

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 478**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/56** (2006.01)

**C09D 11/037** (2014.01)

**C09D 11/324** (2014.01)

**G03G 9/09** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2010 E 10176576 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2302004**

54 Título: **Negro de humo, un procedimiento para su fabricación así como su uso**

30 Prioridad:

**28.09.2009 DE 102009045060**

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

**02.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERGEMANN, KLAUS, DR.;  
DANNEHL, MANFRED, DR.;  
OELMANN, ANSGAR;  
SCHWARTZE, BRITTA, DR. y  
TONTRUP, CHRISTOPH, DR.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 688 478 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, un procedimiento para su fabricación así como su uso

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

Los negros de humo se usan en gran volumen como pigmento negro así como refuerzo y material de relleno. Se producen con diferentes propiedades según diferentes procedimientos. La más frecuente es la fabricación mediante pirólisis oxidativa de materias primas de negro de humo que contienen carbono. En este sentido las materias primas de negro de humo se calcinan de manera incompleta a temperaturas elevadas en la presencia de oxígeno. Entre esta clase de procedimientos de fabricación de negro de humo figuran, por ejemplo, el procedimiento de negro de humo de horno, el procedimiento de negro de humo de gas y el procedimiento de negro de humo de llama. Otros procedimientos son, por ejemplo, el procedimiento de acetileno, el procedimiento de negro de humo térmico y el procedimiento de plasma.

15 Como materias primas de negro de humo que contienen carbono se emplean principalmente aceites de negro de humo aromáticos. El flujo de producto de la pirólisis oxidativa consiste en un gas de desecho que contiene hidrógeno y monóxido de carbono, y negro de humo finamente dividido suspendido en el mismo que se separa del gas de desecho en una instalación de filtración (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4ª Edición, Volumen 14, páginas 633 - 649).

En función del procedimiento de fabricación y de las condiciones de proceso es posible que un negro de humo se encuentre contaminado con pequeñas cantidades de compuestos orgánicos. Estos compuestos orgánicos pueden consistir de una estructura de carbono que a su vez se compone de sistemas aromáticos policondensados. En función del compuesto concreto es posible que la estructura se ramifique o sustituya adicionalmente.

Los compuestos cuya estructura de carbono está constituida esencialmente por sistemas aromáticos policondensados se designan en la mayoría de los casos hidrocarburos aromáticos policondensados (HAP). Los HAP se consideran compuestos perjudiciales para la salud (Sudip K. Samanta, Om V. Singh y Rakesh K. Jain: "Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation", TRENDS in Biotechnology Vol. 20 n.º 6 Junio de 2002, páginas 243 - 248).

Mientras que los HAP en sistemas en los que el negro de humo está unido firmemente en una matriz o que no permiten un contacto con los seres humanos, la mayoría de las veces no constituyen un problema, para algunos campos de aplicación solamente se pueden usar negros de humo con un contenido muy bajo de hidrocarburos aromáticos policondensados (HAP) debido al riesgo para la salud por los HAP. Esto se refiere, por ejemplo, al uso de negro de humo en aplicaciones con contacto con alimentos. Así, por ejemplo, la Food and Drug Administration americana limita el contenido de HAP para negros de humo con contacto con alimentos a 0,5 ppm el (Code of Federal Regulations, Título 21, Volumen 3, parte 170-199, § Colorants for Polymers, High purity Furnace Blacks, páginas 372 - 376; CITE 21CFR178.3297).

En cierta medida se puede influir en el contenido de HAP ya durante la fabricación, por ejemplo en el caso de negros de humo de horno en el reactor. Mediante temperaturas elevadas y/o enfriamiento brusco tardío pueden reducirse los contenidos de HAP de, por ejemplo, 100 - 150 ppm hasta 25 - 40 ppm (documento US 4138471).

45 Sin embargo, cuando mediante el modo de proceder de reactor no se logra conseguir contenidos de HAP especialmente bajos, los negros de humo pueden tratarse posteriormente posterior para eliminar los HAP presentes.

Se sabe que los hidrocarburos aromáticos policondensados sobre negro de humo se reducen mediante tratamiento térmico de negro de humo de horno perlado en un lecho fluidizado en presencia de al menos el 10 % de oxígeno (documento US 4.138.471). A este respecto pueden alcanzarse cantidades respectivamente inferiores a 2 ppb para los compuestos benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno o 7,12-dimetilbenzo(a)antraceno.

Se conoce además reducir los hidrocarburos aromáticos policondensados sobre nanomateriales de carbono mediante extracción con un disolvente (documento WO 03/021017).

Se conoce además un tóner (documento US 6.440.628) que entre otras cosas contiene negro de humo con menos de 10 ppm de contenido de HAP, con respecto a naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(k,j)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno y benzo(g,h,l)perileno.

