

37 8318

P.- 44.445
U.S.Ser. Nº 589.617



378318

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
C.09 C.09
C. C. D.

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de CABOT CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 125 High Street, Boston, Massachusetts,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OZONIZACION DEL NEGRO DE
HUMO" (Clase Internacional C09c)

25 FEB 1970



La presente invención se refiere a un procedimiento para el postratamiento del negro de humo, destinado a modificar sus características superficiales. En particular, la invención se refiere a un procedimiento muy eficaz de oxidación de la superficie del negro de humo -
5 mediante ozonización, y a los tipos de negro de humo producidos mediante este procedimiento.

La ozonización del negro de humo es ya conocida en la técnica del ramo. Esta ozonización viene efectuándose, típicamente, con el fin de hacer ciertos tipos de negro de humo de horno aptos para su incorporación a vehículos de tinta, por ejemplo, para tintas litográficas de gran calidad, tintas tipográficas, tintas para papel carbón y similares. Una propiedad principal del negro de humo, sobre la que influyen la ozonización y otros -
10 tratamientos oxidantes, es la denominada característica de "corrimiento". Esta característica es una medida, determinada empíricamente, de la ligereza o fluidez de una composición de tinta normal o patrón, preparada con un -
15 negro de humo dado.

Existen algunas ventajas de tratamiento obtenibles en la fabricación de un negro de humo tratado con ozono, ventajas que no pueden obtenerse en la producción de otros tipos de negro de humo oxidado. Por ejemplo, se reducen de manera sensible los problemas de corrosión, -
25 en una instalación para el tratamiento con ozono, respecto a aquellos con que se tropieza en las instalaciones para el tratamiento con ácidos. Además, en un procedimiento en el que se emplee ozono no es preciso mantener con
30 tanta precisión el control del tiempo y de la temperatura,



porque la reacción entre el negro de humo y el ozono es muy rápida. En fin, se evitan enteramente los problemas relativos a la descarga de óxidos gaseosos en la atmósfera, cuando se emplea ozono como agente oxidante.

5 Ahora bien, el ozono tiene un costo sensiblemente elevado, es relativamente inestable y, en potencia, algo peligroso de manejar. Así, existe entre los fabricantes de negro de humo cierta resistencia a adoptar la ozonización como tratamiento superficial. Otro inconveniente del empleo del ozono está en la necesidad de tratar el negro de humo en su forma "vaporosa", para asegurar un tratamiento y contacto uniforme. Sabido es que el negro de humo vaporoso plantea problemas de polvo que, aparte las dificultades de manipulación, constituyen un inconveniente y una molestia para el personal.

10

15

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la ozonización del negro de humo, adecuado para el tratamiento de negro de humo nodulizado o vaporoso.

20 Otro objeto de la invención reside en un procedimiento para la ozonización del negro de humo, con el que se alcanza un rendimiento muy elevado en la utilización del ozono.

25 Otro objeto de la invención reside en unos tipos de negro de humo capaces de comunicar propiedades superiores a las composiciones de tinta.

Otros objetos de la invención se irán desprendiendo, para los técnicos en la materia, de la descripción siguiente.

30 Los objetos indicados se consiguen con un pro-



cedimiento en el cual el negro de humo y una corriente gaseosa que contiene ozono se introducen simultáneamente en un aparato triturador de molienda fina y de gran intensidad, del tipo conocido en la técnica del ramo como molino "de fluido", en el cual un fluido gaseoso motor -
5 impele la materia sólida a moler, con elevada velocidad, a través de una cámara de molienda cerrada, llevando -- a un completo choque de sólido con sólido y a la desintegración de las partículas.

10 En la descripción y en los ejemplos de realización que siguen, así como en los dibujos adjuntos, se describen y representan algunas formas de ejecución que ilustran el presente invento; se indican también algunas modificaciones o variantes de las mismas, sobrentendiéndose que no deben considerarse como concluyentes ni limitativas de la invención sino que, por el contrario, -
15 se dan a título de mero ejemplo, a fin de que los técnicos del ramo puedan comprender completamente la invención y el modo de aplicarla en la práctica. Los diversos objetos, aspectos y ventajas de la presente invención se -
20 comprenderán de modo más completo al considerar la descripción y los ejemplos de realización, en unión de los dibujos adjuntos, en los cuales.

