



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 35 185 T2 2006.07.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 828 789 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 35 185.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/07310**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 925 248.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1996/037547**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.05.1996**

(87) Veröffentlichungstag
 der PCT-Anmeldung: **28.11.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.03.1998**

(97) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung beim EPA: **14.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 21/00 (2006.01)**

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C09C 1/44 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

446141	22.05.1995	US
446142	22.05.1995	US
528895	15.09.1995	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Cabot Corp., Boston, Mass., US

(72) Erfinder:

MAHMUD, Khaled, Tyngsboro, US; WANG, Meng-Jiao, Lexington, US; FRANCIS, A., Robert, Park Orchards, AU; BELMONT, A., James, Acton, US

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80538 München

(54) Bezeichnung: **KAUTSCHUKZUSAMMENSETZUNGEN WELCHE MIT SILIZIUM MODIFIZIERTES RUSS ENHALTEN**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kohlenstoffrußaggregat, das Silizium-enthaltende Regionen an der Oberfläche davon oder über das Aggregat verteilt umfasst und ein Verfahren zur Herstellung desselben. Die vorliegende Erfindung betrifft zudem neue elastomere Verbindungen, die verbesserte Hystereseigenschaften aufzeigen. Genauer gesagt betrifft die Erfindung neue elastomere Verbindungen, in denen das Kohlenstoffrußaggregat enthalten ist (im Folgenden auch als „Silizium-behandelter Kohlenstoffruß“ bezeichnet), ein Verfahren zur Herstellung derselben und Produkte, die aus solchen Verbindungen hergestellt werden.

[0002] Kohlenstoffruße werden weit verbreitet als Pigmente, Füllmaterialien und verstärkende Mittel bei der Verarbeitung und Herstellung von Gummi und anderen elastomeren Verbindungen verwendet. Kohlenstoffruße sind als verstärkende Mittel bei der Herstellung elastomerer Verbindungen besonders nützlich, die in der Herstellung von Reifen verwendet werden.

[0003] Kohlenstoffruße werden im Allgemeinen in einem brennerartigen Reaktor durch die Pyrolyse eines Kohlenwasserstoffeinspeisungsstromes mit heißen Verbrennungsgasen zur Herstellung von Verbrennungsprodukten, die partikelförmigen Ruß enthalten, hergestellt. Kohlenstoffruß existiert in der Form von Aggregaten. Die Aggregate werden wiederum aus Kohlenstoffrußpartikeln gebildet. Jedoch existieren Kohlenstoffrußpartikel im Allgemeinen nicht unabhängig von dem Kohlenstoffrußaggregat. Kohlenstoffruße werden im Allgemeinen auf der Basis der analytischen Eigenschaften, einschließlich, aber nicht eingeschränkt auf, der Partikelgröße und der spezifischen Oberfläche, der Aggregatgröße, der Form und der Verteilung, und den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberfläche, charakterisiert. Die Eigenschaften der Kohlenstoffruße werden analytisch durch auf dem Gebiet bekannte Tests bestimmt. Zum Beispiel sind die Stickstoffadsorptionsoberfläche (wird durch das ASTM-Testverfahren D3037 – Verfahren A gemessen) und der Cetyltrimethylammoniumbromidadsorptionswert (CTAB) (wird durch das ASTM-Testverfahren D3765 [09.01] gemessen) Maße für die spezifische Oberfläche. Die Dibutylphthalatadsorption des zerstoßenen (CDBP) (wird durch das ASTM-Testverfahren D3493-86 gemessen) und des nicht zerstoßenen (DBP) Kohlenstoffruß (wird durch das ASTM-Testverfahren D2414-93 gemessen) bezieht sich auf die Aggregatstruktur. Der gebundene Gummiwert betrifft die Oberflächenaktivität des Kohlenstoffrußes. Die Eigenschaften eines gegebenen Kohlenstoffrußes hängen von den Randbedingungen der Herstellung ab und können durch z. B. die Änderung der Temperatur, des Drucks, des Ausgangsmaterials, der Verweildauer, der Löschtemperatur, des Durchsatzes und anderer Parameter modifiziert werden.

[0004] Es ist im Allgemeinen bei der Herstellung von Reifen wünschenswert, Kohlenstoffrußhaltige Verbindungen einzusetzen, wenn die Lauf-/Profilfläche oder andere Teile des Reifens konstruiert werden. Zum Beispiel wird eine geeignete Laufflächenverbindung ein Elastomer einsetzen, das hergestellt wurde, um eine hohe Abriebwiderstandsfähigkeit und ein gutes Hysteresegleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen bereit zu stellen. Ein Reifen mit hoher Abriebwiderstandsfähigkeit ist wünschenswert, da die Abriebwiderstandsfähigkeit zu der Lebensdauer des Reifens proportional ist. Die physikalischen Eigenschaften des Kohlenstoffrußes beeinflussen direkt die Abriebwiderstandsfähigkeit und die Hysterese der Laufflächenverbindung. Im Allgemeinen wird ein Kohlenstoffruß mit einer größeren Oberfläche und einer kleineren Partikelgröße eine höhere Abriebwiderstandsfähigkeit und eine höhere Hysterese auf die Laufflächenverbindung vermitteln. Die Kohlenstoffrußbelastung betrifft auch die Abriebwiderstandsfähigkeit der elastomeren Verbindungen. Die Abriebwiderstandsfähigkeit erhöht sich mit erhöhter Belastung wenigstens bis zu einem optimalen Punkt, wonach sich die Abriebwiderstandsfähigkeit tatsächlich verringert.

[0005] Die Hysterese einer elastomeren Verbindung betrifft die während einer zyklischen Deformation verteilte Energie. Mit anderen Worten, die Hysterese einer elastomeren Zusammensetzung bezieht sich auf den Unterschied zwischen der Energie, die aufgetragen wird, um die elastomere Zusammensetzung zu deformieren, und der Energie, die freigesetzt wird, wenn sich die elastomere Zusammensetzung in ihren anfänglichen nicht deformierten Zustand zurückbewegt. Die Hysterese ist durch eine Verlusttangente, $\tan \delta$, gekennzeichnet, die ein Verhältnis des Verlustmoduls zum Speichermodul ist (das heißt, des Viskositätsmoduls zum Elastizitätsmodul). Reifen, die mit einer Reifenlaufflächenverbindung mit einer niedrigeren Hysterese hergestellt werden, die bei höheren Temperaturen wie 40°C oder höher gemessen wird, werden einen verringerten Rollwiderstand aufweisen, der wiederum in einem verringerten Benzinverbrauch durch das Fahrzeug, das den Reifen verwendet, resultiert. Zur gleichen Zeit wird eine Reifenlauffläche mit einem höheren Hysteresewert, der bei einer niedrigen Temperatur wie 0°C oder darunter gemessen wird, in einem Reifen mit einer hohen Traktion bei Nässe und Rutschwiderstandsfähigkeit resultieren, was die Fahrsicherheit erhöhen wird. Somit kann von einer Reifenlaufflächenverbindung, die eine niedrige Hysterese bei hohen Temperaturen und eine hohe Hysterese bei niedrigen Temperaturen aufweist, gesagt werden, dass sie ein gutes Hysteresegleichgewicht aufweist.

[0006] Es gibt viele andere Anwendungen, bei denen es nützlich ist, ein Elastomer mit einem guten Hysteresegleichgewicht bereit zu stellen, bei denen aber die Abriebwiderstandsfähigkeit kein wichtiger Faktor ist. Solche Anwendungen umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Reifenkomponenten wie der Laufflächeuntergrund, Keilverbindungen, Seitenwand, Reifenkarkasse, Scheitel Kugelfüller, Drahtglätter, Motorenlager und Basisverbindungen, die in industriellen Antriebs- und Automobilbändern verwendet werden.

[0007] Silizium wird als ein verstärkendes Mittel (oder Füllmaterial) für Elastomere verwendet. Jedoch führt die Verwendung von nur Silizium als ein verstärkendes Mittel für ein Elastomer zu einer schlechten Leistung im Vergleich zu den Ergebnissen, die mit Kohlenstoffruß allein als verstärkendes Mittel erhalten werden. Es ist eine Theorie, dass eine starke Füller-Füllerwechselwirkung und schlechte Füller-Elastomerwechselwirkung für die schlechte Leistung von Silizium zuständig ist. Die Silizium-Elastomer-Wechselwirkung kann durch die chemische Bindung der beiden mit einem chemischen Kopplungsmittel wie Bis(3-Triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, das kommerziell als Si-69 von der Degussa AG, Deutschland, verfügbar ist, verbessert werden. Kopplungsmittel wie Si-69 stellen eine chemische Bindung zwischen dem Elastomer und dem Silizium her, wodurch sie das Silizium an das Elastomer koppeln.

[0008] Wenn das Silizium chemisch an das Elastomer gekoppelt ist, werden bestimmte Leistungseigenschaften der resultierenden elastomeren Zusammensetzung verbessert. Wenn sie in Fahrzeugreifen eingebracht werden, stellen solche elastomeren Verbindungen ein verbessertes Hysteresegleichgewicht zur Verfügung. Jedoch zeigen Elastomerverbindungen, die Silizium als das primäre verstärkende Mittel enthalten, eine geringe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen elektrischen Widerstand, eine hohe Dichte und eine schlechte Verarbeitbarkeit.

[0009] Wenn Kohlenstoffruß allein als ein verstärkendes Mittel in elastomeren Zusammensetzungen verwendet wird, bindet es nicht chemisch an das Elastomer, sondern die Kohlenstoffrußoberfläche stellt viele Positionen zur Wechselwirkung mit dem Elastomer zur Verfügung. Obwohl die Verwendung eines Kopplungsmittels mit Kohlenstoffruß eine geringe Verbesserung der Leistungsfähigkeit für eine elastomere Zusammensetzung bereit stellen kann, ist die Verbesserung nicht mit derjenigen vergleichbar, die erhalten wird, wenn ein Kopplungsmittel mit Silizium verwendet wird.

[0010] Die GB A 1 213 186 betrifft die Bildung eines Kohlenstoffruß/Siliziumpigments, bei dem Kohlenstoffruß durch unvollständige Verbrennung eines Kohlenwasserstofföls hergestellt wird und der Kohlenstoffruß dann einem Abschrecken mit einer wässrigen Siliziumpigmentaufschlämmung anstatt einem Abschrecken mit normalem Wasser ausgesetzt wird.

[0011] Die DE A 1 948 443, die zu der US A 3 660 132 korrespondiert, betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer stark dispergierten physikalischen Mischung, die hauptsächlich aus aktiviertem Kohlenstoffruß und aktiviertem Silizium besteht. Es wird in dem Dokument gesagt, dass das Ziel dieses Verfahrens die Bildung einer Mischung aus „primären Partikeln“ aus Siliziumdioxid und Kohlenstoffruß ist.

[0012] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue elastomere Verbindungen bereit zu stellen, die ein verbessertes Hysteresegleichgewicht aufzeigen. Es ist eine andere Aufgabe, eine elastomere Verbindung bereit zu stellen, die Silizium-behandelte Kohlenstoffruße beinhaltet. Es ist eine noch weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine elastomere Verbindung bereit zu stellen, die Silizium-behandelte Kohlenstoffruße enthält, bei der der Kohlenstoffruß effizient an das Elastomer mit einem Kopplungsmittel gekoppelt werden kann.

[0013] Solch ein Kohlenstoffruß kann zum Beispiel in Reifenverbindungen, industriellen Gummiprodukten und anderen Gummiwaren eingesetzt werden. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Silizium-behandelte Kohlenstoffruß-/elastomere Formulierungen unter Verwendung einer Reihe von Elastomeren bereit zu stellen, die in einer Reihe von Produktanwendungen nützlich sind. Andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden sich aus der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen von selbst ergeben.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] [Fig. 1](#) ist eine schematische Ansicht eines Teils einer Art von Kohlenstoffrußreaktor, der verwendet werden kann, um behandelte Kohlenstoffruße der vorliegenden Erfindung herzustellen.

[0015] [Fig. 2](#) ist eine Grafik, die die Ergebnisse eines gebundenen Gummi-Tests zeigt, der mit elastomeren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurde.

[0016] Die [Fig. 3a](#), [Fig. 3b](#) und [Fig. 3c](#) sind Grafiken, die Hysteresewerte aufzeigen, die bei verschiedenen Temperaturen und Belastungen der elastomeren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gemessen wurden.

[0017] Die [Fig. 4a–Fig. 4d](#) sind Mikrofotografien, die Kohlenstoffruße, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, und Kohlenstoffruße des Standes der Technik vergleichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Kohlenstoffrußaggregat gerichtet, das Silizium-enthaltende Regionen an der Oberfläche davon oder über das Aggregat verteilt umfasst, erhältlich durch

- die Einführung eines Kohlenstoffruß-bildenden Ausgangsmaterials und einer verdampfbaren, Silizium-enthaltenden Verbindung, die aus Silikaten, Silanen und flüchtigen Silikonpolymeren ausgewählt ist, in die Reaktionszone eines Reaktors;
- das Verdampfen der Komponenten,
- das Aussetzen der Komponenten an hohe Temperaturen in dem Reaktor, um diese zu zersetzen und sie in der Reaktionszone derart reagieren zu lassen, dass das Silizium oder eine Silizium-enthaltende Verbindung ein intrinsischer Bestandteil des Kohlenstoffrußes wird, und
- das Abschrecken des Reaktionsstroms.

[0019] Das Kohlenstoffrußaggregat der vorliegenden Erfindung kann oxidiert sein. Das Kohlenstoffrußaggregat der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise 0,1 bis 25 Gewichtsprozent Silizium; mehr bevorzugt 0,5 bis 10 Gewichtsprozent Silizium; und am meisten bevorzugt 2 bis 6 Gewichtsprozent Silizium.

[0020] Die vorliegende Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung des Kohlenstoffrußaggregats der vorliegenden Erfindung, umfassend:

- die Einführung eines Kohlenstoffruß-bildenden Ausgangsmaterials und einer verdampfbaren, Silizium-enthaltenden Verbindung, die aus Silikaten, Silanen und flüchtigen Silikonpolymeren ausgewählt ist, in die Reaktionszone eines Reaktors;
- das Verdampfen der Komponenten,
- das Aussetzen der Komponenten an hohe Temperaturen in dem Reaktor, um diese zu zersetzen und sie in der Reaktionszone derart reagieren zu lassen, dass das Silizium oder eine Silizium-enthaltende Verbindung ein intrinsischer Bestandteil des Kohlenstoffrußes wird, und
- das Abschrecken des Reaktionsstroms.

[0021] In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann die verdampfbare Silizium-enthaltende Verbindung getrennt in den Reaktor stromaufwärts oder stromabwärts von dem Injektionspunkt für das Kohlenstoffruß-bildende Ausgangsmaterial unter der Voraussetzung eingeführt werden, dass die verdampfbare Silizium-enthaltende Verbindung stromaufwärts von der Abschreckzone des Reaktors eingeführt wird. Alternativ dazu kann die Silizium-enthaltende verdampfbare Verbindung mit einem Kohlenstoffruß-bildenden Ausgangsmaterial vorvermischt werden und wird mit dem Ausgangsmaterial in die Reaktionszone des Reaktors eingeführt. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich den Schritt des Oxidierens des Kohlenstoffrußaggregats mit einem Oxidationsmittel umfassen.

[0022] Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung eine elastomere Verbindung, die ein Elastomer und das Kohlenstoffrußaggregat der vorliegenden Erfindung umfasst und optional ein Kopplungsmittel. Bevorzugte Ausführungsformen der elastomeren Verbindung der vorliegenden Erfindung werden in den Unteransprüchen 12 bis 26 ausgeführt.

[0023] Zusätzlich stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der elastomeren Verbindung zur Verfügung, umfassend:

- das Verkneten des Kohlenstoffrußaggregats und des Elastomers und optional des Kopplungsmittels in einem Mischer für einen Zeitraum und eine Temperatur, die ausreicht, um eine Grundcharge herzustellen;
- das Vermahlen der Grundcharge;
- das Abkühlen der Grundcharge zur Erleichterung der Zugabe eines Härtungshilfsstoffes und zur Vermeidung von wesentlicher vorzeitiger Vernetzung;

das Verkneten einer Mischung, umfassend die Grundcharge und das Härtungshilfsmittel und optional des Kopplungsmittels, für einen Zeitraum und eine Temperatur in einem Mischer, die ausreichend ist, um die elastomere Bindung herzustellen;

und ein Erzeugnis zur Verfügung, das aus der elastomeren Verbindung gebildet wurde. Zum Beispiel wird die elastomere Verbindung in eine Wetterleiste, einen Kühlschlauch, einen Hydraulikschlauch, einen Benzinschlauch, ein Motorenlager, eine Buchse, einen Antriebsriemen, ein Transportband, ein Siegel, eine Dichtung oder ein Reifen geformt.

[0024] Eine Reihe von Elastomeren und Formulierungen, die solche Elastomere einsetzen, werden ange-dacht und offenbart. Der Silizium-behandelte Kohlenstoffruß vermittelt dem Elastomer eine schlechtere Abrieb-widerstandsfähigkeit, eine niedrigere Hysterese bei hoher Temperatur und eine vergleichbare oder erhöhte Hysterese bei niedriger Temperatur im Vergleich zu einem unbehandelten Kohlenstoffruß.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0025] Die vorliegenden Erfinder haben herausgefunden, dass elastomere Verbindungen mit wünschenswer-ter Hysterese und anderen Eigenschaften durch die Verarbeitung eines Elastomers mit einem Silizium-behan-delten Kohlenstoffruß erhalten werden können. In dem Silizium-behandelten Kohlenstoffruß kann eine Silizi-um-enthaltende Spezies einschließlich, aber nicht eingeschränkt auf, Oxide und Carbide von Silizium, in we-nigstens einem Teil des Kohlenstoffrußaggregats als intrinsischer Bestandteil des Kohlenstoffrußes verteilt sein.

[0026] In einer elastomeren Verbindung, die ein Elastomer und ein Silizium-behandeltes Kohlenstoffruß um-fasst, vermittelt der Silizium-behandelte Kohlenstoffruß dem Elastomer im Vergleich zu einem nicht behandel-ten Kohlenstoffruß eine schlechtere Abriebwiderstandsfähigkeit, eine vergleichbare oder höhere Verlust- tan-gente bei niedriger Temperatur und eine niedrigere Verlusttangente bei höherer Temperatur.

[0027] Silizium-behandelte Kohlenstoffrußaggregate sind keine Mischung aus diskreten Kohlenstoffrußag-gregaten und diskreten Siliziumaggregaten. Stattdessen umfassen die Silizium-behandelten Kohlenstoffruß-aggregate der vorliegenden Erfindung wenigstens eine Silizium-enthaltende Region entweder an der Oberflä- che oder innerhalb des Kohlenstoffrußaggregats.

[0028] Wenn das Silizium-behandelte Kohlenstoffruß nach STEM-EDX untersucht wird, wird herausgefunden, dass das Siliziumsignal, das mit der Silizium-enthaltenden Spezies korrespondiert, in den einzelnen Koh-lenstoffrußaggregaten vorhanden ist. Im Vergleich zeigt zum Beispiel in einer physikalischen Mischung aus Silizium und Kohlenstoffruß die Untersuchung mit STEM-EDX einzelne getrennte Silizium- und Kohlenstoffruß-aggregate.

[0029] Die Silizium-behandelten Kohlenstoffruße können durch die Herstellung des Kohlenstoffrußes in der Gegenwart verdampfbarer Silizium-haltiger Verbindungen erhalten werden. Solche Kohlenstoffruße werden vorzugsweise in einem modularen oder stufigen" Kohlenstoffruß-Brennerreaktor, wie er in [Fig. 1](#) gezeigt wird, hergestellt. Der Kohlenstoffrußofenreaktor hat eine Verbrennungszone **1** mit einer Zone mit einem konvergier-enden Durchmesser **2**; eine Ausgangsmaterialinjektionszone mit eingeschränktem Durchmesser **3**; und eine Reaktionszone **4**.