Además se conocen mezclas de caucho que contienen un negro de humo con una superficie específica de 13-19 m<sup>2</sup>/g y el 0,25 - 0,28 % en peso de hidrocarburos aromáticos policondensados (documento SU 899589) o un negro de humo con una superficie específica de 50 - 57 m<sup>2</sup>/g y el 0,21 - 0,23 % en peso de hidrocarburos poliaromáticos (documento SU 899589).

Además, por el documento EP 1102127 se conoce un tóner que contiene un negro de humo con menos de 15 ppm de contenido de HAP, por ejemplo, compuestos como benzopireno, antraceno-benzopireno, fenantreno, pireno y similares.

5 Además, por el documento US 6.087.434 se conoce una preparación de pigmento que presenta un negro de humo con menos de 10 ppm de contenido de HAP, por ejemplo, compuestos tales como naftaleno, fluoranteno, fluorantina, pireno, criseno, benzopirenos y similares, y un contenido de oxígeno específico de 0,2 - 0,4 mg/m<sup>2</sup>.

10 Adicionalmente se conocen agentes de contraste medicinales por el documento US 6.599.496 que contienen un pigmento de carbono cuyo contenido de HAP se indica por debajo de 0,5 ppm.

En el documento WO 2008/058114 se describen negros de humo cuyo contenido de HAP se pudo disminuir mediante tratamiento térmico o extracción a valores de 1-20 ppm o a valores  $\leq$  10 ppm.

15 El documento WO 2008/058114 describe negros de humo con un bajo contenido de HAP y su uso en composiciones de caucho.

El documento US 6.440.628 y el documento EP 845 712 se refieren a composiciones de tóner que contienen negros de humo con un bajo contenido de HAP.

20 Las desventajas de los negros de humo conocidos son los altos porcentajes de hidrocarburos aromáticos policondensados que son perjudiciales para la salud.

25 Otra desventaja, en especial en el caso de tratamiento térmico de negros de humo es la disminución relativamente considerable del grado de oxidación, o de los componentes volátiles a 950 °C y la reducción relacionada con ello de los grupos funcionales sobre la superficie del negro de humo, de modo que en particular en el caso de negros de humo de partida oxidados se eliminan parcial o totalmente los grupos de superficie deseados.

30 Es objetivo de la invención proporcionar negros de humo de superficie baja que presentan un bajo valor de HAP y opcionalmente tienen un alto contenido de componentes volátiles a 950 °C.

35 Es objeto de la invención un negro de humo que se caracteriza por que el contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados medido según el método HAP 22 es inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 0,5 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 0,4 ppm e de manera muy especialmente preferente inferior a 0,2 ppm, y la superficie STSA medida según la norma ASTM D-6556 es  $<$  90 m<sup>2</sup>/g, preferentemente  $\leq$  80 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente 30 - 80 m<sup>2</sup>/g, de manera muy especialmente preferente de 55 - 80 m<sup>2</sup>/g, y el contenido de componentes volátiles a 950 °C es  $>$  0,6 %.

40 El contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados del método HAP 22 se calcula a partir de la suma de los siguientes compuestos:  
naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(ghi)fluoranteno, ciclopenta(cd)pireno, criseno, benzo(e)pireno, perileno, benzo(ghi)perileno, antantreno, coroneno, benz(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, dibenz(ah)antraceno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(b)fluoranteno y benzo(j)fluoranteno, figurando benzo(b)fluoranteno y benzo(j)fluoranteno como uno.

45 En el método HAP 22 el negro de humo se extrae por medio de un aparato Soxhlet, la detección se lleva a cabo por medio de cromatografía de gases y el cálculo tiene lugar teniendo en cuenta los HAP 22 mencionados anteriormente ("Determination of PAH content of carbon black", Cabot Corporation, Docket 95F-01631, 8 de Julio de 1994, estipulada por la Food and Drug Administration americana (FDA) (Code of Federal Regulations, título 21, volumen 3, parte 170-199, § Colorants for Polymers, High purity Furnace Blacks, páginas 372 - 376; CITE 21CFR178.3297)).

50 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados medido según el procedimiento HAP 15 inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 1 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 0,7 ppm, de manera muy especialmente preferente inferior a 0,12 ppm.

55 El contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados del procedimiento HAP 15 se calcula a partir de la suma de los siguientes compuestos:  
benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(b)fluoranteno y benzo(j)fluoranteno, dibenzo(ah)acridina, dibenzo(aj)acridina, 7H-dibenzo(cg)carbazol, dibenzo(ae)pireno, dibenzo(ah)pireno, dibenzo(ai)pireno, dibenzo(al)pireno y 5-metilcriseno, figurando benzo(b)fluoranteno y benzo(j)fluoranteno en cada caso individualmente (8th report on carcinogens, US Department of Health and Human Services, página III-869).

