

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 366**

51 Int. Cl.:

C09C 1/48 (2006.01)
C09C 1/60 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2008 E 08759814 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2150589**

54 Título: **Negro de humo**

30 Prioridad:

05.06.2007 DE 102007026214

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

28.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZOCH, HEINZ;
KARL, ALFONS;
MATHIAS, JOHANN;
ZIMMERMANN, JUTTA;
FRÖHLICH, JOACHIM;
DANNEHL, MANFRED y
STENGER, FRANK**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 575 366 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 humo

5 La presente invención se refiere a negro de humo, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

Se sabe que el aparato de negro de humo está constituido por una bandeja de hierro fundido que aloja a la materia prima líquida o eventualmente fundida, y una campana de extracción de gases revestida de ladrillos resistente al fuego. La materia prima, por regla general un aceite altamente aromático, se alimenta continuamente para mantener en la bandeja un nivel constante de materia prima. El espacio de aire entre la bandeja y la campana de extracción de gases así como el vacío parcial en el sistema sirven para regular la alimentación de aire y con ello para el ajuste de las propiedades. Como consecuencia de la radiación de calor de la campana de extracción de gases se evapora la materia prima y se quema parcialmente, sin embargo principalmente se convierte en negro de industria. Para la separación del sólido se conducen los gases de procedimiento que contienen negro de humo tras el enfriamiento por un filtro y se separa el negro de humo del gas de escape (Prof. Donnet, Carbon Black, MARCEL DEKKER Verlag, 1993, segunda edición, páginas 54 - 57).

Por el documento JP 63201009 A se conoce el tratamiento de polvo de negro de humo, tal como negros de canal o negros de horno, con un molino de bolas. Con los molinos de bolas se consigue una entrada de energía específica de 0,01 - 0,03 kW/l. En el caso del molino de bolas se transfiere la energía principalmente a través de cizallamiento y rozamiento (http://www.zoz.de/pdf_dateien/publications/v31.pdf, Manuscript von H. Zoz, Simoloyer®: major characteristics and features).

Además se conoce por el documento DE 43 36 548 un procedimiento para la preparación de granulados en forma de esferas en una prensa de matriz anular.

Por el documento EP 0 808 880 se conoce un procedimiento para la preparación de ácido silícico silanizado poco espesante, desestructurándose/espesándose el ácido silícico silanizado hidrófobo mediante acción mecánica.

30 Por el documento EP-A-1529818 se conocen negros de carbono, en particular negros de gas, con un OAN < 120 ml/100 g y por el documento US 6231624 se conocen negros de carbono con un índice DBP inferior a 100 ml/100 g.

Además se conocen por el documento US 2002/156177 negros de horno con bajos valores de DBF.

35 Por "Carbon black dispersion" DIALOGUE, LIGNIN INSTITUTE, volumen 12, n.º 1, marzo de 2003 (03-2003), documentos XP002509707 y JP 63201009 A se conoce el uso de negro de humo con un molino de bolas.

Los inconvenientes de los negros de humo conocidos son las estructuras muy altas condicionadas por la fabricación, que conducen en sistemas acuosos y que contienen disolvente a altas viscosidades y permiten en sistemas solo grados de llenado bajo con negro de humo.

Es objetivo de la presente invención poner a disposición un negro de humo con estructura reducida.

45 Es objeto de la invención un negro de humo que está caracterizado por que éste tiene un valor de DBP inferior a 100 ml/100 g, preferentemente inferior a 90 ml/100 g, de manera especialmente preferente inferior a 80 ml/100 g, medido según la norma ASTM D 2414-00.

50 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un CDBP, medido según la norma ASTM D 3493-00, inferior a 62 ml/100 g, preferentemente inferior a 58 ml/100 g, de manera especialmente preferente inferior a 55 ml/100 g.

El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener una diferencia entre DBP y CDBP inferior a 35 ml/100 g, preferentemente inferior a 30 ml/100 g, de manera especialmente preferente inferior a 20 ml/100 g.

55 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un tamaño de agregado promediado en peso inferior a 500 nm, preferentemente inferior a 450 nm, de manera especialmente preferente inferior a 400 nm.

60 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un D_{Mode} inferior a 500 nm, preferentemente inferior a 450 nm, de manera especialmente preferente inferior a 400 nm.

El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener una superficie BET de 20 a 400 m²/g, preferentemente de 30 a 300 m²/g, medida según la norma ASTM D 6556-00.

