

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 000**

51 Int. Cl.:

C09C 1/48

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2004 E 04023767 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 1529818**

54 Título: **Negro de carbono**

30 Prioridad:

06.11.2003 DE 10351737

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.11.2015

73 Titular/es:

**ORION ENGINEERED CARBONS GMBH (100.0%)
Hahnstrasse 49
60528 Frankfurt am Main , DE**

72 Inventor/es:

**KRAUSS, KAI, DR.;
KARL, ALFONS, DR.;
FREUND, BURKHARD, DR.;
MANGOLD, HELMUT, DR.;
WIESCHNOWSKY, UDO, DR.;
SCHUMACHER, KAI, DR.;
GOLCHERT, RAINER y
ROTH, HELMUT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 551 000 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Negro de carbono

La invención se refiere a un negro de carbono, a un procedimiento para su fabricación así como a su uso.

5 Por el documento DE 19650500 se conocen óxidos preparados de manera pirógena, dopados de metales y/u óxidos metálicos que están dopados con uno o varios componentes de dopaje en una cantidad del 0,00001 % al 20 % en peso. Los óxidos preparados de manera pirógena y dopados se preparan añadiendo a la mezcla de gases, durante la hidrólisis a la llama de compuestos evaporables de metales y/u óxidos metálicos, un aerosol que contiene una solución acuosa de un metal y/o un óxido metálico.

10 Por los documentos EP1233042, US6231624, US6159275 y DE2403545 se conocen negros de horno con índice de DBP reducido.

15 Además se conoce un procedimiento de negro de gas (documentos DRP 29261, DE-PS 2931907, DE-PS 671739, Carbon Black, Prof. Donnet, 1993 por MARCEL DECCER, INC, New York, página 57 y siguientes), en el que un gas de sustentación que contiene hidrógeno cargado con vapores de aceite se quema en numerosas aberturas de salida en exceso de aire. Las llamas golpean contra rodillos enfriados con agua, lo que interrumpe la reacción de combustión. Una parte del negro de carbono formado en el interior de las llamas se deposita sobre los rodillos y se separa por raspado de éstos. El negro de carbono que permanece en el flujo de gas de escape se separa en filtros.

20 Además se conoce el procedimiento de negro de canal (Carbon Black, Prof. Donnet, 1993 por MARCEL DECCER, INC, New York, página 57 y siguientes), en el que una multiplicidad de llamas pequeñas alimentadas con gas natural arden contra anillos de hierro (canales) enfriados con agua. El negro de carbono depositado en los anillos de hierro se separa por raspado y se recoge en un embudo.

Los negros de carbono fabricados según estos procedimientos presentan numerosos grupos con funcionalidad oxígeno en la superficie y están altamente estructurados de manera condicionada por el procedimiento, es decir los negros de carbono están compuestos de agregados amplios y ramificados.

25 Un inconveniente de los negros de carbono conocidos es que su estructura es muy alta de manera condicionada por el procedimiento y no hay posibilidad de reducir ésta directamente en el proceso de fabricación. El objetivo de la presente invención es poner a disposición un negro de carbono que presente una estructura baja, tenga en el barniz una viscosidad más baja e intensidad de color más alta y posibilite una concentración de negro más alta en sistemas de aglutinante con viscosidad constante, en comparación con negros de carbono sin estructura reducida. Otro objetivo de la presente invención es ajustar la estructura del negro de carbono de manera dirigida en el procedimiento de fabricación de negro de carbono.

30 Es objeto de la invención un negro de gas o negro de canal, que está caracterizado porque el valor OAN, medido en el negro de carbono perlado es inferior a 100 ml/100 g.

El negro de carbono puede tener un valor COAN, medido en el negro de carbono perlado, inferior a 90 ml/100 g, preferentemente inferior a 85 ml/100 g, de manera especialmente preferente inferior a 80 ml/100 g.

35 El negro de carbono puede tener una diferencia, medida en el negro de carbono perlado, entre el valor OAN y el valor COAN inferior a 30 ml/100 g, preferentemente inferior a 25 ml/100 g, de manera especialmente preferente inferior a 20 ml/100 g.

