

Int. Cl.<sup>2</sup> C 08 F // C 09 G

P. 50.438



U.S.Ser. N° 75.708 y 95.902

**401177**

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
CLASE \_\_\_\_\_

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CABOT CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE  
CARGA MADRE PLASTIFICANTE PIGMENTADA EN NEGRO"

(Clase Internacional C08f, C08h, C09c)

401177

25 MAR 1951



El invento se refiere a una nueva clase de

5 productos de negro de humo obtenidos en horno de fueloil que tienen muchas de las propiedades deseables de los negros de humo de contacto que hasta ahora se creyeron inalcanzables a partir de los negros producidos a partir de un método de horno de fueloil. Generalmente, los nuevos productos de negro de humo obtenidos en horno de fueloil de este invento se caracterizan por poseer propiedades físicas totalmente diferentes de las de  
10 cualquier otro negro de humo de horno de fueloil normalmente conocido. Además, el invento se refiere más ampliamente a composiciones pigmentadas de resinas vinílicas que contienen halógenos que contienen tales productos de negro de humo de horno de fueloil.

15 Las resinas vinílicas que contienen halógenos constituyen una buena parte de las resinas sintéticas actualmente importantes en el comercio. Dichas resinas se emplean generalmente en forma plastificada o como sus dispersiones o disoluciones en medios orgánicos o  
20 acuosos. En general, composiciones que comprenden resinas vinílicas que contienen halógenos como ingrediente polímero predominante, poseen excelente resistencia al choque, resistencia a los productos químicos, resistencia a la oxidación, rigidez dieléctrica, incombustibilidad y facilidad de tratamiento. En vista de las  
25 antedichas propiedades estos compuestos encuentran amplia utilidad en aplicaciones tales como: aislamiento de alambres y cables, sistemas de tuberías y válvulas, mangas, juntas, ribeteado (virado) de zapatos, materiales de tapicería, revestimientos para piscinas, revestimien  
30



tos para tejidos y papel, materiales de solado, aglutinantes para pinturas en emulsión, etc.

5 A menudo es deseable o necesario que las composiciones de resinas vinílicas que contienen halógenos estén mezcladas con un pigmento opacificador o colorante. Hasta ahora, cuando había que colorear estas resinas de negro, el pigmento conocido en la técnica admitido como superior era el negro de humo obtenido por el método de contacto.

10 Los negros de humo del método de contacto han encontrado amplia utilidad como agentes de pigmentación en diversos medios polímeros, incluyendo las resinas vinílicas que contienen halógenos, debido en gran parte a sus intrínsecamente excelentes propiedades colorantes en comparación con los negros de humo producidos por el método del horno de fueloil. El procedimiento de contacto para obtener negro de humo en términos generales consiste en la incidencia de múltiples llamas fijas ricas en hidrocarburos contra una superficie metálica

15 móvil relativamente fría de manera que de como resultado un depósito de producto de negro de humo sobre dicha superficie. El negro de humo depositado se retira de la superficie metálica y se recoge como producto. Aunque este procedimiento de contacto o "choque" produce

20 a menudo negros de calidad superior, especialmente en lo referente a pigmentos de negro de humo empleados como pigmentos colorantes en diversos medios polímeros, también se caracteriza sin embargo por (1) ser muy antieconómico comparado con el método del horno de fueloil

25 y (2) representar un grave peligro de polución atmosférica

30

401177

25



rica.

5 El uso de negros de contacto en la pigmentación de resinas vinílicas que contienen halógenos puede dar lugar a otros problemas, no obstante. Por ejemplo, a menudo es deseable que el pigmento a emplear en combinación con un compuesto de resina vinílica que contiene halógeno se mezcle primero con un plastificante adecuado a concentraciones de "mezcla madre" relativamente elevadas y solo posteriormente se combine con la  
10 resina en un molino de rodillos o por mezclado en Banbury. Cuando se emplean como pigmentos negros de contacto, es difícil a menudo dispersar más del aproximadamente 15% en peso de un medio, para conseguir un negro de contacto intenso en el plastificante sin aumento perjudicialmente excesivo de la viscosidad de la  
15 mezcla madre de plastificante/pigmento, resultante. Por lo tanto, es a menudo difícil producir mezclas plastificante/negro de humo de contacto, que tengan tanto la elevada concentración de negro de humo deseada como la  
20 viscosidad adecuadamente baja.