60 El negro de humo de acuerdo con la invención puede presentar una superficie BET (ASTM D-6556) de 10 a 65 1000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 20 a 120 m<sup>2</sup>/g.

## ES 2 688 478 T3

- El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor DBP (norma ASTM D-2414) de 10 a 200 ml/100 g, preferentemente de 20 a 120 ml/100 g.
- 5 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener una transmisión (norma ASTM D-1618) superior al 96 %, preferentemente superior al 99 %.
- El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un extracto de tolueno (norma ASTM D-4527) inferior al 0,04 %, preferentemente inferior al 0,03 %.
- 10 El negro de humo puede ser negro de humo de horno, negro de humo de gas, negro de humo de canal, negro de humo de llama, negro de humo térmico, negro de humo de acetileno, negro de humo de plasma, negros de humo de inversión, conocidos por el documento DE 195 21 565 y el documento DE 198 39 925, negros de humo que contienen Si, conocidos por el documento WO 98/45361 o el documento DE 19613796, o negros de humo que contienen metal, conocidos por el documento WO 98/42778, negro de humo de arco voltaico y o negros de humo que son productos secundarios de procesos de fabricación químicos.
- 15
- El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor pH (norma ASTM D-1512) inferior a 7, preferentemente inferior a 6, de manera especialmente preferente inferior a 5, de manera muy especialmente preferente inferior a 3,5.
- 20
- El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un contenido de componentes volátiles a 950 °C (norma DIN 53552) > 2 %, preferentemente de > 4,5 %, de manera especialmente preferente de > 12 %. El negro de humo de acuerdo con la invención puede ser un negro de humo oxidado, preferentemente un negro de humo de gas oxidado.
- 25
- Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de negro de humo con un contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados medido según el método HAP 22 inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 0,5 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 0,4 ppm, de manera muy especialmente preferente inferior a 0,2 ppm, que se caracteriza por que el negro de humo de partida se trata con radiación electromagnética, preferentemente radiación UV, por ejemplo UV lejano, radiación VIS, IR, por ejemplo IR lejana, de ondas de radio, por ejemplo de ondas ultracortas o radiación de microondas, de manera especialmente preferente radiación de microondas con 0,9-140 GHz, de manera muy particularmente preferida radiación de microondas con 2,45 GHz.
- 30
- El negro de humo de partida puede tener una superficie STSA (ASTM D-6556) de < 90 m<sup>2</sup>/g, preferentemente ≤ 80 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente 30-80 m<sup>2</sup>/g, de manera muy especialmente preferente de 55-80 m<sup>2</sup>/g.
- 35
- El negro de humo de partida puede presentar una superficie BET (ASTM D-6556) de 10 a 1000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 20 a 120 m<sup>2</sup>/g.
- 40
- El negro de humo de partida puede presentar un valor DBP (ASTM D-2414) de 10 a 200 ml/100 g, preferentemente 20 a 120 ml/100 g.
- El negro de humo de partida puede presentar una transmisión (ASTM D-1618) superior al 96 %, preferentemente superior al 99 %.
- 45
- El negro de humo de partida puede presentar un extracto de tolueno (ASTM D-4527) inferior al 0,04 %, preferentemente inferior al 0,03 %.
- 50
- El negro de humo de partida puede ser negro de humo en polvo o perlado por la vía húmeda o seca. El negro de humo de partida puede ser un negro de humo de horno, negro de humo de gas, negro de humo de canal, negro de humo de llama, negro de humo térmico, negro de humo de acetileno, negro de humo de plasma, negros de humo de inversión, conocidos por el documento DE 195 21 565 y el documento DE 198 39 925, negros de humo que contienen Si, conocidos por el documento WO 98/45361 o el documento DE 19613796, o negros de humo que contienen metal, conocidos por el documento WO 98/42778, negro de humo de arco voltaico, y negros de humo que son productos secundarios de procesos de fabricación químicos. El negro de humo de partida puede estar activado mediante reacciones previas, por ejemplo oxidación, por ejemplo con ozono, ácido nítrico, óxidos nítricos o hipoclorito.
- 55
- El negro de humo de partida puede ser un negro de humo de goma o un negro de humo de pintura.
- 60
- Otros negros de humo de partida pueden ser: negro de humo para proporcionar conductividad, negro de humo para la estabilización UV, negro de humo como material de relleno en sistemas, tal como por ejemplo en caucho, betún o plástico, negro de humo como agente reductor en la metalurgia.
- 65
- Preferentemente, el negro de humo de partida puede ser un negro de humo de gas, preferentemente un negro de humo de gas oxidado.

