluenu. Po jednodenním odstátí se vzorek umístil do čerstvého toluenu a nechal stát další tři dny při pokojové teplotě. Vzorek se následně vyjmul, vysušil v peci a zvažil. Hmotnost sazí se odečetla z hmotnosti vzorku před a po tomto ošetření toluenem, čímž se získalo množství kaučuku v každém vzorku. Hmotnost vzorku po ošetření toluenem, nastavená pro hmotnost sazí a dalších nerozpustných složek v kompozici, reprezentuje množství zbývajících nerozpustných pryže. Navázaná pryž se vyjádřila jako procento hmotnosti nerozpustné pryže ve vzorku po odležení v toluenu ku množství pryže v původním vzorku.

Příklad 1

Příprava sazného produktu za použití předem připravené diazoniové soli

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se peletované saze s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $64 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Vodný roztok 4-bromobenzendiazoniumchloridu se připravil při teplotě nižší než 5°C z $0,688 \text{ g}$ 4-bromoanilinu, $0,300 \text{ g}$ dusičnanu sodného, $1,38 \text{ g}$ koncentrované kyseliny chlorovodíkové a $2,90 \text{ g}$ vody. Tento roztok se přidal při pokojové teplotě do suspenze 10 g peletovaných sazí v 60 g vody. Došlo k uvolnění bublin. Po šedesátiminutovém míchání se výsledný sazný produkt izoloval filtrací, promyl vodou a podrobil přes noc Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF). Analýza sazného produktu po extrakci ukázala, že obsahoval $2,49 \%$ bromu v porovnání s hodnotou, která je menší než $0,01 \%$, zjištěnou v případě neošetřených peletovaných sazí před použitím v tomto příkladu. To odpovídá 78% bromofenylových skupin, navázaných na sazný produkt. Sazný produkt tedy obsahuje $0,31 \text{ mmol}/\text{g}$ navázaných bromofenylových skupin.

Příklady 2 až 4

Příprava sazného produktu za použití předem připravené diazoniové soli

Tyto příklady ilustrují další způsoby přípravy sazných produktů podle vynálezu. V příkladech 2 až 4 se použil peletovaný sazný produkt z příkladu 1. Vodný roztok 4-bromobenzendiazoniumchloridu se připravil při teplotě

nižší než 5°C z 0,688 g 4-bromoanilinu, 0,300 g dusičnanu sodného, 1,38 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 2,90 g vody. Tento roztok se při označené teplotě přidal do suspenze 10 g peletovaných sazí v 60,5 g 0,826% roztoku hydroxidu sodného. Došlo k uvolnění bublin. Po pětiminutovém, resp. šedesátiminutovém míchání, viz níže uvedená tabulka, se výsledný sazný produkt izoloval filtrací, promyl vodou a podrobil přes noc Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF). Analýza sazného produktu po extrakci ukázala, že se na sazný produkt navázala podstatná frakce bromofenylových skupin. Z těchto výsledků vyplývá, že přípravu sazných produktů podle vynálezu lze provádět různě dlouhou dobu, při různých teplotách a různých hodnotách pH.

Příklad	Teplota, °C	Čas, min.	Brom, %	Podíl zachycených bromo- fenylových skupin, %	Bromo- fenylové skupiny, mmol/g
2	< 5	5	1,88	59	0,24
3	< 5	60	2,15	67	0,27
4	pokojová	60	2,45	77	0,31

Příklad 5

Příprava sazného produktu za použití diazoniové soli generované in situ

Tento příklad je dalším příkladem, ilustrujícím přípravu sazného produktu podle vynálezu. Pro účely tohoto

příkladu se použily načechrané saze s povrchovou plochou $560 \text{ m}^2/\text{g}$, DBPA $90 \text{ ml}/100 \text{ g}$ a obsahem těkavého podílu $9,5 \%$. Padesát gramů načechraných sazí se přidalo do roztoku $8,83 \text{ g}$ kyseliny sulfanilové rozpuštěné ve 420 g vody. Výsledná suspenze se ochladila na pokojovou teplotu. Oxid dusičitý ($5,16 \text{ g}$) se rozpustil v 30 g ledově studené vody a následně se přidal v průběhu několika minut za rychlého míchání do suspenze načechraných sazí, což bylo doprovázeno vznikem 4-sulfobenzendiazoniové vnitřní soli in situ, která reagovala s načechranými sazemi. Výsledná disperze se sušila v peci při 125°C až do okamžiku, kdy v peci zbyl pouze sazný produkt. Sazný produkt obsahoval potom, co se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem prováděné přes noc, $1,94 \%$ síry, zatímco neošetřené saze obsahovaly $0,24 \%$ síry. To odpovídá navázání 52% $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin na sazný produkt. Takže sazný produkt obsahoval $0,53 \text{ mmol}/\text{g}$ navázaných $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 6

Příprava sazného produktu

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Kyselina sulfanilová ($2,13 \text{ g}$) se rozpustila za stálého míchání a ohřívání v 90 g vody. Do tohoto roztoku se přidalo deset gramů sazí s CTAB povrchovou plochou $350 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $120 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Směs se ochladila na pokojovou teplotu a přidal se isobutylnitrit ($1,27 \text{ g}$). Došlo k uvolnění bublin a ke tvorbě 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidové vnitřní soli in situ, která reagovala se sazemi. Směs se míchala 30 minut a posléze

sušila v peci při 125°C. Vzorek výsledného sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem, prováděné přes noc, obsahoval 2,02 % síry, zatímco neošetřené saze obsahovaly 0,5 % síry. Takže sazný produkt obsahoval 0,48 mmolu/g navázaných $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 7

Příprava sazného produktu v aprotickém rozpouštědle

Tento příklad ilustruje přípravu upraveného sazného produktu podle vynálezu v aprotickém rozpouštědle. Připravil se 0,1M roztok tetrabutylamoniumhexafluorofosfátu v bezvodém acetonitrilu a nechal se přes noc odstát na 3A molekulových sítích. Rovněž se připravil 5,4% roztok chlorobenzendiazoniumhexafluorofosfátu v bezvodém acetonitrilu a nechal se přes noc odstát na 3A molekulových sítích. Saze s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g se sušily pod dusíkem při 150°C 4 hodiny. Saze (10 g) se míchaly v 80 ml tetrabutylamoniumhexafluorofosfátovém roztoku. Přidal se diazoniový roztok (21 g) a směs se míchala další čtyři hodiny. Sazný produkt se izoloval filtrací a promyl bezvodým acetonitrilem. Všechny operace, prováděné do tohoto okamžiku, se prováděly v suchém boxu pod dusíkovou atmosférou. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci, prováděné přes noc tetrahydrofuranem (THF) a vysušil se, obsahoval 0,76 % chloru, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,02 % chloru. Sazný produkt tedy obsahoval 0,21 mmolu/g navázaných chlorofenylových skupin.

Příklad 8

Příprava sazného produktu v aprotickém rozpouštědle

Tento příklad ilustruje přípravu upraveného sazného produktu podle vynálezu v aprotickém rozpouštědle. V tomto příkladu se saze s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ohřívaly pod dusíkem při teplotě 950°C jednu hodinu. Potom se připravil $0,1\text{M}$ roztok tetrabutylamonium-tetrafluoroborátu v bezvodém benzonitrilu a nechal se odstát přes noc na 3A molekulových sítích. Za použití skleněného nádobí, vysušeného při pod argonem 160°C se saze (6 g) vmíchaly do 50 ml tetrabutylamoniumtetrafluoroborátového roztoku. Do směsi se přidal 4-bromobenzendiazoniumtetrafluoroborát a směs se míchala dalších 15 minut. Sazný produkt se izoloval filtrací a dvakrát promyl bezvodým benzonitrilem a dvakrát hexany. S výjimkou počátečního sušení sazí se všechny operace, prováděné do tohoto okamžiku, prováděly pod argonovou atmosférou v suchém boxu. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci prováděné přes noc tetrahydrofuranem, a vysušil se, obsahoval $0,85 \%$ bromu, zatímco neupravené saze obsahovaly méně než $0,01 \%$ bromu. Sazný produkt tedy obsahoval $0,11 \text{ mmol}/\text{g}$ navázaných bromofenylových skupin.

Příklad 9

Příprava sazného produktu za použití diazoniové soli, generované in situ

Tento příklad ilustruje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu. V příkladu se použily načechrané saze s povrchovou plochou $560 \text{ m}^2/\text{g}$, DBPA $90 \text{ ml}/100 \text{ g}$ a

obsahem těkavého podílu 9,5 %. Padesát gramů načechraných sazí se přidalo do roztoku 8,83 g kyseliny sulfanilové, rozpuštěné ve 420 g vody. Výsledná suspenze se ochladila na 30°C a do takto ochlazené suspenze se přidalo 4,6 g kyseliny dusičné. Postupně se přidal za stálého míchání vodný roztok, obsahující 3,51 g dusičnanu sodného, za současné tvorby 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidové vnitřní soli in situ, která reagovala s načechranými sazemi. Výsledný produkt se sušil v peci při 125°C až do okamžiku, kdy v peci zůstal pouze sazný produkt. Sazný produkt obsahoval potom, co se podrobil Soxhletově extrakci prováděné přes noc ethanolem, 1,97 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,24 % síry. To odpovídá navázání 53 % $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin do sazného produktu. Sazný produkt tedy obsahoval 0,54 mmolu/g navázaných $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 10

Příprava sazného produktu za použití alifatické diazoniové soli

Tento příklad ukazuje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu. Použily se načechrané saze s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g. Dvacet gramů těchto sazí se přidalo do roztoku 4,9 g kyseliny 2-aminoethansulfonové ve 180 g vody. Do této směsi se přidala koncentrovaná kyselina dusičná (4,32 g) a následně, pozvolna a za stálého míchání, roztok 3,33 g dusičnanu sodného v 15 g vody za současného vzniku 2-sulfoethandiazoniumnitrátu in situ, který reagoval s načechranými sazemi. Došlo k uvolnění velkého množství

bublin. Získaný produkt se sušil v peci při 135°C až, do okamžiku, kdy v peci zůstal samotný sazný produkt. Výsledný sazný produkt obsahoval potom, co se podrobil Soxhletově extrakci prováděné přes noc ethanolem, 1,68 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,4 % síry. To odpovídá navázání 20 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin do sazného produktu. Sazný produkt tedy obsahoval 0,40 mmolu/g navázaných $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 11

Příprava sazí za použití benzyldiazoniové soli

Tento příklad ukazuje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu. V ledové lázni se připravila se suspenze 0,676 g 4-bromobenzylaminu, 0,60 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 30 g vody a 10,22 g neupravených sazí, použitých v příkladu 7. Do této suspenze se přidal vodný roztok, obsahující 0,269 g dusičnanu sodného, a výsledná suspenze se míchala dalších 15 minut za současného vzniku 4-bromofenylmethandiazoniumchloridu in situ, který reagoval s neupravenými sazemi. Sazný produkt se odfiltroval a podrobil Soxhletově extrakci THF, prováděné přes noc. Konečný sazný produkt obsahoval 0,26 % bromu, zatímco neupravené saze obsahovaly méně než 0,01 % bromu. To odpovídá navázání 9 % bromobenzylových skupin do sazného produktu. Sazný produkt tedy obsahoval 0,031 mmolu/g navázaných bromobenzylových skupin.

Příklad 12

Příprava sazného produktu

Tento příklad ukazuje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Deset gramů sazí s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA 70 ml/100 g se přidaly do míchaného roztoku 0,8 g 4-bromobenzamidu a 90 ml acetonu v 90 g vody. Do takto připravené suspenze se přidala koncentrovaná kyselina chlorovodíková (0,87 g) a následně 0,33 g NaNO_2 . $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CON}_2^+$, který vznikl in situ, reagoval se sazemí. Po třicetiminutovém míchání se směs nechala přes noc odstát a následně sušila v peci při 125°C . Vzorek produktu obsahoval potom, co se podrobil Soxhletově extrakci prováděné přes noc tetrahydrofuranem a vysušil se, 0,22 % bromu, zatímco neupravené saze obsahovaly méně než 0,01 % bromu.

Příklad 13

Příprava sazného produktu za použití předem připravené diazoniové soli v kolíkovém peletizátoru

Tento příklad ukazuje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Kolíkový peletizátor se naplnil 400 g načechráných sazí s povrchovou plochou $80 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA 85 ml/100 g. Studená suspenze 4-sulfobenzendiazonium-hydroxidové vnitřní soli, připravená z 27,1 g sodné soli kyseliny sulfanilové, 10,32 g dusičnanu sodného, 29,0 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 293,5 g vody, se přidala do peletizátoru. Po dvouminutové peletizaci se vzorek vyjmul a sušil při 115°C do konstantní hmotnosti. Soxhletova extrakce ethanolem, prováděná přes noc, poskytla

sazný produkt obsahující 1,1 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,8 % síry. To ukazuje, že se 27 % $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin navázalo do sazného produktu. Sazný produkt tedy obsahoval 0,09 mmolu/g $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 14

Příprava sazného produktu v kolíkovém peletizátoru za použití diazoniové soli generované in situ

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Kolíkový peletizátor se naplnil 200 g sazí s CTAB povrchovou plochou $350 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA 120. Roztok 44,2 g sulfanilátu sodného v 95 g vody se při 70°C přidal do peletizátoru, který se nechal jednu minutu běžet. Po uplynutí této doby se přidalo dvacet gramů vody a následně 39,6 g koncentrované kyseliny dusičné. Peletizátor se nechal běžet další minutu. Po jejím uplynutí se přidalo dalších dvacet gramů vody a následně roztok 16,76 g dusičnanu sodného ve 35 g vody za vzniku 4-sulfo-benzendiazoniumhydroxidové vnitřní soli in situ, která reagovala se sazemí. Po pětiminutovém chodu peletizátoru se přidal roztok 11,22 g hydroxidu sodného ve 35 g vody. Peletizátor běžel další dvě minuty a výsledný sazný produkt se následně vysušil. Soxhletova extrakce ethanolem, prováděná přes noc, poskytla sazný produkt obsahující 3,3 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,5 % síry. To naznačuje, že se 77 % $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin navázalo na sazný produkt. Sazný produkt tedy obsahoval 0,88 mmolu/g navázaných $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 15

Příprava sazného produktu v kolíkovém peletizátoru za použití diazoniové soli generované in situ

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Kolíkový peletizátor se naplnil 200 g sazného produktu s povrchovou plochou 560 m²/g, DBPA 90 ml/100 g a obsahem těkavého podílu 9,5 %. Postupně se do peletizátoru přidala voda (60 g), koncentrovaná kyselina dusičná (25,2 g), kyselina sulfanilová (40,4 g) a roztok 19,7 g dusičnanu sodného ve 35 g vody, přičemž se peletizátor nechal po každém přidání jednu minutu běžet. 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidová vnitřní sůl, která se tvořila in situ, reagovala se sazemí. Po pětiminutovém odležení se výsledný sazný produkt vysušil při 125°C. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem, prováděné přes noc, obsahoval 2,15 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,24 % síry. To naznačilo, že se do sazného produktu navázalo 51 % p-C₆H₄SO₃⁻ skupin. Výsledný produkt tedy obsahoval 0,60 mmolu/g navázaných p-C₆H₄SO₃⁻ skupin.

Příklad 16

Příprava sazného produktu v peletizátoru za použití diazoniové soli generované in situ

Tento příklad ukazuje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu. Saze (200 g) s CTAB povrchovou plochou 350 m²/g a DBPA 120 ml/100 g a 42,4 g kyseliny sulfanilové se umístily do kolíkového peletizátoru. Po čtyřicetisekundovém míchání se přidal roztok 20,7 g NaNO₂

ve 150 g vody. 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidová vnitřní sůl, která se tvořila in situ, reagovala se sazemí. Po čtyřicetipětisekundovém míchání se výsledný sazný produkt sušil v peci při 120°C. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem prováděné přes noc, obsahoval 3,47 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,5 % síry. Výsledný produkt tedy obsahoval 0,93 mmolu/g navázaných $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 17

Příprava sazného produktu v kontinuálním kolíkovém peletizátoru za použití diazoniové soli generované in situ

Příklad ukazuje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu. Saze s CTAB povrchovou plochou 133 m²/g a načechrané DBPA 190 ml/100 g se zaváděly do kontinuálně pracujícího kolíkového peletizátoru rychlostí 100 hm. dílů/hod. Současně se do peletizátoru zaváděl 30% roztok síranu sodného ve vodě a suspenze, obsahující 5,43 % koncentrované kyseliny dusičné, 8,72 % kyseliny sulfanilové a 85,9 % vody. roztok dusičnanu sodného se zaváděl rychlostí 16 hm. dílů/hod a suspenze se přidávala rychlostí 112 hm. dílů/hod. 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidová vnitřní sůl, která se generovala in situ, reagovala se sazemí v peletizátoru. Materiál, opouštějící peletizátor, představoval sazný produkt. Sazný produkt se sušil při 125°C. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem prováděné přes noc, obsahoval 1,70 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,42 % síry. Výsledný produkt tedy obsahoval 0,40 mmolu/g navázaných $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ skupin.

Příklad 18

Příprava sazného produktu za použití diazoniové soli
generované in situ

Tento příklad ukazuje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu. V tomto příkladu kyselina pro diazotační reakci pochází z aminu tvořícího diazoniovou sůl kyseliny sulfanilové. Není tedy třeba již přidávat žádnou další kyselinu. Sulfanilová kyselina (2,12 g) se rozpustila při 70°C v 90 g vody. Roztok se přidal do 10 g sazí s CTAB povrchovou plochou 350 m²/g a DBPA 120 ml/100 g a ochladil na pokojovou teplotu. Za stálého míchání se přidal roztok 1,04g NaNO₂ v 10 g vody. 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidová vnitřní sůl, která se generovala in situ, reagovala se sazemí za vzniku sazného produktu. Po třicetiminutovém míchání se výsledná disperze sušila v peci při 120°C. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem prováděné přes noc, obsahoval 3,19 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,5 % síry. Výsledný produkt tedy obsahoval 0,84 mmolu/g navázaných p-C₆H₄SO₃⁻ skupin.

Příklad 19

Příprava sazného produktu za použití diazoniové soli
generované in situ

Tento příklad ukazuje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu. V tomto příkladu kyselina pro diazotační reakci pochází z aminu, tvořícího diazoniovou sůl kyseliny sulfanilové. Není tedy třeba již přidávat žádnou další kyselinu. Saze (10 g) s CTAB povrchovou

plochou 350 m²/g a DBPA 120 ml/100 g se přidaly do vařícího roztoku 2,12 g kyseliny sulfanilové v 90 g vody, a do získané suspenze se opatrně přidal roztok 1,04 g NaNO₂ v 10 g vody. 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidová vnitřní sůl, která se generovala in situ, reagovala se sazemí za vzniku sazného produktu. Po dvacetiminutovém míchání se výsledná disperze sušila v peci při 120°C. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem prováděné přes noc, obsahoval 3,16 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,5 % síry. Výsledný produkt tedy obsahoval 0,83 mmolu/g navázaných p-C₆H₄SO₃⁻ skupin.

Příklad 20 až 30

Disperzibilita sazných produktů ve vodě

Tyto příklady ukazují, že sazné produkty podle vynálezu, popsané v předcházejících příkladech, jsou snadněji dispergovatelné ve vodě než odpovídající neošetřené saze.

Příklad	Sazný produkt	Zbytek sazného produktu, %	Zbytek neupraveného kontrolního vzorku, %
20	Příklad 5	3,0	6
21	Příklad 6	0,2	97
22	Příklad 9	0,12	6
23	Příklad 10	2,1	94
24	Příklad 13	0,07	81
25	Příklad 14	0,3	97
26	Příklad 15	0,26	6

pokračování

Příklad	Sazný produkt	Zbytek sazného produktu, %	Zbytek neupraveného kontrolního vzorku, %
27	Příklad 16	0,6	97
28	Příklad 17	0,02	36
29	Příklad 18	0,04	97
30	Příklad 19	0,01	97

Příklad 31 až 34

Příprava sazných produktů a disperzibilita těchto sazných produktů ve vodě

Tyto příklady ukazují, že sazné produkty, připravené za použití několika různých diazoniových solí, se snadněji dispergovaly ve vodě než odpovídající neošetřené saze. Ve všech případech se jako neupravené saze pro úpravu použily saze s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Při přípravě sazného produktu se derivát anilinu rozpustil v teplé vodě a do tohoto roztoku se přidaly neupravené saze (CB). Získaná směs se ochladila na pokojovou teplotu. Do směsi se po ochlazení přidala koncentrovaná kyselina chlorovodíková a následně roztok dusičnanu sodného ve vodě za vzniku diazoniové soli in situ, která reagovala se neošetřenými sazemi. Po patnáctiminutovém míchání se výsledné disperze sušily v peci při 125°C . Zbytky se určily za použití výše popsané metody. Množství každé složky a výsledky jsou shrnuty v následující tabulce. Neupravené saze měly 94% zbytek.

Příklad	Anilinový derivát	Anilinový derivát g	HCl g	NaNO ₂ g	CB g	H ₂ O g	Zbytek %
31	Kyselina 5-amino 2 hydroxy benzen sulfoni-ová	1,89	1,18	0,85	10,0	100	0,06
32	Kyselina 2-amino benzen sulfoni-ová	1,73	1,18	0,82	10,0	67	0,14
33	Kyselina 3-amino benzen sulfoni-ová	1,72	1,18	0,84	10,4	77	0,16
34	Kyselina 4-aminoazo benzen-4' sulfoni-ová, sodná sůl	2,94	2,60	0,83	10,0	71	2,0
Kontrolní	Neupravený	-	-	-	-	-	94

Příklady 35 až 38

Příprava sazných produktů a jejich disperzibilita

Tyto příklady ukazují další sazné produkty, které se připravily za použití různých diazoniových solí, a které jsou snadněji dispergovatelné ve vodě než odpovídající neošetřené saze. Ve všech těchto příkladech se použily naftyldiazoniové soli. Ve všech případech se použily saze s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g. Roztok

7 mmolů naftylaminu a 0,42 g NaNO_2 v 10,83 g vody se ochladil na teplotu nižší než 5°C . Diazoniová sůl se tvořila přidáním studeného (5°C) roztoku 1,63 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 1,63 g vody za současného udržování teploty pod 5°C . Reakční produkt se přidal do míchané suspenze 10 g neupravených sazí v 90 g vody. Po desetiminutovém míchání se disperze sušila až do okamžiku, kdy zůstal pouze sazný produkt. U vzorku sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci ethanolem prováděné přes noc, se určoval obsah síry a na základě těchto výsledků se stanovil počet naftylových skupin navázaných na saze.

Příklad	Naftylaminové deriváty	Síra %	Substituované naftylové skupiny, mmol/g	Zbytek %
35	Nátrium 5-amino-2-naftalen-sulfonát	2,15	0,51	< 0,01
36	Kyselina 4-amino-5-hydroxy-2,7-naftalen-disulfoniová, monodraselná sůl	2,77	0,35	0,02
37	Kyselina 7-amino-1,3-naftalen-disulfoniová, monodraselná sůl	3,09	0,40	0,01
38	Nátrium 4-amino-1-naftalen-sulfonát	1,79	0,40	0,33
Kontrolní	Neupravené	0,5	-	94

Příklad 39

Příprava sazného produktu a disperzibilita sazného produktu
ve vodě

Tento příklad ilustruje další způsob přípravy sazného produktu podle vynálezu a ukazuje, že se tento sazný produkt dispergoval ve vodě snadněji než odpovídající neošetřené saze. Kyselina 7-amino-1,3-naftalendisulfonová (1,5 g) se rozpustila v 90 g teplé vody. Deset gramů sazí s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g se přidalo do připraveného roztoku a směs se ochladila na pokojovou teplotu. Po ochlazení se do směsi za stálého míchání přidal roztok 0,42 g NaNO₂ v 5 g vody. Diazoniová sůl, vznikající in situ, reagovala se sazemí. Došlo k uvolnění bublin. Výsledná disperze poskytla sazný produkt po vysušení v peci při 125°C. Sazný produkt měl 0,85% zbytek, zatímco neošetřené saze měly 94% zbytek.

Příklad 40

Příprava sazného produktu a disperzibilita sazného produktu
ve vodě

Tento příklad ukazuje, že sazný produkt, připravený za použití další diazoniové soli, je rovněž snadněji dispergovatelný ve vodě než odpovídající neošetřené saze. Saze použité pro úpravu měly povrchovou plochu 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g. Kyselina 5-amino-2-hydroxy-3-sulfo-benzoová (2,33 g) se smísila v ledové lázni s 10 g sazí a 100 g vody. Do směsi se přidala studená, koncentrovaná kyselina chlorovodíková (1,18 g) a následně postupně 0,85 g NaNO₂. Diazoniová sůl, vznikající in situ, reagovala se

sazemi. Po patnáctiminutovém míchání se výsledná disperze sušila v peci při 125°C a poskytla sazný produkt. 325 meshový zbytek výsledného sazného produktu činil 0,1 %, zatímco odpovídající zbytek neupravených sazí činil 94 %.

Příklad 41

Příprava sazného produktu a jeho disperzibilita ve vodě

Tento příklad ukazuje, že sazný produkt, připravený za použití další diazoniové soli, je rovněž snadněji dispergovatelný ve vodě než odpovídající neošetřené saze. Použil se postup z příkladu 40 s tou výjimkou, že se jako diazoniový prekurzor použil 4-amino-2'-nitro-4'-sulfodifenylamin (3,01 g). Výsledný sazný produkt měl 0,18% 325 meshový zbytek, zatímco neupravené saze měly 94% zbytek.

