



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 38 448 T2** 2008.06.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 975 699 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 38 448.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/07554**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 918 225.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/047971**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.04.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **29.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.02.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09C 1/50** (2006.01)

C09C 1/56 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

837493 18.04.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, LU, NL

(73) Patentinhaber:

Cabot Corp., Boston, Mass., US

(72) Erfinder:

MAHMUD, Khaled, Natick, MA 01760, US; WANG, Meng-Jiao, Lexington, MA 02173, US; Kutsovsky, Yakov E., Arlington, Mass., US

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80802 München

(54) Bezeichnung: **MEHRPHASIGES AGGREGAT ENTHALTEND KOHLENSTOFF UND SEINE HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aggregats bzw. Zuschlagstoffs, unter Verwendung eines Mehrstufenverfahrens. Insbesondere betrifft das Verfahren ein Verfahren zur Herstellung von einem Aggregat, umfassend mindestens eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase, unter Verwendung eines Mehrstufen-Reaktors. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Aggregats, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Metall-enthaltende Speziesphase. Die vorliegende Erfindung betrifft zusätzlich die Verwendung von einem oder mehreren von diesen Aggregaten in Zusammensetzungen, wie elastomeren Zusammensetzungen, und betrifft weiterhin Verfahren, um den Rollwiderstand und die Nassrutschfestigkeit für Reifen-Compounds zu verbessern, und betrifft elastomere Zusammensetzungen mit diesen Eigenschaften.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ruße werden als Pigmente, Füllstoffe und Verstärkungsmittel beim Compoundieren unter Herstellung von Kautschuk und anderen elastomeren Compounds verwendet. Ruße sind insbesondere als Verstärkungsmittel bei der Herstellung von elastomeren Compounds, die bei der Herstellung von Reifen verwendet werden, verwendbar.

[0003] Ruße werden im Allgemeinen in einem Reaktor vom Furnace-Typ durch Pyrolysieren einer Kohlenwasserstoffbeschickung mit heißen Verbrennungsgasen, um Verbrennungsprodukte, die insbesondere Ruß enthalten, zu erzeugen, hergestellt. Ruß liegt in der Form von Aggregaten vor. Die Aggregate wiederum werden aus Rußpartikeln gebildet. Jedoch liegen Rußpartikel im Allgemeinen nicht unabhängig von dem Rußaggregat vor. Ruße werden im Allgemeinen auf der Grundlage von analytischen Eigenschaften charakterisiert, einschließlich, jedoch nicht darauf begrenzt, Teilchengröße und spezifische Oberfläche; Aggregatgröße, -form und -verteilung; und chemische und physikalische Eigenschaften der Oberfläche. Die Eigenschaften der Ruße werden analytisch durch auf dem Fachgebiet bekannte Tests bestimmt. Zum Beispiel sind die Stickstoffadsorptionsoberfläche (gemessen durch ASTM-Testverfahren D3037 – Verfahren A oder D4820 – Verfahren B) und der Cetyl-trimethylammoniumbromid-Adsorptionswert (CTAB) (gemessen durch ASTM-Testverfahren D3765 [09.01]) Maße für die spezifische Oberfläche. Dibutylphthalatadsorption von zerstoßenem (CDBP) (gemessen durch ASTM-Testverfahren D3493-86) und nicht zerstoßenem (DBP) Ruß (gemessen durch ASTM-Testverfahren D2414-93) betrifft die Aggregatstruktur. Der gebundene Kautschukwert betrifft die Oberflächenaktivität des Rußes. Die Eigenschaften von einem gegebenen Ruß hängen von den Herstellungsbedingungen ab und können modifiziert werden, zum Beispiel durch Verändern von Temperatur, Druck, Beschickung, Verweilzeit, Stopp- bzw. Löschtemperatur, Durchsatz und anderen Parametern.

[0004] DE-A-24 03 545 offenbart Ofenruß bzw. Furnaceruß mit einer verminderten Adsorptionsfähigkeit, der unter Verwendung von die Strukturbildung unterdrückenden Additiven hergestellt wird. EP-A-0 278 743 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Ruß, worin eine organische Übergangsmetallverbindung dem Gasstrom zugeführt wird. WO-A-9637547 betrifft ein elastomeres Compound unter Einarbeitung von Siliziumrußen und offenbart ein Verfahren zur Herstellung der Siliziumruße, umfassend Einführen einer Ruß-bildenden Beschickung in einen Reaktor und Zusetzen einer verflüchtigen Silizium-enthaltenden Verbindung stromaufwärts der Quenchzone. US-A-3 864 455 offenbart ein Verfahren zum Vermindern der Struktur von Ruß durch Zusatz von Uran zu der Ruß-bildenden Zone. US-A-3 676 070 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ruß, das den Schritt des Einführens von Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid in den Reaktor einschließt, um die Zersetzung der feuerfesten Auskleidung des Reaktors zu verhindern. DE-A-19 48 443 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines stark dispergierten Gemisches von aktiviertem Ruß und aktivierter Kieselsäure. JP-A-60240768 betrifft die Bildung von Ruß durch ein Verfahren, umfassend die Zugabe einer Kupferverbindung zu einer Ruß-bildenden Zone in einem thermischen Crackingverfahren.

[0005] Es ist im Allgemeinen bei der Herstellung von Reifen erwünscht, Ruß-enthaltende Compounds beim Konstruieren der Spur bzw. Lauffläche und anderer Teile des Reifens anzuwenden. Zum Beispiel wird eine geeignete Spurverbindung ein compoundiertes Elastomer anwenden, um hohe Abriebbeständigkeit und guten Hystereseausgleich bei verschiedenen Temperaturen bereitzustellen. Ein Reifen mit hoher Abriebbeständigkeit ist erwünscht, weil Abriebbeständigkeit proportional zu der Lebensdauer des Reifens ist. Die physikalischen Eigenschaften von dem Ruß beeinflussen direkt die Abriebbeständigkeit und Hysterese der Reifen-Compounds. Im Allgemeinen wird ein Ruß mit einer hohen Oberfläche und kleiner Teilchengröße eine hohe Abriebbeständigkeit und hohe Hysterese der Spurverbindung verleihen. Rußbeladung beeinflusst auch die Ab-

riebbeständigkeit der elastomeren Compounds. Die Abriebbeständigkeit erhöht sich mit erhöhter Belastung, mindestens zu einem optimalen Punkt, über den hinaus die Abriebbeständigkeit tatsächlich sinkt.

[0006] Die Hysterese des elastomeren Compounds betrifft die Energie, die unter cyclischer Deformation verteilt wird. In anderen Worten, betrifft die Hysterese einer elastomeren Zusammensetzung den Unterschied zwischen der zum Deformieren der elastomeren Zusammensetzung angewendeten Energie, und den Betrag, der freigegeben wird, wenn die elastomere Zusammensetzung ihren anfänglich undeformierten Zustand wieder gewinnt. Die Hysterese wird durch einen Verlust an Tangens, Tangens δ , charakterisiert, der ein Verhältnis des Verlustmoduls zu dem Speichermodul ist (das heißt, viskoser Modul zu elastischem Modul). Reifen, hergestellt aus einem Reifenlaufflächen-Compound mit einer niederen Hysterese, gemessen bei höheren Temperaturen, wie 40°C oder höher, werden verminderten Rollwiderstand aufweisen, der wiederum verminderten Brennstoffverbrauch durch das Kraftfahrzeug unter Anwendung des Reifens ergibt. Gleichzeitig wird eine Reifenspür mit einem höheren Reibungskoeffizienten auf einer feuchten Oberfläche einen Reifen mit hoher Nassrutschfestigkeit und Nassschleuderbeständigkeit ergeben, was die Fahrsicherheit erhöhen wird. Somit kann für ein Reifenlaufflächen-Compound unter Aufzeigen von niedriger Hysterese bei hohen Temperaturen und hoher Hysterese bei niedrigen Temperaturen angegeben werden, dass sie einen guten Hystereseausgleich aufweist.

[0007] Es gibt viele andere Anwendungen, bei denen es nützlich ist, ein Elastomer bereitzustellen, das guten Hystereseausgleich zeigt, wo die Abriebbeständigkeit jedoch kein wichtiger Faktor ist. Solche Anwendungen schließen Reifenkomponenten, wie Unterlaufflächen-, Kanten-Compounds, Seitenwand, Karkasse, Scheitel, Wulstfüllstoff und Drahtabdeckung; Motorenträger; und Grund-Compounds, die im industriellen Betrieb und in Sicherheitsgurten verwendet werden, ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt.

[0008] Siliziumdioxid wird auch als ein Verstärkungsmittel (oder Füllstoff) für Elastomere verwendet. Jedoch unter Verwendung von Siliziumdioxid allein als ein Verstärkungsmittel für Elastomer führt es zu schlechter Leistung, verglichen mit den Ergebnissen, die mit Ruß allein als dem Verstärkungsmittel erhalten werden. Es wird in der Theorie angenommen, dass starke Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung und schlechte Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkung für die schlechte Leistung von Siliziumdioxid verantwortlich ist. Die Siliziumdioxid-Elastomer-Wechselwirkung kann durch chemisches Binden der zwei mit einem chemischen Kupplungsmittel, wie Bis(3-triethoxy-silyl-propyl)tetrasulfan, das kommerziell als Si-69 von Degussa AG, Deutschland, erhältlich ist, verbessert werden. Kupplungsmittel, wie Si-69, erzeugen eine chemische Bindung zwischen dem Elastomer und dem Siliziumdioxid, wodurch das Siliziumdioxid an das Elastomer kuppelt.

[0009] Wenn das Siliziumdioxid chemisch an das Elastomer gekuppelt ist, werden bestimmte Leistungseigenschaften der erhaltenen elastomeren Zusammensetzung verstärkt. Wenn in die Kraftfahrzeugreifen eingearbeitet, stellen solche elastomeren Compounds verbesserten Hystereseausgleich bereit. Jedoch zeigen elastomere Compounds, die Siliziumdioxid als das hauptsächliche Verstärkungsmittel enthalten, niedrige thermische Leitfähigkeit, hohen spezifischen elektrischen Widerstand, hohe Dichte und schlechte Verarbeitbarkeit.

[0010] Wenn Ruß allein als ein Verstärkungsmittel in elastomeren Zusammensetzungen verwendet wird, koppelt es chemisch nicht an das Elastomer, sondern die Rußoberfläche stellt viele Stellen zum In-Wechselwirkung-Treten mit dem Elastomer bereit. Obwohl die Verwendung eines Kupplungsmittels mit Ruß einige Verbesserung der Leistung für eine Elastomerzusammensetzung bereitstellen könnte, ist die Verbesserung nicht mit jener vergleichbar, die beim Anwenden eines Kupplungsmittels mit Siliziumdioxid erhalten wird.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aggregats, umfassend mindestens eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase. Das Verfahren umfasst entweder die Schritte von:

- (a) Einführen einer ersten Beschickung in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor;
- (b) Einführen von mindestens einer anschließenden Beschickung in den Mehrstufen-Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe;
wobei mindestens eine der Beschickungen ein Gemisch von einer zersetzbaren oder verflüchtigbaren Silizium enthaltenden Verbindung und einer Ruß ergebenden Beschickung umfasst;
- (c) In-Betrieb-Nehmen des Reaktors bei einer ausreichenden Temperatur, um die Silizium enthaltende Verbindung zu zersetzen und die Ruß ergebende Beschickung zu pyrolysieren, um das Aggregat zu bilden;
und
- (d) Gewinnen des Aggregats;
oder umfasst die Schritte:

Einführen einer ersten Beschickung, umfassend eine Silizium enthaltende Verbindung, in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor mit mindestens zwei Stufen zum Einführen von Beschickungen;
 Einführen von mindestens einer zweiten Beschickung, umfassend eine Ruß ergebende Beschickung, in den Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe; und
 wobei der Reaktor eine ausreichende Temperatur zum Zersetzen der Silizium enthaltenden Verbindung und zum Bilden einer Rußphase aus der Kohlenstoff ergebenden Beschickung aufweist.

[0012] In einer Ausführungsform des Verfahrens wird für ein Zweistufen-Beschickungs-Einspritzsystem eine erste Beschickung in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor eingeführt. Die erste Beschickung umfasst eine Ruß-ergebende Beschickung, eine Silizium-enthaltende Verbindung oder ein Gemisch davon. Das Verfahren schließt weiterhin den Schritt des Einführens einer zweiten Beschickung in den Reaktor bei einem Ort, stromabwärts der ersten Stufe, ein. Die zweite Beschickung umfasst eine Ruß-ergebende Beschickung, eine Silizium-enthaltende Verbindung oder ein Gemisch davon, mit dem Verständnis, dass, wenn die erste Beschickung nur eine Ruß-ergebende Beschickung umfasst (ohne eine Silizium-enthaltende Verbindung), dann umfasst die zweite Beschickung entweder ein Gemisch einer Ruß-ergebenden Beschickung und einer Silizium-enthaltenden Verbindung, oder Silizium-enthaltende Verbindung allein. Mindestens eine Beschickung, entweder die erste Beschickung oder die zweite Beschickung, umfasst mindestens eine Ruß-ergebende Beschickung und mindestens eine der Beschickungen, die erste oder die zweite Beschickung, umfasst eine Silizium-enthaltende Verbindung. Jedoch die Anzahl an Stufen kann jede Anzahl sein, muss jedoch mindestens zwei sein. Der Mehrstufen-Reaktor wird bei einer ausreichenden Temperatur gehalten, um die Silizium-enthaltende Verbindung zu zersetzen und die Ruß-ergebende Beschickung zu pyrolysieren.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Ausführungsform, die ein Verfahren zur Herstellung eines Aggregats darstellt, das eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase umfasst, worin ein Mehrstufen-Reaktor mit mindestens drei Stufen zum Einführen von Beschickungen in den Reaktor verwendet wird. Die zweiten und dritten Stufen sowie beliebige zusätzliche Stufen sind stromabwärts der ersten Stufe angeordnet. Jede von den in die Stufen eingeführten Beschickungen umfasst eine Ruß-ergebende Beschickung, eine Silizium-enthaltende Verbindung oder ein Gemisch davon. Mindestens eine der Stufen umfasst eine Ruß-ergebende Beschickung und mindestens eine der Stufen umfasst eine Silizium-enthaltende Verbindung. Der Reaktor wird bei einer ausreichenden Temperatur gehalten, um die Silizium-enthaltende Verbindung zu zersetzen und die Ruß-ergebende Beschickung zu pyrolysieren.

[0014] Die Aggregate der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise eine raue Oberfläche, gemessen durch den Unterschied zwischen BET(N₂)-Oberfläche und t-Fläche des Aggregats. Nach HF-(Fluorwasserstoffsäure)-Behandlung erhöhen sich vorzugsweise die BET-Fläche und t-Fläche von diesem Aggregat. Die Aggregatgröße nach HF-Behandlung, gemessen durch DCP (Scheibenzentrifugen-Photosedimentameter), kann im Allgemeinen vermindert werden und eine bestimmte Menge an Siliziumdioxid verbleibt in dem Aggregat. Das Siliziumdioxid, das nach thermischer Behandlung der Kohlenstoffphase bei 500°C in Luft verbleibt, hat vorzugsweise eine hohe Oberfläche.

[0015] Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Aggregats, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Metall-enthaltende Speziesphase, worin ein Mehrstufen-Reaktor mit mindestens zwei Stufen zum Einführen von Beschickungen in den Reaktor verwendet wird.

[0016] Das Verfahren umfasst die Schritte von:

- (a) Einführen einer ersten Beschickung in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor;
- (b) Einführen von mindestens einer anschließenden Beschickung in den Mehrstufen-Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe; wobei mindestens eine Beschickung eine Ruß ergebende Beschickung umfasst, mindestens eine Beschickung mindestens eine zersetzbare oder verflüchtigbare, Metall enthaltende Verbindung umfasst; und gegebenenfalls, mindestens eine Beschickung, die außerdem eine zersetzbare oder verflüchtigbare Silizium enthaltende Verbindung umfasst;
- (c) In-Betrieb-Nehmen des Reaktors bei einer ausreichenden Temperatur, um die Metall enthaltende Verbindung zu zersetzen oder zu verflüchtigen, um die Ruß ergebende Beschickung zu pyrolysieren und gegebenenfalls Zersetzen oder Verflüchtigen der Silizium enthaltenden Verbindung, um das Aggregat zu bilden; und
- (d) Gewinnen des Aggregats;

wobei die Metall-enthaltende Speziesphase etwa 0,1% bis etwa 25% elementares Metall, auf das Gewicht des Aggregats, umfasst.

