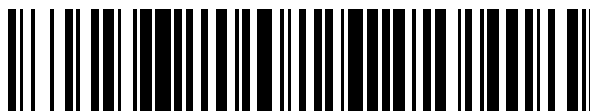


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 015**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2009 PCT/EP2009/064863**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2010 WO10055018**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2009 E 09748789 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2362885**

54 Título: **Granulado de negro de carbón, procedimiento para la preparación de granulado de negro de carbón y su uso**

30 Prioridad:

**11.11.2008 DE 102008043641**

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

**20.10.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERTZICK, MANFRED;  
HEISTER, WERNER;  
OSTENDORF, WILFRIED y  
KATZER, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 587 015 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

Granulado de negro de carbón, procedimiento para la preparación de granulado de negro de carbón y su uso

5 La invención se refiere a un granulado de negro de carbón, a un procedimiento para la preparación de granulado de negro de carbón así como a su uso.

10 Como es sabido se produce negro de carbón durante la preparación en forma de polvo finamente distribuido. Habitualmente no sólo es útil, sino extraordinariamente deseable transformar el polvo de negro de carbón en una forma de granulado para mejorar las propiedades de manipulación del producto (Donnet, J.-B. *et al.* Carbon Black Science and Technology, 2ª edición, Marcel Dekker, Inc. New York 1993, pág. 27-31). A estas propiedades de manipulación pertenecen por ejemplo:

- 15 • propiedades de almacenamiento, por ejemplo en un silo: resistencia durante la bajada, resistencia a la abrasión, capacidad de flujo, formación de puente, apelmazamiento, etc.,
- propiedades de transporte, por ejemplo en un camión o en el transporte neumático: tiempo de descarga, carga de polvo, resistencia a la abrasión, capacidad de flujo, formación de puente, etc.,
- 20 • procesabilidad, por ejemplo en la dosificación o dispersión: carga de polvo, capacidad de flujo, tiempos de dispersión, rendimiento de dispersión necesario, materiales de dispersión, etc.,
- propiedades físicas y de aplicación técnica, por ejemplo en caso de negros de carbón de pigmento para pinturas y barnices: poder colorante, intensidad de color, moteado, etc.

25 Se conoce una serie de procedimientos, según los cuales puede transformarse polvo de negro de carbón en condiciones secas o húmedas en la forma de granulado (Pietsch, W., Agglomeration Processes, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, pág. 133-227). Para la granulación de negro de carbón se usan de manera conocida a escala técnica dos procedimientos distintos. Éstos son la granulación en seco en tambor giratorio (documentos DE 1262238, US 2.422.989, EP 0360236, EP 0814133) y la granulación en húmedo en granuladoras mezcladoras de giro rápido. En el último procedimiento se mezcla de manera intensa en la granuladora mezcladora el negro de carbón en forma de polvo con agua, eventualmente añadiendo un aglutinante. Los granulados húmedos se secan a continuación en otra etapa de procedimiento. En general se usan granuladoras mezcladoras con árbol de púas. Éstas están constituidas por un tubo dispuesto en posición horizontal, estacionario (estator), con un árbol de púas que gira en el interior del mismo. Entre el eje del árbol de púas y la pared del tubo se encuentra el espacio de granulación que está a disposición para la granulación. En el espacio de granulación se transporta el negro de carbón desde la entrada en un extremo del tubo hacia la salida en el otro extremo del tubo mediante el árbol de púas giratorio. A este respecto se realiza la granulación mediante separación por giro del negro de carbón en la pared del tubo estacionario (documentos DE 1264412, US 3.607.086, US 3.787.161, US 4.222.727, EP 1464681).

40 La granulación en seco tiene su aplicación limitada. En general proporciona productos que pueden dispersarse bien con propiedades de transporte comparativamente malas. En particular los negros de horno altamente estructurados requieren una granulación en húmedo para obtener granulados de negro de carbón de resistencia y estabilidad adecuadas.

45 Una clara mejora de las propiedades de transporte pudo conseguirse a este respecto hasta ahora sólo a través de la adición de aglutinantes durante la granulación, lo que conduce sin embargo a un claro empeoramiento de la dispersabilidad. Además no es posible con frecuencia una adición de aglutinante, dado que esto representa una impurificación del producto y no está autorizado para numerosas aplicaciones.

50 Aunque ya está a disposición una serie de procedimientos de granulación en húmedo, es todavía poco satisfactoria la preparación de granulado de negro de carbón con propiedades de manipulación excelentes.

55 Por ejemplo se conoce por el documento US 2.828.191 un procedimiento para la preparación de granulado de negro de carbón, en el que se granula el polvo de negro de carbón y agua en una proporción en masa de agua del 35-45 % en un aparato con varios árboles mezcladores de púas dispuestos uno sobre otro con números de revoluciones en el intervalo entre 300 y 400 rpm. En caso de números de revoluciones mayores de 400 rpm resultan sin embargo granulados de negro de carbón que pueden dispersarse peor, que en mezclas de caucho se encuentran divididos de manera insuficiente. Por el documento US 2.872.336 se conoce un procedimiento para la preparación de granulado de negro de carbón estable en el transporte, añadiéndose al negro de carbón durante la formación de gránulos tetraborato de sodio con una proporción en masa del 0,1-0,7 %, con respecto al producto final seco. El granulado de negro de carbón resultante muestra una dureza de gránulos total e individual elevada.

65 Además se conoce por el documento DE 2255637 un procedimiento de formación de gránulos en húmedo para la preparación de granulado de negro de carbón, en el que la adición de agua se realiza en dos etapas. En una primera etapa se realiza el mezclado del negro de carbón con el 3-75 % del agua de formación de gránulos necesaria con

muy altas velocidades de cizallamiento, tal como por ejemplo en una trituradora de martillos o un dispositivo de micropulverización. A este respecto se seleccionan velocidades de giro en los dispositivos de 3500-6500 rpm. En la segunda etapa se introduce mediante mezclado finalmente el resto de agua. El granulado de negro de carbón resultante tiene el inconveniente de que presenta claramente resistencias elevadas.

5 Por los documentos de patente GB 847 697 A, US 3 406 426, US 3 018 171 A, DE 27 03 016 A1 y US 3 056 162 A se conocen granulados de negro de carbón que se granulan previamente en una 1ª granuladora mezcladora, con adición de un líquido de granulación, y se granulan finalmente en una 2ª granuladora mezcladora sin otra adición de líquido de granulación.

10 Los procedimientos conocidos permiten o bien la preparación de productos que pueden dispersarse comparativamente bien con malas propiedades de transporte o sin embargo la preparación de productos estables en transporte con propiedades de dispersión de moderadas a malas.

15 El objetivo de la invención es poner a disposición un granulado de negro de carbón que presente al mismo tiempo propiedades de transporte y dispersión excelentes.

20 Es objeto de la invención un granulado de negro de carbón que está caracterizado por que el valor APC, medido con una velocidad de transporte de 8 m/s y una carga de sólidos de 27 g/kg, es inferior o igual al 20 % en peso, preferentemente inferior o igual al 15 % en peso, de manera especialmente preferente inferior o igual al 12 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior o igual al 8 % en peso, y el valor de presión del filtro de 25 µm es inferior o igual a 5,0 bar·cm<sup>2</sup>/g, preferentemente inferior o igual a 2,0 bar·cm<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente inferior o igual a 0,7 bar·cm<sup>2</sup>/g, de manera muy especialmente preferente inferior o igual a 0,3 bar·cm<sup>2</sup>/g.

25 El valor APC caracteriza el comportamiento de desgaste y rotura del granulado de negro de carbón en el transporte a presión neumático. Se determinan las distribuciones de tamaño de partícula del granulado de negro de carbón antes y tras el transporte a través de un segmento de prueba. Por medio del aumento de la proporción de polvo del granulado de negro de carbón durante el transporte neumático pueden sacarse conclusiones sobre el comportamiento de transporte de los tipos de granulado de negro de carbón usados. El valor APC se determina usando un aparato de prueba de transporte neumático [Käferstein P., Mörl L., Dalichau J., Behns W., Anlage zum Schlussbericht des AiF-Projektes "Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten", proyecto de investigación n.º 11151 B, Magdeburg, 1999, pág. 17 - 21], introduciéndose la muestra de granulado, diferenciándose de esto, a través de un inyector Venturi. El aparato de prueba de transporte a presión neumático usado está descrito en el documento DE 102007025928.1. El aparato de prueba de transporte a presión neumático está constituido esencialmente por

- dos canales vibradores,
- una válvula reguladora del flujo de aire,
- un inyector Venturi,
- 40 • un segmento de transporte ("lazo + arco"),
- un aparato medidor de difracción láser,
- una caja de aire de escape y
- una caja de aislamiento acústico.

45 La figura 1 muestra la estructura de un aparato transportador:

- 1 canal de vibración, segmento de carga,
- 2 canal de vibración, medición de referencia,
- 3 inyector Venturi,
- 50 4 espectrómetro de difracción láser,
- 5 válvula reguladora del flujo de aire,
- 6 caja de aire de escape,
- 7 segmento de carga.

55 La caja de aislamiento acústico tiene la dimensión 1,9 \* 1,3 \* 1,0 m (L/H/B). Las tuberías de acero inoxidable tienen un diámetro interno de 44 mm. El lazo tiene un perímetro de 1,5 m. El arco tiene una longitud de 0,5 m. El aire y la presión de transporte necesaria se refieren a la red de aire comprimido (6 bar). Por medio de la válvula reguladora de flujo de aire se ajusta el flujo de aire o la velocidad del aire, estando diseñada la instalación para un flujo de aire máximo de 180 m<sup>3</sup>/h. La velocidad del aire se ajusta a 8 m/s, con respecto a la sección transversal del tubo de 44 mm. La dosificación de los granulados de negro de carbón en el tubo de bajada se realiza a través de un canal de vibración. El canal de vibración y al abertura del tubo de bajada están cercados para el fin del aislamiento acústico. Para el llenado del embudo puede abrirse una tapa de plástico transparente. La velocidad de transporte en el canal de vibración se selecciona de modo que resulte una carga de sólidos de 27 g/kg de aire. Para la introducción del negro de carbón en el segmento de transporte se requiere un inyector Venturi. El inyector tiene un diámetro en el punto estrecho de 22 mm y un segmento de aceleración de 50 mm (longitud de la alimentación de granulado de negro de carbón a través de un embudo hasta el extremo de difusor). Tras el inyector sigue el segmento de

## ES 2 587 015 T3

- transporte (lazo + arco), en el que se solicitan los granulados de negro de carbón. A continuación llega el negro de carbón a través de un embudo al rayo láser ensanchado del aparato medidor de difracción láser. La distribución de tamaño de partícula se registra. El flujo de partículas de aire llega a través de la caja de aire de escape a la tubería de succión y con ello al sistema de extracción del edificio. Para una medición de referencia sin sollicitación de los granulados de negro de carbón está a disposición el segundo canal de vibración. En este caso conduce el tubo de bajada correspondiente directamente al embudo y a la zona de medición de la difracción láser y a continuación igualmente a la tubería de succión. El valor APC es la diferencia de la proporción de tamaño de partícula <125 µm en % en peso tras el transporte neumático de los granulados de negro de carbón y de la proporción de tamaño de partícula <125 µm en % en peso de los granulados de negro de carbón no solicitados (sin transporte neumático).
- El valor de presión del filtro de 25 µm se determina de acuerdo con la norma DIN EN 13900-5 usando un tamiz de 25 µm del tipo filtro circular de 4 capas, la capa más fina = malla cuadrada 25 µm de la empresa GKD-Gebr. Kufferath.
- El granulado de negro de carbón puede ser un negro de horno, negro de lámpara, negro termal, negro de canal, negro de gas, negro de plasma, negro de horno voltaico, negro de acetileno, negro de inversión, conocido por el documento DE 19521565, negro de carbón que contiene Si, conocido por el documento WO 98/45361 o DE 196113796, negro de carbón que contiene metal, conocido por el documento WO 98/42778, o negro de carbón que contiene metal pesado, tal como se produce éste por ejemplo en la producción de gas de síntesis como producto secundario.
- El granulado de negro de carbón puede tener una superficie específica, medida según Brunauer, Emmett y Teller (BET según la norma ASTM 6556-01a) por medio de la adsorción de nitrógeno, de 10-1200 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 15-600 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 18-400 m<sup>2</sup>/g, de manera muy especialmente preferente de 40-300 m<sup>2</sup>/g.
- El granulado de negro de carbón puede tener una superficie específica, medida según STSA (ASTM D-5816-99), de 15-400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 20-300 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 50-250 m<sup>2</sup>/g.
- El granulado de negro de carbón puede tener un índice de absorción de aceite (valor OAN según la norma ASTM D-2414-01 con aceite de parafina Marcol 82) de 20-200 ml/100 g, preferentemente de 30-160 ml/100 g, de manera especialmente preferente de 40-140 ml/100 g, de manera muy especialmente preferente de 80-135 ml/100 g.
- Das granulado de negro de carbón puede tener una dureza de gránulo individual, medida en la fracción gruesa de 0,5-0,71 mm, de 0,1-8,0 g, preferentemente de 1,0-6,0 g, de manera especialmente preferente de 1,5-3,5 g. La dureza de gránulo individual se mide de acuerdo con la norma ASTM 5230, con la diferencia de que los granulados de la fracción gruesa de 0,5-0,71 mm se miden usando un aparato medidor que puede manejarse manualmente con la designación GFP (manual) de la empresa ETEWE GmbH en Karlsruhe.
- El granulado de negro de carbón puede tener una proporción fina de 5 min (ASTM D-1508-01) inferior al 20 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 2 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 1 % en peso.
- El granulado de negro de carbón puede tener un abrasión de 18 min inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 2 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 1 % en peso. La abrasión de 18 min se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1508, con la diferencia de que la proporción fina de < 125 µm se separa ya tras un tiempo de tamizado de 2 min en lugar de 5 min y a continuación se solicita la muestra retenida aproximadamente durante otros 18 min en lugar de 15 min en el tamiz.
- El granulado de negro de carbón puede tener una densidad aparente (ASTM D-1513-05) de 100-800 g/l, preferentemente de 200-650 g/l, de manera especialmente preferente de 300-500 g/l, de manera muy especialmente preferente de 340-430 g/l.
- El granulado de negro de carbón puede tener un tamaño de granulado promedio Q3:50 % de 150-1500 µm, preferentemente de 250-900 µm, de manera especialmente preferente de 400-750 µm, de manera muy especialmente preferente de 450-700 µm. El tamaño de granulado promedio Q3:50 % se determina a partir de la distribución de tamaño de grano del granulado. La suma de distribución volumétrica Q3 se determina usando un aparato medidor comercial con la designación CAMSIZER de la empresa Retsch GmbH en Haan, equipado con fuente de luz superficial y dos cámaras CCD para el registro de imágenes así como con un canal de dosificación DR100-45 con embudo de alimentación para la alimentación de productos. Los tamaños de granulado con los que la suma de distribución recorre el 10 % (=Q3:10 %), 50 % (=Q3:50 %) y 90 % (=Q3:90 %) se consultan como magnitudes características.
- El granulado de negro de carbón puede tener un valor NSP inferior al 100 % en peso, preferentemente inferior al 50 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente

inferior al 25 % en peso. El valor NSP es la proporción de granulado no esférico. El valor NSP se determina usando un aparato medidor comercial con la designación CAMSIZER de la empresa Retsch GmbH en Haan. Éste calcula de cada una de las partículas de granulado ópticamente registradas la esfericidad (superficie de proyección con respecto al perímetro al cuadrado). El valor NSP caracteriza la proporción porcentual de las partículas de granulado (con respecto al número) cuya esfericidad sea inferior a 0,9 (esfera = 1).

El granulado de negro de carbón puede tener un valor de presión del filtro de 5  $\mu\text{m}$  inferior a 100 bar  $\text{cm}^2/\text{g}$ , preferentemente inferior a 50 bar  $\text{cm}^2/\text{g}$ , de manera especialmente preferente inferior a 20 bar  $\text{cm}^2/\text{g}$ , de manera muy especialmente preferente inferior a 10 bar  $\text{cm}^2/\text{g}$ . La prueba de presión del filtro de 5  $\mu\text{m}$  se realiza de acuerdo con la norma DIN EN 13900-5 usando un tamiz de 5  $\mu\text{m}$  del tipo Porostar de la empresa Haver & Boeker.

El granulado de negro de carbón puede tener una superficie de defecto total en la prueba de película plana inferior a 500 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 50 ppm, de manera muy especialmente preferente inferior a 30 ppm. La superficie de defecto total se determina en una prueba de película plana. La prueba de película plana tiene como objetivo facilitar una información cuantitativa sobre la distribución de negro de carbón y las propiedades de una nueva dilución de concentrados de negro de carbón/plástico. Ésta se realiza de acuerdo con el proyecto de norma DIN EN 13900-6 usando un sistema automático de análisis de calidad de película de la empresa OCS (optical control systems) en Witten. La evaluación cuantitativa se realiza por medio de procesamiento de imágenes electrónico (software winfs5 de la empresa OCS) en luz transmitida. Para ello se diluyen los concentrados de negro de carbón/plástico que van a someterse a prueba en un polímero de injerto adecuado con ayuda de una prensa extrusora de un solo husillo hasta obtener una concentración de negro de carbón del 1 % y se procesan para dar películas planas. Las películas planas fabricadas se evalúan cuantitativamente en línea por medio de procesamiento de imágenes electrónico en el procedimiento de luz transmitida.

En esta prueba se evalúan por ensayo 7,5  $\text{m}^2$  de película. A este respecto, el sistema de cámara aprovecha la reducción de la transmisión de luz provocada por aglomerados de negro de carbón e impurezas para detectar ésta como defectos. Para la evaluación de la calidad de la película se determinan y se clasifican defectos a partir de una superficie que corresponde al tamaño de una sección transversal redonda de 50  $\mu\text{m}$ , en 10 clases de tamaño. Además se calcula la superficie de defectos total de la película en ppm. El valor umbral en el caso de la evaluación microscópica y del sistema de análisis de película se ajusta al nivel 35. El valor umbral del nivel 35 significa que sólo se identifican defectos como tales cuando la transmisión de luz se reduce por debajo del 35 % del valor previo. Dado que los valores de transmisión de luz de la película están sujetos a ciertas oscilaciones en anchura y longitud, se calcula de nuevo continuamente el valor umbral absoluto. El valor de gris que regula el tiempo de exposición de la película se regula posteriormente de manera automática. Si la película durante la medición se vuelve oscura y el valor de gris ajustado no puede ajustarse posteriormente se finaliza la medición automáticamente. En caso de duda puede repetirse entonces la medición. El valor de gris se demuestra con un valor de 170.

El granulado de negro de carbón puede tener una dureza de dispersión (norma DIN EN 13900-2) inferior a 200, preferentemente inferior a 50, de manera especialmente preferente inferior a 30, de manera muy especialmente preferente inferior a 20.

El granulado de negro de carbón puede estar libre de aglutinante o puede contener aglutinante.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de granulado de negro de carbón que está caracterizado por que se granula previamente polvo de negro de carbón con flujo de masas constante en una primera granuladora mezcladora con adición de un líquido de granulación y se granula finalmente en una segunda granuladora mezcladora sin otra adición de líquido de granulación y el número de revoluciones del rotor de la segunda granuladora mezcladora se encuentra en el intervalo de 450 - 1000 rpm.

Preferentemente, la primera granuladora mezcladora puede ser de giro rápido. El número de revoluciones del rotor puede ser entre 300-1000 rpm, preferentemente entre 450-900 rpm, de manera especialmente preferente entre 600-800 rpm.

El número de revoluciones del rotor de la segunda granuladora mezcladora puede ser entre 450-900 rpm, preferentemente entre 600-800 rpm.

El polvo de negro de carbón puede alimentarse a la entrada de la primera granuladora mezcladora con ayuda de una dosificación de flujo de masas o flujo volumétrico. Para ello pueden usarse esclusas de rueda celular, tornillos sin fin, balanzas de dosificación de flujo de masas, tornillos sin fin de dosificación, balanzas de dosificación de rotor, etc. La medición del flujo de masas puede realizarse con un sistema de placa deflectora. El caudal de negro de carbón de la granuladora mezcladora puede ser por tanto igual a la velocidad de transporte del elemento de dosificación y por consiguiente puede ajustarse en amplios límites.

El polvo de negro de carbón puede ser un negro de horno, negro de lámpara, negro termal, negro de canal, negro de gas, negro de plasma, negro de arco voltaico, negro de acetileno, negro de inversión, conocido por el documento DE

## ES 2 587 015 T3

19521565, negro de carbón que contiene Si, conocido por el documento WO 98/45361 o DE 196113796, negro de carbón que contiene metal, conocido por el documento WO 98/42778, o negro de carbón que contiene metal pesado, tal como se produce por ejemplo en la producción de gas de síntesis como producto secundario.

5 El polvo de negro de carbón puede tener una superficie específica, medida según Brunauer, Emmett y Teller (BET) por medio de la adsorción de nitrógeno, de 10-1200 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 15-600 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 18-400 m<sup>2</sup>/g, de manera muy especialmente preferente de 40-300 m<sup>2</sup>/g.

10 El polvo de negro de carbón puede tener una superficie específica, medida según STSA, de 15-400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 20-300 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 50-250 m<sup>2</sup>/g.

15 El polvo de negro de carbón puede tener índice de absorción de aceite (valor OAN) de 20-200 ml/100 g, preferentemente de 30-160 ml/100 g, de manera especialmente preferente de 40-140 ml/100 g, de manera muy especialmente preferente de 80-135 ml/100 g.

El líquido de granulación puede alimentarse, de manera muy próxima a la entrada, a la entrada de la primera granuladora mezcladora. Esto puede realizarse a una presión de 3 a 7 bar por medio de varias boquillas pulverizadoras que pueden estar montadas en varios soportes de boquillas pulverizadoras.

20 Como líquido de granulación pueden usarse agua o hidrocarburos, por ejemplo bencina o ciclohexano, con o sin adición de aglutinantes, por ejemplo melaza, azúcar, ligninsulfonatos así como numerosas otras sustancias solas o en combinación entre sí.

25 El granulado de negro de carbón procedente de la granuladora mezcladora puede secarse a continuación. La temperatura de la secadora puede ascender a entre 100 °C y 300 °C, preferentemente a entre 140 ° y 200 °C. La temperatura del granulado de negro de carbón en la salida de la secadora puede ascender a entre 30 °C y 140 °C, preferentemente a entre 40 °C y 70 °C.

30 El estator de la granuladora mezcladora puede calentarse durante la granulación hasta una temperatura entre 20 °C y 150 °C, preferentemente hasta de 80 °C a 120 °C, para impedir en gran parte una adhesión del negro de carbón con la pared del estator.

35 El tiempo de permanencia del negro de carbón en las granuladoras mezcladoras de giro rápido conectadas en serie, que se calcula a partir del cociente "espacio de granulación de la granuladora mezcladora / flujo volumétrico de polvo de negro de carbón", puede ser de entre 50-500 s, preferentemente de entre 100-350 s, de manera especialmente preferente de entre 150-250 s.

40 La cantidad de llenado y el tiempo de permanencia pueden alargarse elevando la salida con respecto a la entrada. El ángulo que resulta a este respecto entre el eje de la granuladora y la horizontal puede modificarse entre 0 ° y 15 °.

La temperatura del negro de carbón en las granuladoras mezcladoras puede ser de entre 10-100 °C, preferentemente de entre 30-90 °C, de manera especialmente preferente de entre 50-80 °C.

45 La velocidad periférica máxima de las herramientas de mezclado en las granuladoras mezcladoras de giro rápido puede ser de entre 10-50 m/s, preferentemente de entre 12-30 m/s, de manera especialmente preferente de entre 15-25 m/s.

50 Como granuladoras mezcladoras de giro rápido pueden usarse granuladoras mezcladoras de capa anular, por ejemplo de la empresa Ruberg-Mischtechnik o Lödige en Paderborn, u otras granuladoras mezcladoras de flujo, equipadas con un árbol de puntas o de pásas u otras herramientas de mezclado, que están montadas en el árbol mezclador de giro rápido, por ejemplo clavijas, paletas o palas.

55 Las pásas pueden estar dispuestas en tres hélices alrededor del árbol de pásas. La distancia a la pared de las pásas puede ascender a de 4 mm a 15 mm, preferentemente de 4 mm a 6 mm.

La primera granuladora mezcladora puede ser una granuladora mezcladora de capa anular, tal como se conoce por el documento EP 1464681.

60 La segunda granuladora mezcladora puede ser igualmente una granuladora mezcladora de capa anular, tal como se conoce por el documento EP 1464681, con la diferencia de que no son necesarios dispositivos para la adición de líquido de granulación.

65 El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse con dos granuladoras mezcladoras de capa anular conectadas en serie con árbol de pásas. La estructura de una conexión en serie de este tipo (RMG 1 (A) y RMG 2 (B)) así como de una granuladora mezcladora de capa anular de este tipo están representadas esquemáticamente en la figura 2.

La granuladora puede estar constituida en cada caso por un tubo o artesa 1 estacionario dispuesto de manera horizontal, el estator, y un árbol de púas 2 giratorio dispuesto axialmente en el interior del mismo con las púas 3 dispuestas en forma helicoidal. El árbol de púas se acciona con un motor de accionamiento 4. Entre el árbol de púas 2 y el estator 1 se encuentra el espacio de granulación de la granuladora. El polvo de negro de carbón puede alimentarse a la granuladora mezcladora de capa anular en la entrada 5. En la zona de la entrada puede encontrarse en el árbol de púas un tornillo sin fin transportador 6 que transporta el negro de carbón en dirección axial hacia la salida 7. El estator 1 puede estar realizado con doble pared y permite la regulación de la temperatura de la pared del estator con ayuda de un líquido 8. A lo largo del estator pueden encontrarse orificios pasantes 9, a través de los cuales pueden insertarse boquillas pulverizadoras para la adición del líquido de granulación.

Los granulados de negro de carbón de acuerdo con la invención pueden usarse como carga, sustancia de refuerzo, estabilizador UV, negro conductor o pigmento. Los negros de carbón de acuerdo con la invención pueden usarse en caucho, plástico, tintas de impresión, tintas, tintas para impresoras de chorro de tinta, tóneres, barnices, pinturas, papel, betún, hormigón y otros materiales de construcción. Los negros de carbón de acuerdo con la invención pueden usarse como agente de reducción en metalurgia.

Los granulados de negro de carbón de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que son muy estables en transporte y al mismo tiempo pueden dispersarse fácilmente.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que pueden conseguirse caudales muy altos.

#### Ejemplos:

Los polvos de negro de carbón usados de los ejemplos 1 a 8 se preparan de acuerdo con el documento DE 19521565.

Los polvos de negro de carbón usados de los ejemplos 9 y 10 se preparan de acuerdo con el documento US 2002/0156177 A1.

#### Preparación de los granulados de negro de carbón - ejemplos de comparación

Los negros de carbón de comparación se preparan en una granuladora mezcladora de capa anular con árbol de púas (RMG 800 de la empresa Ruberg Mischtechnik KG) con una longitud de artesa de 1950 mm y un diámetro interno de artesa de 620 mm. El diámetro del árbol asciende a 150 mm. Las púas están dispuestas en tres hélices alrededor del árbol de púas y tienen un diámetro de 15-16 mm. La distancia a la pared de las púas asciende a de 4 a 10 mm. Se regula la temperatura de la granuladora con agua a 95 °C. La alimentación del líquido de granulación se realiza a través de dos soportes de boquilla con en cada caso dos boquillas pulverizadoras a una presión de líquido de granulación en las boquillas pulverizadoras de 3,5 bar constantes. La dirección de pulverización de las boquillas tiene un ángulo de 45 ° con respecto a y hacia la dirección de flujo del negro de carbón. Las boquillas pulverizadoras se posicionan a este respecto a ser posible de manera próxima a la entrada de negro de carbón en el RMG 800, para obtener una optima acción de la granulación por la longitud que queda del RMG 800. Como aglutinante se añade al líquido de granulación ligninsulfonato de sodio en una concentración de 0-2000 ppm. Los gránulos de negro de carbón se secan a continuación en una secadora de tambor a 180 °C.

#### Preparación de los granulados de negro de carbón - ejemplos de acuerdo con la invención

Con las dos granuladoras mezcladoras de capa anular conectadas en serie según la figura 2 se granulan distintos tipos de negro de carbón de acuerdo con la invención. La primera granuladora mezcladora de capa anular (RMG 800 de la empresa Ruberg Mischtechnik KG) tiene una longitud de artesa de 1950 mm y un diámetro interno de 620 mm. El diámetro del árbol asciende a 150 mm. La segunda granuladora mezcladora de capa anular (RMG 600 de la empresa Ruberg Mischtechnik KG) tiene una longitud de artesa de 2180 mm y un diámetro interno de artesa de 515 mm. El diámetro del árbol asciende a 290 mm. Las púas en las dos granuladoras mezcladoras de capa anular están dispuestas en tres hélices alrededor del árbol de púas y tienen un diámetro de 15-16 mm. La distancia a la pared de las púas asciende a de 4 a 10 mm. Se regula la temperatura de la granuladora con agua a 95 °C. La alimentación del líquido de granulación en la primera granuladora mezcladora de capa anular se realiza a través de dos soportes de boquilla con en cada caso dos boquillas pulverizadoras con una presión de líquido de granulación en las boquillas pulverizadoras de 3,5 bar constantes. La dirección de pulverización de las boquillas tiene un ángulo de 45 ° con respecto a y hacia la dirección de flujo del negro de carbón. Las boquillas pulverizadoras se posicionan a este respecto a ser posible de manera próxima a la entrada de negro de carbón en el RMG 800, para obtener una optima acción de la granulación por la longitud que queda del RMG 800. Como aglutinante se añade al líquido de granulación ligninsulfonato de sodio en una concentración de 0-2000 ppm. Los gránulos de negro de carbón se secan a continuación en una secadora de tambor a 180 °C.

Los negros de carbón de comparación y los granulados de negro de carbón de acuerdo con la invención se preparan con los parámetros de procedimiento indicados en la tabla 1.

Las propiedades analíticas y de aplicación técnica de los granulados de negro de carbón secados están agrupadas en la tabla 2a y 2b.



Tabla 1

Negro de carbón de partida y parámetros de procedimiento	Granulado de comparación ejemplo 1	Granulado de comparación ejemplo 2	Granulado de comparación ejemplo 3	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 4	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 5	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 6	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 7	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 8	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 9	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 10
BET de polvo de negro de carbón [m <sup>2</sup> /g]	ejemplo 1 126	ejemplo 2 102	ejemplo 3 75	ejemplo 4 126	ejemplo 5 126	ejemplo 6 126	ejemplo 7 102	ejemplo 8 75	ejemplo 9 19	ejemplo 10 19
STSA de polvo de negro de carbón [m <sup>2</sup> /g]	85	82	74	85	85	85	82	74	18	19
OAN de polvo de negro de carbón [m <sup>2</sup> /g]	115	98	101	115	115	115	98	101	80	135
Flujo másico de negro de carbón [kg/h]	1530	1680	1760	1530	1530	1790	1680	1760	1620	1710
Número de revoluciones de RMG 1 [min-1]	680	600	620	600	750	750	750	750	750	750
Consumo de corriente de RMG 1 [A]	93	80	83	49	51	52	53	52	51	53
Número de revoluciones de RMG 2 [min-1]	-	-	-	600	700	700	700	700	700	700
Consumo de corriente de RMG 2 [A]	-	-	-	53	50 - 60	55 - 65	55 - 65	55 - 65	54 - 63	55 - 64
Temperatura de secadora [°C]	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180

Tabla 2a

Análisis	Granulado de comparación ejemplo 1	Granulado de comparación ejemplo 2	Granulado de comparación ejemplo 3	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 4	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 5	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 6	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 7	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 8	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 9	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 10
Valor APC [% en peso]	26	30	21	16	12	13	14	6	8	8
Valor de presión del filtro, 25 $\mu\text{m}$ [bar $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	1,9
Valor de presión del filtro, 5 $\mu\text{m}$ [bar $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	34	5	9	30	19	28	2	4	35	
Dureza de granulo individual [g]	2,5	2,5	2,9	2,5	2,3	2,4	2,3	2,8	6,5	7,0
Dureza de dispersión [-]	14	22	30	20	19	19	18	27	20	14
Superficie de defectos total de prueba de película plana [ppm]	39	15	28	35	33	29	15	26	10	15

Tabla 2b

Análisis	Granulado de comparación ejemplo 1	Granulado de comparación ejemplo 2	Granulado de comparación ejemplo 3	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 4	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 5	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 6	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 7	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 8	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 9	Granulado de negro de carbón de acuerdo con la invención ejemplo 10
Proporción fina, 2 min [%]	1,5	1,8	1,6	1,0	0,4	0,6	0,5	0,4	-	-
Proporción fina, 5 min [%]	4,4	-	-	-	0,8	0,9	-	-	-	-
Proporción fina, 10 min [%]	6,8	-	-	-	1,0	1,2	1,0	0,7	1,8	2,0
Abrasión, 18 min [%]	8,4	5,2	3,2	2,0	1,5	1,9	1,0	0,9	1,0	1,3
Densidad aparente [g/l]	336	370	380	352	354	372	380	408	400	345
Diámetro de granulado promedio Q3:50 [%]	735	920	790	650	500	500	470	590	600	550
Q3:90 [%]	1160	1530	1430	1300	1050	994	810	1280	1210	1170
Q3:10 [%]	230	420	290	280	270	284	270	250	230	210
Valor NSP [%]	41	28	29	23	18	17	21	21	18	21

Procedimientos de determinación:

Los datos analíticos y de aplicación técnica de los granulados de negro de carbón se determinan según las siguientes normas o de acuerdo con las siguientes normas:

- 5 Superficie BET: según la norma ASTM 6556-01a.
- Superficie STSA: según la norma ASTM D-5816-99.
- 10 Índice de absorción de aceite: según la norma ASTM D-2414-01. Para la determinación del índice de absorción de aceite se usa el aceite de parafina de la empresa Exxon, Marcol 82.
- Dureza de granulado individual: de acuerdo con la norma ASTM 5230, con la diferencia de que los granulados de la fracción gruesa de 0,5-0,71 mm se miden usando un aparato medidor que puede manejarse manualmente con la designación GFP (manual) de la empresa ETEWE GmbH en Karlsruhe.
- 15 Proporción fina de < 125 µm: de acuerdo con la norma ASTM D-1508-01, con la diferencia de que de manera adicional a la proporción fina tras un tiempo de cribado de 5 min se determina también la proporción fina tras un tiempo de cribado de 2 min y 10 min.
- 20 Abrasión, 18 min: de acuerdo con la norma ASTM D 1508, con la diferencia de que la proporción fina de < 125 µm se separa ya tras un tiempo de cribado de 2 min en lugar de 5 min y a continuación se solicita la muestra retenida aproximadamente durante otros 18 min en lugar de 15 min en el tamiz.
- 25 Valor APC: el valor APC caracteriza el comportamiento de desgaste y rotura del granulado de negro de carbón en el transporte a presión neumático. Se determinan las distribuciones de tamaño de partícula del granulado de negro de carbón antes y tras el transporte a través de un segmento de prueba. Por medio del aumento de la proporción de polvo del granulado de negro de carbón durante el transporte neumático pueden sacarse conclusiones sobre el comportamiento de transporte de los tipos de granulado de negro de carbón usados.
- 30 El valor APC se determina usando un aparato de prueba de transporte neumático [Käferstein P., Mörl L., Dalichau J., Behns W., Anlage zum Schlussbericht des AiF-Projektes "Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten", proyecto de investigación n.º 11151 B, Magdeburg, 1999, pág. 17 - 21], introduciéndose la muestra de granulado, diferenciándose de esto a través de un inyector Venturi. El aparato de prueba de transporte a presión neumático usado está descrito en el documento DE 102007025928.1. El aparato de prueba de transporte a presión neumático está constituido esencialmente por
- 35
- dos canales vibradores,
  - una válvula reguladora del flujo de aire,
  - 40 • un inyector Venturi,
  - un segmento de transporte ("lazo + arco"),
  - un aparato medidor de difracción láser,
  - una caja de aire de escape y
  - una caja de aislamiento acústico.
- 45 La figura 1 muestra un dibujo del aparato de prueba de transporte a presión neumático usado.
- La caja de aislamiento acústico tiene la dimensión 1,9 \* 1,3 \* 1,0 m (L/H/B). Las tuberías de acero inoxidable tienen un diámetro interno de 44 mm. El lazo tiene un perímetro de 1,5 m. El arco tiene una longitud de 0,5 m.
- 50 El aire y la presión de transporte necesaria se refieren a la red de aire comprimido (6 bar). Por medio de la válvula reguladora de flujo de aire se ajusta el flujo de aire o la velocidad del aire, estando diseñada la instalación para un flujo de aire máximo de 180 m³/h. En los ensayos se ajusta una velocidad del aire de 8 m/s, con respecto a la sección transversal del tubo de 44 mm.
- 55 La dosificación de los granulados de negro de carbón en el tubo de bajada se realiza a través de un canal de vibración. El canal de vibración y al abertura del tubo de bajada están cercados para el fin del aislamiento acústico. Para el llenado del embudo puede abrirse una tapa de plástico transparente. En los presentes ensayos, la velocidad de transporte en el canal de vibración se selecciona de modo que resulte una carga de sólidos de 27 g/kg de aire.
- 60 Para la introducción del negro de carbón en el segmento de transporte se requiere un inyector Venturi. El inyector tiene un diámetro en el punto estrecho de 22 mm y un segmento de aceleración de 50 mm (longitud de la alimentación de granulado de negro de carbón a través de un embudo hasta el extremo de difusor).
- 65 Tras el inyector sigue el segmento de transporte (lazo + arco), en el que se solicitan los granulados de negro de carbón. A continuación llega el negro de carbón a través de un embudo al rayo láser ensanchado del aparato

medidor de difracción láser. La distribución de tamaño de partícula se registra. El flujo de partículas de aire llega a través de la caja de aire de escape a la tubería de succión y con ello al sistema de extracción del edificio.

5 Para una medición de referencia sin sollicitación de los granulados de negro de carbón está a disposición el segundo canal de vibración. En este caso conduce el tubo de bajada correspondiente directamente al embudo y a la zona de medición de la difracción láser y a continuación igualmente a la tubería de succión.

10 El valor APC es la diferencia de la proporción de tamaño de partícula <125 µm en % en peso tras el transporte neumático de los granulados de negro de carbón y de la proporción de tamaño de partícula <125 µm en % en peso de los granulados de negro de carbón no solicitados (sin transporte neumático).

15 Distribución de tamaño de grano del granulado: la suma de distribución volumétrica Q3 se determina usando un aparato medidor comercial con la designación CAMSIZER de la empresa Retsch GmbH en Haan, equipado con fuente de luz superficial y dos cámaras CCD para el registro de imágenes así como con un canal de dosificación DR100-45 con embudo de alimentación para la alimentación de productos. Los tamaños de granulado con los que la suma de distribución recorre el 10 % (=Q3:10 %), 50 % (=Q3:50 %) y 90 % (=Q3:90 %) se consultan como magnitudes características..

20 Proporción de granulados no esféricos (NSP): el valor NSP se determina usando un aparato medidor comercial con la designación CAMSIZER de la empresa Retsch GmbH en Haan. Éste calcula de cada una de las partículas de granulado ópticamente registradas la esfericidad (superficie de proyección con respecto al perímetro al cuadrado). El valor NSP caracteriza la proporción porcentual de las partículas de granulado (con respecto al número) cuya esfericidad sea inferior a 0,9 (esfera = 1).

25 Dureza de granulado total (*mass strength*): según la norma ASTM D-1937-05

Densidad aparente: según la norma ASTM D-1513-05.

30 Prueba de presión del filtro, 25 µm / 5 µm: de acuerdo con la norma DIN EN 13900-5 usando un tamiz de 25 µm del tipo filtro circular de 4 capas, la capa más fina = malla cuadrada 25 µm de la empresa GKD-Gebr. Kufferath o usando un tamiz de 5 µm del tipo Porostar de la empresa Haver & Boeker.

35 Prueba de película plana: la prueba de película plana tiene como objetivo facilitar una información cuantitativa sobre la distribución de negro de carbón y las propiedades de una nueva dilución de concentrados de negro de carbón/plástico. Ésta se realiza de acuerdo con el proyecto de norma DIN EN 13900-6 usando un sistema automático de análisis de calidad de película de la empresa OCS (optical control systems) en Witten. La evaluación cuantitativa se realiza por medio de procesamiento de imágenes electrónico (software winfs5 de la empresa OCS) en luz transmitida.

40 Para ello se diluyen los concentrados de negro de carbón/plástico que van a someterse a prueba en un polímero de injerto adecuado con ayuda de una prensa extrusora de un solo husillo hasta obtener una concentración de negro de carbón del 1 % y se procesan para dar películas planas. Las películas planas fabricadas se evalúan cuantitativamente en línea por medio de procesamiento de imágenes electrónico en el procedimiento de luz transmitida.

45 En esta prueba se evalúan por ensayo 7,5 m<sup>2</sup> de película. A este respecto, el sistema de cámara aprovecha la reducción de la transmisión de luz provocada por aglomerados de negro de carbón e impurezas para detectar ésta como defectos.

50 Para la evaluación de la calidad de la película se determinan y se clasifican defectos a partir de una superficie que corresponde al tamaño de una sección transversal redonda de 50 µm, en 10 clases de tamaño. Además se calcula la superficie de defectos total de la película en ppm.

55 El número de defectos hallado depende a este respecto muy esencialmente de la sensibilidad/valor umbral ajustado en el software. Una comparación entre evaluaciones microscópicas de luz y del sistema de análisis de película ha mostrado que un valor umbral designado con nivel 35 proporciona resultados comparables. El valor umbral del nivel 35 significa que sólo se identifican defectos como tales cuando la transmisión de luz se reduce por debajo del 35 % del valor previo. Dado que los valores de transmisión de luz de la película están sujetos a ciertas oscilaciones en anchura y longitud, se calcula de nuevo continuamente el valor umbral absoluto. El valor de gris que regula el tiempo de exposición de la película se regula posteriormente de manera automática. Si la película durante la medición se vuelve oscura y el valor de gris ajustado no puede ajustarse posteriormente se finaliza la medición automáticamente. En caso de duda puede repetirse entonces la medición. El valor de gris se demuestra con un valor de 170.

65 Dureza de dispersión: según la norma DIN EN 13900-2.

La ventaja de los granulados de negro de carbón de acuerdo con la invención (ejemplos 4-10) es que son muy estables en transporte y al mismo tiempo pueden dispersarse fácilmente. Esto se manifiesta en un valor APC (velocidad de transporte de 8 m/s, carga de sólidos de 27 g por kg de aire) inferior al 20 % en peso, mientras que el valor APC de los ejemplos de comparación (ejemplo 1-3) es superior al 25 % en peso. También muestran los granulados de negro de carbón de acuerdo con la invención claras ventajas en la abrasión. En las propiedades de dispersión caracterizadas por el valor de presión del filtro, la dureza de gránulo individual, la dureza de dispersión y la superficie de defectos total en la prueba de película plana, muestran los granulados de negro de carbón de acuerdo con la invención (ejemplo 4-10) propiedades de dispersión igual de buenas que los ejemplos comparativos (ejemplo 1-3). A modo de ejemplo, el valor de presión del filtro de 25  $\mu\text{m}$  es en todos los casos inferior o igual a 2 bar  $\text{cm}^2/\text{g}$ . El valor de presión del filtro de 5  $\mu\text{m}$  es para los ejemplos 4-8 inferior o igual a 30 bar  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Estas propiedades de granulado excelentes pueden conseguirse en el procedimiento de acuerdo con la invención incluso con caudales comparativamente altos, tal como muestra la comparación del ejemplo 1 con el ejemplo 6.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Granulado de negro de carbón, **caracterizado por que** el valor APC, medido con una velocidad de transporte de 8 m/s y una carga de sólidos de 27 g/kg, es inferior o igual al 20 % en peso y el valor de presión del filtro de 25 µm es inferior a 5 bar cm<sup>2</sup>/g.
- 10 2. Procedimiento para la preparación de granulado de negro de carbón de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se granula previamente polvo de negro de carbón en una primera granuladora mezcladora con adición de un líquido de granulación, con o sin aglutinante, y se granula finalmente en una segunda granuladora mezcladora sin más adición de líquido de granulación y el número de revoluciones del rotor de la segunda granuladora mezcladora se encuentra en el intervalo entre 450 - 1000 rpm.
- 15 3. Uso de los negros de carbón de acuerdo con la reivindicación 1 como carga, carga de refuerzo, estabilizador UV, negro de carbón conductor, pigmento o agente reductor.
4. Uso de los negros de carbón de acuerdo con la reivindicación 1 en caucho, plástico, tintas de impresión, tintas, tintas para impresoras de chorro de tinta, tóneres, barnices, pinturas, papel, betún, hormigón y otros materiales de construcción.

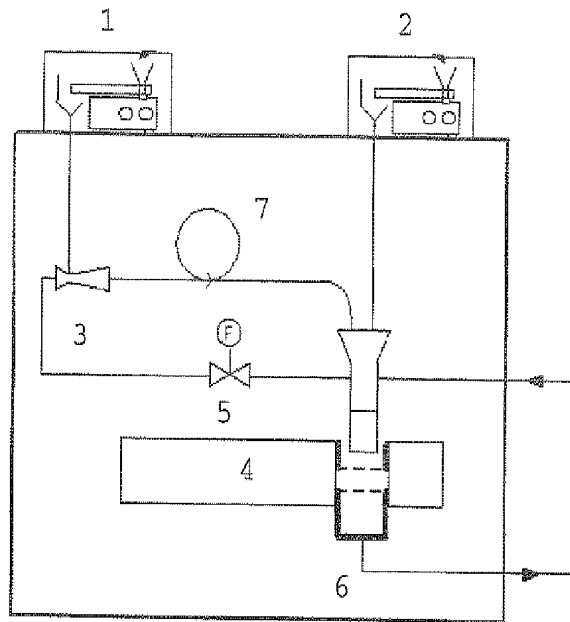


Figura 1



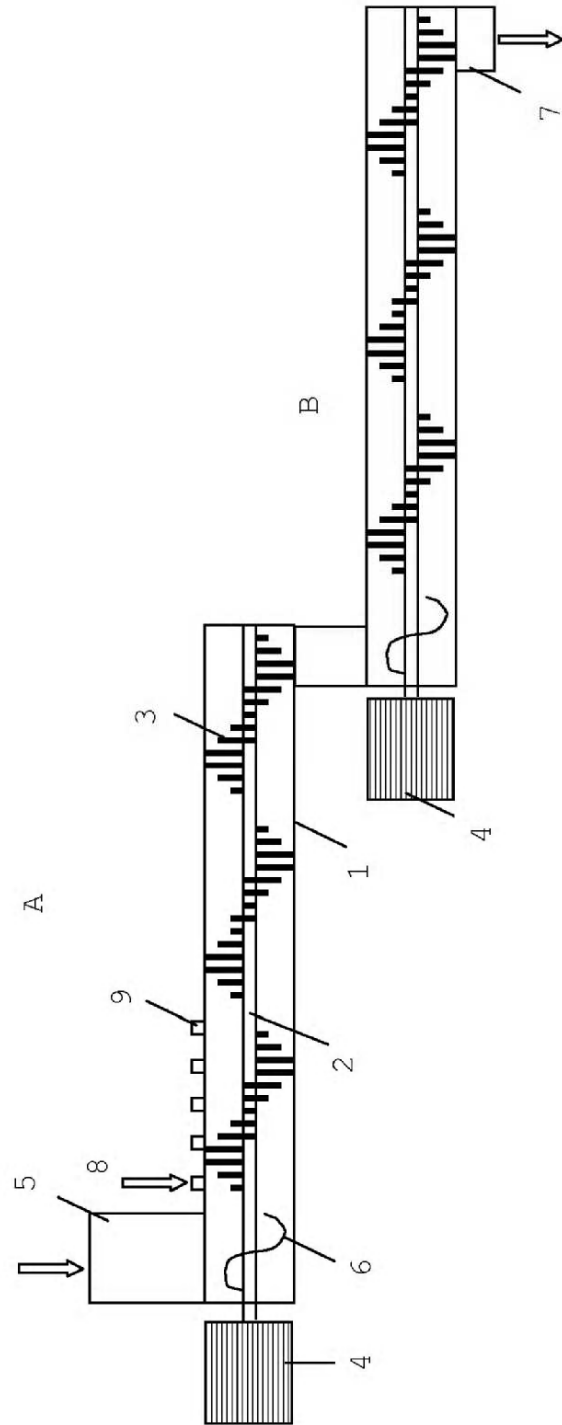


Figura 2