Příklad 42

Příprava sazného produktu a jeho disperzibilita ve vodě

Tento příklad ukazuje další přípravu sazného produktu podle vynálezu a rovněž ukazuje, že tento sazný produkt je rovněž snadněji dispergovatelný ve vodě než odpovídající neošetřené saze. Do 10 g ledově chladné vody se přidala kyselina 4-aminofenylfosfonová (0,90 g). Za účelem rozpuštění pevné látky se přidal hydroxid sodný (0,26 g). Následně se přidal studený roztok 0,42 g NaNO₂ v 5 g studené vody. Přidala se koncentrovaná kyselina chlorovodíková (3,83 g) a roztok se míchal při méně než 10°C patnáct minut za vzniku odpovídající diazoniové soli.

Následně se přidala studená suspenze 5,02 g sazí s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA 70 ml/100 g v 36,2 g vody a míchala se dalších patnáct minut. Výsledná disperze se zahustila za vakua a při pokojové teplotě do sucha, čímž se získal sazný produkt. Tento sazný produkt snadno dispergoval ve vodě a měl 2,7% 325 meshový zbytek, zatímco neošetřené saze měly 94% zbytek. Vzorek sazného produktu, který se sušil v peci při 125°C , se nedispergoval ve vodě. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem probíhající přes noc, obsahoval 1,57 % fosforu. Sazný produkt tedy obsahoval 0,51 mmolu/g navázaných $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{PO}_3$ skupin.

Příklad 43

Příprava sazného produktu a jeho disperzibilita ve vodě

Tento příklad ilustruje použití diazoniové soli, obsahující kvarterní amoniovou sůl, při přípravě sazného produktu podle vynálezu a disperzibilitu tohoto sazného produktu ve vodě. Studený roztok 3-amino-N-methylpyridiniumnitrátu (11 mmolů) ve 30 g vody se přidal při teplotě nižší než 10°C do suspenze 11,0 g sazí (povrchová plocha $230 \text{ m}^2/\text{g}$, DBPA 70 ml/100 g) v 70 g vody. Do této směsi se přidala koncentrovaná kyselina chlorovodíková (2,38 g) a následně opatrně studený roztok 0,92 g NaNO_2 v 10 g vody a reakční směs se míchala dalších 20 minut. Dále se přidala diazoniová sůl, vznikající in situ, která reagovala se sazemí. Následně se přidal roztok 0,50 g NaOH v 10 g vody. Vzorek se sušil při 130°C a poskytl sazný produkt. Sazný produkt měl 0,40% 325 meshový zbytek, zatímco neošetřené saze měly 94% zbytek.

Příklad 44

Příprava sazného produktu a jeho disperzibilita ve vodě

Tento příklad ilustruje použití diazoniové soli, obsahující kvarterní amoniovou sůl, při přípravě sazného produktu podle vynálezu a disperzibilitu tohoto sazného produktu ve vodě. Použil se postup z příkladu 43 s tou výjimkou, že se použilo 9,8 mmolů 4-(aminofenyl)-trimethylamoniumnitrátu, 10,0 g sazí, 2,25 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 0,83 g NaNO_2 a získal se sazný produkt s 0,6% 325 meshovým zbytkem. Zbytek neupravených sazí činil 94 %.

Příklad 45

Příprava sazného produktu a jeho disperzibilita ve vodě

Tento příklad ilustruje použití další diazoniové soli při přípravě sazného produktu podle vynálezu a to, že je tento sazný produkt snadněji dispergovatelný ve vodě než odpovídající neošetřené saze. Saze, použité pro úpravu, měly povrchovou plochu $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Studený (5°C) roztok 4-karboxymethylbenzendiazoniumchloridu se připravil z 0,77 g kyseliny 4-aminofenyloctové, 1,35 g studené koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 0,44 g NaNO_2 . Diazoniový roztok se přidal do ledově studené míchané suspenze 5,04 g sazí v 35,2 g vody. Došlo k uvolnění bublin. Po dvacetiminutovém míchání se disperze umístila do vodné lázně, kde se při 27°C míchala dalších 20 minut. Disperze se sušila v peci při 120°C až do okamžiku, kdy v peci zůstal pouze sazný produkt, který měl

2,5% 325 meshový zbytek, zatímco neupravené saze měly 94% zbytek.

Příklad 46

Příprava sazného produktu a jeho disperzibilita ve vodě

Tento příklad ukazuje, že sazný produkt s další diazoniovou solí byl snadněji dispergovatelný než odpovídající neupravené saze. Saze, použité pro úpravu, měly povrchovou plochu 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g. Kolíkový peletizátor se naplnil 200 g sazí. Do peletizátoru se postupně přidala suspenze 80 mmolů (12,7 g) natrium 4-ami-nobenzoátu ve 45 g vody, 25,7 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové a roztok 7,04 g NaNO₂ v 30 g vody, přičemž po prvních dvou přidáních se provedlo jednominutové míchání a po posledním přidání se provedlo pětiminutové míchání. Karboxybenzendiazoniumchlorid se tvořil in situ a reagoval se saze. Následně se přidal roztok 7,83 g NaOH ve 30 g vody a v míchání se pokračovalo další dvě minuty. Výsledný sazný produkt se sušil při 120°C a měl 6,4% 325 meshový zbytek, zatímco neupravené saze měly 94% zbytek.

Příklady 47 až 59

Příprava sazných produktů a jejich použití jako barviv v
ABS

Tyto příklady ilustrují přípravu sazných produktů podle vynálezu za použití různých aminů a použití těchto sazných produktů jako barviv v ABS. Ve všech příkladech se použily načechráné saze s povrchovou plochou 230 m²/g a

DBPA 70 ml/100 g. Daizoniová sůl se připravila v ledové lázni ze sloučeniny, označené pro konkrétní příklady v níže uvedené tabulce, 2,2 ekvivalentů koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 1,0 ekvivalentu NaNO_2 jako 9,65M roztok. Výsledné roztoky se přidaly do suspenze 200 g načechraných sazí ve 3 l vody a míchaly se deset až dvacet minut. Výsledný sazný produkt se odfiltroval, promyl dvakrát vodou a sušil přibližně při 100°C . V některých případech se příprava prováděla sloučením více vsádek, které se připravily v polovičním nebo čtvrtinovém měřítku.

Při přípravě předsměsi se 183 g ethylen-vinylacetátového polymeru (EVA) tavilo jednu minutu ve směšovači Brabender při 110°C a do takto roztaveného polymeru se přidalo 45,8 g sazného produktu a v míchání se pokračovalo další čtyři minuty. Vzorky, tvářené vstřikováním, určené pro analýzu se připravily vstřikováním směsi 80 g předsměsi a 1520 g ABS (akrylonitril-butadien-styrenové kopolymerní pryskyřice). Konečná koncentrace sazného produktu v tvářeném vzorku byla 1%.

Rázová pevnost testovaného materiálu se určovala za použití rázového testovacího přístroje Izod; optické vlastnosti se měřily za použití Hunterova kolorimetru. Získané hodnoty rázové pevnosti byly vyjádřeny jako procenta rázové pevnosti použitého, neplněného ABS. Požadovanými vlastnostmi jsou vysoká rázová pevnost, nízké „Hunterovy L hodnoty“ (rozstřikovatelnější), „Hunterovy a hodnoty“ blízké nule a zápornější „Hunterovy b hodnoty“ (modřejší). Pokud se saze přidají do ABS, udělí mu zpravidla barvu a rázovou pevnost, ale nezlepší jeho rozstřikovatelnost. Výsledky ukazují, že sazné produkty podle vynálezu jsou použitelné jako barvivo v ABS.

Příklad	Diazoniový prekurzor	Množství diazoni- ového prekurzo- ru, mmol	Rázová pevnost, % nepl- něného ABS	Hunter L	Hunter a	Hunter b
47	Anilin	60	84	6,4	-0,2	-1,3
48	4-chloro- anilin	60	87	6,6	-0,3	-1,5
49	kyselina 4- amino- benzoová	60	46	6,1	-0,3	-2,0
50	Ethyl 4- amino- benzoát	60	71	5,3	-0,3	-1,6
51	4-nitro- anilin	60	58	5,0	-0,3	-1,5
52	4-hexyl- anilin	60	73	5,1	-0,3	-1,6
53	4- tetradecyl- anilin	60	66	5,7	-0,3	-1,7
54	4-(N,N- dimethyl- amino)- anilin	60	48	5,7	-0,3	-1,7
55	4-amino- acetofenon	60	54	5,1	-0,3	-1,6
56	4-amino- fenol	80	50	4,5	-0,2	-1,1
57	p-fenylen- diamin	60	45	5,2	-0,3	-1,6
58	p-fenetidin	60	63	5,1	-0,3	-1,6
59	Kontrolní		53	5,0	-0,2	-1,6

Příklady 60 až 62Příprava sazných produktů a jejich použití jako barviv v
ABS

Tyto příklady ilustrují přípravu sazných produktů podle vynálezu za použití různých činidel a použití těchto sazných produktů jako barviv v ABS. Ve všech příkladech se použily načechrané saze s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA 70 ml/100 g. Pro přípravu sazného produktu se použil postup z příkladů 47 až 59 a 60 mmolů diazoniového prekursoru.

Při přípravě předsměsí se 203,6 g ABS tavilo dvě minuty ve směšovači Brabender při počáteční teplotě 210°C a do takto roztaveného polymeru se přidalo při teplotě 175°C 50,9 g sazného produktu a v míchání se pokračovalo další tři minuty. Vzorky tvářené vstřikováním, určené pro analýzu, se připravily vstřikováním směsi 75 g předsměsí a 1425 g ABS (akrylonitril-butadien-styrenové kopolymerní pryskyřice). Konečná koncentrace sazného produktu v tvářeném vzorku byla 1%.

Rázová pevnost testovaného materiálu se určovala za použití rázového testovacího přístroje Izod; optické vlastnosti se měřily za použití Hunterova kolorimetru. Získané hodnoty rázové pevnosti byly vyjádřeny jako procenta rázové pevnosti použitého, neplněného ABS. Požadovanými vlastnostmi jsou vysoká rázová pevnost, nízké „Hunterovy L hodnoty“ (rozstříkovatelnější), „Hunterovy a hodnoty“ blízké nule a zápornější „Hunterovy b hodnoty“ (modřejší). Pokud se saze přidají do ABS, udělí mu zpravidla barvu a rázovou pevnost, ale nezlepší jeho

rozstříkovatelnost. Výsledky ukazují, že sazné produkty podle vynálezu jsou použitelné jako barvivo v ABS.

Příklad	Diazoniový prekurzor	Rázová pevnost, % neplně- ného ABS	Hunter L	Hunter a	Hunter b
60	4-amino- fenol	32	4,5	-0,2	-0,1
61	p-benzo- nitril	37	4,4	-0,1	-1,1
62	Kontrolní	38	4,6	-0,2	-2,0

Příklady 63 až 65

Příprava sazných produktů a jejich použití při barvení
polyethylenu

Tyto příklady ilustrují přípravu sazných produktů podle vynálezu. Použily se saze s povrchovou plochou 140 m²/g a DBPA 114 ml/100 g. Studené roztoky tetradecylbenzendiazoniumchloridu se připravily z tetradecylanilinu, koncentrované kyseliny chlorovodíkové, NaNO₂, isopropanolu a vody. Diazoniový roztok se přidal do 200 g sazí v kolíkovém peletizátoru a směšoval se určenou dobu. Potom se přidala další voda #1 a v míchání se pokračovalo další tři minuty. Po přidání další vody #2 a isopropanolu #2 a dalším míchání se výsledný sazný produkt vysušil v peci. Kontrolní vzorek se připravil ve stejném peletizátoru smísením neupravených sazí s vodou a isopropanolem a vysušením.

Předsměsi se připravily pětiminutovým mísením 169,34 g nízkohustotního polyethylenu se 72,6 g sazného vzorku v Brabenderově směšovači při teplotě 85°C. Plaky pro analýzu se připravily vstřikováním směsi 10 g předsměsi a 1490 g vysokohustotního polyethylenu. Konečná koncentrace sazného produktu byla 0,2%. Optické vlastnosti plak se měřily pomocí Hunterova kolorimetru. Výsledky ukazují, že sazné produkty byly o něco rozstříkovatelnější (nižší „Hunterovy L hodnoty“) než kontrolní saze, a že jsou použitelné jako barvivo pro polyethylen.

	Příklad 63	Příklad 64	Příklad 65
Prekurzor	4-tetra-decyl-anilin	4-tetra-decyl-anilin	žádný
Množství prekurzoru, g	6,95	11,56	-
HCl, g	4,67	7,79	-
H ₂ O, g	27	48	-
Isopropanol, g	25	25	-
NaNO ₂ , g	2,07	3,45	-
Doba počátečního směšování, min.	3	1	-
Přidaná voda #1, g	170	130	-
Přidaná voda #2, g	5	5	263
Přidaný isopropanol #2, g	-	5	20
Doba konečného směšování, min	1	2	5
Hunter L	6,9	6,7	7,1
Hunter a	-0,2	-0,3	-0,3
Hunter b	0,3	0,0	0,2

Příklad 66

Příprava sazného produktu v peletizátoru

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Peletizátor se naplnil 300 g sazí s povrchovou plochou $254 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $188 \text{ ml}/100 \text{ g}$ a $21,2 \text{ g}$ kyseliny sulfanilové. Po 45 sekundovém směšování se přidalo 220 g vody. Po dvacetisekundovém směšování se přidalo $13,2 \text{ g}$ koncentrované kyseliny dusičné. Po dalších dvaceti sekundách míchání se přidal roztok $10,3 \text{ g}$ NaNO_2 v 270 g vody. Po dvouminutovém míchání se výsledný sazný produkt vysušil v peci při 125°C .

Příklad 67

Použití sazného produktu v polypropylenu

Tento příklad ilustruje použití sazného produktu podle vynálezu v polypropylenu jako plniva, zvyšujícího vodivost polypropylenu, ve kterém je zabudován. Směs $263,1 \text{ g}$ sazného produktu z příkladu 66 a 881 g polypropylenu se přidalo při teplotě 66°C do směšovače Banbury a míchalo 5 minut. Vzorek materiálu, ke kterému se přidal další polypropylen, se zpracoval na dvouválci. Obsah sazného produktu v takto získaném materiálu činil 20 %. Produkt měl měrný odpor 68 ohm-cm , zatímco podobný produkt, vyrobený za použití neupravených sazí použitých v příkladu 66, měl měrný odpor 64 ohm-cm .

Příklady 68 až 76

Tyto příklady ukazují další diazoniové sloučeniny, které se použily pro přípravu sazných produktů podle vynálezu. Diazoniové sloučeniny zahrnují určité rozmezí substitučních vzorů na aromatickém kruhu a různé elektrony přijímajícími nebo elektrony poskytujícími substituenty. Ve všech případech se studený roztok diazoniové soli připravil z označeného arylaminu, NaNO_2 a koncentrované kyseliny chlorovodíkové nebo koncentrované kyseliny dusičné. Diazoniový roztok se přidal do suspenze sazí ve vodě a/nebo míchal 15 až 20 minut. Výsledný sazný produkt se izoloval filtrací, promyl vodou a podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem, která se prováděla přes noc. Výsledky analýzy ukázaly, že se na sazný produkt navázala podstatná frakce organických skupin.

Příklad	Arylamin	Povrchová plocha sazného produktu m ² /g	DBPA sazného produktu ml/100 g	Stupeň úpravy μmol/g CB	Cl analýza μmol/g	N analýza μmol/g	Frakce navázaných skupin v %	Substitu- ované fenylové skupiny μmol/g
68	4-chloro- anilin	230	64	300	196	-	65	196
69	4-chloro-3- methylanilin	230	64	300	215	-	72	215
70	4-chloro-2- methylanilin	230	64	300	170	-	57	170
5 71	4-chloro-3- nitroanilin	230	64	300	209	-	70	209
72	4-chloro-2- nitroanilin	230	64	300	123	-	41	123
73	Nátrium 3- amino-6- chloro- benzen sulfonát	230	64	300	64	-	21	64
74	3-amino- pyridin	350 *	120	580	-	461	79	461
75	4-amino- benzonitril	230	70	300	-	263	88	263
10 76	4-bromo- chloroanilin	230	70	407	264	-	65	264

* CTAB povrchová plocha.

04.03.98

Příklad 77

Příprava sazného produktu, obsahujícího arylové skupiny a alkoxy skupiny

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu, obsahujícího arylové skupiny a alkoxy skupiny. Použil se suchý vzorek sazí s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Do směsi 3 g sazí a $0,34 \text{ g}$ suchého chlorobenzendiazoniumhexafluorofosfátu se přidalo 30 ml bromoethanolu. Došlo k rychlému uvolnění bublin. Po třicetiminutovém míchání se výsledný sazný produkt filtroval, podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem, která se prováděla přes noc, a vysušil. Sazný produkt obsahoval $0,58 \%$ Cl a $0,84 \%$ Br, zatímco neupravené saze obsahovaly $0,02 \%$ Cl a méně než $0,01 \%$ Br. Sazný produkt tedy obsahoval $0,16 \text{ mmol}/\text{g}$ navázaných chlorofenylových skupin a $0,11 \text{ mmol}/\text{g}$ navázaných bromoethoxy skupin.

Příklad 78

Příprava sazného produktu, obsahujícího arylové skupiny a alkoxy skupiny

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu, obsahujícího arylové skupiny a alkoxy skupiny. Použil se suchý vzorek sazí s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Do směsi 3 g sazí a $0,32 \text{ g}$ suchého bromobenzendiazoniumtetrafluoroborátu se přidalo 30 ml chloroethanolu. Došlo k rychlému uvolnění bublin. Po třicetiminutovém míchání se výsledný sazný produkt filtroval, podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem,

která se prováděla přes noc, a vysušil. Sazný produkt obsahoval 0,58 % Cl a 0,84 % Br, zatímco neupravené saze obsahovaly 0,02 % Cl a méně než 0,01 % Br. Sazný produkt tedy obsahoval 0,16 mmolu/g navázaných bromofenylových skupin a 0,11 mmolu/g navázaných chloroethoxyskupin.

Příklad 79

Příprava sazného produktu, obsahujícího arylové skupiny a alkoxyskupiny

Tento příklad ilustruje další způsob přípravy sazného produktu, obsahujícího arylové skupiny a alkoxyskupiny. Použil se suchý vzorek sazí s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g. V ledové lázni se z 0,69 g bromoanilinu, 0,33 g NaNO₂, 0,86 g koncentrované kyseliny dusičné a přibližně 3 ml vody připravil roztok 4-bromobenzendiazoniumnitrátu. Diazoniový roztok se přidal za stálého míchání při pokojové teplotě do suspenze 10 g sazného produktu, 5 g chloroethanolu a 85 g vody. Po třicetiminutovém míchání se sazný produkt izoloval filtrací, promyl tetrahydrofuranem a sušil v peci, přibližně při 125°C. Vzorek, který se podrobil Soxhletově extrakci prováděné přes noc, obsahoval 1,08 % bromu a 0,16 % chloru. Kontrolní sazný vzorek se připravil mícháním stejných, neupravených sazí v 5,6% roztoku chloroethanolu a vody, promytím tetrahydrofuranem, sušením a extrakcí tetrahydrofuranem. Kontrolní sazný vzorek obsahoval méně než 0,02 % bromu a 0,082 % chloru. Sazný produkt tedy obsahoval 0,13 mmolu/g navázaných bromofenylových skupin a 0,022 mmolu/g navázaných chloroethoxyskupin.

Příklad 80

Příprava sazného produktu

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková (16,2 g) se naředila 40 g vody a přidala se do 9,30 g 4-aminofenyldisulfidu. Směs se míchala v ledové lázni. Do směsi se za stálého míchání přidal studený roztok 6,21 g NaNO_2 ve 30 g vody, přičemž teplota směsi se udržovala na teplotě nižší než 10°C . Došlo ke tvorbě 4-diazofenyldisulfidichloridu. Směs se přidala za stálého míchání a při teplotě 10°C do suspenze 250 g peletovaných sazí (jodové číslo 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g) v 1,3 l vody. Došlo k uvolnění bublin. Po dvou a půlhodinovém míchání se produkt odfiltroval, promyl ethanolem, následně vodou a sušil při 125°C na konstantní hmotnost. Vzorek sazného produktu, který se extrahoval přes noc tetrahydrofuranem a vysušil, obsahoval 1,75 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,08 % síry. Sazný produkt tedy obsahoval 0,10 mmolu/g navázaných dithiodi-4,1-fenyleneových skupin.

Příklad 81

Příprava sazného produktu

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková (5,4 g) se naředila 40 g vody a přidala se do 3,1 g 4-aminofenyldisulfidu. Směs se míchala v ledové lázni a přidalo se dalších 50 g studené vody. Do směsi se za

04.05.98

stálého míchání přidal studený roztok 2,07 g NaNO_2 ve 30 g vody, přičemž teplota směsi se udržovala na teplotě nižší než 10°C . Došlo ke tvorbě 4-diazofenyldisulfidichloridu. Směs se přidala za stálého míchání a při teplotě 10°C až 15°C do suspenze 125 g peletovaných sazí (jodové číslo 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g) přibližně v 800 g vody. Došlo k uvolnění bublin. Po dvouhodinovém míchání se produkt odfiltroval, promyl ethanolem, následně vodou a sušil při 125°C na konstantní hmotnost. Vzorek sazného produktu, který se extrahoval přes noc tetrahydrofuranem a vysušil, obsahoval 1,56 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,08 %. Sazný produkt tedy obsahoval 0,075 mmolu/g navázaných dithiodi-4,1-fenyleneových skupin.

Příklad 82

Příprava sazného produktu

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použilo se 100 g peletovaných sazí s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g. Butyllithium (50 ML 1,0M roztok hexanu) se přidalo pod dusíkem do 200 ml suchého DMSO. Pod dusíkem se připravil roztok 11,1 g 4-aminofenyldisulfidu ve 100 ml suchého DMSO za současného chlazení ledovou lázní. Došlo k tmavě fialovému zabarvení. V průběhu několika minut se přidal za stálého destiminutového míchání a pokračujícího chlazení S_2Cl_2 (3,3 ml). Potom se přidal roztok 1,7 g NaOH ve vodě. Po dalším přidavku vody se produkt extrahoval 450 ml etheru. Ether se odstranil pod vakuem a zbytek se rozpustil v CH_2Cl_2 , promyl vodou, vysušil a zahustil pod vakuem, čímž se získal 4-aminofenyltetrasulfid ve formě oleje.

4-aminofenyltetrasulfid (5,85 g) se smísil v ledové lázni se 150 g vody. Do této směsi se přidal studený roztok 8,1 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 50 g vody, a následně po částech roztok 3,2 g NaNO_2 ve 40 g vody za vzniku 4-diazofenyltetrasulfiddichloridu. Po promíchání se výsledná suspenze přidala do míchané suspenze 125 g peletovaných sazí přibližně v 800 g vody. Došlo k uvolnění bublin. Po dvou a půlhodinovém míchání se výsledný sazný produkt odfiltroval, promyl ethanolem, vodou a vysušil při 140°C . Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a vysušil, obsahoval 1,97 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,08 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,07 mmolu/g navázaných tetrathiodi-4,1-fenyleneových skupin.

Příklad 83

Příprava sazného produktu

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se peletované saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g. Do směsi 2,85 g 4-aminofenylfenyldisulfidu v 50 g vody se za stálého míchání v ledové lázni přidal studený roztok 2,65 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 50 g vody. V průběhu deseti minut se přidal studený roztok 1,04 g NaNO_2 ve 30 g vody. Došlo ke vzniku 4-diazofenylfenylfenyldisulfidu. Diazoniová suspenze se přidala do suspenze 122 g sazí přibližně v 800 g vody. Došlo k uvolnění bublin. Po přibližně dvouhodinovém míchání se výsledný sazný produkt odfiltroval, promyl isopropanolem, vodou a vysušil při v peci při 125°C . Vzorek sazného produktu, který se přes noc podrobil Soxhletově

extrakci tetrahydrofuranem a vysušil se, obsahoval 1,32 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,08 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,038 mmolu/g navázaných fenylldithio-fenyleneových skupin.

Příklad 84

Příprava sazného produktu

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Oxid dusičitý (4,1 g) se nechal probublávat do 40 g vody, která se chladila v ledové lázni. Výsledný roztok se pozvolna přidal do studené (10°C) míchané suspenze 4,65 g 4-aminofenylldisulfidu ve 100 g vody. Výsledný roztok 4-diazofenylldisulfiddinitrátu se přidal do studené míchané suspenze 125 g sazí (jodové číslo 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g) v 800 g studené (12 až 14°C) vody. Reakční směs se míchala 3 dny a nechala ohřát na pokojovou teplotu. Výsledný sazný produkt se izoloval filtrací a vysušil. Vzorek sazného produktu, extrahovaného přes noc tetrahydrofuranem, obsahoval 1,81 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,07 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,12 mmolu/g navázaných dithiodi-4,1-fenyleneových skupin.

Příklad 85

Příprava sazného produktu

Tento příklad dále ilustruje sazný produkt podle vynálezu. Použil se způsob z příkladu 80 s tou výjimkou, že se použily saze s jodovým číslem 90 mg/g a DBPA

114 ml/100 g a pro tvorbu aminofenyldisulfid-dihydrochloridové suspenze se použilo dalších 50 g vody. Vzorek sazného produktu, extrahovaného přes noc tetrahydrofuranem a vysušeného, obsahoval 2,12 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,45 % síry. Sazný produkt má tedy 0,10 mmolu/g navázaných dithiodi-4,1-fenyleneových skupin.