[0017] Die zweite Stufe sowie beliebige zusätzliche Stufen sind stromabwärts von der ersten Stufe angeordnet. Vorzugsweise umfasst jede der in die Stufen eingeführten Beschickungen eine Ruß-ergebende Beschickung, eine Metall-enthaltende Verbindung oder ein Gemisch davon. Eine oder mehrere der Beschickungen umfassen weiterhin gegebenenfalls eine Silizium-enthaltende Verbindung. Mindestens eine der Stufen umfasst eine Ruß-ergebende Beschickung und mindestens eine der Stufen umfasst eine Metall-enthaltende Verbindung. Der Reaktor wird bei einer ausreichenden Temperatur gehalten, um die Metall-enthaltende Verbindung zu zersetzen und die Ruß-ergebende Beschickung zu pyrolysieren.

[0018] Die aus den vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Aggregate können in elastomere Zusammensetzungen eingearbeitet werden. Diese elastomeren Zusammensetzungen können verbesserte Nassrutschbeständigkeit und Rollwiderstand bereitstellen, verglichen mit elastomeren Zusammensetzungen, die keine beliebigen Aggregate aufweisen, welche eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase vorliegend umfassen.

[0019] Es ist verständlich, dass sowohl die vorangehende allgemeine Beschreibung, als auch die nachstehende Beschreibung im Einzelnen, beispielhaft und nur erläuternd sind, und vorgesehen sind, weitere Erläuterung der vorliegenden Erfindung, wie beansprucht, bereitzustellen. Zusätzliche Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden zum Teil in der nachstehenden Beschreibung angeführt und werden zum Teil aus der Beschreibung deutlich oder können aus der Beschreibung erfahren werden oder können aus der Ausführung der vorliegenden Erfindung erfahren werden. Die Aufgaben und anderen Vorteile der vorliegenden Erfindung werden mit Hilfe der Elemente und Kombinationen, die insbesondere in der geschriebenen Beschreibung und in den beigefügten Ansprüchen ausgedrückt werden, realisiert und erreicht.

[0020] Die beigefügte zugehörige Zeichnung, die einen Teil dieser Beschreibung ausmacht, erläutert eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und dient, zusammen mit der Beschreibung, die Prinzipien der vorliegenden Erfindung zu erläutern.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0021] Die Figur ist eine schematische Ansicht eines Teils von einem Typ von einem Mehrstufen-Reaktor, der verwendet werden kann, um die erfindungsgemäßen Aggregate herzustellen.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG IM EINZELNEN

[0022] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung eines Aggregats, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase, gerichtet. Zusätzlich zur Herstellung eines Aggregats, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase, kann das erfindungsgemäße Verfahren gegebenenfalls auch Ruß und/oder Siliziumdioxid herstellen.

[0023] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann das Aggregat, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase, und hergestellt aus den erfindungsgemäßen Verfahren, auch als ein Silizium-behandelter Ruß identifiziert werden. In dem Aggregat, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase, kann eine Silizium-enthaltende Spezies, einschließlich, jedoch nicht darauf begrenzt, Oxide und Carbide von Silizium, durch mindestens einen Teil des Aggregats verteilt sein, und ist ein innewohnender Teil des Aggregats, der die Kohlenstoffphase enthält. In anderen Worten, gibt der Silizium-behandelte Ruß oder das Aggregat nicht ein Gemisch von diskreten Rußaggregaten und diskreten Siliziumdioxidaggregaten wieder. Statt dessen schließt der Silizium-behandelte Ruß der vorliegenden Erfindung mindestens einen Silizium-enthaltenden Bereich als Teil des Silizium-behandelten Rußes ein, worin der Silizium-enthaltende Bereich auf der Oberfläche von und/oder innerhalb des Silizium-behandelten Rußes angeordnet ist. Die Silizium-enthaltende Spezies, die Teil des erfindungsgemäßen Aggregats ist, ist nicht an ein Rußaggregat, wie ein Silankupplungsmittel, gebunden, ist jedoch tatsächlich Teil des gleichen Aggregats wie die Kohlenstoffphase.

[0024] Wenn der Silizium-behandelte Ruß unter STEM-EDX geprüft wird, wird von dem Siliziumsignal, entsprechend der Silizium-enthaltenden Spezies, gefunden, dass es in einzelnen Rußaggregaten vorliegen soll. Durch Vergleich, zum Beispiel in einem physikalischen Gemisch von Siliziumdioxid und Ruß, liefert die STEM-EDX-Prüfung unterscheidbar getrennte Siliziumdioxid- und Rußaggregate.

[0025] Die Aggregate, vorzugsweise hergestellt durch die erfindungsgemäßen Verfahren, führen vorzugsweise zu verbesserten Nassschleuderbeständigkeits- und/oder Rollwiderstandseigenschaften in einer elastome-

ren Zusammensetzung, wenn die erfindungsgemäßen Aggregate in die elastomere Zusammensetzung eingearbeitet werden.

[0026] Bezüglich eines Verfahrens der vorliegenden Erfindung können die Aggregate oder die Silizium-behandelten Ruße der vorliegenden Erfindung durch Herstellen oder Bilden des Rußes (d. h. der Kohlenstoffphase), in Gegenwart von einer oder mehreren verflüchtigen und/oder zersetzbaren Silizium-enthaltenden Verbindungen, erhalten werden. Ein modularer oder "staged" Ofen-Rußreaktor, wie in der Figur angegeben, wird vorzugsweise verwendet. Der Ofen oder Reaktor hat vorzugsweise mehr als eine Stufe oder Eingangspunkt für Beschickungen. Wie in der Figur angegeben, hat der Reaktor vorzugsweise eine Verbrennungszone **1**; mit einer Zone von konvergierendem Durchmesser **2**; eine Beschickungseinspritzzone mit einem beschränkten Durchmesser **3**; und eine Reaktionszone **4**.

[0027] Um die Aggregate oder die Silizium-behandelten Ruße der vorliegenden Erfindung mit dem vorstehend beschriebenen Reaktor herzustellen, werden heiße Verbrennungsgase in Verbrennungszone **1** durch In-Kontakt-Bringen eines flüssigen oder gasförmigen Brennstoffs mit einem geeigneten Oxidationsmittelstrom, wie Luft, Sauerstoff oder Gemischen von Luft und Sauerstoff, erzeugt. Unter den zur Verwendung beim In-Kontakt-Bringen des Oxidationsmittelstroms in Verbrennungszone **1** geeigneten Brennstoffen, um die heißen Verbrennungsgase zu erzeugen, sind beliebiges leicht brennbares Gas, Dampf oder flüssige Ströme, wie Erdgas, Wasserstoff, Methan, Acetylen, Alkohole oder Kerosin, eingeschlossen. Es ist im Allgemeinen jedoch bevorzugt, Brennstoffe mit einem hohen Gehalt an Kohlenstoff-enthaltenden Komponenten und insbesondere Kohlenwasserstoffen, zu verwenden. Das Verhältnis von Luft-zu-Brennstoff variiert mit dem Typ des angewendeten Brennstoffs. Wenn Erdgas verwendet wird, um die Kohlenstoffphase der vorliegenden Erfindung herzustellen, kann das Verhältnis von Luft-zu-Brennstoff etwa 10:1 bis etwa 1000:1 sein. Um die Erzeugung von heißen Verbrennungsgasen zu erleichtern, kann der Oxidationsmittelstrom vorerhitzt werden. US-Pat. Nummern 3 952 087 und 3 725 103 sind durch Hinweis einbezogen und beschreiben Rußergebende Beschickungen, Reaktoreinstellung und Bedingungen.

[0028] Der heiße Verbrennungsgasstrom fließt stromabwärts von Zonen **1** und **2** in Zonen **3** und **4**. Die Richtung des Stroms von heißen Verbrennungsgasen wird in der Figur durch den Pfeil gezeigt. Eine erste Beschickung wird am Ort **6** eingeführt und betritt die Beschickungseinspritzzone **3** bei Eintrittspunkt **9**. In dieser Ausführungsform werden die Beschickungen in einen vorgebildeten Strom von heißen Verbrennungsgasen, die in einer Stromabwärtsrichtung fließen, eingeführt oder eingespritzt. Obwohl die Figur die Eintrittspunkte **9** und **10** zur Einführung der Beschickung angibt, können die Beschickungen an jedem Punkt in den Reaktor eingeführt werden, solange es eine ausreichende Temperatur und Verweilzeit für den Silizium-behandelten Ruß gibt, um ihn vor dem Quenchort bzw. Löschort zu bilden. Die Beschickung wird in den Gasstrom vorzugsweise durch Düsen eingespritzt, die zur optimalen Verteilung des Öls in dem Gasstrom aufgebaut sind. Solche Düsen können entweder einzeln oder bi-fluid sein. Bi-fluide Düsen können Dampf oder Luft anwenden, um den Brennstoff zu zerstäuben. Einzel-Fluiddüsen können zum Zerstäuben unter Druck gesetzt sein oder die Beschickung kann direkt in den Gasstrom eingespritzt werden. Im letzteren Fall findet Zerstäubung durch die Kraft des Gasstroms statt.

[0029] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die erste Beschickung eine Ruß-ergebende Beschickung, eine Silizium-enthaltende Verbindung oder ein Gemisch davon. Auch kann/können die erste Beschickung, sowie alle hierin anschließend beschriebenen Beschickungen, weiterhin zusätzliche Materialien oder Zusammensetzungen umfassen, die üblicherweise verwendet werden, um herkömmlichen Ruß herzustellen. Eine oder mehrere Beschickungen können auch eine Bor-enthaltende Verbindung enthalten.

[0030] Stromabwärts von dem Punkt, wo die erste Beschickung in die Beschickungseinspritzzone **3** des Reaktors eingespritzt wird, angeordnet, wird eine zweite Beschickung eingeführt, zum Beispiel durch den Ort **7**, in die Beschickungseinspritzzone **3**. Die zweite Beschickung kann in die Beschickungseinspritzzone zum Beispiel am Eintrittspunkt **10** gelangen. Die zweiten und anschließenden Beschickungen werden vorzugsweise bei der Zone von wesentlicher Reaktion zugesetzt, die ist, wo die früheren Beschickungen hauptsächlich zur Bildung von Aggregaten reagieren. Die zweite Beschickung umfasst eine Ruß-erzeugende Beschickung, eine Silizium-enthaltende Verbindung oder ein Gemisch davon. Wie im Fall der ersten Beschickung können andere zusätzliche Verbindungen oder Materialien auch als Teil der Beschickung eingeschlossen sein. Weiterhin kann die erste Beschickung und die zweite Beschickung die gleiche oder verschieden bezüglich der Beschickungen sein.

[0031] Wenn ein Zwei-Stufen-Reaktor für Zwecke einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird, falls die erste Beschickung eine Ruß-erzeugende Beschickung (ohne eine Silizium-enthaltende

Verbindung) enthält, dann umfasst die zweite Beschickung entweder ein Gemisch von einer Ruß-erzeugenden Beschickung und einer Silizium-enthaltenden Verbindung oder eine Silizium-enthaltende Verbindung allein. In anderen Worten, eine oder beide Beschickungen kann/können eine Ruß-erzeugende Beschickung enthalten und mindestens eine Beschickung wird zusätzlich eine Silizium-enthaltende Verbindung enthalten.

[0032] Zusätzlich können weitere Beschickungen in die Beschickungseinspritzzone durch zusätzliche Eintrittspunkte, die stromabwärts von den ersten und/oder zweiten Eintrittspunkten für die ersten und zweiten Beschickungen angeordnet sein können, eingeführt werden. Falls erforderlich, kann ein Reaktor modifiziert sein, um die Beschickungseinspritzzone zu verlängern, um die zusätzlichen Eintrittspunkte anzupassen.

[0033] Wenn für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ein Zwei-Stufen-Reaktor verwendet wird, um ein Aggregat herzustellen, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Phase, muss mindestens eine der Beschickungen eine Ruß-erzeugende Beschickung einschließen und mindestens eine der Beschickungen muss eine Silizium-enthaltende Beschickung enthalten. Somit, und nur als ein Beispiel, kann die erste Beschickung ein Gemisch von einer Ruß-erzeugenden Beschickung und einer Silizium-enthaltenden Verbindung einschließen, während die zweite Beschickung auch entweder ein Gemisch von einer Ruß-erzeugenden Beschickung und einer Silizium-enthaltenden Verbindung oder nur eine Silizium-enthaltende Verbindung einschließen kann. Die erste Beschickung und die zweite Beschickung können beide eine Ruß-erzeugende Beschickung einschließen und die zweite Beschickung kann auch eine Silizium-enthaltende Verbindung einschließen. Folglich ist fast jede Kombination von Beschickungen in dem Zwei-Stufen-Verfahren möglich, solange eine Ruß-erzeugende Beschickung und eine Silizium-enthaltende Verbindung entweder in den gleichen oder verschiedenen Beschickungen vorliegen. Wie bereits ausgewiesen, umfasst in einem Zwei-Stufen-Verfahren, wenn die erste Beschickung eine Ruß-erzeugende Beschickung (ohne eine Silizium-enthaltende Verbindung) umfasst, dann die zweite Beschickung ein Gemisch von einer Ruß-erzeugenden Beschickung und einer Silizium-enthaltenden Verbindung oder eine Silizium-enthaltenden Verbindung allein.

[0034] Es ist bevorzugt, dass die erste Beschickung eine Ruß-erzeugende Beschickung umfasst und dass mindestens etwa 5 Gewichtsprozent der Gesamtmenge von Ruß-erzeugender Beschickung, die in dem Verfahren verwendet wird, in der ersten Beschickung vorliegt. Bevorzugter liegen etwa 10 Gewichtsprozent bis etwa 100 Gewichtsprozent, und auch bevorzugter etwa 40 Gewichtsprozent bis etwa 100 Gewichtsprozent, der Gesamtmenge der Ruß-erzeugenden Beschickung, die in dem Verfahren verwendet werden, in der ersten Beschickung vor.

[0035] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Aggregat oder Silizium-behandelter Ruß der vorliegenden Erfindung unter Verwendung eines Mehrstufen-Reaktors hergestellt werden, worin der Reaktor mindestens drei Stufen zum Einführen von Beschickungen in den Reaktor aufweist. Die zweiten und dritten Stufen sowie beliebige zusätzliche Stufen können stromabwärts der ersten Stufe angeordnet sein. Wie früher ausgewiesen, können diese Stufen irgendwo stromabwärts angeordnet sein, solange es eine ausreichende Temperatur und Verweilzeit für den Silizium-behandelten Ruß gibt, um gebildet zu werden, bevor beliebiges Quenchen stattfindet. Jede der Beschickungen, die in die Stufen eingeführt wird, umfasst eine Ruß-erzeugende Beschickung, eine Silizium-enthaltende Verbindung oder ein Gemisch davon. Mindestens eine der Stufen umfasst eine Ruß-erzeugende Beschickung und mindestens eine der Stufen, die die gleiche Stufe, enthaltend die Ruß-erzeugende Beschickung, sein kann, umfasst eine Silizium-enthaltende Verbindung. Der Reaktor wird bei einer ausreichenden Temperatur gehalten, um die Silizium-enthaltende Verbindung zu zersetzen und die Ruß-erzeugende Beschickung zu pyrolysieren.

