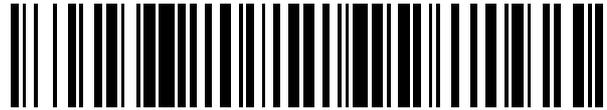


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 514 290**

21 Número de solicitud: 201490096

51 Int. Cl.:

C09C 1/52 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

28.02.2013

30 Prioridad:

02.03.2012 US 61/606,282

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.10.2014

71 Solicitantes:

**CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane Suite 1300
02210-2019 Boston MA-Massachusetts US**

72 Inventor/es:

**RUMPF, Frederick H.;
MORRIS, Michael D. y
BELMONT, James A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **NEGROS DE HUMO MODIFICADOS QUE TIENEN CANTIDADES DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS (PAH) BAJAS Y ELASTÓMEROS QUE CONTIENEN LOS MISMOS.**

57 Resumen:

Se describen negros de humo modificados, tal como negro de hules, que tienen una concentración de PAH baja. Adicionalmente, además se describen composiciones de hule o elastoméricas que contienen el negro de humo modificado de la presente invención, así como métodos para hacer negro de humo modificado que tiene una concentración PAH baja.

ES 2 514 290 A2

NEGROS DE HUMO MODIFICADOS QUE TIENEN CANTIDADES DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS (PAH) BAJAS Y ELASTÓMEROS QUE CONTIENEN LOS MISMOS

DESCRIPCIÓN

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a negros de humo modificados, composiciones que contienen los negros de humo modificados, tales como composiciones de hule o elastoméricas, métodos para hacer los negros de humo modificados, así como métodos para usar los negros de humo modificados.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El negro de humo industrialmente fabricado se produce por pirólisis de hidrocarburos a temperaturas altas bajo condiciones de proceso controladas. Bajo estas condiciones, los niveles de rastro de hidrocarburos poliaromáticos, también conocidos como PAHs, se forman en la superficie del negro de humo.

15 Algunos PAHs tienen el potencial de provocar efectos para la salud adversos. Aunque los PAHs que se adhieren al negro de humo no están fácilmente disponibles para exposición humano, las acciones que se toman por tanto los clientes como reguladores de EU para reducir la concentración de PAHs en negro de humo (Ver Borm PJ, et. al., *Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon*
20 *blacks*, Toxicology and Applied Pharmacology, 1 de Junio de 2005; 205(2): 157-167.). Los ejemplos recientes incluyen:

-- Promulgación de la directiva de EU 2007/19/EC que armoniza las reglas para los materiales plásticos y artículos pretendidos para estar en contacto con la comida. La directiva establece un contenido de Benzo(a)pireno de 0.25 mg/kg en negro de humo. Previo a esta directiva, no
25 existe límites de PAH para el negro de humo.

-- Promulgación de la directiva de EU 2005/69/EC que regula el contenido de PAHs en aceites extensores usados para la producción de neumáticos. Esta directiva no regula directamente el

contenido de PAHs en negro de humo; sin embargo, el EU ha elegido restringir el contenido de PAHs en aceites extensores y mezclas usadas para producir neumáticos, con objeto de reducir las emisiones anuales totales de PAHs, como se requiere en el Protocolo de 1998 para la Convención de 1979 sobre la Contaminación del Aire Transfronteriza de Largo Alcance en
5 Contaminantes Orgánicos Persistentes.

Los ejemplos enlistados arriba demuestran la tendencia de crecimiento hacia los negros de humo de PAH inferiores.

Los procesos previos han hecho el negro de humo con PAHs inferiores. Por ejemplo, la Patente de E.U.A. No. 8,034,316 describe concentraciones de PAH bajas en negros de humo.
10 Como se describe en la patente, el negro de humo puede separarse de una fase de gas en un proceso de fabricación de negro de humo a una temperatura desde 260°C hasta alrededor de 950°C, de manera que el PAH en forma de gas puede removerse, y esta temperatura es suficientemente baja que no recoce o degrada la superficie del negro de humo ni degrada el desempeño de refuerzo del negro de humo de PAH bajo. En otra descripción en esta patente,
15 el negro de humo puede formarse durante la fabricación de negro de humo, en donde el método incluye remover el gas residual caliente que contiene PAH generalmente a temperaturas desde 260°C hasta alrededor de 950°C. Otros métodos se describen además en esta patente, en donde el objetivo de la patente no es recocer la superficie del negro de humo o de otra manera afectar la actividad de la superficie y capacidad para el refuerzo de los compuestos
20 elastoméricos. Aunque los procesos descritos en esta patente son efectivos al formar negros de humo que tienen PAHs bajos, los procesos requieren cambios en las etapas de fabricación fundamentales y, en algunos casos, configuración de planta y equipo usada para crear las partículas de negro de humo. De esta manera los métodos descritos en esta patente no pueden llevarse a cabo dentro de las condiciones de operación y/o equipo de fabricación
25 existentes para hacer partículas de negro de humo en una escala industrial. No es posible alternar entre estos métodos y los métodos ordinarios en la misma planta de negro de humo y deberá ser necesario dedicar una línea a los procesos del negro de humo de PAH bajo. Como un resultado, las complejidades operacionales y preparadas por ingeniería y costos pueden ser excesivos.

30 Aunque existe un deseo creciente de tener PAHs inferiores para negros de humo, cualquier reducción en PAH no puede comprometer las propiedades de desempeño deseables de negro

de humo en aplicaciones de hule u otras. De esta manera, es deseable reducir la concentración de PAH en los negros de humo modificados sin sacrificar las propiedades de refuerzo alcanzables por los negros de humo y utilizando plantas de fabricación actuales.

5 **SUMARIO DE LA INVENCION**

Una característica de la presente invención es proporcionar negros de humo modificados que tienen cantidades de PAH bajas.

10 Una característica adicional de la presente invención es proporcionar negros de humo modificados que tienen cantidades de PAH bajas que tienen propiedades físicas aceptables en aplicaciones de hule y/u otras.

Una característica adicional de la presente invención es proporcionar métodos para hacer negros de humo modificados que tienen cantidades de PAH bajas.

Una característica adicional de la presente invención es proporcionar negros de hule modificados que tienen propiedades de hule deseables, y aún tienen cantidades de PAH bajas.

15 Una característica adicional de la presente invención es proporcionar procesos para hacer negros de humo que tienen PAHs bajos que pueden hacerse en cantidades de producción grandes y/o está consumiendo menos tiempo y/o menos costoso que los métodos previos, y que pueden llevarse a cabo con condiciones de operación y/o equipo de fabricación existentes en una escala industrial.

20 Las características y ventajas adicionales de la presente invención se establecerán en parte en la descripción que sigue, y en parte serán aparentes de la descripción, o pueden aprenderse por la práctica de la presente invención. Los objetivos y otras ventajas de la presente invención se realizarán y alcanzarán por medio de los elementos y combinaciones particularmente señalados en la descripción y reivindicaciones anexas.

25 Para lograr estas y otras ventajas, y de acuerdo con los propósitos de la presente invención, como se incorpora y describe ampliamente en la presente, la presente invención se refiere a un negro de humo modificado que tiene una cantidad de PAH baja, tal como una concentración

total baja para un grupo definido de 22 compuestos de PAH (ver Figura 1). Para propósitos de la presente invención, el PAH22 es una medición de los PAHs identificados en la Figura 1 excepto para Benzo(j)fluorantreno. También, el PAH8 para propósitos de la presente invención es una medición de Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(e)pireno, Benzo(b)fluorantreno, Benzo(j)fluorantreno, Benzo(k)fluorantreno, Criseno, y Dibenzo(a,h)antraceno. BaP es una referencia para Benzo(a)pireno. Por ejemplo, el negro de humo modificado puede tener una concentración total baja para los 22 PAHs en el orden de 75 ppm o menos, 50 ppm o menos, tal como 45 ppm o menos, 40 ppm o menos, o 35 ppm o menos, o 30 ppm o menos, 25 ppm o menos, 20 ppm o menos, 15 ppm o menos, 10 ppm o menos, 8 ppm o menos, 5 ppm o menos, 1 ppm o menos, tal como 1 ppm hasta 50 ppm, 1 ppm hasta 40 ppm, 1 ppm hasta 30 ppm, 1 ppm hasta 20 ppm, 1 ppm hasta 10 ppm, 2 ppm hasta 10 ppm, 0.001 ppm hasta 75 ppm, o 0.01 ppm hasta 75 ppm.

La presente invención se refiere además a composiciones de hule o elastoméricas que contienen al menos un negro de humo modificado de la presente invención en la composición de hule o elastomérica junto con al menos un elastómero o polímero o hule.

La presente invención también se refiere a un método para hacer negros de humo modificados que tienen una concentración total de PAH total.

Se entiende que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ejemplares y únicamente explicativas y se pretenden para proporcionar una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

Las figuras acompañantes, que se incorporan en y constituyen una parte de esta solicitud, ilustran algunas de las características de la presente invención y junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es una tabla de 22 compuestos de PAH (excepto para Benzo(j)fluorantreno) los cuales se consideran el "PAH 22" para propósitos de la presente invención.

La Figura 2 ilustra una sección transversal de un ejemplo de un reactor de negro de humo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a negros de humo modificados que tienen una cantidad de PAH baja, tal como un PAH 22 bajo. La presente invención también se refiere a composiciones de hule o composiciones elastoméricas que contienen al menos un negro de humo modificado de la presente invención, junto con al menos un elastómero. La presente invención se refiere
5 además a métodos para hacer los negros de humo modificados de la presente invención.

Con objeto de proporcionar un proceso a gran escala y uno rentable y rápido para hacer negros de humo que tienen una cantidad de PAH baja, los procesos se desarrollaron como se describe a continuación. Sin embargo, al superar el problema de desarrollar un proceso que puede producir cantidades grandes de negro de humo con una cantidad de PAH baja en una forma
10 oportuna y rentable, se descubrió que la superficie del negro de humo se afectó, y como se describe además a continuación, la superficie se recoció. Específicamente, en uno o más procesos de la presente invención, la superficie del negro de humo al menos parcialmente se desactiva. La desactivación de superficie puede apreciarse por una disminución en porcentaje de “hule enlazado” y/o en el desempeño de refuerzo de un compuesto elastomérico que
15 contiene el negro de humo como se aprecia en las propiedades físicas (por ejemplo, tensión/presión) del compuesto de hule. Además o alternativamente, una desactivación de la superficie puede apreciarse en las mediciones de la energía de superficie o valores de la propiedad potencial interfacial como se describe en las Patentes de E.U.A. Nos. 7,776,604; 7,776,603; 7,776,602; y 7,000,457, todas incorporadas en su totalidad como referencia en la
20 presente. Para propósitos de la presente invención, una desactivación de superficie es generalmente al menos un impacto negativo al 10% en una o más de estas propiedades que reflejan activación de superficie, tal como al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90% de una disminución o impacto negativo en una o más de estas propiedades, o dos o más de estas propiedades, o
25 todas de estas propiedades que reflejan activación sobre la superficie del negro de humo. El impacto negativo de una desactivación de superficie puede ser desde 10% hasta 95%, desde 20% hasta 90% o más, desde 30% hasta 90% o más, y los similares. Las pruebas analíticas para cuantificar el desempeño de refuerzo incluyen, por ejemplo, porcentaje de determinaciones de hule enlazado (S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163, 1993),
30 propiedades de hule dinámicas (max tan delta @ 0°C probado con Espectrómetro Dinámico ARES/Rheometrics II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J) operado en un modo de presión de torsión (cizallamiento) y realizado a 0°C para barridos de presión con amplitud de presión doble

(DSA) en el intervalo desde 0.2 hasta 120%, a una frecuencia constante de 10 Hz), propiedades de tensión/presión, pruebas de abrasión (resistencia de abrasión (21% de deslizamiento) probados por la Patente de E.U.A. 4,995,197), y los similares.

5 El "impacto negativo" está basado en comparar el mismo grado de negro de humo, pero que tiene cantidades PAH convencionales comúnmente presentes en tal grado de negro de humo. Dicho de otra manera, la comparación es con base en un negro de humo convencional que tiene el mismo STSA o que tiene el mismo o muy similar ($\pm 10\%$ o $\pm 5\%$) STSA para el negro de humo de la presente invención, excepto que el negro de humo convencional no tiene la desactivación de superficie y opcionalmente tiene una cantidad de PAH que es generalmente
10 más de 75 ppm, o sobre 100 ppm y/o generalmente tiene una cantidad de PAH que es al menos 50%, o al menos 75%, o al menos 100% mayor que el contenido de PAH del negro de humo de la presente invención, con base en el contenido de PAH 22.

De esta manera, los procesos eficientes para formar negro de humo con una cantidad de PAH baja crean un problema con respecto a la desactivación de superficie que luego afecta las
15 propiedades del negro de humo en un compuesto de elastómero y/o las propiedades de desempeño del elastómero que contienen el negro de humo. La desactivación de superficie deberá llevar a un producto inaceptable para el usuario o fabricante que incorpora el negro de humo dentro de una matriz o elastómero. De esta manera, este problema tiene que resolverse o el proceso para hacer las cantidades de PAH bajas en una manera oportuna y eficiente
20 deberá no ser útil. Como se describe a continuación, este problema se direccionó y resolvió al formar negro de humo con una cantidad de PAH baja y luego tratar el negro de humo para unir y/o adsorber uno o más grupos químicos dentro de la superficie del negro de humo, que tiene la capacidad de al menos parcialmente restaurar una o más de las propiedades perdidas debido a la desactivación superficial, tal como la capacidad de restaurar al menos parcialmente el
25 porcentaje de hule enlazado y/o una o más propiedades de desempeño de refuerzo en un compuesto de elastómero, tal como restaurar al menos parcialmente la tensión/presión del compuesto de hule y/o propiedad potencial interfacial o propiedad de energía de la superficie. El tratamiento de la superficie del negro de humo para al menos parcialmente restaurar una o más de las propiedades que se pierden para la desactivación de superficie tiene la capacidad
30 de restaurar al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95% (tal como desde 10% hasta 50%, o desde 20% hasta 50%) de la cantidad de propiedad perdida debido a la

desactivación superficial. En otras palabras, la presente invención tiene la capacidad de restaurar al menos parcialmente, sino casi en totalidad o completamente, una o más o todas de las propiedades perdidas debido a la desactivación superficial. Dicho de otra manera, la presente invención tiene la capacidad de restaurar, al menos parcialmente o casi completamente, o completamente, el porcentaje de hule enlazado perdido debido a la desactivación de superficie y/o una o más propiedades de desempeño de refuerzo, tal como tensión/presión, y/o al menos una propiedad de energía de la superficie (o propiedad potencial interfacial). Los detalles adicionales se proporcionan a continuación.

En los procesos preferidos para fabricar negros de humo, tal como grados de refuerzo de negro de humo que tienen contenido de PAH bajo o aún grados de semi-refuerzo de negro de humo, las condiciones del proceso típicamente crean partículas de negro de humo que tienen una superficie recocida. Como un resultado para formar una superficie recocida en las partículas, el desempeño funcional de estos grados de refuerzo se degrada significativamente en una o más, o todas, de las siguientes características como un material de refuerzo en compuestos elastoméricos:

- a) Actividad de superficie disminuida
- b) Contenido de hidrógeno de superficie disminuido
- c) Tamaño incrementado de cristalitos sobre la superficie
- d) Número disminuido de irregularidades de la superficie (por ejemplo, un efecto de planarización), y/o
- e) Número disminuido de sitios de energía alta sobre la superficie.

Para propósitos de la presente invención, el término “recocido” con respecto a una “superficie recocida” significa lo de arriba. En los procesos de fabricación para hacer negros de humo de horno, las condiciones preferidas para disminuir el contenido de PAH, que también recocen las superficies de las partículas del negro de humo, pueden incluir someter el negro de humo en el reactor (una vez que el área de superficie deseada se desarrolla) a temperaturas altas (ya sea sobre periodos de tiempo convencionales, más cortos o más largos). Esto puede hacerse al someter la corriente de reacción que contiene el negro de humo que tiene el área de superficie desarrollada deseada para una reacción retardada apagada la cual luego expone la corriente de

reacción a temperaturas altas durante un periodo extendido de tiempo y/o exponer la corriente de reacción a temperaturas altas después de que el área de superficie se ha desarrollado al inyectar o de otra manera introducir oxidantes a la corriente de reacción para alcanzar la temperatura o mantener una temperatura alta suficiente para destruir los PAHs en la corriente de reacción.

5 En los procesos para fabricar negro de humo tal como grados de refuerzo de negro de humo, el contenido de PAH del negro de humo recocida puede reducirse por al menos 50%, por al menos 60%, por al menos 75%, por al menos 80%, por al menos 85%, por al menos 90%, por al menos 95%, por al menos 98% comparado con el mismo negro de humo que no está recocido. En otras palabras, esta comparación para reducción puede ser para el mismo negro de humo no recocidos que tiene la misma o similar (dentro de 10% o dentro de 5%) al área de superficie como se mide por STSA. La reducción en porcentaje es una referencia para reducción en cantidades ppm del contenido de PAH22.

10 En un negro de humo recocido, el contenido de PAH se ha disminuido para ser 75 ppm o menos, 50 ppm o menos, tal como 45 ppm o menos, 40 ppm o menos, o 35 ppm o menos, o 30 ppm o menos, 25 ppm o menos, 20 ppm o menos, 15 ppm o menos, 10 ppm o menos, 8 ppm o menos, 5 ppm o menos, 1 ppm o menos, tal como 1 ppm hasta 50 ppm, 1 ppm hasta 40 ppm, 1 ppm hasta 30 ppm, 1 ppm hasta 20 ppm, 1 ppm hasta 10 ppm, 2 ppm hasta 10 ppm, 0.001 ppm hasta 75 ppm, 0.01 ppm hasta 75 ppm, o 0.0001 ppm hasta 5 ppm.

15 La presente invención proporciona un método para restaurar la funcionalidad de refuerzo para PAH bajo, partículas de negro de humo recocido al tomar la etapa adicional de unir y/o adsorber al menos un grupo químico para la superficie recocida. Los procesos previos diferentes los cuales alteran la fabricación fundamental de la partícula del negro de humo a fin de reducir el contenido de PAH mientras que intenta mantener las propiedades de refuerzo, el método de la presente invención crea las partículas de negro de humo de contenido de PAH bajo y luego al menos parcialmente restaura la funcionalidad de refuerzo perdida al recocer la superficie de las partículas por una etapa de fabricación posterior por la cual la superficie de partícula de negro de humo se modifica químicamente como se describe en la presente.

20 El contenido de PAH en el negro de humo puede reducirse por al menos 50%, por al menos 60%, por al menos 75%, por al menos 80%, por al menos 85%, por al menos 90%, por al menos 95%, por al menos 98% comparado con un negro de humo que tiene el mismo o casi el

mismo STSA (dentro de 10% o dentro de 5%) pero que no tienen una superficie recocida, y generalmente que tienen un contenido de PAH superior que el negro de humo recocido. La reducción en porcentaje es una referencia para reducción en cantidades ppm del contenido de PAH 22.

- 5 El negro de humo modificado de la presente invención puede de esta manera considerarse un negro de humo de PAH bajo que tiene una superficie recocida y que tiene unido y/o adsorbido al menos un grupo químico.

La presente invención se refiere a un negro de humo modificado que tiene una cantidad de PAH baja con los grupos químicos unidos y/o adsorbidos. El negro de humo modificado puede formarse así que el negro de humo modificado tiene una cantidad de PAH baja. El negro de humo modificado de la presente invención puede tener una cantidad de PAH baja y tener especificaciones de negro de humo ASTM estándares al menos con respecto a STSA. Como se muestra en los ejemplos, el número de yodo generalmente incrementa de ser recocido y puede incrementar al menos 5%, al menos 10%, al menos 15%, al menos 25%, al menos 50%, tal como desde 5% hasta 75%, comparado con un negro de humo que tiene el mismo o casi el mismo STSA (dentro de 10% o dentro de 5%) pero que no tiene una superficie recocida.

La efectividad de la presente invención es especialmente apreciada y útil con negros de humo reforzados y negros de humo semi-reforzados. De esta manera, los negros de humo modificados pueden ser grados de refuerzo de negro de humo y/o grados de semi-refuerzo de negro de humo. Los ejemplos de grados de refuerzo son N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, y N375. Los ejemplos de grados de semi-refuerzo son N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787, y/o N990.