Příklad 86

Příprava sazného produktu

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g. Studený roztok 4-diazo-2-chlorofenyldisulfidichloridu se připravil přidáním studeného roztoku 3,59 g NaNO_2 ve 40 g vody do suspenze 6,6 g 4-amino-2-chlorofenyldisulfidu, 9,12 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové a přibližně 150 g vody, která se míchala v ledové lázni. Po pětiminutovém míchání se diazoniový roztok při 10 až 14°C přidal do míchané suspenze 140 g sazí v 1 litru vody. Po dvouhodinovém míchání se výsledný sazný produkt odfiltroval, promyl ethanolem a vodou a následně vysušil v peci při 125°C. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci prováděné tetrahydrofuranem přes noc, a vysušil, obsahoval 1,60 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,08 % sazí. Sazný produkt měl tedy 0,081 mmolu/g navázaných dithiodi-4,1-(3-chlorofenyleneových) skupin.

Příklad 87

Příprava sazného produktu za použití diazoniové soli generované in situ

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu za použití diazoniové soli generované in situ. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g. V roztoku 14,65 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové a přibližně 150 g vody se rozpustil 4-aminodisulfid (8,38 g) a tato směs se přidala do míchané suspenze 225 g sazí přibližně v 1,4 l vody. Potom se přidal roztok 5,28 g NaNO_2 přibližně v 50 g vody za vzniku 4-diazofenyldisulfidu in situ, který reagoval se sazemí. Po dvouhodinovém míchání se výsledný sazný produkt izoloval filtrací, promyl ethanolem, vodou a vysušil přibližně při 125°C. Vzorek sazného produktu, který se podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem prováděné přes noc, obsahoval 1,89 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,08 %. Sazný produkt měl tedy 0,13 mmolu/g navázaných dithiodi-4,1-fenyleneových skupin.

Příklad 88

Příprava sazného produktu

Sazný produkt, který má na sobě navázány dithiodi-4,1-fenyleneové skupiny se připravil způsobem, popsáním v příkladu 80, za použití suspenze 8,38 g 4-amino-fenyldisulfidu přibližně ve 100 g vody, roztoku 13,65 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové ve 40 g vody, roztoku 5,04g NaNO_2 ve 30 g vody a suspenze 225 g stejných sazí v

1,4 l vody. Diazoniový roztok se do sazného produktu přidal za stálého míchání při teplotě 10 až 14°C.

Příklady 89 a 90

Kontrolní sazné produkty

V těchto příkladech se saze, použité v příkladech 80 a 85, promyly vodou, ethanolem a opět vodou a následně vysušily a poskytly kontrolní sazné produkty pro příklady 88, resp. 89.

Příklady 91 až 99

Použití různých sazí pro přípravu sazných produktů, které jsou rozpustné ve vodě

Tyto příklady ukazují použití různých sazí při přípravě sazných produktů podle vynálezu. Tento příklad rovněž ukazuje, že sazné produkty snadněji dispergují ve vodě než odpovídající neupravené saze. Kyselina sulfanilová se rozpustila ve 200 g horké vody. Přidal se sazný produkt (30 g) a směs se nechala ochladit na teplotu 25 až 30°C. Potom se přidala koncentrovaná kyselina chlorovodíková (2,15 ekvivalentů, vztaženo k použité kyselině sulfanilové a následně 9,65M roztoku NaNO_2 ve vodě (1,2 ekvivalentu, vztaženo k použité kyselině sulfanilové) za vzniku 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidu in situ, který reagoval se sazemí. Po třicetiminutovém míchání se výsledná disperze vysušila v peci při 100°C a poskytla finální sazný produkt.

04.05.98

Příklad	Výchozí povrchová plocha sazí, m ² /g	DBPA výchozího sazného produktu ml/100 g	Kyselina sulfanilová g	Zbytek sazného produktu %	Zbytek neupraveného sazného produktu, %
91	350 **	120	6,98	1,0	97
92	140	114	3,03	0,6 *	45
93	1500	330	32,55	0,6 *	35
94	42	121	0,91	0,1	26
95	80	85	1,73	< 0,1	81
96	24	132	0,44	4,6	31
97	24	132	1,50	0,2	31
98	254	178	5,43	< 0,1	23
99	18	38	0,93	4,4	40

* Filtrováno přes 20 mikrometrový filtr.

** CTAB povrchová plocha.

Příklad 100

Příprava sazného produktu a jeho použití při výrobě černého papíru

Tento příklad ukazuje přípravu sazného produktu podle vynálezu a jeho použití při výrobě černého papíru. Saze (300 g) s povrchovou plochou 80 m²/g a DBPA 85 ml/100 g se přidaly do kolíkového peletizátoru spolu s 18,2 g kyseliny sulfanilové. Po krátkém promíchání se postupně přidalo 150 g vody, 11,2 g koncentrované kyseliny dusičné, 30 g vody a roztok 8,78 g NaNO₂ ve 35 g vody a směs se po každém přidání patnáct sekund míchala. Došlo k in situ tvorbě 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidové inertní soli, která

reagovala se sazemí. Výsledný sazný produkt se sušil v peci při 125°C. Disperze tohoto sazného produktu se připravila v laboratorním homogenizéru jeho třicetisekundovým dispergováním ve vodě.

Kontrolní disperze se připravila v kulovém mlýnu čtyřhodinovým mletím 200 g stejných, neupravených sazí v roztoku 7 g lignosulfonátového dispergačního činidla, 5 ml koncentrovaného NH_4OH a 770 g vody s rozemílacím médiem. Získaná disperze se analyzovala v Hegmanově měřicím přístroji a odečtem se získala hodnota 7.

Bělená sulfátová buničina z tvrdého dřeva Penobscott (160 g) a bělená sulfátová pryskyřice z měkkého dřeva St. Felician (240 g) se dispergovala ve vodě v rozpouštěči Cowles. Zásobní roztok se přemístil do TAPPI standardního laboratorního mlýnu a naředil na objem 23 litrů. Zásobní roztok se nechal v mlýnu 5 minut cirkulovat a následně se zatížil a mlel dalších 50 minut až do dosažení korigované kanadské standardní rychlosti odvodnění 355 ml.

Množství buničiny, dostatečné pro výrobu tří 2,75 g ručních listů papíru, se naředilo do 3 litrů a do takto naředěné buničiny se přidalo příslušné množství sazné disperze. Pro jednotlivé koncentrace sazí se připravily suspenze. Všechny suspenze se rozdělily na tři části. První část se použila jako taková. Do druhé části se přidala kalafuna a křemenec v množstvích 36,29 kg/tunu zcela suchého materiálu, resp. 27,22 kg/tunu zcela suchého materiálu. Do třetí části se přidalo apretační činidlo HERCON 79 (AKD) a retenční pomocné činidlo BL 535 v množství 1,8 kg/tunu zcela suchého materiálu, resp. 1,36 kg/tunu zcela suchého materiálu. Z každého vzorku se vyrobil jeden list ručního papíru Noble & Wood o rozměrech

20,32 cm x 20,32 cm. U těchto listů papíru se hodnotil TAPPI lesk za použití 45°/0° geometrie.

HERCON je registrovaná ochranná známka pro apretace, vyráběné a distribuované společností Hercules Inc., Wilmington DE. BL 535 je retenční prostředek společnosti Buckman Laboratories Inc., Memphis TN. Následující tabulka ukazuje lesk listů papíru, pro jejichž výrobu se použila disperze sazného produktu a kontrolní disperze. Tyto údaje ukazují, že sazný produkt lze použít pro barvení papíru. Tato data rovněž ukazují, že pokud se při výrobě papíru použilo kyselé kalafunové apretační činidlo a křemencový retenční prostředek, potom se sazný produkt zachycoval účinněji a výhodně při nízkém použitém množství, v porovnání s neupravenými sazemi. Tato data dále ukazují, že pokud se při výrobě papíru použilo alkalické apretační činidlo AKD a retenční činidlo BL 535, potom se sazný produkt, stejně jako v předcházejícím případě, zachycoval účinněji a výhodně při nízkém použitém množství, v porovnání s neupravenými sazemi.

Sazný produkt, gram na tunu zcela suchého materiálu	Žádný AKD Kamenec			Lesk, ošetřený sazný produkt		Lesk, neošetřený sazný produkt	
4 536	X			67	69	46	50
6 804	X			67	67	43	50
11 340	X			59	61	34	41
22 680	X			44	47	18	24
45 360	X			33	36	9	13
90 720	X			20	23	0	5
4 536		X		16	18	21	23
6 804		X		12	13	19	21
11 340		X		11	13	14	16

pokračování

Sazný produkt, gram na tunu zcela suchého materiálu	Žádný AKD Kamenec			Lesk, ošetřený sazný produkt		Lesk, neošetřený sazný produkt	
22 680		X		7	8	10	11
45 360		X		7	7	7	8
90 720		X		4	5	5	5
4 536			X	16	20	22	24
6 804			X	13	16	19	21
11 340			X	11	12	13	14
22 680			X	8	10	9	11
45 360			X	7	9	6	7
90 720			X	6	8	4	5

Příklad 101

Použití sazného produktu při výrobě vodného inkoustu

Tento příklad ilustruje výhody použití sazného produktu podle vynálezu ve vodné inkoustové formulaci. Inkoustová formulace A se připravila přidáním 3,13 dílů sazného produktu z příkladu 13 do nosiče, připraveného smísením 2,92 dílů pryskyřice JONCRYL 61LV, 0,21 dílů isopropanolu, 0,31 dílů odpěňovače ARROWFLEX, 7,29 dílů pryskyřice JONCRYL 89 a 6,98 dílů vody, a desetiminutovým protřepáváním připravené kompozice na protřepávačce barev. Níže uvedená tabulka ukazuje hodnoty 635 meshového zbytku.

JONCRYL je registrovaná ochranná známka pro pryskyřice společnosti SC Johnson Polymer, Racine, WI. ARROWFLEX je registrovaná ochranná známka pro odpěňovadla, vyráběná a prodávána společností Witco, New York, NY.

Inkoustová kompozice B se připravila rozemletím směsi 120 dílů sazného produktu, použitého v příkladu 13, 112 dílů pryskyřice JONCRYL 61LV, 8 dílů isopropanolu, 4 dílů odpěňovadla ARROWFLEX, 156 dílů vody a 400 g rozemílacího média. Za účelem kontroly úrovně rozemletí se vzorky periodicky odváděly do kompozice C, která obsahovala 15,0 dílů sazného produktu, 14,0 dílů pryskyřice JONCRYL 61V, 1,0 díl isopropanolu, 1,7 dílu odpěňovadla ARROWFLEX, 35,1 dílu pryskyřice JONCRYL 89 a 33,4 dílů vody.

Inkoustová kompozice D se připravila rozemletím směsi 120 dílů sazného produktu, použitého v příkladu 13, 112 dílů pryskyřice JONCRYL 61LV, 8 dílů isopropanolu, 4 dílů odpěňovadla ARROWFLEX, 156 dílů vody a 400 g rozemílacího média. Za účelem kontroly úrovně rozemletí se vzorky periodicky odváděly do kompozice E, která obsahovala 15,0 dílů sazného produktu, 14,0 dílů pryskyřice JONCRYL 61V, 1,0 dílů isopropanolu, 1,7 dílů odpěňovadla ARROWFLEX, 35,1 dílů pryskyřice JONCRYL 89 a 33,4 dílů vody.

Zbytky inkoustových kompozic A, C a E, které jsou uvedeny v následující tabulce jako funkce doby mletí, zcela jasně ukazují, že sazný produkt podle vynálezu disperguje snadněji, než odpovídající neošetřené saze v těchto vodných inkoustech.

Disperzní čas	Inkoust A 635 meshový zbytek, %	Inkoust C 635 meshový zbytek, %	Inkoust E 635 meshový zbytek, %
10 minut protřepávání	2,6	-	-
20 minut kulový mlýn	-	0,3	-
40 minut kulový mlýn	-	0,2	-
1 hodina kulový mlýn	-	0,02	přibližně 100
2 hodiny kulový mlýn	-	-	10,8
3 hodiny kulový mlýn	-	-	5,8
4 hodiny kulový mlýn	-	-	0,9
10 hodin kulový mlýn	-	-	0,5
14 hodin kulový mlýn	-	-	0,3
15 hodin kulový mlýn	-	-	1,0
16 hodin kulový mlýn	-	-	1,0

Příklad 102

Použití sazného produktu při výrobě vodné nátěrové hmoty

Tento příklad ukazuje, že sazné produkty podle vynálezu jsou použitelné při výrobě vodných nátěrových hmot. Sazný produkt z příkladu 9 (10 g) se desetiminutovým mícháním dispergoval v 90 g vody. Nátěrová hmota A se připravila vmícháním 4,3 g této disperze do směsi 7,53 g akrylové pryskyřice CARGILL 17-7240, 0,80 g dimethyl-ethanolaminu (DMEA), 19,57 g vody, 0,37 g povrchově aktivního činidla SURFYNOL CT136, 1,32 g melaminové pryskyřice CARGILL 23-2347, 0,53 g ethylenglykol-monobutyletheru a 0,075 g povrchově aktivního činidla BYK-306. Akrylová pryskyřice CARGILL 17-7240 a melaminová

pryskyřice CARGILL 23-2347 jsou dostupné od společnosti Cargill Inc., Minneapolis, MN. SURFYNOL CT136 je registrovaná ochranná známka pro povrchově aktivní činidla, produkovaná a distribuovaná společností Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA. BYK-306 je registrovaná ochranná známka pro povrchově aktivní činidla, produkovaná a distribuovaná společností BYK-Chemie USA, Wallingford.

Mlecí základ se připravil mletím zoxidovaného sazného produktu (15 g) s povrchovou plochou $560 \text{ m}^2/\text{g}$, DBPA 80 ml/100 g a obsahem těkavého podílu 9 % ve směsi 74,6 g akrylové pryskyřice CARGILL 17-7240, 9,53 g DMEA, 236,5 g vody a 16,35 g povrchově aktivního činidla CT-136 až do okamžiku, kdy střední objemová velikost částic dosáhla 0,18 mikrometrů. Kontrolní nátěrová hmota B se připravila smísením 24,4 g mlecího základu se směsí 17,5 g akrylové pryskyřice CARGILL 17-7240, 1,74 g DMEA, 50,56 g vody, 3,97 g melaminové pryskyřice CARGILL 23-2347, 1,59 ethylenglykolmonobutyletheru a 0,23 g povrchově aktivního činidla BYK-306. Lesklý papír „lenetta“, potažený hmotami A a B, se sušil deset minut při teplotě $176,7^\circ\text{C}$. Na takto vysušený materiál se nanese čirý povlak a vzorek se opět sušil. Papír, potažený nátěrovou hmotou A měl „Hunterovy hodnoty L, a, b“ 1,0, 0,01, resp. 0,03, zatímco papír, potažený nátěrovou hmotou B, měl hodnoty 1,1, 0,01, resp. -0,06.

Příklad 103

Příprava sazného produktu a jeho použití ve vodné nátěrové hmotě

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu a použití tohoto sazného produktu ve vodné nátěrové hmotě. Saze (200 g) s CTAB povrchovou plochou $350 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA 120 ml/100 g se přidaly do míchaného roztoku 42,4 g kyseliny sulfanilové v 2800 g vody. Oxid dusičitý (25,5 g) se rozpustil ve 100 g studené vody a přidal do suspenze sazného produktu. Došlo k uvolnění bublin. In situ se vytvořila 4-sulfobenzendiazoniumhydroxidová vnitřní sůl, která reagovala se sazemí. Po jednohodinovém míchání se přímo do sazí přidalo dalších 5 g NO_2 . Takto připravená disperze se míchala dalších 15 minut a nechala přes noc odležet. Výsledný sazný produkt se izoloval sušením disperze v peci při 130°C .

Disperze sazného produktu se připravila mícháním 10 g sazného produktu v 90 g vody. Nátěrová hmota C se připravila vmícháním 4,3 g této disperze do směsi 7,53 g akrylové pryskyřice CARGILL 17-7240, 0,80 g DMEA, 19,57 g vody, 0,37 g povrchově aktivního činidla SURFYNOL CT-136, 1,32 g melaminové pryskyřice CARGILL 23-2347, 0,53 g ethylenglykolmonobutyletheru a 0,075 g povrchově aktivního činidla BYK-306.

Mlecí základ se připravil dvacetičtyřhodinovým roztěrem (ve stroji na roztírání barviv) zoxidovaného sazného produktu (15 g) s povrchovou plochou $560 \text{ m}^2/\text{g}$, DBPA 91 ml/100 g a obsahem těkavého podílu 9,5 % ve směsi 74,6 g akrylové pryskyřice CARGILL 17-7240, 9,53 g DMEA,

236,5 g vody a 16,35 g povrchově aktivního činidla SURFYNOL CT-136. Kontrolní nátěrová hmota D se připravila smísením 24,4 g tohoto mlecího základu se směsí 17,51 g akrylové pryskyřice CARGILL 17-7240, 1,74 g DMEA, 50,56 g vody, 3,97 g melaminové pryskyřice CARGILL 23-2347, 1,59 g ethylenglykolmonobutyletheru a 0,23 g povrchově aktivního činidla BYK-306.

Lesklý papír „lenetta“, potažený hmotami A a B, se sušil deset minut při teplotě 176,7°C. Na takto vysušený materiál se nanese čirý povlak a vzorky se opět sušily. Papír, potažený nátěrovou hmotou C, měl „Hunterovy hodnoty L, a, b“ 1,0, 0,01, resp. 0,03, zatímco papír, potažený kontrolní nátěrovou hmotou D, měl hodnoty 1,1, 0,01, resp. -0,06.

Příklady 104 až 108

Použití sazných produktů v kaučukových formulacích

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 80 až 84 a kontrolního příkladu 89 v kaučukových kompozicích. Polymer se mlel v Brabenderově směšovači jednu minutu při 100°C. Do rozemletého polymeru se přidala směs oxidu zinečnatého a sazného produktu a v míchání se pokračovalo další dvě minuty. Dále se přidala kyselina stearová a antidegradační činidlo FLEXZONE 7P a v míchání se opět pokračovalo dvě minuty. Vzorek se zvlhčil, ochladil a míchal jednu hodinu při teplotě 80°C, načež se přidala vytvrzovací činidla a v míchání se pokračovalo další minutu. Vzorek se nechal třikrát projít dvojválnovým mlýnem. Návod a provozní data jsou pro každý příklad

naznačena v níže uvedených tabulkách. NS 114 je chemicky modifikovaný roztok SBR spojený s cínem, od společnosti Nippon Zeon, Japan. FLEXZONE je registrovaná ochranná známka pro antidegradační produkty společnosti Uniroyal Chemical, Naugatuck, CT.

Příklad	104	105	106	107	108	Kontrola
NS 114	100	100	100	100	100	100
CB produkt příklad 80	50					
CB produkt příklad 81		50				
CB produkt příklad 82			50			
CB produkt příklad 83				50		
CB produkt příklad 84					50	
Kontrolní CB příklad 89						50
ZnO	3	3	3	3	3	3
Kyselina stearová	2	2	2	2	2	2
Produkt FLEXZONE 7P	1	1	1	1	1	1
CBS *	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
MBT **	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Síra	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Celkem	159,2	159,2	159,2	159,2	159,2	159,2

* CBS = cyklohexylbenzothiazylsulfenamid

** MTB = merkaptobenzothiazol

	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% navá- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
Příklad 104	4,18	-	19,5	290	60	44,5	0,244	0,114	122	142
Příklad 105	3,93	-	16,7	274	60	39,6	0,265	0,137	114	141
Příklad 106	4,33	19,1	20,9	314	61	35,2	0,277	0,131	110	132
Příklad 107	3,44	15,2	19,6	372	61	30,8	0,304	0,170	103	105
Příklad 108	3,67	17,6	19,6	335	60	40,9	0,251	0,122	113	129
Kontrolní	3,25	14,1	18,4	385	60	28,1	0,327	0,173	100	100

24.05.98

Tato data ukazují, že sazné produkty podle vynálezu jsou použitelné v kaučukových formulacích. Získané výsledky dále ukazují, že dochází k podstatnému zvýšení modulů navázanosti pryže a odolnosti proti oděru a k podstatnému snížení $\tan \delta$. Velikost účinku závisí na stupni zpracování, a stejně tak na specifických skupinách, navázaných na uhlíkový produkt.

Příklady 109 až 112

Použití sazného produktu v kaučukových formulacích

Tyto příklady ilustrují použití sazného produktu podle vynálezu v několika různých kaučukových kompozicích. Kaučukové kompozice se připravily ze sazného produktu z příkladu 85 a kontrolního sazného produktu z příkladu 90 způsobem, popsáním v příkladech 104 až 108, za použití níže uvedených návodů. DURADENE 715 je roztok SBR. DURADENE je registrovaná ochranná známka pro SBR produkty společnosti Firestone, Akron, OH.

Příklad	109	Kontrol- ní	110	Kontrol- ní	111	Kontrol- ní	112	Kon- trol- ní
SBR 1500	100	100						
Duradene715			100	100			50	50
NR					100	100	50	50
CB produkt příklad 85	50		50		50		50	
Kontrolní CB příklad 90		50		50		50		50
ZnO	3	3	3	3	4	4	3	3
Kyselina stearová	2	2	2	2	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1,25	1,25	1,25	1	1	1	1,25	1,25
MBT	0,2	0,2	0,2	0,2				
Síra	1,75	1,75	1,75	1,75	1,5	1,5	1,5	1,5
Celkem	159,2	159,2	159,2	159,2	159,5	159,5	158,75	158,75

Údaje, obsažené v níže uvedené tabulce, ukazují, že sazné produkty podle vynálezu jsou použitelné v několika různých sazných formulacích.

	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
Příklad 109	4,12	19,3	21,9	338	60	29,8	0,241	0,155	84	117
Kontrolní	3,70	17,3	23,0	393	62	28,0	0,280	0,182	100	100
Příklad 110	4,79	-	14,4	233	63	32,4	0,477	0,146	81	175
Kontrolní	4,10	-	16,3	282	61	28,6	0,544	0,173	100	100
Příklad 111	3,32	15,1	24,4	456	55	39,1	0,221	0,142	98	135
Kontrolní	3,48	17,1	27,3	468	57	43,6	0,240	0,138	100	100
Příklad 112	3,77	15,7	19,0	358	58	33,3	0,296	0,156	100	176
Kontrolní	3,39	15,4	23,3	441	58	35,1	0,335	0,175	100	100

24.05.98

Příklad 113

Použití ošetřených sazí v kaučukové formulaci

Tento příklad ilustruje použití ošetřených sazí podle vynálezu v kaučukové formulaci. Kaučukové formulace se připravily z upravených sazí z příkladu 86 a kontrolních sazí z příkladu 89 způsobem, popsaným v příkladech 104 až 108. Formulace a provozní data jsou uvedena v následujících tabulkách. Získané výsledky ukazují, že upravené saze jsou v této kaučukové formulaci použitelné. NS 116 je chemicky modifikovaný roztok SBR spojený s cínem, od společnosti Nippon Zeon, Japan.

Příklad	113	Kontrolní
NS 116	100	100
Produkt CB, příklad 86	50	
Kontrolní CB, příklad 89		50
ZnO	3	3
Kyselina stearová	2	2
Produkt FLEXZONE 7P	1	1
CBS	1,25	1,25
MBT	0,2	0,2
Síra	1,75	1,75
Celkem	159,2	159,2

	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan 0°C	δ Tan 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
Příklad 113	4,46	17,3	18,3	316	64	28,0	0,787	0,190	72	110
Kontrolní	4,12	16,7	21,2	367	63	26,2	0,818	0,219	100	100

04.05.98

Příklad 114

Použití sazného produktu v kaučukové formulaci

Tento příklad ilustruje použití ošetřených sazí podle vynálezu v kaučukové formulaci. Kaučukové formulace se připravily z upravených sazí z příkladu 87 a kontrolních sazí z příkladu 89 způsobem, popsaným v příkladech 104 až 108. Formulace a provozní data jsou uvedena v následujících tabulkách. Získané výsledky ukazují, že upravené saze jsou v této kaučukové formulaci použitelné.

Příklad	114	Kontrolní
NS 116	100	100
Produkt CB, příklad 87	50	
Kontrolní CB, příklad 89		50
ZnO	3	3
Kyselina stearová	2	2
Produkt FLEXZONE 7P	1	1
CBS	1,25	1,25
MBT	0,2	0,2
Síra	1,75	1,75
Celkem	159,2	159,2

	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% navá- zané pryže	Tan 0°C	δ	Tan 70°C	δ	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
Příklad 114	5,04	-	16,6	242	60	39,0	0,816		0,145		88	137
Kontrolní	4,12	16,7	21,2	367	63	26,2	0,818		0,219		100	100

04.05.98

Příklad 115 až 116

Použití sazného produktu v kaučukových formulacích

Tyto příklady ilustrují použití ošetřených sazí podle vynálezu ve dvou kaučukových formulacích, které jsou vulkanizovány pomocí peroxidu. Kaučukové formulace se připravily ze sazného produktu z příkladu 88 a z kontrolních neošetřených sazí s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g. Použil se způsob, popsáný v příkladech 104 až 108, a níže uvedené návody.