Preferentemente el tratamiento se puede efectuar con radiación electromagnética bajo atmósfera inerte.

La atmósfera inerte se puede generar mediante nitrógeno, gas noble, mezclas de aire-vapor de agua, vapor de agua o mezcla de nitrógeno-vapor de agua. El tratamiento se puede llevar a cabo a presión normal, con leve presión positiva o a vacío.

La transmisión de la energía de radiación electromagnética se puede efectuar sin contacto y sin medio portador.

Es posible un empobrecimiento de los HAP a menos del 5 % de la carga del negro de humo de partida. Para las muestras tratadas con microondas (MW) se puede conseguir una menor concentración de HAP incrementando el tiempo de permanencia.

En una forma de realización preferida, el negro de humo de partida se trata con radiación de microondas, de manera especialmente preferente radiación de microondas con 0,9-140 GHz, de manera de manera muy especialmente preferente preferida radiación de microondas con 2,45 GHz, bajo atmósfera inerte.

El negro de humo producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede tener una superficie STSA (ASTM D-6556)  $< 90 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferentemente  $\leq 80 \text{ m}^2/\text{g}$ , de manera especialmente preferente  $30\text{-}80 \text{ m}^2/\text{g}$ , de manera muy especialmente preferente de  $55\text{-}80 \text{ m}^2/\text{g}$ .

El negro de humo producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar una superficie BET (ASTM D-6556) de 10 a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferentemente de 20 a  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ .

El negro de humo producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un valor DBP (ASTM D-2414) de 10 a 200 ml/100 g, preferentemente 20 a 120 ml/100 g.

El negro de humo producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar una transmisión (ASTM D-1618) superior al 96 %, preferentemente superior al 99 %.

El negro de humo producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un extracto de tolueno (ASTM D-4527) inferior al 0,04 %, preferentemente inferior al 0,03 %.

El tratamiento con radiación electromagnética se puede llevar a cabo a temperaturas de 150-600 °C, preferentemente de 300-400 °C.

El tratamiento con la radiación electromagnética se puede llevar a cabo en un tiempo de reacción de 1-120 minutos, preferentemente de 5-30 minutos.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en un dispositivo que se compone de un reactor cuya pared de reactor, una parte de la pared de reactor o una ventana es transparente para la radiación electromagnética empleada.

La pared o ventana transparente para la radiación electromagnética empleada puede contener vidrio, vidrio de cuarzo o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  densamente sinterizado. La temperatura de la pared del reactor se puede encontrar notablemente por debajo de la temperatura del producto.

La ventana transparente para la radiación electromagnética empleada puede ser una ventana de vidrio. La temperatura en el negro de humo irradiado puede ser de 0 a 1000 °C. El negro de humo se puede mantener en suspensión mediante un levitador (inducción, luz, sonido) o un flujo de gas (lecho fluidizado).

Los materiales del reactor se pueden adaptar de manera correspondiente en lo referente a la transparencia a la radiación.

Las fuentes de radiación electromagnética, preferentemente magnetrones se pueden disponer protegidas del producto, por ejemplo en el lado externo de la pared del reactor en la región de la zona transparente a la radiación.

La energía de radiación se puede transmitir en forma dirigida y enfocada con gran densidad de potencia sobre el negro de humo que se encuentra en el reactor, sin contacto, es decir, sin medio portador.

La introducción de energía se puede controlar y regular.

Como fuente de radiación es posible usar: fuentes de radiación NIR, IR (longitud de onda  $\lambda = 500 \text{ }\mu\text{m} - 750 \text{ nm}$ ), tal como lámparas eléctricas o radiadores de cerámica, radiadores de catalizador o de superficie calentados por gas o quemadores porosos calentados por gas/diesel, lámparas VIS (longitud de onda  $\lambda = 380 \text{ nm} - 750 \text{ nm}$ ), lámparas UV (longitud de onda  $\lambda = 380 \text{ nm} - 172 \text{ nm}$ ) o radiadores de microondas (frecuencias  $\omega = 900 \text{ MHz} - 140 \text{ GHz}$ ), tal como, por ejemplo magnetrones y girotrones.

Como reactores pueden emplearse los tipos de reactor que no presentan partes móviles expuestas al ataque corrosivo del negro de humo y las sustancias de los HAP o de la mezcla de sustancias, y de esta manera provocan la contaminación del producto producido.

- 5 Como reactores pueden emplearse reactores para presión normal, positiva y negativa, pudiendo ajustarse en el reactor atmósferas de gas definidas (por ejemplo, gas inerte).