El negro de humo modificado puede tener cualquier STSA tal como en el intervalo desde 20 m²/g hasta 250 m²/g o superior. Sin embargo, la efectividad de la presente invención se aprecia mejor con STSA de menos de 70 m²/g, tal como desde 70 m²/g hasta 250 m²/g, o 80 m²/g hasta 200 m²/g o desde 90 m²/g hasta 200 m²/g, o desde 100 m²/g hasta 180 m²/g, desde 110 m²/g hasta 150 m²/g, desde 120 m²/g hasta 150 m²/g y los similares. El negro de humo puede ser un negro de horno o un producto de carbono que contiene especies que contienen silicio, y/o especies que contienen metal y los similares. El negro de humo puede ser para los propósitos de la presente invención, un agregado de fase múltiple que comprende al menos una fase de carbono y al menos una fase de especie que contiene metal o fase de especie que contiene

silicio (también conocido como negro de humo tratado con silicio). Como se establece, el negro de humo puede ser un negro de hule, y especialmente un grado de refuerzo de negro de humo o un grado de semi-refuerzo de negro de humo. El número de yodo (I_2 No.) se determina de acuerdo con el Procedimiento de Prueba ASTM D1510. El STSA (área de superficie de grosor estadístico) se determina con base en el Procedimiento de Prueba ASTM D-5816 (medido por adsorción de nitrógeno). EL OAN se determina con base en ASTM D1765-10.

El negro de humo puede ser un negro de humo oxidado, tal como pre-oxidado usando un agente oxidante. Los agentes oxidantes incluyen, pero no se limitan a, aire, gas de oxígeno, ozono, NO_2 (incluyendo mezclas de NO_2 y aire), peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, persulfatos, incluyendo sodio persulfato de sodio, potasio, o amonio, hipohalitos tal como hipoclorito de sodio, halitos, halatos, o perhalatos (tal como clorito de sodio, clorato de sodio, o perclorato de sodio), ácidos oxidantes tal como ácido nítrico, y metal de transición que contiene oxidantes, tal como sales de permanganato, tetróxido de osmio, óxidos de cromo, o nitrato de amonio cérico. Las mezclas de oxidantes pueden usarse, particularmente mezclas de oxidantes gaseosos tal como oxígeno y ozono. Además, los negros de humo preparados usando otros métodos de modificación de superficie para introducir grupos iónicos o ionizables en una superficie de pigmento, tal como cloración y sulfonación, también pueden usarse. Los procesos que pueden emplearse para generar negros de humo pre-oxidados se conocen en la técnica y diversos tipos de negro de humo oxidado están comercialmente disponibles.

Para propósitos de la presente invención, el contenido de PAH se mide/prueba por el método descrito en 21 CFR parte 17B, Registro Federal FDA, v62, #90. Viernes 9 de Mayo de 1997, incorporado en su totalidad como referencia en la presente.

El negro de humo modificado opcionalmente tiene la capacidad de impartir al menos una propiedad mecánica benéfica en una matriz de hule o una composición elastomérica. Al menos una propiedad mecánica benéfica puede ser una o más de las siguientes:

-- resistencia de abrasión (21% de deslizamiento) – probado por la Patente de E.U.A. 4,995,197.

-- alargamiento (%) – Métodos de Prueba Estándares ASTM D 3191-02 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de Receta y Evaluación.

-- resistencia a la tracción (Mpa); Métodos de Prueba Estándares ASTM D 3191-02 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación.

-- 100% de módulo (Mpa); Métodos de Prueba Estándares ASTM D 3191-02 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación.

5 -- 300% de módulo (Mpa); Métodos de Prueba Estándares ASTM D 3191-02 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación.

-- relación de 300% módulo/100% de módulo (M300%/M100%); Métodos de Prueba Estándares ASTM D 3191-02 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación.

10 -- hule de enlace (%); S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993).

-- max tan delta @ 0°C probado con Espectrómetro ARES/Rheometrics Dynamic II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J) operado en un modo de presión de torsión (cizallamiento). Las mediciones se realizaron a 0°C para barridos de presión con amplitud de presión doble (DSA) en el intervalo desde 0.2 hasta 120%, a una frecuencia constante de 10 Hz.

15 El negro de humo modificado de la presente invención puede tener una cantidad de PAH baja y al menos una de estas propiedades mecánicas benéficas, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco, al menos seis, al menos siete, y/o las ocho de estas propiedades mecánicas benéficas. Estas propiedades mecánicas se miden por ASTM conocidas o estándares publicados, que se proporcionan después en cada una propiedad mecánica de
20 arriba.

La presente invención se refiere además a un negro de humo modificado que tiene una cantidad de PAH baja, tal como un PAH 22 bajo, en donde el negro de humo modificado tiene la capacidad de impartir al menos una propiedad mecánica benéfica, como se describe arriba, en donde al menos una de estas propiedades mecánicas pueden estar dentro de 50% (por
25 ejemplo, dentro de 40%, dentro de 30%, dentro de 20%) del valor para la misma propiedad mecánica para el mismo tipo o grado de negro de humo, que tiene un PAH alto (o convencional), tal como un PAH 22 alto, y también está no modificado (por ejemplo, sin grupos químicos adsorbidos o unidos como se describe en la presente). Un PAH 22 alto puede ser, por ejemplo, arriba de 75 ppm, 100 ppm o superior o 600 ppm o superior, tal como 600 ppm

hasta 1,000 ppm de PAH 22. El negro de humo modificado de la presente invención, que tiene una cantidad de PAH baja y la capacidad de impartir al menos una propiedad mecánica benéfica en un matriz de polímero dentro de alrededor de 50% de la misma propiedad mecánica para el mismo tipo de negro de humo modificado que tiene un PAH alto, puede ser con respecto a al menos una propiedad mecánica benéfica, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco, al menos seis, al menos siete, y/o las ocho de estas propiedades mecánicas benéficas. En otras palabras, la presente invención tiene la capacidad de proporcionar un negro de humo modificado que tiene una cantidad de PAH baja, tal como un PAH 22 bajo, y aún impartir al menos propiedades mecánicas comparables o propiedades de hule a una matriz de polímero, tal como como composición de elastómero, en donde comparable se entiende que significa dentro de alrededor de 50% (por ejemplo, dentro de 40% o dentro de 30%) de la propiedad mecánica particular.

Para propósitos de la presente invención, una cantidad de PAH baja incluye o se define por un PAH 22 bajo. Como se indica arriba, un PAH 22 es una medición de PAHs como se establece en la Figura 1 de la presente solicitud. Para propósitos de la presente invención, una cantidad de PAH baja puede definirse por un PAH 22 bajo. Por ejemplo, el negro de humo modificado puede tener una concentración total baja para los 22 PAHs en el orden de 75 ppm o menos, 50 ppm o menos, tal como 45 ppm o menos, 40 ppm o menos, o 35 ppm o menos, o 30 ppm o menos, 25 ppm o menos, 20 ppm o menos, 15 ppm o menos, 10 ppm o menos, 8 ppm o menos, 5 ppm o menos, tal como 1 ppm hasta 50 ppm, 1 ppm hasta 40 ppm, 1 ppm hasta 30 ppm, 1 ppm hasta 20 ppm, 1 ppm hasta 10 ppm, 2 ppm hasta 10 ppm. Los intervalos adecuados incluyen desde alrededor de 1 ppm hasta alrededor de 45 ppm, 1 ppm hasta 40 ppm, 1 ppm hasta 35 ppm, 1 ppm hasta 30 ppm, 1 ppm hasta 20 ppm, 1 ppm hasta 10 ppm, o 1 ppm hasta 8 ppm, con respecto a la cantidad total de PAH 22 presente en el negro de humo. Para cualquiera de los intervalos o cantidades proporcionadas arriba, el límite inferior puede ser 0.01 ppm, 0.001, 0.1 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, o 15 ppm. Los intervalos pueden ser exactos o aproximados (por ejemplo, "alrededor de 1 ppm" y los similares). Estos intervalos de ppm pueden aplicar a todo o cualquier número de PAHs (por ejemplo, todos los PAHs o uno o más de los PAHs). Para propósitos de la presente invención, el PAH 22 es una medición de los PAHs identificados en la Figura 1 excepto para Benzo(j)fluorantreno. También, el PAH 8 para propósitos de la presente invención es una medición de Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(e)pireno, Benzo(b)fluorantreno, Benzo(j)fluorantreno, Benzo(k)fluorantreno, Chrysene, y

Dibenzo(a,h)antraceno. BaP es una referencia para Benzo(a)pireno.

Opcionalmente, además del contenido de PAH22 o de forma separada, el PAH8 para un negro de humo modificado a) puede ser 5 ppm o menos (por ejemplo, 4 ppm o menos, 0.0001 ppm hasta 5 ppm, 0.1 ppm hasta 5 ppm, 0.5 ppm hasta 5 ppm, 3 ppm o menos). Además o en lo alternativo, el BaP puede ser 4 ppm o menos (0.001 ppm hasta 4 ppm, 0.1 ppm hasta 4 ppm, 0.5 ppm hasta 3 ppm). Los negros de humo modificados de la presente invención puede tener un PAH 8 igualmente inferior y en general puede tener un PAH 8 que es al menos 50% menos (por ejemplo, 50% hasta 80% inferior) que los valores de PAH 22 descritos en la presente. Además, el BaP para los negros de humo modificados pueden ser típicamente al menos 75% inferior (por ejemplo, 75% hasta 95% inferior) que los valores de PAH 22 descritos en la presente.

El negro de humo modificado, tal como el negro de humo de grado de neumático o grado de hule, puede tener una o más de las siguientes propiedades mecánicas o propiedades de hule en combinación con el STSA desde 20 m²/g hasta 250 m²/g o desde 80 hasta alrededor de 150 m²/g, en donde las propiedades mecánicas y/o propiedades de hule se determinan cuando el negro de humo modificado se presenta en una formulación de hule de acuerdo con los Métodos de Prueba Estándares ASTM D 3191-02 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación:

- resistencia de abrasión (21% de deslizamiento) desde 80 hasta 170;
- 20 -- alargamiento (%) desde 300 hasta 600;
- resistencia a la tracción (Mpa) desde 20 hasta 35;
- 100% de módulo (Mpa) desde 2.4 hasta 4.5;
- 300% de módulo (Mpa) desde 12 hasta 23;
- relación de 300% de módulo/100% de módulo (M300%/M100%) desde 3.5 hasta 6;
- 25 -- hule de enlace (%) desde 15 hasta 30; y/o
- max tan delta @ 0°C desde 0.25 hasta 0.4.

Estas propiedades pueden lograrse para uno o más compuestos de hule, y pueden lograrse cuando el hule es hule natural y/o SBR.

La presente invención también se refiere a un negro de humo modificado que tiene una cantidad de PAH baja como se describe arriba, así como un STSA desde 20 m²/g hasta 250 m²/g o desde 80 hasta 140 m²/g y que tiene una o más de las siguientes propiedades mecánicas con base en la fórmula proporcionada para cada propiedad, en donde x es el STSA (m²/g) del negro de humo e y es la propiedad mecánica.

-- resistencia de abrasión (21% de deslizamiento): $y = 5/6(x) + (43 \pm 10)$.

Las otras propiedades mecánicas identificadas arriba pueden tener las mismas o similares relaciones con el STSA.

Con respecto a los grupos químicos que pueden unirse y/o adsorberse en el negro de humo, tal como para restaurar al menos parcialmente los efectos de desactivación superficial, los siguientes grupos químicos pueden unirse y/o adsorberse en el negro de humo.

El negro de humo modificado puede ser un negro de humo que tiene adsorbido sobre el mismo al menos un triazol. Se proporcionan ejemplos y fórmulas más específicas.

El negro de humo modificado puede además o alternativamente tener unido al menos un grupo químico, tal como un grupo orgánico, por ejemplo, un grupo orgánico que comprende al menos un grupo alquilo y/o grupo aromático. El grupo alquilo y/o grupo aromático pueden unirse directamente al negro de humo. El grupo químico puede ser el mismo o similar o diferente al grupo que se adsorbe en el negro de humo. El grupo químico unido puede ser o incluir al menos un triazol, o al menos un pirazol, o al menos un imidazol, o cualquiera de las combinaciones de los mismos.

En más detalle, la presente invención se refiere, en parte, a un negro de humo modificado que es o incluye un negro de humo que tiene adsorbido en el mismo al menos un triazol, tal como 1,2,4 triazol. El negro de humo modificado preferiblemente mejora la resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición elastomérica comparada con el mismo negro de humo que no se modifica (esto es, comparado con el mismo negro de humo que tiene el mismo o muy similar contenido de PAH bajo pero que no tiene ninguno de los grupos químicos unidos y/o adsorbidos).

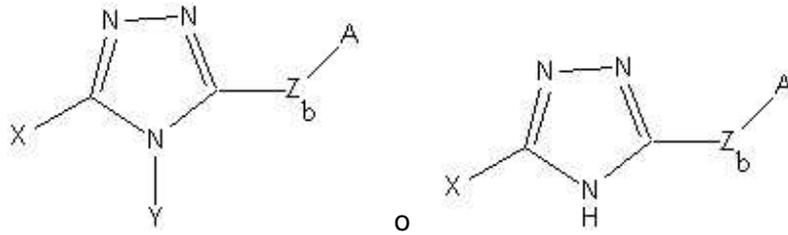
El negro de humo modificado puede ser un negro de humo que tiene adsorbido en el mismo:

a) al menos un triazol, tal como al menos un 1,2,4 triazol, que tiene un sustituyente que contiene azufre o que contiene poli-azufre, en presencia de o ausencia de cualquier otro grupo aromático; o

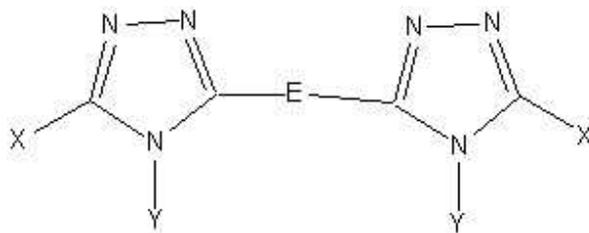
5 b) al menos un pirazol que tiene un sustituyente que contiene azufre en presencia de o ausencia de cualquier otro grupo aromático, o cualquiera de las combinaciones de los mismos. De nuevo, preferiblemente, el negro de humo modificado mejora la resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición elastomérica comparada con el negro de humo que no se modifica.

10 Para propósitos de la presente invención, la adsorción significa que el grupo químico adsorbido no se une químicamente dentro de la superficie del negro de humo y puede removerse de la superficie por una extracción de solvente, tal como una extracción Soxhlet. Por ejemplo, un grupo químico que se adsorbe dentro del negro de humo puede removerse por extracción Soxhlet que puede ocurrir durante 16-18 horas en metanol o etanol, en donde la extracción
15 remueve todo, o casi o sustancialmente todo, del grupo químico. La extracción puede repetirse una o más veces. Es posible que un residuo del grupo adsorbido pueda permanecer en la superficie del negro de humo. Para propósitos de la presente invención, la extracción por solvente, como se describe en la presente, puede remover al menos 80% en peso del grupo químico adsorbido y, generalmente, al menos 90% o al menos 95% en peso del grupo químico
20 adsorbido. Esta determinación puede hacerse por un análisis elemental de muestras extraídas y no extraídas.

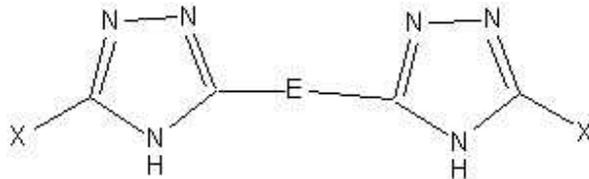
Para propósitos de la presente invención, el triazol incluye un grupo químico que tiene un grupo que contiene triazol. El triazol puede ser un 1,2,4 triazol o un 1,2,3 triazol. El triazol puede ser un politriazol que contiene tior o polisulfuro. El 1,2,4 triazol o grupos que contienen 1,2,4 triazol
25 se prefieren como grupos químicos adsorbidos. Los ejemplos del triazol incluyen un triazol que tiene la fórmula (o tautómeros del mismo):



o un triazol (o tautómeros del mismos) que tiene la fórmula:



o



5

en donde Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, alquileo C_1-C_4), en donde b es 0 o 1;

X, que es el mismo o diferente, es H, NH_2 , SH, $NHNH_2$, CHO, COOR, COOH, $CONR_2$, CN, CH_3 , OH, NDD', o CF_3 ;

Y es H, o NH_2 ;

10 A es un grupo funcional y puede ser o comprender S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con uno o más de los grupos funcionales;

15 donde R y R', que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno,

heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8; y

Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6. S_kR puede ser S_kH . Para S_kR , cuando R no es H, k es 2 hasta 8, y cuando R es H, k es 1 hasta 8;

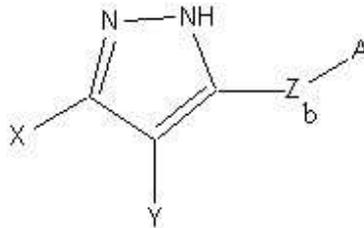
E es un grupo que contiene poliazufre, tal como S_w (donde w es 2 hasta 8), SSO , SSO_2 , $SOSO_2$, SO_2SO_2 ; y

el triazol puede opcionalmente estar N-sustituido con un sustituyente NDD', donde

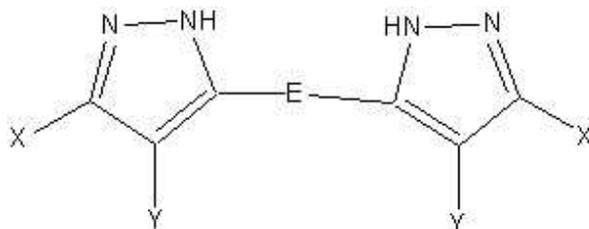
D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 .

10 Los ejemplos más específicos del triazol incluyen, pero no se limitan a, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-disulfuro; 1,2,4-triazol-3-tiol; 1,2,4-triazol-3-il-disulfuro; 3-amino-1,2,4-triazol-5-il-trisulfuro; 4-amino-3-hidrazino-1,2,4-triazol-5-tiol, y los similares.

Para propósitos de la presente invención, el pirazol incluye un químico que tiene un grupo que contiene pirazol. El pirazol puede ser un polipirazol que contiene tiol o polisulfuro. Los ejemplos del pirazol pueden incluir un pirazol que tiene la fórmula (o tautómeros del mismo):



o un pirazol que tiene la fórmula (o tautómeros del mismo):



en donde Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, grupo alquileo C_1-C_4), en donde b es 0 o 1;

X e Y son independientemente H , NH_2 , SH , $NHNH_2$, CHO , $COOR$, $COOH$, $CONR_2$, CN , CH_3 , OH , NDD' , o CF_3 , o Y puede ser R , donde cada X e Y son los mismos o diferentes;

A es un grupo funcional y puede ser o comprender S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$,
5 SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S -(1,4-piperazindiil)- SR , 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más de los grupos funcionales;

donde R y R' , que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino
sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido;
10 heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido; k es un entero desde 1 hasta 8; y Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6. S_kR puede ser S_kH . Para S_kR , cuando R no es H , k es 2 hasta 8, y cuando R es H , k es 1 hasta 8. E es un grupo que contiene poliazufre, tal como S_w (donde w es 2 hasta
15 8), SSO , SSO_2 , $SOSO_2$, o SO_2SO_2 , y

D y D' , que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 .

Los ejemplos más específicos del pirazol incluyen, pero no se limitan a, pirazol-3-tiol, disulfuro de pirazol-3-ilo, y/o 3-metil-pirazol-5-tiol.

Para cualquiera de las fórmulas establecidas en la presente, con respecto al sustituyente A , los
20 ejemplos más específicos incluyen, pero no se limitan a, SH ; $SSAr$, donde Ar es un triazol o un pirazol, o $SSAr$ donde Ar es un heterociclo diferente.

Como se establece, los grupos químicos adsorbidos en el negro de humo o superficie del negro de humo para crear este tipo del negro de humo modificado puede ser un grupo químico sencillo, o dos o más diferentes tipos de grupos químicos. Uno o más diferentes tipos de triazoles pueden presentarse y/o uno o más diferentes tipos de pirazoles pueden presentarse, o
25 cualquiera de las combinaciones, tal como uno o más triazoles, con uno o más pirazoles, y los similares. Además, como una opción, otros grupos químicos, diferentes del triazol y/o pirazol, también pueden adicionalmente presentarse en el negro de humo como un grupo químico adsorbido.