Příklad	115	Kontrolní	116	Kontrolní
NS-114	100	100		
Duradene 715			100	100
Produkt CB příklad 88	50		50	
Kontrolní BC		50		50
ZnO	3	3	3	3
Kyselina stearová	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1
Dikumyl- peroxid	2	2	2	2
Celkem	158	158	158	158

Data, obsažená v níže uvedené tabulce, ukazují, že tento sazný produkt je použitelný v kaučukových formulacích vulkanizovaných pomocí peroxidu.

	100% moduly Mpa	200% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan 0°C	Tan 70°C	δ	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
Příklad 115	3,66	10,4	23,9	356	61	3,3	0,208	0,119	98	101	
Kontrolní	2,94	8,1	21,8	398	62	18	0,284	0,156	100	100	
Příklad 116	5,11	11,5	13,9	233	67	17,5	0,299	0,152	65	74	
Kontrolní	4,07	11,3	20,3	321	61	22,1	0,343	0,180	100	100	

04.05.98

Příklad 117

Použití sazného produktu k barvení textilií

Tento příklad ilustruje použití sazí podle vynálezu k barvení textilií. Vzorky textilií se v naznačených koncentracích při teplotě 100°C umístily na dobu naznačenou v níže uvedených tabulkách do míchané disperze sazného produktu z příkladu 16, který měl na sobě navázány $C_6H_4SO_3$ -skupiny. Hodnoty pH se nastavily rovněž naznačeným způsobem. Vzorky se izolovaly, nechaly mírně odvodnit a umístily se přibližně na 30 sekund do horké vody, horkého 1M roztoku NaCl nebo horkého 0,015M roztoku $Al_2(SO_4)_3$. Pokud se nastavila pH hodnota sazné disperze, potom se odpovídajícím způsobem nastavila rovněž pH hodnota NaCl a $Al_2(SO_4)_3$ roztoků. Vzorky se následně promyly vodou a vysušily. Níže uvedené „L hodnoty“ ukazují, že obarvení textilií pomocí sazí bylo úspěšné. Nízké „L hodnoty“ reprezentují tmavé materiály.

Textilie	Obsah uhlíku M	pH	Čas min	Po úpravě			Hunter L
				H ₂ O	NaCl	Al ₂ (SO ₄) ₃	
Bavlna	0,1	A	15			X	34,1
Bavlna	0,1	A	45	X			33,6
Bavlna	0,1	A	45		X		30,3
Bavlna	0,1	A	45			X	29,1
Bavlna	0,01	A	45			X	67,4
Len	0,1	A	45	X			43,2
Len	0,1	A	45		X		37,3
Len	0,1	A	45			X	37,8
Vlna	0,1	3,5	15			X	22,2
Vlna	0,1	3,5	45	X			18,6
Vlna	0,1	3,5	45		X		20,0
Vlna	0,1	3,5	45			X	17,8
Vlna	0,1	5,5	45			X	28,0
Hedvábí	0,1	5,5	15			X	34,9
Hedvábí	0,1	5,5	45	X			34,9
Hedvábí	0,1	5,5	45		X		41,4
Hedvábí	0,1	5,5	45			X	22,2
Polyester	0,1	A	45			X	45,1
Nylon	0,1	3,5	15			X	41,6
Nylon	0,1	3,5	45	X			35,3
Nylon	0,1	3,5	45				35,4
Nylon	0,1	3,5	45			X	27,8
Nylon	0,1	5,5	45			X	34,8

A: pH není nastaveno.

SAZNÉ PRODUKTYPříklad 118

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

4-aminofenyl-2-benzothiazolyldisulfid se připravil způsobem, který popsali Brzezinska E; Ternay, Jr.; A. L. J. Org. Chem. 1994, sv. 59, str. 8239 až 8244, 4-aminofenyl-2-benzothiazolyldisulfid (9,79 g) se při 75°C rozpustil ve 300 ml ethanolu a přidal do míchané suspenze, obsahující 225 g sazných pelet v 1 litru ethanolu a 6,37 g 70% kyseliny dusičné. Do získané suspenze se přidalo 10 ml roztoku NaNO_2 (2,64 g). Došlo k vývoji plynu. Po čtyřicetiosmihodinovém míchání se většina ethanolu odpařila a výsledný sazný produkt se izoloval promytím vodou a vysušením při 125°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,77 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,12 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,07 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(2-\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})$ skupin.

Příklad 119

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

4-aminofenyl-2-benzothiazolyldisulfid (14,1 g) se připravil stejným způsobem, jako v příkladu 118, a rozpustil

se v roztoku, obsahujícím 10,1 g 37% kyseliny chlorovodíkové, 360 ml vody a 560 ml acetonu. Takto připravený oranžový roztok se následně přidal do míchané suspenze sazných pelet v 0,8 litrech vody a 1,2 litrech acetonu. Do suspenze se najednou přidal roztok NaNO_2 (3,81 g) v 60 ml vody a 90 ml acetonu. Došlo k vývoji plynu. Suspenze se míchala přes noc a sazný produkt se odfiltroval. Sazný produkt se promyl vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,77 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,09 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,07 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(2-\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})$ skupin.

Příklad 120

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

4-aminofenyl-4'-hydroxyfenyldisulfid se připravil následujícím způsobem. 4-aminofenyl-2-benzothiazolyl-disulfid (14,5 g) se rozpustil ve 325 ml chloroformu, čímž se získal oranžový roztok. Po uplynutí třiceti minut se po kapkách přidal roztok 4-hydroxythiofenolu (6,78 g) v 60 ml chloroformu. Po přidání celého množství se reakční směs nechala přes noc míchat. Chloroformový roztok se extrahoval v samostatné nálevce roztokem 5,3 g 37% kyseliny chlorovodíkové, naředěné ve 200 ml vody. Vodná vrstva se izolovala, neutralizovala 5% NaOH a extrahovala ethylacetátem. Ethylacetátová vrstva se izolovala, vysušila

nad bezvodým síranem hořečnatým a odfiltrovala. Odstranění ethylacetátu poskytlo 10,5 g 4-aminofenyl-4'-hydroxyfenyl-disulfidu ve formě žlutého oleje.

Do míchané suspenze 4-aminofenyl-4'-hydroxyfenyldisulfidu (8,13 g), která se připravila výše popsaným způsobem ve 300 ml vody, se přidal roztok 6,99 g 37% kyseliny chlorovodíkové v 75 ml vody. Výsledná bílá suspenze se přidala do suspenze 225 g sazných pelet v 1,5 l vody a směs se míchala dalších 5 minut. V tomto okamžiku se do suspenze přidal roztok NaNO_2 (2,64 g) ve 100 ml vody. Došlo k vývoji plynu. Potom, co se směs nechala přes noc míchat, se sazný produkt ze směsi izoloval filtrací a promytím vodou. Sazný produkt se následně sušil při 125°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,67 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,11 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,09 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OH}$ skupin.

Příklad 121

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Do míchané suspenze 237 g sazných pelet v 1,4 litru vody se přidal roztok 4,44 g 4-aminothiofenolu a 7,36 g 37% kyseliny chlorovodíkové ve 250 ml vody. Do výsledné suspenze se přidal roztok NaNO_2 (2,78 g) v 75 ml vody. Došlo k vývoji plynu. Suspenze se míchala 2,5 hodiny,

přefiltrovala a promyla vodou. Sazný produkt se následně sušil při teplotě 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,63 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,11 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,15 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-SH$ skupin.

Příklad 122

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a BDPA 125 ml/100 g.

Do míchané suspenze 6-amino-2-merkaptobenzothiazolu (6,14 g) v 300 ml vody se přidalo 6,99 g 37% kyseliny chlorovodíkové v 75 ml vody. Výsledná suspenze se ochladila na 10°C a do takto ochlazené suspenze se přidal podobně ochlazený roztok $NaNO_2$ (2,64 g) v 50 ml vody. Výsledná oranžová suspenze se míchala 30 sekund a následně se přidala za stálého míchání do suspenze 225 g sazných pelet v 1,4 litru vody a 300 g ledu. Došlo k vývoji plynu. Suspenze se míchala 2,5 hodiny a následně přefiltrovala. Sazný produkt se následně promyl vodou a vysušil při 125°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,98 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,11 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,135 mmolu/g navázaných $-6-(2-C_7H_4NS)-SH$ skupin.

Příklad 123

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis[2-(4-aminofenyl)ethyl]disulfid se připravil následujícím způsobem. Do roztoku 4-nitrofenylethylbromidu (23 g) ve směsi 280 ml methanolu a 70 ml vody se přidal roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (31 g) v 75 ml vody. Do reakční směsi se následně přidalo dalších 60 ml vody. Refluxní podmínky se udržovaly po dobu dalších pěti hodin. Výsledný bledě žlutý roztok se nechal ochladit na pokojovou teplotu. Po odpaření methanolu na rotační odparce se získala bílá krystalická vodná suspenze. Přidání 300 ml vody do suspenze poskytlo mírně zakalený roztok. Do tohoto vodného roztoku natrium 4-nitrofenylethylthiosulfátu se přidal roztok $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (120 g) ve 300 ml vody. Reakční směs se rychle zakalila a mírně zežloutla a po několika minutách míchání se vytvořila bílá sraženina. Tato směs se ohřála na teplotu varu pod zpětným chladičem a za těchto podmínek se vařila 18 hodin. Po uplynutí této doby se ochladila. Oranžový olej se připravil extrahováním několika díly ethylacetátu. Ethylacetátové extrakty se sloučily, sušily nad bezvodým síranem hořečnatým a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 12 g bis[2-(4-aminofenyl)ethyl]-disulfidu ve formě oranžového oleje.

Do míchané suspenze bis[2-(4-aminofenyl)ethyl]-disulfidu (5,02 g), připravené výše popsáním způsobem ve 200 ml vody, se přidal roztok 6,67 g 37% kyseliny chlorovodíkové ve 100 ml vody. Po dvacetiminutovém míchání se získal oranžový roztok, který se přidal do míchané suspenze sazných pelet v 1 litru vody. Do výsledné suspenze

se přidal roztok NaNO_2 (2,46 g) ve 100 ml vody. Došlo k uvolnění plynu. Po celonočním míchání suspenze se sazný produkt izoloval, promyl vodou a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,81 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,11 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,11 mmolu/g navázaných $-6-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 124

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis[2-(4-aminofenyl)ethyl]trisulfid se připravil následujícím způsobem. Do suspenze kovového železa (28,4 g) v 300 ml vody při 100°C v 500ml Erlenmeyerově baňce se přidalo 1,42 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 4-nitrofenylethylthiosulfát (29 g), k jehož přípravě se použil postup z příkladu 123, se přidal v průběhu pěti minut v jednogramových podílech do suspenze železa. Teplota při přidávání se udržovala v teplotním rozmezí od 96 do 98°C . Během přidání se manuálním protřepáním baňky zajistilo dobré promíchání. Po přidání celého množství 4-nitrofenylethylthiosulfátu se přidalo dalších 9,5 g železa a v ohřívání směsi se pokračovalo dalších 5 minut. Po ochlazení baňky na pokojovou teplotu se do reakční směsi přidalo několik kapek koncentrovaného NH_4OH , čímž se nastavila pH hodnota reakční směsi na 5 až 9,5. Směs se následně přefiltrovala a železo a železné soli

se promyly dvěma 50ml podíly vody. Žlutý filtrát se okyselil 37% kyselinou chlorovodíkovou na pH 1. Přibližně při pH hodnotě 5 se začala tvořit bílá sraženina. Po ochlazení okyseleného filtrátu na 5°C, a potom, co se zmíněný filtrát nechal přes noc stát při této teplotě, se pevná látka izolovala filtrací, promyla vodou, následně acetone a vysušila na vzduchu. Izolovalo se přibližně 14,3 g kyseliny S-(4-aminofenylethyl)thiosírové.

Do suspenze 16 g kyseliny S-(4-aminofenylethyl)-thiosírové v 500 ml vody se přidal pevný NaHCO_3 , čímž se nastavila pH hodnota 8. Po zvýšení pH hodnoty se pevná látka rozpustila a poskytla tak roztok natrium S-(4-aminofenylethyl)thiosulfátu. Do tohoto roztoku se v průběhu třiceti minut za současné tvorby sraženiny po kapkách přidal roztok $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12,3 g) ve 150 ml vody. Po přidání celého objemu se reakční směs míchala dalších 15 minut a následně dvakrát extrahovala v samostatné nálevce nejprve 200 ml a následně 100 ml ethylacetátu. Ethylacetátové extrakty se sloučily a vysušily nad bezvodým síranem hořečnatým. Odpařením ethylacetátu se získala žlutá pevná látka. Konečný izolovaný výtěžek bis[2-(4-aminofenyl)ethyl]-trisulfidu činil 11,3 g.

Do míchané suspenze bis[2-(4-aminofenyl)ethyl]-trisulfidu (11,3 g), připraveného výše popsáním způsobem ve 300 ml vody, se přidal roztok 13,7 g 37% kyseliny chlorovodíkové, naředěné ve 100 ml vody. Po dvacetiminutovém míchání se přidalo dalších 200 ml vody a směs se mírně zahřála na 45°C a po patnáctiminutovém míchání poskytla roztok. Výsledný roztok se ochladil na pokojovou teplotu a přidal do míchané suspenze sazných pelet (225 g) v 1,2 litrech vody. Potom se roztok NaNO_2 (5,04 g) ve

100 ml vody přidal do sazné suspenze. Došlo k vývoji plynu. Reakční směs se míchala přes noc a sazný produkt se izoloval filtrací, promyl vodou a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 2,09 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,11 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,10 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-CH_2CH_2-S-S-S-CH_2CH_2-(4-C_6H_4)$ -skupin.

Příklad 125

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Do míchané suspenze bis(2-aminofenyl)disulfidu v 500 ml vody se přidal roztok 13,6 g 37% kyseliny chlorovodíkové v 80 ml vody. Výsledná suspenze potom, co se zahřála na 65°C, poskytla zlatý roztok s hnědou pevnou látkou. Po přefiltrování horkého roztoku, které se provedlo po odstranění pevné látky, se roztok následně přidal, za stálého míchání a při pokojové teplotě, do suspenze sazných pelet (225 g) v 1,2 litrech vody. Roztok $NaNO_2$ (5,04 g) v 90 ml vody se následně v průběhu jedné minuty přidal do sazné suspenze. Došlo k uvolnění plynu. Směs se míchala po dobu dvou hodin, přefiltrovala a promyla vodou, a vysušila při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,44 % síry, zatímco nezreagované

saze obsahovaly 1,12 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,05 mmolu/g navázaných $-(2-C_6H_4)-S-S-(2-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 126

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(3-aminofenyl)disulfid se připravil následujícím způsobem z bis(3-nitrofenyl)disulfidu. Použitý příklad je podobný postupu, který popsal W. A. Sheppard v Organic Syntheses, Coll. sv. 5, str. 843. Do 13,7 g pevného 3-nitrobenzensulfonylchloridu se přidalo 46 ml 47% kyseliny jodovodíkové, čímž se získala tmavě hnědá směs. Tato směs se vařila 2,5 hodiny pod zpětným chladičem. V průběhu reakce se jod, který sublimoval jako vedlejší produkt do vodného kondenzátoru, ve vhodných časových intervalech odstraňoval, čímž se zabránilo zanesení kondenzátoru. Po ochlazení se do reakční směsi přidal $NaHSO_3$, který neutralizoval zbývající jod. Výsledná suspenze se přefiltrovala a získaný pevný podíl se promyl 200 ml vody. Pevná látka se následně extrahovala na filtru 300 ml acetonu, čímž se získal oranžový roztok. Odstranění acetonu poskytlo 8,4 g bis(3-nitrofenyl)disulfidu ve formě oranžové, pevné látky.

Do míchané suspenze bis(3-nitrofenyl)disulfidu (8,4 g) ve 100 ml vody se přidal roztok $Na_2S \cdot 9H_2O$ (20,4 g) ve 100 ml vody. reakční směs se ohřála na teplotu varu pod zpětným chladičem a v tomto okamžiku se získal tmavě červený roztok. Po osmnáctihodinovém vaření pod zpětným

chladičem se do reakční směsi přidalo dalších 5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a v ohřevu se pokračovalo další dvě hodiny. Do ochlazené reakční směsi se po kapkách přidalo 3,5 g 30% H_2O_2 . Vzniklá bílá sraženina se extrahovala dvakrát 100 ml ethylacetátu. Ethylacetátové extrakty se sloučily a vysušily nad bezvodým síranem hořečnatým. Odstraněním ethylacetátu se získalo 5,9 g bis(3-aminofenyl)disulfidu.

Do míchané suspenze bis(3-aminofenyl)disulfidu (10,2 g), připraveného výše popsáním způsobem v 0,7 l vody, se přidal roztok 18 g 37% kyseliny chlorovodíkové v 50 ml vody. Do tohoto roztoku, který se ochladil na 10°C , se následně přidal podobně ochlazený roztok NaNO_2 (6,1 g) v 75 ml vody. Tato směs se následně přidala do míchané suspenze sazných pelet (225 g) v 1,8 l vody. Došlo k uvolnění plynu. Po dvouhodinovém míchání se sazný produkt izoloval filtrací, promyl vodou a sušil při 115°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,71 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,11 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,09 mmolu/g navázaných $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 127

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

6-amino-1,2,3-benzothiazol se připravil způsobem, který popsal Ward E. R.; Poesche W. H; Higgins D; a Heard D. D. v J. Chem. Soc. 1962, str. 2374 až 2379. Roztok 3,5 g

kyseliny chlorovodíkové v 50 ml vody se přidal k pevnému 6-amino-1,2,3-benzothiadiazolu (2,38 g) a výsledný roztok se ochladil na 10°C. Do směsi se potom přidal studený roztok NaNO₂ (1,1 g) v 50 ml vody a tato směs se následně přidala do míchané suspenze sazných pelet (105 g) v 500 ml vody a 100 g ledu. Došlo k vývoji plynu. Po tříhodinovém míchání se sazný produkt izoloval filtrací, promyl vodou a isopropanolem a sušil na vzduchu do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,50 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,06 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,14 mmolu/g navázaných -6-(-C₇H₅N₂S) skupin.

Příklad 128

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

N-morfolino-(6-aminobenzothiazol)-2-sulfenamid se připravil následujícím způsobem. Roztok NaI₃ se připravil přidáním I₂ (35,5 g) do vodného roztoku, obsahujícího NaI (47 g), rozpuštěného ve 150 ml vody. Následně se 6-amin-2-merkaptobenzothiazol (6,5 g) přidal do roztoku obsahujícího NaOH (2,84 g) v 50 ml vody. Po patnáctiminutovém míchání se získal hnědý roztok, do kterého se přidal morfolin (9,28 g). Do této směsi se přidal předem připravený roztok NaI₃. Došlo k vytvoření hnědé sraženiny a suspenze se míchala další čtyři hodiny. Pevná látka se izolovala filtrací a vysušila na vzduchu. Pevná látka se suspendovala v 75 ml ethanolu a 3,34 g morfolinu. Do této suspenze se po

kapkách přidal roztok 3,24 g I_2 v 60 ml ethanolu v průběhu dvaceti minut. Po celonočním míchání směsi při pokojové teplotě se ethanol odstranil na rotační odparce a zbytek se promyl vodným roztokem NaI s cílem odstranit nezreagovaný jod. Produkt se izoloval filtrací, promyl 250 ml vody a následně se šest hodin sušil ve vakuové peci při 60°C. Izolovalo se 9,2 g N-morfolino-(6-aminobenzothiazol)-2-sulfenamidu s 80% čistotou.

Do míchané suspenze, obsahující sazné pelety (175 g), N-morfolino-(6-aminobenzothiazol)-2-sulfenamid (7,01 g) a $NaNO_2$ (1,96 g) v 1 litru vody, se přidal roztok obsahující 5,43 g 37% kyseliny chlorovodíkové, naředěné v 75 ml vody. Došlo k vývoji plynu. Po čtyřicetiosmihodinovém míchání suspenze se sazný produkt přefiltroval, promyl vodou a vysušil při 100°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,62 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,12 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,08 mmolu/g navázaných $-6-(2-C_7H_4NS)-S-NRR'$ skupin, ve kterých R' znamená $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$.

Příklad 129

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)tetrasulfid se připravil následujícím způsobem. Pod dusíkovou atmosférou se připravil roztok 9,74 g 4-aminothiofenolu ve 150 ml bezvodého tetrahydrofuranu (THF). Roztok se ochladil v lázni,

obsahující suchý led a ethanol. Do baňky se přidalo butyllithium a vytvořila se hustá žlutá sraženina. Do baňky se následně přidalo dalších 125 ml tetrahydrofuranu a baňka se ohřála v ledové vodní lázni na 5°C. Do suspenze se v průběhu pěti sekund přidal chlorid sirný, S_2Cl_2 , (2,80 ml), což mělo za následek vznik červeného roztoku. Potom, co se získaná reakční směs nechala při 15°C odstát, ohřála se na pokojovou teplotu a pro odpaření tetrahydrofuranu se použila rotační odparka. Oranžový olej se opět rozpustil v dichloromethanu, přefiltroval přes Celit, čímž se odstranil nerozpustný LiCl, a vysušil se nad bezvodým síranem hořečnatým. Po přefiltrování roztoku za účelem odstranění $MgSO_4$ se odstranil CH_2Cl_2 a získalo se 11,4 g bis(4-aminofenyl)tetrasulfidu ve formě oranžového oleje.

Roztok 13 g 37% kyseliny chlorovodíkové v 75 ml vody se přidal do suspenze bis(4-aminofenyl)tetrasulfidu (10 g), který se připravil výše popsáním způsobem ve 200 ml vody a výsledná směs se míchala dalších 15 minut. Oranžovo-červená suspenze se ochladila na 10°C a do takto ochlazené suspenze se v průběhu jedné až dvou minut přidal podobně ochlazený roztok $NaNO_2$ (4,8 g) v 60 ml vody. Výsledná oranžovo-žlutá suspenze se sloučila s míchanou suspenzí sazných pelet (213 g) v 1 litru vody a 200 g ledu. Došlo k vývoji plynu. Po celonočním míchání směsi se sazný produkt izoloval filtrací, promyl vodou a vysušil při 120°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 2,40 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,23 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,09 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-S-S-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 130

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)tetrasulfid se připravil následujícím způsobem. Do míchané suspenze 4-nitrochlorobenzenu (59 g) v 600 ml vody se přidal roztok, tvořený $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (240 g) rozpuštěného ve 200 ml vody. Výsledná směs se ohřála v průběhu 45 minut na refluxní teplotu a při této teplotě se udržovala dalších 17 hodin. Po uplynutí této doby se v baňce nacházelo malé množství oleje. Potom, co se reakční směs nechala ochladit na pokojovou teplotu, se vodný roztok dekantoval z oleje a následně přefiltroval. Potom se do vodného filtrátu přidala elementární prášková síra (72 g) a výsledná suspenze se ohřála na refluxní teplotu. Po 22 hodinách bylo v reakční směsi přítomno velké množství oranžového oleje. Po uplynutí této doby se ohřívání zastavilo a reakční směs se ochladila při pokojové teplotě. Oranžový olej se extrahoval do 500 ml ethylacetátu. Po přefiltrování ethylacetátového roztoku a po vysušení nad bezvodým síranem hořečnatým se odstranil ethylacetát a poskytl bis(4-aminofenyl)tetrasulfid ve formě oranžového oleje.

Bis(4-aminofenyl)tetrasulfid (10,5 g), který se připravil výše popsáním způsobem, se míchal ve 300 ml vody a do takto připraveného roztoku se přidal roztok 13,7 g 37% kyseliny chlorovodíkové, naředěné ve 100 ml vody. Po patnáctiminutovém míchání se přidalo dalších 200 ml vody. Po dalším čtyřicetipětiminutovém míchání se získala jemně dispergovaná suspenze. Tato suspenze se přefiltrovala, čímž se odstranila pevná látka a filtrát se sloučil s míchanou

suspenzí sazných pelet (225 g) v 1,2 litru vody. Roztok NaNO_2 (5,04 g) v 50 ml vody se přidal do sazné suspenze. Došlo k vývoji plynu. Po celonočním míchání směsi se sazný produkt izoloval filtrací, promytím vodou a vysušením při 120°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 2,36 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,09 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,10 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 131

Sazný produkt, mající na sobě navázány $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupiny, se připravil způsobem, použitým v příkladu 130 a za použití suspenze 7,03 g 4-aminofenyl-tetrasulfidu ve 200 ml vody, roztoku 9,09 g 37% kyseliny chlorovodíkové v 75 ml, roztok 3,36 g NaNO_2 ve 100 ml vody a suspenze 225 g stejných sazných pelet v 1,2 litru vody.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,63 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,05 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 132

Sazný produkt, mající na sobě navázané $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupiny, se připravil způsobem, použitým v příkladu 130 a za použití suspenze 5,27 g 4-aminofenyl-tetrasulfidu ve 200 ml vody, roztoku 6,82 g 37% kyseliny

chlorovodíkové v 75 ml, roztok 2,52 g NaNO_2 ve 100 ml vody a suspenze 225 g stejných sazných pelet v 1,2 litru vody.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,54 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,03 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 133

Sazný produkt, mající na sobě navázané $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupiny, se připravil způsobem, použitým v příkladu 130 a za použití suspenze 3,22 g 4-aminofenyl-tetrasulfidu ve 200 ml vody, roztoku 4,16 g 37% kyseliny chlorovodíkové v 75 ml, roztok 1,54 g NaNO_2 ve 100 ml vody a suspenze 206 g stejných sazných pelet v 1,2 litru vody.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,26 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,02 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 134

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Kapalný 4-aminostyren (4,02 g) se přidal do naředěného vodného roztoku kyseliny, který se připravil předem, přidáním 37% kyseliny chlorovodíkové do 150 ml vody. Po pětiminutovém míchání směsi se získal žlutý roztok, který

se přidal do míchané suspenze sazných pelet (225 g) v 1,2 litru vody. Přidání roztoku NaNO_2 (2,94 g), rozpuštěného v 50 ml vody, mělo za následek tvorbu plynu. Po tříhodinovém míchání směsi se sazný produkt izoloval filtrací, promyl vodou a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 0,46 % vodíku, zatímco nezreagované saze obsahovaly 0,37 % vodíku. Sazný produkt měl tedy 0,06 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ skupin.