25 - la figura 1 es una sección parcial, en alzado, de un aparato adecuado para realizar el procedimiento de la invención; y

- la figura 2 es una vista tomada por la línea 2-2 de la fig. 1, que comprende los principales elementos del aparato.

30 Con referencia a los dibujos, se ve que un mo-



lino de fluido 12 comprende una tubería de entrada 14 -
de alimentación de materia sólida, una cámara de molien-
da 16 y una tubería 18 de descarga o salida del producto,
conectada a un grupo 20 de recuperación del producto.

5 La tubería de entrada 14 de alimentación desemboca en un
conducto 22 de entrada del fluido motor. El conducto 22
comprende medios de tobera 23 para obtener una velocidad
muy elevada de los fluidos introducidos en aquel. Un --
fluido motor auxiliar se introduce, a través de la aber-
10 tura, 28, de modo que recorra el pasaje anular 29 y entre
en la cámara 16 a través de unas toberas 30 orientadas -
tangencialmente. El fluido motor de gran velocidad con--
tribuye a aspirar la materia sólida introducida en el -
aparato y a comunicarle la velocidad necesaria para ob--
15 tener un buen efecto de molienda.

El molino descrito es del tipo puesto en el -
mercado bajo la denominación comercial de "micronizador",
por la Sturtevant Mill Co., Boston, Massachusetts, EE.UU.,
y que tiene una dimensión nominal, de 10,16 cm. Como el
20 negro de humo tratado se extrae del molino en forma de -
finas partículas, y en una corriente de gas más bien di-
luida, es más conveniente bloquear la salida normal con
un sistema de recogida o acumulación de tipo usual, me-
diante la placa 24, y encomendar la recogida del produc-
25 to al sistema colector de cabeza 20.

El fluido motor inyectado en la cámara 16 pue-
de consistir en un gas cualquiera que no perturbe esen-
cialmente a la terminación conveniente de la reacción --
entre el negro de humo y el ozono. El aire, introducido
30 a una presión comprendida aproximadamente entre 7 kg/cm²



y varias decenas de kilogramos por centímetro cuadrado, y a temperaturas variables entre las de ambiente y algunas centenas de grados centígrados, es completamente -
adecuado como fluido motor, e ideal desde el punto de -
5 vista de su fácil disponibilidad. Idealmente, el fluido motor debe ser un gas relativamente seco. Ahora bien, -
la reacción con el ozono se produce tan rápidamente, y es tan buena la mezcla en el molino de fluido, que se puede emplear como fluido motor incluso el vapor a tem-
10 peraturas de hasta unos 316°C. Sin embargo, a estas --
temperaturas se producirá cierta descomposición del ozo-
no antes de que éste pueda reaccionar con el negro de -
humo, de tal modo que se prefieren temperaturas inferiores a unos 204°C, especialmente con vapor. Es convenien-
15 te ejercer un control muy preciso de los índices o gastos de alimentación del negro de humo y del ozono, control que puede emplearse para regular el grado de ozo-
nización efectuado. Las relaciones en peso, entre ozono y negro de humo, comprendidas entre alrededor de 0,005:1
20 y alrededor de 0,3:1, y preferiblemente entre alrededor de 0,015:1 y 0,1:1, han resultado eficaces para obtener tipos de negro de humo dotados de buenas propiedades -
para su empleo en tintas. Naturalmente, el nivel óptimo de tratamiento depende del material carbonoso crudo
25 que en particular se elija para la ozonización, y de la particular aplicación a la que se destine el negro de -
humo tratado.

Algunos tipos de negro de humo, preparados -
por el procedimiento de la invención, se describen convenientemente por la absorción de difenilguanidina y -
30



por el contenido de materia volátil, respecto a su área superficial. Se incluye aquí una breve descripción de los ensayos que determinan estos parámetros.

5 Las áreas superficiales se obtienen mediante un método de adsorción de nitrógeno, conocido en la técnica del ramo como método de Brunnauer-Emmett-Teller.