El grupo químico adsorbido puede estar completamente o sustancialmente completo en la superficie expuesta del negro de humo para formar el negro de humo modificado o puede ser una cantidad menor. Por ejemplo, el grupo químico adsorbido puede cubrir al menos 5% del área de superficie de la superficie del negro de humo, al menos 10%, al menos 20%, al menos 5 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 97%, al menos 99%, o alrededor de 100%, o 100% del área de la superficie en la superficie del negro de humo.

La cantidad de grupos químicos adsorbidos puede ser cualquier cantidad en el negro de humo. Por ejemplo, la cantidad total del grupo químico adsorbido puede ser desde alrededor de 0.01 10 hasta alrededor de 10 micromoles de grupos heterocíclicos/m² área de la superficie de negro de humo, como se mide por adsorción de nitrógeno (método BET), incluyendo desde alrededor de 1 hasta alrededor de 8 micromoles/m², desde alrededor de 2 hasta alrededor de 6 micromoles/m², o desde alrededor de 3 hasta alrededor de 5 micromoles/m².

Con respecto al proceso para formar el negro de humo modificado que tiene los grupos 15 químicos adsorbidos, puede usarse cualquier técnica de adsorción convencional. Por ejemplo, el grupo químico que se desea para estar en el negro de humo o en la superficie del negro de humo para formar esta versión del negro de humo modificado puede disolverse en un solvente adecuado y aplicado a la superficie del negro de humo, en donde el solvente luego puede removerse, tal como por técnicas de evaporación. Como una alternativa, el químico para 20 adsorberse en la superficie del negro de humo para formar el negro de humo modificado puede fundirse. Cualquier manera de contactar el negro de humo con el químico para adsorberse en la superficie del negro de humo puede ser usarse, tal como técnicas de recubrimiento de rocío, y los similares. La solución química para adsorberse en el negro de humo puede mezclarse entre sí en un peletizador de broche y el solvente luego puede evaporarse.

25 Como una opción, el negro de humo modificado que tiene el grupo químico adsorbido, como se menciona en la presente, puede opcionalmente (o alternativamente) incluir la unión de uno o más grupos químicos.

Para propósitos de la presente invención, la unión de uno o más grupos químicos significa que 30 el grupo químico no está adsorbido en la superficie del negro de humo y no puede removerse o sustancialmente removerse por el proceso de extracción descrito previamente para propósitos de remover un químico adsorbido. La unión de al menos un grupo químico generalmente es

por una unión química, tal como por un enlace covalente.

El grupo químico que es un y/o adsorbe en el negro de humo puede ser al menos un grupo orgánico. El grupo orgánico puede incluir o ser un grupo alquilo y/o un grupo aromático. Los ejemplos más específicos incluyen un grupo alquilo C_{1-20} o un grupo aromático C_{6-18} , tal como un grupo alquilo C_1-C_{12} o grupos aromáticos C_6-C_{12} . Los ejemplos de grupos unidos pueden incluir un grupo aromático o alquilo que tiene uno o más grupos funcionales que pueden ser los mismos como el sustituyente A descrito en la presente. El grupo alquilo y/o grupo aromático puede unirse directamente al negro de humo.

Los sulfuros aromáticos abarcan otro grupo de grupos químicos que puede unirse y/o adsorberse en el negro de humo para formar el negro de humo modificado de la presente invención. Estos sulfuros aromáticos pueden representarse por las fórmulas $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ o $A-(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr''$ en donde Ar y Ar' son independientemente grupos arileno o heteroarileno sustituido o no sustituido, Ar'' es un grupo arilo o heteroarilo, k es 1 hasta 8 y q y r son 0-4. Los grupos arilo sustituidos deberán incluir grupos alquilarilo sustituidos. Los grupos arileno incluyen grupos fenileno, particularmente grupos p-fenileno, o grupos benzotiazolileno. Los grupos arilo incluyen fenilo, naftilo y benzotiazolilo. El número de azufres presentes, definidos por k preferiblemente en los intervalos desde 2 hasta 4. Los grupos de sulfuro aromáticos son bis-para- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_4)-$ y para- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_5)-$. Las sales de diazonio de estos grupos de sulfuro aromáticos pueden prepararse convenientemente de sus aminas primarias correspondientes, $H_2N-Ar-S_k-Ar'-NH_2$ o $H_2N-Ar-S_k-Ar''$. El grupo químico pueden ser grupos orgánicos que tienen un aminofenilo, tal como $(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-CH_2-(C_6H_4)-NH_2$, $(C_6H_4)-SO_2-(C_6H_4)-NH_2$.

El negro de humo modificado puede ser un negro de humo que tiene un grupo químico unido y/o adsorbido que es $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$, en donde Ar y Ar' son los mismos o diferentes y son arileno o heteroarileno; k es un entero desde 1 hasta 8; q es un entero desde 0 hasta 4; y r es un entero desde 0 hasta 4. El Ar y Ar' puede ser un arileno; k puede ser un entero desde 1 hasta 8; y q y r puede ser 0. El Ar y Ar' puede ser fenileno; k puede ser un entero desde 2 hasta 4; y q y r puede ser 0. En esta fórmula, k puede ser 2. En esta fórmula, Ar y Ar' puede ser un heteroarileno; k puede ser un entero desde 1 hasta 8; y q y r puede ser 0. En esta fórmula, Ar y Ar' puede ser benzotiazolileno; k puede ser un entero desde 2 hasta 4; y q y r puede ser 0. En esta fórmula, k puede ser 2.

El negro de humo modificado puede ser un negro de humo que tienen un grupo químico unido y/o adsorbido que es $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$, en donde Ar y Ar' es un arileno o un heteroarileno; Ar' es un arilo o un heteroarilo; k es un entero desde 1 hasta 8; q es un entero desde 0 hasta 4; y r es un entero desde 0 hasta 4. En esta fórmula, Ar puede ser un arileno; Ar' puede ser un arilo; k puede ser un entero desde 1 hasta 8; y q y r puede ser 0. En esta fórmula, Ar puede ser fenileno; Ar' puede ser fenilo; k puede ser un entero desde 2 hasta 4; y q y r puede ser 0. En esta fórmula, Ar puede ser fenileno; Ar' puede ser un heteroarilo; k puede ser un entero desde 1 hasta 8; y q y r puede ser 0. En esta fórmula, Ar puede ser fenileno; Ar' puede ser benzotiazolilo; k puede ser un entero desde 2 hasta 4; y q y r puede ser 0.

El negro de humo modificado puede ser un negro de humo que tiene un grupo químico unido y/o adsorbido que es $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$ en donde k es un entero desde 2 hasta 8, y/o un grupo químico que es $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$ y k es 2.

Un método para unir uno o más grupos químicos en el negro de humo para formar este tipo de negro de humo modificado puede incluir cualquier mecanismo de unión conocido para unir grupos químicos a las partículas de negro de humo, incluyendo reacciones de diazonio.

El negro de humo modificado que tiene grupos químicos unidos puede prepararse usando y adaptando los métodos descritos en las Patentes de E.U.A. Nos. 5,554,739; 5,707,432; 5,837,045; 5,851,280; 5,885,335; 5,895,522; 5,900,029; 5,922,118; 6,042,643; 6,398,858; 7,175,946; 6,471,763; 6,780,389; 7,217,405; 5,859,120; y 6,290,767; Publicaciones de la Solicitud de Patentes de E.U.A. Nos. 2003-0129529 A1; 2002-0020318; 2002-0011185 A1; y 2006-0084751 A1, y Publicación PCT No. WO 99/23174, que se incorporan en sus totalidades en la presente como referencia. Estas referencias describen, en parte, el uso de química de diazonio para unir grupos funcionales a los pigmentos. Como sólo un ejemplo, estos procesos se han adaptado y usado para formar los negros de humo modificados de la presente invención (que tienen grupos químicos unidos).

Una versión amino de un triazol, pirazol, e/o imidazol puede usarse, y luego usar la reacción de diazonio, por ejemplo, descrita en las patentes de arriba, puede unirse dentro del negro de humo para formar esta versión del negro de humo modificado que tiene un grupo químico unido, tal como un grupo orgánico, y tal como uno unido al menos un grupo triazol, grupo pirazol, y/o grupo imidazol. El grupo triazol, pirazol, e/o imidazol unido se ejemplifican además a continuación para otra versión de un negro de humo modificado, y deberá ser aplicable aquí

también.

El negro de humo modificado (con grupos químicos unidos) puede prepararse usando cualquier método conocido para aquellos experimentados en la técnica para unir grupos químicos. Por ejemplo, los negros de humo modificados pueden prepararse usando los métodos descritos en las patentes/publicaciones citadas arriba. Otros métodos para preparar los negros de humo modificados incluyen hacer reaccionar un negro de humo que tienen grupos funcionales disponibles con un reactivo que comprende el grupo orgánico, tal como se describe en, por ejemplo, la Patente de E.U.A. No. 6,723,783, que se incorpora en su totalidad como referencia en la presente. Tales negros de humo funcionales pueden prepararse usando los métodos descritos en las referencias incorporadas arriba. Además de los negros de humo modificados que contienen grupos funcionales unidos también pueden ser los siguientes y/o prepararse por los métodos descritos en las Patentes de E.U.A. Nos. 6,831,194 y 6,660,075, Publicación de Patente de E.U.A. Nos. 2003-0101901 y 2001-0036994, Patente Canadiense No. 2,351,162, Patente Europea No. 1 394 221, y Publicación PCT No. WO 04/63289, así como en N. Tsubokawa, Polym. Sci., 17, 417, 1992, y Publicación del PCT No. WO 2011/028337, cada una de la cual también se incorpora en su totalidad como referencia en la presente.

La cantidad de grupos unidos puede variarse, dependiendo del uso deseado del negro de humo modificado y el tipo de grupo unido. Por ejemplo, la cantidad total de grupo orgánico unido puede ser desde alrededor de 0.01 hasta alrededor de 6.0 micromoles de grupos/m² área de la superficie de negro de humo, como se mide por adsorción de nitrógeno (método BET), incluyendo desde alrededor de 0.1 hasta alrededor de 5.0 micromoles/m², desde alrededor de 0.2 hasta alrededor de 3.0 micromoles/m², o desde alrededor de 0.3 hasta alrededor de 2.0 micromoles/m².

Los ejemplos de los grupos triazol, pirazol, e/o imidazol son los mismos como para los grupos químicos adsorbidos descritos arriba, excepto que estos grupos se unen, por ejemplo, a manera de un enlace químico para el negro de humo. Los ejemplos de los grupos químicos unidos se establecen a continuación y en la Publicación PCT No. WO 2011/028337, incorporada en su totalidad como referencia en la presente.

Para propósitos de la presente invención, el triazol incluye un grupo químico que tiene un grupo que contiene triazol. El triazol puede ser un 1,2,4 triazol o un 1,2,3 triazol. El triazol puede ser politriazol que contiene tiol o polisulfuro. El 1,2,4 triazol o grupos que contienen 1,2,4 triazol se

k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6;

E es un radical que contiene poliazufre; y

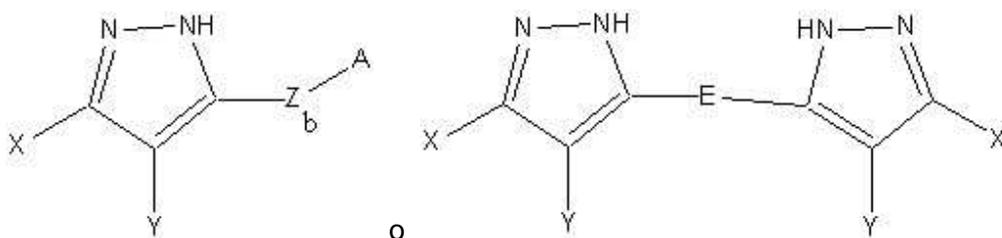
5 el triazol puede ser opcionalmente N-sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 ; y

Y es H, alquilo, arilo, o NH_2 .

En los ejemplos específicos, el grupo unido al negro de humo puede ser o incluir un grupo de mercapto-triazolilo, por ejemplo un grupo 5-mercapto-1,2,4-triazol-3-ilo, y/o un grupo de disulfuro de triazol, y/o un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo. El grupo unido al negro de humo puede ser o incluir un grupo 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol-5-ilo y/o un grupo de disulfuro de tiadiazol. Los grupos oxadiazol sustituidos o no sustituidos así como otro azol sustituido o no sustituido, por ejemplo, diazol, los grupos, puede unirse, por ejemplo, directamente, al negro de humo.

15 Para propósitos de la presente invención, el pirazol unido es o incluye un químico que tiene un grupo que contiene pirazol. El pirazol puede ser un polipirazol que contiene tior o polisulfuro. Con respecto al pirazol, los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



o tautómeros del mismo,

20 en donde los sustituyentes son los mismos como se establece previamente, excepto que X (o uno de los X) es o incluye un enlace al negro de humo para volverse unido.

En las fórmulas de pirazol,

Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C_1-C_4), donde b es 0 o 1;

al menos un X o Y comprende un enlace al negro de humo y cualquier otro X o Y, que es el mismo o diferente, comprende un enlace o un grupo funcional, tal como los varios sustituyentes A y/o R descritos en la presente;

- 5 A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más de los grupos funcionales;

donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

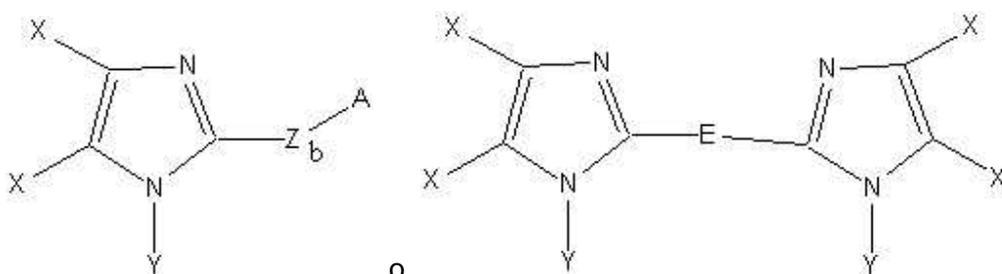
- 10

k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6; y

- 15 E es un grupo que contiene poliazufre.

Para propósitos de la presente invención, el imidazol unido es o incluye un químico que tiene un grupo que contiene imidazol. El imidazol puede ser un poliimidazol que contiene tiol o polisulfuro. Con respecto al imidazol, los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



- 20 o tautómeros del mismo,

en donde los sustituyentes son los mismos como se establece previamente, excepto que X (o uno de los X) es o incluye un enlace al negro de humo para volverse unido.

En las fórmulas de imidazol,

Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C_1-C_4), donde b es 0 o 1;

5 cada X comprende un enlace al negro de humo, H, alquilo (los ejemplos proporcionados en cualquier lugar aplican aquí), arilo (los ejemplos proporcionados en cualquier lugar aplican aquí), o NH_2 , con la condición de que al menos un X comprende un enlace;

Y es H o NH_2 ;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con uno o más del grupo funcional;

10 donde R y R', que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8;

15 Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6; y

E es un grupo que contiene poliazufre.

20 El grupo orgánico unido puede ser o comprender un grupo alquilo o grupo aromático que tiene al menos grupo funcional que es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR_2 , SO_3H , una sal de sulfonato, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , una sal de fosfonato, una sal de fosfonato $N=NR$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SSO_3H , una sal SSO_3^- , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditolanilo), SOR, o SO_2R , en donde R y R', que son los mismos o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o no saturado, sustituido o no sustituido C_1-C_{100} ramificado o no
25 ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X^- es un haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son independientemente enteros

desde 1 hasta 6.

El grupo orgánico unido puede ser o comprender un grupo aromático que tiene una fórmula $AyAr-$, en donde Ar es un radical aromático y A es R , OR , COR , $COOR$, $OCOR$, una sal de carboxilato, halógeno, CN , NR_2 , SO_3H , una sal de sulfonato, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 ,
 5 una sal de fosfonato, una sal de fosfonato $N=NR$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SSO_3H , una sal SSO_3^- ,
 SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , $S-(1,4\text{-piperazindil})-SR$, $2-(1,3\text{-ditianil})$ $2-$
 $(1,3\text{-ditiolanilo})$, SOR , o SO_2R , en donde R y R' , que son los mismos o diferentes, son
 independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o no saturado, sustituido o no sustituido
 C_1-C_{100} ramificado o no ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X^- es un
 10 haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$,
 $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son
 independientemente enteros desde 1 hasta 6, e y es un entero desde 1 hasta el número total de
 radicales $-CH$ en el radical aromático.

Ar puede ser o comprender un grupo triazol, Ar puede ser o comprender un grupo pirazol, o Ar
 15 puede ser o comprender un grupo imidazol.

El grupo orgánico unido puede ser o comprender al menos un grupo aminometilfenilo y/o
 carboxifenilo.

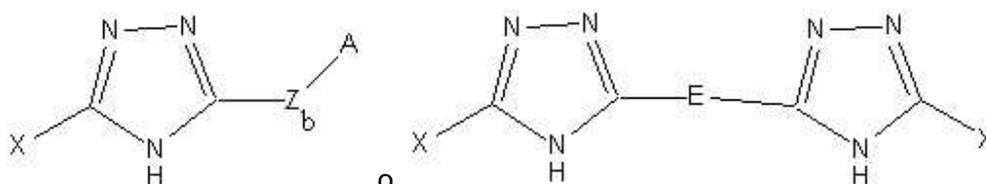
El grupo orgánico unido puede ser o comprender $X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$, donde al menos un x es
 un enlace al negro de humo y el otro x es un enlace al negro de humo o un grupo funcional, tal
 20 como el sustituyente A descrito en la presente.

El grupo orgánico unido puede ser o comprender al menos un polisulfuro o sulfuro aromático.

Como una opción, uno o más grupos químicos adicionales pero diferentes pueden unirse en el
 negro de humo, tal como uno o más grupos químicos adicionales que son diferentes de un
 triazol unido, pirazol unido, e/o imidazol unido. El grupo químico unido puede ser cualquiera de
 25 los grupos químicos unidos descritos previamente y/o en las patentes mencionadas arriba, tal
 como un grupo alquilo unido y/o grupo aromático unido, por ejemplo, amino metil fenilo, carboxi
 fenilo, o fenilo disulfuro fenilo ($C_6H_5-S-S-C_6H_4$).

Para propósitos de la presente invención, una versión adicional de los negros de humo
 modificados de la presente invención es donde el negro de humo modificado comprende un

negro de humo que tiene unido al menos un triazol, tal como al menos 1,2,4 triazol, tal como al menos 1,2,4 triazol que tiene un sustituyente que contiene azufre, por ejemplo, en presencia o ausencia de cualquier otro grupo aromático. El negro de humo modificado que tiene el grupo químico unido, tal como al menos un triazol, puede mejorar la histéresis cuando se presenta en una composición de elastómero comparada con el mismo negro de humo que no se modifica. De nuevo, las formulaciones elastoméricas establecidas en los Ejemplos pueden usarse para confirmar esta propiedad de prueba. Un negro de humo modificado adicional de la presente invención es o comprende un negro de humo que tiene unido al mismo un triazol que comprende:



o tautómeros del mismo, en donde

en donde Z_b es un grupo alquileo (por ejemplo, un alquileo C_1-C_4), donde b es 0 o 1;

al menos un X comprende un enlace al negro de humo y cualquier X restante comprende un enlace al negro de humo o un grupo funcional, tal como los varios sustituyentes A o R descritos en la presente;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más de los grupos funcionales;

donde R y R', que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alquenilo, alquinilo sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8;

Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6;

E es un radical que contiene poliazufre; y

el triazol puede ser opcionalmente N- sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

5 Esta versión del negro de humo modificado puede ser con o sin cualquiera de los grupos químicos adsorbidos.

A lo largo de la presente solicitud, con respecto a los grupos químicos unidos en el negro de humo, el grupo químico se une a través de al menos un enlace del grupo químico al negro de humo. En la presente solicitud, el sustituyente X puede representar o comprender un enlace. Es para entenderse para propósitos de la presente invención que el sustituyente X puede incluir un enlace, así como otros sustituyentes o elementos, por ejemplo, para propósitos de lograr el enlace al negro de humo. Por ejemplo, X puede ser o consistir de un enlace. En lo alternativo, X puede comprender un enlace. Por ejemplo, X puede ser un enlace que incluye un grupo de ligadura. El grupo de ligadura puede ser un grupo de ligadura de silano o derivado de un agente de acoplamiento de silano. El grupo de ligadura puede ser o incluir un grupo que contiene Si, un grupo que contiene Ti, un grupo que contiene Cr, y/o grupo que contiene Zr, u otros grupos de ligadura adecuados que promueven la unión de un grupo químico en un negro de humo, tal como un negro de humo de óxido de metal, por ejemplo, sílice. Los ejemplos de tales ligaduras que pueden adoptarse para propósitos de la presente invención, incluyen aquellos establecidos en las Patentes de E.U.A. Nos. 3,947,436; 5,159,009; y 5,116,886, todas incorporadas en su totalidad como referencia en la presente.