Příklad 135

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu in situ podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Kyselina S-(4-aminofenyl)thiosírová (6,60 g) se připravila způsobem, který popsal Tanaka a kol. v Chem. Pharm. Bull, 1974, sv. 22, str. 2725, a rozpustila se v 600 ml vody, obsahující 3,50 g 37% kyseliny chlorovodíkové. Tento roztok se přidal do míchané suspenze sazných pelet (215 g) v 1,2 litru vody. Do suspenze se následně přidal vodný roztok NaNO_2 (2,52 g) ve 30 ml vody. Došlo k vývoji plynu. Po dvouhodinovém míchání se směs nechala přes noc stát a následně se izoloval sazný produkt filtrací, promyl vodou a vysušil při 125°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,58 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,23 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,05 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$ skupin.

Příklad 136

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis[4-(4'-aminobenzensulfonamido)fenyl]disulfid se připravil následujícím způsobem. Do N-acetylsulfanilylchloridu (20,0 g) míchaného v acetonu (500 ml) se při pokojové teplotě přidal 4-aminofenyldisulfid (10,12 g) a následně pyridin (7,09 g). Zakalená žluto-oranžová směs se nechala míchat 20 hodin a v průběhu této doby přešla na čirý zlatavě žlutý roztok. 7,5 ml 37% kyseliny chlorovodíkové se přidal do 45 ml vody a tento kyselinový roztok se přidal do reakční směsi. Po odstranění acetonu se zbývající směs naředila 100 ml vody a extrahovala ethylacetátem (2 x 200 ml). Sloučené ethylacetátové extrakty se promyly vodou (5 x 100 ml), nasyceným solankovým roztokem (1 x 100 ml), vysušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 29,37 g surového produktu ve formě bronzově zbarvené pěny. Tento materiál se přidal do baňky obsahující THF (150 ml) a přidal se 2N HCl (150 ml). Výsledná suspenze se ohřála na refluxní teplotu a vařila 24 hodin pod zpětným chladičem, načež se přidalo 48 ml 2N HCl, a v reakci se pokračovalo při varu pod zpětným chladičem, dalších 22 hodin. Čirý oranžový roztok se nechal ochladit na pokojovou teplotu a opatrně alkalizoval pomocí pevného NaHCO₃. Výsledná směs se extrahovala ethylacetátem (3 x 200 ml). Sloučené ethylacetátové extrakty se promývaly vodou (4 x 200 ml) až do dosažení neutrálního pH, vysušily nad bezvodým síranem vápenatým a přefiltrovaly. Odstraněním

ethylacetátu se získalo 20,2 g požadovaného produktu ve formě žluté pevné látky.

Bis[4-(4'-aminobenzensulfonamido)fenyl]disulfid (18,83 g), připravený výše popsáním způsobem, se rozpustil ve směsi 500 ml vody, 632,4 g acetonu a 13,65 g 37% kyseliny chlorovodíkové. Tento žlutý roztok se ochladil v ledové vodní lázni a přidal se NaNO_2 (13,65 g), čímž se získal temně červený roztok, obsahující oranžovou sraženinu. Tato směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve směsi acetonu a vody (1/1, 1,5 l celkem). Došlo k vývoji plynu. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Sazný produkt se promyl vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 2,21 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,14 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,084 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{NH}-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{S}(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}\text{SO}_2-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 137

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

P-fenylendiamin (4,87 g) se rozpustil v 250 ml vody, obsahující 9,11 g 37% kyseliny chlorovodíkové. Tato směs se ochladila v ledové lázni a přidal se roztok 3,36 g NaNO_2 , rozpuštěného ve 125 ml vody. Výsledný, modro-zelený roztok se najednou přidal do rychle míchané suspenze sazných pelet

(225 g) ve dvou litrech vody, obsahující 280 g ledu. Tato suspenze se míchala přes noc a jejím přefiltrováním se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Příklad 138

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

P-fenylendiamin (2,43 g) se rozpustil v 250 ml vody, obsahující 9,11 g 37% kyseliny chlorovodíkové. Tato směs se ochladila v ledové lázni a přidal se roztok 3,36 g NaNO₂, rozpuštěného ve 125 ml vody. Výsledný, modro-zelený roztok se přidal najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve dvou litrech vody, obsahující 280 g ledu. Tato suspenze se míchala přes noc a jejím přefiltrováním se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Příklad 139

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

2,2'-bis(6-aminobenzothiazolyl)disulfid se připravil následujícím způsobem. 6-amino-2-merkaptobenzothiazol (15,0 g) se přidal do 500 ml vody. Do této suspenze se

přidal roztok NaOH (3,3 g), rozpuštěného v jednom litru vody, a směs se míchala jednu hodinu při pokojové teplotě do té doby, než se rozpustila většina thiolu. Roztok, obsahující NaI (24,73 g) a I₂ (10,47 g) v 750 ml vody se postupně v průběhu jedné a půl hodiny přidal za intenzivního míchání do thiolátového roztoku. V průběhu přidávání se vytvořila hustá suspenze, obsahující žlutavou, pevnou látku. Po přidání a pokračujícím dalším čtyřicetipětiminutovým míchání se pevná látka izolovala filtrací.

2,2'-bis(6-aminobenzothiazolyl)disulfid (12,23 g), připravený výše popsaným způsobem, se přidal do 600 ml vody, obsahující 13,66 g 37% HCl. Tato žlutá suspenze se ochladila v ledové lázni a do vychlazené suspenze se přidal roztok 5,04 g NaNO₂, rozpuštěný v 50 ml vody. Výsledná, tmavě hnědá, směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve dvou litrech vody, obsahující 280 g ledu. Tato suspenze se míchala přes noc a po přefiltrování poskytla sazný produkt. Tento produkt se promyl vodou a isopropanolem, izoloval filtrací a sušil při 125°C do konstantní hmotnosti.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,69 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,054 mmolu/g navázaných -6-(2-C₇H₄NS)-S-S-2-(6-C₇H₄NS)-skupin.

Příklad 140

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

4-aminofenyl-4-aminobenzylsulfid se připravil následujícím způsobem. Roztok NaOH (7,1 g) ve vodě (200 ml) se přidal do směsi 4-aminothiofenolu (19,8 g) v 190 ml vody. Směs se míchala, dokud se většina thiofenolu nerozpustila. Do této směsi se za stálého míchání a po částech přidal 4-nitrobenzylchlorid (25,8 g). Výsledný žlutý roztok se míchal při varu pod zpětným chladičem 1,5 hodiny, během které se izoloval hustý, červený olej. Na konci reakce se směs nechala ochladit na pokojovou teplotu a červený olej se izoloval jako vosková, pevná látka. Tato pevná látka se extrahovala ethylacetátem (400 ml a následně 100 ml) a sloučené ethylacetátové extrakty se sušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 38,65 g 4-aminofenyl-4-nitrobenzylsulfidu.

Celé množství výše připraveného produktu se rozpustilo ve směsi ethanolu (235 ml) a vody (780 ml). Do tohoto roztoku se přidala 37% HCl (27,83 g) a práškové železo (49,78 g) a tato suspenze se míchala 3 hodiny za současného vaření pod zpětným chladičem. Po ochlazení na pokojovou teplotu se přidalo 200 ml vody a směs se extrahovala ethylacetátem (600 ml a následně 200 ml). Sloučené ethylacetátové extrakty se sušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 31,53 g požadovaného produktu.

4-aminofenyl-4-aminobenzylsulfid (7,77 g), připravený výše popsaným způsobem, se přidal do 250 ml vody, obsahující 13,7 g 37% HCl. Do výsledného roztoku, který se ochladil v ledové lázni, se přidal se roztok 5,04 g NaNO₂, rozpuštěný ve 125 ml vody. Výsledná směs se najednou přidala do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve dvou litrech vody, obsahující 280 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a jejím přefiltrováním se získal sazný produkt. Tento produkt se izoloval filtrací, promyl vodou a následně ethanolem, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval THF a vysušil, obsahoval 1,38 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt měl tedy 0,12 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 141

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)thiosulfát se připravil následujícím postupem, který byl v podstatě modifikovaným postupem, popsaným Leitchem L; Bakerem B; Brickmanem L v Can. Res. Sect. B 1945, 23, 139. Do dobře míchané směsi thiomočoviny (11,4 g) v acetonu (175 ml) se přidal pyridin (16,85 ml) a následně N-acetylsulfanilylchlorid (35,5 g). Směs zežloutla a následně se ohřála na refluxní teplotu. Za těchto podmínek se míchala 80 minut. Následně se reakční směs nechala ochladit na pokojovou teplotu, přičemž došlo k

04.05.98

vysrážení načechrané pevné látky. Po odstranění acetonu se přidalo 500 ml horké vody. Vytvořila se bledě žlutá sraženina, která se izolovala filtrací a poskytla 22,7 g bis(4-acetamidofenyl)thiosulfonátu.

Požadovaný finální produkt se získal následující modifikací postupu, popsaného Berem, C.; S. J. Chem. Soc. 1924, 2359. Celé množství výše připraveného bis(4-acetamidofenyl)thiosulfonátu (22,7 g) se rozpustilo v 250 ml THF a přidalo se 250 ml 2N HCl. Směs se ohřála na refluxní teplotu a míchala za současného varu pod zpětným chladičem 5 hodin. Potom, co se reakční směs nechala vychladnout na pokojovou teplotu, se odstranila většina THF a po celou dobu vývoje plynu se opatrně přidával pevný NaHCO_3 . Vytvořila se oranžová sraženina, která se izolovala filtrací a poskytla požadovaný bis(4-aminofenyl)-thiosulfonát (10,3 g).

Bis(4-aminofenyl)thiosulfonát (9,46 g), připravený výše popsaným způsobem, se přidal do 250 ml vody, obsahující 13,65 g 37% HCl a zakalená žlutá směs se ochladila v ledové lázni. Do takto vychlazené směsi se přidal roztok 5,04 g NaNO_2 , rozpuštěného ve 125 ml vody. Vytvořila se žlutá koloidní suspenze. Výsledná směs se přidala najednou do rychle se míchající suspenze sazných pelet (225 g) ve dvou litrech vody, obsahující 280 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a sazný produkt se izoloval filtrací. Produkt se promyl vodou a opět izoloval filtrací. Takto promytý produkt se následně promyl ethanolem, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,85 % síry, zatímco

nezreagované saze obsahovaly 1,30 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,086 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-SO_2-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 142

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminobenzyl)sulfid se připravil následujícím způsobem. Roztok 4-nitrobenzylchloridu (55,0 g) v 500 ml THF se pozvolna přidal, za stálého míchání, do roztoku $Na_2S \cdot 9H_2O$ (43,2 g) v jednom litru vody. Směs se míchala při pokojové teplotě 18 hodin. Odstranění THF a filtrace poskytly 46,8 g bis(4-nitrobenzyl)sulfidu.

Celý objem tohoto materiálu se rozpustil v 530 ml ethanolu. Do získaného roztoku se přidala voda (1,1 l), následně 530 ml 2N HCl a 69,1 g práškového železa. Směs se vařila za intenzivního míchání tři hodiny pod zpětným chladičem. Po ochlazení na pokojovou teplotu se přidalo 800 ml vody a reakční směs se extrahovala několika podíly ethylacetátu (1900 ml). Sloučené ethylacetátové extrakty se sušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 28,9 g požadovaného bis(4-aminobenzyl)sulfidu.

Bis(4-aminobenzyl)sulfid (12,8 g), připravený výše uvedeným způsobem, se přidal do 700 ml vody, obsahující 21,3 g 37% HCl. Výsledný roztok se míchal 2 hodiny a následně ochladil v ledové lázni. Dále se přidal roztok 7,84 g $NaNO_2$, rozpuštěného v 75 ml vody. Výsledná, hnědá

koloidní, suspenze se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (350 g) ve 2,5 litrech vody, obsahující 280 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,34 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,11 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-CH_2-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 143

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminobenzyl)sulfid (10,99 g), připravený výše uvedeným způsobem, se přidal do 700 ml vody, obsahující 18,2 g 37% HCl. Výsledný roztok se míchal 2 hodiny a následně ochladil v ledové lázni. Dále se přidal roztok 6,72 g NaNO₂, rozpuštěného v 75 ml vody. Výsledná, hnědá koloidní, suspenze se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) v 2 litrech vody, obsahující 280 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,40 % síry, zatímco

nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,125 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-CH_2-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 144

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(3-aminobenzyl)sulfid se připravil následujícím způsobem. Roztok 3-nitrobenzylchloridu (55,0 g) v 500 ml THF se pozvolna přidal, za stálého míchání, do roztoku $Na_2S \cdot 9H_2O$ (43,2 g) v jednom litru vody. Získaná směs se míchala 18 hodin při pokojové teplotě. Odstraněním THF a filtrací se získalo 45,8 g bis(3-nitrobenzyl)sulfidu.

Celý objem tohoto materiálu se rozpustil v 530 ml ethanolu. Do této směsi se přidalo 1,1 l vody a následně 140 ml 2N HCl a 67,64 g práškového železa. Směs se intenzívně míchala a současně vařila 4,5 hodiny pod zpětným chladičem. Po uplynutí této doby se přidalo další práškové železo (15,0 g) a v reakci se pokračovalo pod zpětným chladičem další hodinu. Po ochlazení na pokojovou teplotu se reakční směs několikrát extrahovala ethylacetátem. Sloučené ethylacetátové extrakty se sušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 33,1 g požadovaného bis(3-aminobenzyl)sulfidu.

Bis(3-aminobenzyl)sulfid (10,99 g), připravený výše popsaným způsobem, se přidál do 400 ml vody, obsahující 18,2 g 37% HCl. Výsledný roztok se míchal 2 hodiny a následně ochladil v ledové lázni. Dále se přidál roztok

6,72 g NaNO_2 , rozpuštěného v 75 ml vody. Výsledná, hnědá koloidní, suspenze se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve 2 litrech vody, obsahující 280 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,50 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,21 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,09 mmolu/g navázaných $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 145

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(3-aminobenzyl)sulfid (16,48 g), připravený výše popsaným způsobem v příkladu 144, se přidal do 500 ml vody obsahující 27,32 g 37% HCl . Výsledný roztok se míchal 2 hodiny a následně ochladil v ledové lázni. Dále se přidal roztok 10,1 g NaNO_2 , rozpuštěného v 75 ml vody. Výsledná, hnědá koloidní, suspenze se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (450 g) ve třech litrech vody, obsahující 300 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,30 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,094 mmolu/g navázaných $-(3-C_6H_4)-CH_2-S-CH_2-(3-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 146

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminobenzyl)disulfid se připravil následujícím způsobem. Směs 4-nitrobenzylchloridu (40,0 g) v 933 ml methanolu a 233 ml vody se ohříval tak dlouho, až se vytvořil roztok. Do tohoto roztoku se pozvolna přidal, za stálého míchání, roztok $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (72,34 g) ve 233 ml vody. Tato směs se následně čtyři hodiny míchala za současného varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení na pokojovou teplotu se většina methanolu odstranila a do vodného roztoku (přibližně 300 ml) se přidal roztok Na_2CO_3 v 600 ml vody. Tato směs se míchala 18 hodin při pokojové teplotě, přičemž v průběhu této doby se vytvořila krémově zbarvená, neprůhledná směs. Vzniklá sraženina se izolovala filtrací a promyla vodou, čímž se získalo 37,1 g bis(4-nitrobenzyl)disulfidu.

Bis(4-nitrobenzyl)disulfid (10,0 g) se rozpustil v 1,5 l ethanolu (ohřátého přibližně na 73°C a následně přefiltrovaného za účelem získání čirého roztoku). Do takto ohřátého roztoku se přidalo 0,5 litru vody, 30 ml 2N HCl a 16,4 g práškového železa. Teplota se nechala poklesnout

přibližně na 45°C a v reakci se při této teplotě pokračovalo přibližně 8 hodin. Reakční směs se následně ohřála na refluxní teplotu a vařila 3,5 hodiny pod zpětným chladičem. Po ochlazení na pokojovou teplotu se směs několikrát extrahovala ethylacetátem. Sloučené ethylacetátové extrakty se sušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 4,69 g požadovaného bis(4-aminobenzyl)disulfidu.

Bis(4-aminobenzyl)disulfid (9,32 g), který se připravil výše uvedeným způsobem, se přidal do 250 ml vody, obsahující 13,66 g 37% HCl. Výsledný roztok se míchal 2 hodiny a následně ochladil v ledové lázni. Dále se přidal roztok 5,04 g NaNO₂, rozpuštěného ve 125 ml vody. Směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve 2 litrech vody obsahující 280 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,55 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,086 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-CH_2-S-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 147

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(3-aminobenzyl)disulfid se připravil následujícím způsobem. Roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (72,34 g) ve 233 ml vody se pozvolna přidal, za stálého míchání, do roztoku 3-nitrobenzylchloridu (40,0 g) v 933 ml methanolu a 233 ml vody. Výsledná směs se následně 4 hodiny míchala a současně vařila pod zpětným chladičem. Po ochlazení na pokojovou teplotu se většina methanolu odstranila a vodná vrstva se extrahovala ethylacetátem. Odstraněním vody z vodné vrstvy se získalo 69,04 g sodné soli 3-nitrobenzylthiosulfátu.

Roztok Na_2CO_3 (124,83 g) v 1 litru vody se postupně, za stálého míchání, přidal do roztoku sodné soli 3-nitrobenzylthiosulfátu (39,21 g) v 800 ml vody. Po osmnáctihodinovém míchání při pokojové teplotě se vytvořila krémově zbarvená, neprůhledná směs. Sraženina se izolovala filtrací a promyla vodou, čímž se získalo 16,8 g bis(3-nitrobenzyl)disulfidu.

Bis(3-nitrofenyl)disulfid (7,5 g) se rozpustil v 1,5 litru ethanolu (ten se ohřál a následně přefiltroval za účelem získání čirého roztoku). Do takto ohřátého roztoku se přidalo 750 ml vody, 22,5 ml 2N HCl a 12,3 g práškového železa. Reakce se potom dále ohřála bezprostředně pod refluxní teplotu a v ohřívání se pokračovalo dalších 5 hodin. Po ochlazení na pokojovou teplotu se přidalo 400 ml vody a směs se několikrát extrahovala ethylacetátem. Sloučené ethylacetátové extrakty se sušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se získalo 5,15 g požadovaného bis(3-aminobenzyl)disulfidu.

Bis(3-aminobenzyl)disulfid (9,99 g), připravený výše uvedeným způsobem, se přidal do 250 ml vody, obsahující 14,6 g 37% HCl. Výsledný roztok se míchal 2 hodiny a následně ochladil v ledové lázni. Dále se přidal roztok

5,4 g NaNO_2 , rozpuštěného v 125 ml vody. Bis(4-amino-benzyl)sulfid (12,8 g), připravený výše uvedeným způsobem, se přidal do 700 ml vody obsahující 21,3 g 37% HCl . Výsledný roztok se míchal 2 hodiny a následně ochladil v ledové lázni. Dále se přidal roztok 7,84 g NaNO_2 , rozpuštěného v 75 ml vody. Tato směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (241 g) ve 2 litrech vody, obsahující 280 g ledu. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,62 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,00 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,097 mmolu/g navázaných $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-(3-\text{C}_6\text{H}_4)-$ skupin.

Příklad 148

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

N-morfolino-(4-aminofenyl)sulfenamid se připravil následujícím způsobem. Roztok I_2 (14,2 g) v ethanolu (300 ml) se přidal do dobře míchaného roztoku obsahujícího 4-diaminofenyldisulfidu (13,9 g) a morfolinu (24,4 g) v ethanolu (300 ml). Reakční směs se míchala 3 hodiny při pokojové teplotě. Odstranění ethanolu poskytlo hustý téměř černý olej. Tento olej se opět rozpustil v 750 ml ethylacetátu a několikrát promyl vodou. Ethylacetátová

vrstva se sušila nad síranem sodným a přefiltrovala. Odstranění ethylacetátu poskytlo 19,6 g požadovaného N-morfolino-(4-aminofenyl)sulfenamidu.

N-morfolino-(4-aminofenyl)sulfenamid (9,46 g), který se připravil výše požadovaným způsobem, se přidal do dobře míchané směsi sazí (225 g), ledu (280 g) a vody (2 litry). Do získané směsi se přidal roztok 3,36 g NaNO_2 , rozpuštěného v 75 ml vody, následně roztok 37% HCl (4,66 g) v 75 ml vody. Suspenze se míchala 5 hodin, sazný roztok se izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní teplotu.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,26 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,21 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,02 mmolu/g navázaných $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{S}-\text{NRR}'$ skupin, ve kterých RR' znamená $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$.

Příklad 149

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125ml/100 g.

N-morfolino-(4-aminofenyl)sulfenamid (9,46 g), který se připravil způsobem popsáním v příkladu 148, se přidal do dobře míchané směsi sazí (225 g), ledu (280 g) a vody (2 l). Do této směsi se přidal roztok 3,36 g NaNO_2 , rozpuštěného v 75 ml vody a následně se přidal roztok 37% HCl (9,32 g) v 75 ml vody. Suspenze se míchala pět hodin, sazný produkt se izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní teplotu.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,34 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,21 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,04 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-NRR'$, ve kterém RR' znamená $CH_2CH_2OCH_2CH_2-$.

Příklad 150

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis[2-(4-aminobenzensulfonamido)ethyl]disulfid se připravil následujícím způsobem. Do dobře míchané směsi N-acetylsulfanilylchloridu (1,26 g) v 50 ml CH_2Cl_2 v ledové lázni se přidal triethylamin (559 mg) a následně cystamin (2,2'-diaminoethyldisulfid, 400 mg). Ledová lázeň se odstranila a reakční směs se míchala 18 hodin při pokojové teplotě. Odstranění CH_2Cl_2 poskytla hnědavě žlutou pevnou látku, která se intenzívně míchala 3 hodiny v 50 ml vody a její filtrace poskytla 1,24 g bis[2-(4-acetamidobenzensulfonamido)ethyl]disulfidu.

Vzorek bis[2-(4-acetamidobenzensulfonamido)ethyl]disulfidu (1,00 g) se ohřál na refluxní teplotu ve směsi 40 ml ethanolu a 40 ml 2N HCl a při této teplotě se míchal tři hodiny. Po ochlazení na pokojovou teplotu se přidalo 200 ml vody a směs se alkalizovala opatrným přidáním pevného $NaHCO_3$. Vznikla bílá sraženina, která se izolovala extrakcí bazické vodné vrstvy ethylacetátem (2 x 150 ml). Kombinované ethylacetátové extrakty se sušily nad bezvodým síranem sodným a přefiltrovaly. Odstraněním ethylacetátu se

získalo 735 mg požadovaného bis[2-(4-aminobenzensulfon-amido)ethyl]disulfidu.

Bis[2-(4-aminobenzensulfon-amido)ethyl]disulfid (15,6 g), který se připravil výše popsáním způsobem, se přidal do 275 ml vody, obsahující 13,6 g 37% HCl a směs se ochladila v ledové lázni. Následně se roztok 5,04 g NaNO₂ rozpustil v 60 ml vody a přidal do směsi. Výsledná žlutá suspenze se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) v 1,2 litrech vody. Suspenze se míchala přes noc a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 2,06 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,21 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,07 mmolu/g navázaných -(4-C₆H₄)-SO₂NH-CH₂CH₂-S-S-CH₂CH₂-NHSO₂-(4-C₆H₄)-skupin.

Příklad 151

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

2-(4-aminofenyl)-1,3-dithian (4,75 g), který se připravil způsobem popsáním v příkladu 151, se přidal do roztoku 250 ml vody, obsahující 4,55g 37% HCl, a směs se ochladila v ledové lázni. Následně se roztok 1,68 g NaNO₂ rozpustil ve 125 ml vody a přidal do směsi. Výsledná směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných

pelet (112,5 g) ve 2 litrech vody, obsahující 100 g ledu. Suspenze se míchala 4,5 hodin a následně přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,47 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,21 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,04 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-2-(1,3-dithian)$ ových skupin.

Příklad 152

Tento příklad ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použily se saze s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/10 g.

2-(4-aminofenyl)-1,3-dithian (4,75 g), připravený způsobem popsáním v příkladu 151, se přidal do 250 ml vody, obsahující 4,55 g 37% HCl. Potom se směs ochladila v ledové lázni a přidal se roztok 1,68 g NaNO₂, rozpuštěného ve 125 ml vody. Výsledná směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (112,5 g) ve 2 l vody, obsahující 100 g ledu. Získaná suspenze se míchala 4,5 hodiny a po přefiltrování poskytla sazný produkt. tento produkt se promyl vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se podrobil extrakci THF, prováděnou přes noc, a vysušil, obsahoval 1,47 % síry, zatímco neupravené saze obsahovaly 1,21 %. Sazný produkt

měl 0,04 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-2-(1,3-dithianových)$ skupin.