[0030] Um Kohlenstoffruße mit dem oben beschriebenen Reaktor herzustellen, werden heiße Verbrennungs-gase in der Verbrennungszone **1** durch das in Kontakt bringen eines flüssigen oder gasförmigen Brennstoffes mit einem geeigneten Oxidationsstrom wie Luft, Sauerstoff oder einer Mischung aus Sauerstoff und Luft gene-riert. Unter den Brennstoffen, die zur Verwendung bei dem in Kontakt bringen des Oxidationsstromes in der Verbrennungszone **1** zur Generierung der heißen Verbrennungsgase geeignet sind, sind jegliche leicht verbrennbaren Gase-, Dampf- oder Flüssigkeitsströme mit umfasst, wie natürliches Gas, Wasserstoff, Methan, Acetylen, Alkohole oder Kerosin. Es ist jedoch im Allgemeinen bevorzugt, Brennstoffe mit einem hohen Gehalt an kohlenstoffhaltigen Komponenten und insbesondere Kohlenwasserstoffe zu verwenden. Das Verhältnis von Luft zu Brennstoff variiert mit der Art des verwendeten Brennstoffes. Wenn natürliches Gas verwendet wird, um die Kohlenstoffruße der vorliegenden Erfindung herzustellen, kann das Verhältnis von Luft zu Brennstoff ungefähr 10 : 1 bis ungefähr 1000 : 1 betragen. Zur Erleichterung der Generierung von heißen Verbrennungs-gasen kann der Oxidationsmittelstrom vorgewärmt werden.

[0031] Der Strom heißer Verbrennungsgase fließt stromabwärts von den Zonen **1** und **2** in die Zonen **3** und **4**. Die Richtung des Flusses der heißen Verbrennungsgase wird in [Fig. 1](#) durch den Pfeil gezeigt. Die Kohlen-stoffrußeinspeisung **6** wird an dem Punkt **7** in die Einspeisungsinjektionszone **3** eingeführt. Das Ausgangsma-terial wird in den Gasstrom durch Düsen injiziert, die entwickelt wurden, um das Öl optimal in dem Gasstrom zu verteilen. Solche Düsen können entweder Einzel- oder Doppelflüssigkeitsdüsen sein. Doppelflüssigkeitsdü-

sen können Dampf oder Luft zur Atomisierung des Brennstoffes verwenden. Einzelflüssigkeitsdüsen können durch Druck atomisieren oder das Ausgangsmaterial kann direkt in den Gasstrom injiziert werden. Im letzteren Falle kommt es zur Atomisierung durch die Kraft des Gasstroms.

[0032] Kohlenstoffrusse können durch die Pyrolyse oder teilweise Verbrennung von jeglichem flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoff hergestellt werden. Bevorzugte Kohlenstoffrussaushangsmaterialien umfassen raffinierte Ölquellen wie dekantierte Öle aus katalytischen Zersetzungsvorgängen sowie die Nebenprodukte der Verkokung und der Olefinherstellung.

[0033] Die Mischung aus Kohlenstoffruß- ergebendem Ausgangsmaterial und den heißen Verbrennungsgasen fließt stromabwärts durch die Zonen **3** und **4**. In dem Reaktionszonenteil des Reaktors wird das Ausgangsmaterial zu Kohlenstoffruß pyrolysiert. Die Reaktion wird in der Abschreckzone des Reaktors abgestoppt. Die Abschreckzone **8** ist stromabwärts von der Reaktionszone lokalisiert und sprüht eine abkühlende Flüssigkeit, im Allgemeinen Wasser, in den Strom der neu gebildeten Kohlenstoffrusspartikel. Das Abschrecken dient der Abkühlung der Kohlenstoffrusspartikel und verringert die Temperatur des Gasstromes und verringert die Reaktionsgeschwindigkeit. Q ist die Distanz von dem Anfang der Reaktionszone **4** bis zum Abschreckpunkt **8** und wird entsprechend der Position der Abschreckzone variieren. Optional kann das Abschrecken abgestuft sein oder an verschiedenen Punkten in dem Reaktor stattfinden.

[0034] Nachdem der Kohlenstoffruß abgeschreckt ist, strömen die abgekühlten Gase und der Kohlenstoffruß stromabwärts in jegliche konventionelle Kühl- und Trennvorrichtung, in der der Kohlenstoffruß zurückgewonnen wird. Die Trennung des Kohlenstoffrußes von dem Gasstrom wird leicht durch konventionelle Mittel wie einer Fällungsvorrichtung, einem Zyklon, Beutelfilter oder anderen Mitteln, die den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind, erreicht. Nachdem der Kohlenstoffruß von dem Gasstrom abgetrennt wurde, wird er optional einem Pelletierungsschritt ausgesetzt.

[0035] Die Silizium-behandelten Kohlenstoffruße der vorliegenden Erfindung können durch die Einführung einer verdampfenden Silizium-haltigen Verbindung in den Kohlenstoffrußreaktor an einem Punkt oberhalb der Abschreckzone hergestellt werden. Nützliche verdampfende Verbindungen umfassen jegliche Verbindung, die bei den Temperaturen des Kohlenstoffrussreaktors verdampfbar sind. Beispiele umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Silikate wie Tetraethoxyorthosilicat (TEOS) und Tetramethoxyorthosilicat, Silane wie Tetrachlorsilan und Trichlormethylsilan; und verdampfende Silikonpolymere wie Octamethylcyclotetrasiloxan (OMTS). Die Fließgeschwindigkeit der verdampfenden Verbindung wird den Gewichtsprozentanteil des Siliziums in dem behandelten Kohlenstoffruß bestimmen. Die Gewichtsprozentanteile des Siliziums in dem behandelten Kohlenstoffruß sollten in dem Bereich von ungefähr 0,1% bis 25% und vorzugsweise ungefähr 0,5% bis ungefähr 10% und am meisten bevorzugt ungefähr 2% bis ungefähr 6% liegen. Es wurde herausgefunden, dass das Injizieren der Siliziumhaltigen Verbindung in den Kohlenstoffrußreaktor in einer Erhöhung der Struktur (z. B. CDBP) des Produkts resultiert. Dies ist für viele Anwendungen von Kohlenstoffruß wünschenswert.

[0036] Die verdampfende Verbindung kann mit dem Kohlenstoffruss-bildenden Ausgangsmaterial vorvermischt werden und mit dem Ausgangsmaterial in die Reaktionszone eingeführt werden. Alternativ dazu kann die verdampfende Verbindung in die Reaktionszone getrennt von dem Einspeisungsinjektionspunkt eingeführt werden. Solch eine Einführung kann stromaufwärts oder stromabwärts von dem Injektionspunkt des Einspeisungsstromes unter der Voraussetzung liegen, dass die verdampfende Verbindung stromaufwärts der Abschreckzone eingeführt wird. Zum Beispiel kann unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) die verdampfende Verbindung in die Zone Q an Punkt **12** oder jedem anderen Punkt in der Zone eingeführt werden. Nach der Verdampfung und dem Aussetzen an hohe Temperaturen im Reaktor zersetzt sich die Verbindung und reagiert mit anderen Spezies in der Reaktionszone, was Silizium behandelten Kohlenstoffruß ergibt, so dass das Silizium oder die Silizium-enthaltende Spezies einen intrinsischen Bestandteil des Kohlenstoffrußes bilden. Ein Beispiel einer Silizium-enthaltenden Spezies ist Silikat. Neben verdampfenden Verbindungen können auch zersetzende Verbindungen, die nicht notwendiger Weise verdampfbar sind, verwendet werden, um das Silizium-behandelte Kohlenstoffruß zu ergeben.

[0037] Wie in mehr Detail unten diskutiert wird, sind, wenn die verdampfende Verbindung im Wesentlichen gleichzeitig mit dem Einspeisungsstrom eingeführt wird, die Silizium-behandelten Regionen über wenigstens einen Teil des Kohlenstoffrussaggregats verteilt.

[0038] In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die verdampfende Verbindung in die Reaktionszone an einem Punkt eingeführt, nachdem die Kohlenstoffrussbildung begonnen hat, aber bevor der Reaktionsstrom dem Abschrecken ausgesetzt wird. In dieser Ausführungsform werden Silizium-behandelte

Kohlenstoffrussaggregate erhalten, in denen eine Silizium-enhaltende Spezies hauptsächlich an oder nahe der Oberfläche des Kohlenstoffrussaggregats enthalten ist.

[0039] Durch die vorliegenden Erfinder wurde herausgefunden, dass die elastomeren Verbindungen, die einen behandelten Kohlenstoffruß enthalten, zusätzlich mit einem oder mehreren Kopplungsmitteln verarbeitet werden können, um weiterhin die Eigenschaften der elastomeren Verbindung zu verbessern. Kopplungsmittel, wie sie hierin verwendet werden, umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Verbindungen, die in der Lage sind, Füllmaterialien wie Kohlenstoffruß oder Silizium an ein Elastomer zu binden. Von Kopplungsmittel, die zum Koppeln von Silizium oder Kohlenstoffruß an ein Elastomer nützlich sind, wird erwartet, dass sie für die Silizium-behandelten Kohlenstoffrussaggregate nützlich sind. Nützliche Kopplungsmittel umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Silankopplungsmittel wie Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Si-69), 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan (Si-264 von der Degussa AG, Deutschland), γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (A189 von der Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut); Zirkonatkopplungsmittel wie Zirkoniumdineoalkanolatodi(3-mercaptopropionato-O (NZ 66A von der Kenrich Petrochemicals, Inc., of Bayonne, New Jersey); Titanatkopplungsmittel; Nitrokopplungsmittel wie N,N,'-Bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexan (Sumifine 1162, von der Sumitomo Chemical Co., Japan); und Mischungen von jeglichen der vorgenannten. Alternativ dazu kann das Kopplungsmittel APDS sein. Die Kopplungsmittel können als eine Mischung mit einem geeigneten Trägermittel, z. B. X50-S, bereit gestellt werden, das eine Mischung aus Si-69 und N330 Kohlenstoffruß ist, die von der Degussa AG verfügbar ist.

[0040] Der Silizium-behandelte Kohlenstoffruß, der in die elastomere Verbindung der vorliegenden Erfindung eingebracht wird, kann oxidiert sein und/oder mit einem Kopplungsmittel verbunden sein. Geeignete Oxidationsmittel umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Salpetersäure und Ozon. Kopplungsmittel, die mit den oxidierten Kohlenstoffrüßen verwendet werden können, umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, jegliche Kopplungsmittel, die oben dargestellt werden.

[0041] Eine Kombination aus Silizium-behandeltem Kohlenstoffruß der vorliegenden Erfindung und einem Kopplungsmittel kann als ein verstärkendes Mittel verwendet werden.

[0042] Der Silizium-behandelte Kohlenstoffruß der vorliegenden Erfindung oder wenigstens ein Teil des Silizium-behandelten Kohlenstoffrüßes kann eine daran gebundene organische Gruppe aufweisen und kann optional mit einem Silankopplungsmittel behandelt sein.

[0043] Ein Verfahren zur Bindung einer organischen Gruppe an den Kohlenstoffruß involviert die Reaktion von wenigstens einem Diazoniumsalz mit einem Kohlenstoffruß in der Abwesenheit eines extern aufgetragenen Stromes, der ausreicht, um das Diazoniumsalz zu reduzieren. Das heißt, die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Kohlenstoffruß schreitet ohne eine externe Quelle an Elektronen fort, die ausreichend ist, um das Diazoniumsalz zu reduzieren. Mischungen von verschiedenen Diazoniumsalzen können in dem Verfahren der Erfindung verwendet werden. Dieses Verfahren kann mit einer Reihe von Reaktionsbedingungen und in jeglicher Art von Reaktionsmedium einschließlich sowohl protischen wie auch aprotischen Lösungsmittelsystemen oder Aufschlämmungen durchgeführt werden.

[0044] In einem anderen Verfahren reagiert wenigstens ein Diazoniumsalz mit einem Kohlenstoffruß in einem protischen Reaktionsmedium. Mischungen von verschiedenen Diazoniumsalzen können in diesem Verfahren der Erfindung verwendet werden. Dieses Verfahren kann auch mit einer Reihe von Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Vorzugsweise wird in beiden Verfahren das Diazoniumsalz in situ gebildet. Falls es in einem der Verfahren erwünscht ist, kann das Kohlenstoffrussprodukt durch Mittel, die auf dem Gebiet bekannt sind, isoliert und getrocknet werden. Des Weiteren kann das resultierende Kohlenstoffrussprodukt behandelt werden, um Unreinheiten durch bekannte Techniken zu entfernen. Die verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen dieser Verfahren werden unten diskutiert.

[0045] Diese Verfahren können mit einer Reihe von Bedingungen durchgeführt werden und sind im Allgemeinen nicht auf eine jeweilige Bedingung eingeschränkt. Die Reaktionsbedingungen müssen derart sein, dass das jeweilige Diazoniumsalz ausreichend stabil ist, um es ihm zu erlauben, mit dem Kohlenstoffruß zu reagieren. Daher können die Verfahren unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, bei denen das Diazoniumsalz nur eine kurze Halbwertszeit hat. Die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Kohlenstoffruß findet zum Beispiel in einem weiten pH- und Temperaturbereich statt. Die Verfahren können bei saurem, neutralem und basischem pH durchgeführt werden. Vorzugsweise liegt der pH in dem Bereich von ungefähr 1 bis 9. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 100°C.

[0046] Dazoniumsalze können, wie es auf dem Gebiet bekannt ist, durch zum Beispiel die Reaktion von primären Aminen mit wässrigen Lösungen aus Salpetersäure hergestellt werden. Eine allgemeine Diskussion der Diazoniumsalze und der Verfahren zu deren Herstellung ist in Morrison and Boyd, Organic Chemistry. 5. Ausgabe, S. 973–983, (Allyn and Bacon, Inc. 1987) und March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms. and Structures, 4. Ausgabe, (Wiley, 1992) zu finden. Gemäß dieser Erfindung ist ein Diazoniumsalz eine organische Verbindung mit einer oder mehreren Diazoniumgruppen.

[0047] Das Diazoniumsalz kann vor der Reaktion mit dem Kohlenstoffruß oder mehr bevorzugt in situ unter Verwendung von Techniken, die auf dem Gebiet bekannt sind, generiert werden. Die in situ-Generierung ermöglicht auch die Verwendung instabiler Diazoniumsalze wie Alkyldiazoniumsalze und vermeidet die unnötige Handhabung und Manipulation des Diazoniumsalzes. In besonders bevorzugten Verfahren werden sowohl die Salpetersäure wie auch das Diazoniumsalz in situ generiert.

[0048] Ein Diazoniumsalz, wie es auf dem Gebiet bekannt ist, kann durch das Umsetzen eines primären Amins, einem Nitrit und einer Säure hergestellt werden. Das Nitrit kann jegliches Metallnitrit, vorzugsweise Siliziumnitrit, Natriumnitrit, Kaliumnitrit oder Zinknitrit oder jegliches organisches Nitrit wie zum Beispiel Isoamylnitrit oder Ethylnitrit sein. Die Säure kann jegliche Säure, anorganische oder organische Säure sein, die bei der Herstellung des Diazoniumsalzes wirksam ist. Bevorzugte Säuren umfassen Salpetersäure, HNO₃, Salzsäure, HCl und Schwefelsäure H₂SO₄.

[0049] Das Diazoniumsalz kann auch durch die Umsetzung des primären Amins mit einer wässrigen Lösung aus Stickstoffdioxid hergestellt werden. Die wässrige Lösung aus Stickstoffdioxid, NO₂/H₂O, stellt die Salpetersäure, die zur Generierung des Diazoniumsalzes notwendig ist, zur Verfügung.

[0050] Die Generierung des Diazoniumsalzes in der Gegenwart eines Überschusses an HCl kann weniger als die anderen Alternativen bevorzugt sein, da NCl für Edelstahl korrodierend ist. Die Generierung des Diazoniumsalzes mit NO₂/H₂O hat den weiteren Vorteil, dass sie weniger korrosiv für Edelstahl oder andere Metalle ist, die üblicher Weise für Reaktionsgefäße verwendet werden. Die Generierung unter Verwendung von N₂SO₄/NaNO₂ oder HNO₃/NaNO₂ ist auch relativ nicht korrodierend.

[0051] Im Allgemeinen setzt die Generierung eines Diazoniumsalzes aus einem primären Amin, einem Nitrit und einer Säure zwei Äquivalente der Säure basierend auf der Menge des verwendeten Amins voraus. In einem in situ-Verfahren kann das Diazoniumsalz unter Verwendung eines Äquivalents der Säure generiert werden. Wenn das primäre Amin eine starke Säuregruppe enthält, kann die Zugabe einer getrennten Säure nicht notwendig sein. Die Säuregruppe oder -gruppen des primären Amins kann eines oder beide der benötigten Äquivalente der Säure bereit stellen. Wenn das primäre Amin eine starke Säuregruppe enthält, wird vorzugsweise entweder keine weitere Säure oder bis zu einem Äquivalent einer weiteren Säure zu einem Verfahren der Erfindung zur Generierung des Diazoniumsalzes in situ hinzugegeben. Ein kleiner Überschuss der zusätzlichen Säure kann verwendet werden. Ein Beispiel solch eines primären Amins ist Paraaminobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure).

[0052] Im Allgemeinen sind Diazoniumsalze thermisch instabil. Sie werden typischer Weise in Lösung bei niedrigen Temperaturen wie 0–5°C hergestellt und ohne Isolierung des Salzes verwendet. Das Erwärmen der Lösungen einiger Diazoniumsalze kann Stickstoff freisetzen und entweder die korrespondierenden Alkohole in saurem Medium oder die organischen freien Radikale in basischen Medien bilden.

[0053] Jedoch muss das Diazoniumsalz nur ausreichend stabil sein, um die Reaktion mit dem Kohlenstoffruß zu ermöglichen. Somit können die Verfahren mit einigen Diazoniumsalzen durchgeführt werden, die ansonsten als instabil und Gegenstand einer Zersetzung angesehen werden. Einige Zersetzungsverfahren können mit der Reaktion zwischen dem Kohlenstoffruß und dem Diazoniumsalz kompetitieren und die Gesamtanzahl der organischen Gruppen verringern, die an das Kohlenstoffruß gebunden werden. Zudem kann die Reaktion bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, bei denen viele Diazoniumsalze für eine Zersetzung anfällig sind. Erhöhte Temperaturen können vorteilhafter Weise die Löslichkeit des Diazoniumsalzes in dem Reaktionsmedium erhöhen und seine Handhabbarkeit während des Verfahrens verbessern. Jedoch können erhöhte Temperaturen in geringem Verlust des Diazoniumsalzes bedingt durch die anderen Zersetzungsprozesse resultieren.

[0054] Es können Reagenzien zur Bildung des Diazoniumsalzes in situ zu einer Suspension des Kohlenstoffruß in dem Reaktionsmedium, zum Beispiel Wasser, hinzugegeben werden. Somit kann eine Kohlenstoffrußsuspension zur Verwendung bereits eines oder mehrerer Reagenzien zur Generierung des Diazoniumsalzes

enthalten und das Verfahren kann durch die Zugabe der verbleibenden Reagenzien durchgeführt werden.

[0055] Reaktionen zur Bildung eines Diazoniumsalzes sind mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen kompatibel, die üblicher Weise auf organischen Verbindungen zu finden sind. Somit schränkt nur die Verfügbarkeit des Diazoniumsalzes für die Reaktion mit einem Kohlenstoffruß das Verfahren der Erfindung ein.