En la presente invención, para las varias versiones (grupos adsorbidos y/o unidos) del negro de humo modificado de la presente invención, la preparación del negro de humo modificado (que es la unión y/o adsorción de uno o más grupos químicos) puede ocurrir y deberá ocurrir antes de que el negro de humo se introduzca con otros ingredientes, tal como los ingredientes para formar una composición elastomérica, tal como al menos un elastómero. Dicho de otra manera, los grupos químicos usados en la presente invención se pre-adsorben y/o pre-unen a los negros de humo antes de mezclar o colocar en compuesto o de otra manera poner en contacto al menos un elastómero o al menos un polímero y/u otros componentes de una formulación. Los presentes inventores han descubierto que varias mejoras en las propiedades logradas por la presente solicitud, particularmente histéresis y/o resistencia de abrasión puede disminuirse o no

lograrse en todo cuando la modificación del negro de humo se intenta en presencia de otros ingredientes (por ejemplo, in situ), tal como probar el compuesto con al menos un elastómero y/o al menos un polímero.

5 Para propósitos de la presente invención, cualquier combinación de negros de humo modificados de la presente invención puede usarse. Por ejemplo, como se describe en la presente, varias versiones del negro de humo modificado se han descrito. Por ejemplo, una versión del negro de humo modificado de la presente invención es un negro de humo que tienen grupos adsorbidos y, opcionalmente, con grupos químicos unidos. Otra versión de la presente invención involucra un negro de humo que tiene grupos químicos unidos sin ninguno
10 de los grupos adsorbidos. De esta manera, como una opción, una formulación, tal como una formulación elastomérica, puede comprender una combinación de varios negros de humo modificados de la presente invención, por ejemplo, algún negro de humo modificado que tiene uno o más grupos químicos adsorbidos pueden usarse en combinación con uno o más de otros negros de humo modificados que tienen grupos químicos unidos. De esta manera, cualquier
15 combinación de los negros de humo modificados en las formulaciones, tal como formulaciones poliméricas o elastoméricas, pueden usarse.

Para propósitos de la presente invención, cuando el negro de humo modificado tiene un grupo químico adsorbido y un grupo químico unido, la colocación del grupo químico adsorbido en el negro de humo puede ocurrir antes, durante, y/o después de la unión del grupo químico, o en
20 cualquier secuencia cuando más de un grupo adsorbido y/o más de uno unido se presenta en el negro de humo.

La presente invención se refiere además a composiciones elastoméricas o compuestos elastoméricos, también considerados compuestos o composiciones de hule. La composición elastomérica contiene al menos un elastómero y al menos un negro de humo modificado de la
25 presente invención y, opcionalmente, uno o más componentes convencionales usados en formulaciones de elastómero. Más de un tipo de negro de humo modificado puede usarse.

Los elastómeros ejemplares incluyen, pero no se limitan a, hules, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros) de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dialquil-1,3-butadieno, donde alquilo puede ser metilo, etilo, propilo, etc., acrilonitrilo, etileno,
30 propileno y los similares. El elastómero puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g), como se mide por calorimetría de barrido diferencial (DSC), en el intervalo desde alrededor de -

120°C, hasta alrededor de 0°C. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, SBR de solución, hule de estiren-butadieno (SBR), hule natural y sus derivados tal como hule clorado, polibutadieno, poliisopreno, poli(estiren-co-butadieno) y los derivados extendidos de aceite de cualquiera de ellos. Las mezclas de cualquiera de los anteriores también pueden usarse. Los

5 hules sintéticos adecuados particulares incluyen: copolímeros desde alrededor de 10 hasta alrededor de 70 por ciento en peso de estireno y desde alrededor de 90 hasta alrededor de 30 por ciento en peso de butadieno tal como copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 50 partes de estireno y 50

10 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados tal como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, y los similares, y copolímeros de tales dienos conjugados con un monómero que contiene un grupo etilénico copolimerizable del mismo tal como estireno, metil estireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alilo, vinil cetona, metil isopropenil cetona, metil

15 vinilo ya sea, ácidos alfa metilén carboxílicos y los ésteres y amidas de los mismos tal como ácido acrílico y amida de ácido dialquilacrílico. También adecuados para uso en la presente son copolímeros de etileno y otras olefinas alfa altas tal como propileno, 1-buteno y 1-penteno. Como se señala además a continuación, las composiciones de hule pueden contener, además del elastómero y negro de humo y agente de acoplamiento, varios auxiliares de procesamiento,

20 extensores de aceite, antidegradantes, y/u otros aditivos.

Uno o más elastómeros pueden ser un elastómero funcionalizado. Por ejemplo, el elastómero puede ser un SBR que está funcionalizado con un grupo químico. Por ejemplo, el grupo funcionalizado puede ser ácido carboxílico, hidroxilo, triazol, aminosilanos, epoxi, estaño acoplado, y los similares. Los negros de humo modificados de la presente invención tienen la

25 capacidad de mejorar una o más propiedades de histéresis.

Como una opción, un látex continuamente alimentado y un negro de humo, tal como una mezcla espesa de negro de humo, puede introducirse y agitarse en un tanque de coagulación. Esto también es conocido como una técnica de "mezcla húmeda". La mezcla espesa de negro de humo y látex puede mezclarse y coagularse en el tanque de coagulación en perlas

30 pequeñas, referidas como "pulverizado húmedo." Los varios procesos y técnicas descritas en las Patentes de E.U.A. Nos. 4,029,633; 3,048,559; 6,048,923; 6,929,783; 6,908,961; 4,271,213; 5,753,742; y 6,521,691 pueden usarse para esta combinación de negro de humo con

elastómero y coagulación del látex. Cada una de estas patentes se incorporan en su totalidad como referencia en la presente. Este tipo de formulación elastomérica puede usarse con los negros de humo modificados de la presente invención usando las varias técnicas, formulaciones, y otros parámetros descritos en estas patentes y procesos, excepto que los
5 negros de humo modificados de la presente invención se usan.

Los látex de hule naturales ejemplares incluyen, pero no se limitan a, látex de campo, concentrado de látex (producido, por ejemplo, por evaporación, centrifugación o cremado), separación de látex (por ejemplo, el sobrenadante restante después de la producción del
10 concentrado de látex por centrifugación) y mezclas de cualquiera de dos o más de estos en cualquier proporción. El látex deberá ser apropiado para el proceso de mezcla básica húmeda seleccionado y la aplicación o propósito pretendido del producto de hule final. El látex se proporciona típicamente en un líquido portador acuoso. La selección de un látex adecuado o
mezcla de látex estará bien dentro de la capacidad de aquellos experimentados en la técnica dado el beneficio de la presente descripción y el conocimiento del criterio de selección
15 generalmente bien reconocido en la industria.

Los compuestos de elastómero pueden separarse con un negro de humo cargado de al menos alrededor de 40 phr, al menos alrededor de 50 phr, al menos alrededor de 55 phr, al menos
alrededor de 60 phr, al menos alrededor de 65 phr, o al menos alrededor de 70 phr de negro de humo, por ejemplo, desde alrededor de 40 hasta alrededor de 70 phr, desde alrededor de 50
20 hasta alrededor de 75 phr, desde alrededor de 55 hasta alrededor de 80 phr, desde 60 hasta alrededor de 85 phr, desde 65 hasta alrededor de 90 phr, desde 70 hasta alrededor de 90 phr, desde 40 hasta alrededor de 60 phr, entre 50 y alrededor de 65 phr, desde 55 hasta alrededor de 80 phr, desde alrededor de 60 hasta alrededor de 90 phr, desde alrededor de 65 hasta
alrededor de 80 phr, o desde alrededor de 70 hasta alrededor de 80 phr.

Uno o más agentes de acoplamiento pueden usarse en la presente invención. El agente de acoplamiento puede ser o incluir uno o más agentes de acoplamiento de silano, uno o más
agentes de acoplamiento de zirconato, uno o más agente de acoplamiento de titanato, uno o más agente de acoplamiento de nitro, o cualquier combinación de los mismos. El agente de
acoplamiento puede ser o incluir bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano (por ejemplo, Si 69 de
30 Evonik Industries, Struktol SCA98 de Struktol Company), bis(3-trietoxisililpropil)disulfano (por ejemplo, Si 75 y Si 266 de Evonik Industries, Struktol SCA985 de Struktol Company), 3-

tiocianatopropil-trietoxi silano (por ejemplo, Si 264 de Evonik Industries), gamma-mercaptopropil-trimetoxi silano (por ejemplo, VP Si 163 de Evonik Industries, Struktol SCA989 de Struktol Company), gamma-mercaptopropil-trietoxi silano (por ejemplo, VP Si 263 de Evonik Industries), dineoalcanolatodi(3-mercapto) propionato-O de zirconio, N,N'-bis(2-metil-2-nitropropil)-1,6-diaminohexano, agente de acoplamiento de silano NXT (un silano funcional de tiocarboxilato:3-Octanoiltio-1-propiltriatoxisilano) de Momentive Performance Materials, Wilton, CT, y/o agentes de acoplamiento que son químicamente similares o que tienen uno o más de los mismos grupos químicos. Los ejemplos específicos adicionales de agentes de acoplamiento, por nombres comerciales, incluyen, pero no se limitan a, VP Si 363 de Evonik Industries. El agente de acoplamiento puede estar presente en cualquier cantidad en el compuesto de elastómero. Por ejemplo, el agente de acoplamiento puede estar presente en el compuesto de elastómero en una cantidad de al menos 0.2 partes por cien partes de negro de humo, tal como sílice (por masa), desde alrededor de 0.2 hasta 60 partes por cien de negro de humo, tal como sílice, desde alrededor de 1 hasta 30 partes por cien de negro de humo, tal como sílice, desde alrededor de 2 hasta 15 partes por cien de negro de humo, tal como sílice, o desde alrededor de 5 hasta 10 partes por cien de negro de humo, tal como sílice.

Uno o más antioxidantes pueden usarse en cualquiera de los procesos de la presente invención. El antioxidante (un ejemplo de un inhibidor de degradación) puede ser un antioxidante tipo amina, antioxidante tipo fenol, antioxidante tipo imidazol, sal de metal de carbamato, diaminas de para-fenileno y/o dihidrotrimetilquinolinas, antioxidante de quinina polimerizados, y/o cera y/u otros antioxidantes usados en las formulaciones de elastómero. Los ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6-PPD, por ejemplo, ANTIGENE 6C, disponible de Sumitomo Chemical Co., Ltd. y NOCLAC 6C, disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C de Seiko Chemical Co., Ltd., 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil quinolina polimerizada, Resina Agerite D, disponible de R. T. Vanderbilt, butilhidroxitolueno (BHT), y butilhidroxianisol (BHA), y los similares. Otros antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilendiamina y otros tales como, por ejemplo, aquellos descritos en The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346, que se incorpora en su totalidad como referencia en la presente. Un antiozonato y un antiozonato son inhibidores de degradación colectivamente. Estos inhibidores de degradación ilustrativamente incluyen una funcionalidad química, tal como una amina, un fenol, un imidazol, una cera, una sal de metal de un imidazol, y combinaciones de los mismos. Los inhibidores de

degradación específicos operativos en la presente ilustrativamente incluyen N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, N,N'-difetil-p-fenilendiamina, difetilamina octilada, 4,4'-bis(a,a'-dimetilbencil)difenilamina, 4,4'-dicumil-difenilamina, 2,5-di-tert-butil-hidroquinona, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tert-butilfenol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-metilciclohexilfenol), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-tert-butilfenol), 4,4'-butiliden-bis(3-metil-6-tert-butilfenol), tris(fenil nonilado)fosfito, tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, 2-mercaptobenzimidazol, y 2-mercaptobenzimidazol de zinc. Un ejemplo incluye al menos una amina y un imidazol. Opcionalmente, una quinilina polimerizada puede usarse. Las cantidades relativas de antioxidantes pueden incluir 0.5 hasta 3 partes de amina, 0.5 hasta 2.5 partes de imidazol, y 0.5 hasta 1.5 partes de quinilina polimerizada opcional. La degradación que inhibe la amina puede ser 4,4'-bis(alfa-dimetilbencil)difenilamina, el imidazol puede ser 2-mercaptotoluimidazol de zinc y la quinolina polimerizada puede ser 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada. En general, los inhibidores de degradación (por ejemplo, los antioxidantes típicamente se presentan desde 0.1 hasta 20 partes en peso por 100 partes en peso de sistema de hule o polímero (phr). Las cantidades típicas de antioxidantes pueden comprender, por ejemplo, desde alrededor de 1 hasta alrededor de 5 phr.

La composición de hule puede ser para neumático o partes del neumático y puede utilizar un negro de humo hidrofílico. El negro de humo hidrofílico puede tener un grupo orgánico unido al negro de humo y el grupo orgánico es o incluye un grupo azol sustituido o no sustituido. El grupo puede ser un triazol, por ejemplo, un mercapto-triazol y/o un disulfuro de triazol. El grupo puede ser un tiadiazol, por ejemplo, un tiadiazol sustituido con tiol.

El negro de humo modificado puede combinarse con aditivos e ingredientes del compuesto del neumático convencional, tal como hules, auxiliares de procesamiento, aceleradores, materiales de curación y reticulado, antioxidantes, antiozonantes, negros de humo, resinas, etc. para hacer los compuestos del neumático. Los auxiliares de procesamiento incluyen, pero no se limitan a, plastificantes, adherentes, extensores, acondicionadores químicos, agentes homogeneizantes, y peptizadores tal como mercaptanos, aceite sintético, petróleo y aceites vegetales, resinas, rosinas, y los similares. Los aceleradores incluyen aminas, guanidinas, tioureas, tiurams, sulfenamidas, tiocarbamatos, xantatos, benzotiazoles y los similares. Los agentes de curación y reticulado incluyen peróxidos, azufre, donadores de azufre, aceleradores, óxido de zinc, y ácido grasos. Los negros de humo incluyen arcilla, bentonita, dióxido de titanio, talco, sulfato de calcio, sílice, silicatos y mezclas de los mismos.

Cualquier procedimiento de mezclado convencional puede usarse para combinar el negro de humo modificado de la presente invención con otros componentes de un compuesto de elastómero. Los procedimientos típicos usados para hacer en compuesto el hule se describen en Maurice Morton, RUBBER TECHNOLOGY 3a Edición, Van Norstrand Reinhold Company, Nueva York 1987, y 2a Edición, Van Nordstrand Reinhold Company, Nueva York 1973. La mezcla de componentes incluyendo el producto de negro de humo modificado de la presente invención y un elastómero preferiblemente se mezclan termomecánicamente juntos a una temperatura entre 120°C y 180°C.

Por ejemplo, los compuestos elastoméricos de la presente invención pueden obtenerse por técnicas adecuadas que emplean, por ejemplo, mezclado en una etapa sencilla o en etapas múltiples en un mezclador interno, tal como un Banbury, mezcladores Intermesh, extrusor, en un molino o al utilizar otro equipo adecuado, para producir una mezcla homogenizada. Las implementaciones específicas usan técnicas tales como aquellas descritas en la Patente de E.U.A. No. 5,559,169, publicada el 24 de Septiembre de 1996 que se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

La curación puede conducirse por técnicas conocidas en el arte. Por ejemplo, los negros de humo modificados de la presente invención pueden usarse en composiciones de hule que se curan con azufre, curan con peróxido y así sucesivamente.

Las composiciones (por ejemplo, elastoméricas u otras composiciones o formulaciones) de la presente invención pueden contener, como una opción, negros de humo que tienen un PAH alto o pueden contener cualquiera de los negros de humo convencionales (o cualquiera de otros rellenos o agentes de refuerzo), junto con los negros de humo de la presente invención. Preferiblemente, las cantidades de los negros de humo de PAH superior o negros de humo convencionales es cantidades de cero hasta menores, tal como 30% en peso o menos del negro de humo total presente (por ejemplo, 0% en peso hasta 30% en peso, o 0.01% en peso hasta 10% en peso, o 0.01% en peso hasta 1% en peso).

Las técnicas convencionales que son bien conocidas para aquellos experimentados en el arte pueden usarse para preparar las composiciones elastoméricas e incorporar el negro de humo modificado. El mezclado del hule o compuesto de elastómero puede realizarse por métodos conocidos para aquellos que tienen experiencia en el arte de mezclado de hule. Por ejemplo, los ingredientes típicamente se mezclan en al menos dos etapas, particularmente al menos una

etapa no productiva seguida por una etapa de mezcla productiva. Los curativos finales típicamente se mezclan en la etapa final que se nombra convencionalmente la etapa de mezcla “productiva” en la cual el mezclado típicamente ocurre a una temperatura, o temperatura final, inferior que las temperaturas de mezcla de las etapas de mezcla no productivas precedentes.

5 Los términos etapas de mezcla “no productiva” y “productiva” son bien conocidos para aquellos que tienen experiencia en el arte de mezclado de hule. Los métodos de mezcla básica húmeda para producir composiciones elastoméricas rellenas, tal como aquellas descritas en las Patentes de E.U.A. Nos. 5,763,388, 6,048,923, 6,841,606, 6,646,028, 6,929,783, 7,101,922, y 7,105,595 también pueden emplearse para producir composiciones elastoméricas que
10 contienen negros de humo de acuerdo con varias modalidades de la invención, y estas patentes se incorporan en su totalidad como referencia en la presente.

Con respecto a las composiciones elastoméricas o matrices de hule de la presente invención, la composición elastomérica contiene al menos un negro de humo modificado de la presente invención y al menos un elastómero. La composición elastomérica puede tener una o más de
15 las propiedades mecánicas previamente identificadas en cualquiera de las modalidades identificadas arriba. Varios artículos de fabricación, incluyendo neumáticos y productos industriales, pueden contener al menos un componente compuesto de una composición elastomérica de esta invención. Por ejemplo, la composición elastomérica de esta invención puede usarse al formar un compuesto con material de refuerzo tal como en la fabricación de
20 neumáticos, cinturones o mangueras. Preferiblemente, la composición de la presente invención está en la forma de un neumático y más especialmente como un componente de un neumático, incluyendo, por ejemplo, una o más de la banda de rodadura del neumático, revestimiento de alambre, beadcoat, banda lateral, ápice, olla y plycoat.

Los negros de humo modificados de la presente invención pueden hacerse de una variedad de
25 formas. Con la presente invención, los negros de humo modificados que tienen una cantidad de PAH baja pueden hacerse usando el mismo reactor negro de humo como se usa con negros de humo convencionales. Adicionalmente, los negros de humo se hacen generalmente en la misma manera como los negros de grado de neumático o negros de grado de hule comercialmente disponibles, que incluyen negros de humo N234. Sin embargo, en el método
30 de la presente invención, la temperatura y/o tiempo de residencia se ajusta a fin de resultar en la destrucción sustancial de la especie PAH en una corriente de reacción que también contiene el negro de humo (y generalmente al menos desactivación de superficie parcial del negro de

humo) y luego apagar la corriente de reacción que contiene el negro de humo. De esta manera, el proceso usado para hacer los siguientes negros de humo: serie N100, serie N200, serie N300, serie N400, serie N500, serie N600, y/o serie N700 de negro de humo, N110 hasta N990 ASTM de negros de humo (por ejemplo, N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, y/o N990), N220 hasta N375 ASTM de negro de humo pueden adoptarse aquí, pero con tiempo de residencia extendido antes de apagar y/o elevar la temperatura en el reactor. La presente invención especialmente es útil con grados de refuerzo de negros de humo.