Příklad 153

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

N,N'-bis-(4-aminofenyl)piperazinosulfenamid se připravil následujícím způsobem. Roztok I2 (21,6 g) v 800 ml ethanolu se přidalo při pokojové teplotě do dobře míchaného roztoku 4,4-diaminofenyldisulfidu (21,3 g) a piperazinu (36,7 g) v jednom litru ethanolu. Tmavě zbarvená reakční směs se míchala při této teplotě 16 hodin a přefiltrovala. Krémově zbarvená sraženina se promyla vodou a po přefiltrování poskytla 25,1 g požadovaného N,N'-bis-(4-aminofenyl)piperazinosulfenamidu.

N,N'-bis-(4-aminofenyl)piperazinosulfenamid, který se připravil výše popsáním způsobem, se přidal do dobře míchané směsi sazí (225 g), ledu (280 g) a vodu (2 litry). Do této směsi se přidal roztok 5,04 g $NaNO_2$, rozpuštěného v 75 ml vody a následně roztok 37% HCl (13,65 g) v 75 ml vody. Suspenze se míchala přes noc a potom se přefiltrovala, čímž se získal sazný produkt. Tento produkt se promyl vodou, izoloval filtrací a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,91 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,21 % síry. Sazný produkt

tedy měl 0,11 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-(1,4-C_4H_8N_2)-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příprava 154

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)disulfid (4,19 g) se rozpustil v 230 ml vody, obsahující 7,32 g 37% HCl. Tento roztok se ochladil v ledové lázni a přidal se roztok 2,64 g NaNO₂, rozpuštěného ve 40 ml vody. Tato směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve 1200 ml vody obsahující malé množství ledu. Suspenze se míchala 2 hodiny a po přefiltrování poskytla sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, přefiltroval a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,55 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,10 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,07 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 155

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)disulfid (8,55 g) se rozpustil v 180 ml vody, obsahující 14,65 g 37% HCl. Do tohoto roztoku, který se ochladil v ledové lázni a 50 ml ethanolu, se přidal roztok 5,28 g NaNO₂, rozpuštěného ve 35 ml vody. Tato směs se přidala v několika částech do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve 1200 ml vody, obsahující malé množství ledu. Suspenze se míchala 2 hodiny a po přefiltrování poskytla sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, přefiltroval a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 1,82 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,10 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,11 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 156

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)disulfid (11,18 g) se rozpustil v 560 ml vody, obsahující 19,53 g 37% HCl. Do tohoto roztoku, který se ochladil v ledové lázni, se přidal roztok 7,04 g NaNO₂, rozpuštěného v 60 ml vody. Do směsi se přidalo dalších 150 ml vody a získaná směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve 1200 ml vody, obsahující malé množství ledu. Suspenze se míchala 2 hodiny a po přefiltrování poskytla sazný produkt. Tento

produkt se promyl ethanolem a následně vodou, přefiltroval a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 2,26 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,10 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,18 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 157

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)disulfid (13,97 g) se rozpustil v 560 ml vody, obsahující 24,4 g 37% HCl. Tento roztok se ochladil v ledové lázni a přidal se roztok 8,80 g NaNO₂, rozpuštěného v 60 ml vody. Přidalo se dalších 150 ml vody a výsledná směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve 1200 ml vody, obsahující malé množství ledu. Suspenze se míchala 3,5 hodin a po přefiltrování poskytla sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, přefiltroval a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 2,50 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,10 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,22 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 158

Tento příklad dále ilustruje přípravu sazného produktu podle vynálezu. Použil se sazný produkt s jodovým číslem 120 mg/g a DBPA 125 ml/100 g.

Bis(4-aminofenyl)disulfid (17,1 g) se rozpustil v 175 ml vody obsahující 29,30 g 37% HCl. Tento roztok se ochladil v ledové lázni a přidal se roztok 10,6 g NaNO₂, rozpuštěného v 60 ml vody. Do směsi se přidalo 100 ml ethanolu a získaná směs se přidala najednou do rychle míchané suspenze sazných pelet (225 g) ve 1200 ml vody, obsahující malé množství ledu. Suspenze se míchala 2 hodiny a po přefiltrování poskytla sazný produkt. Tento produkt se promyl ethanolem a následně vodou, přefiltroval a vysušil při 125°C na konstantní hmotnost.

Vzorek sazného produktu, který se přes noc extrahoval tetrahydrofuranem a sušil, obsahoval 2,55 % síry, zatímco nezreagované saze obsahovaly 1,10 % síry. Sazný produkt tedy měl 0,23 mmolu/g navázaných $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-$ skupin.

Příklad 159 - kontrolní sazné produkty

V tomto kontrolním příkladu se saze použité v příkladech 118 až 158, se promyly vodou, ethanolem a opět vodou a následně vysušily, čímž poskytly kontrolní sazný produkt.

Příklad 160 - kontrolní sazné produkty

V tomto příkladu se sazné produkty z příkladů 118 až 158 použily bez modifikace a posloužily jako kontrolní sazný produkt.

Použití sazných produktů v pryžových formulacích

Sazné produkty z příkladů 118 až 158 mohou být použity v celé řadě různých elastomerů. Elastomery zahrnují neomezujícím způsobem následující typy: roztok SBR funkcionalizovaný (cínem vázaný a/nebo chemicky modifikovaný, a/nebo jiným způsobem funkcionalizovaný) roztok SBR, přírodní kaučuk, emulzi SBR, polybutadien a terpolymery. Tyto elastomery mohou být v kaučukové směsi přítomny samotně nebo jako směsi.

NS 116 a NS 114 jsou chemicky modifikované cínem vázané roztoky SBR společnosti Nippon Zeon, Japan. Duradene 715 je roztok SBR. Duradene je registrovaná ochranná známka pro SBR produkty dostupné od společnosti Firestone, Akron OH. S 1216 je roztok SBR od společnosti Goodyear Tire and Rubber Co., Akron OH. SBR-1500 je emulze SBR od společnosti Copolymer Rubber and Chemical Corp., Baton Rouge, LA. SL-574 je cínem vázaný roztok SBR od společnosti Japan Synthetic Rubber Co. (JSR), Japan. RCT0586 a TO587 jsou chemicky modifikované roztoky SBR od společnosti JSR. Flexzone je registrovaná ochranná známka pro antidegradační produkty společnosti Uniroyal Chemical, Naugatuck, CT. CBS znamená N-cyklohexylbenzothiazylsulfenamid, MBT znamená 2-merkaptobenzothiazol a DTDM znamená N,N'-dithiodimorfolin.

Příklady 161 až 166

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 118, 121, 122 a z kontrolního příkladu 160 ve dvou různých pryžových kompozicích. Polymer se mlel jednu minutu ve směšovači Brabender při 100°C. Sazný produkt nebo kontrolní saze se přidaly a mísily další tři minuty nebo do dosažení 160°C. Směs se následně zvlhčila a třikrát protáhla otevřeným mlýnem. Potom, co se sloučenina nechala dvě hodiny stát při pokojové teplotě, se přemístila zpět do směšovače Brabender a míchala jednu minutu při 100°C. Po jedné minutě se přidal oxid zinečnatý a kyselina stearová a v míchání se pokračovalo další 2 minuty, po jejich uplynutí se přidal antidegradant Flexzone 7P a v míchání se pokračovalo další minutu nebo do dosažení teploty 160°C. Vzorek se následně zvlhčil, protáhl třikrát otevřeným mlýnem a nechal dvě hodiny stát při pokojové teplotě. Vzorek se umístil zpět do Brabendru a míchal jednu minutu při 100°C. Potom se přidala vulkanizační činidla, směs se míchala jednu minutu a vzorek se následně zvlhčil a třikrát protáhl otevřeným mlýnem. Použité formulace se zvolily z tabulky I.

Údaje v tabulce II ukazují, že sazné produkty podle vynálezu jsou použitelné v pryžových formulacích. V případě, kdy se použily směsi NS-116 a NS-114, se podstatně zvýšily moduly, navázaný kaučuk, tahová pevnost, tvrdost a odolnost proti oděruza současného snížení $\tan \delta$. U Duradene 715 se získaly vyšší moduly, tvrdost a navázaná pryž, zatímco pevnost v tahu, protažení při přetržení a 70°C $\tan \delta$ se snížily. Velikost účinku závisí na specifických skupinách navázaných na sazný produkt.

Příklady 167 až 180

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 121 až 124 a z kontrolního příkladu 160 v několika různých pryžových formulacích. S výjimkou těch formulací obsahujících DTDM, se pryžové formulace připravila způsobem popsaným v příkladech 161 až 166 za použití formulací zvolených z tabulky 1. V případě pryžových sloučenin obsahujících DTDM se provedly mírné změny. V tomto případě se vzorky 3 minuty po přidání Flexzone 7P mísily s DTDM a po jejich uplynutí následoval směšovací postup, popsaný pro příklady 161 až 166.

Údaje uvedené v tabulce III ukazují, že saze podle vynálezu jsou použitelné v několika různých kaučukových formulacích. Zejména sazné produkty popsané v příkladech 4 a 5 snižují 70°C $\tan \delta$, pokud se použije ve formulaci přírodní kaučuk, SBR-1500 nebo Duradene 715. Kromě toho, přidání 0,8 phr DTDM do kaučukové formulace obsahující sazné produkty z příkladů 4 a 5 poskytlo vulkanizáty s vyšší tvrdostí, moduly a navázanou pryží než formulace bez DTDM. Výsledkem je rovněž nižší protažení a 70°C $\tan \delta$ a zpravidla rovněž vyšší pevnost v tahu a zlepšená odolnost proti oděru.

Příklad 181 až 188

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 120, 126, 139 a 140 a z kontrolního příkladu 160 v několika různých kaučukových formulacích. Kaučukové sloučeniny se připravily způsobem popsaným v příkladech 161 až 166 za použití formulací zvolených z tabulky I.

Údaje v tabulce IV ukazují, že sazné produkty podle vynálezu jsou použitelné v několika různých kaučukových formulacích. Zejména ve směsích NS-116 a NS-114 zvyšuje použití sazných produktů z příkladu 120, 126, 139 a 140 navázanost pryže a podstatně redukuje 70°C $\tan \delta$. V případě Duradene jsou zvláště použitelné sazné produkty, popsané v příkladech 9 a 23 při redukci 70°C $\tan \delta$.

Příklady 189 až 196

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 123, 127, 134 a 136 a kontrolního příkladu 159 v několika různých kaučukových formulacích. Pryžové sloučeniny se připravily následujícím způsobem s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Polymer se mlel jednu minutu při 100°C ve směšovači Brabender. Přidala se směs ZnO a sazného produktu nebo kontrolních sazí a v míchání se pokračovalo další dvě minuty. Přidala se kyselina stearová a antidegradant Flexzone 7P a v míchání se pokračovalo další dvě minuty. Vzorek se navlhčil a protáhl třikrát otevřeným mlýnem a nechal se ochladit a následně se umístil zpět do Brabendru a míchal jednu minutu při 100°C . Potom se přidala vulkanizační činidla a v míchání se pokračovalo jednu minutu, vzorek se následně zvlhčil a třikrát protáhl otevřeným mlýnem.

Tabulka V ukázala, že tyto sazné produkty jsou použitelné v několika kaučukových formulacích zahrnujících funkcionalizované a nefunkcionalizované roztoky SBR. Kromě toho, použití sazného produktu z příkladu 123 v S-1216,

Duradene 715 a NS-116 způsobují snížení 70°C $\tan \delta$ hodnot a rovněž zvýšení vázanosti pryže. Pokud se sloučil s NS-114, potom sazný produkt z příkladu 127 poskytl vyšší moduly, vázanost pryže, odolnost proti oděru, nižší protažení a 70°C $\tan \delta$ a shodnou tahovou pevnost a tvrdost.

Příklady 197 až 200

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 129 a 135 a kontrolního příkladu 160 v několika různých kaučukových formulacích. Pryžové sloučeniny se připravily způsobem, popsáním v příkladech 189 až 196 s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Tabulka VI ukazuje, že tyto sazné produkty jsou použitelné v sazných formulacích, používajících funkcionalizované a nefunkcionalizované roztoky SBR. Pokud se použila směs NS-116 a NS-114, potom bylo možné pozorovat zvýšení modulů, tvrdosti a navázanosti pryže. Rovněž byla patrná viditelná snížení 70°C $\tan \delta$ a protažení. V Duradene 715 došlo ke zvýšení modulů, ale podstatnému snížení pevnosti v tahu, prodloužení při přetržení a 70°C $\tan \delta$.

Příklad 201 až 205

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 155 a kontrolního příkladu 160 v několika různých kaučukových formulacích. Kaučukové sloučeniny se připravily způsobem popsáním v příkladech 189 až 196 s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Tabulka VII ukazuje, že sazný produkt je použitelný v celé řadě kaučukových formulací, zejména kaučukových formulací, které obsahují NR, emulzní SBR nebo funkcionalizovaný roztok SBR zvolený z SL-574, RCTO-586 nebo TO-587.

Příklady 206 až 215

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 154 až 158 a z kontrolního příkladu 159 ve dvou kaučukových formulacích. Kaučukové sloučeniny se připravily způsobem popsaným v příkladech 189 až 196 s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Jak je patrné z níže uvedené tabulky VIII, široký rozsah úrovní ošetření, které je příkladováno saznými produkty v příkladech 154 až 158, může mít dopad na technické vlastnosti kaučuku.

Příklady 216 až 221

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 137, 138 a 141 a kontrolního příkladu 160 ve dvou různých kaučukových formulacích. Kaučukové sloučeniny se připravily způsobem popsaným v příkladech 161 až 166 s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Tabulka IX ukazuje, že tyto sazné produkty jsou použitelné v několika různých kaučukových formulacích, zahrnujících funkcionalizované a nefunkcionalizované roztoky SBR. Zejména sazné produkty z příkladů 137, 138 a 141 vykazovaly snížení 70°C $\tan \delta$ hodnot a rovněž zvýšení

navázanosti kaučuku v obou kaučukových systémech. Kromě toho, produkty v příkladu 137 a 138 rovněž vykazovaly zlepšení odolnosti proti oděru.

Příklady 222 až 235

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 142 až 147 a kontrolního příkladu 160 ve třech různých kaučukových formulacích. Kaučukové sloučeniny se připravily způsobem popsaným v příkladech 161 až 166 s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Tabulka X ukazuje, že tyto sazné produkty jsou použitelné ve studovaných kaučukových formulacích. Všechny studované saze zpravidla vykazovaly redukci 70°C $\tan \delta$ hodnot a zvýšení navázanosti kaučuku jak ve funkcionalizovaném, tak v nefunkcionalizovaném roztoku SBR při srovnatelné tvrdosti. Srovnatelná tvrdost a 70°C $\tan \delta$ hodnoty byly nalezeny u přírodního kaučuku, přičemž sazný produkt z příkladu 146 vykazoval největší redukci $\tan \delta$.

Příklady 236 až 246

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 148 až 153 a z kontrolního příkladu 160 ve dvou různých kaučukových formulacích. Kaučukové sloučeniny se připravily způsobem popsaným v příkladech 161 až 166 s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Tabulka XI ukazuje, že tyto sazné produkty jsou použitelné v sazných formulacích. Například, pokud se sazné

produkty z příkladu 148, 149 a 153 vmísily do Duradene 715 nebo směsi NS-116 a NS-114 (70/30), potom se zpravidla odolnost proti oděru buďto nezměnila nebo zlepšila, zatímco 70°C tan δ hodnoty se snížily.

Příklady 247 až 262

Tyto příklady ilustrují použití sazných produktů z příkladů 119, 125, 128 a 130 až 133 a z kontrolního příkladu 160 v různých kaučukových formulacích. Kaučukové sloučeniny se připravily způsobem popsaným v příkladech 161 až 166 s použitím formulací zvolených z tabulky I.

Tabulka XII ukazuje, že tyto sazné produkty jsou použitelné v sazných formulacích. Například, pokud se sazné produkty z příkladu 119 vmísily do Duradene 715 nebo směsi NS-116 a NS-114, potom se zpravidla odolnost proti oděru zlepšila, zatímco 70°C tan δ hodnoty se snížily a procento navázaného kaučuku se zvýšilo. Použití sazných produktů z příkladů 130 až 133 v Duradene 715 a přírodním kaučuku ukázalo, že široký rozsah úrovní ošetření saznými produkty tohoto typu může mít dopad na technické vlastnosti kaučuku.

Příklad 263

Příprava sazného produktu

Deset gramů sazí s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 m²/g se přidalo do míchaného roztoku 3,06 g 3-amino-N-ethylpyridiniumbromidu v 72 g vody. Přidala se koncentrovaná kyselina dusičná (1,62 g) a směs se za stálého míchání ohřála přibližně na 70°C. Během několika

minut se přidal roztok 1,07 g NaNO_2 přibližně v 5 g vody. In situ se vytvořila diazoniová sůl $\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^{++}$, která reagovala se sazemí. Po jednohodinovém míchání reakční směsi se vzorek vysušil v peci při 125°C . Produkt měl střední objemovou velikost částic 0,18 mikrometrů. Produkt měl na sobě navázané $3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ skupiny.

Příklad 264

Příprava sazného produktu

3-amino-N-methylpyridiniumjodid (3,92 g) se rozpustily v 70 g vody. Přidal se roztok 2,58 g AgNO_3 v 6 g vody. Po patnáctiminutovém míchání se vzniklá sraženina odstranila filtrací a přidalo se 10 g sazí s povrchovou plochou $230 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA $70 \text{ m}^2/\text{g}$. Přidala se koncentrovaná kyselina dusičná (1,62 g) a směs se za stálého míchání ohřála přibližně na 70°C . Během několika minut se přidal roztok 1,07 g NaNO_2 přibližně v 5 g vody. In situ se vytvořila diazoniová sůl $\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^{++}$, která reagovala se sazemí. Došlo k vývoji bublin. Přibližně po čtyřicetiminutovém míchání reakční směsi při 70°C a následném patnáctiminutovém vaření se vzorek vysušil v peci při 125°C . Produkt měl střední objemovou velikost částic 0,23 mikrometrů. Produkt měl 325 meshový zbytek 0,0%, zatímco neošetřené saze měly 94% zbytek. Produkt měl na sobě navázané $3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$ skupiny.

Příklad 265

Příprava sazného produktu

Padesát gramů benzyltrimethylamoniumchloridu se přidalo v průběhu 25 minut do studené 90% kyseliny dusičné. Směs se udržovala pět hodin na teplotě nižší než 10°C. Přidalo se 500 g ledu a směs se neutralizovala přidáním KOH. Sraženina se odstranila filtrací. Přidal se 1 l ethanolu a směs se opět přefiltrovala. Z filtrátu se odstranil 3-nitrobenzyltrimethylamoniumnitrát. Tento materiál měl podle NMR 75% čistotu. Směs 10 g 3-nitrobenzyltrimethylamoniumnitrátu, 14 g Fe plniv, 2 g koncentrované HCl a 400 g vody se vařila po dobu 2,5 hodin. Směs se neutralizovala přidáním KOH a po přefiltrování poskytla vodný roztok 3-aminobenzyltrimethylamonium-nitrát/chloridu.

Čtyřicet gramů sazí s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 m²/g se přidalo do míchaného roztoku 3,06 g 3-aminobenzyltrimethylamoniumnitrát/chloridu v 72 g vody. Přidala se koncentrovaná kyselina dusičná (1,62 g) a směs se míchala a ohřála přibližně na 70°C. V průběhu několika minut se přidal roztok 1,07 g NaNO₂ přibližně v 5 g vody. In situ se vytvořila diazoniová sůl 3-N₂C₆H₄N(CH₃)⁺⁺, která reagovala se sazemí. Po jednohodinovém míchání reakční směsi se vzorek vysušil v peci při 125°C. Produkt měl střední objemovou velikost částic 0,18 mikrometrů. Produkt měl na sobě navázány 3-N₂C₅H₄CH₂N(CH₃)⁺ skupiny.

Příklad 266

Dusičnan stříbrný (30,9 g) se přidal do roztoku 41,4 g N-(4-aminofenyl)pyridiniumchlorid v 700 g vody a směs se míchala jednu a půl hodiny při 70°C. Směs se přefiltrovala a přidalo se 200 g sazí s povrchovou plochou 200 m²/g a DBPA 122 ml/100 g. Přidal se další litr vody a 20 g koncentrované HCl. In situ se vytvořila diazoniová sůl $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_5^{++}$, která reagovala se sazemí. Došlo k uvolnění bublin. Disperze se míchala dvě a půl hodiny při teplotě 70 až 80°C a následně vysušila v peci při 125°C. Produkt měl na sobě navázané $\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_5^+$ skupiny.

Příklad 267

Příprava sazného produktu

U modifikace postupu z patentu US 2,821,526, se směs 250 g p-acetaminofenacylchloridu, 65 g trimethylaminu a přibližně 600 g vody míchala tři dny při pokojové teplotě. Přidalo se dalších 5 g trimethylaminu v 15 g vody a směs se ohřála na 60°C a při této teplotě se udržovala dvě hodiny. Po ochlazení se směs přefiltrovala a přidalo se 201 g koncentrované HCl a roztok se vařil po dobu jedné hodiny. Po ochlazení se přidaly 4 l acetonu a 4-aminofenacyltrimethylamoniumchloridhydrochlorid se izoloval ve formě pevné látky. 4-aminofenacyltrimethylamoniumchloridhydrochlorid (10,1 g) se suspendoval v 50 ml ethanolu. Po přidání 4,1 g triethylaminu se směs míchala 40 minut a následně jednu hodinu vařila pod zpětným chladičem. 4-aminofenacyltrimethylamoniumchlorid se izoloval filtrací a promyl ethanollem.

4-aminofenacyltrimethylamoniumchlorid (2,51 g) se rozpustil ve vodě. Přidal se dusičnan stříbrný (1,69 g) a směs se ohřála na 70°C. Při této teplotě se udržovala jednu hodinu. Po odfiltrování sraženiny se přidalo 10 g sazí s povrchovou plochou 230 m²/g a DBPA 70 ml/100 g. Přidáním vody se objem doplnil přibližně na 100 ml. Přidala se koncentrovaná kyselina chlorovodíková a disperze se ohřívala za stálého míchání jednu hodinu na 70°C. Diazoniová sůl $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^{++}$, která se tvořila in situ, reagovala se sazemí. Došlo k uvolnění bublin. Produkt měl navázány $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ skupiny.

Příklad 268

Příprava sazného produktu

Roztok 2,12 g 4-acetaminofenacylchlorid, 0,83 g pyridinu a 6,4 g dimethylsulfoxidu se míchal přes noc. Po přidání dalších 0,8 g pyridinu a 1 g dimethylsulfoxidu se roztok míchal dalších 5 hodin. Přidalo se 50 ml etheru a acetamidofenacylpyridiniumchlorid se izoloval filtrací a následně rozpustil ve vodě. Získaný roztok se přefiltroval a přidalo se 1,7 g koncentrované HCl. Po jednogodinovém varu se roztok ochladil, přidal se aceton a 4-aminofenacylpyridiniumchloridhydrochlorid se izoloval filtrací. Dva gramy 4-aminofenacylpyridiniumchloridhydrochloridu se rozpustily v 15 g vody a přidalo se 4,5 g bázecké iontoměničové pryskyřice (Amberlite IRA400-OH). Po promíchání se pryskyřice odstranila filtrací a 4-aminofenacylpyridiniumchlorid se izoloval ve formě vodného roztoku.

Roztok 1,3 g 4-aminofenacylpyridiniumchloridu v 25 g vody se ohřál na refluxní teplotu spolu s 1 g dusičnanu stříbrného a vařil pod zpětným vaříčem přibližně 90 minut. Sraženina se odstranila filtrací. Přidalo se pět gramů sazí s povrchovou plochou 200 m²/g a DBPA 122 ml/100 g a směs se ohřála přibližně na 80°C. Přidala se koncentrovaná kyselina chlorovodíková (0,52 g) a disperze se míchala další jednu a půl hodiny. Diazoniová sůl $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)^{++}$, která se tvořila in situ, reagovala se sazemí. Produkt měl na sobě navázané $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)^+$ skupiny.