[0056] Das Verfahren kann in jeglichem Reaktionsmedium durchgeführt werden, das die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Kohlenstoffruß ermöglicht. Vorzugsweise ist das Reaktionsmedium ein auf Lösungsmittel basierendes System. Das Lösungsmittel kann ein protisches Lösungsmittel, ein aprotisches Lösungsmittel oder eine Mischung aus Lösungsmitteln sein. Protische Lösungsmittel sind Lösungsmittel wie Wasser oder Methanol, die ein Wasserstoff enthalten, das an einen Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, und sind somit ausreichend sauer, um Wasserstoffbindungen zu bilden. Aprotische Lösungsmittel sind Lösungsmittel, die keinen sauren Wasserstoff, wie es oben definiert wird, enthalten. Aprotische Lösungsmittel umfassen zum Beispiel Lösungsmittel wie Hexane, Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril und Benzonitril. Für eine Diskussion protischer und aprotischer Lösungsmittel siehe Morrison and Boyd, Organic Chemistry. 5. Ausgabe, S. 228–231, (Allyn and Bacon, Inc. 1987).

[0057] Die Verfahren werden vorzugsweise in einem protischen Reaktionsmedium durchgeführt, das heißt, in einem protischen Lösungsmittel allein oder einer Mischung aus Lösungsmitteln, die wenigstens ein protisches Lösungsmittel enthält. Bevorzugte protische Medien umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Wasser, wässrige Medien, die Wasser enthalten, und andere Lösungsmittel, Alkohole und jegliche Medien, die Alkohol enthalten, oder Mischungen solcher Medien.

[0058] Die Reaktion zwischen einem Diazoniumsalz und einem Kohlenstoffruß kann mit jeder Art von Kohlenstoffruß, zum Beispiel in einer voluminösen oder pelletierten Form, stattfinden. In einer Ausführungsform, die entwickelt wurde, um Produktionskosten zu verringern, findet die Reaktion während eines Verfahrens zur Bildung von Kohlenstoffrußpellets statt. Zum Beispiel kann ein Kohlenstoffrußprodukt der Erfindung in einer Trocknertrommel durch das Aufsprühen einer Lösung oder einer Aufschlämmung aus einem Diazoniumsalz auf ein Kohlenstoffruß hergestellt werden. Alternativ dazu kann das Kohlenstoffrußprodukt durch das Pelletieren eines Kohlenstoffrußes in der Gegenwart eines Lösungsmittelsystems wie Wasser, das das Diazoniumsalz oder die Reagenzien zur Generierung des Diazoniumsalzes in situ enthält, hergestellt werden. Wässrige Lösungsmittelsysteme sind bevorzugt. Dementsprechend stellt eine andere Ausführungsform ein Verfahren zur Bildung eines pelletierten Kohlenstoffrußes bereit, umfassend die folgenden Schritte: das Einführen eines Kohlenstoffrußes und einer wässrigen Aufschlämmung oder Lösung aus einem Diazoniumsalz in eine Pelletiervorrichtung, die Umsetzung des Diazoniumsalzes mit dem Kohlenstoffruß zur Bindung einer organischen Gruppe an das Kohlenstoffruß und das Pelletieren des resultierenden Kohlenstoffrußes mit einer gebundenen organischen Gruppe. Das pelletierte Kohlenstoffrußprodukt kann dann unter Verwendung konventioneller Techniken getrocknet werden.

[0059] Im Allgemeinen produzieren die Verfahren anorganische Nebenprodukte wie Salze. In einigen Endanwendungen wie solchen, die unten diskutiert werden, können diese Nebenprodukte unerwünscht sein. Verschiedene mögliche Wege zur Herstellung eines Kohlenstoffrußproduktes ohne unerwünschte anorganische Nebenprodukte oder Salze sind wie folgt:

Zuerst kann das Diazoniumprodukt vor der Verwendung durch das Entfernen des unerwünschten anorganischen Nebenprodukts unter Verwendung von auf dem Gebiet bekannten Mitteln aufgereinigt werden. Zweitens kann das Diazoniumsalz durch die Verwendung eines organischen Nitrits als dem Diazotierungsmittel generiert werden, was den korrespondierenden Alkohol anstatt ein anorganisches Salz ergibt. Drittens werden, wenn das Diazoniumsalz aus einem Amin mit einer Säuregruppe und wässrigem NO_2 generiert wird, keinerlei anorganische Salze gebildet. Andere Wege können den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sein.

[0060] Zusätzlich zu den anorganischen Nebenprodukten kann das Verfahren auch organische Nebenprodukte herstellen. Diese können zum Beispiel durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernt werden. Andere Wege zur Gewinnung von Produkten ohne unerwünschte organische Nebenprodukte können den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sein und umfassen das Waschen oder Entfernen von Ionen durch Umkehrosmose.

[0061] Die Reaktion zwischen einem Diazoniumsalz und einem Kohlenstoffruß bildet ein Kohlenstoffrußprodukt mit einer organischen Gruppe, die an das Kohlenstoffruß gebunden ist. Das Diazoniumsalz kann eine organische Gruppe enthalten, die an das Kohlenstoffruß gebunden werden soll. Es kann möglich sein, die Kohlenstoffrußprodukte dieser Erfindung durch andere Mittel, die den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind,

herzustellen.

[0062] Die organische Gruppe kann eine aliphatische Gruppe, eine cyclische organische Gruppe oder eine organische Verbindung mit einem aliphatischen Anteil und einem cyclischen Anteil sein. Wie es oben diskutiert wird, kann das Diazoniumsalz, das in dem Verfahren eingesetzt wird, aus einem primären Amin mit einer dieser Gruppen, die in der Lage sind, sogar transient ein Diazoniumsalz auszubilden, abgeleitet sein. Die organische Gruppe kann substituiert oder nicht substituiert, verzweigt oder nicht verzweigt sein. Aliphatische Gruppen umfassen zum Beispiel Gruppen, die aus Alkanen, Alkenen, Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Kohlenhydraten abgeleitet sind. Cyclische organische Gruppen umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, alicyclische Kohlenwasserstoffgruppen (zum Beispiel Cycloalkyle, Cycloalkenyle), heterocyclische Kohlenwasserstoffgruppen (zum Beispiel Pyrrolidinyl, Pyrrolinyl, Piperidinyl, Morpholinyl und Ähnliche), Arylgruppen (zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Ähnliche) und Heteroarylgruppen (Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Thienyl, Thiazolyl, Furyl, Indolyl und Ähnliche). Wenn sich die sterische Hinderung einer substituierten organischen Gruppe erhöht, kann die Anzahl der organischen Gruppen, die an das Kohlenstoffruß durch die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Kohlenstoffruß gebildet werden, verringert werden.

[0063] Wenn die organische Gruppe substituiert ist, kann sie jegliche funktionelle Gruppen enthalten, die mit der Bildung eines Diazoniumsalzes kompatibel ist. Bevorzugte funktionelle Gruppen umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, R, OR, COR, COOR, OCOR, Carboxylatsalze wie COOLi, COONa, COOK, COO⁻NR₄⁺, Halogen, CN, NR₂, SO₃H, Sulfonatsalze wie SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃⁻NR₄⁺, OSO₃H, SO₃⁻-Salze, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, Phosphonatsalze wie PO₃HNa und PO₃Na₂, Phosphatsalze wie OPO₃HNa und OPO₃Na₂, N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, SSO₃⁻-Salze, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-Piperazindiy)l-SR, 2-(1,3-Dithianyl)-2-(1,3-Dithiolanyl), SOR und SO₂R. R und R', die gleich oder verschieden sein können, sind unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigter oder nicht verzweigter, C₁-C₂₀⁻, substituiertes oder nicht substituiertes, gesättigter oder nicht gesättigter Kohlenwasserstoff, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, substituiertes oder nicht substituiertes Heteroaryl, substituiertes oder nicht substituiertes Alkylaryl oder substituiertes oder nicht substituiertes Arylalkyl. Die ganze Zahl k liegt im Bereich von 1–8 und vorzugsweise zwischen 2–4. Das Anion X⁻ ist ein Halogenid oder ein Anion, das aus einem Mineral oder einer organischen Säure abgeleitet ist. Q ist (CH₂)_w, (CH₂)_x, O(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z oder (CH₂)_xS(CH₂)_z, worin w eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist und x und z ganze Zahlen von 1 bis 6 sind.

[0064] Eine bevorzugte organische Gruppe ist eine aromatische Gruppe der Formel A_yAr-, die mit einem primären Amin der Formel A_yArNH₂ korrespondiert. In dieser Formel haben die Variablen die folgenden Bedeutungen: Ar ist eine aromatische Gruppe wie eine Aryl- oder Heteroarylgruppe. Vorzugsweise ist Ar aus der Gruppe ausgewählt, die aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Pyridinyl, Benzothiadiazolyl und Benzothiazolyl besteht; A ist ein Substituent auf der aromatischen Gruppe, der unabhängig aus einer oben beschriebenen bevorzugten Gruppe ausgewählt ist oder A ist eine lineare, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffgruppe (die vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält), nicht substituiert oder substituiert mit einer oder mehreren dieser funktionellen Gruppe; und y ist eine ganze Zahl von 1 bis zu der Gesamtanzahl der -CH-Gruppen in der aromatischen Gruppe. Zum Beispiel ist y eine ganze Zahl von 1 bis 5, wenn Ar gleich Phenyl ist, 1 bis 7, wenn Ar gleich Naphtyl ist, 1 bis 9, wenn Ar gleich Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Biphenyl ist, oder 1 bis 4, wenn Ar gleich Pyridinyl ist. In der oben genannten Formel sind spezifische Beispiele von R und R' gleich NH₂-C₆H₄-, CH₂CH₂-C₆H₄-NH₂, CH₂-C₆H₄-NH₂ und C₆H₅.

[0065] Ein weiterer bevorzugter Satz organischer Gruppen, die an das Kohlenstoffruß gebunden sein können, sind organische Gruppen, die mit einer ionischen oder einer ionisierbaren Gruppe als eine funktionelle Gruppe substituiert sind. Eine ionisierbare Gruppe ist eine solche, die in der Lage ist, eine ionische Gruppe in dem verwendeten Medium zu bilden. Die ionische Gruppe kann eine anionische oder eine kationische Gruppe sein und die ionisierbare Gruppe kann ein Anion oder ein Kation bilden.

[0066] Die ionisierbaren funktionellen Gruppen, die Anionen bilden, umfassen zum Beispiel saure Gruppen oder Salze von sauren Gruppen. Die organischen Gruppen umfassen daher Gruppen, die aus organischen Säuren abgeleitet sind. Vorzugsweise hat, wenn sie eine ionisierbare Gruppe enthält, die ein Anion bildet, solch eine organische Gruppe a) eine aromatische Gruppe und b) wenigstens eine saure Gruppe mit einem pKa von weniger als 11 oder wenigstens ein Salz einer sauren Gruppe mit einem pKa von weniger als 11, oder eine Mischung aus wenigstens einer sauren Gruppe mit einem pKa von weniger als 11 und wenigstens einem Salz einer sauren Gruppe mit einem pKa von weniger als 11. Der pKa der sauren Gruppe bezieht sich auf den pKa der organischen Gruppe in ihrer Gesamtheit, nicht nur auf den sauren Substituenten. Mehr bevorzugt beträgt der pKa weniger als 10 und am meisten bevorzugt weniger als 9. Vorzugsweise ist die aromatische Gruppe

der organischen Verbindung direkt an das Kohlenstoffruß gebunden. Die aromatische Gruppe kann zusätzlich substituiert oder nicht substituiert, zum Beispiel mit Alkylgruppen, substituiert sein. Mehr bevorzugt ist die organische Gruppe eine Phenyl- oder eine Naphthylgruppe und die saure Gruppe ist eine Sulfonsäuregruppe, eine Sulfinsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder eine Carbonsäuregruppe. Beispiele von diesen sauren Gruppen und deren Salzen werden oben diskutiert. Mehr bevorzugt ist die organische Gruppe eine substituierte oder nicht substituierte Sulfophenylgruppe oder ein Salz davon, eine substituierte oder nicht substituierte (Polysulfo)phenylgruppe oder ein Salz davon; eine substituierte oder nicht substituierte Sulfonaphthylgruppe oder ein Salz davon; oder eine substituierte oder nicht substituierte (Polysulfo)naphthylgruppe oder ein Salz davon. Eine bevorzugte substituierte Sulfophenylgruppe ist eine Hydroxysulfophenylgruppe oder ein Salz davon.

[0067] Spezifische organische Gruppen mit einer ionisierbaren funktionellen Gruppe, die ein Anion bildet (und deren korrespondierenden primären Amine) sind p-Sulfophenyl(p-Sulfanilsäure), 4-Hydroxy-3-sulfophenyl-(2-hydroxy-5-aminobenzolsulfonsäure) und 2-Sulfoethyl-(2-aminoethansulfonsäure). Andere organische Gruppen mit ionisierbaren funktionellen Gruppen, die Anionen bilden, können auch verwendet werden.

[0068] Amine sind Beispiele von ionisierbaren funktionellen Gruppen, die kationische Gruppen bilden. Zum Beispiel können Amine protoniert werden, 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 ($-PR_3^+$) sind auch Beispiele von kationischen Gruppen. Vorzugsweise enthält die organische Gruppe eine aromatische Gruppe wie eine Phenyl- oder Naphthylgruppe und eine quaternäre Ammonium- oder eine quaternäre Phosphoniumgruppe. Die aromatische Gruppe ist vorzugsweise direkt an das Kohlenstoffruß gebunden. Quaternisierte cyclische Amine und sogar quaternisierte aromatische Amine können auch als die organische Gruppe verwendet werden. Somit können N-substituierte Pyridiniumverbindungen wie N-methyl-pyridyl in dieser Beziehung verwendet werden. Beispiele von organischen Gruppen umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, $(C_5H_4N)C_2H_5^+$, $C_6H_4(NC_5H_5)^+$, $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$, $(C_6H_4N)CH_3^+$ und $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$.

[0069] Ein Vorteil der Kohlenstoffrussprodukte mit einer daran gebundenen organischen Gruppe, die mit einer ionischen oder einer ionisierbaren Gruppe substituiert ist, ist, dass das Kohlenstoffrussprodukt eine erhöhte Wasserdispergierbarkeit relativ zu dem korrespondierenden unbehandelten Kohlenstoffruß aufweisen kann. Die Wasserdispergierbarkeit eines Kohlenstoffrussproduktes erhöht sich mit der Anzahl der an das Kohlenstoffruß gebundenen organischen Gruppen mit einer ionisierbaren Gruppe oder der Anzahl der ionisierbaren Gruppen, die an eine gegebene organische Gruppe gebunden sind. Somit sollte die Erhöhung der Anzahl der ionisierbaren Gruppen, die mit dem Kohlenstoffrussprodukt assoziiert sind, dessen Wasserdispergierbarkeit erhöhen und die Steuerung der Wasserdispergierbarkeit auf eine erwünschte Menge ermöglichen. Es wird betont, dass die Wasserdispergierbarkeit eines Kohlenstoffrussproduktes, das ein Amin als die organische Gruppe enthält, die an das Kohlenstoffruß gebunden ist, durch das Ansäuern des wässrigen Mediums erhöht werden kann.

[0070] Da die Wasserdispergierbarkeit der Kohlenstoffrussprodukte in einigem Ausmaß von der Ladungsstabilisierung abhängt, ist es bevorzugt, dass die Ionenstärke des wässrigen Mediums weniger als 0,1 Molar beträgt. Mehr bevorzugt beträgt die Ionenstärke weniger als 0,01 Molar.

[0071] Wenn solch ein in Wasser dispergierbares Kohlenstoffrussprodukt hergestellt wird, ist es bevorzugt, dass die ionischen oder ionisierbaren Gruppen in dem Reaktionsmedium ionisiert werden. Die resultierende Produktlösung oder -aufschlämmung kann so wie sie ist oder vor der Verwendung verdünnt verwendet werden. Alternativ dazu kann das Kohlenstoffrussprodukt durch Techniken, die für konventionelle Kohlenstoffruße verwendet werden, getrocknet werden. Diese Techniken umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, das Trocknen in Öfen und rotierenden Trommeln. Die Übertrocknung kann jedoch einen Verlust an dem Grad der Wasserdispergierbarkeit bewirken.

[0072] Zusätzlich zu deren Wasserdispergierbarkeit können Kohlenstoffrussprodukte mit einer organischen Gruppe, die mit einer ionischen oder ionisierbaren Gruppe substituiert ist, auch in polaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Formamid dispergierbar sein. In Alkoholen wie Methanol oder Ethanol, erhöht die Verwendung komplexierender Mittel wie Kronenether die Dispergierbarkeit der Kohlenstoffrussprodukte mit einer organischen Gruppe, die ein Metallsalz einer sauren Gruppe enthält.

[0073] Aromatische Sulfide umfassen eine andere Gruppe von bevorzugten organischen Gruppen. Kohlenstoffrussprodukte mit aromatischen Sulfidgruppen sind bei Gummizusammensetzungen besonders nützlich.

Diese aromatischen Sulfide können durch die Formeln $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$ oder $\text{A}-(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}''$ dargestellt werden, worin Ar und Ar' unabhängig voneinander substituierte oder nicht substituierte Arylen- oder Heteroarylengruppen sind, Ar'' eine Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, k gleich 1 bis 8 und q und r gleich 0–4 sind. Substituierte Arylgruppen würden substituierte Alkylarylgruppen mit umfassen. Bevorzugte Arylenprodukte umfassen Phenylengruppen, insbesondere p-Phenylengruppen oder Benzothiazolylengruppen. Bevorzugte Arylgruppen umfassen Phenyl, Naphthyl und Benzothiazolyl. Die Anzahl der vorhandenen Schwefelatome, die durch k definiert wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4. Bevorzugte Kohlenstoffrussprodukte sind solche mit einer gebundenen, aromatischen, organischen Sulfidgruppe der Formel $-(\text{C}_6\text{H}_4)_k\text{-Sk}-(\text{C}_6\text{H}_4)_k$, worin k eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und mehr bevorzugt, worin k im Bereich von 2 bis 4 liegt. Besonders bevorzugte aromatische Sulfidgruppen sind Bis-para- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{-S}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ - und para- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{-S}_2-(\text{C}_6\text{H}_5)$. Die Diazoniumsalze dieser aromatischen Sulfidgruppen können einfach aus deren korrespondierenden primären Aminen, $\text{H}_2\text{N-Ar-Sk-Ar}'\text{-NH}_2$ oder $\text{H}_2\text{N-Ar-Sk-Ar}''$ hergestellt werden. Bevorzugte Gruppen umfassen Dithiodi-4,1-phenylen, Tetrathiodi-4,1-phenylen, Phenylthiophenyl, Dithiodi-4,1-(3-chlorphenylen), $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-S-(2-C}_7\text{H}_4\text{NS)}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-S-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-OH}$, $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})\text{-SH}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-S-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(2-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-S-(2-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-S-(3-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-6-(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S)}$, $-6-(2-\text{C}_2\text{H}_3\text{NS})\text{-S-NRR}'$, worin RR' gleich $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-S-S-S-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH=CH}_2$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-SO}_3\text{H}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_2\text{NH-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-S-S-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-NHSO}_2\text{-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-6-(2-\text{C}_7\text{H}_3\text{NS})\text{-S-S-2-(6-C}_7\text{H}_3\text{NS})\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-CH}_2\text{-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{-S-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-(3-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(3-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-(3-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-S-NRR}''$, worin RR'' gleich $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ist, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_2\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHSO}_2\text{-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$, $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-(1,3-dithianyl)}$ und $-(4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{-S-(1,4-piperizindiy)}\text{-S-(4-C}_6\text{H}_4)\text{-}$.