10 El reactor puede ser un reactor tubular con dispositivo externo para mezclar y transportar, por ejemplo un reactor con dispositivos mecánicos para mezclar tal como, por ejemplo, dispositivo de oscilación/agitación, tubo giratorio, transportador oscilante o tornillo sin fin.

15 El reactor puede ser un reactor de lecho fluidizado, de lecho estacionario o de columnas de burbujas. El reactor puede estar equipado con dispositivos para mezclar el material de partida o bien la mezcla de material de partida (negro de humo de partida). El mezclado también se puede efectuar mediante flujo que atraviesa el material o la mezcla de material en el reactor como, por ejemplo, mediante reactor de paso, columna de burbujas con o sin cuerpos de relleno, reactor de lecho de goteo, reactor de lecho fluidizado o torre de ingravidez.

20 El reactor puede incluir, además de la radiación electromagnética, un dispositivo adicional para la introducción de calor (reactor híbrido).

25 De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, la energía se puede acoplar en el producto de manera dirigida con elevada densidad de energía y sin medio portador, calentándose este internamente mediante la disipación de energía de la radiación electromagnética en el producto. De acuerdo con la invención es posible de esta manera realizar tiempos de reacción cortos.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden producirse productos extremadamente deficientes en impurezas.

30 Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse el reactor de tubo transportador infrarrojo (IR) mostrado en la Figura 1 o el reactor de lecho estacionario/lecho fluidizado de microondas mostrado en la Figura 2.

**Lista de índices para el reactor de tubo transportador IR (Figura 1):**

- 35 1. Dosificación de negro de humo de partida  
 2. Compuerta  
 3. Reactor transparente a IR  
 40 4. Negro de humo para el tratamiento térmico  
 5. Flujo de gas transportador  
 45 6. Accionamiento de impulsión oscilante  
 7. Expulsión de producto  
 50 8. Módulos de radiadores IR con 8a una o varias ventanas transparentes a IR  
 9. Control de mando eléctrico para los módulos de radiadores IR  
 10. Calentamiento accesorio  
 55 11. Flujo de gas de desecho

60 De acuerdo con la Figura 1 el negro de humo de partida o la mezcla de negro de humo de partida se dosifican al reactor 3 a través de la compuerta 2 por medio del dispositivo de dosificación 1. Caen como polvo sólido o granulado 4 para el empobrecimiento de HAP sobre el fondo del reactor 3 y se transporta por medio del transportador oscilante 6 a la expulsión de producto 7. Un flujo de gas 5 por lo general calentado se puede hacer pasar adicionalmente a través del reactor y usarse para la evacuación de los productos gaseosos, principalmente HAP y sus productos de descomposición.

65 Durante el transporte del negro de humo dosificado a través del reactor tiene lugar la depuración del negro de humo mediante los módulos de radiadores IR 8 que se controlan eléctricamente a través del dispositivo 9. La radiación IR se acopla en el reactor mediante la ventana 8a transparente a los rayos IR y lleva entonces a un rápido

calentamiento en el negro de humo. El flujo de gas 11 se expulsa del reactor mediante la línea de transporte 10 con calentamiento accesorio.

Lista de índices para el reactor de lecho estacionario/lecho fluidizado de microondas (Figura 2):

- 5 12. Dosificación de negro de humo de partida
- 13. Compuerta
- 10 14. Reactor transparente a microondas
- 15. Negro de humo para el tratamiento térmico como lecho estacionario, lecho fluidizado o columna de burbujas
- 15 16. Flujo de gas transportador
- 17. Fondo de afluencia
- 18. Expulsión de producto
- 20 19. Resonador con 19a una o varias ventanas transparentes a microondas
- 20. Fuente de microondas
- 21. Calentamiento accesorio
- 25 22. Flujo de gas de desecho

De acuerdo con la Figura 2 el negro de humo de partida o la mezcla de negro de humo de partida se dosifica al reactor 14 de microondas a través de la compuerta 13 por medio del dispositivo 12 de dosificación. El material de partida cae en contra del flujo de gas de transporte 16 sobre el fondo de afluencia 17 como material o mezcla de materiales para depurarlo del HAP mediante lecho estacionario, lecho fluidizado o columna de burbujas 15, pudiendo expulsarse caso necesario el excedente de negro de humo 15 a través del dispositivo de expulsión 18.

El negro de humo 15 se transporta y/o se mantiene en movimiento por medio del flujo de gas de transporte 16 en dirección al campo de microondas - generado por la fuente de radiadores de microondas 20 y el resonador 19. La radiación de microondas penetra casi sin pérdidas en el reactor a través de la ventana 19a.

Durante el transporte del negro de humo dosificado a través del reactor tiene lugar la depuración del negro de humo por medio del tratamiento de radiación de microondas.

