(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 701 523**

(51) Int. Cl.:

C08K 3/04	(2006.01)
C09C 1/54	(2006.01)
H01B 1/24	(2006.01)
C08K 9/00	(2006.01)
C09C 1/58	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2014** **E 14157126 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018** **EP 2913368**

(54) Título: **Negro de acetileno granulado**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DIEHL, FLORIAN;
KRIESCH, HELMUT;
NIEDERMEIER, WERNER y
TEIKE, SILKE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 701 523 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 acetileno granulado

La presente invención se refiere a negros de acetileno granulados y su uso.

Antecedentes de la invención

Los negros de acetileno se utilizan, entre otros, como agentes eléctricamente conductores en una matriz polimérica. Los negros de acetileno se obtienen en la producción en forma de polvos finos y, por lo tanto, en general se granulan para facilitar su manipulación y envío. Por lo tanto, un requisito de los gránulos de negro de acetileno es que sean lo suficientemente estables mecánicamente para resistir la ruptura y el desgaste de los gránulos durante la manipulación y envío, lo que da como resultado finos no deseados. Por otro lado, es importante para los usuarios finales que los gránulos de negro de acetileno se puedan dispersar fácil y homogéneamente en la matriz polimérica sin la formación de grandes aglomerados de negro de acetileno, lo que da como resultado áreas defectuosas no deseadas en el producto final. Así, la resistencia mecánica de los gránulos de negro de acetileno no se puede aumentar hasta un punto que ponga en peligro la calidad de dispersión del negro de acetileno en la matriz polimérica del producto final. Estos dos requisitos importantes para el negro de acetileno son difíciles de lograr de manera simultánea y, en consecuencia, ha habido numerosos intentos en la industria en el pasado para producir gránulos de negro de acetileno que, al mismo tiempo, resistan sustancialmente la ruptura y el desgaste durante la manipulación y el envío y aún se puedan dispersar fácilmente en la matriz polimérica dando como resultado una distribución homogénea del negro de humo en la matriz con un mínimo de áreas defectuosas.

En el documento DE 35 12 479 se describe el problema del balance de propiedades discutido anteriormente del negro de acetileno granulado y se propone proporcionar gránulos de negro de acetileno que tengan una dureza de gránulo individual de menos de 5 g por gránulo para asegurar la dispersabilidad requerida de los gránulos de negro de acetileno en la matriz polimérica. Aunque en esta referencia se indica que el tamaño de los gránulos de negro de acetileno se puede variar en un amplio intervalo de 0,5 a 5 mm, es evidente a partir de los datos experimentales cuando se comparan fracciones de dos tamaños del material de negro de acetileno que la dispersabilidad de la fracción de un tamaño de 2 a 3,2 mm se deteriora considerablemente en comparación con la fracción de un tamaño de 0,1 a 2 mm. Esto se muestra claramente mediante la reducción de la resistencia al impacto del material polimérico que incluye el negro de acetileno y el aumento considerable del número de agregados grandes por área definida. Así, es evidente a partir del documento DE 35 12 479 para una persona experta en la materia, que deben evitarse grandes tamaños de gránulos si se requiere una buena dispersabilidad del negro de acetileno en la matriz polimérica.

De acuerdo con el documento EP A 785 239 presentado por el mismo solicitante que el documento DE 35 12 479 se describe el problema de la estabilidad mecánica y la dispersabilidad de los gránulos de negro de acetileno. De acuerdo con la enseñanza de esa referencia es importante en contradicción con el documento DE 35 12 479 que la resistencia individual del gránulo sea de más de 5 g por gránulo para evitar la formación de finos por la manipulación y para mejorar la dispersabilidad del negro de acetileno en la matriz polimérica. Según la enseñanza del documento EP A 785 239 esto se puede lograr mediante un proceso de granulación en dos etapas en el que un núcleo blando del negro de acetileno se reviste con una cubierta dura de negro de acetileno que da como resultado una estructura núcleo/cubierta. Como es particularmente evidente al comparar el ejemplo comparativo 4 de esta referencia con el ejemplo 3, que difiere solo en que en el ejemplo comparativo 4 se omitió la segunda etapa del proceso que resultó en la cubierta dura, no solo el contenido de finos se incrementó considerablemente en comparación con ejemplo 3, lo que se habría esperado, sino que también se reduce la dispersabilidad del material del núcleo más suave en comparación con el material del núcleo/cubierta, como se muestra por el aumento de la resistividad volumétrica.

Un concepto similar de gránulos de núcleo/cubierta fue propuesto en el documento JP 3681253 y el documento JP 3681266.