10 El contenido de materia volátil, referido a la cantidad de oxígeno químiadsorbido en el negro de humo, se determina calentando el negro de humo a 950°C y midiendo el tanto por ciento de pérdida de peso del negro de humo.

15 La adsorción de difenilguanidina (DPG) es asimismo la medida del grado o valor del postratamiento con ozono y, para algunos fines ha resultado ser la mejor medida individual o simple de la actividad superficial del negro de humo. Esta prueba se efectúa agitando una muestra de un gramo de negro de humo, durante unos 30 minutos aproximadamente, en una solución 0,001 N de difenilguanidina en benceno. Tras la agitación, se deja sedimentar el negro de humo. La solución limpia que queda encima se decanta y valora con una solución 0,002 N de ácido clorhídrico en metanol, tomando el punto de equivalencia con azul de bromofenol. Esta valoración determina la cantidad de difenilguanidina que queda en la solución bencénica y, por diferencia, la cantidad de difenilguanidina adsorbida en el negro de humo.

Ejemplo 1

30 Un negro de humo de horno, de abrasión elevada (negro de humo HAF según la nomenclatura antigua, o bien negro de humo N330 según el sistema de identifica-



ción ASTM más reciente), puesto en el mercado bajo la denominación comercial de Vulcan 3 por la Cabot Corporation, se introduce en forma nodular en un molino de fluido a razón de 1,54 kg por hora.

5 Por la tobera 22 se introducen, a una presión efectiva de 6,89 kg/cm² y a 26,7°C, 0,376 metros cúbicos normales de aire por minuto, y 0,011 metros cúbicos normales por minuto de una corriente que contiene ozono y que comprende 1,47 vol.% de ozono.

10 Por la entrada 28 se introducen aproximadamente 0,73 metros cúbicos normales de aire por minuto, para su inyección en la cámara 26 a través de las toberas 30 del inyector de molienda. La presión del aire que entra por las toberas de molienda es de alrededor de 5,06 kg/cm² efectivos, y la temperatura es de unos 23,9°C.

15 Al cabo de 20 minutos se interrumpe la operación, y en el negro de humo tratado aparecen inmediatamente las siguientes modificaciones de propiedades:

	<u>Antes</u>	<u>Después</u>
20 Tanto por ciento de materia volátil	1,6	2,9
Area superficial (m ² /g)	62	63
Adsorción de DPG (difenilguanidina)	4,2	26,4
pH	8,3	4,2

25 Ejemplo 2

Para poner de manifiesto la conveniencia del presente procedimiento para la preparación de pigmentos destinados a la formulación de excelentes tintas, se cotejaron, por lo que concierne a las propiedades relacionadas con las tintas, un pigmento de corrimiento me--



5 dio, del tipo puesto en el mercado bajo la denominación comercial de Regal 400R por la Cabot Corporation (que - en lo que sigue se designa como negro de humo A), y un negro de humo preparado con arreglo al procedimiento de la presente invención, designado en lo que sigue como - negro de humo B.

Un negro de humo de horno, a convertir en el - negro de humo B, se elige del siguiente modo:

	Materia volátil, % en peso	1,7
10	Area superficial (m ² /g)	73
	Adsorción de DPG	4%
	Dimensión de las partículas	23 milimicras

15 Este negro de humo se introduce en un micronizador como el del ejemplo 1, a razón de 1,49 kg de negro de humo por hora.

Como fluido motor se emplea aire enriquecido - con oxígeno, a unos 23,9°C. Tal como se introduce en el molino, este aire comprende 0,948 metros cúbicos por minuto de gas, y comprende 52% de oxígeno y 186 partes por millón de ozono. El resto es nitrógeno. La relación en peso de ozono/negro de humo es de 0,014/1.

Las propiedades analíticas del negro de humo ozonizado son las siguientes:

	Area superficial (m ² /g)	74
25	Materia volátil, % en peso	2,4
	Adsorción de DPG	22%

30 Un análisis, hecho con exactitud, del gas de salida del micronizador, así como el aumento del contenido de materia volátil del negro de humo, indican que aproximadamente el 99% del ozono ha reaccionado con el



negro de humo.