[0036] Wiederum Bezug nehmend auf die Figur, fließt das Gemisch der Beschickungen und heißer Verbrennungsgase stromabwärts durch Zonen **3** und **4**. In der Reaktionszone des Teils von dem Reaktor wird der Teil der Beschickung, der die Ruß-erzeugende Beschickung enthält, zu Ruß pyrolysiert, um die Kohlenstoffphase des Aggregats zu bilden. Der Beschickungsteil, der die Silizium-enthaltende Verbindung enthält, unterliegt Verflüchtigung und Zersetzung, und reagiert vorzugsweise mit anderen Spezies in der Reaktionszone und bildet eine Silizium-enthaltende Speziesphase. Das Vorliegen der Ruß-erzeugenden Beschickung und Silizium-enthaltender Verbindung in dem Reaktor führt zu dem Aggregat, das Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase umfasst. Die Silizium-enthaltende Spezies sind ein intrinsischer Teil des Aggregats und zum Teil des gleichen Aggregats wie die Kohlenstoffphase. Ein Beispiel von Silizium-enthaltender Spezies ist Siliziumdioxid. Neben verflüchtigen Verbindungen können zersetzbare Verbindungen, die nicht notwendigerweise verflüchtigbar sind, auch verwendet werden, um die Silizium-enthaltende Speziesphase der Aggregate der vorliegenden Erfindung zu ergeben. Wie früher ausgewiesen, können neben der Bildung des Aggregats, das eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-behandelte Speziesphase umfasst, Ruß und/oder Siliziumdioxid zusätzlich gebildet werden.

[0037] Die Reaktion in der Reaktionszone wird dann in der Quenchzone des Reaktors aufgehalten. Quench **8** ist stromabwärts der Beschickungseintrittspunkte und der Reaktionszone angeordnet, und sprüht ein Quenchingfluid, im Allgemeinen Wasser, in dem Strom von neu gebildeten Aggregaten oder Silizium-behandeltem Ruß und beliebigem Ruß und/oder Siliziumdioxid, das auch vorliegen kann. Das Quenchen dient zum Abkühlen der Aggregate oder Teilchen und zur Verminderung der Temperatur des gasförmigen Stroms und der Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit. Q ist der Abstand von dem Beginn der Reaktionszone **4** zum Quenchen **8** und wird gemäß der Position des Quenchens variieren. Wahlweise kann das Quenchen eingestuft sein oder bei verschiedenen Punkten in dem Reaktor stattfinden.

[0038] Nachdem die Aggregate oder Teilchen gestoppt werden, gelangen die gekühlten Gase und die Aggregate stromabwärts in jedes der herkömmlichen Kühl- und Trennmittel, wobei die Aggregate und jeglicher gemeinsam hergestellter Ruß und/oder Siliziumdioxid gewonnen werden. Die Abtrennung der Aggregate von dem Gasstrom wird durch herkömmliche Mittel, wie einen Präzipitator, Zyklonscheider, Beutelfilter oder andere, dem Fachmann bekannte Mittel leicht ausgeführt. Nachdem die Aggregate von dem Gasstrom getrennt wurden, werden sie gegebenenfalls einem Pelletisierungsschritt unterzogen.

[0039] Nützliche verflüchtigbare Silizium-enhaltende Verbindungen schließen jede Verbindung ein, die bei Ruß-Reaktortemperaturen verflüchtigbar ist. Beispiele schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Silikate, wie Tetraethoxy-orthosilikat (TEOS) und Tetramethoxy-orthosilikat, Silane, zum Beispiel Alkoxysilane, Alkylalkoxysilane und Arylalkylalkoxysilane, zum Beispiel Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Diethylpropylethoxysilan, Halogen-Organosilane, zum Beispiel Tetrachlorsilan, Trichlormethylsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Methyl ethyldichlorsilan, Dimethylethylchlorsilan, Dimethylethylbromsilan, Silikonöl, Polysiloxane und cyclische Polysiloxane, zum Beispiel Octamethylcyclotetrasiloxan (OMTS), Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan, und Silazane, zum Beispiel Hexamethyldisilazan. Neben verflüchtigbaren Verbindungen können die zersetzbaren Silizium-enhaltenden Verbindungen, die nicht notwendigerweise verflüchtigbar sind, auch verwendet werden, um den Silizium-behandelten Ruß zu ergeben. Silizium-enhaltende Verbindungen, die verwendet werden können, werden in Encyclopedia of Science and Engineering, Band 15, 2. Ausgabe, Seiten 204–308, und GB-Patent-Anmeldung 2 296 915, beide hierin durch Hinweis einbezogen, angeführt. Die Verwendbarkeit von diesen Verbindungen kann leicht durch deren Verflüchtigbarkeit und/oder Zersetzbarkeit bestimmt werden. Silizium-enhaltende Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht sind bevorzugt. Die Fließgeschwindigkeit der verflüchtigbaren Verbindung wird durch den Gewichtsprozentsatz an Silizium in dem Silizium-behandelten Ruß bestimmt.

[0040] Wenn die Silizium-enhaltende Verbindung im Wesentlichen gleichzeitig mit der Ruß-erzeugenden Beschickung eingeführt wird, wird/werden die Silizium-enhaltende Speziesphase(n) im Allgemeinen durch das gesamte Aggregat verteilt. Wenn die Silizium-enhaltende Verbindung zu der Reaktionszone bei einem Punkt, nachdem die Rußbildung begonnen hat (d. h. während der Bildung der Kohlenstoffphase), eingeführt wird, jedoch bevor der Reaktionsstrom dem Stoppen bzw. Quenchen unterzogen wurde, liegt die Silizium-enhaltende Speziesphase hauptsächlich bei oder nahe der Oberfläche des Aggregats vor, wird jedoch noch Teil des gleichen Aggregats wie die Kohlenstoffphase.

[0041] Im Allgemeinen können die erfindungsgemäßen Mehrphasen-Aggregate entweder in nichtagglomerierter Form, d. h. flockig bzw. locker, oder in agglomerierter Form verwendet werden. Das Mehrphasen-Aggregat kann, wie auf dem Fachgebiet bekannt, in Feucht- oder Trockenverfahren agglomeriert werden. Während des Feuchttagglomerationsverfahrens können verschiedene Arten von Pelletisierungsmitteln (zum Beispiel Bindemittel und dergleichen) zu dem pelletisierenden Wasser gegeben werden, siehe zum Beispiel WO96/29710, die hierin durch Hinweis einbezogen ist. Auch kann ein Kupplungsmittel an das Aggregat vor oder nach Pelletisierung gebunden werden, wie in US-Patent Anmeldungshummer 08/850 145, hierin in ihrer Gesamtheit durch Hinweis einbezogen, beschrieben.

[0042] Das erfindungsgemäße Aggregat kann durch eine oder mehrere der nachstehenden verschiedenen Eigenschaften gekennzeichnet werden. Zum Beispiel kann das Aggregat eine raue Oberfläche aufweisen, die durch den Unterschied zwischen BET-(N₂)-(Stickstoff)-Oberfläche und t-Fläche, die vorzugsweise im Bereich von etwa 2 bis etwa 100 m²/g liegt, gekennzeichnet werden. Für ein Aggregat mit t-Fläche oberhalb 100 m²/g ist der Unterschied zwischen BET-(N₂)-Oberfläche und t-Fläche vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 50 m²/g. Die Oberflächenrauigkeit des HF-behandelten Aggregats ist durch den Unterschied zwischen BET-(N₂)-Oberfläche und t-Fläche gekennzeichnet, der im Allgemeinen von etwa 1 bis etwa 50 m²/g, bevorzugter von etwa 5 bis etwa 40 m²/g, liegt. Nach der HF-Behandlung hat das Aggregat noch eine raue Oberfläche. Die Oberflächenrauigkeit des HF-behandelten Aggregats ist durch das Verhältnis des Unterschieds in der

BET-(N₂)-Oberfläche zwischen dem Aggregat nach und vor der HF-Behandlung zu dem Siliziumgehalt (in Gewichtsprozensatz) von der ursprünglichen Aggregatprobe ohne HF-Behandlung gekennzeichnet. Dieses Verhältnis ist vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 10 und bevorzugter etwa 0,5 bis etwa 5. Die durch DCP nach HF-Behandlung gemessene gewichtsmittlere Aggregatgröße wird im Allgemeinen um etwa 5% bis etwa 40%, verglichen mit einem unbehandelten Aggregat, vermindert. Eine signifikante Menge an Siliziumdioxid kann in dem Aggregat nach HF-Behandlung verbleiben. Der verbleibende Siliziumdioxid-Aschegehalt liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,05% bis etwa 1%, bezogen auf das Gewicht der HF-behandelten Probe. Diese Menge an Siliziumdioxidasche in dem Aggregat umfasst Siliziumdioxidasche, die aus der Silizium-enhaltenden Verbindung und nicht von einer beliebigen Ruß-erzeugenden Beschickung stammt. Die BET-Oberfläche der Siliziumdioxidasche in dem Aggregat, das nach thermischer Behandlung an der Luft bei 500°C hergestellt wurde, liegt im Allgemeinen von etwa 200 m²/g bis etwa 1000 m²/g und vorzugsweise im Bereich von etwa 200 m²/g bis etwa 700 m²/g. Wie früher ausgewiesen, ist jede Kombination für die verschiedenen Eigenschaften möglich und das Aggregat kann eine, beliebige zwei, beliebige drei, beliebige vier, beliebige fünf oder alle von den Eigenschaften aufweisen. Zusätzlich können alle von diesen Aggregaten im Allgemeinen Schwefel- und/oder Stickstoffanteile zwischen etwa 0,1 und etwa 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, enthalten.

[0043] Der Gewichtsprozensatz von Silizium in dem Silizium-behandelten Ruß liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1% bis etwa 25% und bevorzugter von etwa 0,5% bis etwa 10% und besonders bevorzugt von etwa 4% bis etwa 10 Gewichtsprozent oder von etwa 8% bis etwa 15 Gewichtsprozent des Aggregats. Von einem wirtschaftlichen Standpunkt ist die Verwendung von weniger Silizium zu dem Ausmaß, dass es die Kosten der Herstellung des Aggregats vermindert, bevorzugt, vorausgesetzt, annehmbare Leistungseigenschaften werden erreicht. Es wurde gefunden, dass das Einspritzen einer Silizium-enhaltenden Verbindung in den Rußreaktor eine Erhöhung in der Struktur (zum Beispiel CDBP) des Produkts ergeben kann.

[0044] Es ist bevorzugt, dass auch ein Verdünnungsmittel in jeder Beschickung vorliegt, einschließlich der Silizium-enhaltenden Verbindung. Das Verdünnungsmittel sollte verflüchtigbar und/oder zersetzbar sein, da es vorzugsweise in den Reaktor zusammen mit der Silizium-enhaltenden Verbindung eingespritzt werden wird. Das Verdünnungsmittel kann ebenso auch als eine Ruß-erzeugende Beschickung dienen. Zum Beispiel kann das Verdünnungsmittel Alkohol oder Gemische davon umfassen, die als die Ruß-erzeugende Beschickung sowie als das Verdünnungsmittel dienen können. Das Verdünnungsmittel ist vorzugsweise in der Lage, die Massenflussgeschwindigkeit der Beschickung zu erhöhen, worin sie enthalten ist, und/oder ist in der Lage, die Temperatur des Reaktors bei etwa dem Punkt der Einführung der Beschickung, die das Verdünnungsmittel enthält, zu senken. Die niedere Temperatur unterstützt beim Veranlassen, dass das Siliziumdioxid-Domänenaggregat feiner und zahlreicher vorliegt. Das Verdünnungsmittel kann eine Flüssigkeit und/oder ein Gas umfassen, und ist vorzugsweise mit den Silizium-enhaltenden Verbindungen mischbar, obwohl dies nicht notwendig ist. Weitere Beispiele für Verdünnungsmittel sind Wasser und auf Wasser basierende Lösungen. Das Verdünnungsmittel kann in jeder Menge vorliegen und liegt vorzugsweise in Mengen vor, die die Massenfließgeschwindigkeit der Beschickung erhöhen werden und/oder die Temperatur des Reaktors bei etwa dem Punkt der Einführung der Beschickung senken. Das Verdünnungsmittel kann auch in Beschickungen eingeschlossen werden, die keine beliebige Silizium-enhaltende Verbindung enthalten oder kann in einer getrennten Stufe eingeführt werden.

[0045] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein Aggregat, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Metall-enhaltende Speziesphase auch unter Verwendung eines Mehrstufen-Reaktors hergestellt werden, worin der Reaktor mindestens zwei Stufen zur Einführung der Beschickungen in den Reaktor aufweist. Die zweite, sowie beliebige zusätzliche Stufen, können stromabwärts der ersten Stufe angeordnet sein. Jede der Beschickungen, die in die Stufen eingeführt werden, umfasst eine Ruß-erzeugende Beschickung, eine Metall-enhaltende Verbindung oder ein Gemisch davon. Mindestens eine der Beschickungen umfasst eine Ruß-erzeugende Beschickung und mindestens eine der Beschickungen, die bei der gleichen Stufe vorliegen kann, welche die Ruß-erzeugende Beschickung enthält, umfasst eine Metall-enhaltende Verbindung. Zusätzlich umfassen beliebige der Beschickungen weiterhin eine Silizium-enhaltende Verbindung und/oder Bor-enhaltende Verbindung. Der Reaktor wird bei einer Temperatur gehalten, die ausreichend ist, um die Metall-enhaltende Verbindung zu zersetzen und um eine Kohlenstoffphase zu bilden (d. h. die Ruß-erzeugende Beschickung zu pyrolysieren). Falls überhaupt, liegt die Silizium-enhaltende Verbindung oder Bor-enhaltende Verbindung zusätzlich vor, wobei der Reaktor auch bei einer Temperatur gehalten werden sollte, die ausreichend ist, um die Silizium-enhaltende Verbindung oder Bor-enhaltende Verbindung zu zersetzen. Das durch dieses Verfahren gebildete Aggregat kann auch als ein Metall-behandelter Ruß oder ein Metall-behandeltes Rußaggregat betrachtet werden.

[0046] Der Metall-behandelte Ruß schließt einen Metall-enthaltenden Bereich, konzentriert bei oder nahe der Oberfläche des Aggregats (jedoch noch einen Teil des Aggregats ausmachend) oder innerhalb des Aggregats ein. Der Metall-behandelte Ruß umfasst somit zwei Phasen, wobei eine davon Kohlenstoff darstellt und die andere davon eine Metall-enthaltende Spezies darstellt. Die Metall-enthaltende Speziesphase, die in das Aggregat eingeschlossen ist, ist nicht an das Rußaggregat gebunden, wie ein Siliziumdioxid-Kupplungsmittel, oder auf ein vorgebildetes Aggregat beschichtet, ist jedoch tatsächlich Teil des gleichen Aggregats wie die Kohlenstoffphase. Weiterhin ist sie innerhalb der Bindungen der vorliegenden Erfindung zum Anwenden von mehr als einem Typ von Metall-enthaltender Verbindung in den Beschickungen. Wenn mehr als ein Typ von Metall-enthaltender Verbindung in den Beschickungen verwendet wird, dann würde ein Aggregat, umfassend eine Kohlenstoffphase und zwei oder mehrere verschiedene Metall-enthaltende Speziesphasen, gebildet werden. Wenn zusätzlich eine Silizium-enthaltende Verbindung in eine der Beschickungen eingeschlossen ist, dann würde eine Silizium-enthaltende Speziesphase auch als Teil des gleichen Aggregats gebildet, das die Kohlenstoffphase und die Metall-enthaltende(n) Speziesphase(n) enthält. Zusätzlich kann eine Bor-enthaltende Verbindung auch in die Beschickungen eingeschlossen sein, und würde, falls vorliegend, eine Borenhaltende Speziesphase als Teil des gleichen Aggregats bilden, das die Kohlenstoffphase und die Metall-enthaltende Speziesphase enthält. Folglich kann der Metall-behandelte Ruß, der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildet wird, zwei oder mehrere verschiedene Typen von Metall-enthaltenden Speziesphasen und/oder zusätzlichen Nicht-Metall-Speziesphasen aufweisen. Das zur Herstellung des Aggregats verwendete Verfahren, das eine Kohlenstoffphase und eine Silizium-enthaltende Speziesphase umfasst, kann im Wesentlichen verwendet werden, um das Aggregat herzustellen, das eine Kohlenstoffphase und eine Metall-enthaltende Speziesphase umfasst.

[0047] Neben dem Herstellen eines Aggregats, das eine Kohlenstoffphase und eine Metall-enthaltende Speziesphase umfasst, können Ruß und/oder Metalloxide sich auch aus dem erfindungsgemäßen Verfahren ergeben. Man könnte die wahlweise Bildung von einem oder mehreren Metalloxiden und/oder Ruß als gemeinsame Produkte des Verfahrens auffassen, die auch zusammen mit dem Aggregat, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Metall-enthaltende Speziesphase, vorliegen würden, und zusätzliche Vorteile bereitstellen würden, wenn sie in elastomere Zusammensetzungen eingearbeitet sind.