Aunque estas referencias muestran que la formación de gránulos de núcleo/cubierta puede llevar a un mejor equilibrio de resistencia mecánica y dispersabilidad de los gránulos de negro de acetileno, esta tecnología tiene la desventaja de que el proceso de producción es bastante complicado con un mayor consumo de energía, inversión y costos de producción frente a un proceso de un solo paso. Por lo tanto, aún sería deseable obtener gránulos de negro de acetileno sin la necesidad de estructuras de núcleo/cubierta y, por lo tanto, un proceso de dos pasos pero que aún tenga un equilibrio óptimo de resistencia mecánica y dispersabilidad.

Otro enfoque para formar gránulos sin núcleo/cubierta fue propuesto en el documento EP A 2 075 291. De acuerdo con las enseñanzas de esta referencia, es esencial seleccionar negro de acetileno granulado para tener una relación de aspecto promedio de como máximo 1,1, un tamaño máximo promedio de gránulo de 0,1 mm a 1 mm y un tamaño promedio de gránulo de 0,2 a 0,6 mm. Así, el documento EP A 2 075 291 confirma la conclusión del documento DE 35 12 479 de que la resistencia individual de los gránulos es una función del tamaño de los gránulos y aumenta con el tamaño de los gránulos, con el resultado de que el tamaño de los gránulos debería ser bajo, es decir, dentro del intervalo de 0,2 a 0,6 mm para lograr la dispersabilidad requerida. Particularmente del ejemplo comparativo 7 en el

documento EP 2 075 291 con un tamaño de gránulo promedio de 0,75 mm, pero aun así con la relación de aspecto requerida, la dureza del gránulo individual aumenta a un valor de 5,5 g por gránulo, por lo tanto por encima del límite como se indica en el documento DE 35 12 479. Esto resulta en una reducción de la pulverización, pero también en un aumento de la resistividad volumétrica y el número de puntos duros que indican una dispersabilidad considerablemente reducida.

Además, en el mercado hay productos de negro de acetileno granulados, por ejemplo, el producto Denka Black Grade Granular disponible en DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, Japón. Las propiedades de este producto comercial se muestran en la parte experimental de la presente solicitud. Particularmente este producto tiene un tamaño promedio de gránulo de 0,7 mm.

Como se desprende de la discusión de la técnica anterior, todavía existe la necesidad en la industria de tener un material de negro de acetileno granulado que muestre un equilibrio óptimo de estabilidad de desgaste y dispersabilidad en matrices poliméricas que puedan producirse en un proceso rentable. Además, para los usuarios finales de estos gránulos de negro de acetileno sería ventajoso si se proporcionara, no solo la dispersabilidad requerida, sino que también se pudiera reducir la energía requerida para dispersar los gránulos de negro de acetileno.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar negros de acetileno granulados que den lugar a una reducción de la energía requerida para dispersar el negro de acetileno en matrices poliméricas sin comprometer las propiedades de manipulación y la dispersabilidad. De acuerdo con un aspecto preferido adicional de la presente invención, es ventajoso si la dispersabilidad se mejora adicionalmente.

Sumario de la invención

El problema anterior se resolvió sorprendentemente con un negro de acetileno granulado que tiene una resistencia másica medida según la norma ASTM D 1937-10 de 200 N como máximo y un tamaño promedio de tamaño de gránulo medida según la norma ASTM D 1511-10 de al menos 1,0 mm.

El negro de acetileno granulado según la presente invención se puede obtener en un proceso de granulación rentable de una sola etapa sin la necesidad de usar ningún aglutinante orgánico. Por lo tanto, se prefiere que los gránulos del negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención no tengan una morfología de núcleo/cubierta. Además, preferiblemente los gránulos no contienen un aglutinante orgánico.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tamaño promedio de los gránulos de negro de acetileno granulado medido de acuerdo con la norma ASTM D 1511-10 es de al menos 1,4 mm.

Descripción detallada

Como material de partida para hacer el negro de acetileno granulado según la presente invención, se puede obtener polvo de negro de acetileno manteniendo la temperatura de pirólisis del gas acetileno a un nivel de al menos 1500 °C, preferiblemente al menos 2000 °C. Los hornos pirolíticos para fabricar negro de acetileno son bien conocidos en la técnica anterior como se describe, por ejemplo, en el documento JP A 56-90860 o la Patente estadounidense 2.475.282. Además, es posible controlar la temperatura de pirólisis introduciendo gas hidrógeno como gas inerte u otros gases inertes durante la pirólisis de gas acetileno. El polvo de negro de acetileno que se puede usar como material de partida para el negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención también se puede obtener de fuentes comerciales. Los materiales de partida de polvo de negro de acetileno adecuados pueden tener las siguientes propiedades:

- Índices de absorción de yodo medidos según el método ASTM D 1510-11 en el intervalo de 50 a 150 mg/g,
- OAN medido de acuerdo con la norma ASTM D 2414-09A usando aceite de parafina y un procedimiento B en el intervalo de 150 a 350 ml/100 g,
- Densidad aparente medida con el método según la norma ASTM 1513-05 en el intervalo de 50 a 150 g/l.