40 El contenido en potasio del negro de carbono, medido en el negro de carbono en polvo, puede ser superior a 5 mg/g, preferentemente superior a 10 mg/g, de manera especialmente preferente superior a 50 mg/g. El potasio puede estar distribuido estadísticamente en todas las partículas de negro de carbono.

La superficie BET del negro de carbono puede ser de 50 m²/g a 500 m²/g, preferentemente de 100 m²/g a 400 m²/g.

El negro de carbono de acuerdo con la invención puede estar no tratado o puede tratarse posteriormente, por ejemplo oxidado, funcionalizado o perlado.

45 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación del negro de carbono de acuerdo con la invención, que está caracterizado porque se transfiere a un aerosol una solución salina con un gas, preferentemente aire, nitrógeno, hidrógeno y/o hidrocarburo, en un segmento de calentamiento se calienta la niebla de aerosol hasta que la solución salina ya no se condense y a continuación se introduce en la zona de formación de negro de carbono.

50 El aerosol puede introducirse mediante mezclado en la materia prima de negro de carbono delante del quemador. En particular, en caso del procedimiento de negro de gas puede introducirse mediante mezclado el aerosol en el gas de sustentación/mezcla de vapores de aceite delante del quemador.

La solución salina puede ser una solución de sal en agua, alcohol o aceite.

La solución salina puede estar compuesta de cualquier sal que sea soluble en agua, alcohol o aceite y pueda transferirse a un aerosol. Esta puede ser por ejemplo una solución de sal alcalina o alcalinotérrea, preferentemente solución de sal de potasio, de manera especialmente preferente una solución de carbonato de potasio.

5 El aerosol puede prepararse atomizando una solución salina con una boquilla pulverizadora por el aire de la boquilla y se transporta la niebla de aerosol que se forma mediante el aire lateral desde el recipiente de atomización a un segmento de calentamiento.

La boquilla pulverizadora puede estar constituida por dos boquillas dirigidas una sobre otra, a través de las cuales se conduce el líquido junto con el aire de la boquilla.

10 La solución salina en el recipiente de atomización no transferida al aerosol puede acceder desde el recipiente de atomización hacia abajo a un recipiente de recirculación.

La temperatura del segmento de calentamiento puede ascender a de 50 °C a 400 °C. El dispositivo para la preparación del aerosol puede estar compuesto de vidrio, cerámica o acero inoxidable.

Los negros de carbono de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de tintas, pinturas, barnices, tintas de impresión y tintas *ink-jet*, así como para la tinción de plásticos.

15 Los negros de carbono de acuerdo con la invención presentan las ventajas de que la estructura está reducida y tienen en el barniz una baja viscosidad e intensidad de color más alta. Éstos posibilitan también concentraciones de negro de carbono más altas en sistemas de aglutinante en comparación con negros de carbono sin estructura reducida con viscosidad constante.

Ejemplo:

20 La figura 1 muestra la estructura esquemática de la instalación de ensayo.

En un evaporador de capa delgada habitual en el comercio se evapora materia prima de negro de carbono I GN de la empresa Rütgers Chemicals AG a las temperaturas indicadas en la tabla 1. El vapor de aceite se conduce desde el flujo de gas de hidrógeno indicado en la tabla 1 hacia un aparato de negro de gas. Directamente delante del quemador (documento DE-PS 671739) se añaden mediante mezclado al gas las cantidades de aerosol y aire indicadas en la tabla y se alimentan a las llamas. El aerosol se genera en un aparato (documento DE 19650500) que está constituido por una zona de atomización y un segmento de calentamiento. En la zona de atomización se alimenta solución de carbonato de potasio con concentraciones indicadas en la tabla a dos boquillas dirigidas una sobre otra, que generan con ayuda del aire de la boquilla una fina niebla. La solución condensada se descarga del aparato. La niebla se conduce con el aire transportador al segmento de calentamiento y allí se estabiliza a 180 °C. El negro de carbono generado se deposita en instalaciones de filtro habituales en el comercio. El negro de carbono perlado se prepara a partir del negro de carbono en polvo en unidades de perlado habituales en el comercio.

30

En la tabla 1 están expuestos las condiciones de preparación y los resultados de los ejemplos 1-4.

Tabla 1:

Ejemplo	Ejemplo comparativo 1	2	3	4
concentración de potasa en g/l	-	3,0	10,0	50,0
caudal de hidrógeno en m ³ /h	4,0	4,0	4,0	4,0
cantidad de vapor de aceite en kg/h	5,8	5,8	5,7	5,6
temperatura de evaporación en °C	268,7	268,7	269,6	269,5
caudal de aire en m ³ /h	19,0	17,0	17,0	17,0
temperatura de aire en °C	298	280	291	294
caudal de aire para la atomización en m ³ /h	0,0	0,5	0,5	0,5
caudal de aire para el transporte del aerosol en m ³ /h	0,0	1,5	1,5	1,5
flujo másico de solución de aditivo en g/h	0,0	100,0	100,0	100,0
Temperatura del segmento de calentamiento de la instalación de aerosol en °C	-	180,0	180,0	180,0

(continuación)

Ejemplo	Ejemplo comparativo 1	2	3	4
Negro de carbono en polvo				
contenido en potasio en µg/g	<1	37	102	390
BET en m ² /g	148,5	155,3	152,7	154,5
STSA en m ² /g	127,6	131	134,1	138,3
transmisión en %	91,9	94,6	93,6	92,7
demanda de aceite en g/100 g	651	595	577	558
OAN en ml/100 g	146	132,0	101,1	101,1
viscosidad a 80 s ⁻¹ en mPas	197	159	119	119
viscosidad a 800 s ⁻¹ en mPas	107	85	70	65
intensidad de color My	268,2	270,5	273,4	275,8
tono de color dM	8,8	9,2	10	10,3
Negro de carbono perlado				
BET en m ² /g	147,6	151,8	150,1	152,5
STSA en m ² /g	133,8	138,5	192,6	147,6
OAN en ml/100 g	128	119,7	92,3	90,7
COAN en ml/100 g	94,1	87,3	77,8	72,1
viscosidad a 80 s ⁻¹ en mPas	79	60	51	40
viscosidad a 800 s ⁻¹ en mPas	52	48	39	37
intensidad de color My	267,8	268,5	270,7	270,8
tono de color dM	9,5	8,5	8,3	8,6

Procedimientos de prueba:

Contenido en potasio:

- 5 Se pesan exactamente 2 g de muestra en un crisol de platino limpio. Durante la noche se incinera la muestra a 600 °C en un horno de mufla. Los residuos se disuelven en 5 ml de ácido clorhídrico caliente (30 %, alta pureza) y se añade agua altamente pura hasta 50 ml. El contenido en potasio de la solución se determina por medio de espectrometría de absorción atómica (AAS).

BET ASTM D 4820

STSA ASTM D 5816

Transmisión ASTM D 1618

OAN ASTM D 2414, sin embargo con 15 g de peso inicial de negro de carbono y aceite de parafina

COAN ASTM D 3493, sin embargo con 15 g de peso inicial de negro de carbono y aceite de parafina

Demanda de aceite:

5 La muestra de negro de carbono se seca durante 1 hora a 115 °C. A continuación se enfría la muestra durante aproximadamente 30 minutos en el desecador. En caso de negros de carbono perlados debe triturarse el negro de carbono antes de la adición de aceite con la espátula de acero, para que se obtenga una pasta homogénea al igual que para los negros de carbono en forma de polvo.

10 La demanda de aceite se determina mediante adición gota a gota de barniz de aceite de linaza según la norma DIN 55 932, (empresa Alberdingk, Krefeld), desde una bureta de 2 ml a 0,5 g de negro de carbono y mezclado con una espátula de acero elástica. El punto final de la adición de aceite se consigue cuando se ha formado una pasta estancada homogénea. Una pasta estancada homogénea se encuentra entonces cuando al estirar la pasta se produce una punta en forma de cono y esta punta en forma de cono se dobla mediante un ligero golpe contra la placa de vidrio, sin embargo todavía no se hunde o se deshace en sí.

La valoración se realiza según la norma DIN EN ISO 787-5 (fórmula 2).

Preparación del barniz negro y medición de la viscosidad: para la preparación del material a moler se disponen 45,8 g de agua y se introducen los siguientes componentes en el orden indicado con la espátula:

Tego® Dispers 750 W, al 40 %	23,4 g
Tego® Dispers 760 W, al 35 %	6,6 g
Tego® Foamex	0,3 g
AMP 90	0,5 g
negro de carbono	12 g

15
20 Eventualmente puede ajustarse el valor de pH mediante adición de AMP 90 adicional hasta 8,5 a 9. La dispersión previa del material a moler se realiza con un agitador de laboratorio (Pendraulik LR 34) a 4000 r/min durante 5 min con un diámetro de disco de 40 mm. Tras realizar la dispersión previa puede comprobarse una vez más el valor de pH y eventualmente ajustarlo con AMP hasta el valor teórico. La dispersión se realiza en un dispersador Skandex (BA-S 20) con 540 g de perlas de acero de Chromanit (diámetro 3 mm) durante 60 min en la etapa de enfriamiento 2. El valor de pH ha de controlarse de nuevo y llevarlo eventualmente con AMP hasta el valor teórico.

De acuerdo con la norma DIN 54453 y la norma DIN 53019 se determina en el material a moler la viscosidad con distintas velocidades de cizallamiento con el viscosímetro de rotación (Visco-Tester 550, con PK 100 placa/cono 1 °) de la empresa Haake.

25 Para la preparación del barniz negro se mezclan 5,4 g del material a moler y 24,6 g de una dispersión de poliuretano (TypU 710, fabricante: Alberdingk Boley) por medio de un agitador a 2000 r/min durante 3 min con un diámetro de disco de 40 mm en un recipiente de plástico de 50 ml.

30 El barniz acabado se coloca con ayuda de un rodillo para barnizar, altura de corte 150 mm, sobre una placa de vidrio (90 x 130 x 1 mm). Tras una ventilación de 30 minutos a temperatura ambiente se cura la capa de barniz durante 30 min a 80 °C en el armario de secado.

La intensidad de color My y el tono de color dM se determinan de acuerdo con la norma DIN 55979 con el espectrofotómetro Q-Color 35 de la empresa Pausch a través del vidrio.

AMP es 2-amino-2-metil-1-propanol (fabricante: Angus Chemie). NMP es N-metil-2-pirrolidinona. Tego® Dispers 750 W, Tego® Dispers 760 W y Tego® Foamex son productos de Tego Chemie, Essen.

35 En comparación con el ejemplo 1 (ejemplo comparativo), los ejemplos 2-4 de acuerdo con la invención presentan una estructura baja. Los barnices con los ejemplos 2-4 de acuerdo con la invención tienen una viscosidad más baja y tienen una intensidad de color más alta en comparación con el ejemplo comparativo 1.

En la tabla 2 están expuestos las condiciones de preparación y los resultados de los ejemplos 5-8.

Tabla 2:

Ejemplo	Ejemplo comparativo 5	6	7	8
concentración de potasa en g/l	-	3,0	10,0	50,0
caudal de hidrógeno en m ³ /h	4,0	4,0	4,0	4,0
cantidad de vapor de aceite en kg/h	3,0	3,0	2,6	3,0
temperatura de evaporación en °C	242	242	242	242
caudal de aire en m ³ /h	15,5	13,5	13,5	13,5
temperatura de aire en °C	290	296	298	292
caudal de aire para la atomización en m ³ /h	0,0	0,5	0,5	0,5
caudal de aire para el transporte del aerosol en m ³ /h	0,0	1,5	1,5	1,5
flujo másico de solución de aditivo en g/h	0,0	100,0	100,0	100,0
Temperatura del segmento de calentamiento de la instalación de aerosol en °C	-	180,0	180,0	180,0
Negro de carbono en polvo				
contenido en potasio en µg/g	1,3	124	500	1700
BET en m ² /g	269,45	268,6	310,6	324,2
STSA en m ² /g	199,65	202	232,5	243,1
transmisión en %	97,8	96,9	96,4	95,6
demanda de aceite en g/100 g	800	837	641,7	800
OAN en ml/100 g	173,6	134,4	130	121,2
viscosidad a 80 s ⁻¹ en mPas	179	165	119	119
viscosidad a 800 s ⁻¹ en mPas	98	76	72	59
intensidad de color My	295,6	304	313,7	317,4
tono de color dM	8,7	10,3	10,2	10,7
Negro de carbono perlado				
BET en m ² /g	244,9	286,9	308	307,3
STSA en m ² /g	201,2	236,5	267,2	275,8
OAN en ml/100 g	140	112,9	93,4	82,9
COAN en ml/100 g	95,2	83,7	79,8	63,2
viscosidad a 80 s ⁻¹ en mPas	60	40	20	20
viscosidad a 800 s ⁻¹ en mPas	30	28	22	20
intensidad de color My	295,1	300	305,8	310,6
tono de color dM	10,5	9,4	8,8	9,1