El procedimiento del horno de fueloil consiste en términos generales en la inyección de un material de alimentación hidrocarbonado líquido, en estado líquido o de vapor, en una masa de gases de combustión  
25 calientes de modo que quede asegurada la descomposición térmica y/o la combustión incompleta del material de alimentación en producto de negro de humo. Dicho procedimiento del horno de fueloil se considera generalmente que es un excelente ejemplo de proceso industrial exento de polución, así como notablemente más eficaz, en la  
30



producción de humo y en el aspecto económico, que el método de contacto antes descrito. Como se mencionó previamente, sin embargo, la técnica anterior de los procedimientos y productos del horno de fueloil no consiguió generalmente manifestar las excelentes propiedades colorantes de los negros tipo de contacto en las aplicaciones de coloración de polímeros y, en particular, en la pigmentación de resinas vinílicas que contienen halógenos. Según este invento, sin embargo, los problemas anteriores se han resuelto prácticamente por completo.

#### OBJETOS DEL INVENTO

Por lo tanto, es un objeto principal de este invento proporcionar un nuevo tipo de productos de negro de humo en horno de fueloil.

Es otro objeto del invento proporcionar negros de humo en horno de fueloil que tienen muchas de las propiedades deseables de los negros de humo de contacto.

Es otro objeto del invento proporcionar composiciones a base de resinas vinílicas que contienen halógenos pigmentadas con negro de humo obtenido en horno de fueloil que tienen propiedades de color prácticamente equivalentes o superiores en comparación con las composiciones de resinas vinílicas que contienen halógenos que contengan las mismas cargas de negro de humo de contacto como pigmento.

Es aún otro objeto del invento proporcionar composiciones plastificantes, útiles en aplicaciones de

401177

25 MAR 1972



resinas vinílicas que contienen halógenos, cuyas composiciones contienen concentraciones excepcionalmente altas de pigmento de negro de humo en ellas.

5 Otros objetos y ventajas de este invento, en parte son obvios y en parte aparecerán a continuación.

De acuerdo con el invento, se ha descubierto que se consiguen los objetos anteriores y otros mediante la preparación de un nuevo tipo de negros de humo en horno de fueloil que tienen un valor en la escala del Nigrómetro de menos de 81'5 aproximadamente, un tanto por ciento de capacidad de dispersión de al menos 80% y una superficie específica BET-N<sub>2</sub> de menos de 350 m<sup>2</sup>/g aproximadamente. En diversas realizaciones preferidas del invento, los productos de negro de humo poseerán un tanto por ciento de capacidad de dispersión de al menos 90%. En una realización ulterior del invento, las resinas vinílicas que contienen halógenos pigmentadas se preparan utilizando como pigmento negros de humo de la clase antes descrita, teniendo dichos negros, además, un valor de absorción de talato dibutílico comprendido entre 18 kg/45'4 kg de negro y 68 kg /45'4 kg de negro.

En otro aspecto del invento, se proporcionan mezclas plastificante/negro de humo de horno, adecuadas para su uso en combinación con resinas vinílicas que contienen halógeno cuyas mezclas contienen concentraciones elevadas, es decir, superiores al 15% aproximadamente en peso del producto de negro de humo de horno.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO



Como se dijo previamente, el procedimiento del horno de fueloil, para los fines de este invento, comprende generalmente la inyección de material de alimentación líquido hidrocarbonado en una masa de gases producto de combustión calientes de tal modo que se asegure la descomposición térmica y/o la combustión incompleta del material de alimentación en negro de humo. Dicho procedimiento es claramente distinguible de los métodos de incidencia o de contacto en los que múltiples llamas ricas en hidrocarburos arden en posición fija y son obligadas a incidir sobre una superficie metálica móvil relativamente fría produciendo como resultado un depósito de negro de humo sobre dicha superficie. Este método de contacto o choque, aunque produce a menudo negros de calidad superior es (1) muy antieconómico comparado con el procedimiento del horno de fueloil, y (2) representa un serio peligro de polución atmosférica. Por otro lado, el procedimiento del horno de fueloil, se considera generalmente como un excelente ejemplo de proceso industrial exento de polución así como notablemente más eficaz que el método de contacto o choque.