[0048] Die Metall-enthaltenden Spezies schließen Verbindungen ein, die Aluminium, Zink, Magnesium, Calcium, Titan, Vanadium, Kobalt, Nickel, Zirkonium, Zinn, Antimon, Chrom, Neodym, Blei, Tellur, Barium, Cäsium, Eisen und Molybdän enthalten. Vorzugsweise ist die Metall-enthaltende Speziesphase eine Aluminium- oder Zink-enthaltende Speziesphase. Die Metall-enthaltende Spezies schließt ein, ist jedoch nicht darauf begrenzt, Oxide von Metallen.

[0049] Verwendbare verflüchtigbare Verbindungen (d. h. die Metall-enthaltenden Verbindungen) schließen jede Verbindung ein, die bei Rußreaktortemperaturen verflüchtigbar ist. Beispiele schließen verflüchtigbare oder zersetzbare Verbindungen ein, die Aluminium, Zink, Magnesium, Calcium, Titan, Vanadium, Kobalt, Nickel, Zirkonium, Zinn, Antimon, Chrom, Neodym, Blei, Tellur, Barium, Cäsium, Eisen und Molybdän enthalten. Spezielle Beispiele schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Gutoxide, wie Aluminium(III)-n-butoxid und Aluminium(III)-s-butoxid, und Propoxide, wie Al(III)-isopropoxid. Beispiele für geeignete Zink-enthaltende Verbindungen schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Zinknaphthenat und Zinkoctoat. Andere Beispiele schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Magnesiummethoxid, Magnesiumisopropoxid, Calciumpropoxid, Titanisopropoxid, Kobaltnaphthenat, Zinndiethyloxid, Neodymoxalat und dergleichen. Die Fließgeschwindigkeit der verflüchtigen Verbindung wird den Gewichtsprozentsatz an Metall in dem behandelten Ruß bestimmen. Der Gewichtsprozentsatz von elementarem Metall (zum Beispiel elementarem Aluminium oder Zink) in dem Metall-behandelten Ruß wird im Allgemeinen von etwa 0,1% bis 25 Gewichtsprozent des Aggregats liegen, kann auf ein gewünschtes Niveau eingestellt werden, wie bis zu 50 Gewichtsprozent, größer als 50 Gewichtsprozent oder bis zu 99 Gewichtsprozent des Aggregats.

[0050] Neben verflüchtigen Verbindungen können auch zersetzbare Metall-enthaltende Verbindungen, die nicht notwendigerweise verflüchtigbar sind, verwendet werden, um den Metall-behandelten Ruß zu ergeben.

[0051] Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aggregate können in elastomere Compounds eingearbeitet werden, die zusätzlich mit einem oder mehreren Kupplungsmitteln compoundiert werden können, um weiterhin die Eigenschaften des elastomeren Compounds zu verstärken. Wie hierin verwendete Kupplungsmittel schließen ein, sind jedoch nicht begrenzt auf Verbindungen, die in der Lage sind, Füllstoffe, wie Ruß oder Siliziumdioxid, an ein Elastomer zu koppeln. Von den zum Kuppeln von Siliziumdioxid oder Ruß an ein Elastomer verwendbaren Kupplungsmitteln wird erwartet, dass sie auf den mit Silizium behandelten Rußen verwendbar sind. Verwendbare Kupplungsmittel schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Silan-

kupplungsmittel, wie Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Si-69), 3-Thiocyanatopropyl-triethoxysilan (Si-264, von Degussa AG, Deutschland), γ -Mercaptopropyl-trimethoxysilan (A189, von Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut); Zirconatkupplungsmittel, wie Zirconium-dineoalkanolato-di(3-mercapto)propionato-O (NZ 66A, von Kenrich Petrochemicals, Inc., of Bayonne, N. J.); Titanatkupplungsmittel; Nitrokupplungsmittel, wie N,N'-Bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexan (Sumifine 1162, von Sumitomo Chemical Co., Japan); Polyalkoxysiloxan (zum Beispiel Zeruma von The Yokohama Rubber Co. Ltd., Japan); und Gemische von Beliebigen der Vorangehenden. Die Kupplungsmittel können als ein Gemisch mit einem geeigneten Träger, zum Beispiel X50-S, das ein Gemisch von Si-69 und N330 Ruß, erhältlich von Degussa AG, darstellt, bereitgestellt werden.

[0052] Der Silizium-behandelte Ruß, der in das erfindungsgemäße elastomere Compound eingearbeitet ist, kann oxidieren und/oder mit einem Kupplungsmittel kombiniert werden. Geeignete Oxidationsmittel schließen Salpetersäure und Ozon ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt. Kupplungsmittel, die mit den oxidierten Rußen verwendet werden können, schließen beliebige der vorstehend angeführten Kupplungsmittel ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt.

[0053] Weiterhin können die Silizium-behandelten Ruße und/oder Metall-behandelten Ruße der vorliegenden Erfindung eine daran gebundene organische Gruppe aufweisen.

[0054] Ein Verfahren zum Binden einer organischen Gruppe an ein Aggregat beinhaltet die Reaktion von mindestens einem Diazoniumsalz mit einem Aggregat, in Abwesenheit von einem äußerlich angelegten Strom, der ausreichend ist, um das Diazoniumsalz zu reduzieren. Das heißt, die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Aggregat verläuft ohne eine äußere Quelle von Elektronen, ausreichend, um das Diazoniumsalz zu reduzieren. Gemische von verschiedenen Diazoniumsalzen können in dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendet werden. Dieses Verfahren kann unter einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen und in jedem Typ des Reaktionsmediums ausgeführt werden, einschließlich sowohl aprotische als auch aprotische Lösungsmittelsysteme oder Aufschlammungen.

[0055] In einem weiteren Verfahren reagiert mindestens ein Diazoniumsalz mit einem Aggregat in einem erdichten Reaktionsmedium. Gemische von verschiedenen Diazoniumsalzen können in diesem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Dieses Verfahren kann unter einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen ausgeführt werden.

[0056] Vorzugsweise wird in beiden Verfahren das Diazoniumsalz in situ gebildet. Falls erwünscht, kann in jedem Verfahren das Rußprodukt isoliert und durch auf dem Fachgebiet bekannte Mittel getrocknet werden. Weiterhin kann das erhaltene Rußprodukt behandelt werden, um Verunreinigungen durch bekannte Techniken zu entfernen. Die verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen von diesen Verfahren werden nachstehend erörtert.

[0057] Diese Verfahren können unter einer breiten Vielzahl von Bedingungen ausgeführt werden und sind im Allgemeinen nicht durch eine beliebige besondere Bedingung begrenzt. Die Reaktionsbedingungen müssen derart sein, dass das einzelne Diazoniumsalz ausreichend stabil ist, um zu erlauben, dass es mit dem Silizium-behandelten Ruß reagiert. Somit können die Verfahren unter Reaktionsbedingungen ausgeführt werden, wenn das Diazoniumsalz kurzlebig ist. Die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Silizium-behandelten Ruß findet zum Beispiel über einen breiten Bereich von pH-Wert und Temperatur statt. Die Verfahren können bei saurem, neutralem und basischem pH-Wert ausgeführt werden. Vorzugsweise liegt der pH-Wert im Bereich von etwa 1 bis 9. Die Reaktionstemperatur kann vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 100°C liegen.

[0058] Die auf dem Fachgebiet bekannten Diazoniumsalze können zum Beispiel durch die Reaktion von primären Aminen mit wässrigen Lösungen von salpetriger Säure gebildet werden. Eine allgemeine Erörterung von Diazoniumsalzen und Verfahren zu deren Herstellung wird in Morrison und Boyd, Organic Chemistry, 5. Ausgabe, Seiten 973–983 (Allynand Bacon, Inc. 1987), und March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures, 4. Ausgabe, (Wiley, 1992), gefunden. Gemäß dieser Erfindung ist ein Diazoniumsalz eine organische Verbindung mit einer oder mehreren Diazoniumgruppen.

[0059] Das Diazoniumsalz kann vor der Reaktion mit dem Silizium-behandelten Ruß, oder bevorzugter in situ, unter Anwendung von auf dem Fachgebiet bekannten Techniken, hergestellt werden. Die In-situ-Erzeugung erlaubt auch die Verwendung von instabilen Diazoniumsalzen, wie Alkyldiazoniumsalzen, und vermeidet nicht notwendiges Handhaben oder Manipulation des Diazoniumsalzes. In besonders bevorzugten Verfahren werden sowohl die salpetrige Säure als auch das Diazoniumsalz in situ erzeugt.

[0060] Ein, wie auf dem Fachgebiet bekanntes Diazoniumsalz kann durch Umsetzen eines primären Amins, eines Nitrits und einer Säure hergestellt werden. Das Nitrit kann jedes Metallnitrit, vorzugsweise Lithiumnitrit, Natriumnitrit, Kaliumnitrit oder Zinknitrit, oder beliebiges organisches Nitrit, wie zum Beispiel Isoamylnitrit oder Ethylnitrit, sein. Die Säure kann jede Säure, anorganisch oder organisch, sein, die bei der Erzeugung des Diazoniumsalzes wirksam ist. Bevorzugte Säuren schließen Salpetersäure, HNO_3 , Salzsäure, HCl und Schwefelsäure, H_2SO_4 , ein.

[0061] Das Diazoniumsalz kann durch Umsetzen des primären Amins mit einer wässrigen Lösung von Stickstoffdioxid erzeugt werden. Die wässrige Lösung von Stickstoffdioxid, $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$, liefert die zum Erzeugen des Diazoniumsalzes benötigte salpetrige Säure.

[0062] Das Erzeugen des Diazoniumsalzes in Gegenwart von überschüssiger HCl kann weniger bevorzugt sein als andere Alternativen, weil HCl für Edelstahl korrosiv ist. Die Erzeugung des Diazoniumsalzes mit $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ hat den zusätzlichen Vorteil, dass es für Edelstahl oder andere Metalle, die üblicherweise für Reaktionsgefäße verwendet werden, weniger korrosiv ist. Die Erzeugung unter Anwendung von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ oder $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_2$ ist auch relativ nicht-korrosiv.

[0063] Im Allgemeinen erfordert das Erzeugen eines Diazoniumsalzes aus einem primären Amin, einem Nitrit und einer Säure zwei Äquivalente von Säure, die auf der Menge an angewendetem Amin basieren. In einem In-situ-Verfahren kann das Diazoniumsalz unter Verwendung eines Äquivalents der Säure erzeugt werden. Wenn das primäre Amin eine starke Säuregruppe enthält, kann das Zusetzen einer getrennten Säure nicht notwendig sein.

[0064] Die Säuregruppe oder -gruppen des primären Amins kann/können eine oder beide der benötigten Äquivalente an Säure zuführen. Wenn das primäre Amin eine starke Säuregruppe enthält, wird vorzugsweise entweder keine zusätzliche Säure oder bis zu einem Äquivalent von zusätzlicher Säure zu einem erfindungsgemäßen Verfahren gegeben, um das Diazoniumsalz in situ zu erzeugen. Ein leichter Überschuss an zusätzlicher Säure kann verwendet werden. Ein Beispiel für ein solches primäres Amin ist para-Aminobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure).

[0065] Im Allgemeinen sind Diazoniumsalze thermisch instabil. Sie werden typischerweise in Lösung bei niedrigen Temperaturen, wie $0-5^\circ\text{C}$, hergestellt und ohne Isolierung des Salzes verwendet. Das Erhitzen von Lösungen von einigen Diazoniumsalzen kann Stickstoff freisetzen und entweder die entsprechenden Alkohole in sauren Medien oder die organischen freien Reste in basischen Medien bilden.

[0066] Jedoch muss das Diazoniumsalz nur ausreichend stabil sein, um Reaktion mit dem Silizium-behandelten Ruß zu erlauben. Somit können die Verfahren mit einigen Diazoniumsalzen ausgeführt werden, die andererseits als instabil und anfällig für Zersetzung betrachtet werden. Einige Zersetzungsverfahren können mit der Reaktion zwischen dem Silizium-behandelten Ruß und dem Diazoniumsalz konkurrieren und können die Gesamtanzahl an organischen Gruppen, die an dem Silizium-behandelten Ruß gebunden sind, vermindern. Weiterhin kann die Reaktion bei erhöhten Temperaturen ausgeführt werden, wo viele Diazoniumsalze für Zersetzung anfällig sein können. Erhöhte Temperaturen können auch in vorteilhafter Weise die Löslichkeit des Diazoniumsalzes in dem Reaktionsmedium erhöhen und ihr Handhaben während des Verfahrens verbessern. Jedoch können erhöhte Temperaturen etwas Verlust des Diazoniumsalzes aufgrund anderer Zersetzungsverfahren ergeben.

[0067] Reagenzien können zugegeben werden, um in situ das Diazoniumsalz zu einer Suspension von Silizium-behandeltem Ruß in dem Reaktionsmedium, zum Beispiel Wasser, zu bilden. Somit kann eine Rußsuspension verwendet werden, die bereits ein oder mehrere Reagenzien enthält, um das Diazoniumsalz zu erzeugen und das Verfahren durch Zusetzen der verbleibenden Reagenzien auszuführen.

[0068] Reaktionen zum Bilden eines Diazoniumsalzes sind mit einer großen Vielzahl von funktionellen Gruppen, die üblicherweise in organischen Verbindungen gefunden werden, kompatibel. Somit begrenzt nur die Verfügbarkeit eines Diazoniumsalzes zur Reaktion mit einem Silizium-behandelten Ruß die erfindungsgemäßen Verfahren.

[0069] Die Verfahren können in jedem Reaktionsmedium ausgeführt werden, das die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Silizium-behandelten Ruß ablaufen lässt. Vorzugsweise ist das Reaktionsmedium ein auf einem Lösungsmittel basierendes System. Das Lösungsmittel kann ein aprotisches Lösungsmittel, ein aprotisches Lösungsmittel oder ein Gemisch von Lösungsmitteln sein. Protische Lösungsmittel sind Lösungsmittel,

wie Wasser oder Methanol, die einen Wasserstoff, gebunden an einen Sauerstoff oder Stickstoff, enthalten, und somit ausreichend sauer sind, um Wasserstoffbindungen zu bilden. Agrotische Lösungsmittel sind Lösungsmittel, die keinen sauren Wasserstoff, wie vorstehend definiert, enthalten. Agrotische Lösungsmittel schließen zum Beispiel Lösungsmittel, wie Hexane, Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril und Benzonitril, ein. Für eine Erörterung von erotischen und aprotischen Lösungsmitteln siehe Morrison und Boyd, Organic Chemistry, 5. Ausgabe, Seiten 228–231 (Allyn and Bacon, Inc. 1987).

[0070] Die Verfahren werden vorzugsweise in einem erotischen Reaktionsmedium ausgeführt, das heißt, in einem erotischen Lösungsmittel allein oder in einem Gemisch von Lösungsmitteln, das mindestens ein erotisches Lösungsmittel enthält. Bevorzugte Protische Medien schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Wasser, wässrige Medien, die Wasser und andere Lösungsmittel enthalten, Alkohole und beliebige Medien, die einen Alkohol enthalten, oder Gemische von solchen Medien.

[0071] Die Reaktion zwischen einem Diazoniumsalz und einem Silizium-behandelten Ruß kann mit jeder Art von Silizium-behandeltem Ruß, zum Beispiel in flockiger oder pelletierter Form, stattfinden. In einer Ausführungsform, die zum Vermindern der Herstellungskosten aufgebaut ist, findet die Reaktion während eines Verfahrens zum Bilden von Silizium-behandelten Rußpellets statt. Zum Beispiel kann ein Silizium-behandeltes Rußprodukt der Erfindung in einer trockenen Trommel durch Sprühen einer Lösung oder Aufschlammung von einem Diazoniumsalz auf einen Silizium-behandelten Ruß hergestellt werden. Alternativ kann das Silizium-behandelte Rußprodukt durch Pelletisieren eines Silizium-behandelten Rußes in Gegenwart eines Lösungsmittelsystems, wie Wasser, das das Diazoniumsalz oder die Reagenzien enthält, um das Diazoniumsalz in situ zu erzeugen, hergestellt werden. Wässrige Lösungsmittelsysteme sind bevorzugt. Folglich stellt eine weitere Ausführungsform ein Verfahren zum Bilden eines pelletisierten Silizium-behandelten Rußes bereit, umfassend die Schritte von: Einführen eines Silizium-behandelten Rußes und einer wässrigen Aufschlammung oder Lösung von einem Diazoniumsalz in einen Pelletisierer, Umsetzen des Diazoniumsalzes mit dem Silizium-behandelten Ruß, um eine organische Gruppe an den Silizium-behandelten Ruß zu binden, und Pelletisieren des erhaltenen Silizium-behandelten Rußes mit einer gebundenen organischen Gruppe. Das pelletisierte Silizium-behandelte Rußprodukt kann dann unter Verwendung herkömmlicher Techniken getrocknet werden.