El flujo de gas 22 se expulsa a partir del reactor a través de la línea de transporte 21 con calentamiento accesorio.

Como gas se puede emplear en el aparato gas inerte, nitrógeno o una mezcla de nitrógeno/vapor de agua.

Otro objetivo de la invención es el uso del negro de humo de acuerdo con la invención como material de relleno, material de relleno reforzador, estabilizador UV, negro de humo para proporcionar conductividad o pigmento.

El negro de humo de acuerdo con la invención se puede usar en caucho, plástico, tintas de impresión, tintas, tintas de chorro de tinta, tóneres, lacas, pinturas, adhesivos, baterías, pastas, papel, celdas de combustible, betún, hormigón y otros materiales de construcción. Puede ser usado como agente de reducción en la metalurgia y como negro de humo conductor.

El negro de humo de acuerdo con la invención se puede usar en particular para aplicaciones en materiales que tienen contacto con alimentos, para tintas de impresión de embalajes, para aplicaciones de tóner o de tintas de chorro de tinta.

Otro objeto de la invención es una mezcla de plástico que se caracteriza por que esta contiene al menos un plástico y un negro de humo de acuerdo con la invención.

La mezcla de plástico de acuerdo con la invención puede contener el 40 - 99,9 % en peso, preferentemente el 90 - 98 % en peso de plástico con respecto a la mezcla de plástico. La mezcla de plástico de acuerdo con la invención puede contener el 0,1 - 60 % en peso, preferentemente el 1,5 - 3 % en peso de negro de humo de acuerdo con la invención con respecto a la mezcla de plástico. El plástico puede ser un polímero termoplástico, un polímero duroplástico, un elastómero termoplástico, preferentemente poliolefina, de manera especialmente preferente polietileno y polipropileno, poli(cloruro de vinilo), resina de melamina formaldehído, resina fenólica, resina epoxídica, poliamida, poliéster, polioximetileno, poli(metacrilato de metilo, policarbonato, poliestireno, poli(tereftalato de etileno)

o polímero de acrilonitrilobutadienestireno, así como mezclas o copolímeros de los componentes anteriores.

Otro objeto de la invención es una tinta que se caracteriza por que esta contiene menos del 5 % en peso de aglutinantes, al menos un agente humectante, un disolvente y un negro de humo de acuerdo con la invención.

La tinta de acuerdo con la invención puede contener del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 30 al 80 % en peso de disolvente con respecto a la tinta. La tinta de acuerdo con la invención puede contener del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de negro de humo de acuerdo con la invención con respecto a la tinta. El disolvente puede ser agua, alcoholes, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

Otro objeto de la invención es una tinta de impresión que se caracteriza por que esta contiene al menos un aglutinante, un disolvente y un negro de humo de acuerdo con la invención.

La tinta de impresión de acuerdo con la invención puede contener del 10 al 30 % en peso de aglutinante con respecto a la tinta de impresión. La tinta de impresión de acuerdo con la invención puede contener del 10 al 75 % en peso de disolvente con respecto a la tinta de impresión. La tinta de impresión de acuerdo con la invención puede contener del 3 al 40 % en peso de negro de humo de acuerdo con la invención con respecto a la tinta de impresión. El disolvente puede ser agua, alcohol, cetona, acetato o cualquier tipo de aceite o un mezcla con al menos uno de estos componentes.

Otro objeto de la invención es un tóner que se caracteriza por que este contiene al menos un agente de fluencia, un plástico y un negro de humo de acuerdo con la invención.

El tóner de acuerdo con la invención puede contener del 30 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 90 % en peso de plástico con respecto al tóner. El tóner de acuerdo con la invención puede contener del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso de negro de humo de acuerdo con la invención con respecto al tóner. El plástico puede ser una resina de poliéster, un copolímero de estireno o un copolímero de ciclo-olefina. El agente de fluencia puede ser ácido silícico, preferentemente ácido silícico pirógeno, o negro de humo.

La ventaja del negro de humo de acuerdo con la invención es el bajo contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados perjudiciales.

Otra ventaja adicional es que a pesar de los HAP empobrecidos, los negros de humo de acuerdo con la invención presentan un grado de oxidación relativamente elevado, medido como componentes volátiles a 950 °C.

### Ejemplos

Los datos característicos analíticos de negro de humo de los negros de humo producidos se determinan de acuerdo a las normas siguientes:

Superficie STSA:	ASTM D-6556
Superficie BET:	ASTM D-6556
Absorción DBP:	ASTM D-2414

Como negro de humo de partida en los ejemplos se usa un negro de humo de partida A perlado con 83 m<sup>2</sup>/g de superficie STSA y un índice de aceite (según el método de punto de fluencia DIN EN ISO 787-5) de 460 g/100 g.