La preparación de composiciones de tinta que contienen negro de humo A tratado con ácido nítrico, y negro de humo B tratado con ozono, se efectúa poniendo en dispersión en un molino de tres rodillos una mezcla de 25% en peso de negro de humo y 75% en peso de un vehículo a base de aceite de linaza, conocido en la industria de las artes gráficas bajo la denominación comercial de "litho nº. 1".

Las dos composiciones de tinta, confrontadas, dan los resultados que se indican en la siguiente tabla I:

TABLA I

<u>Criterio</u>	<u>Negro de humo A</u>	<u>Negro de humo B</u>
Dispersión:		
Finura de partícula	Buena molienda	Calidad igual a la del negro de humo A
Tono de la masa húmeda:		
A través de vidrio	Bueno	Más oscuro que A
A través de papel	Bueno	Más oscuro que A
Consistencia de la tinta	Buena	Mejor que A
Poder de tinción (deposita da en papel satinado)	Bueno	Marginalmente mejor que A.

El cotejo indicado en la Tabla I muestra claramente que con el empleo de la presente invención no sólo pueden obtenerse ventajas de procedimiento, sino también sorprendentes ventajas atribuibles a los productos sometidos a ozonización en un molino de fluido.



El ozono puede obtenerse de cualquier fuente de suministro apropiada. Ahora bien, suele ser más conveniente generar el ozono mediante el empleo de un generador de ozono comercial. Estos generadores, típicamente, cuando trabajan con aire (o con aire enriquecido) como gas de alimentación, producen una corriente que contiene de 1% a 2% en peso de ozono, siendo el resto de la corriente de producto oxígeno y nitrógeno.

Si bien el solicitante no desea verse ligado a ninguna teoría de explicación de las sorprendentes -- ventajas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención, se considera que las ventajas del procedimiento están relacionadas con la íntima mezcla de ozono y negro de humo en el molino de fluido, y con la rotura de un número sustancial de aglomerados secundarios en el molino, de tal modo que gran parte de la superficie del negro de humo se hace disponible para la inmediata reacción con el ozono. Una velocidad de reacción muy rápida entre el carbono y el ozono probablemente permite que se termine o complete la reacción deseada, cuando ésta se efectúa conforme al presente invento, antes de que pueda sobrevenir una reacción indeseable y antagónica, tal como la descomposición catalítica del ozono en oxígeno, en presencia de carbono.

El procedimiento de la invención es conveniente, ventajoso y utilizable para la ozonización de cualquier tipo de negro de humo, comprendidos los de horno, de canal y el térmico. Ahora bien, es aún más prometedor para la preparación de tipos de negro de humo útiles en la fabricación de tintas. A tal fin, resultan muy venta-



5 josos para la ozonización conforme al presente invento
los tipos de negro de humo de horno que poseen inicial-
mente: (a) un contenido de materia volátil comprendido
aproximadamente entre 1% y 5%; (b) una área superficial
aproximadamente comprendida entre 30 y 150 metros cuadra
dos por gramo; (c) una adsorción de difenilguanidina --
aproximadamente comprendida entre 1% y 15%; y (d) una -
dimensión de partículas comprendida aproximadamente en-
tre 20 y 40 milimicras.

10

- REIVINDICACIONES -

15

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

25 1ª.- Un procedimiento para la ozonización del
negro de humo, que comprende las operaciones de hacer -
pasar negro de humo en corriente turbulenta muy intensa
y a alta velocidad a través de una cámara cerrada de -
molienda, bajo la influencia de chorros, de gran veloci-
dad, de gas o de vapor, admitidos bajo presión, y alimen
tar al mismo tiempo ozono a la corriente turbulenta re-
sultante de negro de humo empujado por fluido.

Handwritten signature and date: 23.4.00



2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual los chorros a gran velocidad son proporcionados en forma de gases comprimidos que no se condensan cuando son comprimidos, en el grado necesario, a las usuales temperaturas ambientes.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual el gas comprimido es aire alimentado a una presión de por lo menos unos 7 kgs/cm² y una temperatura inferior a unos 316°C.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual dicho negro de humo es negro de horno no-dulizado.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual dicho ozono es alimentado en proporción entre unas 0,005 y 0,3 partes en peso por parte de negro de humo y, con preferencia, entre unas 0,015 y 0,1 partes en peso de ozono por parte de negro de humo.

6ª.- Un procedimiento para la ozonización del negro de humo de horno para hacerlo más apto para su empleo en tintas, que comprende la alimentación continua de dicho negro de humo, en forma de nódulos, a un molino de molienda fina de tipo de fluido a elevada intensidad y la introducción simultánea de ozono, en proporciones adecuadas, en la cámara de molienda de dicho molino, junto con un fluido motor, en forma de chorros de gas de alta velocidad, suficiente para chocar con dicho negro de humo y empujarlo a través de dicha cámara de molienda y disgregar los nódulos de negro de humo en negro de humo vaporoso.

7ª.- Un procedimiento para la ozonización del

30
23.4.70

25 ABR 1970

negro de humo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 ABR. 1970

P.A.

Alberto de Ezaburo
Por Poder *[Signature]*

23.4.70/RTA.-

[Handwritten signature]

378318

244645

OFFICE OF COMMERCE

U.S. PATENT 378318

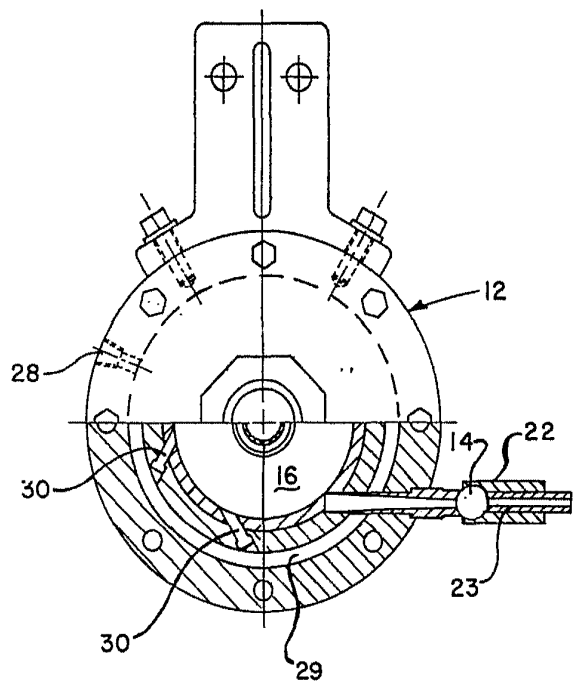


FIG. 2

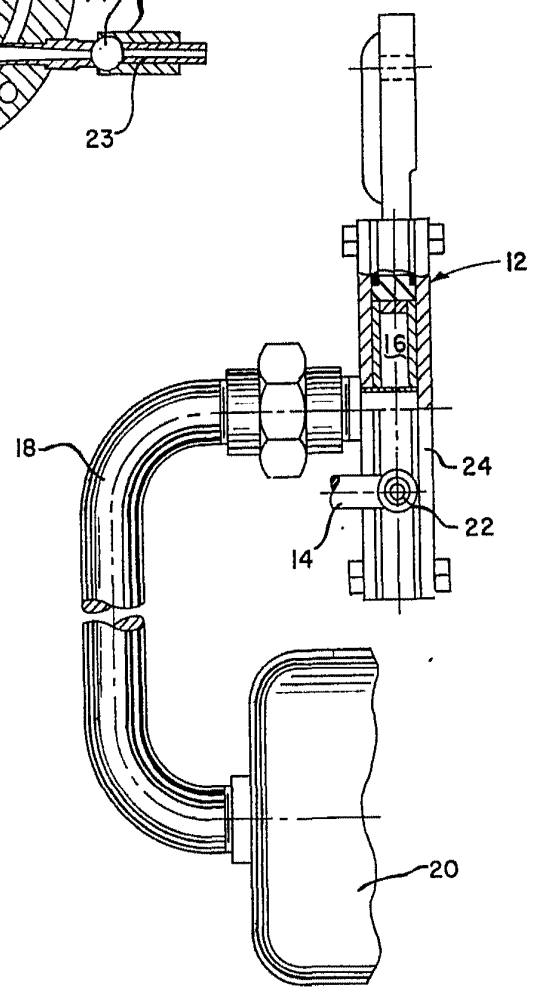


FIG. 1

[Handwritten signature or scribble]