En la preparación de los gases de combustión calientes empleados para producir los negros de humo de este invento se hacen reaccionar en cualquier cámara de combustión convencional un combustible fluido y una corriente oxidante que contiene oxígeno. Corrientes oxidantes ejemplares incluyen aire, oxígeno, mezclas de aire y oxígeno, nitrógeno y oxígeno y otras mezclas de oxígeno con gases comunes. Entre los combustibles flui-

401177

25 MAR 1972



dos adecuados para utilizar en reacción con una corriente oxidante en una cámara de combustión para producir gases de combustión calientes están comprendidas cualesquiera de las corrientes gaseosas, de vapor o líquidas fácilmente combustibles, tales como hidrógeno, monóxido de carbono, metano, acetileno, queroseno y similares. Se prefiere generalmente, sin embargo, utilizar combustibles que tengan un elevado contenido en constituyentes que contengan carbono y, en particular, los hidrocarburos. Son excelentes combustibles, por ejemplo, las corrientes ricas en metano tales como gas natural y gas natural modificado o enriquecido así como otras corrientes que contengan concentraciones altas en hidrocarburos tales como diversos gases y líquidos de petróleo y gases de refinería que contienen como constituyente principal el metano pero que también comprenden fracciones hidrocarbonadas notables de etano procedente de pentano y de etileno procedente de pentileno, fueloils, cantidades de hidrógeno y similares. En general debían usarse los alquitranes más pesados y viscosos y los aceites de tipo residual con corrientes oxidantes de contenidos de oxígeno concentrado o relativamente puro.

En las condiciones de combustión antes mencionadas se produce una corriente de productos de combustión gaseosos que poseen energía suficiente para convertir un material de alimentación de hidrocarburos líquidos en los productos de negro de humo deseados. Los gases de combustión resultantes que salen de la zona de combustión pueden alcanzar temperaturas hasta y superiores a los 2777'8 ó 3333'33°C, siendo preferibles para -



este procedimiento las temperaturas de al menos unos 1666'7°C.

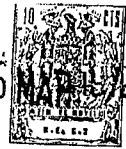
Los nuevos negros de humo de este invento se preparan poniendo en contacto los productos de reacción de la combustión antedichos con cualesquiera de una amplia variedad de materiales de alimentación de hidrocarburos líquidos. De acuerdo con esto, materiales hidrocarbonados líquidos o licuables tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, cumeno, durenó; hidrocarburos lineales o alicíclicos tales como hexano, octano, dodecano, ciclohexano, y ciclopentano, aceites parafínicos, destilados de petróleo, parafinas, etc, son todos generalmente adecuados como materiales de alimentación. Sin embargo, se prefieren generalmente como materiales de alimentación los alquitranes residuales aromáticos o etilénicos los destilados de petróleo o alimentaciones cíclicas procedentes de los procesos de fraccionamiento y/o destilación en los tratamientos de refinerías.