La corriente de reacción puede someterse a temperaturas altas en el reactor después de la formación del área de la superficie del negro de humo o después de la formación (por ejemplo, después del reactor). El tratamiento de calor, aunque menos preferido, puede hacerse para un negro de humo pre-formado que tiene ya salido un reactor. El tratamiento de calor puede ser a una temperatura desde 1200°C hasta 1800°C, tal como 1300°C hasta 1700°C, 1300°C hasta 1600°C, y los similares para destruir y/o prevenir suficientemente el PAH de la superficie del negro de humo. El tratamiento de calor puede ser durante un tiempo de manera que los niveles de PAH son 75 ppm o menos, 50 ppm o menos, 40 ppm o menos, 30 ppm o menos, 20 ppm o menos, 10 ppm o menos, 5 ppm o menos, y en donde la superficie se desactiva como se explica previamente. El periodo de tiempo para este tratamiento de calor puede ser desde 30 minutos hasta 4 horas o más. Opcionalmente, y preferiblemente, la superficie del negro de humo después no se convierte a grafito. Este sometido a temperaturas altas puede ocurrir en el reactor después de que el área de la superficie se ha desarrollado en el negro de humo.

Los procesos usados para hacer, por ejemplo, Negro de humo Vulcan® 7H y negros de humo Vulcan® J de Cabot Corporation, u otros grados comerciales de negros de humo pueden modificarse con base en las temperaturas mencionadas arriba y/o al extender el tiempo de residencia antes de que la reacción se apague y/o elevar la temperatura en el reactor antes de que la reacción se apague para destruir o sustancialmente destruir la especie PAH. En este proceso modificado, el tiempo de residencia de la corriente de reacción que contiene el negro de humo antes de que la reacción se apague puede ser desde alrededor de 10 hasta alrededor de 400 milisegundos (ms), tal como 20 ms hasta 300 ms, 30 ms hasta 300 ms, 50 ms hasta 300 ms, 70 ms hasta 300 ms, 80 ms hasta 300 ms, 100 ms hasta 400 ms y los similares. El tiempo de residencia puede ser desde alrededor de 10 hasta alrededor de 400 milisegundos a una temperatura desde alrededor de 1,200°C hasta alrededor de 1,800°C (por ejemplo, 1,200°C

hasta 1,700°C).

De esta manera, la presente invención se refiere a un método para producir el negro de humo modificado, en donde el método incluye introducir en un reactor al menos un negro de humo que proporciona materia prima en uno o más puntos de introducción y combinar esta materia
5 prima con una corriente de gases calientes para formar el negro de humo y la especie PAH en una corriente de reacción. La corriente de reacción viaja corriente abajo de uno o más punto de introducción durante un tiempo de residencia y a una temperatura suficiente para destruir sustancialmente el PAH y luego apagar la corriente de reacción (por ejemplo, una reacción
10 apagada) que contiene el negro de humo. En los procesos para fabricar el negro de humo que son hoy en día convencionales, especialmente procesos para fabricación del negro de humo de grado de hule, el tiempo de residencia y/o temperatura no es suficiente para destruir sustancialmente todo de la especie PAH en la corriente de reacción. Sin embargo, como se establece arriba, si el tiempo de residencia se extiende y/o la temperatura se eleva para destruir
15 el PAH, esto generalmente resultará al menos parcialmente en desactivar la superficie del negro de humo, que afectará de manera perjudicial una o más propiedades del negro de humo y el elastómero que contiene el negro de humo, tal como el porcentaje de hule de enlace, y/u otras propiedades de desempeño, tal como tensión/presión y/o una o más propiedades de energía de la superficie (o potencial interfacial). En el proceso de la presente invención, el proceso que destruye el PAH de la corriente de reacción del negro de humo resultará al menos parcialmente
20 en desactivar la superficie del negro de humo como se establece arriba.

Generalmente, en un proceso convencional que hace los negros de humo convencionales (por ejemplo, negros de grado hule), las cantidades de PAH pueden presentarse en el negro de humo y ser importantes. En la presente invención, un ejemplo de incrementar el tiempo de residencia con objeto de destruir sustancialmente el PAH en la corriente de reacción deberá
25 ser, por ejemplo, un incremento en tiempo de residencia de al menos 25% del tiempo convencional comúnmente usado para hacer tal grado particular de negro de humo ($\pm 10\%$ o $\pm 5\%$ del STSA). Por ejemplo, el tiempo de residencia (de un proceso convencional) puede incrementarse desde 25% hasta 400% o más, por ejemplo, 45% hasta 400% o más, 50% hasta 400% o más, 75% hasta 400% o más, 100% hasta 400% o más, 125% hasta 400% o más, y los
30 similares. Este incremento en tiempo de residencia puede generalmente llevar a un incremento de tiempo de residencia de unos 10 milisegundos hasta 300 milisegundos adicionales comparado con el mismo proceso de fabricación de negro de humo para un grado particular de

negro de humo o comparado con un negro de humo que tienen el mismo (dentro de 10% o dentro de 5%) STSA. Como un ejemplo, el tiempo de residencia puede de esta manera ser de 30 milisegundos hasta 400 milisegundos, que generalmente resulta en un apagado retardado (por ejemplo, apagado de reacción retardado) y, de esta manera, la corriente de reacción que
5 contiene el negro de humo gasta más tiempo (tiempo de residencia) en el reactor bajo temperatura alta, que previene la condensación del PAH en el negro de humo y/o resulta en el PAH que se quema o destruye.

El negro de humo que proporciona la materia primera puede ser cualquier materia prima que proporciona el negro de humo convencional que resulta en la formación de negro de humo. Por
10 ejemplo, cualquier material de hidrocarburo puede usarse. Una materia prima adecuada puede ser cualquier materia prima de hidrocarburo que proporciona el negro de humo que es fácilmente volatilizable bajo las condiciones de la reacción. Por ejemplo, hidrocarburos no saturados tal como acetileno; olefinas tal como etileno, propileno, butileno; aromáticos tal como benceno, tolueno y xileno; ciertos hidrocarburos saturados; y otros hidrocarburos tal como
15 querosenos, naftalenos, terpenos, alquitranes de etileno, soluciones madre de ciclo aromáticos y los similares pueden usarse.

Con respecto a la corriente de gases calientes que se combina con la materia prima que proporciona el negro de humo, la corriente de gases calientes también puede considerarse gases de combustión caliente que puede generarse al poner en contacto un combustible sólido,
20 líquido, y/o gaseoso con una corriente oxidante adecuada tal como, pero no limitada a, aire, oxígeno, mezclas de aire y oxígeno, o los similares. Alternativamente, una corriente de oxidante precalentada puede pasarse a través sin agregar un combustible gaseoso o líquido. Los ejemplos del combustible adecuados para uso en el contacto de la corriente oxidante para generar los gases calientes incluyen cualquiera de las corrientes de gas, vapor, o líquidas de
25 combustible fácilmente, tal como gas natural, hidrógeno, monóxido de carbono, metano, acetileno, alcohol, o queroseno. Generalmente, se prefiere usar combustibles que tienen un contenido alto de componentes que contienen carbón y en particular, hidrocarburos. La relación de aire para combustible utilizada para producir los negros de humo de la presente invención puede ser desde alrededor de 1:1 (relación estequiométrica) hasta el infinito. Como se
30 establece, para facilitar la generación de gases calientes, la corriente de oxidante puede precalentarse.

La presente invención puede practicarse usando cualquier reactor que produce el negro de humo adecuado. La Figura 2, por ejemplo, ilustra una sección transversal de un ejemplo de tal reactor. Los reactores de este tipo generalmente usan un gas de combustión que se mezcla con un oxidante tal como aire. La mezcla de gas generalmente se introduce en una cámara de combustión y se enciende por cualquier método adecuado. El flujo de gas está de izquierda a derecha (dirección A) en la Figura 2. Una vez encendido, la mezcla de gas caliente puede moverse a través del reactor, y ponerse en contacto con una materia prima de hidrocarburo adecuada para producir negro de humo. En la Figura 2, y simplemente como un ejemplo, el combustible puede introducirse en la ubicación 1 y el oxidante puede introducirse en la ubicación 2. Otras ubicaciones son posibles. La primera ubicación 3 (una o más) es un ejemplo de un punto de introducción de la materia prima que proporciona el negro de humo. La segunda y tercera ubicación 3 son los ejemplos de puntos opcionales de introducción de la materia prima que proporciona el negro de humo adicional u oxidante para incrementar la temperatura en el reactor. La ubicación 4 es un ejemplo de oxidantes, opcionales, adicionales. La ubicación 5 es un ejemplo de una ubicación adecuada para apagar la reacción. Las líneas en paralelo dobles significan que el reactor puede ser de cualquier longitud. Los varios números D representan varias dimensiones (o longitudes) del reactor. D1 hasta D8 puede ser cualquier diámetro adecuado y puede ser el mismo o diferente. Por ejemplo, D2 puede ser menor que D1 y D8, y D1 y D8 puede ser el mismo o diferente. La zona L1 o zona L2 son los ejemplos de la primera zona de temperatura, y la zona L3 es un ejemplo de la segunda zona de temperatura. Otras geometrías y/o diseños del reactor pueden usarse. Por ejemplo, D1 y/o D2 y/o D3 puede tener el mismo o más tamaños similares. D5 y/o D6 y/o D7 puede tener el mismo o más tamaños similares.

Generalmente, la materia de prima que proporciona el negro de humo puede inyectarse en un reactor por una pluralidad de corrientes 3 (en L-2), mostrada en la Figura 2, que penetra en las regiones interiores de la corriente de gas de combustión caliente, para asegurar una tasa alta de mezclado y cizallamiento de los gases de combustión calientes y la materia prima que proporciona el negro de humo.

La materia prima que proporciona el negro de humo introducida puede introducirse en cualquier manera convencional tal como una corriente sencilla o pluralidad de corrientes y la introducción de las materias primas puede ocurrir en cualquier tasa. Con una pluralidad de corrientes, las tasas para cada corriente pueden ser las mismas o diferentes.

Después de que la mezcla de reacción que contiene el negro de humo se apaga (esto es, reacción apagada), los gases enfriados pasan corriente abajo en cualquier medio de separación y enfriamiento convencional por ello el negro de humo se recupera. La separación del negro de humo de la corriente de gas se realiza fácilmente por medios convencionales tal como un precipitador, separados de ciclona o filtro de bolsa. Por ejemplo, un fluido apagado puede inyectarse el cual puede ser agua u otros fluidos adecuados para detener la reacción química. Después de que el negro de humo se recupera, puede tratarse (modificarse) al unir y/o adsorber al menos un grupo químico en el negro de humo como se describe en la presente.

Los niveles de PAH de un negro de humo seleccionado de la presente invención puede reducirse, en una base en peso de ppm, desde 10% hasta 50%, desde 20% hasta 50%, o 30% hasta 100% o más con base en los niveles de ppm, cuando se compara con el negro de humo seleccionado que tiene el mismo STSA ($\pm 10\%$ o $\pm 5\%$) y donde no ocurre la desactivación de la superficie del negro de humo y de otra manera usando las mismas condiciones del reactor (excepto que tiene temperaturas superiores y/o temperaturas extendidas) y materia prima.

La fabricación del negro de humo en este proceso puede ocurrir en un reactor de negro de humo de horno convencional usando un proceso convencional, tal como se describe en las Patentes de E.U.A. Nos. 6,926,877; 6,485,693; 6,273,142; 6,024,135; 6,348,181; 6,156,837; 6,086,841; y 5,190,739, con las diferencias o cambios señalados en la presente.

El negro de humo modificado de esta invención puede usarse en las mismas aplicaciones como los negros de humo convencionales. Más de un tipo de negro de humo modificado de la presente invención puede usarse en cualquier formulación, composición, o aplicación.

Los negros de humo modificados de la presente invención, por ejemplo, son útiles en la preparación de vulcanizados de hule tal como aquellos en los neumáticos. Es generalmente deseable en la producción de neumáticos utilizar negros de humo que producen neumáticos con desempeño de histéresis y resistencia de abrasión satisfactoria. Las propiedades de desgaste de un neumático se refieren a resistencia de abrasión. Entre mayor la resistencia de abrasión, mayor el número de millas del neumático que durará sin desgastarse. La histéresis de un compuesto de hule significa la diferencia entre la energía aplicada para deformar un compuesto de hule, y la energía liberada como el compuesto de hule se recupera a su estado no deformado inicial. Los neumáticos con valores de histéresis inferiores reducen la resistencia de enrollamiento y por lo tanto son capaces de reducir el consumo de combustible del vehículo

que utiliza el neumático. De esta manera, es particularmente deseable tener el negro de humo capaz de impartir mayor resistencia de abrasión y menor histéresis en los neumáticos.

La presente invención incluye los siguientes aspectos/modalidades/características en cualquier orden y/o en cualquier combinación:

- 5 1. Un negro de humo modificado que tiene un STSA desde alrededor de 70 m²/g hasta alrededor de 250 m²/g, y que tiene una superficie recocida, y en donde el negro de humo modificado es un negro de humo de horno que tiene unido y/o adsorbido al menos un grupo químico.
- 10 2. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo de horno es un grado de refuerzo de negro de humo.
3. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 75 ppm o menos.
- 15 4. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 50 ppm o menos.
5. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 20 ppm o menos.
- 20 6. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 10 ppm o menos.
- 25 7. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 5 ppm o menos.
8. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 1 ppm o

menos.

9. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 desde 0.001 ppm hasta 5 ppm.

5 10. Un negro de humo modificado que tiene un contenido PAH de 75 ppm o menos, en donde el contenido de PAH se determina con base en un contenido PAH 22, el negro de humo es un negro de humo de horno, en donde el negro de humo modificado comprende un negro de humo que tiene unido y/o adsorbido al mismo al menos un grupo químico.

10 11. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el contenido PAH es 10 ppm o menos.

12. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el contenido PAH es desde 0.001 ppm hasta 8 ppm.

13. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo es superficie desactivada.

15 14. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo es un grado de refuerzo de negro de humo que tiene al menos 10% de reducción en al menos una propiedad de activación de superficie, como se compara con un negro de humo que tiene alrededor del mismo STSA y que tiene grupo químico no unido o absorbido.

20 15. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la propiedad de activación de superficie se mide como contenido de hule enlazado de un compuesto de elastómero que comprende el negro de humo modificado.

25 16. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la propiedad de activación de superficie es al menos una propiedad de desempeño de refuerzo.

17. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la propiedad de desempeño de refuerzo es tensión/presión.

18. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la propiedad de activación de superficie es al menos una propiedad potencial interfacial.

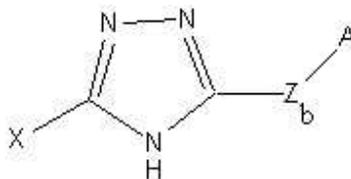
5 19. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo se recoce.

20. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo es un grado de refuerzo de negro de humo.

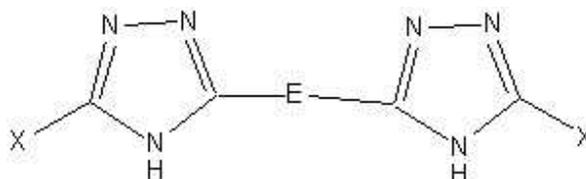
10 21. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado comprende un negro de humo que tiene unido al mismo al menos un grupo químico.

22. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado comprende un negro de humo que tiene adsorbido al mismo al menos un grupo químico.

15 23. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo adsorbido es un triazol que comprende:



o



o tautómeros del mismo;

20 en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

X, que es el mismo o diferente, es H, NH₂, SH, NHH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD', o CF₃;

A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alquenilo, alquinilo sustituido o no sustituido C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

10 k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

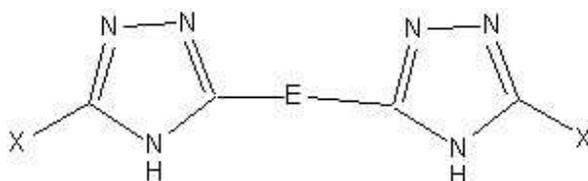
Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6;

E es un grupo que contiene poliazufre; y

el triazol es opcionalmente N- sustituido con un sustituyente NDD', donde

15 D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

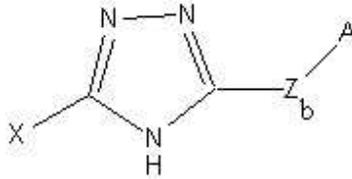
24. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el triazol comprende:



o tautómeros del mismo, y

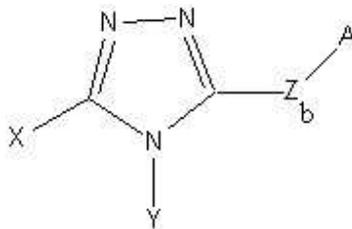
20 E es S_w, donde w es 2 hasta 8, SSO, SSO₂, SOSO₂, SO₂SO₂.

25. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el triazol comprende:



o tautómeros del mismo.

26. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el triazol es:



5

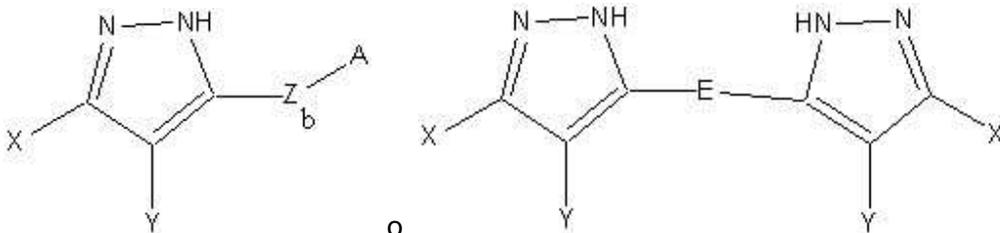
o tautómeros del mismo, y

en donde Y es H o NH₂.

27. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo tiene adsorbido en el mismo: 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-tiol, o disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo, o cualquier combinación de los mismos.

10

28. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, que tiene adsorbido al mismo un pirazol que comprende:



o

15 o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

X e Y son independientemente H, NH₂, SH, NHH₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD', o CF₃, o Y es R, donde cada X e Y son los mismos o diferentes;

A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal,
5 ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alquenilo, alquinilo sustituido o no sustituido C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

10 k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6; y

D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

E es un grupo que contiene poliazufre.

15 29. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo adsorbido es:

a) al menos un triazol;

b) al menos un pirazol; o

20 cualquier combinación de los mismos, en donde el rellenedor modificado mejora la resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición de elastómero comparada con el rellenedor que no se modifica.

30. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde a) está presente y es un 1,2,4 triazol.

25 31. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde a) o b) incluyen un sustituyente que contiene azufre.

32. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, que comprende además al menos un grupo químico unido al negro de humo.

33. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo químico es al menos un grupo orgánico.

5 34. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico comprende:

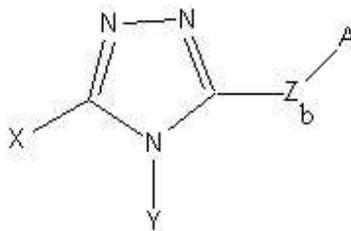
a) al menos un triazol;

b) al menos un pirazol;

c) al menos un imidazol; o

10 cualquier combinaciones de los mismos.

35. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

15 en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

X comprende un enlace al rellenedor;

Y es H, alquilo, arilo, o NH_2 ;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianoilo), o 2-(1,3-ditiofanilo); o un radical hidrocarburo lineal,

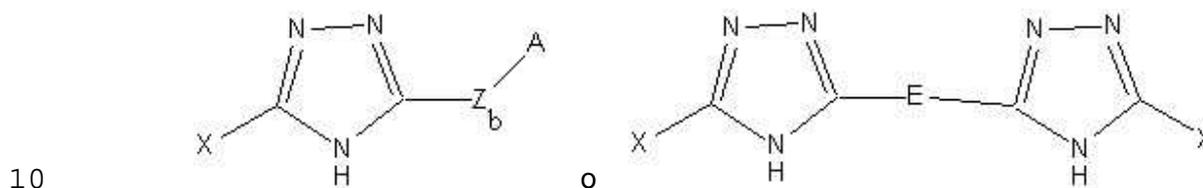
20 ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alquenilo, alquinilo sustituido o no sustituido C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

5 k es un entero desde 1 hasta 8; y

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_x O(CH₂)_z, (CH₂)_x NR(CH₂)_z, o (CH₂)_x S(CH₂)_z, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6.

36. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

al menos un X comprende un enlace al rellenedor, y cualquier X restante comprende un enlace al rellenedor o un grupo funcional;

15 A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

20 donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alquenilo, alquinilo sustituido o no sustituido C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

Q es (CH₂)_w, (CH₂)_x O(CH₂)_z, (CH₂)_x NR(CH₂)_z, o (CH₂)_x S(CH₂)_z, donde x es 1 hasta 6, z es 1

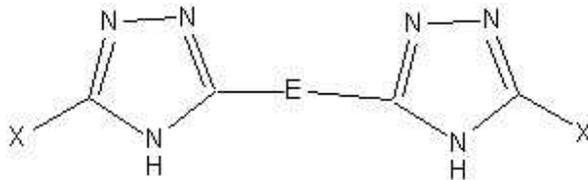
hasta 6, y w es 2 hasta 6;

E es un radical que contiene poliazufre; y

el triazol está opcionalmente N- sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

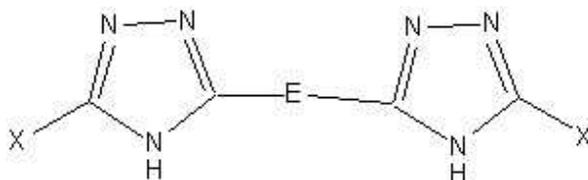
- 5 37. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es triazol unido al rellenedor de negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

- 10 y al menos un x es el enlace y el otro x es H, NH₂, u OH.

38. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

- 15 donde E es S₂,

X es H, OH, o NH₂, o comprende un enlace al rellenedor, y

donde al menos un X comprende un enlace al rellenedor.

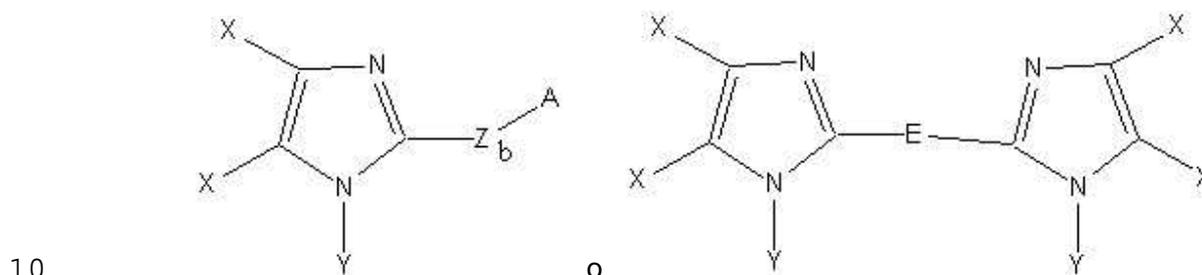
39. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o

siguiente, en donde el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y es un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo.

40. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y es un grupo 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-ilo.

41. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es imidazol unido al negro de humo.

42. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el imidazol se une al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileno, donde b es 0 o 1;

cada X comprende un enlace al rellenedor, H, alquilo, arilo, o NH_2 , con la condición de que al menos un X comprende un enlace;

15 Y es H o NH_2 ;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S -(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianoilo), o 2-(1,3-ditioilanoilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

20 donde R y R', que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alquenoilo, alquinilo sustituido o no sustituido C_1 - C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8;

Q es $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x \text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x \text{NR}(\text{CH}_2)_z$, o $(\text{CH}_2)_x \text{S}(\text{CH}_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6; y

E es un grupo que contiene poliazufre.

5 43. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico comprende un grupo alifático o un grupo aromático.

44. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico comprende un grupo alquilo o grupo aromático que tiene al menos el grupo funcional que es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR_2 , SO_3H , una sal de sulfonato, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , una sal de fosfonato, una sal de fosfonato $\text{N}=\text{NR}$, NR_3^+X^- , PR_3^+X^- , S_kR , SSO_3H , una sal de SSO_3^- , $\text{SO}_2\text{NRR}'$, SO_2SR , SNRR' , SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO_2R , en donde R y R', que son los mismos o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o no saturado, sustituido o no sustituido $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ramificado o no ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X^- es un haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$, o $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son independientemente enteros desde 1 hasta 6.

10

15

45. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico comprende un grupo aromático que tiene una fórmula AyAr- , en donde Ar es un radical aromático y A es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR_2 , SO_3H , una sal de sulfonato, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , una sal de fosfonato, una sal de fosfonato $\text{N}=\text{NR}$, NR_3^+X^- , PR_3^+X^- , S_kR , SSO_3H , una sal SSO_3^- , $\text{SO}_2\text{NRR}'$, SO_2SR , SNRR' , SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO_2R , en donde R y R', que son los mismos o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o no saturado, sustituido o no sustituido $\text{C}_1\text{-C}_{100}$ ramificado o no ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X^- es un haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$, o $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son independientemente enteros desde 1 hasta 6, e y es un entero desde 1 hasta el número total de

20

25

30

radicales -CH en el radical aromático.

46. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo químico está unido y comprende un grupo aromático que tiene una fórmula $AyAr-$, en donde Ar es un radical aromático y A es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR_2 , SO_3H , una sal de sulfonato, $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , una sal de fosfonato, una sal de fosfonato $N=NR$, $NR_3^+X^-$, $PR_3^+X^-$, S_kR , SSO_3H , una sal de SSO_3^- , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR , o SO_2R , en donde R y R', que son los mismos o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o no saturado, sustituido o no sustituido C_1-C_{100} ramificado o no ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X^- es un haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_xO(CH_2)_z$, $(CH_2)_xNR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_xS(CH_2)_z$, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son independientemente enteros desde 1 hasta 6, e y es un entero desde 1 hasta el número total de radicales -CH en el radical aromático.
47. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el Ar comprende un grupo triazol.
48. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el Ar comprende un grupo pirazol.
49. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el Ar comprende un grupo imidazol.
50. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es al menos un grupo aminometilfenilo.
51. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico es $X-C_6H_4-S-S-C_6H_4-X$, donde al menos un x es un enlace al negro de humo y el otro x es un enlace al negro de humo o un grupo funcional.
52. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo orgánico comprende al menos un polisulfuro o sulfuro aromático.
53. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o

siguiente, que tiene una cantidad adsorbida desde 0.01 hasta 10 micromoles de grupos heterocíclicos/m² área de la superficie de negro de humo.

54. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, que tiene una cantidad unida desde 0.01 hasta 6 micromoles de grupos heterocíclicos/m² área de la superficie de negro de humo.

55. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado mejora la resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición de elastómero comparada con un negro de humo que no se modifica, pero tiene el mismo contenido PAH y sustancialmente similar o igual a STSA.

10 56. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 10%.

57. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 50%.

15 58. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 75%.

59. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 100%.

20 60. El rellenedor modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado mejora la resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición de elastómero comparada con el negro de humo que no se modifica, pero tiene el mismo contenido PAH y STSA, y mejora (disminuye) la histéresis cuando se presenta en la composición de elastómero comparada con el negro de humo que no se modifica, pero tiene el mismo contenido PAH.

25 61. El rellenedor modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 5%.

62. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 10%.

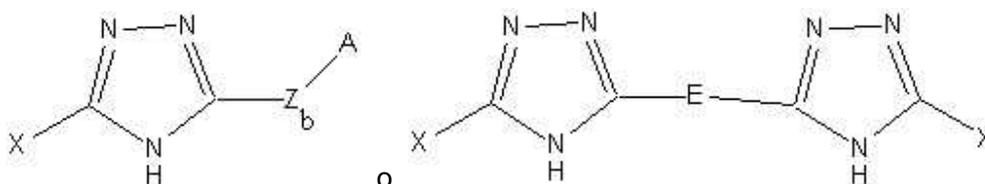
63. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 20%.

64. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 10% y la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 5%.

65. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 50% y la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 10%.

66. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 75% y la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 15%.

67. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo químico está unido y es un triazol que comprende:



o tautómeros del mismo, en donde

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

al menos un X comprende un enlace al rellenedor y cualquier X restante comprende un enlace al rellenedor o un grupo funcional;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

donde R y R', que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno,

heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8;

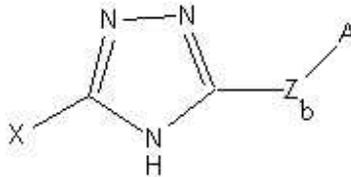
Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6;

5 E es un radical que contiene poliazufre; y

el triazol es opcionalmente N- sustituido con un sustituyente NDD', donde

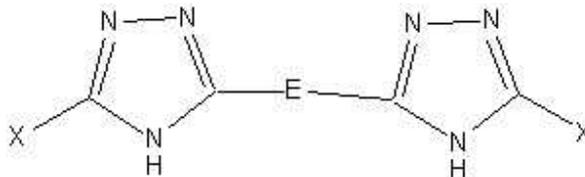
D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

68. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el triazol es:



o tautómeros del mismo.

69. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el triazol es:



o tautómeros del mismo.

70. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, que tiene una cantidad unida desde 0.1 hasta 6 moles/m² de superficie rellenador.

71. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo modificado mejora la histéresis cuando se presenta en

una composición elastomérica comparada con el negro de humo que no se modifica.

72. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la histéresis se disminuye por al menos 5%.

73. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la histéresis se disminuye por al menos 10%.

74. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la histéresis se disminuye por al menos 20%.

75. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo químico está unido $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$, en donde Ar y Ar' son los mismos o diferentes y son arileno o heteroarileno; k es un entero desde 1 hasta 8; q es un entero desde 0 hasta 4; y r es un entero desde 0 hasta 4.

76. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar y Ar' son un arileno; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.

77. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar y Ar' son fenileno; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.

78. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde k es 2.

79. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar y Ar' son un heteroarileno; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.

80. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar y Ar' son benzotiazolileno; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.

81. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde k es 2.

82. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo químico es $\text{Ar}(\text{CH}_2)_q\text{S}_k(\text{CH}_2)_r\text{Ar}'$, en donde Ar es un arileno o un heteroarileno; Ar' es un arilo o un heteroarilo; k es un entero desde 1 hasta 8; q es un entero

desde 0 hasta 4; y r es un entero desde 0 hasta 4.

83. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar es un arileno; Ar' es un arilo; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.

5 84. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar es fenileno; Ar' es fenilo; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.

85. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar es fenileno; Ar' es un heteroarilo; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.

10 86. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde Ar es fenileno; Ar' es benzotiazolilo; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.

15 87. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo químico es $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$ en donde k es un entero desde 2 hasta 8.

88. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el grupo químico es $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$ y k es 2.

89. El negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo no se convierte a grafito.

20 90. Una composición elastomérica que comprende el negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente y al menos un elastómero.

91. Un artículo de fabricación que comprende la composición elastomérica de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente.

25 92. El artículo de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el artículo es un neumático o un componente del mismo.

93. El artículo de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde

el artículo es una banda de rodadura del neumático o banda lateral del neumático.

5 94. Un método para mejorar la resistencia de abrasión en una composición elastomérica que comprende introducir al menos un negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente en la composición elastomérica antes del curado.

95. Un método para mejorar (disminuir) la histéresis en una composición elastomérica que comprende introducir al menos un negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente en la composición elastomérica antes del curado.

10 96. Un método para incrementar la resistencia de abrasión y disminuir la histéresis en una composición elastomérica que comprende introducir el negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente en la composición elastomérica antes del curado.

15 97. Un método para producir el negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, el método comprende:

20 introducir en un reactor al menos una materia prima que proporciona el negro de humo en uno o más puntos de introducción y combinar al menos una materia prima que proporciona el negro de humo con una corriente de gases calientes para formar el negro de humo y especie PAH en una corriente de reacción, y la corriente de reacción viaja corriente arriba de uno o más puntos de introducción y exponer la corriente de reacción a una temperatura suficiente para destruir sustancialmente la especie PAH y luego la reacción apaga la corriente de reacción que contiene el negro de humo, y

recuperar el negro de humo que tiene un PAH 22 de 75 ppm o menos después de la reacción apagada;

25 y luego unir y/o adsorber uno o más grupos químicos dentro del negro de humo.

98. Un método para producir el negro de humo modificado de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, el método comprende:

- introducir en un reactor al menos una materia prima que proporciona el negro de humo en uno o más puntos de introducción y combinar al menos una materia prima que proporciona el negro de humo con una corriente de gases calientes para formar el negro de humo y especie PAH en una corriente de reacción, y la corriente de reacción viaja corriente abajo de uno o más puntos
- 5 de introducción y exponer la corriente de reacción a una temperatura suficiente para destruir sustancialmente la especie PAH y al menos parcialmente la superficie desactiva el negro de humo y luego la reacción apaga la corriente de reacción que contiene el negro de humo, y
- recuperar el negro de humo que tiene un PAH 22 de 75 ppm o menos después de la reacción apagada;
- 10 y luego unir y/o adsorber uno o más grupos químicos en el negro de humo para al menos parcialmente restaurar una o más propiedades que se pierden para la desactivación de la superficie y formar el negro de humo modificado.
99. El método de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el tiempo de residencia es 10 hasta 500 ms.
- 15 100. El método de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el tiempo de residencia es 30 hasta 300 ms a una temperatura desde alrededor de 1200°C hasta alrededor de 1800°C.
101. El método de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde la temperatura se logra al introducir uno o más oxidantes que contienen corrientes para
- 20 corriente de reacción después de que el área de la superficie de negro de humo se ha formado y antes de la reacción apagada.
102. Un método para producir el negro de humo modificado, el método comprende:
- someter un negro de humo de partida que tiene un contenido PAH de más de 75 ppm hasta un tratamiento de temperatura desde 1200°C hasta 1800°C durante un periodo de tiempo desde
- 25 30 minutos hasta 4 horas suficiente para recocer el negro de humo y sustancialmente destruir el contenido PAH a fin de tener un contenido PAH reducido de 50 ppm o menos, y
- luego unir y/o adsorber uno o más grupos químicos en el negro de humo.

103. El método de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el contenido PAH reducido es 10 ppm o menos.

104. El método de cualquier modalidad/característica/aspecto precedente o siguiente, en donde el negro de humo de partida es la superficie desactivada durante el tratamiento de temperatura.

5 La presente invención puede incluir cualquier combinación de estas varias características o modalidades de arriba y/o a continuación como se establece en las sentencias y/o párrafos. Cualquier combinación de las características descritas en la presente se considera parte de la presente invención y no se pretende limitación con respecto a las características combinables.

10 La presente invención será clarificada además por los siguientes ejemplos, que se pretenden para ser ejemplares de la presente invención.

EJEMPLOS

15 Las muestras de negro de humo que se incluyen en el estudio son materiales fabricados por Cabot Corporation con un proceso de horno (ver, J. B. Donnet, R.C. Bansal, M.J.Wang, "Carbon Black," Science y Technology, 2a Edición, Marcel Dekker, NY, 1993; y M.J. Wang, C.A. Gray, S. A. Reznik, K. Mahmud, Y. Kutsovsky, "Carbon Black," en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Willey & Sons, 2005, 4, 761). Las propiedades del negro de humo se definen por el ASTM (ver, ASTM D 1765-03 Standard Classification System for carbon blacks Used in Rubber Products) y por las especificaciones Cabot (ver, sitio Web www.cabot-corp.com).

20 Los negros de humo se evaluaron en el compuesto de hule SBR por el ASTM (ver, Métodos de Prueba Estándares ASTM D 3191-02 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación). Las pruebas y procesos de mezclado de hule típicos se describen en Maurice Morton, Rubber Technology, 3ª Edición, Van Norstrand Reinhold Company, Nueva York, 1987, y 2ª Edición, Van Norstrand Reinhold Company, Nueva York, 1973). La prueba de hule de enlace se describe en G. Kraus, Rubber Chem Techn, v 38, 1070 (1965) y S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993). Max Tan Delta es una medición de histéresis (resistencia de enrollamiento) de hule. Se probó usando un Espectrómetro ARES/Rheometrics Dynamic II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J.) operado en un modo de presión de torsión (cizallamiento). Las mediciones se realizaron a 0°C para barridos de presión con amplitud de

presión doble (DSA) en el intervalo desde 0.2 hasta 120%, a una frecuencia constante de 10 Hz. La resistencia gastada se probó usando el Cabot Abrader (ver, la Patente de E.U.A. No. 4,995,197).

5 La prueba de las concentraciones PAH se condujo por el procedimiento Cabot que incluye extracción por tolueno con análisis GCMS para 22 PAHs individuales, como se identifica en la Figura 1. El método se describe en 21 C.F.R. parte 17B, Registro Federal FDA, v62, #90, Viernes 9 de Mayo de 1997.

Ejemplo 1: Negro de humo tratado con calor (CB-2)

10 Una muestra de negro de humo hecha por Cabot Corporation (CB-1) (1.5 Kg) con un número de yodo de 80m²/g, un área de la superficie STSA de 75 m²/g, y un OAN de 102 mL/100g se calentó en un horno de tubo hasta 1400C, mantenido a 1400C durante dos horas y luego enfriado hasta temperatura ambiente para formar un negro de humo recocido (CB-2) con un área de la superficie STSA de 76 m²/g. La tasa de calentamiento fue 2C/min, y el tiempo de enfriamiento fue alrededor de 24 horas. Diversos lotes se prepararon y luego se mezclaron
15 juntos antes del uso. Todas las operaciones de calentamiento se llevaron a bajo una atmósfera de argón.

Ejemplo 2: Preparación de un producto de negro de humo modificado (CB-3)

Un mezclador Ross de 20L se cargó con 11.26 Kg de agua, 2.50 kg del negro de humo (CB-2) del Ejemplo 1 y 1330 g de una solución 0.235 mmol/g de sal de sulfato de disulfuro de 3-amino-
20 1,2,4-triazol-5-ilo. Después del calentamiento hasta 70 C, 216g de una solución al 20% de NaNO₂ en agua se agregó sobre 10 min. La mezcla se permitió agitar a 70C durante una hora, y se enfrió hasta temperatura ambiente. Una solución de NaOH al 40% acuosa (37.6 g) se agregó y la mezcla se agitó unos 5 min adicionales. La mezcla se filtró, y el producto se lavó con agua hasta que la conductividad estuvo alrededor de 4800 uS/cm. El producto se secó a
25 100C. Una muestra del producto de negro de humo que se ha sometido a extracción Soxhlet con metanol durante la noche tiene 1.11% S, comparado con 0.86% S para el negro de humo del Ejemplo 1.

Ejemplo 3: Preparación de un producto de negro de humo modificado (CB-4)

Una solución de 5.18 g de NaNO₂ en 49 g de agua se agregó durante un periodo de alrededor

de cinco minutos a una mezcla agitada de 300 g del negro de humo (CB-2) del Ejemplo 1, 2600 g de agua, 9.31g de disulfuro de 4,4'aminofenilo y 3.69g de H₂SO₄ conc a 70C. El mezclado se continuó durante 60 minutos a 70C. La mezcla luego se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto se recolectó por filtración, lavó con 3 L de agua y secó bajo vacío a 70C. Una muestra del producto de negro de humo que se ha sometido a la extracción Soxhlet con metanol durante la noche tiene 1.64%S, comparado con 0.86% S para el negro de humo del Ejemplo 1. El producto se mezcló con un segundo lote que se ha preparado bajo condiciones similares.

Ejemplo 4: Preparación de un producto de negro de humo modificado (CB-7)

Un mezclador Ross de 20L se cargó con 11.26 Kg de agua y 3.00 kg de negro de humo y 1596 g de una solución 0.235 mmol/g de sal de sulfato de disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo. El negro de humo tiene un área de la superficie STSA de 139 m²/g y un número de yodo de 165, un OAN de 96 mL/100g y un contenido PAH de 0.85 ppm. Después del calentamiento hasta 70 C, 259g de una solución al 20% de NaNO₂ en agua se agregó durante 10 min. La mezcla se permitió agitar a 70C durante una hora, y se enfrió hasta temperatura ambiente. Una solución NaOH al 40% acuosa (37.6 g) se agregó y la mezcla se agitó unos 5 min adicionales. La mezcla se filtró, y el producto se lavó con agua hasta que la conductividad fue alrededor de 4700 uS/cm. El producto se secó a 100C. Una muestra del producto de negro de humo que se ha sometido a extracción Soxhlet con metanol durante la noche tiene 0.97% de S, comparado con 0.63% de S para el negro de humo no tratado. El negro de humo que se modificó en este ejemplo se formó (en cantidades de planta piloto) en el mismo tipo de reactor y por el mismo tipo de proceso como negro de humo VULCAN 7H comercialmente disponible de Cabot Corporation, excepto que la reacción apagada se retardó al extenderse donde la reacción apagada ocurre en cambio en 883.92 cm (29 ft) en el reactor y esto provoca recocimiento. El negro de humo recocido es CB-6. Una reacción normal apagada (esto es, en 182.88 cm (6 ft)) de negro de humo (la versión CB-5 no recocida) que tiene un STSA de 139 m²/g, un número de yodo de 138 y un OAN de 100 cc/100g, se fabricó y probó para propósitos comparativos.

Ejemplo 5: Preparación y Prueba de Composiciones de Elastómero

En los experimentos, el negro de humo modificado de la presente invención se usó en un copolímero de estiren-butadieno polimerizado con solución con estireno al 25% y vinil butadieno al 50% y formulación de contenido de aceite al 25% (sSBR) y en una formulación de hule

natural (NR) para mostrar los beneficios de usar los negros de humo modificados de la presente invención. Las siguientes pruebas se usaron para los datos en las tablas:

- 100% de módulo (Mpa); Métodos de Prueba Estándares ASTM D 412-06 para el Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación.
- 5 -- 300% de módulo (Mpa); Métodos de Prueba Estándares ASTM D 412-06 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación.
- relación de 300% de módulo/100% de módulo (M300%/M100%); Métodos de Prueba Estándares ASTM D 412-06 para Negro de humo en SBR – Procedimientos de receta y evaluación.
- 10 -- hule de enlace (%); S. Wolff, M-J Wang, E-H Tan, Rubber Chem Techn, v 66, 163 (1993).
- max tan delta @ 0°C probado con Espectrómetro ARES/Rheometrics Dynamic II (RDS II, Rheometrics, Inc., N.J) operado en un modo de presión de torsión (cizallamiento). Las mediciones se realizaron a 0°C para barridos de presión con amplitud de presión doble (DSA) en el intervalo desde 0.2 hasta 120%, a una frecuencia constante de 10 Hz.
- 15 La formulación sSBR y la formulación NR se establecen en las Tablas 1 y 2. Los compuestos de elastómero usados en la presente se prepararon al mezclar el polímero con ya sea a) un negro de humo de control (no recocido o “tal cual”), b) un negro de humo recocido con PAH bajos por la presente invención (pero que no tiene ninguno de los grupos químicos unidos o adsorbidos), y c) un negro de humo modificado de la presente invención (que se ha recocido o tratado para
- 20 remover el contenido PAH, y posteriormente tratado para tener un grupo químico unido y/o adsorbido en esto).

Tabla 1

Formulación sSBR	
Ingredientes	phr
Lote principal	

Polímero BUNA VSL 5025-2 (sSBR)	96.25
Homopolímero de polibutadieno Buna CB 24	30
Negro de humo	72
VivaTec 500 (aceite)	1.75
6PPD (antioxidante)	1
WINGSTAY 100 (antioxidante)	1
Protección solar mejorada (cera)	2.5
ÓXIDO DE ZINC	3
Ácido esteárico	2

(continuación)

Paso final	
CBS (acelerador)	1.1
AZUFRE	1.4
DPG (acelerador)	0.3
Total	212.30

Tabla 2

Formulación NR	
Ingrediente	phr
Lote principal	
Polímero TSR-20 (NR)	100
Negro de humo	50
Calight RPO (aceite)	2.5
Óxido de zinc	5
Ácido esteárico	3
Resina de Agerite D (antioxidante)	1.5
6PPD (antioxidante)	1.5
Protección solar mejorada (cera)	1.5

(continuación)

Paso final	
Azufre	1.2
TBBS (acelerador)	1.4
TOTAL	167.6

Los componentes usados para los compuestos de elastómero (como se establece en las Tablas) se mezclaron después de un mezclado de tres etapas en el mezclador Brabender Plasti-corder EPL-V para el sSBR o un mezclado de dos etapas para la formulación NR. La primera etapa que involucra agregar el polímero y negro de humo seguido por los ingredientes restantes excepto los curativos en una velocidad del rotor de 50 rpm y temperatura de partida de 50 C y luego elevada a una temperatura de 140 C, en donde el material luego se molió usando 4 cortes transversales y 2 rollos finales. La segunda etapa sigue con solo mezclado en una velocidad de rotor de 80 rpm y una temperatura de partida de 50 C, en donde la temperatura fue a 150 C. De nuevo el material luego molió usando 4 cortes transversales y 2 rollos finales. Luego una tercera etapa de mezclado se realizó con la adición de los curativos a una velocidad de rotor de 50 rpm y una temperatura de partida de 50 C, en donde la temperatura fue a 110 C. De nuevo el material luego se molió usando 4 cortes transversales y 2 rollos finales.

Los componentes en la primera etapa se mezclaron durante un total de 30 minutos antes de pasar a través del molino abierto como se indica. El compuesto molido del mezclado de primera etapa se mantuvo a temperatura ambiente durante al menos 2 h antes del mezclado de la segunda etapa. Similarmente, los componentes en la segunda etapa se mezclaron durante un total de 30 minutos antes de pasar a través del molino abierto como se indica. El compuesto molido del mezclado de segunda etapa se mantuvo a temperatura ambiente durante al menos 2 h antes del mezclado de tercera etapa. Los curativos luego se mezclaron en la tercera etapa durante 60 minutos.

En el molido de dos etapas, este procedimiento fue por ASTM D3192 usando el mezclador

Brabender, excepto usando la formulación en la Tabla 2.

La Tabla 3 establece los negros de humo usados en las formulaciones de elastómero. Se señala que en las formulaciones de elastómero, ya sea el negro de humo de “control” (sin recocimiento y no unidos/grupos se presentó, o el negro de humo se “recoció únicamente” (sin grupos unidos/adsorbidos), o el negro de humo se recoció y tiene grupos químicos unidos/adsorbidos (presente invención).

Tabla 3

CB	STSA	OAN	I2	Spec20	PAH, ppm	BaP, ppm
CB-1 (control)	75	102	80.3	98.5	89	0.07
CB-2-(recocido únicamente)	76	NA	95	98/5	0.036	<0.001
CB-5 (Control)	132.3	100.4	138.1	92.5	760	5.9
CB-6 (recocido únicamente)	139.1	96.1	164.8	99	0.85	0.002

En la Tabla 3, si se mide, las mediciones STSA, OAN, I2No, Spec20 y PAH y BaP se proporcionan para los negros de humo. El STSA, OAN, e I₂No se mide por ASTM D1765-10. Spec 20 (decoloración de tolueno) medido por ASTM 1618-99 (2011). El PAH es una medición PAH 2 y BaP se definen en la solicitud.

El negro de humo CB-1, es un negro de humo de horno hecho por Cabot Corporation en uno de sus reactores de negro de humo. El negro de humo CB-1 es “tal cual” sin ningún tratamiento para remover los niveles PAH y no tiene ninguno de los grupos químicos unidos o adsorbidos. El CB-1 se usó como un control para mostrar los efectos de tratamiento para remover los niveles de PAH y propiedades de hule (u otras propiedades de refuerzo).

El negro de humo CB-2 (del Ejemplo 1) fue negro de humo CB-1 que se sometió a tratamiento

de calor alto a 1400 C durante 2 hrs en un horno que reduce los niveles de PAH significativamente como se muestra en la Tabla 3. Como también puede apreciarse, la actividad de la superficie se afectó en gran parte (desactivado), por ejemplo como se muestra por el I2No, que aumentó significativamente, que refleja los efecto del tratamiento de calor.

- 5 El negro de humo CB-2, como se muestra en la Tabla 4 y Tabla 5 a continuación, luego se trató para unir/adsorber un grupo químico, como se describe en el Ejemplo 2 para obtener CB-3, o como se describe en el Ejemplo 3 para obtener CB-4. Se señala que diversos experimentos con los varios CB1-7 se repitieron como se muestra en las tablas a continuación.

Tabla 4

Compuestos sSBR					
Corrida	Muestras CB		Actividad de la superficie	Histéresis	Resistencia
			BR MB %	max tan D-60	M300/M100
1	CB-1 (control)		35.7	0.257	4.12
2	CB-6 (recocido únicamente)		28.5	0.386	3.34
3	CB-5 (control)		40.5	0.363	4.01
4	CB-2 (recocido únicamente)		7.4	0.325	2.23
5	CB-3 (presente invención)		18.3	0.255	3.00

(continuación)

Compuestos sSBR					
Corrida	Muestras CB		Actividad de la superficie	Histéresis	Resistencia
			BR MB %	max tan D-60	M300/M100
6	CB-4 (presente invención)		37.2	0.252	3.33
7	CB-6 (recocido)		28.5	0.377	3.48
8	CB-5 (control)		37.4	0.364	3.91
9	CB-7 (presente invención)		35.6	0.284	3.77
10	CB-2 (recocido)		8.2	0.333	2.17
11	CB-7 (presente invención)		39.6	0.286	3.83

Tabla 5

Compuestos NR				
Corrida	Muestra CB	Actividad de la superficie	Histéresis	Resistencia
		BR	TDmax@60C	M300/M100
12	CB-1	43.8	0.169	5.31
13	CB-2	33	0.186	3.16
14	CB-2	35	0.198	3.17
15	CB-3	44	0.138	4.24
16	CB-3	46	0.131	4.34
17	CB-6	76	0.226	5.00
18	CB-6	76	0.223	5.03
19	CB-5	76	0.203	5.31
20	CB-5	72	0.196	5.39
21	CB-7	72	0.137	5.06
22	CB-7	70	0.15	4.96
23	CB-6	72	0.224	4.80
24	CB-5	74	0.205	5.62

Similarmente, el negro de humo CB-5 fue similar a un negro de humo comercialmente disponible de Cabot Corporation. Este negro de humo es "tal cual" sin ningún tratamiento para

destruir la especie PAH y no tiene ninguno de los grupos químicos unidos o adsorbidos. El negro de humo CB-5 se usó como un control para mostrar los efectos del tratamiento para destruir la especie PAH y para mostrar las propiedades de hule (u otras propiedades de refuerzo).

5 Luego la misma técnica usada para hacer el negro de humo CB-5 se siguió excepto que la longitud apagada se extendió desde 182.88 cm hasta 883.92 cm (6 pies hasta 29 pies). Esto resulta en niveles de PAH reducidos como se muestra en la Tabla 3 -- CB-6. Como también puede apreciarse, la actividad de la superficie se afectó en gran parte (desactivada), por ejemplo como se muestra por el I2No, que se subió significativamente, reflejando los efectos del
10 apagado retardado.

El CB-6 luego se trató para unir/adsorber un grupo químico como se describe en el Ejemplo 4 para formar CB-7.

Las composiciones de elastómero (sSBR o NR) se prepararon usando uno de estos negros y el hule de enlace, histéresis, y resistencia (M300/M100) se midieron. Los resultados se establecen
15 en la Tabla 4 para las formulaciones sSBR y en la Tabla 5 para las formulaciones NR.

Como puede apreciarse, la actividad de la superficie como se muestra por el hule de enlace disminuyó dramáticamente con la destrucción de PAHs (CB-2 o CB-6) (y sin unión/adsorción de grupos químicos). Luego con la unión/adsorción de grupos químicos, el hule de enlace al menos parcialmente se restauró en cada caso (CB-3, CB-4, y CB-7). Los mismos efectos se
20 apreciaron con resistencia (M300/M100). Con la histéresis, el tan delta 60 C también se restauró al menos parcialmente con la unión/adsorción de los grupos químicos. Se señala que CB-2 y CB-6 (sin ninguna unión/adsorción de grupos químicos) se consideró inaceptable como un negro de refuerzo en una composición de elastómero mientras que el mismo blanco pero tratado con la unión/adsorción de un grupo químico se consideró y mostró para ser un blanco
25 de refuerzo aceptable.

De esta manera, con la presente invención, como se muestra en los ejemplos, un negro de humo de PAH bajo puede hacerse que tiene propiedades de la actividad de superficie aceptables usando los procesos de 2 etapas de la presente invención que involucran recocer la superficie y luego unir y/o adsorber grupos químicos para al menos parcialmente restaurar la
30 actividad de la superficie.

Los solicitantes específicamente incorporan los contenidos completos de todas las referencias citadas en esta descripción. Además, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da como ya sea un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto es para entenderse como se describe
5 específicamente todos los intervalos formados de cualquier par de cualquier valor preferido o límite de intervalo superior y cualquier valor preferido o límite de intervalo inferior, independientemente de si los intervalos se describen separadamente. Donde un intervalo de valores numéricos se recita en la presente, a menos que se establezca de otra manera, el intervalo se pretende para incluir los puntos finales de los mismos, y todos los enteros y
10 fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos recitados cuando se define un intervalo.

Otras modalidades de la presente invención serán aparentes para aquellos experimentados en la técnica de consideración de la presente especificación y práctica de la presente invención descrita en la presente. Se pretende que la presente especificación y ejemplos se consideren
15 como ejemplares únicamente con un alcance y espíritu verdadero de la invención que se indican por las siguientes reivindicaciones y equivalentes de los mismos.

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito la presente invención, se considera como novedad, y por lo tanto se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes:

20

REIVINDICACIONES

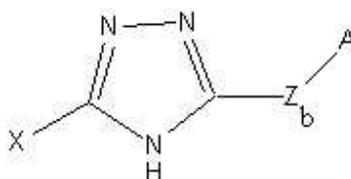
1. Un negro de humo modificado, caracterizado porque tiene un STSA desde alrededor de 70 m²/g hasta alrededor de 250 m²/g, y que tiene una superficie recocida, y en donde el negro de humo modificado es un negro de humo de horno que tiene unido y/o adsorbido al menos un grupo químico.
5
2. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo de horno es un grado de refuerzo de negro de humo.
3. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 75 ppm o menos.
- 10 4. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 50 ppm o menos.
5. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 20 ppm o menos.
- 15 6. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 10 ppm o menos.
7. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 5 ppm o menos.
8. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 de 1 ppm o menos.
- 20 9. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el negro de humo modificado tiene un contenido PAH 22 desde 0.001 ppm hasta 5 ppm.
- 25 10. Un negro de humo modificado, caracterizado porque tiene un contenido PAH de 75 ppm o menos, en donde el contenido de PAH se determina con base en un contenido PAH 22, el negro de humo es un negro de humo de horno, en donde el negro de humo modificado comprende un negro de humo que tiene unido y/o adsorbido en el mismo al menos un grupo químico.

11. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el contenido PAH es 10 ppm o menos.
12. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el contenido PAH es desde 0.001 ppm hasta 8 ppm.
- 5 13. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque el negro de humo es superficie desactivada.
14. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque el negro de humo es un grado de refuerzo de negro de humo que tiene al menos 10% de reducción en al menos una propiedad de activación de superficie, como se compara con un negro de humo que tiene alrededor del mismo STSA y que no tiene grupo químico unido o adsorbido.
- 10
15. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la propiedad de activación de superficie se mide como contenido de hule enlazado de un compuesto de elastómero que comprende el negro de humo modificado.
- 15
16. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la propiedad de activación de superficie se mide como al menos una propiedad de desempeño de refuerzo de un compuesto de elastómero que comprende el negro de humo modificado.
17. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 16, caracterizado porque la propiedad de desempeño de refuerzo es tensión/presión.
- 20
18. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la propiedad de activación de superficie es al menos una propiedad potencial interfacial.
19. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-18, caracterizado porque el negro de humo se recoce.
- 25
20. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-19, caracterizado porque el negro de humo es un grado de refuerzo de negro de humo.
21. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado

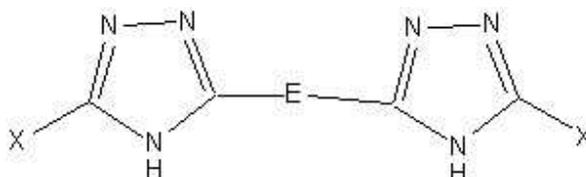
porque el negro de humo modificado comprende un negro de humo que tiene unido al mismo al menos un grupo químico.

22. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el negro de humo modificado comprende un negro de humo que tiene adsorbido al mismo al menos un grupo químico.

23. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el grupo adsorbido es un triazol que comprende:



o



10

o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileno, donde b es 0 o 1;

X, que es el mismo o diferente, es H, NH_2 , SH, $NHNH_2$, CHO, COOR, COOH, $CONR_2$, CN, CH_3 , OH, NDD', o CF_3 ;

15 A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ, SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianoil), o 2-(1,3-ditioilanoil); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

20 donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alquenilo, alquinilo sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

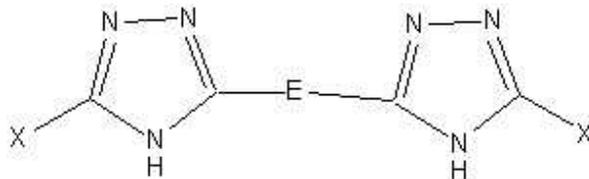
Q es $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x \text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x \text{NR}(\text{CH}_2)_z$, o $(\text{CH}_2)_x \text{S}(\text{CH}_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6;

E es un grupo que contiene poliazufre; y

5 el triazol está opcionalmente N- sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

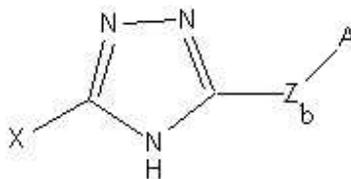
24. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque el triazol comprende:



10 o tautómeros del mismo, u

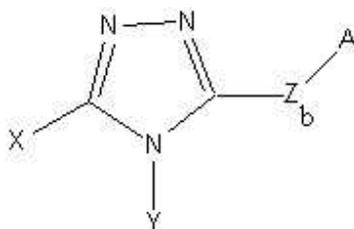
E es S_w, donde w es 2 hasta 8, SSO, SSO₂, SOSO₂, SO₂SO₂.

25. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque el triazol comprende:



15 o tautómeros del mismo.

26. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque el triazol es:

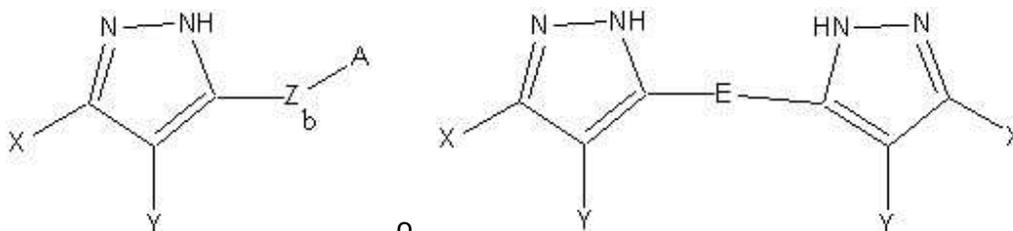


o tautómeros del mismo, u

en donde Y es H o NH₂.

27. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque el negro de humo tiene adsorbido en el mismo: 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol, disulfuro de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-tiol, o disulfuro de 1,2,4-triazol-3-ilo, o cualquier combinación de los mismos.

28. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque tiene adsorbido al mismo un pirazol que comprende:



10

o

o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

X e Y son independientemente H, NH₂, SH, NHHN₂, CHO, COOR, COOH, CONR₂, CN, CH₃, OH, NDD', o CF₃, o Y es R, donde cada X e Y son los mismos o diferentes;

15 A es un grupo funcional que es S_kR, SSO₃H, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alquenilo, alquinilo sustituido o no sustituido C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido;

heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

5 Q es $(\text{CH}_2)_w$, $(\text{CH}_2)_x \text{O}(\text{CH}_2)_z$, $(\text{CH}_2)_x \text{NR}(\text{CH}_2)_z$, o $(\text{CH}_2)_x \text{S}(\text{CH}_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6; y

D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C₁-C₄.

E es un grupo que contiene poliazufre.

29. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el grupo adsorbido es:

10 a) al menos un triazol;

b) al menos un pirazol; o

cualquier combinación de los mismos, en donde el rellenedor modificado mejora resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición de elastómero comparada con el rellenedor que no se modifica.

15 30. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 29, caracterizado porque a) está presente y es un 1,2,4 triazol.

31. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 29, caracterizado porque a) o b) incluyen un sustituyente que contiene azufre.

20 32. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 29, caracterizado porque además comprende al menos un grupo químico unido al negro de humo.

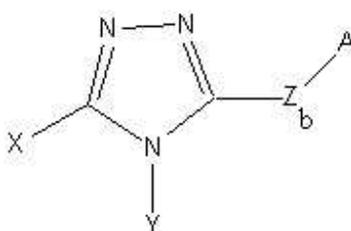
33. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 32, caracterizado porque el grupo químico es al menos un grupo orgánico.

34. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque el grupo orgánico comprende:

- a) al menos un triazol;
- b) al menos un pirazol;
- c) al menos un imidazol; o

cualquiera de las combinaciones de los mismos.

- 5 35. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

- 10 X comprende un enlace al rellenedor;

Y es H, alquilo, arilo, o NH_2 ;

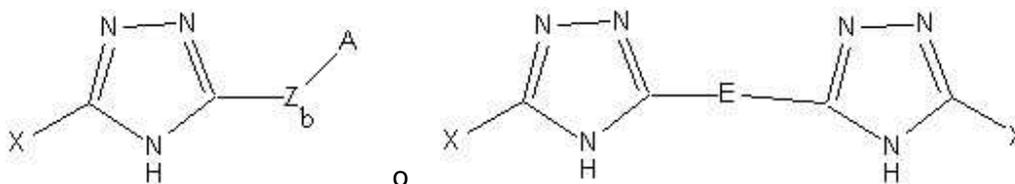
A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

- 15 donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8; y

- 20 Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6.

36. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

5 en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

al menos un X comprende un enlace al rellenedor, y cualquier X restante comprende un enlace al rellenedor o un grupo funcional;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ ,
 10 S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

donde R y R', que son los mismos o diferentes, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

15 k es un entero desde 1 hasta 8 cuando R es H y de otra manera k es 2 hasta 8;

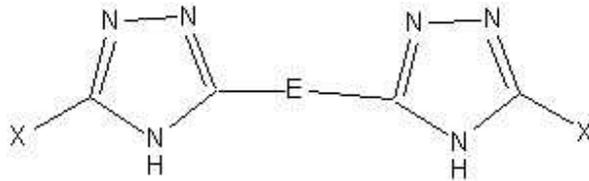
Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6;

E es un radical que contiene poliazufre; y

el triazol es opcionalmente N- sustituido con un sustituyente NDD', donde

20 D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 .

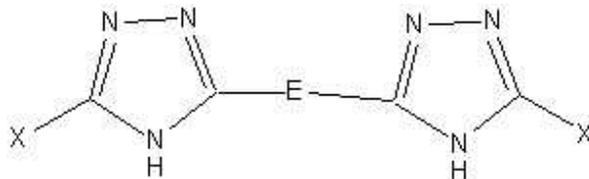
37. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque el grupo orgánico es triazol unido al rellenedor de negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

y al menos un x es el enlace y el otro x es H, NH₂, u OH.

- 5 38. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

donde E es S₂,

X es H, OH, o NH₂, o comprende un enlace al rellenedor, y

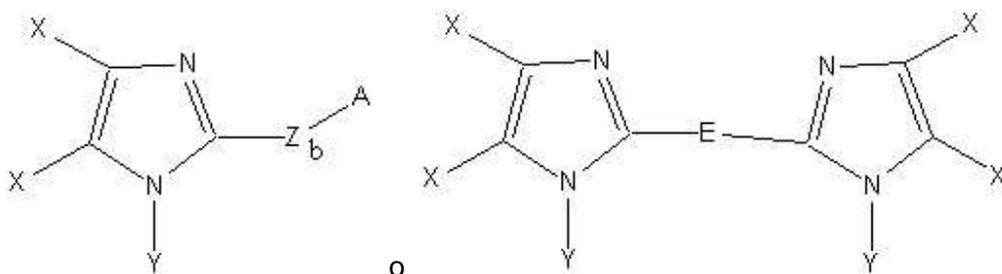
- 10 donde al menos un X comprende un enlace al rellenedor.

39. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo Y es un grupo 1,2,4-triazol-3-ilo.

- 15 40. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque el grupo orgánico es triazol unido al negro de humo Y es un grupo 3-mercapto-1,2,4-triazol-5-ilo.

41. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque el grupo orgánico es imidazol unido al negro de humo.

42. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque el imidazol se une al negro de humo y comprende:



o tautómeros del mismo;

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

5 cada X comprende un enlace al rellenedor, H, alquilo, arilo, o NH_2 , con la condición de que al menos un X comprende un enlace;

Y es H o NH_2 ;

A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindiil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditiolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

10 donde R y R', que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8;

15 Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6; y

E es un grupo que contiene poliazufre.

43. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque el grupo orgánico comprende un grupo alifático o un grupo aromático.

20 44. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque el grupo orgánico comprende un grupo alquilo o grupo aromático que tiene al menos el

grupo funcional que es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR₂, SO₃H, una sal de sulfonato, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, una sal de fosfonato, una sal de fosfonato N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, una sal de SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO₂R, en donde R y R', que son los mismos o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrógeno saturado o no saturado, sustituido o no sustituido C₁-C₁₂ ramificado o no ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X⁻ es un haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son independientemente enteros desde 1 hasta 6.

45. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado porque el grupo orgánico comprende un grupo aromático que tiene una fórmula AyAr-, en donde Ar es un radical aromático y A es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR₂, SO₃H, una sal de sulfonato, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, una sal de fosfonato, una sal de fosfonato N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, una sal SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO₂R, en donde R y R', que son los mismos o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o no saturado, sustituido o no sustituido C₁-C₁₀₀ ramificado o no ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X⁻ es un haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z, (CH₂)_xNR(CH₂)_z, o (CH₂)_xS(CH₂)_z, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son independientemente enteros desde 1 hasta 6, e y es un entero desde 1 hasta el número total de radicales -CH en el radical aromático.

46. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo químico está unido y comprende un grupo aromático que tiene una fórmula AyAr-, en donde Ar es un radical aromático y A es R, OR, COR, COOR, OCOR, una sal de carboxilato, halógeno, CN, NR₂, SO₃H, una sal de sulfonato, NR(COR), CONR₂, NO₂, PO₃H₂, una sal de fosfonato, una sal de fosfonato N=NR, NR₃⁺X⁻, PR₃⁺X⁻, S_kR, SSO₃H, una sal SSO₃⁻, SO₂NRR', SO₂SR, SNRR', SNQ, SO₂NQ, CO₂NQ, S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianil) 2-(1,3-ditiolanilo), SOR, o SO₂R, en donde R y R', que son los mismos o diferentes, son independientemente hidrógeno, hidrocarburo saturado o no saturado, sustituido o no sustituido C₁-C₁₀₀ ramificado o no ramificado, y k es un entero que tiene intervalos desde 1-8, y X⁻ es un haluro o un anión derivado de un ácido orgánico o mineral, Q es (CH₂)_w, (CH₂)_xO(CH₂)_z,

$(\text{CH}_2)_x\text{NR}(\text{CH}_2)_z$, o $(\text{CH}_2)_x\text{S}(\text{CH}_2)_z$, donde w es un entero desde 2 hasta 6 y x y z son independientemente enteros desde 1 hasta 6, e y es un entero desde 1 hasta el número total de radicales $-\text{CH}$ en el radical aromático.

- 5 47. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 46, caracterizado porque el Ar comprende un grupo triazol.
48. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 46, caracterizado porque el Ar comprende un grupo pirazol.
49. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 46, caracterizado porque el Ar comprende un grupo imidazol.
- 10 50. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 46, caracterizado porque el grupo orgánico es al menos un grupo aminometilfenilo.
51. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 46, caracterizado porque el grupo orgánico es $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$, donde al menos un x es un enlace al negro de humo y el otro x es un enlace al negro de humo o un grupo funcional.
- 15 52. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 46, caracterizado porque el grupo orgánico comprende al menos un polisulfuro o sulfuro aromático.
53. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 10-52, caracterizado porque tiene una cantidad adsorbida desde 0.01 hasta 10 micromoles de grupos heterocíclicos/ m^2 área de la superficie de negro de humo.
- 20 54. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 32-52, caracterizado porque tiene una cantidad unida desde 0.01 hasta 6 micromoles de grupos heterocíclicos/ m^2 área de la superficie de negro de humo.
- 25 55. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-54, caracterizado porque el negro de humo modificado mejora la resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición de elastómero comparada con un negro de humo que no se modifica, pero tiene el mismo contenido PAH y sustancialmente similar STSA.
56. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 55, caracterizado

porque la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 10%.

57. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 55, caracterizado porque la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 50%.

58. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 55, caracterizado
5 porque la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 75%.

59. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 55, caracterizado porque la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 100%.

60. El rellenedor modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-
10 54, caracterizado porque el negro de humo modificado mejora la resistencia de abrasión cuando se presenta en una composición de elastómero comparada con el negro de humo que no se modifica, pero tiene el mismo contenido PAH y STSA, y mejora (disminuye) la histéresis cuando se presenta en la composición de elastómero comparada con el negro de humo que no se modifica, pero tiene el mismo contenido PAH.

61. El rellenedor modificado de conformidad con la reivindicación 60, caracterizado porque la
15 histéresis se mejora (disminuye) por al menos 5%.

62. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 60, caracterizado porque la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 10%.

63. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 60, caracterizado porque la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 20%.

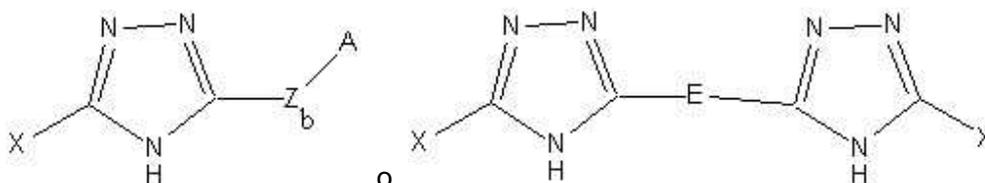
20 64. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 60, caracterizado porque la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 10% y la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 5%.

65. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 60, caracterizado
25 porque la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 50% y la histéresis se mejora (disminuye) por al menos 10%.

66. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 60, caracterizado porque la resistencia de abrasión se incrementa por al menos 75% y la histéresis se mejora

(disminuye) por al menos 15%.

67. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo químico está unido y es un triazol que comprende:



5 o tautómeros del mismo, en donde

en donde Z_b es un grupo alquileo, donde b es 0 o 1;

al menos un X comprende un enlace al rellenedor y cualquier X restante comprende un enlace al rellenedor o un grupo funcional;

10 A es un grupo funcional que es S_kR , SSO_3H , SO_2NRR' , SO_2SR , $SNRR'$, SNQ , SO_2NQ , CO_2NQ , S-(1,4-piperazindil)-SR, 2-(1,3-ditianilo), o 2-(1,3-ditolanilo); o un radical hidrocarburo lineal, ramificado, aromático, o cíclico sustituido con una o más del grupo funcional;

15 donde R y R', que puede ser el mismo o diferente, son hidrógeno; alquilo, alqueno, alquino sustituido o no sustituido C_1-C_{12} ramificado o no ramificado; arilo sustituido o no sustituido; heteroarilo sustituido o no sustituido; alquilarilo sustituido o no sustituido; arilaquilo, arileno, heteroarileno, o alquilarileno sustituido o no sustituido;

k es un entero desde 1 hasta 8;

Q es $(CH_2)_w$, $(CH_2)_x O(CH_2)_z$, $(CH_2)_x NR(CH_2)_z$, o $(CH_2)_x S(CH_2)_z$, donde x es 1 hasta 6, z es 1 hasta 6, y w es 2 hasta 6;

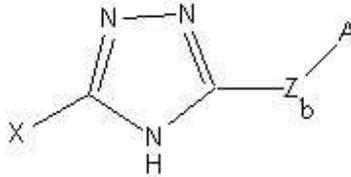
E es un radical que contiene poliazufre; y

20 el triazol está opcionalmente N- sustituido con un sustituyente NDD', donde

D y D', que son los mismos o diferentes, son H o alquilo C_1-C_4 .

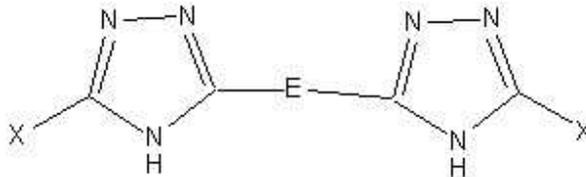
68. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 67, caracterizado

porque el triazol es:



o tautómeros del mismo.

69. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 67, caracterizado porque el triazol es:



o tautómeros del mismo.

70. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 32-52 o 67-69, caracterizado porque una cantidad unida desde 0.1 hasta 6 moles/m² de la superficie rellenadora.

71. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-70, caracterizado porque el negro de humo modificado mejora la histéresis cuando se presenta en una composición elastomérica comparada con el negro de humo que no se modifica.

72. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 71, caracterizado porque la histéresis se disminuye por al menos 5%.

73. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 71, caracterizado porque la histéresis se disminuye por al menos 10%.

74. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 71, caracterizado porque la histéresis se disminuye por al menos 20%.

75. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo químico es $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$ unido, en donde Ar y Ar' son los mismos o diferentes y son arileno o heteroarileno; k es un entero desde 1 hasta 8; q es un entero desde 0 hasta 4; y r es un entero desde 0 hasta 4.
- 5 76. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 75, caracterizado porque Ar y Ar' son un arileno; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.
77. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 75, caracterizado porque Ar y Ar' son fenileno; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.
78. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 75, caracterizado
10 porque k es 2.
79. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 75, caracterizado porque Ar y Ar' son un heteroarileno; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.
80. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 75, caracterizado porque Ar y Ar' son benzotiazolileno; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.
- 15 81. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 75, caracterizado porque k es 2.
82. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo químico es $Ar(CH_2)_qS_k(CH_2)_rAr'$, en donde Ar es un arileno o un heteroarileno; Ar' es un arilo o un heteroarilo; k es un entero desde 1 hasta 8; q es un entero desde 0 hasta 4;
20 y r es un entero desde 0 hasta 4.
83. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 82, caracterizado porque Ar es un arileno; Ar' es un arilo; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.
84. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 82, caracterizado porque Ar es fenileno; Ar' es fenilo; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.
- 25 85. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 82, caracterizado porque Ar es fenileno; Ar' es a heteroarilo; k es un entero desde 1 hasta 8; y q y r son 0.

86. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 82, caracterizado porque Ar es fenileno; Ar' es benzotiazolilo; k es un entero desde 2 hasta 4; y q y r son 0.
87. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo químico es $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$ en donde k es un entero desde 2 hasta 8.
- 5 88. El negro de humo modificado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo químico es $-(C_6H_4)-S_k-(C_6H_4)-NH_2$ y k es 2.
89. El negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-88, caracterizado porque el negro de humo no está convertido a grafito.
90. Una composición elastomérica caracterizada porque comprende el negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-89 y al menos un elastómero.
- 10
91. Un artículo de fabricación, caracterizado porque comprende la composición elastomérica de conformidad con la reivindicación 90.
92. El artículo de conformidad con la reivindicación 91, caracterizado porque el artículo es un neumático o un componente del mismo.
- 15
93. El artículo de conformidad con la reivindicación 91, caracterizado porque el artículo es una banda de rodadura del neumático o pared lateral del neumático.
94. Un método para mejorar la resistencia de abrasión en una composición elastomérica, caracterizado porque comprende introducir al menos un negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-89 en la composición elastomérica antes del curado.
- 20
95. Un método para mejorar (disminuir) la histéresis en una composición elastomérica, caracterizado porque comprende introducir al menos un negro de humo modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-89 en la composición elastomérica antes del curado.
- 25
96. Un método para incrementar resistencia de abrasión y disminuir la histéresis en una composición elastomérica, caracterizado porque comprende introducir el negro de humo

modificado de conformidad con cualquiera de una de las reivindicaciones 1-89 en la composición elastomérica antes del curado.

97. Un método para producir un negro de humo modificado, el método caracterizado porque comprende:

- 5 introducir en un reactor al menos una materia prima que proporciona el negro de humo en uno o más puntos de introducción y combinar al menos una materia prima que proporciona el negro de humo con una corriente de gases calientes para formar negro de humo y especie PAH en una corriente de reacción, y la corriente de reacción viaja corriente abajo de uno o más puntos de introducción y exponiendo la corriente de reacción a una temperatura suficiente para destruir
- 10 sustancialmente la especie PAH y luego la reacción apaga la corriente de reacción que contiene el negro de humo, y

recuperar el negro de humo que tiene un PAH 22 de 75 ppm o menos después de la reacción apagada;

y luego unir y/o adsorber uno o más grupos químicos en el negro de humo.

- 15 98. Un método para producir un negro de humo modificado, el método caracterizado porque comprende:

- introducir en un reactor al menos una materia prima que proporciona el negro de humo en uno o más puntos de introducción y combinar al menos una materia prima que proporciona el negro de humo con una corriente de gases calientes para formar negro de humo y especie PAH en
- 20 una corriente de reacción, y la corriente de reacción viaja corriente abajo de uno o más puntos de introducción y exponer la corriente de reacción a una temperatura suficiente para destruir sustancialmente la especie PAH y al menos parcialmente la superficie desactiva el negro de humo y luego la reacción apaga la corriente de reacción que contiene el negro de humo, y

- recuperar el negro de humo que tiene un PAH 22 de 75 ppm o menos después de la reacción
- 25 apagada;

y luego unir y/o adsorber uno o más grupos químicos en el negro de humo para al menos parcialmente restaurar una o más propiedades que se pierden para la desactivación de superficie y formar el negro de humo modificado.

99. El método de conformidad con la reivindicación 98, caracterizado porque la corriente de reacción tiene un tiempo de residencia de 10 hasta 500 ms.

5 100. El método de conformidad con la reivindicación 99, caracterizado porque el tiempo de residencia es 30 hasta 300 ms a una temperatura desde alrededor de 1200°C hasta alrededor de 1800°C.

101. El método de conformidad con la reivindicación 98, caracterizado porque la temperatura se logra al introducir uno o más oxidantes que contienen corriente para la corriente de reacción después de que el área de la superficie de negro de humo se ha formado y antes del apagado de la reacción.

10 102. Un método para producir negro de humo modificado, el método caracterizado porque comprende:

15 someter un negro de humo de partida que tiene un contenido PAH de más de 75 ppm hasta un tratamiento de temperatura desde 1200°C hasta 1800°C durante un periodo de tiempo desde 30 minutos hasta 4 horas suficiente para recocer el negro de humo y sustancialmente destruir el contenido PAH a fin de tener un contenido PAH reducido de 50 ppm o menos, y

luego unir y/o adsorber uno o más grupos químicos en el negro de humo.

103. El método de conformidad con la reivindicación 102, caracterizado porque el contenido PAH reducido es 10 ppm o menos.

20 104. El método de conformidad con la reivindicación 103, caracterizado porque el negro de humo de partida es superficie desactivada durante el tratamiento de temperatura.

Name	CAS number	MW	Structure-picture
1 Benzo(a)anthracene	56-55-3	228.29	
2 Benzo(a)pyrene	50-32-8	252.31	
3 Benzo(e)pyrene	192-97-2	252.31	
4 Benzo(b)fluoranthrene	205-99-2	252.31	
5 Benzo(j)fluoranthrene	205-82-3	252.31	
6 Benzo(k)fluoranthrene	207-08-9	252.31	
7 Chrysene	218-01-9	228.29	
8 Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3	278.35	
9 Naphthalene	91-20-3	128.17	
10 Acenaphthylene	208-96-8	152.19	
11 Acenaphthene	83-32-9	154.21	
12 Fluorene	86-73-7	166.22	
13 Phenanthrene	85-01-8	178.23	
14 Anthracene	120-12-7	178.23	
15 Fluoranthene	206-44-0	202.35	
16 Pyrene	129-00-0	202.35	
17 Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	276.33	
18 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	276.33	
19 Cyclopenta(c,d)pyrene	27208-37-3	226.27	
20 Benzo(g,h,i)fluoranthene	203-12-3	226	
21 Perylene	198-55-0	252.31	
22 Anthanthrene	191-26-4	276.33	
23 Coronene	191-07-1	300.35	

FIG. 1

FIGURA 2