El material de partida de negro de acetileno pulverizado se puede granular utilizando un sistema de granulación húmeda de un solo paso sin aglutinantes orgánicos, como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0 924 268 o el documento DE-A 103 50 188 mediante el cual se pueden usar sistemas de granulación por agitación como un granulador mezclador de capa anular. En este proceso de granulación en un solo paso, la velocidad de rotación del granulador, así como el flujo másico del material de partida de negro de acetileno pulverizado y el agua se pueden ajustar para obtener las concentraciones de masa y el tamaño de gránulo requeridos. La selección de los parámetros específicos también dependerá del material de partida pulverulento, particularmente de su densidad aparente.

Posteriormente, los gránulos obtenidos se secan, por lo que preferiblemente se pueden usar secadores de tambor rotatorios. Dado que las propiedades del negro de acetileno granulado dependerán del tipo de material de partida pulverizado, así como de varios parámetros del proceso de granulación, se necesitan algunos experimentos de

prueba y error para ajustar adecuadamente los parámetros de granulación en función del material de partida utilizado.

Como regla de oro:

- con una relación ponderal constante de agua a polvo, el aumento de la velocidad de rotación del granulador dará lugar a bolitas más pequeñas con mayor resistencia másica,
- a una velocidad de rotación constante del granulador, una mayor relación ponderal de agua a polvo cambiará la distribución del tamaño del gránulo a gránulos más grandes con mayor resistencia másica.

Los ejemplos de trabajo específicos que se muestran en la parte experimental de la presente solicitud proporcionarán a una persona experta en la materia ciertas indicaciones sobre cómo ajustar los parámetros del proceso para obtener negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención.

Además, para ajustar el tamaño de gránulo promedio apropiado, los gránulos de negro de acetileno seco obtenido pueden fraccionarse por tamaño usando métodos convencionales como la clasificación con tamiz y a continuación se puede seleccionar la fracción de tamaño apropiada para cumplir con los criterios de tamaño de gránulo de la presente invención.

Las resistencias másicas medidas según la norma ASTM D1937-10 del negro de acetileno granulado según la presente invención pueden estar en el intervalo de 20 a 200 N, preferiblemente de 40 a 200 N, más preferiblemente de 60 a 200 N y lo más preferido de 70 a 190 N.

El tamaño promedio de gránulo medido de acuerdo con la norma ASTM D1511-10 del negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención puede estar en el intervalo de 1,0 a 2,5 mm, preferiblemente de 1,2 a 2,5 mm, más preferiblemente de 1,4 a 2,5 mm y lo más preferiblemente de 1,4 a 2,0 mm.

Sorprendentemente, se descubrió que si el tamaño promedio de los gránulos es superior a 1,4 mm, no solo se puede reducir la energía de dispersión, sino que también se puede mejorar la calidad de la dispersión en comparación con el negro de acetileno granulado disponible en el mercado mencionado anteriormente. Por lo tanto, según una realización preferida de la presente invención también es beneficioso si aumenta la proporción de gránulos del negro de acetileno granulado según la presente invención que tiene un tamaño de al menos 1,4 mm medido de acuerdo con la norma ASTM D1511-10. Se prefiere que al menos el 40 por ciento en peso de los gránulos del negro de acetileno granulado según la presente invención tenga un tamaño de al menos 1,4 mm medido de acuerdo con la norma ASTM D1511-10. Particularmente, al menos el 35 por ciento en peso de los gránulos del negro de acetileno granulado según la presente invención tiene un tamaño dentro del intervalo de 1,4 mm a 2,0 mm. Se prefiere particularmente si al menos el 40 por ciento en peso de los gránulos tiene un tamaño dentro del intervalo de 1,4 mm a 2,0 mm.

Es evidente a partir de las referencias de la técnica anterior citadas anteriormente, en particular en el documento DE 35 12 479 y el documento EP 2 075 291, que la resistencia individual de los gránulos depende del tamaño de los gránulos, por lo que al aumentar el tamaño de los gránulos aumenta la resistencia de los gránulos individuales. Por lo tanto, un parámetro adecuado para describir la estabilidad mecánica de toda la muestra de un negro de humo granulado independiente del tamaño del gránulo es la resistencia a la compresión promedio. La medición y el cálculo de la resistencia a la compresión promedio se describen con más detalle en la parte experimental de la presente solicitud.

Según la presente invención, se prefiere que la resistencia a la compresión promedio sea inferior a 65 kPa, preferiblemente de 15 a 60 kPa, más preferiblemente de 20 a 55 kPa, y más preferiblemente de 25 a 50 kPa.

Como se ha descrito anteriormente, la ventaja del negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención es que, en la dispersión en una matriz polimérica, la energía de mezcla necesaria para una dispersión homogénea puede reducirse considerablemente y en algunas realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención, la calidad de la dispersión se puede incrementar aún más.

Por lo tanto, el negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención puede usarse ventajosamente para producir compuestos que comprenden una matriz polimérica que tiene el negro de acetileno dispersado en su interior. Como matrices compuestas se pueden usar particularmente resinas orgánicas, polímeros y cauchos.

Las resinas y polímeros adecuados de acuerdo con la presente invención pueden seleccionarse entre polímeros olefínicos tales como polipropileno, polietileno, etileno-acetato de vinilo, una resina de etileno-alcohol vinílico, polimetil penteno o un copolímero de olefina cíclica, un polímero de tipo cloruro de vinilo, tal como cloruro de polivinilo o un copolímero de etileno y cloruro de vinilo, un polímero de tipo estireno, tal como poliestireno, un copolímero de estireno-acrilonitrilo o un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, un polímero acrílico, tal como polimetil metacrilato, un poliéster, tal como polietilentereftalato, polibutilentereftalato, una poliamida, un poliacetal, un policarbonato, polifenilen éteres, polímeros fluorados, tales como politetrafluoroetileno o fluoruro de polivinilidina,

sulfuro de polifenilina, polímeros de cristal líquido, poliamidas termoplásticas, resinas tipo cetona, resinas sulfónicas, resinas fenílicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas de silicona, resinas epoxídicas, resinas de uretano, éster de polivinilo, poliimida, resina de furano, resina de quinina y aleaciones poliméricas. Son particularmente preferidos los polímeros de poliestireno, polímeros y copolímeros de polietileno como etileno-acetato de vinilo y polímeros y copolímeros de polipropileno.

Los cauchos adecuados se pueden seleccionar entre caucho natural, caucho de estireno butadieno, caucho de acrilonitrilo butadieno, caucho de butilo, caucho acrílico, caucho de etileno-propileno, terpolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero de etileno-α-olefina, caucho de silicona, caucho de fluoro, caucho de cloropreno, caucho de polibutadieno, caucho de hidrina y caucho de polietileno clorosulfonado.

El negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención se puede mezclar y dispersar en las matrices de resina, polímero o caucho descritas anteriormente utilizando licuadoras y mezcladores convencionales y también se puede calentar para facilitar la dispersión homogénea si se permite, dependiendo de la selección de resina, polímero o sistema de caucho, mediante el cual se pueden emplear licuadoras, mezcladoras, amasadoras o extrusoras de tornillo simple o doble tornillo, como es conocido por los expertos en la materia. Las muestras de relaciones de mezcla adecuadas pueden ser de 5 a 150 partes en peso de negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención, preferiblemente de 10 a 100 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de la resina, polímero o caucho.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de un compuesto que comprende una resina, polímero o caucho y el negro de humo granulado según la presente invención que comprende dispersar el negro de acetileno granulado según la presente invención en una resina, polímero o caucho.

El negro de acetileno granulado de la presente invención funciona así en el polímero o caucho para conferir conductividad eléctrica. Por lo tanto, el negro de humo de acetileno granulado de la presente invención también se puede usar como agente conductor eléctrico para una batería, como una batería primaria, una batería secundaria, una batería de combustible o un compensador. También se puede utilizar como agente antiestático o como agente conductor eléctrico para el papel de conductor eléctrico. El negro de acetileno granulado de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuado para la producción de protectores semiconductores para aplicaciones de cables y conductores. Además, el negro de acetileno granulado de la presente invención se puede usar para conferir conductividad térmica en compuestos de polímero y caucho como en cámaras de aire para la producción de neumáticos. También se puede usar ventajosamente en aplicaciones de revestimiento.

La presente invención se describirá ahora con más detalle en los siguientes ejemplos.

Particularmente, los métodos de medición para las propiedades específicas del negro de acetileno, tal como se describen anteriormente, así como las definidas en las reivindicaciones, se miden como se indica a continuación en la parte experimental.

Métodos de medición:

Índice de adsorción de yodo: medido de acuerdo con la norma ASTM D1510-11, método A.

Índice de OAN: medido de acuerdo con la norma D2414-09A en aceite de parafina, procedimiento B.

Contenido de ceniza: medido según JIS K1469.

Densidad aparente: medida según la norma ASTM D1513-05.

Finos granulados: medidos según la norma ASTM D1508-02.

Resistencia másica: medida según la norma ASTM D1937-10.

Distribución del tamaño de gránulo: medida según la norma ASTM D1511-10.

Específicamente se utilizan nueve tamices diferentes con aberturas de malla de 0,1 a 3,0 mm, 0,25 mm, 0,50 mm, 0,7 mm, 1,0 mm, 1,4 mm, 1,7 mm, 2,0 mm y 3,0 mm. El tamaño de cada fracción se reporta en porcentaje en peso.

Tamaño promedio de los gránulos (AVP):

El tamaño promedio de los gránulos se obtiene multiplicando la proporción (P) para cada fracción de tamaño con el promedio de malla correspondiente (abertura de malla del tamiz superior menos abertura de malla del tamiz inferior/2) y sumando todas las contribuciones:

$$AVP = 0{,}0625\ mm \times P_{0\text{-}0{,}125} + 0{,}1875\ mm \times P_{0{,}125\text{-}0{,}25} + 0{,}375\ mm \times P_{0{,}25\text{-}0{,}50} + 0{,}60\ mm \times P_{0{,}50\text{-}0{,}70} + 0{,}85\ mm \times P_{0{,}70\text{-}1{,}0} + 1{,}2\ mm \times P_{1{,}0\text{-}1{,}4} + 1{,}55\ mm \times P_{1{,}4\text{-}1{,}7} + 1{,}85\ mm \times P_{1{,}7\text{-}2{,}0} + 2{,}5\ mm \times P_{2{,}0\text{-}3{,}0}.$$

Resistencia a la compresión (CS):

La resistencia a la compresión de los gránulos de negro de humo individuales se determinó mediante un método basado en la norma ASTM D3313 utilizando un probador de dureza de gránulos operable manualmente GFP de etewe GmbH en Karlsruhe, Alemania. La descomposición del gránulo se refleja por un fuerte máximo en el diagrama de deformación de fuerza registrada que es igual a la resistencia al aplastamiento F_B. La resistencia a la compresión se determinó para fracciones de tamaño de 0,25 a 0,50 mm, 0,50 a 0,70 mm, 0,70 a 1,0 mm, 1,0 a 1,4 mm, 1,4 a 1,7 mm, 1,7 a 2,0 mm y 2,0 a 3,0 mm. La resistencia a la compresión de gránulos menores de 0,25 mm no se pudo determinar debido a la baja proporción de estas fracciones de tamaño y su baja dureza de gránulos debido a su pequeño tamaño.

El software GFPWIN de etewe calcula la resistencia a la compresión (= tensión máxima que un gránulo puede soportar bajo carga de aplastamiento, medida en Pascal [Pa]), utilizando la siguiente relación:

F_B: resistencia al aplastamiento
d_0: diámetro de gránulo individual al comienzo

$$CS = \frac{F_B}{\frac{\pi}{4} \cdot d_0^2}$$

Refleja la resistencia de un gránulo contra la fuerza de presión externa. La descomposición del gránulo se produce si la presión efectiva es mayor que la resistencia a la compresión.

En total, se midieron 20 gránulos para cada fracción de tamaño. Se reportan los valores medios correspondientes.

Resistencia a la compresión promedio (AVCS):

La resistencia a la compresión promedio toma en cuenta la proporción de cada fracción granulada y refleja el valor medio de la muestra:

$$AVCS = CS_{0{,}25\text{-}0{,}50} \times P_{0{,}25\text{-}0{,}50} + CS_{0{,}50\text{-}0{,}70} \times P_{0{,}50\text{-}0{,}70} + CS_{0{,}70\text{-}1{,}0} \times P_{0{,}70\text{-}1{,}0} + CS_{1{,}0\text{-}1{,}4} \times P_{1{,}0\text{-}1{,}4} + CS_{1{,}4\text{-}1{,}7} \times P_{1{,}4\text{-}1{,}7} + CS_{1{,}7\text{-}2{,}0} \times P_{1{,}7\text{-}2{,}0} + CS_{2{,}0\text{-}3{,}0} \times P_{2{,}0\text{-}3{,}0}$$

CS_i es la resistencia a la compresión de la fracción de tamaño específico y P_i es la proporción de la fracción de tamaño en porcentaje en peso obtenida según la norma ASTM D1511-10.

Ejemplos:

Los siguientes polvos de acetileno de partida se usaron para la preparación de los negros de acetileno granulados de acuerdo con la presente invención. Las propiedades del material de partida y la fuente comercial se dan en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Material de partida de negro de acetileno.						
Analítica de los polvos		ACB 1	ACB 2	ACB 3	ACB 4	ACB 5
Fuente comercial	SN2A *	Y50A	Y200	Y160	Y200	Y200
Adsorción de Yodo	mg/g	83	86	113	89	93
OAN	ml/100g	324	210	271	177	187
Contenido de cenizas	%	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Densidad aparente	g/l	80	116	69	101	128
* Sociedad de Negro de Acetileno de Aubette, BP98, 13133 Berre l'Etang cedex, Francia						

Preparación de los negros de acetileno granulados:

Para la granulación se utiliza un granulador mezclador de capa anular calentado RMG 30 (longitud: 1180 mm, diámetro: 224 mm), disponible en Ruberg-Mischtechnik GmbH & Co (Paderborn, Alemania). El eje del mezclador giratorio tiene un diámetro de 95 mm y está equipado con pasadores dispuestos en dos hélices. El RMG 30 está dispuesto horizontalmente sin inclinación. El material de partida se alimenta continuamente mediante un dispositivo de alimentación gravimétrica al granulador. El agua desmineralizada se inyecta continuamente a través de una boquilla de pulverización presurizada (Tipo: Schlick, cono completo, 1,1 mm) que se coloca en la primera posición de inyección (A1), a una distancia de 125 mm del centro del puerto de alimentación para la alimentación del negro de acetileno. Las condiciones de granulación se resumen en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Condiciones para la granulación del negro de acetileno.						
		Ej. Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Material de partida		ACB 1	ACB 2	ACB 3	ACB 4	ACB 5
Revoluciones	rpm	750	400	500	550	550
Temperatura RMG	°C	100	100	100	100	100
Flujo de masa de polvo	kg/h	15	13	15	20	20
Flujo de masa de agua	kg/h	30	26	42	37	35
Temperatura de agua	°C	70	70	70	70	70
Contenido de humedad	%	-	63	70	60	57

A continuación, los negros de acetileno granulados se secan en un secador rotatorio. Las condiciones específicas se resumen en la tabla 3:

Tabla 3

Secado						
Secado		Ej. Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Secadora		RD	PT200	RD	RD	RD
Revoluciones	rpm	5	5	5	5	4
Temperatura en el lecho de negro de acetileno.	°C	80	100	80	80	80
Tiempo de secado	h	24	8	25	18	18
Cantidad	kg	60	10	35	35	30
RD = Secador rotativo diámetro del tambor = 0,9 m, longitud del tambor = 4 m, y una temperatura de la pared de 120 °C. PT200 = diámetro del tambor = 0,8 m, longitud del tambor = 0,4 m, y una temperatura de pared de 180 °C, disponible en Ruberg-Mischtechnik GmbH & Co (Paderborn, Alemania).						

Las propiedades del negro de acetileno granulado obtenido se resumen en las tablas 4 a 6. El ejemplo comparativo 2 es el producto comercial obtenido de Denka "Denka Black Grade Granular".

Tabla 4

Caracterización del negro de humo							
Analítica de gránulos		**Ej. Comp. 1**	**Ej. 1**	**Ej. 2**	**Ej. 3**	**Ej. 4**	**Ej. Comp. 2**
Adsorción de Yodo	mg/g	82	84	87	89	92	87
OAN	ml/100g	192	188	280	164	172	190
Contenido de cenizas	%	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Densidad aparente	g/l	247	260	205	289	248	265
Finos granulados	%	0,2	2,0	6,4	4,7	5,6	5,2
Resistencia másica	N	324	118	114	181	107	110
Tamaño medio de gránulos	mm	1,2	1,4	1,8	1,4	1,4	0,7
Resistencia a la compresión promedio	Pa	66000	48300	36000	48800	27900	74800

Tabla 5

Distribución del tamaño de gránulo							
Tamaño del gránulo		Proporción/% en peso					
		Ej. Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 2
0-0,125	mm	0,1	0,4	2,3	0,3	0,7	2,9
0,125-0,25	mm	0,6	1,2	3,9	1,5	2,5	5,7
0,25-0,50	mm	2,2	6,1	5,5	2,6	2,8	15,6
0,50-0,70	mm	4,2	6,3	3,4	2,5	5,5	22,7
0,70-1,0	mm	22,9	8,8	4,5	10,3	7,4	38,9
1,0-1,4	mm	39,7	18,8	6,7	30,1	32,6	11,6
1,4-1,7	mm	23,0	27,0	12,0	26,9	27,5	1,7

1,7-2,0	mm	6,8	20,9	23,9	16,6	15,9	0,3
2,0-3,0	mm	0,9	10,6	38,1	9,4	5,3	0,4

Tabla 6

Resistencia a la compresión en función del tamaño de gránulo							
Tamaño del gránulo		Resistencia a la compresión/Pa					
		Ej. Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 2
0,25-0,50	mm	148500	83900	105200	162900	68900	101700
0,50-0,70	mm	89600	65700	86500	93000	46700	76400
0,70-1,0	mm	79100	59600	73800	63300	32900	79100
1,0-1,4	mm	63700	47400	45400	51400	27500	81400
1,4-1,7	mm	51000	49100	31600	43300	22900	73400
1,7-2,0	mm	52700	39100	33100	33600	28500	-
2,0-3,0	mm	42200	33200	24200	33600	21600	-

La resistencia a la compresión promedio resultante (AVCS) se determinó combinando los datos de las tablas 5 y 6 de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se encuentra que todos los negros de acetileno granulados según la presente invención muestran valores inferiores significativos, lo que es un requisito previo para una alta dispersabilidad en compuestos poliméricos a bajos costos de procesamiento.

Pruebas de composición y dispersión del negro de acetileno granulado

Se analizaron los negros de acetileno granulados que tienen una estructura comparable (OAN) de acuerdo con el Ej. Comp. 1, Ej. Comp. 2, Ej. 1, Ej. 3 y Ej. 4.

Las pruebas de presión del filtro o la evaluación óptica de la muestra de película se pueden usar para determinar el grado de dispersión del negro de humo en matrices poliméricas. Mientras que la primera se basa en la filtración de un fundido polimérico de color a través de un tamiz y mide el aumento resultante de la presión, la segunda detecta defectos causados por aglomerados y agregados de negro de humo no dispersos (denominados puntos) en una película extruida plana por transmisión de luz. Los compuestos para el ensayo de dispersión se prepararon de la siguiente manera:

En una primera etapa, una premezcla del 35 por ciento en peso de negro de acetileno, el 64,85 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (MFR 20) en forma de polvo y el 0,15 por ciento en peso de estabilizador (Irganox B 215, disponible en BASF SE) se produce en un mezclador de tambor con un tiempo de mezcla de 10 minutos.

En una segunda etapa, la premezcla se transfiere a un amasador de laboratorio (PolyLab Q10, Rheomix disponible en Thermo Fischer Scientific, Karlsruhe, Alemania) con rotores Banbury y se mezcla durante 2 minutos a 200 °C y 60 RPM. Mientras se mezcla el compuesto, tanto el par como la energía de mezcla se registran en función del tiempo. Antes de seguir procesando el compuesto, la mezcla se saca de la cámara de la amasadora y se presiona sobre placas que se cortan en trozos pequeños que se pueden usar para las pruebas de presión del filtro y de la película.

Prueba de presión del filtro:

Con los granulados cortados obtenidos, se realiza una prueba de presión del filtro de acuerdo con la norma DIN EN 13900-5 utilizando una extrusora de un solo tornillo con tornillo de propósito general y bomba de fusión.

Diámetro del tornillo: D = 18 mm
Longitud del tornillo: L = 20 D
Relación de compresión: 1:3
Paquete de pantalla: tamiz de filtro de 25 µm de GKD - Gebr. Kufferath AG (Düren, Alemania) con cuatro capas
Polímero de ensayo básico: PE-LD MFR 4
Temperatura de ensayo: 160 °C

En la Tabla 7 se informa el tiempo hasta que se obtiene una diferencia de presión de 3 bar. El tiempo más largo muestra una mejor calidad de dispersión.

Prueba de película:

Para las pruebas de película de acuerdo con la norma DIN EN 13900-6, se utilizó una extrusora de un solo tornillo con un tornillo de propósito general de tres zonas y una bomba de fusión:

Diámetro del tornillo D = 30 mm

Longitud del tornillo L = 25 D

Relación de compresión: 1:4

El compuesto fundido se extruyó en una película plana utilizando una matriz de extrusión de película plana con una altura de 0,6 mm y una anchura de 220 mm. Delante de la matriz, se utiliza un mezclador de fusión Sulzer SMB-H 17/6 (Sulzer LTD, Winterthur, Schweiz) para recibir una película homogénea. El área del defecto se midió de acuerdo con la norma DIN EN 13900-6.