Por lo tanto, los nuevos tipos de negros de humo antes descritos se preparan por inyección de materiales de alimentación líquidos hidrocarbonados productores de negro de humo en los productos gaseosos calientes de una reacción inicial de combustión que afluyen simultáneamente con dicha inyección, a gran velocidad representada por una presión dinámica de al menos 70'31 gr/cm<sup>2</sup> preferentemente superior de unos 105,47 gr/cm<sup>2</sup>. Los gases de combustión calientes se generan fácilmente poniendo en contacto la corriente oxidante deseada con un combustible fluido en cualquier tipo de quemador nor-

401177



malmente conocido diseñado para producir una corriente de gases de combustión calientes que fluyan a gran velocidad. Los gases de combustión calientes con impulsados en dirección aguas abajo desde el recinto donde se producen a una gran velocidad lineal que puede conservarse o aumentarse haciendo pasar los gases de combustión por un conducto adecuado u orificio que puede ser cónico o de estrangulación tal como un tubo venturi convencional. En la corriente resultante de gases de combustión calientes que se mueven a gran velocidad se introduce luego un material de alimentación de hidrocarburo líquido adecuado, asegurando así un alto grado de mezcla y contacto de los gases calientes de combustión y del material de alimentación hidrocarbonado. Dicho alto grado de mezcla y contacto es necesario para producir la conversión del material de alimentación hidrocarbonado en los nuevos negros de humo con elevadas producciones. El modo de introducir el material de alimentación hidrocarbonado en los gases calientes de combustión que se mueven en dirección aguas abajo a gran velocidad lineal puede hacerse variar considerablemente. Por ejemplo, el material de alimentación hidrocarbonado puede inyectarse en los gases calientes de combustión por un orificio en el recinto de los gases de combustión lo que ocasiona la proyección del material de alimentación hidrocarbonado en dirección perpendicular al eje longitudinal del flujo de gases de combustión. Alternativamente, el material de alimentación hidrocarbonado puede introducirse por medio de un aparato de lanza axial adecuado en la zona de reacción en dirección paralela a la del



flujo de gases de combustión. Se prefiere, sin embargo, (desde el punto de vista de maximizar los fenómenos de contacto y mezcla así como en pro de la sencillez de diseño del aparato) que el material de alimentación hidrocarbonado se inyecte en dirección sensiblemente transversal desde la periferia de la corriente de gases de combustión calientes en forma de uno o varios chorros pequeños, coherentes que penetren en las zonas interiores de la corriente de gases de combustión.

5  
10 De acuerdo con la etapa de inyección del material de alimentación, por lo tanto, se proporciona una mezcla de reacción que comprende gases de combustión calientes que contienen un material de alimentación hidrocarbonado altamente disperso y bien mezclado con ellos. Para producir los nuevos negros de humo del invento dicha mezcla se mantiene en condiciones adecuadas de tiempo y temperatura para producir la conversión de dicho material de alimentación en negro de humo. Estas condiciones denominadas genéricamente a continuación "tiempo de permanencia", se consiguen fácilmente conduciendo la mezcla gas de combustión/material de alimentación a una zona cerrada de combustión prácticamente a continuación de la etapa de inyección del material de alimentación. Dicha zona de reacción puede estar recubierta con ladrillos refractarios u otro material refractario para minimizar así su pérdida de calor, aunque también puede emplearse un recinto de metal térmicamente conductor refrigerado exteriormente por un líquido. De este modo, para un área de la sección transversal de la zona de reacción, y un conjunto constante de parámetros

401177

25



5 tros del proceso, el tiempo de permanencia alcanzado -  
será proporcional a la longitud de dicha zona y vendrá  
determinado por la longitud de dicho espacio. Aunque el  
tiempo de permanencia exacto dependerá naturalmente en  
cada caso de las condiciones particulares de reacción  
y de la calidad del producto de negro de humo deseada,  
estará comprendido generalmente entre 1 y 100 milisegun-  
dos aproximadamente.

10 Cuando se ha alcanzado el "tiempo de permanen-  
cia" deseado, el final de la reacción de formación de  
humo en el instante deseado se consigue por enfriamien-  
to rápido de la mezcla de reacción con un líquido de  
enfriamiento que no influya nocivamente sobre las pro-  
piedades del producto de negro de humo. El fluido de  
15 enfriamiento es ventajosamente el agua, que puede pul-  
verizarse en la zona de reacción en cantidad suficiente  
para enfriar la mezcla de reacción hasta una temperatu-  
ra por debajo de la cual tiene lugar la formación de  
humo.