### Ejemplo 1:

Para reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados (HAP) se trata un negro de humo perlado en una instalación piloto IR como se describe en la Figura 1. El tiempo de permanencia y la temperatura se describen en la Tabla 1.

Como negro de humo de partida se usa el negro de humo A. En la serie de ensayos que se describe en el presente documento el contenido de HAP se examina mediante el método HAP 22 y el método HAP 15 (Tabla 1).

**Tabla 1:**

Muestra	Tiempo de permanencia [min]	Temp. [°C]	STSA [m <sup>2</sup> /g]	Gas de lavado	Método HAP 15 [mg/kg]	Empobrecimiento al % de c0	Método HAP 22 [mg/kg]	Empobrecimiento a % de c0
1 Negro de humo de acuerdo con la invención	120	450	89,7	N <sub>2</sub>	0,65	1,1	4,17	0,5

2 Negro de humo de partida A (ref.)	-	-	82,8	-	61,7 (c0)	100	905,0 (c0)	100
--	---	---	------	---	-----------	-----	------------	-----

Se comprobó que es posible un empobrecimiento de la carga de partida de HAP a menos del 1 %.

**Ejemplo 2:**

5

Para reducir el contenido de hidrocarburos poliaromáticos (HAP) se trata el negro de humo perlado en una instalación de microondas tal como se describe en la Figura 2. El tiempo de permanencia y la temperatura se describen en la Tabla 2.

10 Como negro de humo de partida se usa el negro de humo de partida A. En la serie de pruebas que se describe en este documento el contenido de HAP se investiga mediante el método HAP 22 y el método HAP 15 (Tabla 2).

**Tabla 2**

Muestra	Tiempo de permanencia [min]	Temp. [°C]	STSA [m <sup>2</sup> /g]	Gas de lavado	Método HAP 15 [mg/kg]	Empobrecimiento al % de c0	Método HAP 22 [mg/kg]	Empobrecimiento a % de c0
2 Negro de humo de partida A (ref.)	-	-	82,8	-	61,7 (c0)	100	905,0 (c0)	100
3 Negro de humo de acuerdo con la invención	5	400	83,0	N <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	0,44	0,1

n.d. = no detectable

15 En la muestra tratada con microondas se obtiene un empobrecimiento muy considerable de los HAP al 0,1 % de la carga de partida.

**Ejemplo 3**

20 En una instalación de microondas tal como se describe en la Figura 2 se carga una cantidad de aproximadamente 80 g de negro de humo de partida A. El reactor de microondas se lava con nitrógeno (5 l/h) antes de comenzar el ensayo, a continuación se irradia con microondas y tras el final del ensayo se enfría bajo nitrógeno hasta una temperatura < 120 °C.

25 Se varían los tiempos de permanencia y las temperaturas de 1 - 20 minutos o 400 - 600 °C. El tiempo se mide después de alcanzar la temperatura objetivo.

El registro de temperatura se efectúa a través de un ordenador personal.

30 En la tabla 3 se varían distintos parámetros.

**Tabla 3:**

Muestra	Tiempo de permanencia [min]	Temp. [°C]	STSA [m <sup>2</sup> /g]	Componentes volátiles 950 °C %	Reducción de componentes volátiles 950 °C (%)	Método HAP 22 [ppm]
2 Negro de humo de partida A (ref.)	0	0	82,8	4,4	-	905

4 Negro de humo de acuerdo con la invención	10	400	80,2	3,1	30	1,250
5 Negro de humo de acuerdo con la invención	1	600	81,9	1,4	68	4,860
6 Negro de humo de acuerdo con la invención	5	600	82,9	1,9	57	1,620
7 Negro de humo de acuerdo con la invención	10	600	78,8	1,6	64	0,357

En los negros de humo de acuerdo con la invención se reducen claramente los HAP. A 600 °C los HAP se reducen a menos de 0,4 ppm.

5 **Ejemplo 4:**

Ejemplo comparativo para el tratamiento térmico simple en la estufa de secado

- 10 100 g de un negro de humo de partida con 75 m<sup>2</sup>/g de superficie STSA y un índice de aceite (según el método de punto de fluencia DIN EN ISO 787-5) de 460 g/100 g se distribuyen sobre una chapa de acero fino sobre una superficie de 30 x 30 cm. Se atempera en la estufa de secado bajo nitrógeno durante 1 h a 300 °C.