[0072] Im Allgemeinen erzeugen die Verfahren anorganische Nebenprodukte, wie Salze. In einigen Endanwendungen, wie jenen, die nachstehend erörtert werden, können diese Nebenprodukte unerwünscht sein. Verschiedene mögliche Wege zur Herstellung eines Silizium-behandelten Rußprodukts ohne unerwünschte anorganische Nebenprodukte oder Salze sind wie nachstehend:

Erstens kann das Diazoniumsalz vor der Verwendung durch Entfernen des unerwünschten anorganischen Nebenprodukts unter Anwendung von auf dem Fachgebiet bekannten Mitteln gereinigt werden. Zweitens kann das Diazoniumsalz mit der Verwendung eines organischen Nitrits als dem Diazotisierungsmittel erzeugt werden, was den entsprechenden Alkohol, anstatt eines anorganischen Salzes, ergibt. Drittens, wenn das Diazoniumsalz aus einem Amin mit einer Säuregruppe und wässrigem NO_2 erzeugt wird, werden keine anorganischen Salze gebildet. Andere Wege können dem Fachmann bekannt sein.

[0073] zusätzlich zu den anorganischen Nebenprodukten kann ein Verfahren auch organische Nebenprodukte erzeugen. Sie können zum Beispiel durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernt werden. Andere Wege zum Gewinnen von Produkten ohne unerwünschte organische Nebenprodukte können dem Fachmann bekannt sein und schließen Waschen oder Entfernen von Ionen durch Umkehrosmose ein.

[0074] Die Reaktion zwischen einem Diazoniumsalz und einem Silizium-behandelten Ruß bildet ein Silizium-behandeltes Rußprodukt mit einer organischen Gruppe, die an den Silizium-behandelten Ruß gebunden ist. Das Diazoniumsalz kann die an den Silizium-behandelten Ruß zu bindende, organische Gruppe enthalten. Es kann möglich sein, die Silizium-behandelten Rußprodukte dieser Erfindung durch andere dem Fachmann bekannte Mittel herzustellen.

[0075] Die organische Gruppe kann eine aliphatische Gruppe, eine cyclische organische Gruppe oder eine organische Verbindung mit einem aliphatischen Teil und einem cyclischen Teil sein. Wie vorstehend erörtert, kann das in den Verfahren angewendete Diazoniumsalz von einem primären Amin mit einer von diesen Gruppen, und in der Lage zum Bilden – auch vorübergehend – eines Diazoniumsalzes, abgeleitet sein. Die organische Gruppe kann substituiert oder unsubstituiert, verzweigt oder unverzweigt sein. Aliphatische Gruppen schließen zum Beispiel Gruppen ein, die von Alkanen, Alkenen, Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Kohlenhydraten abgeleitet sind. Cyclische organische Gruppen schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, alicyclische Kohlenwasserstoffgruppen (zum Beispiel Cycloalkyle, Cycloalkenyle), heterocyclische Kohlenwasserstoffgruppen (zum Beispiel Pyrrolidiny, Pyrroliny, Piperidiny, Morpholiny und derglei-

chen), Arylgruppen (zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und dergleichen), und Heteroarylgruppen (Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Thienyl, Thiazolyl, Furyl, Indolyl und dergleichen). Wenn sich die sterische Hinderung von einer substituierten organischen Gruppe erhöht, kann die Anzahl an organischen Gruppen, die an den Silizium-behandelten Ruß aus der Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Silizium-behandelten Ruß gebunden sind, gesenkt werden.

[0076] Wenn die organische Gruppe substituiert ist, kann sie jede funktionelle Gruppe, die mit der Bildung eines Diazoniumsalzes kompatibel ist, enthalten. Bevorzugte funktionelle Gruppen schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, R, OR, COR, COOR, OCOR, Carboxylatsalze, wie COOLi , COONa , COOK , COO-NR_4^+ , Halogen, CN, NR_2 , SO_3H , Sulfonatsalze, wie SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{-NR}_4^+$, OSO_3H , $\text{OSO}_3\text{-Salze}$, NR(COR) , CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , Phosphonatsalze, wie PO_3HNa und PO_3Na_2 , Phosphatsalze, wie OPO_3HNa und OPO_3Na_2 , N=NR , NR_3^+X^- , PR_3^+X^- , S_kR , SSO_3H , $\text{SSO}_3\text{-Salze}$, $\text{SO}_2\text{NRR}'$, SO_2SR , SNRR' , SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-Piperazindiyl)-SR, 2-(1,3-Dithianyl)-2-(1,3-dithiolanyl), SOR und SO_2R . R und R', die gleich oder verschieden sein können, sind unabhängig Wasserstoff, verzweigter oder unverzweigter, substituiertes oder unsubstituiertes, gesättigter oder ungesättigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylaryl, oder substituiertes oder unsubstituiertes Arylalkyl. Die ganze Zahl k liegt im Bereich von 1–8 und vorzugsweise von 2–4. Das Anion X^- ist ein Halogenid oder ein Anion, abgeleitet von einer Mineral- oder organischen Säure. Q ist $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$, oder $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$, worin w eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist und x und z ganze Zahlen von 1 bis 6 sind.

[0077] Eine bevorzugte organische Gruppe ist eine aromatische Gruppe der Formel A_yAr , die einem primären Amin der Formel A_yArNH_2 entspricht. In dieser Formel haben die Variablen die nachstehenden Bedeutungen: Ar ist ein aromatischer Rest, wie eine Aryl- oder Heteroarylgruppe. Vorzugsweise ist Ar ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Pyridinyl, Benzothiadiazolyl und Benzothiazolyl; A ist ein Substituent an dem aromatischen Rest, unabhängig ausgewählt aus einer wie vorstehend beschriebenen, bevorzugten funktionellen Gruppe, oder A ist ein linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest (vorzugsweise enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome), unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren von jenen funktionellen Gruppen; und y ist eine ganze Zahl von 1 bis zu der Gesamtanzahl an Resten -CH in dem aromatischen Rest. Zum Beispiel ist y eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn Ar Phenyl darstellt, 1 bis 7, wenn Ar Naphthyl darstellt, 1 bis 9, wenn Ar Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Biphenyl darstellt, oder 1 bis 4, wenn Ar Pyridinyl darstellt. In der vorstehenden Formel sind spezielle Beispiele für R und R' $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$.

[0078] Eine weitere bevorzugte Reihe von organischen Gruppen, die an den Silizium-behandelten Ruß gebunden sein können, sind organische Gruppen, die mit einer ionischen oder einer ionisierbaren Gruppe als einer funktionellen Gruppe substituiert sind. Eine ionisierbare Gruppe ist jene, die eine ionische Gruppe in dem Medium zur Anwendung bilden kann. Die ionische Gruppe kann eine anionische Gruppe oder eine kationische Gruppe sein und die ionisierbare Gruppe kann ein Anion oder ein Kation bilden.

[0079] Ionisierbare funktionelle Gruppen, die Anionen bilden, schließen zum Beispiel saure Gruppen oder Salze von sauren Gruppen ein. Die organischen Gruppen schließen deshalb Gruppen ein, die von organischen Säuren abgeleitet sind. Wenn sie vorzugsweise eine ionisierbare Gruppe, die ein Anion bildet, enthält, hat eine solche organische Gruppe a) eine aromatische Gruppe und b) mindestens eine saure Gruppe mit einem pKa-Wert von weniger als 11, oder mindestens ein Salz von einer sauren Gruppe mit einem pKa-Wert von weniger als 11, oder ein Gemisch von mindestens einer sauren Gruppe mit einem pKa-Wert von weniger als 11 und mindestens ein Salz von einer sauren Gruppe mit einem pKa-Wert von weniger als 11. Der pKa-Wert der sauren Gruppe bezieht sich auf den pKa-Wert der organischen Gruppe als ein Ganzes, nicht gerade den sauren Substituenten. Bevorzugter ist der pKa-Wert weniger als 10 und besonders bevorzugt weniger als 9. Vorzugsweise ist die aromatische Gruppe von der organischen Gruppe direkt an den Silizium-behandelten Ruß gebunden. Die aromatische Gruppe kann weiterhin substituiert, zum Beispiel mit Alkylgruppen, oder unsubstituiert sein. Bevorzugter ist die organische Gruppe eine Phenyl- oder eine Naphthylgruppe und die saure Gruppe ist eine Sulfonsäuregruppe, eine Sulfinsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder eine Carbonsäuregruppe. Beispiele für diese sauren Gruppen und deren Salze werden vorstehend erörtert. Bevorzugter ist die organische Gruppe eine substituierte oder unsubstituierte Sulfophenylgruppe oder ein Salz davon; eine substituierte oder unsubstituierte (Polysulfo)phenylgruppe oder ein Salz davon; eine substituierte oder unsubstituierte Sulfonaphthylgruppe oder ein Salz davon; oder eine substituierte oder unsubstituierte (Polysulfo)naphthylgruppe oder ein Salz davon. Eine bevorzugte substituierte Sulfophenylgruppe ist eine Hydroxysulfophenylgruppe oder ein Salz davon.

[0080] Spezielle organische Gruppen mit einer ionisierbaren funktionellen Gruppe, die ein Anion bildet (und deren entsprechende primäre Amine), sind p-Sulfophenyl (p-Sulfanilsäure), 4-Hydroxy-3-sulfophenyl (2-Hydroxy-5-amino-benzolsulfonsäure) und 2-Sulfoethyl (2-Amino-ethan-sulfonsäure). Andere organische Gruppen mit ionisierbaren funktionellen Gruppen, die Anionen bilden, können auch verwendet werden.

[0081] Amine geben Beispiele von ionisierbaren funktionellen Gruppen wieder, die kationische Gruppen bilden. Zum Beispiel können Amine protoniert sein, um Ammoniumgruppen in sauren Medien zu bilden. Vorzugsweise hat eine organische Gruppe mit einem Amins substituenten einen pK_b -Wert von weniger als 5. Quaternäre Ammoniumgruppen ($-NR_3^+$) und quaternäre Phosphoniumgruppen ($-PR_3^+$) geben auch Beispiele für kationische Gruppen wieder. Vorzugsweise enthält die organische Gruppe eine aromatische Gruppe, wie eine Phenyl- oder eine Naphthylgruppe, und eine quaternäre Ammonium- oder eine quaternäre Phosphoniumgruppe. Die aromatische Gruppe ist vorzugsweise direkt an den Ruß gebunden. Quaternisierte cyclische Amine und auch quaternisierte aromatische Amine können als die organische Gruppe ebenfalls verwendet werden. Somit können N-substituierte Pyridiniumverbindungen, wie N-Methyl-pyridyl, in dieser Hinsicht verwendet werden. Beispiele für organische Gruppen schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, $(C_5H_4N)C_2H_5^+$, $C_6H_4(NC_5H_5)^+$, $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$, $(C_5H_4N)CH_3^+$ und $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$.

[0082] Ein Vorteil von den Silizium-behandelten Rußprodukten mit einer gebundenen organischen Gruppe, substituiert mit einer ionischen oder einer ionisierbaren Gruppe, ist, dass das Silizium-behandelte Rußprodukt ein erhöhtes Wasserdispergiervermögen, bezüglich des entsprechenden unbehandelten Rußes, aufweisen kann. Das Wasserdispergiervermögen von einem Silizium-behandelten Rußprodukt erhöht die Anzahl an organischen Gruppen, die an den Silizium-behandelten Ruß mit einer ionisierbaren Gruppe gebunden sind, oder die Anzahl von ionisierbaren Gruppen, die an eine gegebene organische Gruppe gebunden sind. Somit sollte das Erhöhen der Anzahl von ionisierbaren Gruppen, die mit dem Silizium-behandelten Rußprodukt verbunden sind, ihr Wasserdispergiervermögen erhöhen und erlaubt die Steuerung des Wasserdispergiervermögens zu einem gewünschten Niveau. Es kann angemerkt werden, dass das Wasserdispergiervermögen von einem Silizium-behandelten Rußprodukt, das ein Amin als die organische Gruppe, gebunden an den Silizium-behandelten Ruß, enthält, durch Ansäuern des wässrigen Mediums gesteigert werden kann.

[0083] Weil das Wasserdispergiervermögen von den Silizium-behandelten Rußprodukten zu einigem Ausmaß von der Ladungsstabilisierung abhängt, ist es bevorzugt, dass die Innenstärke des wässrigen Mediums weniger als 0,1 molar ist. Bevorzugter ist die Innenstärke weniger als 0,01 molar.

[0084] Wenn ein solches, in Wasser dispergierbares, Siliziumbehandeltes Rußprodukt hergestellt wird, ist es bevorzugt, dass die ionischen oder ionisierbaren Gruppen in dem Reaktionsmedium ionisiert werden. Die erhaltene Produktlösung oder Aufschlämmung kann wie sie ist verwendet werden, oder vor der Anwendung verdünnt werden. Alternativ kann das Silizium-behandelte Rußprodukt durch Techniken, die für herkömmliche Ruße verwendet werden, getrocknet werden. Diese Techniken schließen Trocknen in einem Ofen und Umluftöfen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt. Übertrocknen kann jedoch einen Verlust des Grades des Wasserdispergiervermögens verursachen.

[0085] Zusätzlich zu ihrem Wasserdispergiervermögen können Silizium-behandelte Rußprodukte mit einer organischen Gruppe, substituiert mit einer ionischen oder einer ionisierbaren Gruppe, auch in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Formamid, dispergierbar sein. In Alkoholen, wie Methanol oder Ethanol, erhöht die Anwendung von komplexierenden Mitteln, wie Kronenethern, das Dispergiervermögen von Silizium-behandelten Rußprodukten mit einer organischen Gruppe, die ein Metallsalz von einer sauren Gruppe enthält.

[0086] Aromatische Sulfide umfassen eine weitere Gruppe von bevorzugten organischen Gruppen. Silizium-behandelte Rußprodukte mit aromatischen Sulfidgruppen sind besonders in Kautschukzusammensetzungen verwendbar. Diese aromatischen Sulfide können durch die Formeln $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ oder $A-(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr''$ wiedergegeben werden, worin Ar und Ar' unabhängig substituierte oder unsubstituierte Arylen- oder Heteroarylengruppen darstellen, Ar'' eine Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt, k 1 bis 8 ist und q und r 0–4 sind. Substituierte Arylgruppen würden substituierte Alkylarylgruppen einschließen. Bevorzugte Arylengruppen schließen Phenylengruppen, insbesondere p-Phenylengruppen, oder Benzothiazolylengruppen ein. Bevorzugte Arylgruppen schließen Phenyl, Naphthyl und Benzothiazolyl ein. Die Anzahl an vorliegendem Schwefel, definiert durch k, liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 4. Bevorzugte Silizium-behandelte Rußprodukte sind jene mit einer gebundenen aromatischen organischen Sulfidgruppe der Formel $-(C_6H_4)_k-S_k-(C_6H_4)_r$, worin k eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und bevorzugter, worin k im Bereich von 2 bis 4 liegt. Besonders bevorzugte aromatische Sulfidgruppen sind Bis-para- $-(C_6H_4)_2-S_2-(C_6H_4)_r$ und para- $-(C_6H_4)_k-S_2-(C_6H_5)$.