20 Puesto que el final de la reacción de forma-  
ción de carbón está determinado por la etapa de enfria-  
miento rápido, la mezcla que fluye del extremo aguas  
abajo de la zona de reacción estará formada por un aero  
sol caliente de producto de negro de humo en suspensión  
25 en el subproducto de gases de combustión. Después de -  
salir de la zona de reacción, por lo tanto, el aerosol  
caliente se somete a las etapas de acabado normales de  
enfriamiento ulterior, separación y recogida de partí-  
culas sólidas, como se hace comúnmente en la técnica de  
30 obtención de negro de humo en horno.



De este modo, la separación del negro de humo de la corriente de gas puede realizarse con facilidad por medios convencionales tales como precipitador, separador ciclónico y filtro de saco.

5 Se usan los siguientes procedimientos de ensayo para determinar y valorar las propiedades físicas de los nuevos negros de humo de horno de este invento.

10 Superficie específica BET-N<sub>2</sub> - La superficie específica total de los negros de humo se mide según la técnica bien conocida BET utilizando isoterma de nitrógeno. El método BET (Brunauer-Emmet-Teller) está completamente descrito en un artículo aparecido en el Journal of the American Chemical Society, vol. 60, página 309 (1938).

15 Capacidad de dispersión - El método de ensayo empleado implica la dispersión de 9'4 partes en peso del negro de humo ensayado en 90'6 partes en un vehículo a base de aceite de linaza de color claro en condiciones fijadas. Como aparato de dispersión se emplea una mezcladora modelo 4-B Hoover a 150 revoluciones por  
20 ensayo. Como vehículo se emplea Aceite litrográfico nº 1, un aceite de linaza viscoso producto de Stressen-Reuter Co., Chicago, Illinois. Se prepara una muestra de la dispersión resultante negro de humo/aceite y se  
25 examina al microscopio con 150 aumentos bajo luz transmitida. En estas condiciones los aglomerados de negro no dispersados son visibles como zonas opacas contra un fondo traslúcido del negro dispersado. La capacidad de dispersión del negro ensayado se determina entonces  
30 por medio de la ecuación

401177

25



$$D = 100 - 0,1 X$$

en la que D es la capacidad de dispersión en tanto por ciento y X es el porcentaje en volumen de negro de humo no dispersado ( $> 6$  micras) en los medios. Puede conseguirse información más detallada de la parte resolutiva del método mediante referencia al artículo, Prediction of Dispersion Ratings of Carbon Blacks in Elastomers, Andries Voet y Lloyd D. Price, Rubber Age, Abril, 1967, vol. 99, p. 69-71:

10                    Valor en el Nigrómetro - El valor de un negro de carbón en el Nigrómetro se determina utilizando un instrumento como el descrito en la Patente No. 1.780.231 de los EE.UU. El instrumento se usa para medir la intensidad de negrura de una pasta hecha mezclando 0'25  
15                    gramos del negro ensayado con 3 cc del barniz de linaza Morrill nº 5201.

El invento se comprenderá con más facilidad consultando los siguientes ejemplos que describen con detalle la preparación de productos representativos de  
20                    los negros de humo obtenidos en horno de fueloil. Hay, naturalmente, muchas otras formas de este invento, que serán evidentes para un experto en la técnica una vez que el invento ha sido totalmente descrito y, en consecuencia, se tendrá en cuenta que estos ejemplos se dan  
25                    solamente con el fin de ilustración, y no deben interpretarse de ningún modo como limitativos del alcance de este invento.

Con objeto de comparación fácil de los productos de negro de humo de este invento con los de la técnica anterior se proporciona en la siguiente Tabla I una  
30



lista de parámetros físicos pertinentes de diversos negros de humo convencionales de horno de fueloil. Como se observará, ninguno de dichos negros de humo de horno de fueloil de la técnica anterior posee la combinación deseable de propiedades físicas como la conseguida para los negros de carbón del invento ahora reivindicado.