65 La densidad de masa apisonada (polvo) puede ser superior a 300 g/l, preferentemente superior a 400 g/l, medida según la norma DIN EN ISO787-11.

ES 2 575 366 T3

El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un contenido de compuestos volátiles, medido según la norma DIN 53552, superior al 0,6 % en peso, preferentemente superior al 0,8 % en peso, de manera especialmente preferente superior al 1,0 % en peso.

- 5 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de pH, medido según la norma DIN EN ISO 787-9, inferior a 7,0, preferentemente inferior a 6,0, de manera especialmente preferente inferior a 5,0.

- 10 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un número de tamaño de partícula primaria promedio, medido según la norma ASTM D 3849-95a, de 50 a 400 nm, preferentemente de 75 a 300 nm, de manera especialmente preferente de 100 a 200 nm.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación del negro de humo de acuerdo con la invención, que está caracterizado por que se trituran negros de humo mecánicamente en un molino de bolas de rotor.

- 15 La duración de la trituración mecánica puede ascender a 0,1 - 120 minutos, preferentemente a 0,2 - 60 minutos, de manera especialmente preferente a 0,5 - 10 minutos. La trituración mecánica puede realizarse en el estado seco y eventualmente con adición de aditivos.

- 20 La entrada de energía puede ser durante la trituración con un molino de bolas de rotor mayor de 0,35 kW/l, preferentemente mayor de 0,45 kW/l, de manera especialmente preferente mayor de 0,55 kW/l, de manera muy especialmente preferente mayor de 0,75 kW/l. La entrada de energía puede realizarse casi exclusivamente por medio de colisión y menos por medio de rozamiento y cizallamiento.

- 25 El molino de bolas de rotor puede hacerse funcionar a presiones de 10^{-4} mbar a 3 bar. El molino de bolas de rotor puede hacerse funcionar a temperaturas de -20 a +100 °C. El molino de bolas de rotor puede enfriarse, por ejemplo con agua. El molino de bolas de rotor puede hacerse funcionar con gas inerte, aire u otros gases. El número de revoluciones del rotor puede variar entre 200 y 1800 rpm. La velocidad relativa de las bolas para moler puede ascender a hasta 14 m/s. Las bolas para moler pueden estar fabricadas de acero, óxido de zirconio y otros materiales adecuados.

- 30 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede reducirse el valor de DBP del negro de humo de partida en al menos 20 ml/100 g, preferentemente en al menos 30 ml/100 g, de manera especialmente preferente en al menos 40 ml/100 g.

- 35 Los aditivos pueden ser gaseosos, líquidos, sólidos o soluciones de sustancias en líquidos. Los aditivos gaseosos pueden ser por ejemplo oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno, amoníaco, ozono o gases nitrosos. Los aditivos líquidos pueden ser por ejemplo agua, alcoholes, hidrocarburos o aceites. Los aditivos sólidos pueden ser sales, ceras, agentes humectantes o tensioactivos.

- 40 Los negros de humo de acuerdo con la invención pueden usarse en dispersiones de negro de humo, sistemas de barniz, tintas, plásticos o cauchos.

- 45 Otro objeto de la invención es un barniz que está caracterizado por que ésta contiene el negro de humo de acuerdo con la invención.

- 50 El barniz de acuerdo con la invención puede contener coadyuvantes, tales como por ejemplo agua, disolventes orgánicos, aglutinantes, resinas, agentes protectores frente al envejecimiento, agentes protectores UV, agentes protectores frente al ozono, antioxidantes, fotoiniciadores, desespumantes, agentes de mateado, inhibidores del secado, agentes de endurecimiento, agentes de reticulación, coadyuvantes de procesamiento, agentes reguladores de la viscosidad, sustancias tensioactivas, agentes reguladores de la acidez, cargas, agentes adherentes, agentes de nivelación, iniciadores, catalizadores, biocidas o ceras.

- 55 Otro objeto de la invención es una mezcla de plásticos que está caracterizada por que ésta contiene al menos un plástico y el negro de humo de acuerdo con la invención.

- 60 La mezcla de plásticos de acuerdo con la invención puede contener coadyuvantes, tales como por ejemplo agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizadores térmicos, agentes protectores UV, agentes protectores frente al ozono, antioxidantes, agentes de endurecimiento, agentes de vulcanización, agentes de reticulación, agentes aceleradores de la reacción, agentes retardadores de la reacción, coadyuvantes de procesamiento, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento, plastificantes, agentes lubricantes, agentes reguladores de la viscosidad, agentes antiaglomerantes, sustancias tensioactivas, diluyentes, agentes captadores de ácido, desactivadores de metal, ceras o agentes expansores.

- 65 Como plásticos pueden usarse poliolefinas termoplásticas (TPO), por ejemplo polietileno (PE, por ejemplo PE-LD o PE-HD) o polipropileno (PP), copolímeros de propileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(cloruro de vinilo)

(PVC, por ejemplo PVC-P, PVC-U), poliestireno (PS), poliestirenoacrilonitrilo (SAN), poliamidas (PA, por ejemplo PA6, PA66, PA11, PA12 o PA46), policarbonato (PC), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(óxido de fenileno) (PPO), polifeniléneter (PPE), etileno-acetato de vinilo (EVA), poliuretano (PUR), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(alcohol vinílico) (PVA) y sus mezclas.

5 Otro objeto de la invención es una mezcla de cauchos que está caracterizada por que ésta contiene al menos un caucho y el negro de humo de acuerdo con la invención.

10 Como caucho pueden usarse caucho natural y/o cauchos de síntesis. Los cauchos de síntesis preferentes se describen por ejemplo por W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980. Éstos comprenden entre otras cosas

- polibutadieno (BR);

15 - poliisopreno (IR);

- copolímeros de estireno/butadieno (SBR), por ejemplo SBR en emulsión (E-SBR) o SBR en solución (L-SBR). Los copolímeros de estireno/butadieno pueden presentar un contenido de estireno del 1 % al 60 % en peso, preferentemente de 2 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 40 % en peso, de
20 manera muy especialmente preferente del 15 % al 35 % en peso;

- cloropreno (CR);

25 - copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR);

- copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso (NBR), de manera especialmente preferente del 10 % al 40 % en peso (NBR), de
manera muy especialmente preferente del 15 % al 35 % en peso (NBR);

30 - caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado (HNBR);

- copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM);

35 - cauchos mencionados anteriormente que tienen adicionalmente grupos funcionales, tales como por ejemplo grupos carboxilo, silanol o epoxi, por ejemplo NR epoxidado, NBR con funcionalidad carboxilo o SBR con funcionalidad silanol (-SiOH) o sililalcoxilo (-Si-OR);

40 así como mezclas de estos cauchos. Para superficies de banda de rodadura de automóviles son interesantes en particular los cauchos de L-SBR (SBR en solución) polimerizados de manera aniónica con una temperatura de transición vítrea por encima de -50 °C así como sus mezclas con cauchos de dieno.

45 Las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención pueden contener otros coadyuvantes de caucho, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, agentes protectores frente al ozono, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes expansores, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, agentes retardadores, óxidos metálicos así como activadores, tales como por ejemplo trietanolamina o hexanotriol.

50 Otro objeto de la invención es una dispersión de negro de humo que está caracterizada por que ésta contiene el negro de humo de acuerdo con la invención.

Las dispersiones de negro de humo de acuerdo con la invención pueden contener disolventes orgánicos y/o agua.

55 Las dispersiones de negro de humo de acuerdo con la invención pueden contener biocidas, agentes humectantes y / o aditivos, tales como agentes desespumantes, agentes reguladores de la viscosidad, agentes anticongelantes y agentes reguladores de la acidez.

60 Los negros de humo de acuerdo con la invención tienen las ventajas de una estructura reducida o tamaño de agregado medio y amplitud de la distribución de tamaños de agregado, una elevada densidad de masa apisonada y contenido de componentes volátiles.

Los negros de carbono de acuerdo con la invención tienen en el barniz las ventajas de que aumenta la intensidad de color y permanece casi invariable el tono de color. Los negros de carbono de acuerdo con la invención tienen en plástico la ventaja de que aumenta la intensidad de color. Los negros de carbono de acuerdo con la invención tienen en caucho la ventaja de que disminuye la viscosidad y aumenta la resistencia a la tracción.

65

Ejemplos:

Procedimientos de determinación

5 **Valor de pH:**

La determinación del valor de pH se realiza según la norma DIN EN ISO 787-9.

Proporciones volátiles:

10

La determinación de las proporciones volátiles a 950 °C se realiza según la norma DIN 53552.

Superficie BET:

15

La determinación de la superficie BET se realiza según la norma ASTM D 6556-00.

Superficie STSA:

20

La determinación de la superficie STSA se realiza según la norma ASTM D 6556-00.

Tinción:

La determinación de la intensidad de tinción se realiza según la norma ASTM D 3265-00.

25 **Superficie CTAB:**

La determinación de la superficie CTAB se realiza según la norma ASTM D 3765-99.

Índice de yodo:

30

La determinación del índice de yodo se realiza según la norma ASTM D 1510-99.

Adsorción de DBP:

35

La determinación de la adsorción de DBP se realiza según la norma ASTM D 2414-00.

Adsorción de CDBP:

40

La determinación de la adsorción de CDBP se realiza según la norma ASTM D 3493-00.

Densidad aparente:

45

La determinación de la densidad aparente se realiza de acuerdo con la norma DIN EN ISO 787-11. El negro de pigmento se introduce cuidadosamente con ayuda de un embudo en una probeta graduada de 250 ml. Durante el llenado se mantiene la probeta en un ángulo de 60 °, hasta que se haya conseguido casi la marca de 250 ml. Entonces se mantiene perpendicular la probeta y se llena justo hasta la marca de 250 ml. Del cociente del peso inicial del negro de pigmento en g y el volumen del negro de pigmento en l resulta la densidad aparente en g/l. El negro de pigmento no se seca previamente y no debe densificarse durante el llenado.

50 **Densidad de masa apisonada:**

La determinación de la densidad de masa apisonada se realiza según la norma DIN EN ISO 787-11.

Contenido de humedad:

55

La determinación del contenido de humedad se realiza según la norma DIN EN ISO 787-2.

Tamaño de partícula primaria:

60

La determinación del tamaño de partícula primaria se realiza según la norma ASTM D 3849-95a.

Distribución del tamaño de agregado:

65

Para la medición de las curvas de distribución del tamaño de agregado se usa una centrifuga de discos BI-DCP con diodos de luz roja de la empresa Brookhaven. Este aparato se desarrolla especialmente para la determinación de curvas de distribución de tamaño de agregado de sólidos finamente divididos a partir de mediciones de extinción y

está equipado con un programa automático de medición y evaluación para la determinación de la distribución del tamaño de agregado.

5 Para la realización de las mediciones se preparó en primer lugar una solución de dispersión a partir de 200 ml de etanol, 5 gotas de solución de amoníaco y 0,5 g de Triton X-100 y rellenar con agua desmineralizada hasta 1000 ml. Además se prepara un líquido de espín a partir de 0,5 g de Triton X-100, 5 gotas de solución de amoníaco y rellenar con agua desmineralizada hasta 1000 ml.

10 Después se mezclan 20 mg de negro de humo con 20 ml de solución de dispersión y se suspenden en un baño de refrigeración durante 4,5 minutos con potencia de ultrasonido de 100 vatios (80 % de pulsos) en la solución.

15 Antes del inicio de las propias mediciones se hace funcionar la centrífuga durante 30 minutos con un número de revoluciones de 11000 min⁻¹. En el disco giratorio se inyecta 1 ml de etanol y después se inyecta por debajo cuidadosamente con 15 ml de líquido de espín. Tras aproximadamente un minuto se inyectan 250 µl de la suspensión de negro de humo, se inicia el programa de medición del aparato y se recubre el líquido de espín en la centrífuga de 50 µl de dodecano. De cada muestra que va a medirse se realiza una determinación doble.

20 La evaluación de la curva de datos brutos se realiza entonces con el programa de cálculo del aparato con consideración de la corrección de luz parásita y con adaptación automática de la línea de base.

El valor ΔD_{50} (FWHM) es la amplitud de la curva de distribución de tamaño de agregado en la mitad de la altura de pico. El valor D_{mode} (valor modal) es el tamaño de agregado con la máxima frecuencia (máximo de pico de la curva de distribución de tamaño de agregado).

25 **Índice de negro My y contribución absoluta del tono de color dM:**

1. Preparación de los reactivos

Formulación de diluyente

30

Partes constituyentes	en g	en % en peso
xileno	1125	68,20
etoxipropanol	225	13,63
butanol	150	9,09
Baysilon OL 17, al 10 % en xileno	75	4,54
butilglicol	75	4,54
Total	1.650	100,00

Formulación de Baysilon

Partes constituyentes	en g	en % en peso
Baysilon OL 17	10	10
xileno	90	90
Total	100	100

35 Componente A

Partes constituyentes	en g	en % en peso
Älkydal F 310, al 60 %	770	77
diluyente	230	23
Total	1.000	100

Componente B

Partes constituyentes	en g	en % en peso
Maprenal MF800, al 55 %	770	77
diluyente	230	23
Total	1.000	100

40

Las partes constituyentes de las 4 formulaciones se mezclan y se conservan en un recipiente adecuado.

2. Preparación del barniz negra

45 Formulación del barniz negra para la determinación del índice de negro My:

Partes constituyentes	en g	en % en peso
barniz transparente convencional de componente A	27,3	65,3
barniz transparente convencional de componente B	12,7	30,4
negro de pigmento	1,8	4,3
Total	41,8	100

5 En primer lugar se pesan los componentes de barniz A y B en un vaso de precipitados de PTFE, entonces se añade pesando el negro de pigmento secado previamente a 105 °C y se añaden 275 g de bolas de acero (Ø = 3 mm) como cuerpo para moler. Finalmente se dispersa la muestra en una mezcladora Skandex durante 30 minutos.

10 Tras el proceso de dispersión se toma aproximadamente 1 - 2 ml de barniz negro para la aplicación de una capa de pintura y se aplica en una tira de 5 cm de longitud y aproximadamente 1 cm de anchura sobre la placa de soporte. Ha de prestarse atención a que en la tira de barniz no se encuentre ninguna burbuja de aire. La haltera para barniz se coloca sobre la tira de barniz y se arrastra de manera uniforme sobre la placab. Se genera una capa de pintura que es de aproximadamente 10 cm de largo y 6 cm de ancho. La capa de pintura de barniz debe ventilarse (en la extracción) al menos durante 10 minutos.

15 A continuación se seca al horno la muestra en una secadora durante 30 minutos a 130 °C. Las muestras pueden medirse directamente tras el enfriamiento o después. Las mediciones pueden realizarse con el aparato de medición: Pausch Q-Color 35, software: WinQC+. La medición se realiza mediante el cristal.

3. Cálculos

20 3.1 Índice de negro independiente del tono de color M_y e índice de negro dependiente del tono de color M_c

A partir del valor de color normalizado Y de la medición (tipo de luz D65/10) se calcula en primer lugar el índice de negro independiente del tono de color M_y (ecuación 1):

25 (1)
$$M_y = 100 \cdot \log\left(\frac{100}{Y}\right)$$

A continuación se calcula el índice de negro dependiente del tono de color (ecuación 2):

30 (2)
$$M_c = 100 \cdot \left(\log\left(\frac{X_n}{X}\right) - \log\left(\frac{Z_n}{Z}\right) + \log\left(\frac{Y_n}{Y}\right) \right)$$

$X_n / Z_n / Y_n$ (norma DIN 6174) = valores de color normalizados del origen de coordenadas, con respecto al tipo de luz y el observador (norma DIN 5033 / parte 7, tipo de luz D65/10°)

35 $X_n = 94,81$ $Z_n = 107,34$ $Y_n = 100,0$

$X / Y / Z$ = valores de color normalizados que se calculan a partir de las mediciones de las probetas.

3.2 Contribución absoluta del tono de color dM

40 A partir de los índices de negro M_c y M_y se calcula la contribución absoluta del tono de color dM (ecuación 3):

(3)
$$dM = M_c - M_y$$

Índice de gris G_y y contribución absoluta del tono de color dG :

45 1. Preparación del barniz gris

Formulación para el barniz gris para la determinación del índice de gris G_y :

Partes constituyentes	en g	en % en peso
pasta de pigmentos blanca (ZP23-0044, BASF)	31,0	62,9
endurecedor Luwipal 012 (BASF)	2,3	4,7
barniz negro del procedimiento descrito anteriormente "índice de negro M_y y contribución absoluta del tono de color dM "	16,0	32,4
Total	49,3	100

La pasta blanca debe agitarse antes de su uso con la Skandex.

En primer lugar se pesan la pasta de pigmentos blanca, el endurecedor Luwipal 012 y el barniz negro en un vaso de precipitados de PTFE, y se añaden 60 g de bolas de acero Chromanit ($\varnothing = 3$ mm) como cuerpos para moler. A continuación se dispersa la muestra en una mezcladora Skandex durante 30 minutos.

Tras el proceso de dispersión se toma aproximadamente 1 - 2 ml de barniz gris para la aplicación de una capa de pintura y se aplica en una tira de 5 cm de longitud y aproximadamente 1 cm de ancho sobre la placa de soporte. Ha de prestarse atención a que en la tira de barniz no se encuentre ninguna burbuja de aire. La haltera para barniz (90 μm de separación) se coloca sobre la tira de barniz y se arrastra de manera uniforme sobre la placa. Se genera una capa de pintura que es de aproximadamente 10 cm de largo y 6 cm de ancho. La capa de pintura de barniz debe ventilarse (en la extracción) al menos durante 10 minutos.

A continuación se seca al horno la muestra en una secadora durante 30 minutos a 130 °C. Las muestras pueden medirse directamente tras el enfriamiento o después. Las mediciones pueden realizarse con el aparato de medición: Pausch Q-Color 35, software: WinQC+. La medición se realiza en la superficie de barniz.

2. Cálculos

2.1 Índice de gris independiente del tono de color Gy e índice de gris dependiente del tono de color Gc

A partir del valor de color normalizado Y de la medición (tipo de luz D65/10) se calcula en primer lugar el índice de gris independiente del tono de color Gy (ecuación 1):

$$(1) \quad G_y = 100 \cdot \log\left(\frac{100}{Y}\right)$$

A continuación se calcula el índice de negro dependiente del tono de color (ecuación 2):

$$(2) \quad G_c = 100 \cdot \left(\log\left(\frac{X_n}{X}\right) - \log\left(\frac{Z_n}{Z}\right) + \log\left(\frac{Y_n}{Y}\right) \right)$$

$X_n / Z_n / Y_n$ (norma DIN 6174) = valores de color normalizados del origen de coordenadas, con respecto al tipo de luz y el observador (norma DIN 5033 / parte 7, tipo de luz D65/10°)

$X_n = 94,81$ $Z_n = 107,34$ $Y_n = 100,0$

$X / Y / Z$ = valores de color normalizados que se calculan a partir de las mediciones de las probetas

2.2 Contribución absoluta del tono de color dG

A partir de los índices de gris Gc y Gy se calcula la contribución absoluta del tono de color dG (ecuación 3):

$$(3) \quad dG = G_c - G_y$$

Intensidad de color de PVC-P y dureza de dispersión:

La determinación de la intensidad de color de PVC-P y la dureza de dispersión se realiza según la norma DIN EN ISO 13900-2.

Ejemplo de comparación 1 y ejemplos 2-4:

Los ajustes para la preparación de los ejemplos de los negros de carbono de acuerdo con la invención y del ejemplo de comparación 1 están expuestos en la tabla 1. Se usa un molino de bolas de rotor del tipo Simoloyer® CM05 de la empresa Zoz GmbH, 57482 Wenden.

Tabla 1:

Ejemplo	1 (ejemplo de comparación)	2	3	4
duración de molienda min	0	1	10	60

En los ejemplos de acuerdo con la invención se llena el espacio para moler con 7,5 kg de bolas de acero con un \varnothing de 4,8 mm (grado de llenado de cuerpos para moler: 30 %) y 600 g de negro de humo. Tras el llenado, por motivos

de seguridad, se recubre de nitrógeno el espacio para moler antes del cierre. El número de revoluciones del molino ajustado asciende a 800 r/min. Para evitar un aumento de la temperatura en el molino, se enfría el espacio para moler (de doble pared) con agua, y el molino se hace funcionar de forma alterna durante en cada caso un minuto con 800 r/min y 100 r/min. La duración de molienda indicada corresponde a los tiempos, en los que se hace funcionar el molino con el máximo número de revoluciones (800 r/min).

En la tabla 2 están representados los datos analíticos de los negros de acuerdo con la invención así como del negro comparativo. Como ejemplo de comparación (ejemplo 1) se usa el negro de humo no tratado.

10

Tabla 2:

Ejemplo		1 (ejemplo de comparación)	2	3	4
duración de molienda	min	0	1	10	60
densidad aparente	g/l	171	234	286	302
densidad de masa apisonada	g/l	245	357	477	455
DBP	ml/100 g	131,2	83	62,5	69,6
CDBP	ml/100 g	66,5	54	50,8	51
índice de yodo	mg/g	34,2	38,7	56,1	115,9
CTAB	m ² /g	19,4	23,2	32,8	79,5
BET	m ² /g	28,5	35,2	57,4	184,2
STSA	m ² /g	18,5	21,1	29,5	76,3
valor de pH		8,4	6,7	4,5	3,6
compuestos volátiles 950 °C	% en peso	0,5	0,8	1,4	4,8
humedad	% en peso	0,3	0,4	0,4	0,6
My		218,5	216,7	218,9	233,0
dM		-0,2	-0,3	-1,5	-4,4
	Gy	63,2	66,4	70,5	77,2
dG		10,1	10,4	10,8	10,1
tinción	%	26,3	29,1	33,1	29,9
tamaño de agregado promediado en peso	nm	554	465	362	274
D _{Mode}	nm	561	423	341	240
FWHM	nm	588	520	364	267
FWHM/D _{Mode}		1,05	1,23	1,07	1,11
superficie específica	m ² /g	7,1	8,5	10,6	14,8
número de tamaño de agregado promedio	nm	278	227	202	124
número de tamaño de partícula primaria promedio	nm	113,2	115,8	133,5	146,6

En la tabla 3 están indicadas las intensidades de color de PVC-P y las durezas de dispersión de los negros de carbono de acuerdo con la invención así como del negro comparativo 1. Como ejemplo de comparación 1 se usa el negro de humo no tratado.

15

Tabla 3:

Negro de humo del ejemplo		1 (ejemplo de comparación)	2	3
intensidad de color 160 °C	%	37	42	47
intensidad de color 130 °C	%	37	40	47
dureza de dispersión		-2	-3	-2

En la siguiente tabla 4 está indicada la formulación usada para las mezclas de cauchos. A este respecto significa la unidad phr proporciones en peso con respecto a 100 partes del caucho bruto usado. El negro de humo usado para la mezcla de ejemplo es el negro de humo de acuerdo con la invención del ejemplo 3. Para la mezcla de referencia se usa el negro de humo del ejemplo de comparación 1.

20

Tabla 4

Sustancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª etapa	mezcla de referencia	mezcla de ejemplo
Buna EP G 545524	150	150
negro de humo	120	120

ES 2 575 366 T3

ZnO RS RAL 844.C	5	5
ácido esteárico EDENOR ST1 GS	2	2
LIPOXOL 4000	5	5
SUNPAR 150	50	50
total etapa 1	332	332
2ª etapa		
lote de etapa 1		
Vulkacit MERKAPTO C	1	1
Perkacit TBzTD	1,2	1,2
RHENOCURE TP/S	2	2
azufre	1,5	1,5

5 Las materias primas pueden obtenerse de los siguientes proveedores / fabricantes: Buna de Lanxess AG, LIPOXOL 4000 de Brenntag GmbH, SUNPAR 150 de Sun Oil Company (Bélgica) N.V., Vulkacit de Lanxess AG, Perkacit TBzTD (disulfuro de tetrabenciltiuram) de Flexsys N.V., RHENOCURE TP/S de Rheinchemie GmbH, ácido esteárico de Caldic B.V. (Alemania).

La mezcla de cauchos se prepara en dos etapas en una mezcladora interna de acuerdo con la tabla 5, usándose tiempos de mezclado económicamente aceptables.

10

Tabla 5:

Etapa 1		
Ajustes		
Unidad de mezclado	de	Werner & Pfeleiderer
Rozamiento		1:1
número de revoluciones	de	50 min ⁻¹
presión del punzón	del	5,5 bar
volumen vacío		1,6 l
grado de llenado		0,55
temperatura de flujo	de	80 °C
Proceso de mezclado	de	
0 a 3 min		Buna + negro de humo + ZnO + ácido esteárico + Sunpar 150
3 a 4 min		Lipoxol 4000
4 a 5 min		mezclado y extensión
temperatura de lote	de	120-140 °C
almacenamiento		24 h a temperatura ambiente
Etapa 2		
Ajustes		
Unidad de mezclado	de	como en la etapa 1 excepto:
número de revoluciones	de	40 min ⁻¹
grado de llenado		0,52
temperatura de flujo	de	80 °C
Proceso de mezclado	de	
0 a 2 min		lote de etapa 1 + Vulkacit + Perkacit + RHENOCURE + azufre
2 min		extensión y homogeneización* en laminadora-mezcladora de laboratorio y formación de una hoja homogeneizada de caucho (diámetro 200 mm, longitud 450 mm). Homogeneización: cortar 5x hacia la izquierda, 5x hacia la derecha y doblar así como volcar 5x con separación entre rodillos estrecha (3 mm) y 5x con separación entre rodillos ancha (6 mm) y a continuación extraer una hoja homogeneizada de caucho
temperatura de lote	de	90-105 °C

El procedimiento general para la preparación de mezclas de cauchos y sus vulcanizados está descrito en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

La prueba técnica de caucho se realiza de acuerdo con los procedimientos de prueba indicados en la tabla 6.

5

Tabla 6

Ensayo físico	Normas / condiciones
ML 1+4, 100 °C (2ª etapa)	DIN 53523/3, ISO 667
Prueba de vulcámetro, 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
$D_{\text{máx}} - D_{\text{mín}}$	
t10%	
t80% - t20%	
ensayo de tracción en el anillo, 23 °C (resistencia a la tracción, valores de tensión, alargamiento de rotura)	DIN 53504, ISO 37
dureza Shore-A, 23 °C	DIN 53 505
rebote de bola, 60 °C	DIN EN ISO 8307 bola de acero 19 mm, 28 g

En la tabla 7 están indicados los datos técnicos de caucho para mezcla en bruto y vulcanizado.

10

Tabla 7

Datos de mezcla en bruto	Unidad	Mezcla de referencia	Mezcla de ejemplo
ML(1+4) a 100 °C	[ME]	54	36
$D_{\text{máx}} - D_{\text{mín}}$	[dNm]	13,2	9,4
t 10% (170 °C)	[min]	0,7	1,2
t 90% (170 °C)	[min]	10,0	13,9
Datos de vulcanizado			
resistencia a la tracción	[MPa]	5,5	7,7
valor de tensión 100 %	[MPa]	2,8	1,2
valor de tensión 300 %	[MPa]	4,9	5,0
valor de tensión 300 %/100 %	[-]	1,8	4,2
alargamiento de rotura	[%]	370	480
dureza Shore-A	[SH]	58	44
rebote de bola, 60 °C	[%]	63,3	69,0

De los resultados en la tabla 7 puede distinguirse que en los tiempos de mezclado usados en este caso la mezcla de ejemplo que contiene el negro de humo de acuerdo con la invención es superior a la mezcla de referencia. La mezcla de ejemplo que contiene el negro de humo de acuerdo con la invención muestra una viscosidad más baja (valor ML), una resistencia a la tracción más alta, alargamiento de rotura y rebote de bola así como un valor de 300%/100% de valor de tensión más alto, que es una medida del refuerzo, que la mezcla de referencia.

15

Los resultados muestran que los negros de carbono de acuerdo con la invención (ejemplos 2-4) tienen un valor de DBP inferior a 100 ml/100 g. La ventaja de los negros de carbono de acuerdo con la invención se manifiesta en el barniz y en el plástico en una intensidad de color más alta y en el caucho en una viscosidad más baja y una resistencia a la tracción más alta.

20

Los negros de humo de acuerdo con la invención tienen en comparación con negros de horno, negros de gas y negros de canal la ventaja de que presentan una distribución de tamaño de partícula primaria y de tamaño de agregado más ancha.

25

REIVINDICACIONES

1. Negro de humo, **caracterizado por que** tiene un valor de DBP inferior a 100 ml/100 g, medido según la norma ASTM D 2414-00.
- 5 2. Negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la densidad de masa apisonada es superior a 300 g/l.
- 10 3. Procedimiento para la preparación de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se trituran negros de humo mecánicamente en un molino de bolas de rotor.
4. Uso de los negros de humo según la reivindicación 1 en dispersiones de negro de humo, sistemas de barniz, tintas, mezclas de plásticos y mezclas de cauchos.
- 15 5. Barniz, **caracterizado por que** contiene el negro de humo según la reivindicación 1.
6. Mezcla de plásticos, **caracterizada por que** contiene al menos un plástico y el negro de humo según la reivindicación 1.
- 20 7. Mezcla de cauchos, **caracterizada por que** contiene al menos un caucho y el negro de humo según la reivindicación 1.
8. Dispersión de negro de humo, **caracterizada por que** contiene el negro de humo según la reivindicación 1.