Die Diazoniumsalze von diesen aromatischen Sulfidgruppen können in geeigneter Weise aus deren entsprechenden primären Aminen, $H_2N-Ar-S_k-Ar'-NH_2$ oder $H_2N-Ar-S_k-Ar''$, hergestellt werden. Bevorzugte Gruppen schließen Dithio-di-4,1-phenylen, Tetrathiodi-4,1-phenylen, Phenylthiophenyl, Dithio-di-4,1-(3-chlorphenylen), $-(4-C_6H_4)-S-S-(2-C_7H_4NS)$, $-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-OH$, $-6-(2-C_7H_3NS)-SH$, $-(4-C_6H_4)-CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH_2CH_2-S-S-S-CH_2CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(2-C_6H_4)-S-S-(2-C_6H_4)-$, $-(3-C_6H_4)-S-S-(3-C_6H_4)-$, $-6-(CrH_3N_2S)$, $-6-(2-C_7H_3NS)-S-NRR'$, worin RR' $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-(4-C_6H_4)-S-S-S-S-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH=CH_2$, $-(4-C_6H_4)S-SO_3H$, $-(4-C_6H_4)-SO_2NH-(4-C_6H_4)-S-S-(4-C_6H_4)-NHSO_2-(4-C_6H_4)-$, $-6-(2-C_7H_3NS)-S-S-2-(6-C_7H_3NS)-$, $-(4-C_6H_4)-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-SO_2-S-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH_2-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(3-C_6H_4)-CH_2-S-CH_2-(3-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-CH_2-S-S-CH_2-(4-C_6H_4)-$, $-(3-C_6H_4)-CH_2-S-S-CH_2-(3-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-S-$ darstellt, NRR' , worin RR' $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-(4-C_6H_4)-SO_2NH-CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2-NHSO_2-(4-C_6H_4)-$, $-(4-C_6H_4)-2-(1,3-Dithianyl)$ darstellt, und $-(4-C_6H_4)-S-(1,4-Piperizindyl)S-(4-C_6H_4)-$ ein.

[0087] Eine weitere bevorzugte Reihe von organischen Gruppen, die an den Ruß gebunden sein können, sind organische Gruppen mit einem Aminophenyl, wie $(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-CH_2-(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-SO_2-(C_6H_4)-NH_2$. Bevorzugte organische Gruppen schließen auch aromatische Sulfide, wiedergegeben durch die Formeln $Ar-S_n-Ar'$ oder $Ar-Sn-Ar''$, worin Ar und Ar' unabhängig Arylgruppen darstellen, Ar'' ein Aryl darstellt und n 1 bis 8 ist, ein. Verfahren zum Binden solcher organischer Gruppen an Ruß werden in US-Pat. Nummern 5 554 739 und 5 559 169; US-Patentanmeldung Ser. Nr. 08/356 660 und Ser. Nr. 08/572 525; und PCT Veröffentlichte Patent-Anmeldungen Nummern WO 96/18688 und WO 96/18696, wobei alle von den Offenbarungen davon vollständig durch Hinweis hierin einbezogen sind, erörtert.

[0088] Wie bereits ausgewiesen, kann der Silizium-behandelte Ruß oder Metall-behandelte Ruß auch modifiziert sein, um mindestens eine organische Gruppe aufzuweisen, die an den Silizium-behandelten Ruß gebunden ist. Alternativ kann ein Gemisch von Silizium-behandeltem Ruß und/oder einem Metall-behandelten Ruß mit einem modifizierten Ruß mit mindestens einer gebundenen organischen Gruppe verwendet werden.

[0089] Weiterhin ist es innerhalb der Grenzen dieser Anmeldung, auch ein Gemisch von Siliziumdioxid und Silizium-behandeltem Ruß und/oder Metall-behandeltem Ruß anzuwenden. Auch kann eine Kombination von zusätzlichen Komponenten mit dem Silizium-behandelten Ruß oder Metall-behandeltem Ruß verwendet werden, wie eine oder mehrere der Nachstehenden:

- a) Silizium-behandelter Ruß mit einer gebundenen organischen Gruppe, gegebenenfalls behandelt mit Silan-Kupplungsmitteln;
- b) modifizierter Ruß mit einer gebundenen organischen Gruppe;
- c) Ruß, mindestens teilweise beschichtet mit Siliziumdioxid;
- d) Siliziumdioxid;
- e) modifiziertes Siliziumdioxid, zum Beispiel mit einer gebundenen kuppelnden Gruppe und/oder
- f) Ruß.

[0090] Der Begriff "Siliziumdioxid" schließt ein, ist jedoch nicht darauf begrenzt, Siliziumdioxid, ausgefälltes Siliziumdioxid, amorphes Siliziumdioxid, glasartiges Siliziumdioxid, pyrogenes Siliziumdioxid, kondensiertes Siliziumdioxid, Silikate (zum Beispiel Aluminosilikate) und andere Si-enthaltende Füllstoffe, wie Ton, Talkum, Wollastonit, usw. Siliziumdioxide sind von solchen Quellen, wie Cabot Corporation, unter dem Handelsnamen Cab-O-Sil[®]; PPG Industries unter den Handelsnamen Hi-Sil und Ceptane; Rhone-Poulenc unter dem Handelsnamen Zeosil; und Degussa AG unter den Handelsnamen Ultrasil und Coupsil kommerziell erhältlich.

[0091] Die erfindungsgemäßen elastomeren Compounds können aus Silizium-behandelten Rußen und/oder Metall-behandelten Rußen durch Compoundieren mit beliebigem Elastomer, einschließlich jenen, die zum Compoundieren eines Rußes verwendbar sind, hergestellt werden.

[0092] Jedes geeignete Elastomer kann mit den Silizium-behandelten Rußen und/oder Metall-behandelten Rußen compoundiert werden, um die elastomeren Compounds der vorliegenden Erfindung bereitzustellen. Solche Elastomere schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Homo- oder Co-Polymere von 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Acrylnitril, Ethylen und Propylen. Vorzugsweise hat das Elastomer eine Glasübergangstemperatur (T_g), wie durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), im Bereich von etwa -120°C bis etwa 0°C gemessen. Beispiele schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), natürlichen Kautschuk, Polybutadien, Polyisopren und deren Öl-gestreckte Derivate. Elends von beliebigen der Vorangehenden können auch verwendet werden.

[0093] Unter den zur Verwendung mit der vorliegenden Erfindung geeigneten Kautschuken sind natürliche Kautschuke und deren Derivate, wie chlorierter Kautschuk. Die Silizium-behandelten Rußprodukte oder Metall-behandelten Rußprodukte der Erfindung können auch mit synthetischen Kautschuken verwendet werden, wie: Copolymere von etwa 10 bis etwa 70 Gewichtsprozent Styrol und etwa 90 bis etwa 30 Gewichtsprozent von Butadien, wie Copolymer von 19 Teilen Styrol und 81 Teilen Butadien, ein Copolymer von 30 Teilen Styrol und 70 Teilen Butadien, ein Copolymer von 43 Teilen Styrol und 57 Teilen Butadien und ein Copolymer von 50 Teilen Styrol und 50 Teilen Butadien; Polymere und Copolymere von konjugierten Dienen, wie Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren und dergleichen; und Copolymere von konjugierten Dienen mit einem eine Ethylengruppe enthaltenden Monomer, das damit copolymerisierbar ist, wie Styrol, Methylstyrol, Chlorstyrol, Acrylnitril, 2-Vinylpyridin, 5-Methyl-2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, Alkyl-substituierte Acrylate, Vinylketon, Methylisopropenylketon, Methylvinylether, α -Methylen-Carbonsäuren und die Ester und Amide davon, wie Acrylsäure und Dialkylacrylsäureamid; auch geeignet zur Verwendung hierin sind Copolymere von Ethylen und anderen höheren α -Olefinen, wie Propylen, Buten-1 und Penten-1.

[0094] Die erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzungen können deshalb ein Elastomer, Härtungsmittel, einen Verstärkungsfüllstoff, ein Kupplungsmittel und gegebenenfalls verschiedene Verarbeitungshilfen, Ölstreckungsmittel und Antiabbaumittel enthalten. Zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Beispielen kann das Elastomer sein, ist jedoch nicht darauf begrenzt, Polymere (zum Beispiel Homopolymere, Copolymere und Terpolymere), hergestellt aus 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylene, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und dergleichen. Es ist bevorzugt, dass diese Elastomere einen Glasübergangspunkt (T_g), wie durch DSC gemessen, zwischen -120°C und 0°C aufweisen. Beispiele für solche Elastomere schließen Poly(butadien), Polystyrol-Co-butadien) und Poly(isopren) ein.

[0095] In der vorliegenden Erfindung offenbarte elastomere Zusammensetzungen schließen ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt, vulkanisierte Zusammensetzungen (VR), thermoplastische Vulkanisate (TPV), thermoplastische Elastomere (TPE) und thermoplastische Polyolefine (TPO). TPV-, TPE- und TPO-Materialien werden weiterhin durch deren Fähigkeit, extrudiert zu werden und einige Male, ohne Verlust an Leistungseigenschaften, geformt zu werden, eingeteilt.

[0096] Die elastomeren Zusammensetzungen können eines oder mehrere Härtungsmittel, wie zum Beispiel Schwefel, Schwefel-Donoren, Aktivatoren, Beschleuniger, Peroxide und andere Systeme, die zum Bewirken von Vulkanisierung der Elastomerezusammensetzung verwendet werden, einschließen.

[0097] Die erhaltenen elastomeren Compounds, die die erfindungsgemäßen Aggregate enthalten und gegebenenfalls eines oder mehrere Kupplungsmittel enthalten, können für verschiedene elastomere Produkte verwendet werden, wie ein Laufflächen-Compound, Unterlaufflächen-Compound, Seitenwand-Compound, Drahtabdeckungs-Compound, Innenauskleidungs-Compound, Wulst, Scheitel, jede Verbindung, die in Karren- und anderen Komponenten für Kraftfahrzeugreifen verwendet werden, industrielle Kautschukprodukte, Versiegelungen, Zahnriemen, Stromübertragungsriemen und andere Kautschukwaren.

[0098] Die erfindungsgemäßen elastomeren Zusammensetzungen verbessern vorzugsweise den Rollwiderstand und/oder die Nassrutschfestigkeit, insbesondere für Reifen-Compounds, verglichen mit den gleichen elastomeren Zusammensetzungen, ohne jedes erfindungsgemäße Aggregat. Vorzugsweise ist die Erhöhung für jede Eigenschaft mindestens 3%, bevorzugter mindestens 8% und bevorzugter etwa 3% bis etwa 20%, verglichen mit der gleichen elastomeren Zusammensetzung, die Ruß und nicht jedes erfindungsgemäße Aggregat enthält.

[0099] Die vorliegende Erfindung wird weiter durch die nachstehenden Beispiele erläutert, die nur rein beispielhaft für die vorliegende Erfindung vorgesehen sind.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0100] Silizium-behandelte Ruße gemäß der vorliegenden Erfindung wurden mit einem Reaktor im Pilotanlagenmaßstab hergestellt, im Allgemeinen wie vorstehend beschrieben, und wie in der Figur angeführt, mit den angegebenen Abmessungen: $D_1 = 7 \frac{1}{4}$ inch, $D_2 = 4,5$ inch, $D_3 = 5,3$ inch, $D_4 = 13,5$ inch, $L_1 = 24$ inch, $L_2 = 12$ inch, $L_2' = 45$ inch (zum Beispiel OMTS-CB-A') und $L_2' = 25$ inch (zum Beispiel OMTS-CB-B', C', D' und E') und $Q = 8,583$ feet (zum Beispiel OMTS-CB-A', B' und C'), $Q = 6,5$ feet (zum Beispiel OMTS-CB-D' und E'). Die nachstehend in Tabelle 1 angeführten Reaktionsbedingungen wurden angewendet.

[0101] Wie in der Figur gezeigt, wurde eine erste Beschickung bei einem Punkt 6 eingeführt und eine zweite Beschickung wurde bei Punkt 7 eingeführt. Die erste Beschickung enthielt einen Kohlenwasserstoff (d. h. Ruß-erzeugende Beschickung) und die zweite Beschickung enthielt Kohlenwasserstoff und OMTS (d. h. eine Silizium-enthaltende Verbindung), nämlich Octamethylcyclo-tetra-siloxan. Diese Verbindung wird als "D4" von Dow Corning Corporation, Midland, Mich., vertrieben. Der erhaltene Silizium-behandelte Ruß wird hierin als OMTS-CB ausgewiesen.

[0102] Da bekannt ist, dass Veränderungen in der Reaktortemperatur die Oberfläche von dem Ruß verändern, ist die Reaktortemperatur sehr empfindlich auf die gesamte Fließgeschwindigkeit der Beschickung in der Einspritzzone (Zone 3 in der FIG.), wobei die Beschickungsfließgeschwindigkeit stromabwärts eingestellt wurde, um ungefähr die Einführung der verflüchtigen Silizium-enthaltenden Verbindung zu kompensieren. Dies ergibt eine ungefähr konstante äußere Oberfläche (wie durch die t-Fläche gemessen) für die erhaltenen Silizium-behandelten Ruße. Alle anderen Bedingungen wurden wie erforderlich zum Herstellen von N234-Ruß gehalten. Ein Struktursteuersadditiv (Kaliumacetatlösung) wurde zu der Beschickung eingespritzt, um die Spezifizierungsstruktur von dem N234-Ruß zu halten. Die Fließgeschwindigkeit von diesem Additiv wurde beim Herstellen der Silizium-behandelten Ruße, die durch die nachstehenden Beispiele beschrieben werden, konstant gehalten.

[0103] Die BET-(N₂)-Oberfläche wurde gemäß dem, beschrieben im ASTM D4820 Verfahren B, gemessen.

[0104] Die äußere Oberfläche (t-Fläche) wurde gemäß den Herstellungsbeispielen und dem Messverfahren, beschrieben in ASTM D5816, gemessen. Für diese Messung wurde die Stickstoffadsorptionsisotherme auf bis zu 0,55 relativen Druck ausgedehnt. Der relative Druck ist der Druck (P), dividiert durch den Sättigungsdruck (P₀) (der Druck, bei dem der Stickstoff kondensiert). Die Adsorptionsschichtdicke (t₁) wurde dann berechnet, unter Verwendung der Beziehung:

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

[0105] Das Volumen (V) von adsorbiertem Stickstoff wurde dann gegen t₁ aufgetragen. Eine gerade Linie wurde dann durch die Datenpunkte für t₁-Werte zwischen 3,9 und 6,2 Angstrom angepasst. Die t-Fläche wurde dann aus dem Anstieg dieser Linie wie nachstehend erhalten:

$$t\text{-Fläche, m}^2/\text{g} = 15,47 \times \text{Anstieg}$$

[0106] Die HF-(Fluorwasserstoffsäure)-Behandlung der Proben wurde unter Verwendung von 5% Volumen/Volumen Konzentration an HF bei der Siedetemperatur für 1 Stunde ausgeführt. Nach der Behandlung wurden die Proben an einem Filter 20-mal mit Wasser gewaschen und anschließend wurden die gewaschenen Aggregate bei der Herstellung zur weiteren Analyse getrocknet.

[0107] Der Aschegehalt der Aggregate wurde gemäß dem, beschrieben in ASTM D1506-Verfahren A, gemessen.

[0108] Die Aggregatgröße des Füllstoffs wurde mit Hilfe von DCP gemäß dem Verfahren, beschrieben in L. E. Oppenheimer, J. Colloid and Interface Science, 92, 350 (1983), hierin durch Hinweis einbezogen, gemessen.

TABELLE 1 – BEDINGUNGEN

OMTS-CB-	A'	B'	C'	D'	E'
Luft-Geschwindigkeit kscfh	60	60	60	60	60
Gas-Geschwindigkeit kscfh	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Beschickungs-Geschwindigkeit bei Punkt 6, lbs/h	351	373	381	488	284
Beschickungs-Geschwindigkeit bei Punkt 7, lbs/h	287	305	312	163	418
OMTS-Geschwindigkeit bei Punkt 7, lbs/h	22,2	50,2	50,2	46,6	46

[0109] Die analytischen Eigenschaften des Silizium-behandelten Rußes werden in Tabelle 2 bereitgestellt. Die verschiedenen Formulierungen und das verwendete Mischverfahren zum Herstellen des Kautschuk-Compounds unter Verwendung von diesen Silizium-behandelten Rußen werden in Tabellen 3 und 4 beschrieben. Die Leistung der Silizium-behandelten Ruße wird in Tabelle 5 beschrieben. Es wird ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Aggregate, die unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens hergestellt werden, eine 6–10%ige Verbesserung (verglichen mit herkömmlichem Ruß) in der Nassrutschfestigkeit, wie durch den British Portable Skid Tester gemessen, ergibt.