**Tabla 4:**

Muestra	Tiempo de permanencia [min]	Temp. [°C]	STSA [m <sup>2</sup> /g]	Gas de lavado	Método HAP 22 [mg/kg]	Empobrecimiento a % de c0
Negro de humo de partida	-	-	75	-	1670 (c0)	100
Negro de humo atemperado	60	300	74	N2	250	15

- 15 El tratamiento térmico en la estufa de secado (Tabla 4) muestra un menor empobrecimiento de HAP en comparación con los negros de humo producidos con el procedimiento de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Negro de humo, **caracterizado por que** el contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados medido según el método HAP 22 es inferior a 5 ppm y la superficie STSA es  $< 90 \text{ m}^2/\text{g}$  y por que el contenido de componentes volátiles a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  es  $> 0,6 \%$ .
2. Negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados es inferior a 0,5 ppm.
- 10 3. Negro de humo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el contenido de componentes volátiles a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  es  $> 2 \%$ .
- 15 4. Negro de humo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el extracto de tolueno es inferior al 0,04 %.
- 20 5. Procedimiento para la fabricación de negro de humo con un contenido de hidrocarburos aromáticos policondensados, medido según el método HAP 22, inferior a 5 ppm, **caracterizado por que** el negro de humo de partida se trata con radiación electromagnética.
- 25 6. Procedimiento para la fabricación de negro de humo de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** como radiación electromagnética se emplea radiación de microondas.
- 30 7. Procedimiento para la fabricación de negro de humo de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado por que** se usa una atmósfera inerte.
- 35 8. Procedimiento para la fabricación de negro de humo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6-8, **caracterizado por que** como negro de humo de partida se emplea un negro de humo de gas.
- 40 9. Uso del negro de humo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en caucho, plástico, tintas de impresión, tintas, tintas de chorro de tinta, tóneres, lacas, pinturas, adhesivos, baterías, pastas, papel, celdas de combustible, betún, hormigón y otros materiales de construcción.
10. Mezcla de plástico, **caracterizada por que** contiene al menos un plástico y un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
11. Tinta, **caracterizada por que** contiene menos del 5 % en peso de aglutinante, al menos un agente humectante, un disolvente y un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
12. Tóner, **caracterizado por que** contiene al menos un agente de fluencia, un plástico y un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
13. Tinta de impresión, **caracterizada por que** contiene al menos un aglutinante, un disolvente y un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.

Figura 1

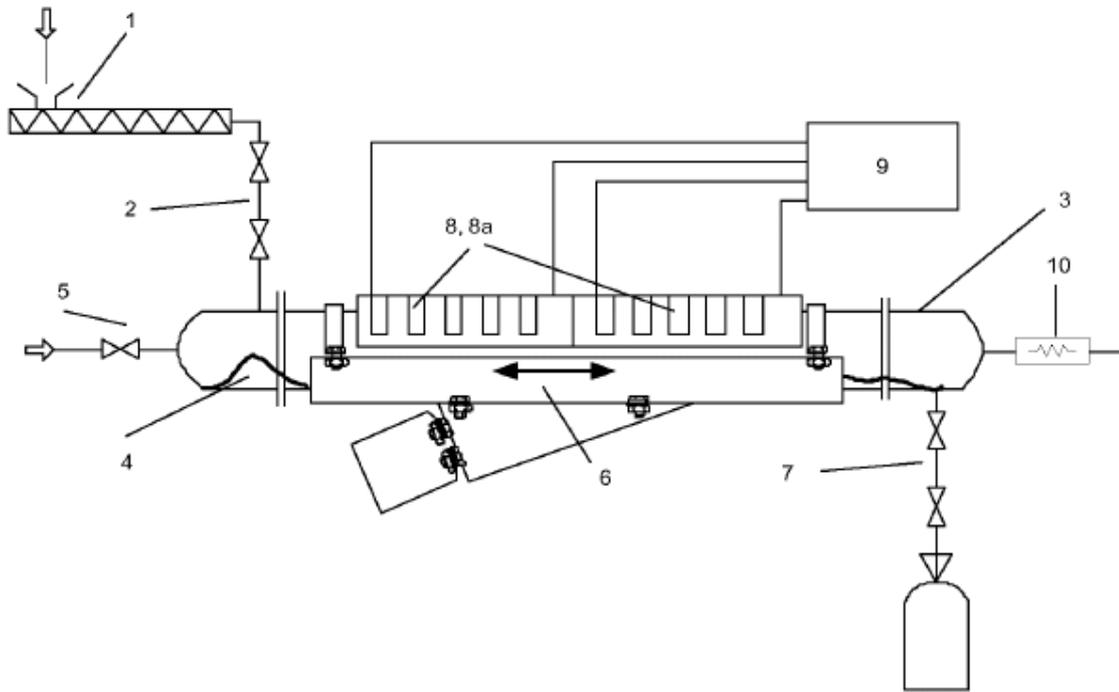


Figura 2