Tabulka I Pryžové formulace

Formulace	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
NS-116	100		80	70										
NS-114		100	20	30										
Duradene 715					100	100								
Přírodní kaučuk							100	100						
SBR-1500									100	100				
S-1216											100			
SL-574R												100		
CTO-586													100	
TO-587														100
Produkt CB nebo kontrolní	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
DTDM						0,8		0,8		0,8				
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Kyselina stearová	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Flexzone 7P	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
MBT	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Síra	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Celkem	159,2	159,2	159,2	159,2	159,2	160	159,2	160	159,2	160	159,2	159,2	159,2	159,2

9. 9. 99

Tabulka II

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
161	118	D	4,41	21,38	21,54	305	74	44	0,640	0,126	124	153
162	121	D	4,14	--	20,96	278	73	54,7	0,642	0,106	137	189
163	122	D	4,18	20,01	20,72	309	74	44,3	0,643	0,117	108	139
Kontr.	160	D	3,69	--	14,34	257	71	35,7	0,613	0,160	100	100
164	118	E	4,20	--	15,07	242	74	46,8	0,455	0,142	81	106
165	121	E	5,66	--	15,62	214	77	53,8	0,439	0,135	75	107
166	122	E	4,10	--	14,98	254	74	46,7	0,416	0,135	73	106
Kontr.	160	E	2,89	15,14	24,02	435	70	45,4	0,414	0,178	100	100

04.03.98

Tabulka III

Př.	Sazný produkt	Formulace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Protažení, %	Tvrdost Shore A	% navázané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
167	121	G	3,66	18,21	27,59	472	69	48,0	0,235	0,121	104	101
168	121	H	3,87	19,32	28,16	436	71	51,9	0,210	0,102	100	115
168	122	G	3,47	16,60	28,94	516	70	46,0	0,249	0,111	87	90
170	123	H	3,16	15,57	28,30	518	70	42,6	0,241	0,146	91	90
171	124	G	3,55	16,75	29,67	519	71	42,4	0,244	0,155	102	96
Kontr.	160	G	3,55	17,87	29,56	489	70	47,3	0,257	0,123	100	100
172	121	I	3,42	18,82	25,11	386	72	40,7	0,297	0,159	107	116
173	121	J	3,90	21,38	22,72	316	74	46,9	0,281	0,143	105	140
174	122	I	3,09	15,41	25,73	464	73	37,2	0,294	0,173	91	114
175	122	J	3,85	20,57	21,07	317	74	45,2	0,275	0,135	98	127
176	124	I	3,98	18,60	22,40	354	73	35,7	0,279	0,172	90	103
Kontr.	160	I	2,91	15,76	25,36	438	70	34,7	0,322	0,180	100	100

Tabulka III - pokračování

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
177	121	E	4,62	--	14,57	283	77	44,1	0,365	0,135	66	108
178	121	F	4,11	--	16,15	241	74	49,8	0,458	0,130	104	130
179	122	E	3,89	--	16,72	287	74	43,5	0,410	0,140	79	117
180	122	F	4,26	--	16,91	257	75	46,3	0,406	0,127	94	139
Kontr.	160	E	3,17	16,88	20,52	350	72	39,6	0,421	0,161	100	100

04.03.98

Tabulka IV

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
181	120	D	3,68	--	16,32	278	73	45,3	0,640	0,135	80	93
182	126	D	3,16	16,20	19,55	349	73	55,8	0,630	0,122	87	94
183	139	D	3,56	15,87	18,09	334	74	47,1	0,648	0,124	98	81
184	140	D	3,02	15,13	19,97	373	72	46,3	0,662	0,135	103	95
Kontr.	160	D	3,60	16,88	20,58	354	75	39,9	0,622	0,166	100	100
185	120	E	3,03	14,74	16,92	334	74	45,7	0,459	0,162	99	94
186	126	E	3,87	--	12,84	238	75	49,9	0,460	0,146	84	120
187	139	E	3,30	--	14,76	296	75	46,4	0,396	0,137	63	100
188	140	E	2,41	11,60	18,34	428	72	45,5	0,409	0,170	70	101
Kontr.	160	E	3,15	--	15,06	283	73	44,1	0,468	0,163	100	100

09.09.98

Tabulka V

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
189	123	K	4,85	18,31	18,56	312	65	30,2	0,373	0,168	85	99
190	134	K	3,87	15,50	20,65	383	64	25,8	0,395	0,177	89	66
Kontr.	159	K	4,01	17,03	19,64	336	62	27,3	0,450	0,176	100	100
191	123	E	4,25	--	15,07	260	62	32,3	0,375	0,175	88	110
192	134	E	4,61	18,50	21,80	349	60	29,4	0,401	0,198	90	91
Kontr.	159	E	4,96	19,73	20,66	315	59	30,7	0,430	0,194	100	100
193	123	B	3,62	--	23,33	386	69	30,86	0,278	0,141	92	104
Kontr.	159	B	3,42	--	23,41	402	69	28,36	0,297	0,146	100	100
194	127	B	4,04	--	18,52	294	60	35	0,289	0,137	110	113
Kontr.	159	B	3,25	14,09	18,56	385	60	28,1	0,327	0,173	100	100
195	136	B	3,61	--	20,94	447	62	27,7	--	0,165	59	79
Kontr.	159	B	3,53	--	22,08	387	63	24,2	--	0,157	100	100

04.03.98

Tabulka V - pokračování

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
196	136	E	5,10	--	15,57	284	63	26,3	--	0,171	41	74
Kontr.	159	E	4,54	--	20,56	316	63	21,4	--	0,179	100	100

04.05.98

Tabulka VI

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
197	129	C	3,29	14,57	19,99	389	75	37,7	0,665	0,142	90	116
198	135	C	3,01	13,66	18,03	372	75	43,2	0,648	0,141	89	106
Kontr.	160	C	2,85	12,78	19,13	408	74	32,8	0,668	0,173	100	100
199	129	E	3,24	--	12,90	272	77	36,1	0,405	0,162	80	117
200	135	E	4,36	--	11,08	239	79	31,0	0,379	0,165	49	81
Kontr.	160	E	2,80	13,65	22,23	447	75	33,9	0,448	0,178	100	100

24.05.98

Tabulka VII

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
201	155	I	3,56	14,91	23,63	468	74	33,8	0,291	0,192	83	85
Kontr.	160	I	3,40	15,57	26,95	492	74	34,2	0,327	0,201	100	100
202	155	G	2,77	14,19	30,13	567	72	34,1	0,239	0,129	87	84
Kontr.	160	G	3,76	17,91	31,15	504	72	43,2	0,241	0,117	100	100
203	155	L	3,77	13,36	19,14	325	75	39,1	0,273	0,124	92	114
Kontr.	160	L	2,96	13,39	21,22	430	73	37,3	0,300	0,149	100	100
204	155	M	3,23	10,31	14,09	420	74	17,9	0,790	0,179	68	73
Kontr.	160	M	2,61	9,50	17,64	525	71	17,5	0,819	0,246	100	100
205	155	N	3,22	13,19	23,12	536	78	33	0,332	0,185	104	103
Kontr.	160	N	3,83	15,06	19,54	408	80	27,1	0,354	0,225	100	100

03.03.99

Tabulka VIII

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
206	154	A	4,08	17,75	22,13	362	63	37,5	0,792	0,173	101	134
207	155	A	3,95	16,96	22,13	376	63	37,5	0,814	0,178	95	150
208	156	A	3,74	15,15	15,66	300	62	41,1	0,785	0,149	86	152
209	157	A	4,02	--	14,59	290	62	37,2	0,776	0,150	72	141
210	158	A	3,46	--	16,42	357	61	32,8	0,783	0,180	84	130
Kontr.	159	A	3,76	15,25	19,94	375	67	24,6	0,777	0,233	100	100
211	154	E	6,08	--	14,39	212	63	30,7	0,377	0,160	71	128
212	155	E	6,78	--	12,30	178	66	24,9	0,325	0,148	51	91
213	156	E	6,28	--	11,10	175	66	25,2	0,322	0,156	54	100
214	157	E	5,90	--	10,62	187	68	23,4	0,309	0,166	47	83
215	158	E	5,95	--	11,06	190	66	27,0	0,315	0,168	53	91
Kontr.	159	E	4,96	19,73	20,66	315	59	30,7	0,430	0,194	100	100

Tabulka IX

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
216	137	D	4,21	22,24	23,04	310	73	44,3	0,591	0,127	94	111
217	138	D	4,11	21,64	26,69	323	74	44,0	0,670	0,123	99	111
Kontr.	160	D	4,14	---	17,62	268	74	37,5	0,615	0,141	100	100
218	141	D	3,98	18,90	19,23	305	73	44,9	0,611	0,118	94	80
Kontr.	160	D	4,05	19,56	22,38	337	72	38,3	0,586	0,142	100	100
219	137	E	3,81	---	16,55	251	73	46,3	0,450	0,135	127	141
220	138	E	4,00	---	16,16	241	74	46,1	0,440	0,138	114	131
Kontr.	160	E	3,74	---	17,56	272	73	39,7	0,312	0,157	100	100
221	141	E	4,06	--	13,38	260	75	43,5	0,378	0,158	61	75
Kontr.	160	E	3,30	17,38	20,65	344	71	42,5	0,481	0,163	100	100

3.3.33

Tabulka X

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
222	142	E	3,82	18,49	19,75	319	73	42,7	0,488	0,152	76	101
223	143	E	3,49	16,70	18,96	332	73	42,2	0,466	0,164	77	108
224	144	E	3,57	17,49	18,68	316	73	42,4	0,477	0,150	66	120
225	145	E	3,35	17,23	18,56	328	73	41,6	0,531	0,160	64	97
Kontr.	160	E	3,21	16,19	21,51	377	72	41,2	0,494	0,169	100	100
226	142	D	3,68	18,53	22,54	353	72	41,8	0,650	0,118	81	99
227	143	D	3,62	17,85	22,62	366	72	43,1	0,664	0,134	89	108
228	144	D	3,68	--	13,36	239	72	44,4	0,655	0,125	96	105
229	145	D	3,92	--	15,80	259	72	42,9	0,678	0,126	81	99
230	146	D	3,72	18,91	22,08	340	72	43,7	0,860	0,128	84	104
231	147	D	3,87	--	17,90	285	72	45,1	0,643	0,119	84	109
Kontr.	160	D	3,73	17,51	20,16	336	73	40,0	0,682	0,155	100	100

04.05.98

Tabulka X - pokračování

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
232	142	G	3,47	16,49	27,76	489	70	43,3	0,281	0,148	74	86
233	143	G	3,44	16,45	27,80	495	70	43,8	0,251	0,145	74	46
234	144	G	3,44	16,57	27,53	488	70	44,0	0,248	0,139	72	85
235	145	G	3,89	17,81	28,28	478	71	44,4	0,267	0,156	76	92
Kontr.	160	G	3,88	18,40	28,78	470	71	49,1	0,262	0,146	100	100

04.05.98

Tabulka XI

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
236	148	D	3,65	18,36	21,30	339	73	43,6	0,603	0,122	120	101
237	149	D	3,60	--	17,24	287	73	43,7	0,635	0,124	120	114
238	150	D	3,67	--	15,47	280	73	36,7	0,647	0,120	85	76
239	151	D	3,74	17,65	20,99	348	73	38,9	0,618	0,149	133	115
240	152	D	3,36	16,50	20,77	358	73	40,1	0,651	0,148	117	94
241	153	D	3,83	--	16,08	263	73	51,0	0,589	0,111	104	108
Kontr.	160	D	3,76	18,94	20,39	318	73	38,4	0,624	0,138	100	100
242	148	E	3,52	15,21	15,87	266	73	49,3	0,430	0,136	93	134
243	149	E	3,18	--	15,40	280	73	46,5	0,431	0,145	104	113
244	150	E	3,48	--	15,57	292	73	38,4	0,412	0,140	68	95
245	151	E	2,81	14,35	19,54	382	71	43,5	0,446	0,172	95	112
246	153	E	4,96	--	10,63	173	78	39,8	0,406	0,136	53	100
Kontr.	160	E	2,79	--	12,87	261	70	45,6	0,462	0,164	100	100

04.05.99

Tabulka XII

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 14 % smyk	Oděrový index 21 % smyk
247	119	E	3,63	--	14,43	246	74	46,1	0,439	0,142	107	126
248	125	E	3,06	16,33	19,15	342	72	40,2	0,446	0,150	111	102
249	130	E	4,38	--	14,69	247	76	42,0	0,439	0,134	75	105
250	131	E	3,93	--	17,69	289	74	43,2	0,389	0,136	88	107
251	132	E	4,17	--	16,88	266	74	47,4	0,460	0,136	101	177
252	133	E	3,52	--	19,18	318	73	43,3	0,475	0,142	103	105
Kontr.	160	E	3,26	17,08	22,91	383	71	38,6	0,439	0,164	100	100
253	119	D	3,70	--	19,08	299	73	45,6	0,691	0,127	109	133
254	128	D	3,88	18,01	20,4	333	74	39,4	0,462	0,129	77	110
Kontr.	160	D	3,41	17,06	20,35	344	73	37,6	0,622	0,152	100	100
255	119	I	3,38	18,8	22,68	350	72	41,1	0,272	0,151	113	114
256	130	I	3,55	16,93	23,73	396	71	37,2	0,293	0,169	104	111
Kontr.	160	I	3,09	16,08	23,46	407	71	34,7	0,327	0,179	100	100

04.03.99

Tabulka XII - pokračování

Př.	Sazný produkt	Formu- lace	100% moduly Mpa	300% moduly Mpa	Napětí Mpa	Prota- žení, %	Tvrdost Shore A	% nává- zané pryže	Tan δ 0°C	Tan δ 70°C	Oděrový index 7 % smyk	Oděrový index 14 % smyk
257	119	G	3,56	17,13	29,20	505	71	37,9	0,256	0,132		105
258	125	G	3,21	15,94	28,87	529	69	37,9	0,249	0,139		92
259	130	G	3,27	16,55	27,70	505	69	41,5	0,233	0,115		106
26	131	G	3,20	16,58	29,30	509	69	42,0	0,236	0,123		110
261	132	G	3,32	16,65	26,82	485	70	43,6	0,250	0,153		108
262	133	G	3,19	16,36	28,72	508	69	42,4	0,251	0,128		93
Kontr.	160	G	3,57	18,29	28,09	472	70	41,7	0,252	0,127		100

04.05.98

Příklad 269

Příprava sazného produktu

Studený roztok 3,56 g NaNO_2 ve vodě se přidal do roztoku 10,2 g 4,4'-methyldianilinu, 140 g vody a 19,7 g koncentrované HCl , který se míchal v ledové lázni. Přibližně po patnáctiminutovém míchání se výsledný roztok diazoniové soli přidal do suspenze 200 g sazí v 1,6 l vody, která se míchala při pokojové teplotě. Saze měly povrchovou plochu $55 \text{ m}^2/\text{g}$ a DBPA 46 ml/100 g. Po jedno a půl hodinovém míchání se směs neutralizovala přidáním NaOH a přefiltrovala. Sazný produkt se promyl vodou a vysušil v peci při 125°C . Sazný produkt obsahoval 0,332% dusíku, potom co se podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem, prováděné přes noc, zatímco neošetřené saze obsahovaly 0,081% dusíku. Sazný produkt měl tedy 0,18 mmolu/g navázaných $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ skupin.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob Přípravy sazného produktu, majícího na sazích navázanou organickou skupinu, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje:

 uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce se sazemí v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu, dostatečného pro redukci diazoniové soli.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se reakce provádí v aprotickém prostředí.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se reakce provádí v protickém prostředí.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl generuje in situ.

5. Způsob přípravy sazného produktu, majícího na sazích navázanou organickou skupinu, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce se sazemí v protickém reakčním prostředí.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl generuje in situ z primárního aminu.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m ,
že se uvedená diazoniová sůl generuje in situ uvedením
primárního aminu do reakce s alespoň jedním dusičnanem a
alespoň jednou kyselinou.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m ,
že uvedeným dusičnanem je dusičnan kovu a kyselina a amin
jsou přítomny v molárním poměru jedna ku jedné.

9. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m ,
že se diazoniová sůl generuje in situ uvedením primárního
aminu do reakce s dusičnanem, přičemž primární amin
obsahuje silnou kyselinovou skupinu.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m ,
že primárním aminem je kyselina para-aminobenzensulfonová
(kyselina sulfanilová).

11. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m ,
že se diazoniová sůl generuje in situ uvedením primárního
aminu do reakce s vodným roztokem oxidu dusičitého.

12. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m ,
že protickým prostředím je vodné prostředí a primárním
aminem je amin obecného vzorce A_rArNH_2 ve kterém

Ar znamená aromatický nebo heteroaromatický radikál;

A, které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená

substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R, OR, COR, COOR, OCOR, karboxylátovou sůl, atom halogenu, CN, NR_2 , SO_3H , sulfonátovou sůl, OSO_3H , OSO_3^- soli, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , OPO_3H_2 , monobazickou a dibazickou fosfátovou sůl, PO_3H_2 , monobazickou a dibazickou fosfonátovou sůl, $\text{N}=\text{NR}$, N_2^+X^- , NR_3^+X^- , PR_3^+X^- , S_kR , $\text{SO}_2\text{NRR}'$, SO_2SR , SNRR' , SSO_3H , SSO_3^- soli, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyl), 2-(1,3-dithiolanyl), SOR a SO_2R ; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R a R' mohou být shodné nebo rozdílné a znamenají nezávisle atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu -CH radikálů v aromatickém radikálu;

Q znamená $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$ nebo $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m, že

Ar znamená aromatický radikál ; zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, anthryl, fenanthryl, bifenyl a pyridyl;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, nezávisle zvolený z množiny zahrnující R, OR, COR, COOR, OCOR, COOLi, COONa, COOK, $\text{COO}^-\text{NR}_4^+$, atom halogenu, CN, NR_2 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3^-\text{NR}_4^+$, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa a PO_3Na_2 , $\text{N}=\text{NR}$, N_2^+X^- , NR_3^+X^- , PR_3^+X^- , S_kR , SOR a SO_2R ; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R znamená atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená anthryl, fenanthryl nebo bifenyl, a od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

14. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m, že

Ar znamená aromatický radikál zvolený z množiny zahrnující fenyl, benzotiazolyl a benzothiadiazolyl;

A, které může být shodné nebo rozlišné v případě, že je y větší než 1, znamená nezávisle substituent na aromatickém radikálu zvolený z

funkční skupiny zvolené z množiny zahrnující S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyl})$, $2-(1,3\text{-dithiolanyl})$; a

lineárního větveného nebo cyklického uhlovodíkového radikálu případně substituovaného jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

R a R' , které mohou být shodné nebo rozdílné, znamenají atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu;

y znamená celé číslo od 1 do 5, pokud Ar znamená fenyl, od 1 do 4, pokud Ar znamená benzotiazolyl a 1 až 3, pokud Ar znamená benzothiadiazolyl;

k znamená celé číslo od 1 do 8; a

Q znamená $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ nebo $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

15. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m, že R a R' se zvolí z $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ a C_6H_5 .

16. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m, že A znamená $(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}$, ve kterém k znamená celé číslo od 1 do 8, q znamená celé číslo od 0 do 4, r znamená celé číslo od 0 do 4 a Ar znamená substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou nebo heteroarylovou skupinu.

17. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je kyselina aminobenzensulfonová nebo její sůl, kyselina aminobenzenkarboxylová nebo její sůl nebo bis-para- $\text{H}_2\text{N-(C}_6\text{H}_4\text{)-S}_k\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-NH}_2$, ve kterém k znamená celé číslo od 2 do 8.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je kyselina para-aminobenzensulfonová (kyselina sulfanilová).

19. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je bis-para- $\text{H}_2\text{N-(C}_6\text{H}_4\text{)-S}_k\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-NH}_2$ a k znamená 2, (para-aminofenyldisulfid).

20. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je $\text{H}_2\text{NArS}_k\text{Ar}'$, ve kterém k znamená celé

číslo od 2 do 4, Ar znamená fenylen a Ar' znamená benzothiazolyl.

21. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m ,
že primárním aminem je $H_2NArS_kArNH_2$, ve kterém k znamená celé číslo od 2 do 4 a Ar znamená benzothiazolylen.

22. Způsob podle nároku 21, v y z n a č e n ý t í m ,
že k znamená 2.

23. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m ,
že primárním aminem je H_2NArSH , ve kterém Ar znamená fenylen nebo benzothiazolylen.

24. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m ,
že se diazoniová sůl generuje in situ.

25. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m ,
že se diazoniová sůl generuje z primárního aminu samostatně mimo zmíněný reakční krok.

26. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m ,
že protickým prostředím je vodné prostředí a primárním aminem je amin obecného vzorce A_yArNH_2 ve kterém

Ar znamená aromatický nebo heteroaromatický radikál;

A, které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R, OR, COR, COOR, OCOR, karboxylátovou sůl, atom halogenu, CN, NR₂, SO₃H, sulfonátovou sůl, OSO₃H, OSO₃⁻ soli, NR(COR), CONR₂, NO₂, OPO₃H₂, monobazickou a dibazickou fosfátovou sůl, PO₃H₂, monobazickou a dibazickou fosfonátovou sůl, N=NR, N₂⁺X⁻, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SSO₃H, SSO₃⁻ soli, SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyl), 2-(1,3-dithiolanyl), SOR a SO₂R; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R a R' mohou být shodné nebo rozdílné a znamenají nezávisle atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X⁻ znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu -CH radikálů v aromatickém radikálu;

Q znamená (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z nebo (CH₂)_xS(CH₂)_z, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

27. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m, že

Ar znamená aromatický radikál ; zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, anthryl, fenanthryl, bifenyl a pyridyl;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R, OR, COR, COOR, OCOR, COOLi, COONa, COOK, $\text{COO}^-\text{NR}_4^+$, atom halogenu, CN, NR_2 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3^-\text{NR}_4^+$, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa a PO_3Na_2 , $\text{N}=\text{NR}$, N_2^+X^- , NR_3^+X^- , PR_3^+X^- , S_kR , SOR a SO_2R ; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R znamená atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená anthryl, fenanthryl nebo bifenyl, nebo od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

28. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m, že

Ar znamená aromatický radikál zvolený z množiny zahrnující fenyl, benzotiazolyl a benzothiadiazolyl;

A, které může být shodné nebo rozlišné v případě, že je y větší než 1, znamená nezávisle substituent na aromatickém radikálu zvolený z

funkční skupiny zvolené z množiny zahrnující S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyl})$, $2-(1,3\text{-dithiolanyl})$; a

lineárního větveného nebo cyklického uhlovodíkového radikálu případně substituovaného jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

R a R' , které mohou být shodné nebo rozdílné, znamenají atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou skupinu;

y znamená celé číslo od 1 do 5, pokud Ar znamená fenyl, od 1 do 4, pokud Ar znamená benzotiazolyl a 1 až 3, pokud Ar znamená benzothiadiazolyl;

k znamená celé číslo od 1 do 8; a

Q znamená $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ nebo $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

29. Způsob podle nároku 26, v y z n a č e n ý t í m, že R a R' se zvolí z $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ a C_6H_5 .

30. Způsob podle nároku 26, v y z n a č e n ý t í m, že A znamená $(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}$, ve kterém k znamená celé číslo od 1 do 8, q znamená celé číslo od 0 do 4, r znamená celé číslo od 0 do 4 a Ar znamená substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou nebo heteroarylovou skupinu.

31. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je kyselina aminobenzensulfonová nebo její sůl, kyselina aminobenzenkarboxylová nebo její sůl nebo bis-para- $\text{H}_2\text{N-(C}_6\text{H}_4\text{)-S}_k\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-NH}_2$, ve kterém k znamená celé číslo od 2 do 8.

32. Způsob podle nároku 31, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je kyselina para-aminobenzensulfonová (kyselina sulfanilová).

33. Způsob podle nároku 31, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je bis-para- $\text{H}_2\text{N-(C}_6\text{H}_4\text{)-S}_k\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-NH}_2$ a k znamená 2, (para-aminofenyldisulfid).

34. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je $\text{H}_2\text{NArS}_k\text{Ar}'$, ve kterém k znamená celé

číslo od 2 do 4, Ar znamená fenylen a Ar' znamená benzothiazolyl.

35. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je $H_2NArS_xArNH_2$, ve kterém k znamená celé číslo od 2 do 4 a Ar znamená benzothiazolylen.

36. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m, že primárním aminem je H_2NArSH , ve kterém Ar znamená fenylen nebo benzothiazolylen.

37. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, že protickým reakčním prostředím je vodné prostředí.

38. Způsob podle nároku 37, v y z n a č e n ý t í m, že organická skupina diazoniové soli je substituovaná nebo nesubstituovaná a zvolí se z množiny zahrnující alifatickou skupinu, cyklickou organickou skupinu a organickou sloučeninu mající alifatickou část a cyklickou část.

39. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, že uvedeným protickým reakčním prostředím je voda.

40. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, že uvedeným protickým prostředím je prostředí na bázi alkoholu.

41. Sazný produkt připravený způsobem podle nároku 1.

42. Sazný produkt připravený způsobem podle nároku 5.

43. Sazný produkt připravený způsobem podle nároku 12.

44. Sazný produkt připravený způsobem podle nároku 13.

45. Sazný produkt připravený způsobem podle nároku 14.

46. Sazný produkt podle nároku 42, v y z n a č e n ý t í m , že organická skupina diazoniové soli je substituovaná nebo nesubstituovaná a zvolí se z množiny zahrnující alifatickou skupinu, cyklickou organickou skupinu a organickou skupinu mající alifatickou část a cyklickou část.

47. Sazný produkt podle nároku 42, v y z n a č e n ý t í m , že organickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná aromatická skupina.

48. Sazný produkt podle nároku 47, v y z n a č e n ý t í m , že aromatickým kruhem aromatické skupiny je arylová skupina.

49. Sazný produkt podle nároku 47, v y z n a č e n ý t í m , že aromatickým kruhem aromatické skupiny je heteroarylová skupina.