[0074] Ein anderer bevorzugter Satz organischer Gruppen, die an das Kohlenstoffruß gebunden sein können, sind organische Gruppen mit einem Aminophenyl wie $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{-NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_2\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{-NH}_2$. Bevorzugte organische Gruppen umfassen auch aromatische Sulfide, die durch die Formeln $\text{Ar-S}_n\text{-Ar}'$ oder $\text{Ar-S}_n\text{Ar}''$ dargestellt werden, worin Ar und Ar' unabhängig voneinander Arylengruppen sind, Ar'' ein Aryl ist und n gleich 1 bis 8 ist. Verfahren zur Bindung solcher organischen Gruppen an Kohlenstoffruß werden in der WO 96/18688, der US A 5851280 und der WO 96/18674 und den US Patentanmeldungen mit den Seriennummern 08/356,660, 08/572,525 und 08/356,459 diskutiert.

[0075] Wie zuvor gesagt, kann das Silizium-behandelte Kohlenstoffruß auch modifiziert werden, um wenigstens eine organische Gruppe auszuweisen, die an das Silizium-behandelte Kohlenstoffruß gebunden ist. Alternativ dazu kann eine Mischung aus Silizium-behandeltem Kohlenstoffruß und einem modifizierten Kohlenstoffruß mit wenigstens einer daran gebundenen organischen Gruppe verwendet werden.

[0076] Des Weiteren liegt es in dem Umfang dieser Erfindung, auch eine Mischung aus Silizium und Silizium-behandeltem Kohlenstoffruß zu verwenden. Zudem kann jegliche Kombination von zusätzlichen Komponenten mit dem Silizium-behandelten Kohlenstoffruß wie eine oder mehrere der folgenden verwendet werden:

- Silizium-behandeltes Kohlenstoffruß mit einer daran gebundenen organischen Gruppe, das optional mit Silankopplungsmitteln behandelt ist;
- Modifizierter Kohlenstoffruß mit einer daran gebundenen organischen Gruppe;
- Silika;
- Modifizierte Silika, zum Beispiel mit einer daran gebundenen organischen Gruppe, und/oder
- Kohlenstoffruß.

[0077] Beispiele von Silika (Siliziumoxid) umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Silika, gefälltes Silikat, amorphes Silikat, vitröses Silikat, gerauchtes Silikat, gebundenes Silikat, Silikate (z. B. Aluminiumsilikate) oder andere Silizium-haltige Füllmaterialien wie Ton, Talk, Wollastonit, etc. Silikate sind kommerziell aus solchen Quellen wie der Cabot Corporation unter dem Markennamen Cab-O-Sil®, den Markennamen Hi-Sil und Cep-tane von PPG Industries, unter dem Markennamen Zeosil von Rhone-Poulenc und unter den Markennamen Ultrasil und Coupsil der Degussa AG verfügbar.

[0078] Die elastomeren Verbindungen der vorliegenden Erfindung können aus den behandelten Kohlenstoff-russen durch Verarbeitung mit jeglichem Elastomer, einschließlich solcher, die zur Verarbeitung eines Kohlenstoffrusses nützlich sind, hergestellt werden.

[0079] Jegliches geeignete Elastomer kann mit den behandelten Kohlenstoffrussen zur Bereitstellung von elastomeren Verbindungen der vorliegenden Erfindung verarbeitet werden. Solche Elastomere umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Gummi, Homo- oder Copolymere aus 1,3-Butadiin, Styrol, Isopren, Isobutylen,

2,3-Dimethyl-1,3-Butadiin, Acrylnitril, Ethylen und Propylen. Vorzugsweise hat das Elastomer eine Glasübergangstemperatur (T_g), wie sie durch differenziell abtastende Calorimetrie (DAC) gemessen wird, im Bereich von ungefähr -120°C bis ungefähr 0°C . Beispiele umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf, Styrol-Butadien-Gummi (SBG), natürliches Gummi, Polybutadien, Polyisopren und deren ölverstreckte Derivate. Es können auch Mischungen von jedem der vorgenannten verwendet werden.

[0080] Unter den Gummis, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind natürliches Gummi und seine Derivate wie chloriertes Gummi. Die Silizium-behandelten Russprodukte der Erfindung können auch mit synthetischen Gummis verwendet werden wie: Copolymeren aus ungefähr 10 bis ungefähr 70 Gewichtsprozent Styrol und ungefähr 90 bis ungefähr 30 Gewichtsprozent Butadien wie ein Copolymer aus 19 Anteilen Styrol und 81 Anteilen Butadien, ein Copolymer aus 30 Anteilen Styrol und 70 Anteilen Butadien, ein Copolymer aus 43 Anteilen Styrol und 57 Anteilen Butadien und ein Copolymer aus 50 Anteilen Styrol und 50 Anteilen Butadien; Polymere und Copolymere aus konjugierten Dienen wie Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren und Ähnliche und Copolymere aus solchen konjugierten Dienen mit einem damit copolymerisierbaren Monomer, das eine ethylenische Gruppe enthält, 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, Alphamethylencarbonsäuren und Ester und Amide davon wie Acrylsäure und Dialkylacrylsäureamid; auch geeignet zur Verwendung hierin sind Copolymere aus Ethylen und anderen hoch alphahaltigen Olefinen wie Propylen, 1-Buten und 1-Penten.

[0081] Die Gummizusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können daher ein Elastomer, Härtungsmittel, verstärkende Füllmaterialien, ein Kopplungsmittel und optional verschiedene Verarbeitungshilfsmittel, Ölstreckmittel und den Abbau behindernde Stoffe enthalten. Zusätzlich zu den oben erwähnten Beispielen kann das Elastomer, ist aber nicht eingeschränkt darauf, mehrere Polymere sein (z. B. Homopolymere, Copolymere und Terpolymere), die aus 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadiin, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und Ähnlichen hergestellt sind. Es ist bevorzugt, dass diese Elastomere einen Glasübergangspunkt (T_g), wie sie durch DAC gemessen wird, zwischen -120°C und 0°C aufweisen. Beispiele von solchen Elastomeren umfassen Poly(butadien), Poly(styrol-cobutadien) und Poly(isopren).

[0082] Elastomere Zusammensetzungen umfassen auch vulkanisierte Zusammensetzungen (VR), thermoplastische Vulkanisate (TPV), thermoplastische Elastomere (TPE) und thermoplastische Polyolefine (TPO). TPV-, TPE- und TPO-Materialien werden weiterhin nach deren Fähigkeit klassifiziert, mehrfach ohne einen Verlust der Leistungseigenschaften extrudiert und gegossen zu werden.

[0083] Bei der Herstellung der elastomeren Zusammensetzungen können ein oder mehrere Härtungsmittel wie zum Beispiel Schwefel, Schwefelspender, Aktivatoren, Beschleuniger, Peroxide und andere Systeme, die verwendet werden, um die Vulkanisierung der Elastomerezusammensetzung zu bewirken, verwendet werden.

[0084] Von der Formulierung der Silizium-behandelten Ruße der vorliegenden Erfindung mit Elastomeren wird angenommen, dass dieses Vorteile bringt, die nicht realisiert werden, wenn solche Elastomere mit konventionellen Rußen formuliert werden. Durch die Zugabe einer wirksamen Menge des Silizium-behandelten Rußes zu einem Elastomer wird zum Beispiel die Schnitt- und Abplatzwiderstandsfähigkeit in dem Elastomer verbessert; die Haftung des Elastomers an ein Reifenband wird verbessert; die elektrische Widerstandsfähigkeit des Elastomers wird verbessert; die Federgeschwindigkeiten für ein gegebenes $\tan \delta$ in dem Elastomer werden verringert; die Zugstärke, Verlängerung am Bruchpunkt oder Zerreißstärke in dem Elastomer werden verbessert. In Tabelle 1A unten wird eine Liste bestimmter Elastomere aufgeführt, die besonders nützlich für industrielle Gummianwendungen sind; sowie bevorzugte Beladungsverhältnisse mit den Silizium-behandelten Rußen der vorliegenden Erfindungen, die als Anteile Ruß pro 100 Anteile Elastomer (PHR) bezeichnet werden; vorgesehene Vorteile, die mit solch einer Zusammensetzung im Vergleich zu der gleichen Zusammensetzung unter Verwendung eines konventionellen Rußes erhalten werden; und nützliche industrielle Anwendungen für jede Zusammensetzung, die, falls anwendbar, mit den vorgesehenen Vorteilen korrespondieren, die mit einer solchen Zusammensetzung erhalten werden.

Tabelle 1A			
POLYMER	BELADUNG	VORTEILE BEI DER HERSTELLUNG	ANWENDUNGSGEBIET
Ethylenpropylen-Dienmonomer (EPDM)	50 - 250 PHR 100 - 200 PHR	erhöhte UHF Erwärmungsgeschwindigkeiten erhöhte Zerreißfestigkeit erniedrigter Glanz verbesserte Wrmealterungswiderstandsfhigkeit höherer elektrischer Widerstand erhöhte Dehnung @ gegebener Härte längere Lebensdauer niedrigeres Federverhltnis für ein gegebenes $\tan \delta$ verbesserte Elastizität	Wetterstreifen Wetterstreifen Wetterstreifen Schlauch Schlauch Schlauch Motorlager Motorlager Motorlager
Polychlorpren (NEOPREN)	10 - 150 PHR 20 - 80 PHR	niedrigeres Federverhltnis für ein gegebenes $\tan \delta$	Motorlager

		verbesserte Glycolwiderstandsfhigkeit erhöhter Glanz weniger Wrmeaufbau	Siegel Siegel, Dichtungen, Riemen
Natürlicher Gummi (NG)	10 - 150 PHR 20 - 80 PHR	niedrigeres Federverhltnis für ein gegebenes $\tan \delta$ höhere Schnitt- / Abplatzwiderstandsfähigkeit	Motorlager Riemen
Hydrogeniertes Nitrilbutadiengummi (HNBG)	10 - 150 PHR 20 - 80 PHR	niedrigeres Federverhltnis für ein gegebenes $\tan \delta$ erhöhte Hochtemperaturreifestigkeit erhöhter Glanz weniger Wrmeaufbau	Motorlager Lager, Dichtungen Dichtungen, Schlauch Riemen
Styrolbutadiengummi (SBG)	10 - 150 PHR	höhere Schnitt- / Abplatzwiderstandsfähigkeit	Riemen
Ethylenvinylacetat (EVA)	10 - 150 PHR	verbesserte physikalische Eigenschaften	Schlauch

[0085] Es wurde herausgefunden, dass bei bestimmten Reifenanwendungen eine Schnitt-Abplatzwiderstandsfähigkeit eine notwendige Eigenschaft ist, insbesondere in Bezug auf Lastwagen, die zum Beispiel zwischen asphaltierten und verdreckten Oberflächen hin und her fahren. Insbesondere können nach dem Befahren von Asphalt die Reifen Wärme aufbauen, was bei dem Einfahren in eine Baustelle in exzessivem Aufschneiden und Abplatzen des Reifens auf einem groben Terrain resultieren kann. Es wurde herausgefunden, dass, wenn das Silizium-behandelte Ruß der vorliegenden Erfindung in eine Reifenlaufflächenverbindung eingebracht wird (oder andere Teile des Reifens einschließlich der Seitenwände), dass der Wrmeaufbau der Reifenlauffläche durch $\tan \delta$ (Delta) bei 70°C verringert werden kann, die Zerreistrke erhöht werden kann und die Dehnungseigenschaften erhöht werden können, während eine akzeptable Zugstärke der Laufflchenver-

bindung beibehalten wird. In einer elastomeren Verbindung, die ein Elastomer und das Silizium-behandelte Kohlenstoffruß umfasst, vermittelt das Silizium-behandelte Ruß eine verbesserte Schnitt-/Abplatzwiderstandsfähigkeit und Wärmearaufbaueigenschaften auf das Elastomer.

[0086] Durch eine Verbesserung in diesen Eigenschaften kann die Schnitt-/Abplatzwiderstandsfähigkeit der Lauffläche wesentlich verbessert werden, was in einer länger haltenden, besser arbeitenden Lauffläche resultiert.

[0087] Um die oben beschriebenen Eigenschaften zu verbessern, wodurch eine verbesserte Schnitt-/Abplatzwiderstandsfähigkeit erhalten wird, kann das Silizium-behandelte Ruß der vorliegenden Erfindung in einer Mischung mit anderen Füllstoffen wie Silizium und Kohlenstoffruß sowie mit einem Kopplungsmittel verwendet werden.

[0088] Die Silizium-behandelten Ruße der vorliegenden Erfindung können auch in einer Kabelunterbrecher-Verbindung in Reifen verwendet werden. Durch die Verwendung von Kabelunterbrecherverbindungen, die Silizium-behandelte Ruße enthalten, kann eine exzellente Haftung auf dem Stahlgürtel erhalten werden. Zusätzlich ist es auch möglich, den Wärmearaufbau in dieser Komponente des Reifens zu verringern.

[0089] Die vorgesehenen Vorteile, die mit den Zusammensetzungen erhalten werden, die in Tabelle 1A gezeigt werden, sind durch die erwarteten Eigenschaften im Vergleich zu denen der gleichen Zusammensetzung gekennzeichnet, die mit konventionellem (nicht Silizium-behandeltem) Ruß erhalten wird. Die Bewertung dieser Eigenschaften für eine gegebene Silizium-behandelte Ruß/Elastomerzusammensetzung wird durch die Durchführung von vergleichenden Tests durchgeführt. Die meisten der in Tabelle 1A genannten Eigenschaften werden durch Routinetests bestimmt, die den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind. Andere Tests werden unten kurz beschrieben:

Die Härte bezieht sich auf die Shore A – Härte, die gemäß dem Verfahren, das in ASTM D-2240-86 dargestellt wird, bestimmt wird.

[0090] Der Glanz kann gemäß dem Verfahren, das in ASTM D1054 gezeigt wird, unter Verwendung eines ZWICK Rebound Resilience Testgerätes, Modell 5109, hergestellt durch Zwick of America, Inc., Post Office Box 997, East Windsor, Connecticut 06088, bestimmt werden.

[0091] Die UHF Mikrowellenaufnahmefähigkeit kann durch ein Dielectrometre (hergestellt durch Total Elastomers in France) gemessen werden. Die UHF-Mikrowellenaufnahmefähigkeit wird durch den Koeffizienten α gekennzeichnet, der wie folgt definiert ist:

$$\alpha = (150^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}) / (t_{150} - t_{80}) [^{\circ}\text{C}/\text{s}]$$

worin t_{150} und t_{80} die Zeiten sind, die die Proben brauchen, um jeweils 150°C und 80°C zu erreichen. α ist die Erwärmungsgeschwindigkeit zwischen den Temperaturen 80° und 150°C .

[0092] Der elektrische Widerstand der Zusammensetzung kann durch das Bestreichen von Proben mit 2 Inch Breite mal 6 Inch Länge mit Silberfarbe von 0,085 Inch Dicke mit einem halben Inch Breite bestimmt werden. Die Probe wird dann vorbereitet, um eine stabile Auslesung bei einem Zyklus von Raumtemperatur bis 100°C und zurück zur Raumtemperatur zu ergeben, gefolgt durch Alter bei 90°C für 24 Stunden. Der stabilisierte Widerstand wird an dem Ende des Alterungszyklus gemessen und noch einmal, nachdem die Probe auf Raumtemperatur zurückgekühlt worden war.

[0093] Die resultierenden elastomeren Verbindungen, die behandelten Kohlenstoffruß und optional ein oder mehr Kopplungsmittel enthalten, können für verschiedene elastomere Produkte verwendet werden, wie die Laufflächen von Fahrzeugreifen, industrielle Gummiprodukte, Dichtungen, Steuerriemen, Kraftübertragungsriemen und andere Gummiprodukte. Wenn sie in Reifen verwendet werden, können die elastomeren Verbindungen in der Lauffläche oder in anderen Komponenten des Reifens wie zum Beispiel der Seitenwand oder der Reifenkarkasse verwendet werden.

[0094] Laufflächenverbindungen, die mit den vorliegenden elastomeren Verbindungen hergestellt werden, in die ein Silizium-behandelter Ruß eingebracht wurde, aber ohne ein Kopplungsmittel, stellen verbesserte, dynamische Hystereseigenschaften zur Verfügung. Jedoch zeigen elastomere Verbindungen, in die ein Silizium-behandelter Ruß und ein Kopplungsmittel eingebracht wurden, weiter verbesserte Eigenschaften, wenn sie auf dynamische Hysterese hin bei verschiedenen Temperaturen und auf die Widerstandsfähigkeit gegen

Abrieb getestet werden. Daher wird ein Reifen, in den eine Laufflächenverbindung eingebracht wurde, die mit einer elastomeren Verbindung der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, in die sowohl ein Silizium-behandeltes Ruß wie auch ein Kopplungsmittel eingebracht wurden, einen noch geringeren Rollwiderstand, gute Traktion und bessere Abriebwiderstandsfähigkeit im Vergleich zu einem Reifen, der mit einer Laufflächenverbindung hergestellt wurde, die das behandelte Ruß, aber nicht das Kopplungsmittel umfasst, aufzeigen.

[0095] Die folgenden Beispiele stellen die Erfindung ohne Einschränkung dar.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0096] Silizium-behandelte Kohlenstoffrüse gemäß der vorliegenden Erfindung wurden im Allgemeinen wie es oben beschrieben und wie es in [Fig. 1](#) gezeigt wird unter Verwendung eines Reaktors im Pilotmaßstab und mit den unten gezeigten Dimensionen hergestellt: $D_1 = 10,16$ cm (4 Inch), $D_2 = 5,08$ cm (2 Inch), $D_3 = 12,70$ cm (5 Inch), $L_1 = 10,16$ cm (4 Inch), $L_2 = 12,70$ cm (5 Inch), $L_3 = 17,78$ cm (7 Inch), $L_4 = 0,305$ m (1 Fuß) und $Q = 1,37$ m (4,5 Fuß). Es wurden die unten in Tabelle 1 gezeigten Reaktionsbedingungen eingesetzt.

[0097] Diese Bedingungen resultieren in der Bildung eines Kohlenstoffrußes, der durch die ASTM-Bezeichnung N234 identifiziert wird. Ein kommerziell verfügbares Beispiel von N234 ist Vulcan[®] 7H von der Cabot Corporation, Boston, Mass. Diese Bedingungen wurden durch die Zugabe einer flüchtigen Silizium-haltigen Verbindung in den Reaktor zur Gewinnung eines Silizium-behandelten Rußes geändert. Die Fließgeschwindigkeit der verdampfbaren Verbindung wurde angepasst, um den Gewichtsprozentanteil des Siliziums in dem behandelten Ruß zu ändern. Der Gewichtsprozentanteil des Siliziums in dem behandelten Ruß wurde durch den Veraschungstest bestimmt, der gemäß dem ASTM-Verfahren D-1506 durchgeführt wurde.

[0098] Ein solcher neuer behandelter Ruß wurde durch das Injizieren einer organischen Siliziumverbindung, nämlich Octamethylcyclotetrasiloxan (OMTS) in den Einspeisungsstrom des Kohlenwasserstoffes hergestellt. Diese Verbindung wird als „D4“ von der Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, vertrieben. Das resultierende Silizium-behandelte Ruß wird hierin als OMTS-CB identifiziert. Ein anderer Silizium-behandelter Ruß (TEOS-CB) wurde durch die Einführung einer zweiten Silizium-haltigen, verdampfbaren Verbindung, Tetraethoxysilan (als TEOS durch die Huls America, Piscataway, New Jersey vertrieben) in den Einspeisungsstrom des Kohlenwasserstoffes hergestellt.

[0099] Da von Änderungen in der Reaktortemperatur bekannt ist, dass sie die Oberfläche des Kohlenstoffrußes ändern und die Reaktortemperatur empfindlich für die Gesamtfließgeschwindigkeit des Massenstromes in die Injektionszone ist (Zone 3 in [Fig. 1](#)), wurde die Einspeisungsfließgeschwindigkeit nach unten zur ungefähren Kompensation für die Einführung der verdampfbaren Silizium-haltigen Verbindung angepasst, so dass eine konstante Reaktortemperatur beibehalten wurde. Dieses resultiert in einer ungefähr konstanten äußeren Oberfläche (wie sie durch die t-Fläche gemessen wird) für die resultierenden Ruße. Alle anderen Bedingungen wurden beibehalten, wie es für die Herstellung des N234 Rußes notwendig ist. Ein Strukturkontrolladditiv (Kaliumacetatlösung) wurde in den Einspeisungsstrom injiziert, um die Spezifikationsstruktur des N234 Ruß beizubehalten. Die Fließgeschwindigkeit dieses Hilfsmittels wurde bei der Herstellung der Silizium-behandelten Ruße konstant gehalten, die in allen folgenden Beispielen beschrieben werden.

[0100] Die externe Oberfläche (t-Fläche) wurde nach der Probenherstellung und gemäß dem Messverfahren, das in dem ASTM D3037 – Verfahren A für die Stickstoffoberfläche beschrieben wurde, gemessen. Für diese Messung wurde die Stickstoffadsorptionsisotherme bis zu einem relativen Druck von 0,55 verlängert. Der relative Druck ist der Druck (P) geteilt durch den Sättigungsdruck (p_0) (der Druck, bei dem Stickstoff kondensiert). Die Adsorptionsschichtdicke (T_i) wurde dann unter Verwendung des folgenden Verhältnisses berechnet:

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

[0101] Das Volumen (V) des adsorbierten Stickstoffes wurde dann gegen t_i graphisch dargestellt. Eine gerade Linie wurde dann durch die Datenpunkte für die t_i -Werte zwischen 3,9 und 6,2 Anstroms durchgeführt. Die t-Fläche wurde dann aus der Steigung dieser Linie wie folgt bestimmt:

$$t\text{-Fläche, m}^2/\text{gm} = 15,47 \times \text{Steigung.}$$

TABELLE 1

Kohlenstoffruß

<u>Randbedingungen</u>	<u>N234</u>	<u>TEOS-CB</u>	<u>OMTS-CB</u>
Luftgeschwindigkeit, (kscfh) m ³ /Std.	(12,8) 359,7	(12,8) 359,7	(12,8) 359,7
Gasgeschwindigkeit, (kscfh) m ³ /Std.	(0,94) 26,6	(0,94) 26,6	(0,94) 26,6
Materialstromgeschwindigkeit			
(Pfund / Std.) kg/Std.	(166) 75,3	(139) 63,0	(155) 70,3
Geschwindigkeit der Si-Verbindung			
(Pfund / Std.) kg/Std.	0	(16) 7,3	(5) 2,3

[0102] Die resultierenden Ruße wurden auf die Oberfläche und den Siliziumgehalt hin analysiert. Diese Werte werden unten in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Kohlenstoffruß

<u>Eigenschaften</u>	<u>N234</u>	<u>TEOS-CB</u>	<u>OMTS-CB</u>
% Silizium in dem Ruß	0,02	2,85	2,08
DBP, cm ² /100 g	125,0	114,0	115,0
CDBP, cm ² /100 g	101,5	104,1	103,5
t-Fläche, m ² /g	117,0	121,0	121,0
N ₂ - Fläche, m ² /g	120,4	136,0	133,0

Beispiel 2

[0103] Es wurde ein abtastendes Transmissionselektronenmikroskop (ATEM), das mit einer energiedispersiven Röntgenanalysevorrichtung gekoppelt war, verwendet, um weiter das Silizium-behandelte Ruß zu charakterisieren. Die folgende Tabelle 3 vergleicht N234, OMTS-CB (gemäß Beispiel 1 hergestellt) und N234, bei dem 3,7 Gewichtsprozent Silikat (L90, vertrieben als CAB-O-Sil® L90 durch die Cabot Corporation, Boston, Massachusetts) zur Herstellung einer Mischung verwendet wurden. Wie es unten beschrieben wird, kann das STEM-System verwendet werden, um ein einzelnes Aggregat aus Kohlenstoffruß auf die elementare Zusammensetzung hin zu untersuchen. Eine physikalische Mischung aus Kohlenstoffruß und Silizium wird in der Identifizierung von Silikataggregaten resultieren, die hauptsächlich das Siliziumsignal zeigen und wenig oder kein Hintergrundkohlenstoffsignal. Somit werden, wenn mehrere Aggregate in einer Mischung untersucht werden, einige der Aggregate ein hohes Si/C Signalverhältnis aufzeigen, das mit den Aggregaten aus Silikat korrespondiert.

[0104] 5 mg Ruß wurden in 20 ml Chloroform dispergiert und eine Ultraschallenergie unter Verwendung eines Probenultraschallgerätes (W-385 Heat Systems Ultra Sonicator) ausgesetzt. Eine 2 ml Probe wurde dann in 15 ml Chloroform unter Verwendung eines Probenultraschallgerätes für 3 Minuten dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde in ein 200 Mesh Nickelgitter mit Aluminiumsubstrat platziert. Das Gitter wurde dann unter ein Fisons HB501 abtastendes Transmissionselektronenmikroskop (Fisons, West Sussex, England), ausgestattet mit einem Oxford Link AN10000 Energy Dispersive X-ray Analyzer (Oxford Link, Concord, Massachusetts), platziert.

[0105] Anfänglich wurde das Gitter auf potentielle Silikataggregate bei geringer Vergrößerung (weniger als 200000 ×) abgetastet. Dieses wurde durch das Suchen nach Aggregaten, die ein Si/C-Zahlenverhältnis von weniger als 1 hatten, durchgeführt. Nach diesem anfänglichen Abtasten wurden typischer Weise 30 Aggregate zur detaillierten Analyse bei einer höheren Vergrößerung ausgewählt (zwischen 200000 × und 2000000 ×). Die ausgewählten Aggregate umfassten all diejenigen Aggregate, die Si/C-Zahlenverhältnisse von mehr als 1, die

durch das erste Abtasten identifiziert wurden, enthielten. Die höchsten Verhältnisse der Si/C-Werte, die so bestimmt wurden, werden in Tabelle 3 für N234, OMTS-CB und eine Mischung aus N234 und Silizium gezeigt.

TABELLE 3

Verhältnis des Si/C-Signals. das mit STEM gemessen wurde

	% Si in der modifizierten Probe	höchstes Verhältnis der Si/C-Zahlen pro Aggregat
N234	0	0,02
OMTS-CB	3,28	0,27
N234 + 3,7 % Silika (L90)	1,7	49

[0106] Somit zeigt eine gut dispergierte Mischung aus Ruß und Silika mit dem gleichen Siliziumgehalt wie das OMTS-CB 180-fach höhere Spitzen Si/C-Werte. Diese Daten zeigen, dass der OMTS-CB Ruß nicht eine einfache physikalische Mischung aus Silika und Ruß ist, sondern, dass das Silizium Teil der intrinsischen chemischen Natur des Rußes ist.

Beispiel 3 – HF-Behandlung

[0107] Fluorwasserstoff (HF) ist in der Lage, Siliziumverbindungen aufzulösen, reagiert aber nicht mit Kohlenstoff. Somit wird, falls entweder ein konventioneller (unbehandelter) Kohlenstoffruß oder eine Mischung aus Silika und Kohlenstoffruß mit HF behandelt wird, die Oberfläche des Rußes unverändert bleiben, da er nicht von dem Auflösen der Siliziumverbindungen betroffen ist, die aus der Mischung entfernt werden. Jedoch wird, falls siliziumhaltige Spezies in wenigstens einem Teil verteilt sind, einschließlich der Fläche der Kohlenstoffaggregate, sich die Fläche der Oberfläche deutlich erhöhen, während Mikroporen gebildet werden, wenn sich die Siliziumverbindung der Russstruktur auflöst.

[0108] 5 Gramm Ruß zum Testen wurden mit 100 ml 10% V/V HF für eine Stunde extrahiert. Der Siliziumgehalt und der Stickstoffoberfläche wurden vor und nach der HF-Behandlung gemessen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4

HF-Behandlung

	% Si vor der HF- Behandlung	% Si nach der HF- Behandlung	N ₂ SA vor der HF- Behandlung	N ₂ SA nach der HF- Behandlung
N234	0.02	0.05	123	123
OMTS-CB	3.3	0.3	138	180

[0109] Es wurden Mikrofotografien der Russproben vor und nach der HF-Behandlung aufgenommen. Die Mikrofotografien werden in den [Fig. 4a–Fig. 4d](#) gezeigt. Diese Fotografien zeigen, dass die Silizium-behandelten Ruße eine rauhere Oberfläche aufweisen, was mit einer erhöhten Mikroporosität nach der HF-Behandlung im Vergleich zu dem nicht behandelten Ruß konsistent ist.

Beispiel 3A

[0110] Ein anderes Silizium-behandeltes Ruß wurde durch das Injizieren von TEOS in die Reaktionszone des Reaktors direkt 0,305 m (1 Fuß) stromabwärts von der Injektionsebene für die Einspeisung des Kohlenwasserstoffes, wie es am Injektionspunkt 12 in [Fig. 1](#) gezeigt wird, hergestellt. Alle anderen Reaktionsbedingungen wurden so beibehalten, wie es für die Herstellung von N234 Ruß notwendig ist, wie es in Beispiel 1 beschrieben wird. Die TEOS Fließgeschwindigkeit wurde auf 7,98 kg pro Stunde (17,6 Pfund pro Stunde) eingestellt.

[0111] Der resultierende Ruß wurde auf Siliziumgehalt und Oberfläche hin vor und nach der HF-Extraktion, wie es in Beispiel 3 beschrieben wird, analysiert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4A beschrieben.

TABELLE 4A

TEOS-CB' – hergestellt durch Injektion von TEOS in die Reaktionszone

	% Si	N ₂ -Fläche
Vor HF	2,27	127,7
Nach HF	0,04	125,8

[0112] Somit wurde keine Erhöhung der N₂-oberfläche nach HF-Extraktion des TEOS-CB' beobachtet. Die Analyse der Aggregate durch das STEM-Verfahren, das in Beispiel 2 beschrieben wird, zeigte auch, dass Silizium in den Aggregaten vorhanden ist und nicht als unabhängige Silikateinheiten vorliegt. Diese Ergebnisse zeigen, dass in diesem Fall die siliziumhaltige Spezies der Silika-behandelten Ruße primär nahe der Oberfläche lokalisiert sind.

Beispiel 4 – Herstellung von elastomeren Zusammensetzungen

[0113] Die Kohlenstoffruße der zuvor genannten Beispiele wurden verwendet, um elastomere Verbindungen herzustellen. Elastomere Zusammensetzungen, in die die Silizium-behandelten Ruße, die oben diskutiert werden, eingebracht wurden, unter Verwendung der folgenden Elastomere wurden hergestellt: SBR-Lösung (Dunlop 715 und Cariflex S-1215 von der Firestone Synthetic Rubber & Latex Co., Akron, Ohio), SBR-funktionalisierte Lösung (NS 114 und NS 116 von der Nippon Zeon Co., SL 574 und TO589 von der Japan Synthetic Rubber Co.), SBR-Emulsion (SBR 1500 von der Copolymer Rubber & Chemicals, Corp., Baton Rouge, LA) und natürliches Gummi (SMRS aus Malaysia).

[0114] Die elastomeren Zusammensetzungen wurden gemäß der folgenden Formulierung hergestellt:

TABELLE 5

Inhalt	Gewichtsanteile
Elastomer	100
Ruß	50
Zinkoxid	3
Stearinsäure	2
Flexzone 7P [®]	1
Durax [®]	1,25
Captax [®]	0,2
Schwefel	1,75
Si-69 (optional)	3 oder 4

[0115] Flexzone 7P[®], N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin ist ein Antioxidationsmittel, das von der Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT, verfügbar ist. Durax[®], N-cyclohexan-2-enothiazolsulphenamid ist ein Beschleuniger, der von der R. T. Vanderbilt Co., of Norwalk, CT, verfügbar ist und Captax[®], 2-Mercaptobenzothiazol, ist ein Beschleuniger, der von der R. T. Vanderbilt Co. verfügbar ist.

[0116] Die elastomeren Verbindungen wurden unter Verwendung eines zweistufigen Mischverfahrens hergestellt. Der intern verwendete Mischer zur Herstellung der Verbindung war ein Plasti-Corder EPL-V (erhalten von C. W. Brabender, South Hackensack, New Jersey), ausgestattet mit einem kammerartigen Mischkopf (Kapazität 600 ml). In dem ersten Stadium wurde der Mischer auf 80°C eingestellt und die Rotorgeschwindigkeit wurde auf 60 Upm eingestellt. Nachdem der Mischer auf 100°C durch das Erwärmen der Kammer mit einer Vorheizmischung konditioniert worden war, wurde das Elastomer eingeladen und für eine Minute verknetet. Mit Zinkoxid (von der New Jersey Zinc Co., New Jersey erhalten) vorvermischter Ruß und optional ein Kopplungsmittel wurden dann hinzugegeben. Nach 3 Minuten wurde Stearinsäure (erhalten von der Emery Chemicals, Cincinnati, Ohio) und ein Antioxidationsmittel hinzugegeben. Das Mischen wurde für zusätzliche 2 Minuten weitergeführt. Die Stammcharge der Stufe 1 wurde dann aus dem Mischer nach insgesamt 5 Minuten entfernt. Diese wurde dann durch eine offene Mühle, 10,16 cm (4 Inch), Zweirollenmühle, erhalten von C. W. Grabender, South Hackensack, New Jersey) drei Mal durchgeführt und bei Raumtemperatur für zwei Stunden gelagert.

[0117] In der zweiten Stufe wurde die Temperatur der Mischkammer auf 80°C eingestellt und die Rotorgeschwindigkeit wurde auf 35 Upm eingestellt. Nachdem der Mischer konditioniert worden war, wurde die

Stammcharge aus der Stufe 1 eingeladen und für eine Minute vermischt. Die härtende Mischung (einschließlich Schwefel, Durax und Captax) wurde dann hinzugegeben. Das Material wurde aus dem Mischer nach zwei Minuten entfernt und durch die offene Mühle drei Mal hindurchgeführt.

[0118] Chargen der Verbindungen wurden wie für die Kohlenstoffruße in den zuvor genannten Beispielen hergestellt. Es wurde die gleiche Qualität an konventionellem Ruß als eine Kontrolle verwendet. Für jeden Ruß wurden zwei Chargen hergestellt. Die erste Charge wurde unter Verwendung von Si-69 als das Kopplungsmittel hergestellt. Die zweite Charge wurde ohne ein Kopplungsmittel hergestellt. Nach dem Vermischen wurde jede der elastomeren Zusammensetzungen bei 145°C bis zu einem optimalen Härtungszustand gemäß den Messungen, die mit einem Monsanto ODR Rheometer gemacht wurden, gehärtet.

[0119] Es können elastomere Verbindungen, die die Elastomere einsetzen, die in der Tabelle 1A gezeigt werden, durch das Nacharbeiten des folgenden Verfahrens formuliert werden.

Beispiel 5 – Gebundenes Gummi-Test

[0120] Der gebundene Gummigehalt einer elastomeren Verbindung, in der Ruß eingebracht ist, kann als ein Maß der Oberflächenaktivität des Rußes angenommen werden. Je höher der Anteil an gebundenem Gummi, desto höher ist die Oberflächenaktivität des Rußes.

[0121] Gebundenes Gummi wurde durch Extraktion einer elastomeren Verbindung mit Toluol bei Raumtemperatur bestimmt. Das gebundene Gummi ist das Elastomer, das nach der Extraktion durch das Lösungsmittel verbleibt. Das verwendete Elastomer war SBR-Lösung (SBRL) Duradene 715 ohne ein Kopplungsmittel, wie es oben in Beispiel 4 beschrieben wird.

[0122] Wie in [Fig. 2](#) zu sehen ist, wurde der Gehalt an gebundenem Gummi für eine Serie von Mischungen aus Silika und Ruß bestimmt, die als Kontrolle zum Vergleich mit dem gebundenen Gummi des Silizium-behandelten Ruß dienen. Die Ergebnisse der Messungen des gebundenen Gummis für die zwei Sätze von Verbindungen werden gegen deren Äquivalent an Silikagehalt in [Fig. 2](#) grafisch dargestellt. Für die behandelten Ruße ist der Silikaäquivalentgehalt ein theoretischer Wert, der sich aus dem Gesamtsilizium berechnet, wie es durch Veraschen gemessen wird. Es ist zu beobachten, dass mit Silizium behandelte Ruße einen höheren gebundenen Gummigehalt als deren konventionellen Gegenstücke ergeben. Dieses deutet an, dass die behandelte Russoberfläche relativ aktiver ist. Zudem liegt, wie in [Fig. 2](#) gezeigt wird, der gebundene Gummigehalt der behandelten mit Russ gefüllten Verbindungen deutlich oberhalb der Referenzlinie, die mit den Mischungen aus Ruß und Silizium generiert wird. Dieses bestätigt, dass der behandelte Ruß keine physikalische Mischung aus Silika und Kohlenstoffruß ist.

Beispiel 6 – Dynamische Hysterese und Abriebwiderstandsfähigkeit

[0123] Die dynamische Hysterese und Abriebwiderstandsfähigkeit wurden für die elastomeren Zusammensetzungen gemessen, die gemäß Beispiel 4 oben hergestellt wurden.

[0124] Die Abriebwiderstandsfähigkeit wurde unter Verwendung einer Abriebvorrichtung bestimmt, die auf einer Lamboum-artigen Maschine basiert, wie sie in dem U.S. Patent 4,995,197 beschrieben wird. Diese Tests werden bei einer 14%-igen Steigung durchgeführt. Die prozentuale Steigung wird basierend auf den relativen Geschwindigkeiten eines Probenrades und eines Mahlsteinrades bestimmt. Der Abriebwiderstandsindex wird aus dem Masseverlust der elastomeren Verbindung berechnet. Die dynamischen Eigenschaften wurden unter Verwendung eines Rheometrics Dynamic Spectrometer II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J.) mit Verformungsmesser bestimmt. Die Messungen wurden bei 0 und 70°C mit Verformungsänderungen über einen Bereich einer Doppelbelastungsamplitude (DBA) von 0,2 bis 120% durchgeführt. Die maximalen $\tan \delta$ -Werte der Verformungskurven wurden zum Vergleich der Hysterese unter den elastomeren Verbindungen genommen, wie es in den [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) zu sehen ist. Alternativ dazu wurden Hysteresemessungen mittels Temperaturänderungen bei einer DBA von 5% und einer Frequenz von 10 Hz. durchgeführt. Der Temperaturbereich betrug -60°C bis 100°C, wie in [Fig. 3c](#) zu sehen ist.

TABELLE 6

Dynamische Hysteresedaten

SSBR Zusammensetzung ^a	Si-69	tan δ	tan δ	Abrieb bei
		bei 0 °C	bei 70 °C	bei 14 % Steigung
N234	0	0,400	0,189	100
N234	3	0,429	0,170	103,5
OMTS-CB	0	0,391	0,175	84,4
OMTS-CB	3	0,435	0,152	110,5
TEOS-CB	0	0,400	0,167	78,1
TEOS-CB	3	0,433	0,142	97,2

^a Duradene 715; zweistufiges Mischen

[0125] Wie in Tabelle 6 oben zu sehen ist, waren die tan δ – Werte bei 70°C um 7% verringert, die tan δ – Werte bei 0°C waren um 2,3% verringert und der Abnutzungswiderstand war um 15% für die SSBR-Proben verringert, wenn OMTS-CB mit N234 ersetzt wurde. Jedoch verbesserte sich, wenn das Si-69 Kopplungsmittel in die Zusammensetzung eingebracht wurde, die Abnutzungswiderstandsfähigkeit für die OMTS-CB-Probe auf 110% des Wertes für N234. Die tan δ – Werte bei 70°C – verringerten sich um 19,6% im Vergleich zu N234 ohne Kopplungsmittel und 10,5% im Vergleich zu N234 mit Kopplungsmittel. Die tan δ – Werte bei 0°C erhöhten sich um 11%, wenn das Kopplungsmittel zu dem OMTS-CB hinzugegeben wurde, im Vergleich zu OMTS-CB ohne Kopplungsmittel. In ähnlicher Weise ist der tan δ – Wert bei 70°C für TEOS-CB um 11,6% verringert, der tan δ – Wert bei 0°C ist unverändert und die Abnutzung ist um 21,9% verringert. Wenn es mit einem Kopplungsmittel vererarbeitet wird, ist der tan δ – Wert bei 70°C um 24,9% verringert, der tan δ – Wert bei 0°C ist um 8,3% erhöht und die Abnutzung ist um nur 2,8% verringert.

[0126] Es wurde bestimmt, dass die Verwendung der behandelten Ruße und eines Elastomers in einer elastomeren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen in schwacher Abriebwiderstandsfähigkeit im Vergleich zu einer elastomeren Zusammensetzung, die das gleiche Elastomer und N234-Ruß umfasst, resultiert. Jedoch kam, wie in Tabelle 6 zu sehen ist, wenn das Si-69 Kopplungsmittel in die Zusammensetzung eingebracht wird, die Abriebwiderstandsfähigkeit auf ungefähr die gleichen Werte zurück gebracht werden, wie sie mit nicht behandeltem Ruß erhalten werden.

[0127] Wie es hierin verwendet wird, bedeutet „unbehandelter Ruß“ einen Kohlenstoffruß, der durch ein Verfahren hergestellt wurde, das dem ähnelt, das verwendet wird, um das korrespondierende behandelte Ruß herzustellen, jedoch ohne die verdampfbare Siliziumverbindung, und durch das Machen geeigneter Anpassungen der Prozessbedingungen, um einen Ruß mit einer äußeren Oberfläche zu erhalten, die etwa der des behandelten Rußes entspricht.

Beispiel 6A

[0128] Die dynamischen Hysterese- und Abriebeigenschaften eines Rußes, der durch das Nacharbeiten des Verfahrens von Beispiel 3A (und enthaltend 1,91% Si) hergestellt wird, wurden wie in Beispiel 6 gemessen. Wie in Tabelle 6A unten zu sehen ist, wurden die tan δ – Werte bei 70°C um 14% verringert, die tan δ – Werte bei 0°C wurden um 6% verringert und die Abriebwiderstandsfähigkeit wurde um 22% für die SSBR-Proben verringert, wenn TEOS-CB für N234 substituiert wurde. Jedoch verbesserte sich, wenn das Si-69 Kopplungsmittel in die Zusammensetzung eingebracht wurde, die Abriebwiderstandsfähigkeit für die TEOS-CB-Probe auf 108% des Wertes für N234. Die tan δ – Werte bei 70°C verringerten sich um 18% im Vergleich zu N234 ohne Kopplungsmittel und 7% im Vergleich zu N234 mit Kopplungsmittel. Die tan δ – Werte bei 0°C verringerten sich im Vergleich zu N234 mit Kopplungsmittel um nur 1,5, wenn das Kopplungsmittel zu TEOS-CB hinzugegeben wurde.

TABELLE 6A

Dynamische Hysteresedaten

SSBR^a	Si 69	tan δ @ 0 °C	tan δ @ 70 °C	Abrieb
Zusammensetzung				@ 14 % Steigung
N234	0	0,428	0,184	100
N234	4	0,394	0,162	94
TEOS-CB	0	0,402	0,158	78
TEOS-CB	4	0,388	0,151	108

^a Cariflex S-1215; zweistufiges Mischen

Beispiel 7 – Verbesserung der Hysterese durch dreistufige Verarbeitung

[0129] Die vorteilhaften Eigenschaften, die unter Verwendung der behandelten Kohlenstoffruße mit den elastomeren Verbindungen der vorliegenden Erfindung erhalten wurden, können weiter durch die Verwendung einer zusätzlichen Mischstufe während des Verarbeitungsverfahrens verbessert werden. Das Verfahren für das zweistufige Vermischen, das in den zuvor verarbeiteten Beispielen verwendet wurde, wird oben in Beispiel 4 beschrieben.

[0130] Für das dreistufige Vermischen wurde der Stufe-1-Mischer auf 80°C und 60 Upm eingestellt. Nach dem Konditionieren auf 100°C durch das Erwärmen der Kammer mit einer Heizlösung, wurde das Elastomer in den Mischer bei 100°C eingeführt und für eine Stunde verknetet. Der Ruß wurde zu dem Elastomer hinzugegeben und kontinuierlich für weitere 3 Minuten vermischt. In einigen Fällen wurde auch ein Kopplungsmittel zu dem Ruß mit einer Geschwindigkeit von 3 bis 4 Anteilen pro Hundert des Elastomers hinzugegeben. Die Stammcharge 1 wurde dann in eine offene Mühle gegeben und zwei Mal durchgeführt und bei Raumtemperatur für 2 Stunden gelagert. Die Kammertemperatur der zweiten Stufe wurde auch auf 80°C und 60 Upm eingestellt. Nach dem Konditionieren auf 100°C wurde die Hauptcharge in den Mischer eingeführt, für eine Minute verknetet und das Antioxidationsmittel wurde hinzugegeben. Bei 4 Minuten, oder wenn eine Temperatur von 160°C erreicht wurde, wurde die Hauptcharge der Stufe 2 entfernt und drei Mal durch eine offene Mühle durchgeführt und bei Raumtemperatur für zwei Stunden gelagert. Die Kammertemperatur der dritten Stufe wurde auf 80°C und 35 Upm eingestellt. Die Hauptcharge aus der Stufe 2 wurde dann zu dem Mischer hinzugegeben und für eine Minute verknetet. Die Härtungsmischung wurde dann hinzugegeben und das Material der Stufe 3 wurde nach 2 Minuten entfernt und durch eine offene Mühle hindurchgeführt.

[0131] Tabelle 7 unten vergleicht die Hysterese- und Abriebeigenschaften für Elastomere, die mit TEOS-CB unter Verwendung des zwei- und dreistufigen Mischverfahrens verarbeitet wurden. Wie aus der Tabelle zu sehen ist, resultiert das dreistufige Mischen in einem höheren tan δ – Wert bei 0°C und einem niedrigeren tan δ – Wert bei 70°C. Es können elastomere Verbindungen unter Verwendung des Elastomers, das in Tabelle 1A gezeigt wird, durch das Nacharbeiten des vorgenannten Verfahrens formuliert werden.

TABELLE 7

Dynamische Hysteresedaten – 2-Stufen-vs. 3-Stufen-Mischen

Ruß	Si-69	tan δ bei 0 °C	tan δ bei 70 °C	Abrieb bei 14 % Steigung
------------	--------------	---	--	-------------------------------------

Duradene 715**zweistufiges Mischen**

N234	0	0,458	0,189	100
N234	3	0,439	0,170	103,5
TEOS-CB	0	0,434	0,150	78,1
TEOS-CB	3	0,436	0,131	97,2

Duradene 715**dreistufiges Mischen**

N234	0	0,471	0,165	100
N234	3	0,456	0,146	98,4
TEOS-CB	0	0,446	0,139	57,6
TEOS-CB	3	0,461	0,113	101,8

Beispiel 8 – oxidierter Kohlenstoffruß

[0132] In einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wurde durch die vorliegenden Erfinder bestimmt, dass die Oxidation des Silizium-behandelten Rußes zu elastomeren Zusammensetzungen mit erhöhter Hysterese führen kann. Für ein Ruß, das unter Verwendung der Bedingungen von Tabelle 1, aber mit OMTS als die verdampfbare siliziumhaltige Verbindung und mit 2,74% Silizium in dem fertigen Ruß, hergestellt wurde, wird die mit der Oxidation erhaltene Verbesserung in der folgenden Tabelle dargestellt. Die Hystereseleistung mit dem oxidierten Ruß wird zusätzlich durch das Einbringen eines Kopplungsmittels in die elastomere Verbindung verbessert.

[0133] Der oxidierte Ruß wurde durch das Behandeln des Rußes mit Salpetersäure hergestellt. Eine kleine Edelstahltrommel wurde mit Ruß beladen und rotiert. Während der Rotation wurde eine 65%-ige Salpetersäurelösung auf das Ruß aufgesprüht, bis 15 Anteile pro 100 Anteile Ruß hinzugegeben worden waren. Nach einem Einweichzeitraum von 5 Minuten wurde die Trommel auf ungefähr 80°C erwärmt, um die Oxidationsreaktion zu starten. Während der Oxidationsreaktion erhöhte sich die Temperatur auf ungefähr 100–120°C. Diese Temperatur wurde gehalten, bis die Reaktion vollständig war. Der behandelte Ruß wurde dann auf 200°C erwärmt, um verbleibende Säure zu entfernen. Der behandelte Ruß wurde über Nacht bei 115°C in einem Vakuumofen getrocknet. Die Tabelle 8 unten vergleicht die Hystereseigenschaften für Elastomere, die mit OMTS-CB und oxidiertem OMTS-CB mit und ohne ein Kopplungsmittel verarbeitet wurden. Zusätzliche elastomere Verbindungen, die die Elastomere einsetzen, die in Tabelle 1A gezeigt werden, können durch das Nacharbeiten des zuvor genannten Verfahrens formuliert werden.

TABELLE 8

Dynamische Hysteresedaten – oxidiertes, behandeltes Ruß

Ruß	Si-69	tan δ	
		bei 0 °C	bei 70 °C
Duradene 715 – 2 Stufen			
N234	0	0,513	0,186
N234	3	0,463	0,176
OMTS-CB	0	0,501	0,166
OMTS-CB	3	0,467	0,135
Oxidiertes OMTS-CB	0	0,487	0,154
Oxidiertes OMTS-CB	3	0,467	0,133

Beispiel 9 – Hysterese und Abriebwiderstandsfähigkeit für eine Reihe von Elastomeren

[0134] Die Hysterese und Abriebwiderstandsfähigkeit wurde für elastomere Verbindungen verglichen, die mit behandelten Kohlenstoffrußen hergestellt wurden, die mit verschiedenen Elastomeren verarbeitet wurden, die mit und ohne ein Kopplungsmittel verarbeitet wurden. Konventioneller Ruß wurde als eine Kontrolle verwendet. Die Ergebnisse werden unten in Tabelle 9 gezeigt.

[0135] Diese Daten zeigen eine Hystereseverbesserung für alle 5 getesteten Elastomersysteme. Zum Beispiel ist der tan δ – Wert bei 70°C im Vergleich zu der korrespondierenden Kontrolle zwischen 10,5 und 38,3% ohne ein Kopplungsmittel und zwischen 11,7 und 28,2% mit einem Kopplungsmittel verringert.

[0136] Es ist auch zu beobachten, dass sich in allen Fällen die Abriebwiderstandsfähigkeit für die behandelte Russverbindung im Vergleich zu der nicht behandelten Kontrolle verringert, wenn kein Kopplungsmittel verwendet wird. Die Abriebwiderstandsfähigkeit ist wesentlich verbessert, wenn das Kopplungsmittel verwendet wird. Es ist auch zu beobachten, dass das Hysteresegleichgewicht mit behandeltem Ruß (mit und ohne Kopplungsmittel) im Vergleich zu Kontrollruß verbessert ist.

TABELLE 9

Hysterese und Abriebwiderstandsfähigkeit – 3-Stufen-Mischen

Ruß	Si-69	tan δ bei 0 °C	tan δ bei 70 °C	Abnutzung bei 14 % Steigung
SBR-Lösung 116/NS114				
- 80 / 20 Mischung				
N234	0	0,689	0,151	100,0
N234	3	0,750	0,131	123,1
TEOS-CB	0	0,721	0,115	86,3
TEOS-CB	3	0,751	0,094	115,4
SBR-Lösung SL574				
N234	0	0,286	0,118	100,0
N234	3	0,260	0,108	96,4
TEOS-CB	0	0,246	0,101	58,0
TEOS-CB	3	0,258	0,093	86,8
SBR-Lösung PAT589				
N234	0	0,676	0,190	100,0
N234	3	0,686	0,182	99,1
TEOS-CB	0	0,698	0,170	82,4
TEOS-CB	3	0,726	0,150	134,2
SBR-Emulsion 1500				
N234	0	0,299	0,176	100,0
N234	3	0,285	0,137	87,9
TEOS-CB	0	0,280	0,156	60,1
TEOS-CB	3	0,270	0,121	88,1
natürliches Gummi SMR 5				
N234	0	0,253	0,128	100,0
N234	3	0,202	0,088	85,8
TEOS-CB	0	0,190	0,079	60,9
TEOS-CB	3	0,173	0,069	88,6

Beispiel 10 – Schnitt-/Abplatzwiderstandsfähigkeit

[0137] Ein Ruß, der, wie es zuvor beschrieben wurde, hergestellt wurde, wird verwendet, um eine Lastwagenreifenlaufflächenverbindung herzustellen. Die Eigenschaften des OMTS-CB werden in Tabelle 10 beschrieben. Die elastomere Zusammensetzung wird in Tabelle 11 beschrieben. Das Mischverfahren ist ähnlich zu Beispiel 4, außer dass ZnO und Circo Light Oil (erhalten von der Natrochem Inc., Savannah, GA) zusammen mit der Stearinsäure, Antioxidationsmitteln (Flexzone 7P® und AgeRite Resin D (erhalten von der R. T. Vanderbilt Co.,

Norwalk, CT)) und dem Wachs Sunproof Improved (erhalten von der Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT) hinzugegeben wurden.

[0138] Die Zugstärke und Dehnung am Bruchpunkt wurden unter Verwendung des Verfahrens, das in ASTM D-412 beschrieben wird, gemessen. Die Reißstärke wurde unter Verwendung des Verfahrens, das in ASTM D-624 beschrieben wird, gemessen. Wie aus Tabelle 12 zu sehen ist, ergab OMTS-CB eine 19%-ige Verbesserung der Reißstärke, eine 13%-ige Verbesserung der Dehnung am Bruchpunkt und eine 36%-ige Verringerung des $\tan \delta$ - Wertes bei 70°C bei einer vergleichbaren Zugstärke. Dieses zeigt, dass die Schnitt-/Abplatzwiderstandsfähigkeit und die Wärmeaufbaueigenschaften mit OMTS-CB verbessert werden.

TABELLE 10

OMTS-CB	
% Si im Ruß	4,62
DBP, cm/100 g	106,3

CDBP, cm/100 g	100,1
t-Fläche, m ² /g	121,0

TABELLE 11

Inhaltsstoff	Gewichtsanteile	Gewichtsanteile
NR (SMR5)	100	100
N234	50	-
OMTS-CB	-	50
Circo Light Oil	5,0	5,0
Zinkoxid	5,0	5,0
Stearinsäure	3,0	3,0
Flexzone 7P [®]	1,5	1,5
AgeRite Resin D	1,5	1,5
Sunproof Improved	1,5	1,5
Durax [®]	1,2	1,2
Schwefel	1,8	1,8

TABELLE 12

	Zugstärke, mPa	Dehnung @ Bruch, %	Reißstärke Index, %	$\tan \delta$ @ 70 °C
N234	27,2	552	100	0,133
OMTS-CB	26,9	624	119	0,086

Beispiel 11

[0139] Zur Bewertung der Verwendung von Silizium-behandelten Rußen der vorliegenden Erfindung in einer Kabelbruchverbindung wurde das folgende Experiment durchgeführt. Es wurden neun Verbindungen unter Verwendung von N326, N231 und dem OMTS-CB, das in dem vorherigen Beispiel beschrieben wurde, hergestellt. Die analytischen Eigenschaften dieser Ruße werden in Tabelle 13 beschrieben.

TABELLE 13

Analytische Eigenschaften von Ruß

	N326	N231	OMTS-CB
CTAB, m ² /g	81	108	125

DPB Absorption, cm ² /100 g	72	92	104
CDBP, cm ² /100 g	67	86	101

[0140] Im Allgemeinen erhöht sich der Wärmehaushalt, wie er durch den $\tan \delta$ - Wert bei 60°C gemessen wird, sowie die Haftung mit der Erhöhung der Oberfläche und der Struktur. Die Verbindungsformulierungen werden in Tabelle 14 gezeigt. NR ist SMR CV60 (aus Malaysia erhalten). Silika ist Hi-Sil 233 (erhalten von der PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA). Naphthalinöl ist ein Verarbeitungsmittel (erhalten von der Harwick Chemical Corporation, Akron, ON). Resorcinol ist ein Bindemittel (erhalten von der Indspec Chemical, Pittsburgh, PA). Kobaltnaphthenat ist ein Bindemittel (Kobaltgehalt 6%, erhalten von der Shepard Chemical Co., Cincinnati, OH). Hexa ist Hexamethylentetramin, ein Bindemittel (erhalten von der Harwick Chemical Corporation, Akron, OH).

TABELLE 14

Inhaltsstoffe	Gewichtsanteile		
NR	100	100	100
Ruß	55	55	40
Gefälltes Silika	-	-	15
Naphthalinöl	5	5	5
ZnO	10	10	10
Stearinsäure	2	2	2
Resorcinol	-	-	2,5
Hexa	-	-	1,6
Kobaltnaphthalen (6 % Co)	-	2	-
Santocure MDR	0,8	0,8	0,8
Schwefel	4	4	4

TABELLE 15

Bindemittel- systeme	N326			N231			OMTS-CB		
	CTL	Co	HRH	CTL	Co	HRH	CTL	Co	HRH
Zugstärke, mPa	26,3	27,1	26,6	27,4	28,5	26,9	26,4	25,2	27,6
Dehnung am Bruchpunkt, %	498	527	494	534	527	500	409	490	474
Härte, Shore A	67	67	74	71	71	78	65	70	74

Haftstärke (Pfund), kg	(68) 30,8	(95) 43,1	(45) 20,6	(94) 42,6	(106) 48,1	(45) 20,4	(90) 40,8	(107) 48,5	(91) 41,3
Drahthaftung Erscheinungsbild- bewertung**	G	G	F	G	G	F	G	G	F
tan δ bei 60 °C	0,167	0,145	0,116	0,166	0,170	0,133	0,134	0,152	0,120

* Ctl-Kontrolle, ohne Bindemittel, Co-Kobalt-haltiges Bindemittel, HRH-Silika-Resorcinol-Hexamethylentetraamin-haltiges Bindemittel

** G = gute Abdeckung; F = ausreichende Abdeckung

[0141] In dem Experiment wurde ein Personenwagenreifenstahldraht von 2 × 2 × 0,25 mm mit einer „Bran“-Platte mit 63,5% Gewichtsprozent Kupfer beschichtet. Die Haftungsbewertung wurde unter Verwendung des ASTM D-2229 durchgeführt. Diese Wertung hat zwei Komponenten: Die Kraft, die notwendig ist, um den Draht von der Haftverbindung abzuziehen und das Erscheinungsbild des entfernten Drahtes. Im Allgemeinen ist die Haftung umso besser, je höher die notwendige Kraft und je höher die Bewertung des Erscheinungsbildes ist.

[0142] Es wird beobachtet, dass das OMTS-CB die vorteilhaften Wärmeaufbaueigenschaften des N326 und gleichzeitig die vorteilhaften Hafteigenschaften des N231 aufzeigt.

Beispiel 12

[0143] Im Allgemeinen werden bei der Herstellung von Ruß Alkalimetallsalz Hilfsmittel zur Steuerung der Struktur des Rußes, zum Beispiel CDBP, verwendet. Eine Erhöhung in der Menge an Alkalimetallsalz Hilfsmitteln führt zu einer Verringerung in der Struktur des Rußes. Zwei Kohlenstoffruße wurden unter Verwendung des Verfahrens, das in Beispiel 1 beschrieben wird, hergestellt. Die Bedingungen der Herstellung waren:

TABELLE 16

BEDINGUNGEN	N234	TEOS-CB
Luftgeschwindigkeit, kscfh	12,8	12,8
Gasgeschwindigkeit, kscfh	0,94	0,94
Einspeisungsgeschwindigkeit des Ausgangsmaterials, Pfund/Std.	166	140,2
Geschwindigkeit der Si-Verbindung, Pfund/Std.	0	17

K ⁺ -Geschwindigkeit, gms/Std. ^a	0,547	0,604
--	-------	-------

^a K⁺ wird als eine Kaliumacetatlösung eingespritzt.

[0144] Die resultierenden Ruße wurden auf die Oberfläche, die Struktur und den Siliziumgehalt hin analysiert. Diese Werte werden in Tabelle 17 unten dargestellt.

TABELLE 17

EIGENSCHAFTEN	N234	TEOS-CB
% Silizium in dem Ruß	0,02	3,28
CDBP, cm ² /100 g	103	110
t-Fläche, m ² /g	119,2	121,3
N ₂ -Fläche, m ² /g	122,7	137,4

[0145] Somit wird in diesem Fall für das CDBP herausgefunden, dass es sich um 7 Punkte erhöht, obwohl die K⁺-Geschwindigkeit in dem Reaktor etwas höher ist.

Beispiel 13 – Bindung von organischen Gruppen

[0146] OMTS-CB wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, hatte aber die folgenden Eigenschaften.

TABELLE 18	
% Silizium im Ruß	4,7
DBP, cm ² /100 g	103,2
CDBP, cm ² /100 g	101,1
t-Fläche, m ² /g	123
N ₂ Fläche, m ² /g	164,7

[0147] Der Ruß wurde mit 0,15 mMol 4-Aminodiphenyldisulfid (APDS) pro Gramm Ruß zur Bindung einer organischen Gruppe, basierend auf dem bevorzugten Verfahren, das zuvor beschrieben wurde, behandelt. Das OMTS-CB wurde gemäß der folgenden Formulierung verarbeitet.

TABELLE 19	
INHALTSSTOFF	Gewichtsanteile
Elastomer (Duradene 715)	75

Elastomer (Tacktene 1203)	25
Ruß	75
Si-69	4,5
Öl (Sundex 8125)	25
Zinkoxid	3,5
Stearinsäure	2
Flexzone 7P [®]	1,5
Sunproof Improved	1,5
Durax [®]	1,5
Vanax DPG	1
TMTD	0,4
Schwefel	1,4

[0148] Tacktene 1203 ist ein Elastomer, das von der Polysar Rubber Corporation, Kanada, erhalten wird. Vanax DPG und Tetramethylthiurandisulfid (TMTD) sind Beschleuniger, die jeweils von der R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT und der Akrochem Co., Akron, OH, erhalten wurden.

[0149] Das Mischverfahren, das in Beispiel 7 beschrieben wird, wurde verwendet. Das Öl und Si-69 wurden in der ersten Mischstufe hinzugegeben. Die Leistungsfähigkeit der Verbindungen wird in Tabelle 20 beschrieben.

TABELLE 20			
	tan δ @ 0 °C	tan δ @ 70 °C	Abrieb @ 14 % Steigung
OMTS-CB	0,385	0,158	100
OMTS-CB APDS	0,307	0,108	69

[0150] Wie in Tabelle 20 gezeigt wird, resultiert die Bindung von APDS an OMTS-CB in einer 31%-igen Verringerung des tan δ – Wertes bei 70°C mit einer 20%-igen Verringerung des tan δ – Wertes bei 0°C.

Beispiel 14

TABELLE 21			
	A	B	C
<u>Kohlenstoffruß</u>			
Siliziumgehalt (5 %)	0	2,1	4,0

N ₂ SA t-Fläche (m ² /g)	54	52	54
DBPA (ml/100 g)	71	68	70
<u>Physikalische Eigenschaften</u>			
Rezept	1	2	3
Härte (Shore A)	66	65	66
Zugspannung (MPa)	15,5	17,8	19,4
Dehnung (%)	276	271	300
Reißen, Mundstück C (kN/m)	23,6	24,2	25,4
	D	E	F
<u>Kohlenstoffruß</u>			
Siliziumgehalt (%)	0	1,6	4,1
N ₂ SA t-Fläche (m ² /g)	54	51	52
DPA (ml/100 g)	105	98	102
<u>Physikalische Eigenschaften</u>			
Rezept	1	2	3
Härte (Shore A)	64	68	66
Zugspannung (MPa)	16,2	19,4	18,6
Dehnung (%)	255	265	276
Reißen, Mundstück C (kN/m)	22,9	24,3	26,3

TABELLE 22			
REZEPTE			
Inhaltsstoff (Gewichtsanteil)	1	2	3
Royalene 509 EPDM	100	100	100
AZO-66 Zinkoxid	4	4	4
Hystrenstearinsäure	1	1	1
Ruß	60	60	60
Sunpar 2280 Paraffinöl	25	25	25
Rubbermakers Schwefel	2,5	2,5	2,5
Methyltuads	1	1	1
Rhenogram MBT-75 (75 % aktiv)	2	2	2
Si-69 polysulfidisches Silan	0	1,2	2,4
GESAMT	195,5	196,7	197,9

ZULIEFERER DER INHALTSSTOFFE

Royalene 509 EPDM
 AZO-66 Zinkoxid
 Hystrenstearinsäure
 Sunpar 2280 Paraffinöl
 Rubbermakers Schwefel
 Methyltuads
 Rhenogran MT-75 (75% aktiv)
 Si-69 polysulfidisches Silan

Uniroyal Chemical Co., CT
 Asarco, Inc., OH
 Humko Chemical Co., TN
 Sun Refining and Marketing, PA
 R. E. Carroll, NJ
 R. T. Vanderbilt, CT
 Rhein-Chemie Corp., NJ
 Struktol, OH.

[0151] Wie aus den oben genannten EPDM-Beispielen zu sehen ist, verbessert die Verwendung von Silizium-behandeltem Ruß die Zug-, Dehnungs- und Reißstärke bei vergleichbaren Härten wesentlich. Diese Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften würden Vorteile bezüglich der Nutzungsdauer von Dichtungen, Schuhen und allgemein Gussformgummiteilen. Ähnliche Vorteile für die Silizium-behandelte Ruße wären für mit Peroxid gehärtete Elastomere zu sehen, die zum Beispiel keinerlei ungesättigte Doppelbindungen wie EPDM enthalten, oder die keine zusätzlichen Kopplungsmittel brauchen, um deren gewünschte Eigenschaften zu erreichen.

[0152] Die Vorteile der Silizium-behandelten Ruße wären auch in Elastomeren zu erwarten, die Elemente außer Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die zusätzliche Wechselwirkungen mit den Silizium-haltigen Domänen in den Rußen ergeben würden. Beispiele von Elastomeren, die Nichtkohlenwasserstoffgruppen enthalten, würden NBR (Acrylnitrilbutadiengummi), XNBR (carboxylischer Acrylnitrilbutadiengummi), HNBR (hydrogeniertes Acrylnitrilbutadiengummi), CR (Chlorpregummi), ECO (Ethylenoxidchloromethyloxiran), GPO (Polypropylenoxidallyglycidylether), PPO (Polypropylenoxid), CSM (Chlorsulfonylpolyethylen), CM (Chlorpolyethylen), BIIR (Bromisobutenisoprenogummi), CIIR (Chlorisobutenisoprenogummi), ACM (Copolymere aus Ethyl- und anderen Acrylaten und einer kleinen Menge an vulkanisierbarem Comonomer) und AEM (Copolymere aus Ethyl- oder anderen Acrylaten und Ethylen) umfassen.

[0153] Es ergeben sich im Lichte der oben gemachten detaillierten Offenbarung viele Variationen der vorliegenden Erfindung für die Fachleute auf dem Gebiet. Zum Beispiel können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung andere verstärkende Mittel, andere Füllmaterialien, Öl Streckmittel, den Abbau hemmende Mittel und ähnliche Mittel enthalten. Alle diese Modifikationen befinden sich in dem vorgesehenen Umfang der Ansprüche.

Patentansprüche

1. Ein Kohlenstoffrußaggregat, das Silizium-enthaltende Regionen an der Oberfläche davon oder über das Aggregat verteilt umfasst, erhältlich durch
 - die Einführung eines Kohlenstoffruß-bildenden Ausgangsmaterials und einer verdampfbaren, Silizium-enthaltenden Verbindung, die aus Silikaten, Silanen und flüchtigen Silikonpolymeren ausgewählt ist, in die Reaktionszone eines Reaktors;
 - das Verdampfen der Komponenten,
 - das Aussetzen der Komponenten an hohe Temperaturen in dem Reaktor, um diese zu zersetzen und sie in der Reaktionszone derart reagieren zu lassen, dass das Silizium oder eine Silizium-enthaltende Verbindung ein intrinsischer Bestandteil des Kohlenstoffrußes wird, und
 - das Abschrecken des Reaktionsstroms.
2. Das Kohlenstoffrußaggregat von Anspruch 1, das oxidiert ist.
3. Das Kohlenstoffrußaggregat von Anspruch 1 oder Anspruch 2, das 0,1 bis 25 Gewichtsprozent Silizium enthält.
4. Das Kohlenstoffrußaggregat von Anspruch 3, das 0,5 bis 10 Gewichtsprozent Silizium enthält.
5. Das Kohlenstoffrußaggregat von Anspruch 4, das 2 bis 6 Gewichtsprozent Silizium enthält.
6. Ein Verfahren zur Herstellung des Kohlenstoffrußaggregats von einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend:
 - die Einführung eines Kohlenstoffruß-bildenden Ausgangsmaterials und einer verdampfbaren, Silizium-ent-

haltenden Verbindung, die aus Silikaten, Silanen und flüchtigen Silikonpolymeren ausgewählt ist, in die Reaktionszone eines Reaktors;

- das Verdampfen der Komponenten,
- das Aussetzen der Komponenten an hohe Temperaturen in dem Reaktor, um diese zu zersetzen und sie in der Reaktionszone derart reagieren zu lassen, dass das Silizium oder eine Silizium-enthaltende Verbindung ein intrinsischer Bestandteil des Kohlenstoffrußes wird, und
- das Abschrecken des Reaktionsstroms.

7. Das Verfahren von Anspruch 6, worin die verdampfbare, Silizium-enthaltende Verbindung getrennt in den Reaktor stromaufwärts oder stromabwärts von dem Injektionspunkt für das Kohlenstoffruß-bildende Ausgangsmaterial eingeführt wird, wobei die verdampfbare, Silizium-enthaltende Verbindung stromaufwärts von der Abschreckzone des Reaktors eingeführt wird.

8. Das Verfahren von Anspruch 6, worin die Silizium-enthaltende, verdampfbare Verbindung mit einem Kohlenstoffruß-bildenden Ausgangsmaterial vorvermischt wird und mit dem Ausgangsmaterial in die Reaktionszone des Reaktors eingeführt wird.

9. Das Verfahren von einem der Ansprüche 6 bis 8, das zusätzlich den Schritt des Oxidierens des Kohlenstoffrußaggregates mit einem Oxidationsmittel umfasst.

10. Eine elastomere Verbindung, die ein Elastomer und das Kohlenstoffrußaggregat von einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.

11. Die elastomere Verbindung von Anspruch 10, die zusätzlich ein Kopplungsmittel umfasst.

12. Die elastomere Verbindung von Anspruch 10 oder 11, worin das Elastomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Lösungs-SBG (SBG, Styrol-Butadien-Gummi), natürlichem Gummi, funktionalisiertem Lösungs-SBG, Emulsions-SBG, Polybutadien, Polyisopren und Mischungen von jeglichen der zuvor genannten besteht.

13. Die elastomere Verbindung von Anspruch 10 oder 11, worin das Elastomer Ethylenpropylendienmonomergummi, Polychloropren, natürlicher Gummi, hydrogenierter Nitrilbutadiengummi, Nitrilbutadiengummi, chloriertes Polyethylen, Styrolbutadiengummi, Butylgummi, Polyacrylsäuregummi, Polyepichlorhydrin, Ethylvinylacetat oder Mischungen der zuvor genannten ist

14. Die elastomere Verbindung von einem der Ansprüche 10 bis 13, worin wenigstens ein Teil des Kohlenstoffrußaggregats eine organische Gruppe aufweist, die daran befestigt ist, und optional mit einem Silankopplungsmittel behandelt ist.

15. Die elastomere Verbindung von Anspruch 14, worin die organische Gruppe ein aromatisches Sulfid ist, das durch die Formeln $Ar-S_n-Ar'$ oder $Ar-S_n-Ar''$ dargestellt wird, worin Ar und Ar'' unabhängig voneinander Arylgruppen sind, Ar'' eine Arylgruppe ist und n 1 bis 8 ist.

16. Die elastomere Verbindung von einem der Ansprüche 11 bis 15, worin das Kopplungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Silankopplungsmitteln, Zirkonatkopplungsmitteln, Titanatkopplungsmitteln, Nitrokopplungsmitteln und Mischungen der zuvor genannten besteht, oder das besagte Kopplungsmittel APDS ist.

17. Die elastomere Verbindung von Anspruch 16, worin das Kopplungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, 3-Thiocyanatopropyl-triethoxysilan, γ -Mercaptopropyl-triethoxysilan, Zircondineoalkanolatodi(3-mercaptopropionat-O,N,N'-bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohehexan und Mischungen der zuvor genannten besteht.

18. Die elastomere Verbindung von einem der Ansprüche 11 bis 17, worin das Kopplungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 15 Anteilen pro hundert Anteile des Elastomers vorhanden ist.

19. Die elastomere Verbindung von Anspruch 18, worin das Kopplungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 6 Anteilen pro hundert Anteile des Elastomers vorhanden ist.

20. Die elastomere Verbindung von einem der Ansprüche 10 bis 19, worin das Kohlenstoffrußaggregat in

einer Menge von 10 bis 300 Anteilen pro hundert Anteile des Elastomers vorhanden ist.

21. Die elastomere Verbindung von Anspruch 20, worin das Kohlenstoffrußaggregat in einer Menge von 100 bis 200 Anteilen pro 100 Anteile des Elastomers vorhanden ist.

22. Die elastomere Verbindung von Anspruch 21, worin das Kohlenstoffrußaggregat in einer Menge von 10 bis 150 Anteilen pro 100 Anteile des Elastomers vorhanden ist.

23. Die elastomere Verbindung von Anspruch 22, worin das Kohlenstoffrußaggregat in einer Menge von 20 bis 80 Anteilen pro 100 Anteile des Elastomers vorhanden ist.

24. Die elastomere Verbindung von einem der Ansprüche 10 bis 23, worin das Elastomer ein Homopolymer, ein Copolymer oder ein Terpolymer ist.

25. Die elastomere Verbindung von einem der Ansprüche 10 bis 24, worin das Elastomer einen Glasübergangspunkt, wie er durch DSC (differential scanning calorimetry, differentielle abtastende Kalorimetrie) gemessen wird, von weniger als 20°C aufweist.

26. Die elastomere Verbindung von Anspruch 25, worin das Elastomer einen Glasübergangspunkt, wie er durch DSC gemessen wird, zwischen -120° und 0°C aufweist.

27. Ein Verfahren zur Herstellung der elastomeren Verbindung von einem der Ansprüche 10 bis 26, umfassend:

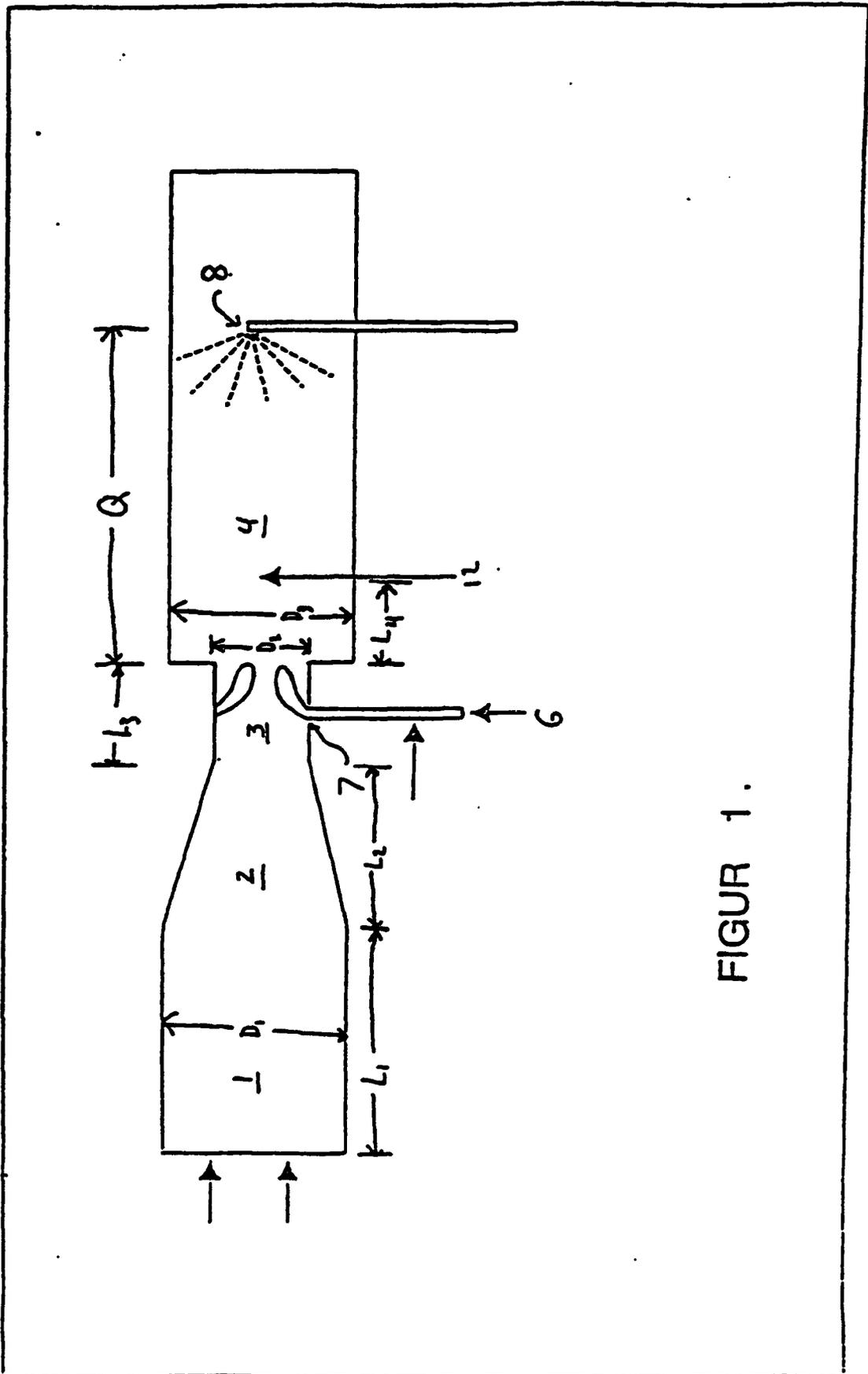
- das Verkneten des Kohlenstoffrußaggregats und des Elastomers und optional des Kopplungsmittels in einem Mischer für einen Zeitraum und eine Temperatur, die ausreicht, um eine Grundcharge herzustellen;
- das Vermahlen der Grundcharge;
- das Abkühlen der Grundcharge zur Erleichterung der Zugabe eines Härtungshilfsstoffes und zur Vermeidung von wesentlicher vorzeitiger Vernetzung;

das Verkneten einer Mischung, umfassend die Grundcharge und das Härtungshilfsmittel und optional des Kopplungsmittels, für einen Zeitraum und eine Temperatur in einem Mischer, die ausreichend ist, um die elastomere Bindung herzustellen.

28. Ein Erzeugnis, das aus der elastomeren Verbindung von einem der Ansprüche 10 bis 26 hergestellt wurde.

29. Der Artikel von Anspruch 28, worin die elastomere Verbindung als ein Schlechtwetterumhang, ein Kühlmittelschlauch, ein Hydraulikschlauch, ein Benzinschlauch, ein Motorenlager, ein Buchse, ein Treibriemen, ein Förderband, ein Kraftübertragungsband, eine Versiegelung, eine Dichtung oder ein Reifen ausgeformt ist.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen



FIGUR 1.

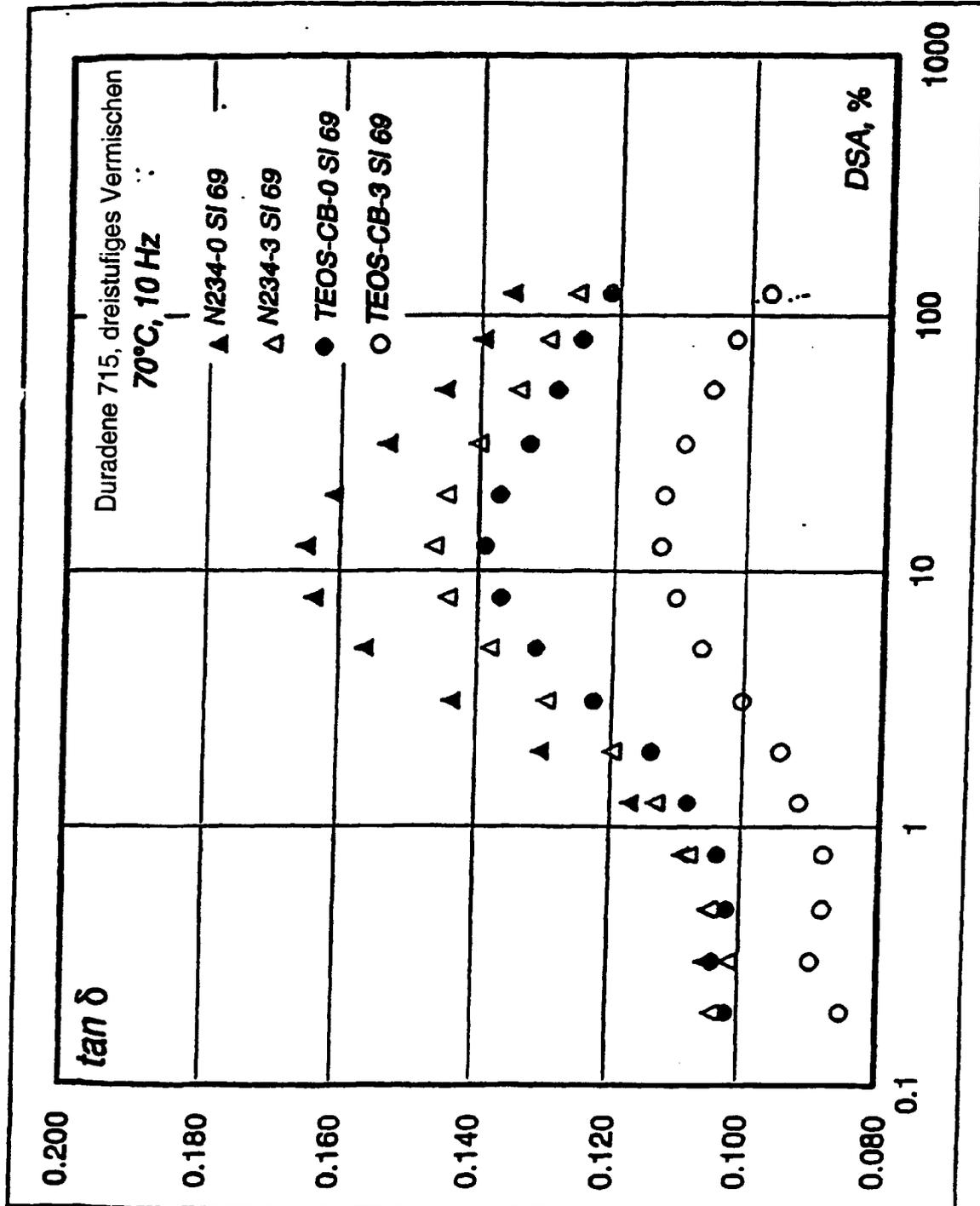


Fig 3a

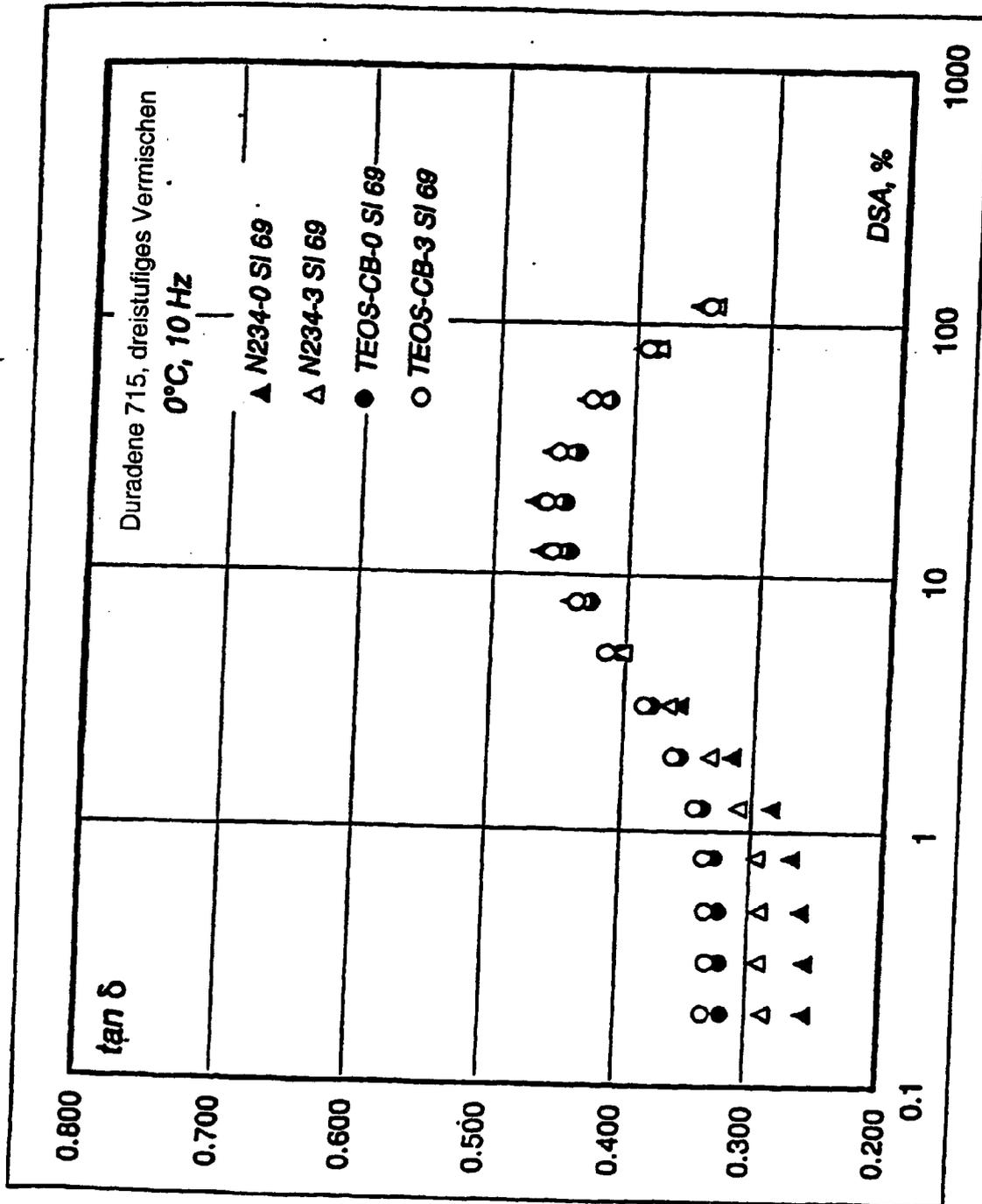


Fig 3b

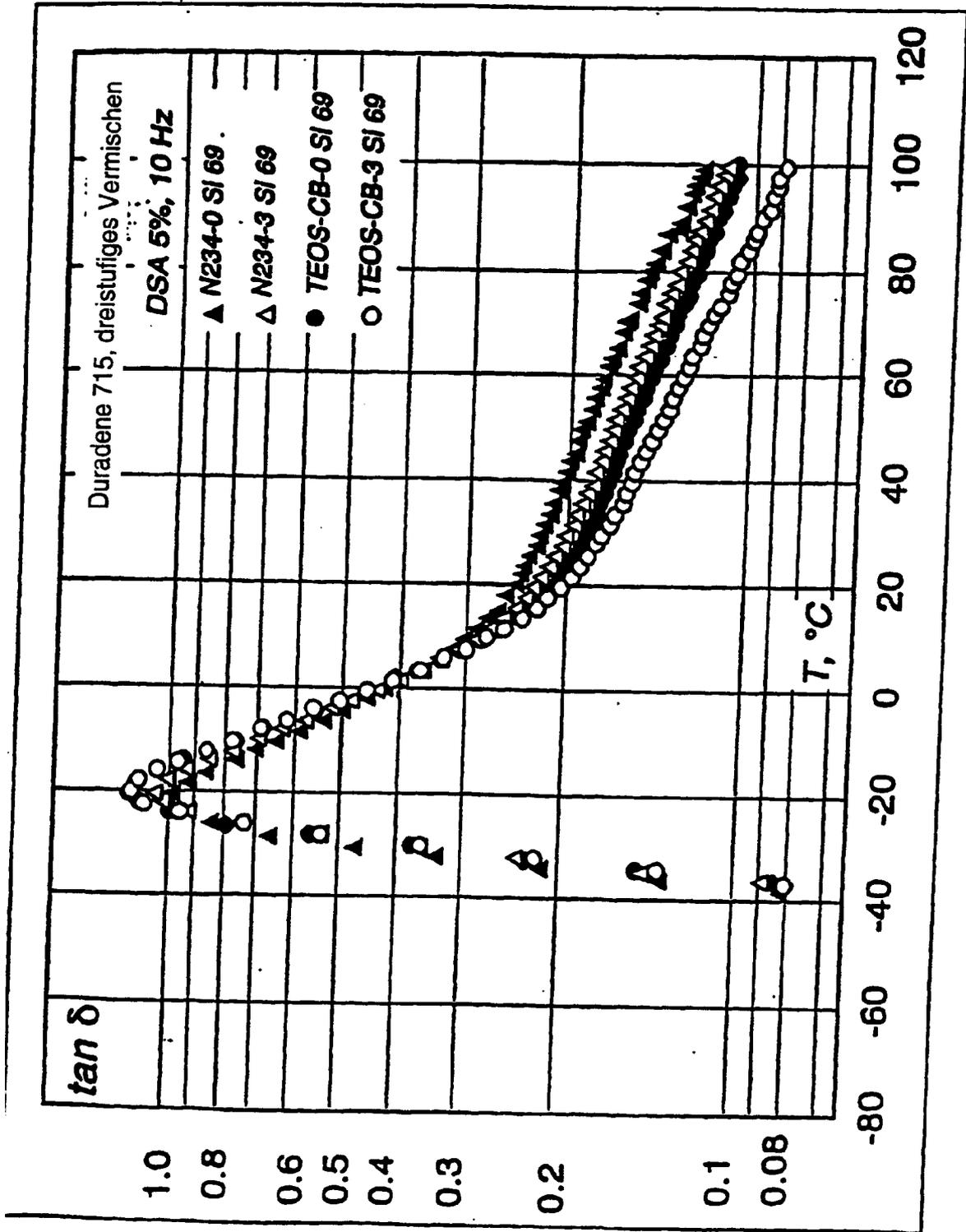
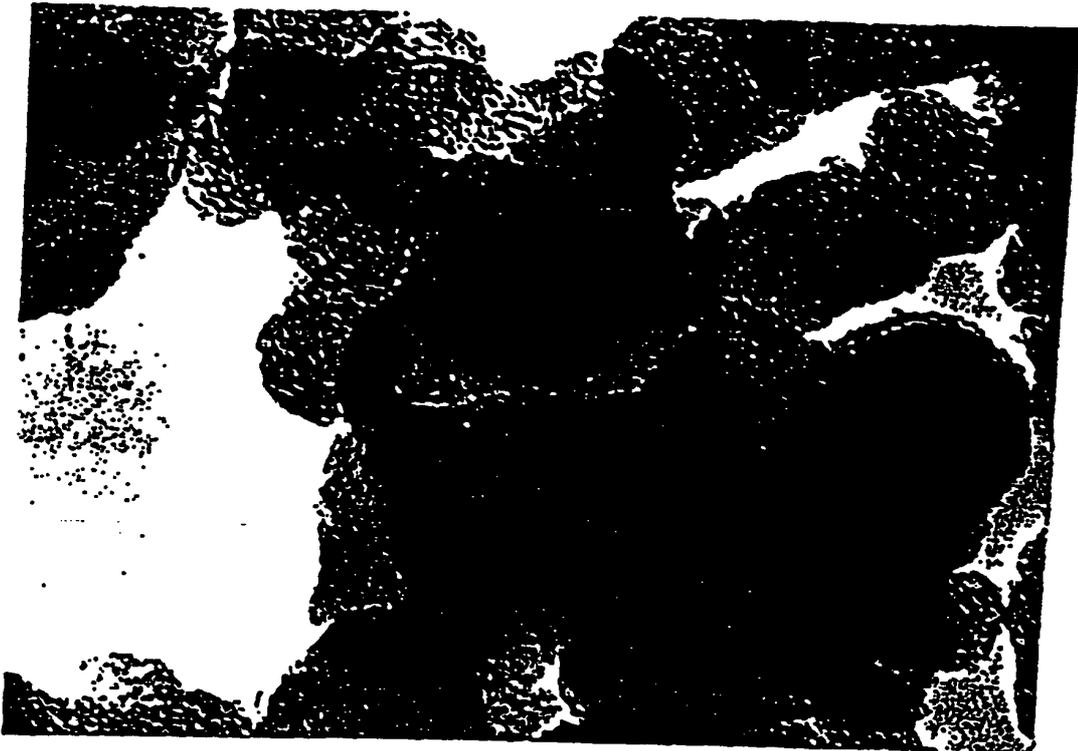


Fig 3c



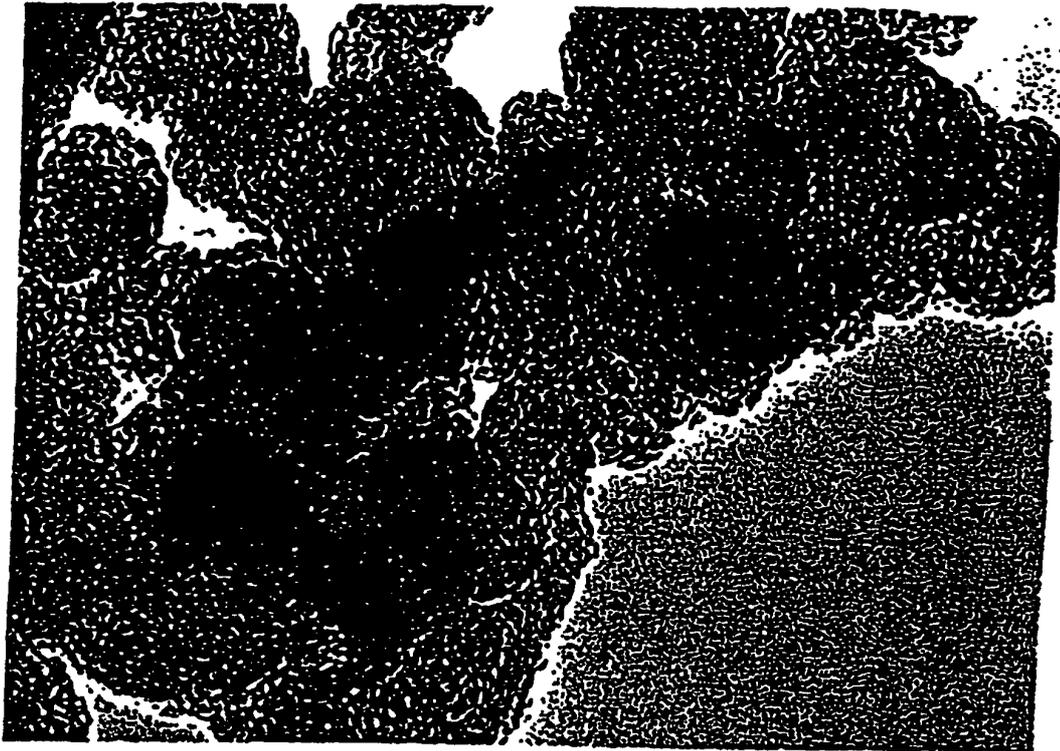
25 nm

Fig. 4a - N234 Ruß



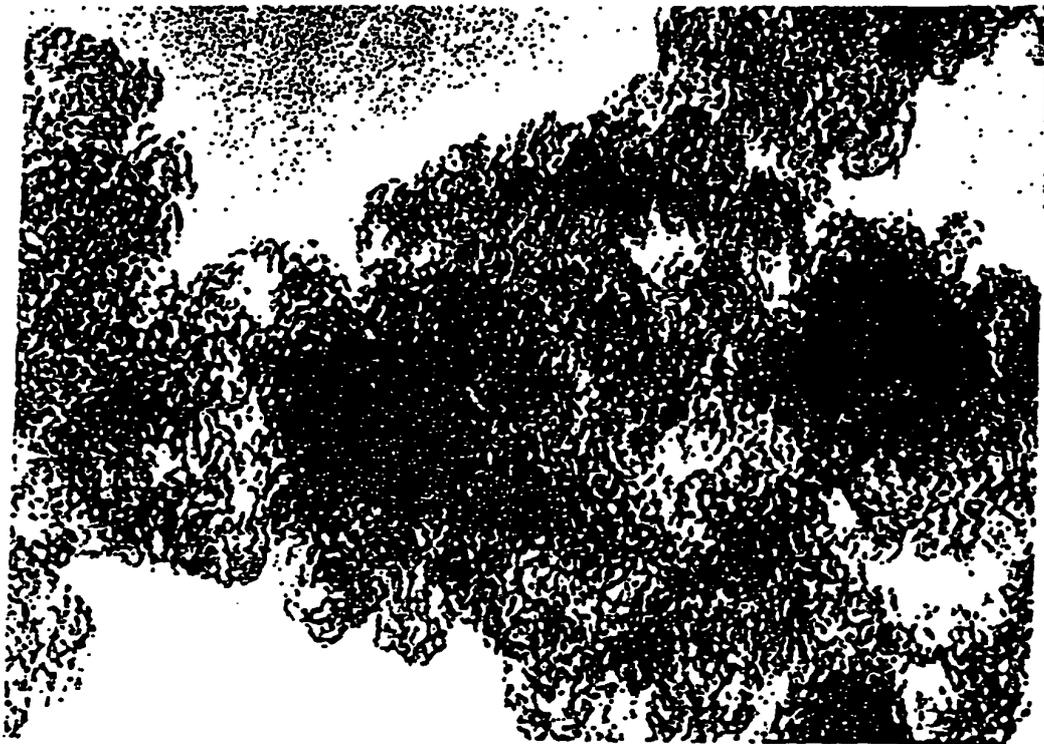
25 nm

Fig. 4b - N234 Ruß, mit HF behandelt



25nm

Fig. 4c - OMTS Ru β



25 nm

Fig. 4d - OMTS Ru β , mit HF behandelt