En comparación con el ejemplo 5 (ejemplo comparación), los ejemplos 6-8 de acuerdo con la invención presentan una estructura baja. Los barnices con los ejemplos 6-8 de acuerdo con la invención tienen una viscosidad más baja y tienen una intensidad de color más alta en comparación con el ejemplo comparativo 5.

REIVINDICACIONES

1. Negro de gas o negro de canal, **caracterizado porque** el valor OAN, medido en el negro de carbono perlado, es inferior a 100 ml/100 g.
- 5 2. Negro de gas o negro de canal de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el valor COAN, medido en el negro de carbono perlado, es inferior a 90 ml/100 g.
3. Procedimiento para la fabricación de negro de carbono según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** con un gas se transforma una solución salina en un aerosol, la niebla de aerosol se calienta en un segmento de calentamiento hasta que la solución salina ya no se condensa y a continuación se introduce en la zona de formación de negro de carbono.
- 10 4. Uso del negro de carbono de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 en tintas, pinturas, barnices, tintas de impresión y tintas *ink-jet*, así como para la tinción de plásticos.

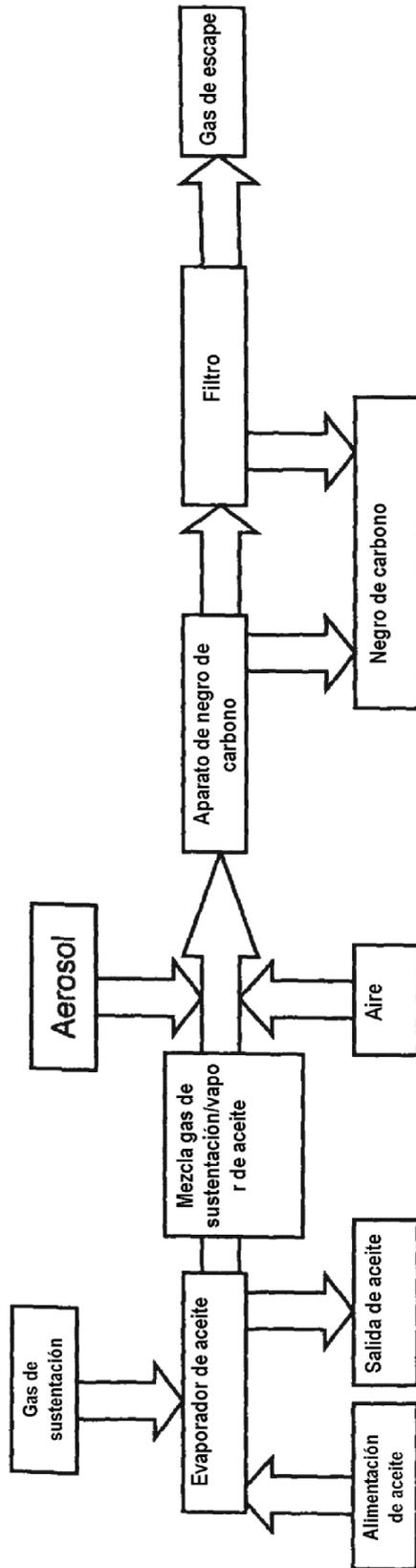


Figura 1