TABLA I

10	Negro de humo	Superficie específica BET-N <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g.)	Capacidad de dispersión (%)	Valor en el Ni- grómetro.
	Raven 150 (1)	205	58	79
	Raven 1000 (1)	96	96	86
15	Raven 1200 (1)	108	94	82
	United 3004 (2)	733	97	79
	United 3009 (2)	121	67	80
	Vulcan 9 (3)	125	99	86
	Regal 600 (3)	108	95	86
20				

Fabricados por:

(1) Columbian Carbon Co., Inc., Nueva York, Nueva York

(2) United Carbon Co., Inc., Houston, Texas

(3) Cabot Corporation, Boston, Massachusetts

25 Las resinas vinílicas que contienen halógenos convenientes para usarlas en la preparación de composiciones de resinas pigmentadas de negro del invento, son generalmente cualesquiera de las resinas derivadas de tales compuestos vinílicos que contienen halógenos como  
30 cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloroacetato

401177

25 MAR 1972



de vinilo, cloroestireno, clorobutadieno etc. Dichas resinas incluyen también los copolímeros de tales compuestos vinílicos que contienen halógenos y otros monómeros copolimerizables con ellos. Son ilustrativos los copolímeros de un halogenuro de vinilo tales como cloruro de vinilo con otros monómeros tales como cloruro de vinilideno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, y benzoato de vinilo, ésteres de ácidos insaturados, por ejemplo, acrilatos de alcohol, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de alilo, y los ésteres correspondientes del ácido metaacrílico; compuestos vinílicos aromáticos, como, estireno, ortocloroestireno, para-cloroestireno, 2,5-dicloroestireno; 2,4-dicloroestireno; para-etilestireno, vinilnaftaleno y  $\alpha$ -metilestireno, dienos tales como butadieno y clorobutadieno; amidas insaturadas tales como amida del ácido acrílico y anilida del ácido acrílico; nitrilos insaturados tales como nitrilo del ácido acrílico; y ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, por ejemplo ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, alilo, metalilo, y fenilo de los ácidos maléico, crotónico, fumárico y similares. Debe tenerse en cuenta que las resinas vinílicas que contienen un halógeno diferente del cloro, por ejemplo, bromo, flúor y yodo, pueden usarse también en este invento. Las resinas vinílicas que contienen halógenos - pueden contener proporciones variables de halógeno dependiendo de la naturaleza de la resina y el uso a que



se destine. Aquellos copolímeros en los que la parte -  
predominante, es decir, más del 50% en peso del copolí-  
mero, se deriva de un monómero vinílico que contiene ha-  
lógenos como el cloruro de vinilo, representan la cla-  
se de resinas preferidas para ser pigmentadas de acuer-  
do con este invento. El invento es particularmente apli-  
cable a las resinas de poli(cloruro de vinilo) y a re-  
sinas formadas por copolimerización de cloruro de vinilo  
con hasta el 20% aproximadamente del peso total de la  
resina de otros monómeros tales como acetato de vinilo,  
propionato de vinilo, cloruro de vinilideno, metacrilato  
de metilo o maleato de dietilo.

Resinas vinílicas que contienen halógeno de  
especial interés en este invento son aquellos poli(ha-  
luros de vinilo) de tipo rígido, flexible o plastisol  
(organosol). Por lo tanto, a menudo formarán parte del  
compuesto final pigmentado con negro del invento, dife-  
rentes plastificantes conocidos en la técnica como úti-  
les en dichas composiciones. Dichos plastificantes es-  
tán constituidos normalmente por un solo componente o  
son mezclas de varios ésteres de elevado punto de ebu-  
llición. Géneros específicos de plastificantes adecua-  
dos son: ftalatos, fosfatos, adipatos, sebacatos y aze-  
latos orgánicos. Un tipo de plastificantes adecuados  
preferidos para usarse en las composiciones de poli(ha-  
luro de vinilo) de este invento es el ftalato de dioc-  
tilo. La cantidad de plastificante a emplear variará  
notablemente dependiendo de consideraciones tales como:  
tipo específico de plastificante a emplear, peso mole-  
cular de la resina de haluro de vinilo a plastificar, -

401177



flexibilidad deseada o concentración del sol de la composición final de resina de haluro de vinilo, presencia de otras cargas y pigmentos tales como arcilla, dióxido de titanio, óxido de zinc etc. Generalmente, no obstante, la concentración en plastificante de las composiciones preferidas de resina de haluro de vinilo del invento variarán entre el 2 y el 50% aproximadamente en peso de la resina de haluro de vinilo de la composición total.