50. Sazný produkt podle nároku 47, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr ve kterém

Ar znamená aromatický nebo heteroaromatický radikál;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, karboxylátovou sůl, atom halogenu, CN , NR_2 , SO_3H , sulfonátovou sůl, OSO_3H , OSO_3^- soli, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , OPO_3H_2 , monobazickou a dibazickou fosfátovou sůl, PO_3H_2 , monobazickou a dibazickou fosfonátovou sůl, $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SSO_3H , SSO_3^- soli, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyl})$, $2-(1,3\text{-dithiolanyl})$, SOR a SO_2R ; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R a R' mohou být shodné nebo rozdílné a znamenají nezávisle atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou

nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou, arylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X⁻ znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu -CH radikálů v aromatickém radikálu;

Q znamená (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z nebo (CH₂)_xS(CH₂)_z, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

51. Sazný produkt podle nároku 50, v y z n a č e n ý t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr, ve kterém

Ar znamená aromatický radikál ; zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, anthryl, fenanthryl, bifenyl a pyridyl;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R, OR, COR, COOR, OCOR, COOLi, COONa, COOK, COO⁻NR₄⁺, atom halogenu, CN, NR₂, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃⁻NR₄⁺, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, PO₃HNa a PO₃Na₂, N=NR, N₂⁺X⁻, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SOR a SO₂R; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R znamená atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou nebo arylenovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X⁻ znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená antracenyl, fenantrenyl nebo bifenyl, nebo od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

52. Sazný produkt podle nároku 50, v y z n a č e n ý t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr, ve kterém

Ar znamená aromatický radikál zvolený z množiny zahrnující fenyl, naftyl, benzotiazolyl a benzothiadiazolyl;

A, které může být shodné nebo rozlišné v případě, že je y větší než 1, znamená nezávisle substituent na aromatickém radikálu zvolený z

funkční skupiny zvolené z množiny zahrnující S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-dithianyl), 2-(1,3-dithiolanyl);
a

lineárního větveného nebo cyklického uhlovodíkového radikálu případně substituovaného jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

R a R', které mohou být shodné nebo rozdílné, znamenají atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou, arylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

y znamená celé číslo od 1 do 5, pokud Ar znamená fenyl, od 1 do 7, pokud Ar znamená naftyl, od 1 do 4, pokud Ar znamená benzothiazolyl a 1 až 3, pokud Ar znamená benzothiadiazolyl;

k znamená celé číslo od 1 do 8; a

Q znamená $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ nebo $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

53. Sazný produkt podle nároku 42, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je fenyl nebo naftyl.

54. Sazný produkt podle nároku 47, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický nebo heteroaromatický radikál;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R, OR, COR, COOR, OCOR, karboxylátovou sůl, atom halogenu, CN, NR₂, SO₃H, sulfonátovou sůl, OSO₃H, OSO₃⁻ soli, NR(COR), CONR₂, NO₂, OPO₃H₂, monobazickou a dibazickou fosfátovou sůl, PO₃H₂, monobazickou a dibazickou fosfonátovou sůl, N=NR, N₂⁺X⁻, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SSO₃H, SSO₃⁻ soli, SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-dithianyl), 2-(1,3-dithiolanyl), SOR a SO₂R; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R a R' mohou být shodné nebo rozdílné a znamenají nezávisle atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou, rylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X⁻ znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu -CH radikálů v aromatickém radikálu;

Q znamená (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z nebo (CH₂)_xS(CH₂)_z, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

55. Sazný produkt podle nároku 54, v y z n a č e n ý t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický radikál ; zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, anthryl, fenanthryl, bifenyl a pyridyl;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, $COOLi$, $COONa$, $COOK$, $COO^-NR_4^+$, atom halogenu, CN , NR_2 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3^-NR_4^+$, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa a PO_3Na_2 , $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SOR a SO_2R ; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R znamená atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou nebo arylenovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená anthryl, fenanthryl nebo bifenyl, nebo od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

56. Sazný produkt podle nároku 54, v y z n a č e n ý t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický radikál zvolený z množiny zahrnující fenyl, benzotiazolyl a benzothiadiazolyl;

A , které může být shodné nebo rozlišné v případě, že je y větší než 1, znamená nezávisle substituent na aromatickém radikálu zvolený z

funkční skupiny zvolené z množiny zahrnující S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazindiyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyl})$, $2-(1,3\text{-dithiolanyl})$; a

lineárního větveného nebo cyklického uhlovodíkového radikálu případně substituovaného jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

R a R' , které mohou být shodné nebo rozdílné, znamenají atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou arylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

y znamená celé číslo od 1 do 5, pokud Ar znamená fenyl, od 1 do 4, pokud Ar znamená benzotiazolyl a 1 až 3, pokud Ar znamená benzothiadiazolyl;

k znamená celé číslo od 1 do 8; a

Q znamená $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ nebo $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

57. Sazný produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje saze a alespoň jednu navázanou organickou skupinu mající a) aromatickou skupinu a b) kyselinovou skupinu mající pK_a nižší než 11, nebo sůl kyselinové skupiny mající pK_a nižší než 11, nebo směs kyselinové skupiny mající pK_a nižší než 11 a soli kyselinové skupiny mající pK_a nižší než 11, zatímco alespoň jedna aromatická skupina organické skupiny je přímo navázaná na saze.

58. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že kyselinovou skupinou je skupina sulfonové kyseliny, skupina karboxylové skupiny nebo skupina fosfonové skupiny.

59. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že kyselinovou skupinou je SSO_3H , OPO_3H_2 nebo OSO_3H .

60. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je substituovaná fenylová skupina.

61. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je substituovaná naftylová skupina.

62. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná sulfofenylová skupina nebo její sůl nebo je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná (polysulfo)fenylová skupina nebo její sůl.

63. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná karboxyfenylová skupina nebo její sůl nebo je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná (polykarboxy)fenylová skupina nebo její sůl.

64. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná sulfonafytylová skupina nebo její sůl nebo je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná (polysulfo)nafytylová skupina nebo její sůl.

65. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná karboxynafytylová skupina nebo její sůl nebo je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná (polykarboxy)nafytylová skupina nebo její sůl.

66. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou organickou skupinou je p-sulfofenyl nebo jeho sůl.

67. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou organickou skupinou je p-karboxyfenyl nebo jeho sůl.

68. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou organickou skupinou je sodná sůl p-sulfofenylu.

69. Sazný produkt podle nároku 57, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou organickou skupinou je hydroxysulfofenylová skupina.

70. Sazný produkt podle nároku 69, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou organickou skupinou je 4-hydroxy-3-sulfofenyl.

71. Sazný produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje saze a alespoň jednu organickou skupinu mající a) aromatickou skupinu a b) kationtovou skupinu, ve které je alespoň jedna aromatická skupina organické skupiny navázána na saze.

72. Sazný produkt podle nároku 71, v y z n a č e n ý t í m , že kationtovou skupinou je kvarterní amoniová skupina nebo kvarterní fosfoniová skupina.

73. Sazný produkt podle nároku 71, v y z n a č e n ý t í m , že aromatickou skupinou je substituovaná fenylová skupina.

74. Sazný produkt podle nároku 71, v y z n a č e n ý t í m , že aromatickou skupinou je substituovaná naftylová skupina.

75. Sazný produkt podle nároku 71, v y z n a č e n ý t í m , že organickou skupinou je $\text{XR}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_y\text{Ar}$, ve kterém Ar znamená fenylenovou nebo naftylenovou skupinu; R znamená nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; X^- znamená halogenid nebo aniont odvozený z minerální nebo organické kyseliny; a y znamená celé číslo od 0 do 4.

76. Sazný produkt podle nároku 75, v y z n a č e n ý t í m , že y znamená 0.

77. Sazný produkt podle nároku 71, v y z n a č e n ý t í m , že organickou skupinou je $\text{XR}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COAr}$, ve kterém R znamená nezávisle substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku; Ar znamená

fenylenovou nebo naftylenovou skupinu; X^- znamená halogenid nebo aniont odvozený z minerální nebo organické kyseliny.

78. Sazný produkt podle nároku 71, v y z n a č e n ý t í m , že organickou skupinou je N-substituovaná pyridiniová skupina.

79. Sazný produkt podle nároku 78, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou organickou skupinou je $-C_5H_4N-R^+X^-$, ve kterém R znamená substituovaný nebo nesubstituovaný uhlovodík s 1 až 20 atomy uhlíku a X^- znamená halogenid nebo aniont odvozený z minerální nebo organické kyseliny.

80. Sazný produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje saze a alespoň jednu navázanou organickou skupinu mající a) alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku a b) kyselinovou skupinu mající pK_a nižší než 11, nebo sůl kyselinové skupiny mající pK_a nižší než 11, nebo směs kyselinové skupiny mající pK_a nižší než 11 a soli kyselinové skupiny mající pK_a nižší než 11, zatímco alespoň alkylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku organické skupiny je přímo navázaná na saze.

81. Sazný produkt podle nároku 80, v y z n a č e n ý t í m , že organickou skupinou je $C_2H_4SO_3H$.

82. Sazný produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje saze a alespoň jednu organickou skupinu $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ navázanou na saze, přičemž Ar a Ar' mohou být shodné nebo rozdílné a jsou zvoleny z množiny zahrnující arylen a heteroarylen; k znamená celé číslo od 1 do 8; q znamená celé číslo od 0 do 4; a r znamená celé číslo od 0 do 4.

83. Sazný produkt podle nároku 82, v y z n a č e n ý t í m , že Ar a Ar' znamenají arylen; k znamená celé číslo od 1 do 8; a q a r znamenají 0.

84. Sazný produkt podle nároku 82, v y z n a č e n ý t í m , že Ar a Ar' znamenají fenylene; k znamená celé číslo od 2 do 4; a q a r znamenají 0.

85. Sazný produkt podle nároku 84, v y z n a č e n ý t í m , že k znamená 2.

86. Sazný produkt podle nároku 82, v y z n a č e n ý t í m , že Ar a Ar' znamenají heteroarylen; k znamená celé číslo od 1 do 8; a q a r znamená 0.

87. Sazný produkt podle nároku 82, v y z n a č e n ý t í m , že Ar a Ar' znamenají benzothiazolylen; k znamená celé číslo od 2 do 4; a q a r znamenají 0.

88. Sazný produkt podle nároku 87, v y z n a č e n ý t í m , že k znamená 2.

89. Sazný produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje saze a alespoň jednu organickou skupinu $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ navázanou na saze, přičemž Ar znamená arylen nebo heteroarylen; a Ar' znamená aryl nebo heteroaryl; k znamená celé číslo od 1 do 8; q znamená celé číslo od 0 do 4; a r znamená celé číslo od 0 do 4.

90. Sazný produkt podle nároku 89, v y z n a č e n ý t í m , že Ar znamená arylen; Ar' znamená aryl; k znamená celé číslo od 1 do 8; a q a r znamenají 0.

91. Sazný produkt podle nároku 89, v y z n a č e n ý t í m , že Ar znamená fenyleen; Ar' znamená fenyleen; k znamená celé číslo od 2 do 4; a q a r znamenají 0.

92. Sazný produkt podle nároku 89, v y z n a č e n ý t í m , že Ar znamená fenyleen; Ar' znamená heteroaryl; k znamená celé číslo od 1 do 8; a q a r znamenají 0.

93. Sazný produkt podle nároku 89, v y z n a č e n ý t í m , že Ar znamená fenyleen; Ar' znamená benzothiazolyl; k znamená celé číslo od 2 do 4; a q a r znamenají 0.

94. Sazný produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje saze a alespoň jednu organickou skupinu ArSH navázanou na saze, přičemž Ar znamená arylen nebo heteroarylen.

95. Sazný produkt podle nároku 94, v y z n a č e n ý t í m , že Ar znamená fenylen.

96. Sazný produkt podle nároku 94, v y z n a č e n ý t í m , že Ar znamená benzothiazolylen.

97. Sazný produkt podle nároku 71, v y z n a č e n ý t í m , že organickou skupinou je $\text{Ar-Ar}'^+\text{X}^-$, ve kterém Ar znamená substituovaný nebo nesubstituovaný fenylen, substituovaný nebo nesubstituovaný naftylen; Ar' znamená substituované nebo nesubstituované piridium; X^- znamená halogenid nebo aniont odvozený z minerální nebo organické kyseliny.

98. Sazný produkt podle nároku 97, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou organickou skupinou je $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)^+\text{X}^-$.

99. Způsob výroby sazného produktu majícího organickou skupinu navázanou na sazích, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje zavedení sazí a alespoň jedné diazoniové soli do

peletizátoru; a uvedení zmíněné diazoniové soli do reakce se sazemí.

100. Způsob podle nároku 99, v y z n a č e n ý t í m, že diazoniová sůl je uvedena do reakce se sazemí v přítomnosti vody.

101. Způsob podle nároku 99, v y z n a č e n ý t í m, že se uvedená diazoniová sůl je zavedena ve formě vodného roztoku nebo suspenze.

102. Způsob podle nároku 99, v y z n a č e n ý t í m, že uvedený sazný produkt se peletuje.

103. Způsob podle nároku 101, v y z n a č e n ý t í m, že se sazný produkt peletuje.

104. Způsob výroby sazného produktu majícího na sazích navázanou organickou skupinu, v y z n a č e n ý t í m, že zahrnuje

generování diazoniové soli v přítomnosti sazí v peletizátoru, a

uvedení diazoniové soli do reakce se sazemí.

105. Způsob podle nároku 104, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl generuje v přítomnosti vody.

106. Způsob podle nároku 104, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl generuje z alespoň jednoho primárního aminu, alespoň jedné kyseliny a alespoň jednoho dusičnanu.

107. Způsob podle nároku 105, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl generuje z alespoň jednoho primárního aminu, alespoň jedné kyseliny a alespoň jednoho dusičnanu.

108. Způsob podle nároku 107, v y z n a č e n ý t í m , že se uvedený dusičnan zavede do peletizátoru ve formě vodného roztoku.

109. Způsob podle nároku 107, v y z n a č e n ý t í m , že se amin zavede do peletizátoru ve formě vodného roztoku nebo suspenze kyselinové soli aminu.

110. Způsob podle nároku 107, v y z n a č e n ý t í m , že se uvedený dusičnan zavede do peletizátoru ve formě vodného roztoku a amin se zavede do peletizátoru ve formě vodného roztoku nebo suspenze kyselinové soli aminu.

111. Způsob podle nároku 107, v y z n a č e n ý t í m , že se amin a saze zavedou do peletizátoru ve formě suché směsi.

112. Umělohmotná kompozice, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje umělou hmotu a sazný produkt připravený způsobem podle nároku 1.

113. Umělohmotná kompozice, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje umělou hmotu a sazný produkt připravený způsobem podle nároku 5.

114. Papírový produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje papírovou buničinu a sazný produkt mající alespoň jednu organickou skupinu navázanou na sazích, přičemž organická skupina je substituovaná iontovou nebo ionizovatelnou skupinou.

115. Papírový produkt podle nároku 114, v y z n a - č e n ý t í m , že iontovou nebo ionizovatelnou skupinou je skupina kyseliny sulfonové nebo její soli, skupina karboxylové kyseliny nebo její soli, skupina kyseliny fosfoniové nebo její soli nebo kvarterní amoniová skupina.

116. Papírový produkt podle nároku 114, v y z n a - č e n ý t í m , že organickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná sulfofenylová skupina nebo její sůl,

nebo je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná (polysulfo)fenylová skupina nebo její sůl.

117. Papírový produkt podle nároku 114, v y z n a -
č e n ý t í m , že organickou skupinou je substituovaná
nebo nesubstituovaná sulfonafytylová skupina nebo její sůl,
nebo je organickou skupinou substituovaná nebo
nesubstituovaná (polysulfo)nafytylová skupina nebo její sůl.

118. Papírový produkt podle nároku 114, v y z n a -
č e n ý t í m , že organickou skupinou je p-sulfofenylová
skupina nebo její sůl.

119. Pryžová kompozice, v y z n a č e n á t í m , že
je připravená způsobem zahrnujícím mísení pryže a sazného
produktu obsahujícího saze a alespoň jednu organickou
skupinu $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ navázanou na saze, přičemž Ar a
Ar' mohou být shodné nebo rozdílné a jsou zvoleny z množiny
zahrnující arylen a heteroarylen; k znamená celé číslo od 1
do 8; q znamená celé číslo od 0 do 4; a r znamená celé
číslo od 0 do 4.

120. Pryžová kompozice podle nároku 119, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar a Ar' znamenají arylen; k znamená
celé číslo od 1 do 8; a q a r znamenají 0.

121. Pryžová kompozice podle nároku 119, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar a Ar' znamenají fenylene; k znamená
celé číslo od 2 do 4; a q a r znamenají 0.

122. Pryžová kompozice podle nároku 121, v y z n a -
č e n á t í m , že k znamená 2.

123. Pryžová kompozice podle nároku 119, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar a Ar' znamenají heteroarylen; k
znamená celé číslo od 1 do 8; a q a r znamená 0.

124. Pryžová kompozice podle nároku 119, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar a Ar' znamenají benzothiazolylen; k
znamená celé číslo od 2 do 4; a q a r znamenají 0.

125. Pryžová kompozice podle nároku 124, v y z n a -
č e n á t í m , že k znamená 2.

126. Pryžová kompozice, v y z n a č e n á t í m , že
je připravená způsobem zahrnujícím mísení pryže a sazného
produktu obsahujícího saze a alespoň jednu organickou
skupinu $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ navázanou na saze, přičemž Ar
znamená arylen nebo heteroarylen; a Ar' znamená aryl nebo
heteroaryl; k znamená celé číslo od 1 do 8; q znamená celé
číslo od 0 do 4; a r znamená celé číslo od 0 do 4.

127. Pryžová kompozice podle nároku 126, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar znamená arylen; Ar' znamená aryl; k
znamená celé číslo od 1 do 8; a q a r znamenají 0.

128. Pryžová kompozice podle nároku 126, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar znamená fenylen; Ar' znamená
fenylen; k znamená celé číslo od 2 do 4; a q a r znamenají
0.

129. Pryžová kompozice podle nároku 126, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar znamená fenylen; Ar' znamená
heteroaryl; k znamená celé číslo od 1 do 8; a q a r
znamenají 0.

130. Pryžová kompozice podle nároku 126, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar znamená fenylen; Ar' znamená
benzothiazolyl; k znamená celé číslo od 2 do 4; a q a r
znamenají 0.

131. Pryžová kompozice připravená způsobem
zahrnujícím smísení kaučuku a sazného produktu obsahujícího
saze a alespoň jednu organickou skupinu ArSH navázanou na
saze, přičemž Ar znamená arylen nebo heteroarylen.

132. Pryžová kompozice podle nároku 131, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar znamená fenylen.

133. Pryžová kompozice podle nároku 131, v y z n a -
č e n á t í m , že Ar znamená benzothiazolylen.

134. Pryžová kompozice podle nároku 119, v y z n a -
č e n á t í m , že je zvulkanizovaná

135. Pryžová kompozice podle nároku 126, v y z n a -
č e n á t í m , že je zvulkanizovaná.

136. Pryžová kompozice podle nároku 131, v y z n a -
č e n á t í m , že je zvulkanizovaná.

137. Pryžová kompozice podle nároku 122, v y z n a -
č e n á t í m , že je zvulkanizovaná.

138. Vlákniťá nebo textilní kompozice, v y z n a č e -
n á t í m , že obsahuje vlákno nebo textilií a sazný
produkt mající alespoň jednu organickou skupinu navázanou
na sazích, přičemž organická skupina je substituovaná
iontovou nebo ionizovatelnou skupinou.

139. Vlákniťá nebo textilní kompozice podle nároku
138, v y z n a č e n á t í m , že iontovou nebo
ionizovatelnou skupinou je skupina kyseliny sulfonové nebo

její soli, skupina karboxylové kyseliny nebo její soli, skupina kyseliny fosfoniové nebo její soli nebo kvarterní amoniová skupina.

140. Vlákniť a textilní kompozice podle nároku 138, v y z n a č e n á t í m , že organickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná sulfofenylová skupina nebo její sůl, nebo je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná (polysulfo)fenylová skupina nebo její sůl.

141. Vlákniť nebo textilní kompozice podle nároku 138, v y z n a č e n á t í m , že organickou skupinou je substituovaná nebo nesubstituovaná sulfonafťylová skupina nebo její sůl, nebo je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná (polysulfo)nafťylová skupina nebo její sůl.

142. Vlákniť nebo textilní kompozice podle nároku 138, v y z n a č e n á t í m , že organickou skupinou je p-sulfofenyl nebo jeho sůl.

143. Sazný produkt obsahující saze a alespoň jednu organickou skupinu navázanou na saze, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický nebo heteroaromatický radikál;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na

aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R, OR, COR, COOR, OCOR, karboxylátovou sůl, atom halogenu, CN, NR₂, SO₃H, sulfonátovou sůl, OSO₃H, OSO₃⁻ soli, NR(COR), CONR₂, NO₂, OPO₃H₂, monobazickou a dibazickou fosfátovou sůl, PO₃H₂, monobazickou a dibazickou fosfonátovou sůl, N=NR, N₂⁺X⁻, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SSO₃H, SSO₃⁻ soli, SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazinediyl)-SR, 2-(1,3-dithianyl), 2-(1,3-dithiolanyl), SOR a SO₂R; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R a R' mohou být shodné nebo rozdílné a znamenají nezávisle atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou, arylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X⁻ znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu -CH radikálů v aromatickém radikálu;

Q znamená (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z nebo (CH₂)_xS(CH₂)_z, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

144. Sazný produkt podle nároku 143, v y z n a č e n ý t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický radikál ; zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, anthryl, fenanthryl, bifenyl a pyridyl;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z množiny zahrnující R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, $COOLi$, $COONa$, $COOK$, $COO^-NR_4^+$, atom halogenu, CN , NR_2 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3^-NR_4^+$, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa a PO_3Na_2 , $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SOR a SO_2R ; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R znamená atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou nebo arylenovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená anthryl, fenanthryl nebo bifenyl, nebo od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

145. Sazný produkt podle nároku 143, v y z n a č e n ý t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický radikál zvolený z množiny zahrnující fenyl, benzotiazolyl a benzothiadiazolyl;

A , které může být shodné nebo rozlišné v případě, že je y větší než 1, znamená nezávisle substituent na aromatickém radikálu zvolený z

funkční skupiny zvolené z množiny zahrnující S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyl})$, $2-(1,3\text{-dithiolanyl})$; a

lineárního větveného nebo cyklického uhlovodíkového radikálu případně substituovaného jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

R a R' , které mohou být shodné nebo rozdílné, znamenají atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou arylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

y znamená celé číslo od 1 do 5, pokud Ar znamená fenyl, od 1 do 4, pokud Ar znamená benzotiazolyl a 1 až 3, pokud Ar znamená benzothiadiazolyl;

k znamená celé číslo od 1 do 8; a

Q znamená $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ nebo $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

146. Pryžová kompozice připravená způsobem zahrnujícím smísení kaučuku a sazného produktu majícího na sazech navázanu alespoň jednu organickou skupinu, v y z n a č e-
n á t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický nebo heteroaromatický radikál;

A , které může být shodné nebo odlišné v případě, že y je větší než 1, znamená substituent na aromatickém radikálu, nezávisle zvolený z množiny zahrnující R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, karboxylátovou sůl, atom halogenu, CN , NR_2 , SO_3H , sulfonátovou sůl, OSO_3H , OSO_3^- soli, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , OPO_3H_2 , monobazickou a dibazickou fosfátovou sůl, PO_3H_2 , monobazickou a dibazickou fosfonátovou sůl, $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SSO_3H , SSO_3^- soli, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyl})$, $2-(1,3\text{-dithiolanyl})$, SOR a SO_2R ; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

kde R a R' mohou být shodné nebo rozdílné a znamenají nezávisle atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylalkylovou, arylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

k znamená celé číslo od 1 do 8

X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny;

y znamená celé číslo od 1 do celkového počtu $-CH$ radikálů v aromatickém radikálu;

Q znamená $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ nebo $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

147. Pryžová kompozice podle nároku 146, v y z n a -
č e n á t í m, že uvedenou aromatickou skupinou je skupina obecného vzorce A_yAr , ve kterém

Ar znamená aromatický radikál zvolený z množiny zahrnující fenyl, benzotiazolyl a benzothiadiazolyl;

A, které může být shodné nebo rozlišné v případě, že je y větší než 1, znamená nezávisle substituent na aromatickém radikálu zvolený z

funkční skupiny zvolené z množiny zahrnující S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazinediyl})-SR$, $2-(1,3\text{-dithianyl})$, $2-(1,3\text{-dithiolanyl})$;
a

lineárního větveného nebo cyklického uhlovodíkového radikálu případně substituovaného jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

R a R' , které mohou být shodné nebo rozdílné, znamenají atom vodíku, větvenou nebo nevětvenou substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku; substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou heteroarylovou skupinou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylarylovou skupinou nebo substituovanou nebo

nesubstituovanou arylalkylovou arylenovou, heteroarylenovou nebo alkylarylenovou skupinu;

y znamená celé číslo od 1 do 5, pokud Ar znamená fenyl, od 1 do 4, pokud Ar znamená benzothiazolyl a 1 až 3, pokud Ar znamená benzothiadiazolyl;

k znamená celé číslo od 1 do 8; a

Q znamená $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$ nebo $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, ve kterých w znamená celé číslo od 2 do 6 a x a z znamenají celé číslo od 1 do 6.

148. Pryžová kompozice podle nároku 146, v y z n a -
č e n á t í m , že je zvulkanizovaná.

149. Pryžová kompozice podle nároku 147, v y z n a -
č e n á t í m , že je zvulkanizovaná.

150. Sazný produkt obsahující saze a alespoň jednu organickou skupinu $ArNH_2$ navázanou na saze, přičemž Ar znamená substituovaný nebo nesubstituovaný arylen.

151. Sazný produkt podle nároku 150, v y z n a č e n ý
t í m , že Ar znamená fenylene.

152. Sazný produkt, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje saze a alespoň jednu organickou skupinu $ArQAr'NH_2$, ve které Ar a Ar' mohou být stejné nebo odlišné a znamenají

04.05.98

202

substituovaný nebo nesubstituovaný arýlen a Q znamená CH_2 nebo SO_2 .

153. Sazný produkt podle nároku 152, v y z n a č e n ý
t í m , že Ar a Ar' znamenají fenýlen.

Zastupuje: