

274279

P.- 22.253

Corresponding to Franch
Patent 1.130.495 Merrill E.
Jordan



6 MAR. 1962 274279

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
formulada el 3 de Febrero de 1.962, con el Núm. 274.279
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

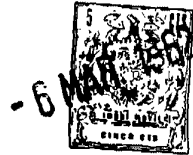
a nombre de CABOT CORPORATION, entidad norteamericana,
establecida en 125 High Street, Boston, Massachusetts,
Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE GRANOS DE NEGRO
DE CARBONO"

El presente invento se refiere a granos de negro
de carbono apropiados para la preparación de las tintas
y a un procedimiento para su obtención.

5 La necesidad de negros de carbono sensiblemente
exentos de polvo transformados en granos y que se incor-
poran en vehículos para tintas por las técnicas a las
cuales se ha recurrido habitualmente, existe hace mucho
tiempo. Negros aglomerados por procedimientos hace mucho
tiempo clásicos para la producción de granos destinados
10 a ser incorporados al caucho no pueden ser mezclados de

274279



manera satisfactoria con tintas por estas técnicas, por
que no pueden ser dispersados suficientemente en el
vehículo. El proceso de puesta en granos, ya sea efectua-
do en estado húmedo o en estado seco, da al negro una com-
5 pacidad suficientemente acentuada para formar en los gra-
nos agregados duros, algunos de los cuales resisten a
la trituración durante el amasado de la composición de
tinta. Estos agregados residuales, incluso si existen
en cantidad relativamente pequeña, son todavía demasia-
do numerosos y la tinta que los contienen no es satis-
10 factoria desde el punto de vista comercial. Estos granos
que son muy satisfactorios para una mezcla cualquiera
de caucho, carecen enteramente de valor para tintas, in-
cluso si la calidad del negro de carbono mismo es por
lo demás satisfactoria.

A causa de las ventajas bien conocidas que son
inherentes al negro de carbono sensiblemente exento de
polvo en lo que concierne a la manipulación, el trans-
porte y el trabajo, se han hecho anteriormente numerosas
20 tentativas para fabricar granos que resulten satisfac-
torios para la preparación de las tintas. A título de
ejemplo, se citan los granos para tintas de imprenta de
la patente 2.635.057 del 21 de Marzo de 1.947 de los Es-
tados Unidos de América, que son enteramente satisfacto-
rios desde el punto de vista del tratamiento, pero que
25 son al mismo tiempo un poco mas costosos de fabricar,
de transportar y de almacenar que granos ordinarios, a
causa de su contenido relativamente elevado en líquidos,
especialmente en agua. Por consiguiente, los granos del
30 presente invento constituyen un progreso importante en

274279



76 MAR

en la técnica, dado que pueden ser producidos en una instalación clásica sin gasto suplementario y que son, sin embargo, dispersables en un grado satisfactorios en tintas por los procedimientos clásicos para obtener un producto que entra perfectamente en las normas en lo que concierne al agregado y al residuo que no pasa por el tamiz de 325 mallas.

El presente invento tiene por objeto:

Granos de negro de horno resistentes, densos, sensiblemente exentos de carbono, que convienen para la mezcla con tintas por las técnicas clásicas habituales.

Un procedimiento nuevo para la producción de estos granos sin utilización de agua y que no provoca la formación de una cantidad perjudicial de agregados duros que no pueden ser dispersados.

Granos de negro de carbono que pueden ser mezclados con tintas y que tienen aproximadamente la misma dimensión y la misma forma que granos disponibles en el comercio para la mezcla del caucho, es decir, granos de una dimensión de aproximadamente 200-204 mallas y de una forma sensiblemente esférica.

Se alcanzan los fines propuestos de la manera que se va a describir. Un líquido orgánico que no se puede polimerizar ni evaporar se distribuye uniformemente sobre el negro de carbono aterciopelado elegido, de la calidad "negro de horno", siendo tomado este líquido en la proporción de aproximadamente 2-15% y de preferencia, de 2-10% del peso del negro de carbono. Se somete luego el negro de carbono a una agitación violenta por cualquier dispositivo apropiado tal como un tambor rotativo clási-

274279



co o un aparato de formación de granos, del tipo con
ejes, por ejemplo del tipo descrito en las patentes
números 2.120.540 del 18 de julio de 1932 y 2.306.698
del 5 de abril de 1937, de los Estados Unidos de Amé-
5 rica, hasta que se formen los granos de la densidad
deseada.

Es a causa de las condiciones críticas del proce-
dimiento por lo que los granos del producto convienen
para la preparación de las tintas. Así, la cantidad de
10 líquido orgánico utilizada se limita a la gama mencio-
nada y no se puede añadir al negro de carbono mas que
antes de que este haya sido sometido a una agitación
importante. En otros términos, el líquido ha de ser
dispersado de manera pronunciada sobre las partículas
15 distintas de negro aterciopelado antes del comienzo de la
aglomeración por que, sin esto, se formaría una propor-
ción demasiado grande de agregados duros y no dispersa-
bles de negro de carbono. Además, si no se añade por lo
menos 2% de líquido, el porcentaje de agregados duros
20 es demasiado grande, y si se utiliza mas de aproximada-
mente 15% de líquido, los granos están demasiado blan-
dos y remojados para resultar fáciles de manipular a -
granel.

El líquido orgánico que se utiliza conforme al in-
25 vento puede ser cualquier aceite no acuoso compatible
con las tintas, que es estable en el sentido de que no
está sometido a una polimerización oxidante y que no
es fácilmente evaporable, es decir, que tiene un punto
medio de ebullición normal bajo la presión atmosférica
30 de aproximadamente 177° C. El líquido preferido es un



274276

76 MAR

aceite mineral o un aceite mineral modificado del tipo
que se utiliza comunmente en los vehiculos para tintas
destinadas a coger, a endurecer o a secar principalmen-
te por medios físicos distintos de la evaporación, por
ejemplo, en vehiculos para tintas de imprenta que sean
principalmente por absorción.

En la gama mencionada, la cantidad óptima de acei-
te añadida al negro está determinada en un cierto grado
por el tipo del negro de carbono puesto en granos. Como
es bien conocido en la técnica, existe un gran número
de negros de carbono que estan disponibles para la pre-
paración de tintas, desde los negros que tienen un color
netamente grisáceo hasta los que tienen la negrura del
azabache. En general, los negros de carbono absolutamen-
te negros tienen las extensiones de superficie mayores,
mientras que los negros grisáceos tienen pequeñas exten-
siones de superficie. Como puede esperarse, la sollicitan-
te ha comprobado que la cantidad de aceite que es necesaria
para permitir un rendimiento máximo es función direc-
ta de su extensión de superficie. Así, para negros que
tienen extensiones de superficie de 20 a 30 m²/g., una
cantidad de aceite tan pequeña como 2% es suficiente para
producir los granos más satisfactorios. Por otra parte,
para negros que tienen una extensión de superficie de
100 m²/g. o más, es preferible utilizar por lo menos 3%
y más de aceite, aunque granos preparados con la cantidad
mínima de 2% satisfacen las exigencias.

Para obtener el producto conforme al presente in-
vento, se extiende uniformemente un fluido orgánico o un
aceite, como se ha descrito anteriormente, sobre el negro

274279



de carbono, de preferencia en forma de un chorro finamente atomizado. Es ventajoso habitualmente precalentar el aceite hasta una temperatura de 49 a 121° C para facilitar la dispersión, en particular cuando el
5 aceite es viscoso y/o cuando se utilizan cantidades limitadas. Luego se mezcla cuidadosamente el aceite con el negro antes de las fases iniciales de puesta en granos o durante estas fases. Como ya ha dicho la solicitante, la esencia del invento estriba en revestir
10 las particulas distintas de negro de carbono mientras está todavía en estado aterciopelado con una capa razonablemente uniforme del aceite, antes de que esté suficientemente agitado para provocar un agrupamiento previo del negro y la formación concomitante de agregados du-
15 ros.

Para conseguir con certeza la uniformidad del revestimiento, es mas apropiado utilizar el aceite en exceso con relación a la cantidad realmente necesaria para obtener granos satisfactorios. Por consiguiente, la
20 utilización del aceite en cantidades de 10 a 15% del peso negro entra en el marco del invento, incluso si esto no es esencial para la obtención de granos satisfactorios. Sin embargo, el técnico avisado encontrará naturalmente ventajoso utilizar la cantidad mínima precisa
25 de aceite necesaria para obtener los granos mas satisfactorios que es posible realizar, por que no hay ventajas en utilizar más aceite de lo que es necesario. Por consiguiente, las proporciones preferidas de aceite utilizadas en la puesta en práctica del presente invento
30 están comprendidas entre aproximadamente 2 y 10% del peso

274279



del negro, en particular cuando ninguna mejora aprecia-
ble de la calidad de los granos acompaña a las concen-
traciones superiores en aceite.

Es evidente que se puede pulverizar ventajosamente
5 te el aceite sobre el negro contenido en el aparato de
puesta en grano al comienzo de la fase de agitación y
antes de que se haya producido una agitación pronuncia-
da. Sin embargo, dado que la uniformidad de la distribu-
ción del aceite sobre las partículas de negro es tanto
10 mayor cuanto más aterciopelado es el negro, el procedi-
miento preferido consistirá, en ciertos casos, en mezclar
el aceite con el negro, ya sea antes de que el negro sea
enviado al aparato de puesta en granos, ya sea, si se
encuentra en el aparato, antes de que se haya comenzado
15 a hacer bascular éste. Sin embargo, como ya ha dicho la
solicitante, se puede añadir el fluido al negro en las pri-
meras fases de la agitación y por la expresión "antes de
la agitación", tal como es utilizada aquí, se entiende
antes de una agitación suficiente para agrupar o para
20 aglomerar el negro en un grado tal que el fluido no pue-
da ser distribuido de manera sensiblemente uniforme so-
bre la masa del negro que experimenta la puesta en gra-
nos.

El aceite que favorece la puesta en grano utilizado
25 en el procedimiento del presente invento, puede ser un
fluido orgánico, no acuoso, estable frente a la polimeri-
zación oxidante y a la evaporación exagerada, que es com-
patible o miscible con el compuesto de tinta al cual están
destinados los granos, como se ha dicho más arriba. El
30 aceite puede consistir igualmente en una mezcla de varios

271279



de estos fluidos, o bien puede contener, en forma de -
un fluido unico o de una mezcla de fluidos, diversos adi-
tivos o dispersantes en disolución, tales como resinas
materias resinosas, asfaltos, etc. El fluido preferido
5 en cualquier caso es, naturalmente, el vehiculo a base
de aceite del compuesto de tinta considerado o un fluido
compuesto de uno o varios de los ingredientes de este
vehiculo.

Con el fin de demostrar mas claramente los resulta-
10 dos interesantes que se pueden conseguir poniendo en
práctica el presente invento, se darán a continuación
ejemplos particulares. Sin embargo, estos ejemplos están
dados a titulo indicativo y no limitativo del alcance
del invento.

15 Ejemplo 1.- Se extiende en un recipiente abierto un
negro de horno de gas (calidad Sterling 99R) con una den-
sidad aparente en estado aterciopelado de aproximadamente
0,240 kg/dm³. que tiene un contenido en humedad que ase-
gura el equilibrio de 2% y que contiene 1% de materia vo-
20 látil, y se pulveriza uniformemente un aceite mineral en
el cual está disuelto 2% de gilsonita. Se agita suavemen-
te el negro aterciopelado para exponer sus superficies
inferiores a la acción de la pulverización, que se pro-
sigue hasta que haya sido añadido el 6% del aceite con
25 relación al peso del negro. Se transfiere entonces el ne-
gro a un tambor rotativo del tipo clásico que es utilizado
para las operaciones de puesta en granos. Después de apro-
ximadamente 15 a 20 minutos de agitación del tipo obteni-
do por volteo en el tambor a rotación lenta, se obtienen
30 granos excelentes con una densidad aparente de aproxima-

2742



damente 0,384 kg/dm³. Este negro transformado en granos está sensiblemente exento de polvo y posee buenas propiedades de manipulación a granel. Se procede a pruebas relativas a la aptitud de este producto para ser utilizado en operaciones de preparación de tintas comparando tintas de impresión preparadas a partir de "Sterling 99 R" con una carga de 17% de negro utilizando (a), tres masas diferentes de granos preparados como se ha descrito mas arriba, (B) "Sterling 99R" en estado aterciopelado, y (C) granos formados en seco en el tambor, sin -

5

10

15

aceite. En cada caso, se prepara el 17% en peso de dispersión de engro en el aceite para la tinta por el mismo procedimiento utilizando un triturador de velocidad elevada Appenbach. Se determina luego la eficacia de cada dispersión, por medio de la prueba relativa a los residuos que no pasan por el tamiz de 325 mallas que quedan en la tinta y de la prueba con el calibre de finura NYPC, que son pruebas normalizadas utilizadas en la industria de las tintas.

20

El residuo que no pasa por el tamiz de 325 mallas es el porcentaje en peso de cuerpos extraños o de materia sólida aglomerada que queda en una tinta. Se calcula este valor de acuerdo con el peso de materia retenido en un tamiz de 325 mallas cuando una cantidad tan grande como sea posible de una dosis medida de la tinta a probar es lavada a través de éste con xilol.

25

El calibre de finura NYPC es un bloque de metal que tiene, sobre una de sus caras, un canal cuidadosamente mecanizado, de aproximadamente 12,7 mm de anchura y de 15,2 cm. de longitud, cuya profundidad disminuye

30

274279



gradualmente desde 0,12 mm. en un extremo hasta 0 en el otro extremo. A partir del punto en el cual el canal tiene una profundidad de 0,10 mm. y yendo hasta el punto de profundidad 0, se marcan una serie de trazos igualmente separados a lo largo de la pared del canal para constituir una escala arbitraria que va de 0 a 10. Para probar una tinta, se coloca una gota o dos en el extremo profundo del canal y, con una regla de extender de acero, se llevan o se "estiran" hasta el extremo poco profundo. A medida que la película de tinta así llevada por el canal se hace cada vez mas delgada en dirección poco profunda, aglomerados cada vez mas pequeños salen en la superficie de la película de tinta. El número de finura NYPC de una tinta es el número menor tomado sobre la escala arbitraria para el cual aparecen pequeños puntos en la película, siendo por consiguiente los números de finura mas elevados el índice de una tinta mas finamente dispersada.

Los resultados de estas pruebas sobre varias tintas, realizados como se han descrito mas arriba, estan representados en la tabla siguiente.

Tabla I

Tintas de impresión que contienen 17% de negro
"Sterling 99 R"

Forma	Tinta utilizada			tinta producida	
	Densidad despues de agrupación	Residuos de 325 malla %	Valor de la finura NYPC		
(A ₁) granos conforme al invento	0,400	0,008	6-7		
(A ₂) granos conforme al invento	0,374	0,030	4-6		
(A ₃) granos conforme al invento	0,373	0,023	4-5		
(B) aterciopelados	0,240	0,007	5-6		
(C) granos secos corrientes	0,432	0,249	0		

274279



Estos datos demuestran de manera concluyente la gran superioridad de los granos conforme al invento con relación a los que son producidos por técnicas clásicas, en lo que concierne a su aptitud para dispersarse en vehículos para tintas. Así, el residuo que queda sobre un tamiz de 325 mallas procedente de las tintas hechas con los granos conforme al invento, es de una importancia menor que el que procede de la misma tinta hecha con granos corrientes y no es mas que ligeramente superior al de tintas hechas a partir de negro aterciopelado.

Además de las pruebas descritas mas arriba, se comparan igualmente las diversas tintas en lo que concierne al desarrollo del color después del estirado, la viscosidad, etc. No se observa mas que poca diferencia en lo que concierne a la viscosidad de las tintas, el desgaste del cliché, etc., pero la tinta preparada a partir de los granos clásicos no es tan negra como la que se obtiene a partir de los negros aterciopelados o de los granos conforme al invento, siendo estos dos últimos sensiblemente equivalentes en lo que concierne al desarrollo del color.

Se obtienen sensiblemente los mismos resultados cuando se repite el ejemplo anterior utilizando 3% de aceite mineral que contiene 2% de gilsonita en lugar de 6% de aceite, como se ha descrito mas arriba.

Ejemplo.- Se introducen porciones de aproximadamente 11,33 kg cada una en un aparato de puesta en granos del tipo de ejes del "Elftex 2" que es un negro de horno procedente de un hidrocarburo liquido, con una densidad aparente en estado aterciopelado de aproximadamente $0,176 \text{ kg/dm}^3$.

274279



y con un contenido en humedad que asegura el equilibrio de aproximadamente 3% y que contiene aproximadamente 5% de materia volátil. Durante aproximadamente 1 a 2 minutos en los cuales el agitador del tipo de ejes gira lentamente, se pulverizan uniformemente 0,680 kg o aproximadamente 6% en peso del negro de aceite mineral sobre la superficie de cada porción de negro aterciopelado. Una vez que cada dosis de 0,680 kg de aceite ha sido pulverizada, se para el agitador, se descarga el negro que contiene aceite y se repite el procedimiento con una nueva carga de negro.

Se envía luego el negro aterciopelado "Elftex 5" impregnado de aceite a un tambor rotativo de puesta en granos. Cuando se ha constituido un lecho apropiado de siembra en el tambor de 1,52 x 2,43 m. se envía continuamente el negro aterciopelado impregnado de aceite al extremo de entrada del tambor con un caudal de aproximadamente 90 kg/hora, mientras que los granos terminados son extraídos a la misma cadencia por el extremo opuesto, o de descarga. Los granos obtenidos tienen una densidad después de la agrupación de aproximadamente 0,336 kg/dm³ y están exentos de polvo, circulan libremente y son generalmente similares, en cuanto a su dimensión y a su forma, a los granos de negro de carbono clásicos. Aunque sean ligeramente mas blandos que los granos más clásicos (negro para caucho), son suficientemente resistentes y circulan de modo suficientemente libre para satisfacer las exigencias de la manipulación a granel.

Se someten estos granos a pruebas en lo que concierne a su aptitud para ser utilizados en la preparación de

274279



tinta, comparando tintas de imprenta preparadas con una concentración de 10% en negro a partir de (A) los granos de este ejemplo, (B) el negro "Elftex 5" aterciopelado y (C) granos preparados a partir del "Elftex" 5" aterciopelado por el procedimiento clásico en seco en el tambor. Se efectúan las dispersiones como en el ejemplo 1, utilizando un amasador de gran velocidad Eppenbach y la eficacia de cada dispersión se somete a una prueba normalizada.

Se dan los resultados en la tabla II siguiente.

Tabla II

Tintas de imprenta que contienen 10% de negro "Elftex 5"

Negro de carbono utilizado	Densidad después de la agrupación	Propiedades de las tintas	
		Viscosidad relativa (1)	Residuo de 325 mallas
(A) granos del invento (2)	kg/dm ³		%
(B) aterciopelados	0,336	44	0,03
(C) granos corrientes	0,176	46	0,01
	0,352	50	0,44
(1) Viscosidad Stoner en seg/100 vueltas con 100 gr.			
(2) Todos los valores numéricos citados son promedios obtenidos para varias muestras tomadas en momentos diversos durante una prueba de varias horas.			

Ejemplo 3.- Se repite el mismo procedimiento que el que se describe en el ejemplo 2^o utilizando negro "Sterling 99 R" con una densidad aparente de aproximadamente 0,224 a 0,240 kg/dm³, salvo que en este caso el



274279

caudal de introducción del negro aterciopelado impreg-
 nado de aceite en el tambor de puesta en granos de 1,52
 x 2,43 m. es de 544 kg/hora en lugar de 90 kg/hora, da-
 do que los granos son fabricados a una cadencia mucho
 5 más rápida con este negro. Los granos obtenidos tienen
 una densidad aparente de aproximadamente 0,384 a 0,448
 kg/dm³ y son de una calidad por lo menos igual a la de
 los granos preparados a partir del negro "Elftex 5" del
 ejemplo 2.

10 La tabla siguiente establece una comparación entre
 las propiedades de una tinta que contiene: A, granos
 con el mismo negro B, granos que contienen el negro
 en estado aterciopelado, y C, granos obtenidos en el
 mismo aparato sin aceite.

15

Tabla III

Tintas de imprenta que contienen 10% de negro "Sterling
99 R."

20

Negro utilizado Forma	Densidad después de la - agrupación	PROPIEDADES DE LA TINTA	
		Viscosidad relativa (1)	Residuo de 325 mallas
(A) Granos del invento	kg/dm ³ 0,728	32	% 0,03
(B) aterciopelados (2)	0,406	31	0,04
(C) granos corrientes	0,834	31	0,86

25 (1) Viscosidad Stormer.
 (2) Los valores numéricos son promedios de varias determi-
 naciones distintas.

30

Ejemplo 4.- Se efectua otra prueba similar a la
del ejemplo 1, pero se utiliza aceite mineral que con-

274279



tiene 5% de gilsonita tanto como fluido de puesta en granos como vehiculo para la tinta. Se pulveriza sobre el negro de carbono 7% en peso del negro de este aceite antes de la puesta en granos del negro y se utilizan estos granos como carga, a razón de 25%, para preparar la tinta. Se compara la tinta resultante con productos similares fabricados en el mismo aparato de Eppenbach y utilizando 25% de negro aterciopelado y 25% del mismo negro en forma de granos clasicos formados en seco en el tambor. Se mencionan en la tabla IV siguiente los resultados de las pruebas efectuadas con estas tintas.

Tabla IV

Tintas que contienen 25% de negro "Sterling 99R"

NEGRO UTILIZADO Forma	Densidad después de la a- grupación	PROPIEDADES DE LA TINTA	
		Desarrollo de color relativo	Residuo de 325 mallas
	kg/dm ³		%
Granos del invento	0,368	97	0,026
Aterciopelados	0,240	100	0,066
Granos corrientes	0,432	95	0,351

En este experimento, los granos del presente invento están dispersados mas eficazmente que el negro aterciopelado.

Ha de entenderse bien que estos ejemplos no han sido dados mas que a titulo indicativo y no limitativo, y que pueden introducir en ellos diversas modificaciones sin salir por esto del marco del invento.



Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5
10
15
1.º. - Un procedimiento de producción de granos de negro de carbono apropiados para la preparación de composiciones de tinta por procedimientos clásicos, caracterizado porque se distribuye uniformemente sobre la superficie de un negro de horno sensiblemente en estado aterciopelado, una cantidad de un fluido orgánico estable igual a aproximadamente 2 a 15% del peso del negro, se agita este negro hasta que quede casi por completo transformado en granos y finalmente se recogen los granos.

20
2.º. - Un procedimiento según el punto 1.º, caracterizado porque se precalienta el fluido orgánico y se le envía sobre el negro en forma de un chorro finamente atomizado para su mezcla con el negro, mientras se encuentra en la zona de agitación, pero antes de proceder a la agitación.

25
3.º. - Un procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado porque el fluido orgánico no es acuoso, no es polimerizable y relativamente no es volátil y es fácilmente miscible con un vehículo clásico para la tinta.

4.º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el fluido orgánico es un aceite mineral en el cual se disuelven aditivos.

30
5.º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque los aditivos se eli-

274279



gen del grupo constituido por la Gilsonita, las resinas y las materias resinosas.

5 6º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el líquido orgánico se calienta previamente a 49-94º C antes de distribuirlo sobre el negro.

7º. - Un procedimiento de producción de granos de negro de carbono.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 MAR. 1962

R. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.