Las composiciones de resinas vinílicas que contienen halógenos de este invento pueden contener también diversos agentes estabilizantes conocidos en la técnica. Ejemplos de estos agentes estabilizantes son: óxidos metálicos, sales y jabones en los que el resto metálico es plomo, bario, cadmio o calcio; compuestos organometálicos y orgánicos tales como los alcohol- y/o aril-fosfitos, alcohol-aril-fosfitos metálicos, laurato de bario-cadmio, triaril-fosfatos, ricinoleato de bario, 2-etil-hexanoato de cadmio, mercaptida de estaño, alcohol-fosfatos de sodio, y similares. Estos agentes estabilizantes se emplean normalmente en cantidades comprendidas entre el 1 y el 5 por ciento en peso, aproximadamente, respecto al peso del componente de resina vinílica que contiene halógeno de la composición.

En gran medida este invento de composición de resina se base en el descubrimiento de que una cierta subclase de la nueva clase de negros de horno de fuel-oil antes descritos se comporta excepcionalmente bien como agente pigmentante cuando se dispersa en composiciones de resinas vinílicas que contienen halógenos. Es



pecíficamente, aquellos negros de humo que cumplen todos los criterios limitativos de superficie específica color y dispersión enseñados en esta memoria y, además, tienen valores de absorción de ftalato de dibutilo -

5 (FDB) 40 y 150 kg. de aceite cada 100 kg de negro de humo representan la subclase de real interés. Para su uso en las composiciones del invento los negros de humo de horno preferidos tendrán valores de absorción de FDB situados en la zona inferior de este intervalo, es decir

10 entre 40 kg de FDB / 100 kg de negro de humo y 80 kg de FDB / 100 kg de negro de humo. La absorción de FDB de un negro de humo se determina por el método expuesto en ASTM-2414-65T. Brevemente, el método de ensayo consiste en la adición y mezcla de cantidades muy pequeñas

15 de ftalato de dibutilo (FDB) con una muestra de negro de humo hasta que se produce un aumento claro de la viscosidad del sistema.

Generalmente hablando, la cantidad de negro de humo a emplear en la producción de las composiciones de resinas vinílicas que contienen halógenos del invento

20 varía entre el 0'1 y el 5 por ciento en peso, aproximadamente, del componente de resina vinílica que contiene halógenos. Normalmente, la concentración de negro de humo estará comprendida entre el 0'5 y el 2%, aproximadamente, en peso de dicho componente resinoso. Además, como será comprobado por los expertos en la técnica, cuando se quieran composiciones resinosas de tono gris, que comprende una mezcla de pigmentos blancos y negros, en el sistema resina, la cantidad de negro de

25 humo necesaria para conseguir el tono gris deseado puede

30

40 1 177

25



ser realmente pequeña, por ejemplo inferior al 0'1 por ciento en peso del componente resina vinílica que contiene halógeno de la composición total.

5 El modo de dispersar el negro de humo en la resina vinílica que contiene halógenos está sujeto a variaciones considerables y normalmente no es crítico. Por ejemplo, cuando se intenta obtener composiciones flexi-  
bles o rígidas como productos finales, el negro de humo puede dispersarse convenientemente en el componente re-  
10 sinoso por molienda, mezcla en Banbury, extrusión por tornillo de Arquímedes, o similares. Además, cuando el compuesto va a tomar forma de plastisol o de composición de revestimiento de látex, el negro de humo puede dis-  
persarse en la fase continua del sistema orgánica o  
15 acuosa. Sin embargo, también es normalmente adecuado, en tales casos, que el negro de humo se disperse en la fase dispersa de la resina del sistema tal como por poli-  
merización previa en emulsión in situ del monómero que contiene halógenos en presencia del negro de humo. Los  
20 métodos específicos antes mencionados para realizar la dispersión del negro de humo en la resina vinílica que contiene halógenos no deben interpretarse como limitati-  
vos del invento, sin embargo, puesto que a los expertos en esta técnica se les ocurrirán evidentemente muchos  
25 otros métodos de dispersión adecuados, el método particular de dispersión empleado no se considera crítico en -  
la práctica del invento.