El área del defecto obtenido y la energía de mezcla se dan en la tabla 7 a continuación. El área del defecto inferior muestra una mejor calidad de dispersión.

Tabla 7

Resultados de las pruebas de presión de filtro y película más energía de mezcla requerida			
Muestra	Tiempo (ΔP = 3 bar)	Área defectuosa	Energía de mezcla /kJ
Ej. Comp. 1	1,5 min	165 ppm	32,9
Ej. 1	2,4 min	24 ppm	28,7
Ej. 3	12,6 min	11 ppm	24,7
Ej. 4	4,2 min	28 ppm	28,5
Ej. 4 (> 1,4mm)	8,4 min	17 ppm	27,7
Ej. 4 (< 1,4 mm)	3,0 min	35 ppm	29,8
Ej. Comp. 2	2,7 min	26 ppm	34,4

Es evidente a partir de la tabla 7 que los ejemplos según la presente invención muestran una menor energía de mezcla en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2. Los ejemplos 1 y 4 (todas las fracciones) muestran que se puede lograr una energía de mezcla reducida sin comprometer la calidad de la dispersión, en comparación con el producto comercial Denka.

Además, es evidente a partir de la fracción de tamaño superior a 1,4 mm del ejemplo 4 cuando el tamaño promedio de los gránulos del negro de acetileno granulado es superior a 1,4 mm, que la energía de mezcla se puede reducir más y se mejora aún más la calidad de la dispersión en comparación con el producto comercial.

REIVINDICACIONES

1. Un negro de acetileno granulado que tiene una resistencia másica medida según la norma ASTM D 1937-10 de 200 N como máximo y un tamaño de gránulo promedio medido según la norma ASTM D 1511-10 de al menos 1,0 mm.

2. El negro de acetileno granulado de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una resistencia másica medida según la norma ASTM D 1937-10 de 20 a 200 N, preferiblemente de 40 a 200 N, más preferiblemente de 60 a 200 N, lo más preferiblemente de 70 a 190 N.

3. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un tamaño de gránulo promedio medido según la norma ASTM D 1511-10 de 1,0 a 2,5 mm, preferiblemente de 1,2 a 2,5 mm, más preferiblemente de 1,4 a 2,5 mm, lo más preferiblemente de 1,4 a 2,0 mm.

4. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia a la compresión promedio de menos de 65 kPa.

5. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia a la compresión promedio de 15 a 60 kPa, preferiblemente de 20 a 55 kPa, más preferiblemente de 25 a 50 kPa.

6. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 40 % en peso de los gránulos tienen un tamaño de al menos 1,4 mm medido de acuerdo con la norma ASTM D 1511-10.

7. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 35 % en peso de los gránulos tienen un tamaño dentro del intervalo de 1,4 mm a 2,0 mm medido de acuerdo con la norma ASTM D 1511-10.

8. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 40 % en peso de los gránulos tienen un tamaño dentro del intervalo de 1,4 mm a 2,0 mm medido de acuerdo con la norma ASTM D 1511-10.

9. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una adsorción de yodo medida de acuerdo con la norma ASTM D 1510-11 de 50 a 150 mg/g, preferiblemente de 60 a 130 mg/g, más preferiblemente de 70 a 120 mg/g.

10. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una absorción de OAN medida de acuerdo con la norma ASTM D 2414-09A de 140 a 320 ml/100 g, preferiblemente de 160 a 300 ml/100 g.

11. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos no tienen una morfología de núcleo/cubierta.

12. El negro de acetileno granulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos no contienen un aglutinante orgánico.

13. Uso de cualquiera de los negros de acetileno granulados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para producir un compuesto que comprende una matriz de resina o de polímero o de caucho y el negro de acetileno dispersado en dicha matriz, preferiblemente para materiales conductores, utilizado en aplicaciones seleccionadas de cables, conductores, correas, mangueras, pisos, calzados, rodillos, calentadores, cámaras de aire o pinturas.

14. Uso de cualquiera de los negros de acetileno granulados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, como agente eléctricamente conductor para una batería o un condensador, un agente antiestático o un agente eléctricamente conductor para un papel eléctricamente conductor.

15. Proceso para la preparación de un compuesto que contiene una resina, un polímero o un caucho y el negro de acetileno granulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende dispersar el negro de acetileno granulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en una resina, un polímero o un caucho.