[0110] Die Nassrutschfestigkeit (oder Nass-Traktion) wurden mit Hilfe eines verbesserten British Portable Skid Testers (BPST) mit dem Verfahren, berichtet von Ouyang et al. (G. B. Ouyang, N. Tokita und C. H. Shieh, "Carbon Black Effects an Friction Properties of Tread Compound – Using a modified ASTM-E303 Pendulum Skid Tester", präsentiert in einem Meeting von Rubber Division, ACS, Denver, Colorado, 18.–21. Mai 1993), gemessen. Die Reibungskoeffizienten werden an Ruß N234-gefülltem Compound (100%) bezogen. Je höher die Zahl, umso höher (besser) ist die Nassrutschfestigkeit.

TABELLE 2 – Analytische Eigenschaften der Ruße

Füllstoff	Si%	BET-(N ₂)-Fläche m ² /g	t-Fläche m ² /g	CDBP M1/100 g
N234	0,00	121,0	119,0	100,7
OMTS-CB-A'	1,99	139,0	119,6	94,3
OMTS-CB-B'	4,54	176,2	124,6	101,7
OMTS-CB-C'	3,27	176,2	123,8	100,6
OMTS-CB-D'	4,40	171,4	124,1	99,1
OMTS-CB-E'	4,40	168,5	123,8	100,7

TABELLE 3 – Formulierung

	N234	D4-CB
SSBR (Duradene 715)	75	75
BR (Tacktene 1203)	25	25
N234	75	-
OMTS-CB	-	75
Si 69	-	3
Öl (Sundex 8125)	25	25
Zinkoxid	3,5	3,5
Stearinsäure	2	2
Antioxidationsmittel (Flexzone 7P)	1,5	1,5
Wachs (verbesserte Sonnenimprägnierung)	1,5	1,5
Durax [®]	1,5	1,5
Vanax [®] DPG ^a	-	1
TMTD ^b	0,4	0,4
Schwefel	1,4	1,4

Duradene 715 – Lösung SBR von Firestone Synthetic Rubber & Latex Co., Akron, Ohio.

Tacktene 1203 – Polybutadien von Bayer Fibres, Akron, Ohio.

Si 69 – Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, von Degussa AG, Deutschland.

Sundex 8125-Öl, von R. E. Carrol Inc., Trenton, New Jersey.

Zinkoxid – von New Jersey Zinc Co., New Jersey.

Stearinsäure – von Emery Chemicals, Cincinnati, Ohio.

Flexon 7P – Antioxidationsmittel, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, von Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

Verbessertes Sonnenimprägnierungsmittel-Wachs, von Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

Durax-Beschleuniger, N-Cyclohexan-2-benzothiazolsulfenamid, von R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT.

^a Vanax DPG-Beschleuniger, Diphenylguanidin, von R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT.

^b TMTD-Beschleuniger, Tetramethylthiuramdisulfid, von Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

Schwefel – von R. E. Carrol Inc., Trenton, New Jersey.

TABELLE 4 – Mischverfahren zum Behandeln von Compounds von PKW-Reifen

Stufe 1	Grabender Plasti-corder EPL-V. 60 U/min, 80°C, Luft an, Start alle Gemische bei 100°C.
0'	Man gibt Polymer zu
1'	Man gibt Füllstoff, Kupplungsmittel (vorgemischt) zu.
bei 160°C	gibt man Öl zu.
7' bei 165°C	Entladen, durch Öffnungsmühle 3-mal leiten, Einstellen bei Raumtemperatur für mindestens 2 h
Stufe 2	60 U/min, 80°C, Luft an, Start alle Gemische bei 100°C.
0'	Man gibt Masterbatch von Stufe 1 hinzu.
1'	Man gibt ZnO, Stearinsäure hinzu.
3'	Man gibt Flexzone 7P und Wachs hinzu.
4', bei 165°C	Entladen. Durch Öffnungsmühle 3-mal leiten, Einstellen bei Raumtemperatur für mindestens 2 h
Stufe 3	35 U/min, 80°C, Luft an, Start alle Gemische bei 100°C.
0'	Man gibt Masterbatch von Stufe 2 hinzu.
1'	Man gibt Härtungsmittel hinzu.
2'	Dampf, durch Öffnungsmühle 3-mal leiten.

TABELLE 5 – Physikalische Eigenschaften von Vulkanisaten

Füllstoff	Si 69 phr	Nassrutschfestigkeit %	tangens δ	
			0°C	70°C
N234	0,0	100	0,470	0,260
OMTS-CB-A'	3,0	110	0,414	0,195
OMTS-CB-B'	3,0	110	0,387	0,162
OMTS-CB-C'	3,0	108	0,394	0,173
OMTS-CB-D'	3,0	110	0,370	0,156
OMTS-CB-E'	3,0	106	0,383	0,146

Beispiel 2

[0111] Aggregate gemäß der vorliegenden Erfindung wurden unter Verwendung eines Reaktors, der im Allgemeinen wie vorstehend beschrieben ist, im Pilotmaßstab und wie in der Figur mit den nachstehend angeführten Abmessungen angegeben, hergestellt:

$D_1 = 7 \frac{1}{4}$ inch, $D_2 = 4,5$ inch, $D_3 = 5,3$ inch, $D_4 = 13,5$ inch, $L_1 = 24$ inch, $L_2 = 12$ inch, $L_2' = 29$ inch, $Q = 6,5$ feet. Die für Tabelle 6 nachstehend angeführten Reaktionsbedingungen wurden angewendet.

[0112] Wie in der Figur gezeigt, wurde eine erste Beschickung bei Punkt 6 eingeführt und ein zweites Beschickungsmaterial wurde bei Punkt 7 eingeführt. Die erste Beschickung enthielt einen Kohlenwasserstoff (d. h. Ruß-erzeugende Beschickung) und die zweite Beschickung enthielt Alkohol, nämlich Isopropanol und OMTS (d. h. eine Silizium-enthaltende Verbindung), nämlich Octamethyl-cyclotetrasiloxan oder Octamethyl-cyclotetrasiloxan allein. Diese Verbindung wird als "D4" von Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, vertrieben. Das erhaltene Mehrphasen-Aggregat wird hierin als MPCS 1-4 identifiziert.

[0113] Da bekannt ist, dass Veränderungen in der Reaktortemperatur die Oberfläche von dem Ruß verändert, ist die Reaktortemperatur sehr empfindlich auf die gesamte Fließgeschwindigkeit der Beschickung in der Einspritzzone (Zone 3 in der FIG.), wobei die Beschickungsfließgeschwindigkeit stromabwärts eingestellt wurde, um ungefähr die Einführung der verflüchtbaren Silizium-enthaltenden Verbindung zu kompensieren. Dies ergibt eine ungefähr konstante äußere Oberfläche (wie durch die t-Fläche gemessen) für die erhaltenen Silizium-behandelten Ruße. Alle anderen Bedingungen wurden, wie erforderlich, zum Herstellen von N234-Ruß ge-

halten. Ein Struktursteuerungsadditiv (Kaliumacetatlösung) wurde zu der Beschickung eingespritzt, um die Spezifizierungsstruktur von dem N234-Ruß zu halten. Die Fließgeschwindigkeit von diesem Additiv wurde beim Herstellen der Mehrphasen-Aggregate, die durch die nachstehenden Beispiele beschrieben werden, konstant gehalten.

TABELLE 6 – BEDINGUNGEN

	MPCS-1	MPCS-2	MPCS-3	MPCS-4
Luft-Geschwindigkeit nm ³ /h	1605	1606	1605	1607
Gas-Geschwindigkeit nm ³ /h	132	133	134	133
Beschickungs-Geschwindigkeit bei Punkt 6, kg/h	266	298	334	346
OMTS-Geschwindigkeit bei Punkt 7, kg/h	87,2	44	51	29,1
Beschickungs-(Isopropyl)-Geschwindigkeit bei Punkt 7, kg/h	0	0	49	69

[0114] Die analytischen Eigenschaften des Silizium-behandelten Rußes werden in Tabelle 7 bereitgestellt. Die verschiedenen Formulierungen und das zum Herstellen des Kautschuk-Compounds unter Verwendung dieser Silizium-behandelten Ruße verwendete Mischverfahren werden in Tabellen 8 und 9 beschrieben. Die Leistung der Silizium-behandelten Ruße wird in Tabelle 10 beschrieben. Wie aus den erfindungsgemäßen Aggregaten, die unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens hergestellt wurden, ersichtlich, ergibt sich eine 6–10%ige Verbesserung (verglichen mit herkömmlichem Ruß) in der Nassrutschfestigkeit, wie durch den British Portable Skid Tester gemessen.

TABELLE 7 – Analytische Eigenschaften der Ruße, wie vorliegend

Füllstoff	Si%	BET-(N ₂)-Fläche m ² /g	t-Fläche m ² /g	CDBP ml/100 g	BET der Asche m ² /g
N234	0,02	122,2	120,4	103	N/A
MPCS-1	14,8	154,2	122,7	103,8	437
MPCS-2	8,1	149	124,1	102,8	504
MPCS-3	8,2	152,6	124,7	105	601
MPCS-4	4,9	142,9	126,5	103,4	579
MPCS-5*	4,8	154,3	121,4	100,3	725

* MPCS-5, hergestellt durch Einführen von der gesamten Ruß-erzeugenden Beschickung und der gesamten Silizium-enthaltenden Verbindung in nur der ersten Stufe des Reaktors.

TABELLE 8 – Analytische Eigenschaften von Rußen nach HF-Behandlung

Füllstoff	BET-(N ₂)-Fläche m ² /g	t-Fläche m ² /g	% Siliziumdioxid-Asche
N234	121,7	122,2	0,02
MPCS-1	166,9	149,4	0,36
MPCS-2	157,9	142,1	0,31
MPCS-3	159,7	150,4	0,17
MPCS-4	143,6	136,6	0,07
MPCS-5*	310,1	154,8	1,50

TABELLE 9 – Formulierung

	N234	D4-CB
SSBR (Duradene 715)	75	75
BR (Tacktene 1203)	25	25
N234	80	-
MPCS-Füllstoff	-	80
Si 69	-	Variable
Öl (Sundex 8125)	32,5	32,5
Zinkoxid	3,5	3,5
Stearinsäure	2	2
Antioxidationsmittel (Flexzone 7P)	2	1,5
Wachs (verbesserte Sonnenimprägnierung)	2,5	1,5
Durax®	1,35	1,5
Vanax® DPG	-	0,5
TBzTD	-	0,25
Schwefel	1,35	1,4

TBzTD – Beschleuniger, Tetrabenzylthiuramdisulfid, von Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT.

TABELLE 10 – Mischverfahren für behandelte Compounds von PKW-Reifen

Stufe 1	Brabender Plasti-corder EPL-V. 60 U/min, 80°C, Luft an, Start alle Gemische bei 100°C.
0'	Man gibt Polymer zu.
1'	Man gibt Füllstoff, Kupplungsmittel (vorgemischt) zu.
bei 160°C	gibt man Öl zu.
7' bei 165°C	Entladen, durch Öffnungsmühle 3-mal leiten, Einstellen bei Raumtemperatur für mindestens 2 h
Stufe 2	60 U/min, 80°C, Luft an, Start alle Gemische bei 100°C.
0'	Man gibt Masterbatch von Stufe 1 hinzu.
1'	Man gibt ZnO, Stearinsäure hinzu.
3'	Man gibt Flexzone 7P und Wachs hinzu.
4', bei 165°C	Entladen. Durch Öffnungsmühle 3-mal leiten, Einstellen bei Raumtemperatur für mindestens 2 h
Stufe 3	35 U/min, 80°C, Luft an, Start alle Gemische bei 100°C.
0'	Man gibt Masterbatch von Stufe 2 hinzu.
1'	Man gibt Härtungsmittel hinzu.
2'	Entladen, durch Öffnungsmühle 3-mal leiten.

TABELLE 11 – Physikalische Eigenschaften von Vulkanisaten

Füllstoff	Si 69 phr	Nassrutschfestigkeit	tangens δ bei 70°C
N234	0	100	0,325
MPCS-1	3,2	110	0,163
MPCS-2	2,4	107	0,192
MPCS-3	2,4	107	0,149
MPCS-4	2,0	106	0,190
MPCS-5	2,0	103	0,168

[0115] Wie aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich, hatten die erfindungsgemäßen Proben bessere Eigenschaften, wie verbesserte Schleuderbeständigkeit, gegenüber elastomeren Zusammensetzungen, die Mehrphasen-Aggregate, welche unter Verwendung einer Einzelstufenzugabe hergestellt wurden, enthalten.

[0116] Andere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann unter Berücksichtigung der Beschreibung und der Ausführung der hierin offenbarten Erfindung deutlich. Es ist vorgesehen, dass die Beschreibung und Beispiele nur als Beispiel angesehen werden, wobei der tatsächliche Umfang der Erfindung durch die nachstehenden Ansprüche angezeigt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Aggregats, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium enthaltende Spezies-Phase, wobei das Verfahren entweder die Schritte umfasst:

- (a) Einführen einer ersten Beschickung in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor;
- (b) Einführen von mindestens einer anschließenden Beschickung in den Mehrstufen-Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe;

wobei mindestens eine der Beschickungen ein Gemisch von einer zersetzbaren oder verflüchtigen Silizium enthaltenden Verbindung und einer Ruß ergebenden Beschickung umfasst;

- (c) In-Betrieb-Nehmen des Reaktors bei einer ausreichenden Temperatur, um die Silizium enthaltende Verbindung zu zersetzen und die Ruß ergebende Beschickung zu pyrolysieren, um das Aggregat zu bilden; und
- (d) Gewinnen des Aggregats;

oder die Schritte umfasst:

Einführen einer ersten Beschickung, umfassend eine Silizium enthaltende Verbindung, in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor mit mindestens zwei Stufen zum Einführen von Beschickungen;

Einführen von mindestens einer zweiten Beschickung, umfassend eine Ruß ergebende Beschickung, in den Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe; und

wobei der Reaktor eine ausreichende Temperatur zum Zersetzen der Silizium enthaltenden Verbindung und zum Bilden einer Rußphase aus der Kohlenstoff ergebenden Beschickung aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Mehrstufen-Reaktor ein Zweistufen-Reaktor ist, der eine erste Stufe und eine zweite Stufe umfasst, wobei weiterhin die anschließende Beschickung in die zweite Stufe eingeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Beschickung eine Ruß ergebende Beschickung umfasst und eine von den anschließenden Beschickungen eine Ruß ergebende Beschickung und eine Silizium enthaltende Verbindung umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die erste Beschickung eine Ruß ergebende Beschickung umfasst und die zweite Beschickung ein Gemisch von einer Ruß ergebenden Beschickung und einer Silizium enthaltenden Verbindung umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens eine Beschickung ein Verdünnungsmittel umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Verdünnungsmittel in der eine Silizium enthaltende Verbindung umfassenden Beschickung vorliegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ruß ergebende Beschickung in dem Gemisch einen Alkohol um-

fasst.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Verdünnungsmittel in einer ausreichenden Menge vorliegt, um entweder den Massendurchsatz der Beschickung zu erhöhen, oder die Temperatur des Reaktors bei etwa dem Einführungspunkt der Beschickung zu senken.

9. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die erste Beschickung im Wesentlichen aus einer Ruß ergebenden Beschickung besteht und die zweite Beschickung im Wesentlichen aus einem Gemisch von einer Ruß ergebenden Beschickung und einer Silizium enthaltenden Verbindung besteht.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei etwa 10 Gewichtsprozent bis etwa 100 Gewichtsprozent der Gesamtmenge an Ruß ergebender Beschickung, die in dem Verfahren verwendet wird, in der ersten Beschickung vorliegen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei etwa 40 Gewichtsprozent bis etwa 100 Gewichtsprozent der Gesamtmenge an Ruß ergebender Beschickung, die in dem Verfahren verwendet wird, in der ersten Beschickung vorliegen.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Beschickung eine Ruß ergebende Beschickung umfasst und die zweite Beschickung eine Ruß ergebende Beschickung, eine Silizium enthaltende Verbindung und ein Verdünnungsmittel umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens eine Beschickung weiterhin eine Bor enthaltende Verbindung umfasst.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 7, 10, 11 oder 13, wobei das Verfahren umfasst:
Einführen einer ersten Beschickung in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor mit mindestens drei Stufen zum Einführen von Beschickungen;
Einführen von mindestens einer zweiten und dritten Beschickung in den Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe;
wobei mindestens eine der Beschickungen ein Gemisch von einer Ruß ergebenden Beschickung und einer zersetzbaren oder verflüchtigen Silizium enthaltenden Verbindung umfasst;
und wobei der Reaktor eine ausreichende Temperatur zum Zersetzen der Silizium enthaltenden Verbindung und zum Bilden von Ruß aus der Ruß ergebenden Beschickung aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei jede Beschickung eine Ruß ergebende Beschickung umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei jede Beschickung ein Gemisch von Ruß ergebender Beschickung und einer Silizium enthaltenden Verbindung umfasst.

17. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die dritte Beschickung im Wesentlichen aus einer Silizium enthaltenden Verbindung besteht.

18. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die zweiten und dritten Beschickungen ein Gemisch von einer Silizium enthaltenden Verbindung und einer Ruß ergebenden Beschickung umfassen.

19. Verfahren zur Herstellung eines Aggregats, umfassend eine Kohlenstoffphase, eine Metall enthaltende Spezies-Phase und gegebenenfalls eine Silizium enthaltende Spezies-Phase, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) Einführen einer ersten Beschickung in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor;
- (b) Einführen von mindestens einer anschließenden Beschickung in den Mehrstufen-Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe;
wobei mindestens eine Beschickung eine Ruß ergebende Beschickung umfasst; mindestens eine Beschickung mindestens eine zersetzbare oder verflüchtigen, Metall enthaltende Verbindung umfasst; und gegebenenfalls mindestens eine Beschickung weiterhin eine zersetzbare oder verflüchtigen, Silizium enthaltende Verbindung umfasst;
- (c) In-Betrieb-Nehmen des Reaktors bei einer ausreichenden Temperatur zum Zersetzen oder Verflüchtigen der Metall enthaltenden Verbindung, zum Pyrolysieren der Ruß ergebenden Beschickung und, falls vorliegend, zum Zersetzen oder Verflüchtigen der Silizium enthaltenden Verbindung, um ein Aggregat zu bilden; und
- (d) Gewinnen des Aggregats;

wobei die Metall enthaltende Spezies-Phase etwa 0,1% bis etwa 25% elementares Metall, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, umfasst.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Metall enthaltende Verbindung eine Verbindung darstellt, die Aluminium, Zink, Magnesium, Calcium, Titan, Vanadium, Cobalt, Nickel, Zirkonium, Zinn, Antimon, Chrom, Neodym, Blei, Tellur, Barium, Cäsium, Eisen, Molybdän oder Gemische davon umfasst.

21. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Metall enthaltende Spezies-Phase vorwiegend auf der Oberfläche des Aggregats vorliegt.

22. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Metall enthaltende Spezies-Phase durch das Aggregat verteilt ist.

23. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Metall enthaltende Spezies-Phase oxidiert wird.

24. Verfahren nach Anspruch 19, wobei mindestens eine Beschickung mindestens zwei verschiedene Metall enthaltende Verbindungen umfasst.

25. Verfahren nach Anspruch 19, wobei mindestens eine Beschickung weiterhin eine Bor enthaltende Verbindung umfasst.

26. Verfahren nach Anspruch 19, wobei mindestens eine der ersten Beschickung und der zweiten Beschickung eine Silizium enthaltende Verbindung umfasst, wobei weiterhin das Aggregat etwa 0,1% bis etwa 25% Silizium, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, umfasst.

27. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Metall enthaltende Spezies-Phase und die Silizium enthaltende Spezies-Phase kumulativ von etwa 0,1% bis etwa 25 Gewichtsprozent des Aggregats umfassen.

28. Verfahren nach Anspruch 19, wobei das Verfahren mindestens drei Stufen umfasst, wobei die Beschickung in den Mehrstufen-Reaktor eingeführt wird, wobei die Beschickung bei jeder Stufe mindestens eine umfasst von:

- (a) einer Ruß ergebenden Beschickung;
- (b) mindestens einer zersetzbaren oder verflüchtigbaren, Metall enthaltenden Verbindung; und gegebenenfalls
- (c) einer zersetzbaren oder verflüchtigbaren, Silizium enthaltenden Verbindung; wobei weiterhin solche Beschickungen kumulativ mindestens eine Ruß ergebende Beschickung und mindestens eine zersetzbare oder verflüchtigbare, Metall enthaltende Verbindung umfassen.

29. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 14, wobei Ruß, Siliziumdioxid oder ein Gemisch davon zusätzlich gewonnen werden.

30. Verfahren nach Anspruch 19, wobei Ruß, ein Metalloxid oder ein Gemisch davon zusätzlich gewonnen werden.

31. Aggregat, umfassend eine Rußphase und eine Silizium enthaltende Spezies-Phase, wobei das Aggregat durch mindestens eine der nachstehenden Eigenschaften gekennzeichnet ist:

- (a) einen Unterschied zwischen BET(N₂)-Oberfläche und t-Fläche von etwa 2 bis etwa 100 m²/g;
- (b) einen Unterschied zwischen BET(N₂)-Oberfläche und t-Fläche von etwa 1 bis etwa 50 m²/g nach HF-Behandlung;
- (c) ein Verhältnis von etwa 0,1 bis etwa 10, bezogen auf 1) den Unterschied in BET(N₂)-Oberfläche zwischen dem Aggregat nach und vor einer HF-Behandlung zu 2) Gewichtsprocentsätzen von Siliziumgehalt in dem Aggregat ohne HF-Behandlung;
- (d) eine gewichtsmittlere Aggregatgröße, gemessen durch DCP nach HF-Behandlung, die um etwa 5% bis etwa 40%, verglichen mit gewichtsmittlerer Aggregatgröße, ohne HF-Behandlung, vermindert ist;
- (e) einen Siliziumdioxidaschegehalt in dem Aggregat von etwa 0,05% bis etwa 1%, bezogen auf das Gewicht des Aggregats nach HF-Behandlung und basierend auf Asche, die sich aus Silizium enthaltender Verbindung ergibt; und
- (f) eine BET-Oberfläche von Siliziumdioxidasche in dem Aggregat von etwa 200 m²/g bis etwa 700 m²/g.

32. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch mindestens zwei der Eigenschaften gekennzeichnet ist.

33. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch mindestens drei der Eigenschaften gekennzeichnet ist.
34. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch mindestens vier der Eigenschaften gekennzeichnet ist.
35. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch a) und b) gekennzeichnet ist.
36. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch a) und c) gekennzeichnet ist.
37. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch a) gekennzeichnet ist.
38. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch b) gekennzeichnet ist.
39. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch c) gekennzeichnet ist.
40. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch d) gekennzeichnet ist.
41. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch e) gekennzeichnet ist.
42. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat durch a) gekennzeichnet ist und eine BET-Oberfläche von Siliziumdioxidasche in dem Aggregat von etwa 200 m²/g bis etwa 700 m²/g aufweist.
43. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat eine t-Fläche oberhalb etwa 100 m²/g aufweist und der Unterschied zwischen BET(N₂)- und t-Fläche etwa 10 bis etwa 50 m²/g ist.
44. Aggregat nach Anspruch 31, wobei, wenn das Aggregat HF-behandelt ist, das Aggregat einen Unterschied zwischen BET(N₂)-Oberfläche und t-Fläche von etwa 5 bis etwa 40 m²/g aufweist.
45. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Verhältnis für c) etwa 0,1 bis etwa 5 ist.
46. Aggregat nach Anspruch 31, wobei die BET-Oberfläche von Siliziumdioxidasche in dem Aggregat von etwa 200 m²/g bis etwa 700 m²/g ist.
47. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat einen Gehalt an elementarem Silizium von etwa 0,1 bis etwa 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, aufweist.
48. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat einen Gehalt an elementarem Silizium von etwa 4 bis etwa 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, aufweist.
49. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat einen Gehalt an elementarem Silizium von etwa 8 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, aufweist.
50. Aggregat nach Anspruch 31, wobei, wenn das Aggregat in eine elastomere Zusammensetzung eingearbeitet ist, die Nassrutschfestigkeit der elastomeren Zusammensetzung verbessert ist, verglichen mit der gleichen elastomeren Zusammensetzung mit Ruß.
51. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat einem Elastomer eine schlechtere Abriebbeständigkeit, vergleichbaren oder höheren Verlustfaktor bei niedriger Temperatur und einen geringeren Verlustfaktor bei hoher Temperatur, verglichen mit Ruß, verleiht.
52. Aggregat nach Anspruch 31, wobei, wenn das Aggregat in eine elastomere Zusammensetzung eingearbeitet wird, der Rollwiderstand von der elastomeren Zusammensetzung verbessert ist, verglichen mit der gleichen elastomeren Zusammensetzung mit Ruß.
53. Elastomere Zusammensetzung, umfassend mindestens ein Elastomer und das Aggregat nach Anspruch 31 und gegebenenfalls ein Kupplungsmittel bzw. Haftmittel.
54. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, wobei das Elastomer Naturkautschuk, Polyisopren, Polybutadien, Emulsions-SBR, Lösungs-SBR, funktionalisiertes SBR, NBR, Butylkautschuk, EPDM, EPM,

oder Homo- oder Copolymere, basierend auf oder enthaltend 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, oder Derivate davon, umfasst.

55. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, weiterhin umfassend ein Härtungsmittel, einen Aktivfüllstoff, ein Kupplungsmittel bzw. Haftmittel, Verarbeitungshilfen, Ölextender, Antiabbaumittel oder Kombinationen davon.

56. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, weiterhin umfassend Siliziumdioxid, Ruß oder Gemische davon.

57. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, weiterhin umfassend Siliziumdioxid, Ruß, modifizierten Ruß mit einer befestigten organischen Gruppe, modifiziertes Siliziumdioxid, Ruß, der mindestens teilweise mit Siliziumdioxid beschichtet wurde, oder Kombinationen davon.

58. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, wobei das Aggregat mindestens eine daran gebundene organische Gruppe aufweist.

59. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, weiterhin umfassend ein Aggregat, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium enthaltende Spezies-Phase und mit mindestens einer daran gebundenen organischen Gruppe.

60. Aggregat nach Anspruch 31, wobei das Aggregat mindestens eine daran gebundene organische Gruppe aufweist.

61. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, wobei die elastomere Zusammensetzung niedrige Hysterese bei hoher Temperatur aufweist, wobei die hohe Temperatur 20 bis 100°C ist.

62. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, wobei die elastomere Zusammensetzung, wenn in Reifenverbindungen verwendet, einen niedrigen Rollwiderstand aufweist.

63. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, wobei die elastomere Zusammensetzung eine Erhöhung in der Nassrutschfestigkeit, verglichen mit der gleichen, Ruß enthaltenden, elastomeren Zusammensetzung, aufweist.

64. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, wobei die elastomere Zusammensetzung eine Erhöhung in der Nassrutschfestigkeit von mehr als 3%, verglichen mit der gleichen, Ruß enthaltenden, elastomeren Zusammensetzung, aufweist.

65. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 53, wobei die elastomere Zusammensetzung eine Erhöhung in der Nassrutschfestigkeit von mehr als 3% bis etwa 20%, verglichen mit der gleichen, Ruß enthaltenden, elastomeren Zusammensetzung, aufweist.

66. Verfahren zum Verbessern der Nassrutschfestigkeit in einer elastomeren Zusammensetzung, umfassend Einführen des Aggregats von Anspruch 31 in die elastomere Zusammensetzung.

67. Verfahren nach Anspruch 66, wobei die Nassrutschfestigkeit sich um mindestens mehr als 3% erhöht, verglichen mit der gleichen, Ruß enthaltenden, elastomeren Zusammensetzung.

68. Verfahren nach Anspruch 66, wobei die Nassrutschfestigkeit sich um mindestens 8% erhöht, verglichen mit der gleichen, Ruß enthaltenden, elastomeren Zusammensetzung.

69. Verfahren nach Anspruch 66, wobei sich die Nassrutschfestigkeit von mindestens mehr als 3% bis etwa 20% erhöht, verglichen mit der gleichen, Ruß enthaltenden, elastomeren Zusammensetzung.

70. Verfahren zum Verbessern des Rollwiderstands in einer elastomeren Zusammensetzung, umfassend Einführen des Aggregats nach Anspruch 31 in die elastomere Zusammensetzung.

71. Aggregat, umfassend eine Kohlenstoffphase und eine Silizium enthaltende Spezies-Phase, wobei das Aggregat einen Unterschied zwischen BET(N₂)-Fläche und t-Fläche von mindestens 19,4 m²/g aufweist.

72. Aggregat nach Anspruch 71, wobei der Unterschied von 19,4 m²/g bis 52,6 m²/g ist.
73. Aggregat nach Anspruch 71, wobei das Aggregat einen Gehalt an elementarem Silizium von etwa 0,1 bis etwa 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, aufweist.
74. Aggregat nach Anspruch 71, wobei das Aggregat einen Gehalt an elementarem Silizium von etwa 0,5 bis etwa 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Aggregats, aufweist.
75. Aggregat nach Anspruch 71, wobei das Aggregat einem Elastomer eine schlechtere Abriebbeständigkeit, vergleichbaren oder höheren Verlustfaktor bei niedriger Temperatur und geringeren Verlustfaktor bei hoher Temperatur, verglichen mit Ruß, verleiht.
76. Elastomere Zusammensetzung, umfassend mindestens ein Elastomer und das Aggregat nach Anspruch 71 und gegebenenfalls ein Kupplungsmittel bzw. Haftmittel.
77. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 76, wobei die elastomere Zusammensetzung eine Erhöhung in der Nassrutschfestigkeit aufweist.
78. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 76, wobei die elastomere Zusammensetzung eine Senkung im Rollwiderstand aufweist.
79. Aggregat, hergestellt durch das Verfahren nach Anspruch 19.
80. Aggregat nach Anspruch 79, wobei die Metall enthaltende Spezies-Phase vorwiegend auf der Oberfläche des Aggregats vorliegt.
81. Aggregat nach Anspruch 79, wobei die Metall enthaltende Spezies-Phase durch das Aggregat verteilt ist.
82. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren umfasst:
Einführen einer ersten Beschickung in eine erste Stufe von einem Mehrstufen-Reaktor mit mindestens zwei Stufen zum Einführen von Beschickungen;
Einführen von mindestens einer zweiten Beschickung in den Reaktor an einem Ort stromabwärts der ersten Stufe;
wobei mindestens eine der Beschickungen eine Ruß ergebende Beschickung umfasst und mindestens eine der Beschickungen eine Silizium enthaltende Verbindung umfasst; und
wobei der Reaktor eine ausreichende Temperatur zum Zersetzen der Silizium enthaltenden Verbindung und zum Bilden von Ruß aus der Ruß ergebenden Beschickung aufweist und mindestens eine der ersten und zweiten Beschickungen ein Verdünnungsmittel einschließt.
83. Verfahren nach Anspruch 82, wobei das Verdünnungsmittel in der mindestens einen Beschickung in einer Menge vorliegt, die wirksam ist, um den Massendurchsatz der Beschickung zu erhöhen, die Temperatur des Reaktors bei etwa dem Punkt der Einführung der Beschickung zu senken, oder beides.
84. Verfahren nach Anspruch 82, wobei das Verdünnungsmittel mindestens einen Alkohol, Wasser, auf Wasser basierende Lösung oder Gemische davon umfasst.
85. Verfahren nach Anspruch 82, wobei das Verdünnungsmittel zu dem Reaktor, getrennt von der ersten und zweiten Beschickung, eingeführt wird.
86. Verfahren nach Anspruch 82, wobei die Silizium enthaltende Verbindungs-Beschickung und das Verdünnungsmittel beide einen Alkohol oder ein Gemisch von Alkoholen umfassen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