30 Este invento se comprenderá mejor haciendo referencia los siguientes ejemplos que se verán únicamente como aclaración de diferentes realizaciones y ventajas



del invento y no como limitando su alcance.

En los ejemplos 2, 3 y 5 la formación de las composiciones flexibles de poli(cloruro de vinilo) se realiza por uno de los dos procedimientos, a los que nos referimos a continuación como los métodos de "mezcla seca" y "carga madre plastificante", respectivamente. Las fórmulas particulares empleadas en la formación de los compuestos de resina de poli(cloruro de vinilo) son las que siguen de acuerdo con dichos procedimientos:

10

Fórmula I

<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad (gramos)</u>
Vygen 120, resina de poli(cloruro de vinilo) de uso general fabricada por	340
General Tire & Rubber Co., Akron, Ohio	38
Acryloid K-120N, compuesto termoplástico acrílico modificador fabricado por Rohm & Haas Co., Filadelfia, Pennsylvania	
20 Ftalato de dioctilo	94
Paraplex G-62, Aceite de soja epoxidado fabricado por Rohm & Haas Co.	19
Acido esteárico	1
25 Synpron 357, estabilizador organobárico-cádmico fabricado por Synthetic Products Co., Cleveland, Ohio	8
	Total 500

Fórmula II

Negro de humo	20
30 Ftalato de dioctilo	49

17.3.72

401177



Paraplex G-62	29
Lecitina de soja	<u>2</u>
Total	100

Fórmula III

5

<u>Ingredientes</u>	<u>Cantidad (gramos)</u>
Vygen 120	340
Acryloid K-120N	38
Ftalato de dioctilo	94
10 Paraplex G-62	19
Acido esteárico	1
Synpron 357	8
Negro de humo	<u>5</u>
Total	505

15

Fórmula IV

Ftalato de dioctilo	63
Paraplex G-62	<u>37</u>
Total	100

20

Las fórmulas I y III se obtienen cargando -  
primero los ingredientes secos de ellas en la cuba de  
una amasadora de pasta, tal como un mezclador Hobart.-  
A continuación, se añaden los ingredientes líquidos a  
25 la carga seca y después se pone en funcionamiento la  
amasadora a poca velocidad durante un período de unos  
diez minutos.

La fórmula II se produce mezclando los ingre-  
dientes de ella citados en tres pasadas por un molino  
de tres rodillos.

30

La fórmula IV se obtiene por simple mezclado

25 MAR 1972



401177

a mano de los ingredientes.

### Procedimiento General de Composición

5 Las fórmulas apropiadas detalladas a continuación en esta memoria, se colocan en el hueco de 1,016 mm de un molino de dos rodillos mantenido a una temperatura de rodillo de 160 a 166°C, velocidad del rodillo frontal 28 rpm y velocidad del rodillo posterior 39 rpm. Después de 10 minutos de funcionamiento en estas condiciones el hueco del molino se reduce a 0'635 mm y las composiciones a base de PCV se laminan.

### Procedimiento de composición de "carga madre plastificante":

15 25 g de la fórmula II, que contiene el negro de humo de ensayo, se añaden a la carga completa de la fórmula I y se mezclan a mano hasta coloración gris - uniforme. Esta mezcla se carga en el molino de dos rodillos y se prepara como antes se describió.

### Procedimiento de Composición de "mezcla seca"

20 Se añaden veinte gramos de mezcla plastificante no pigmentada de Fórmula IV a la carga completa de la Fórmula III y la mezcla resultante se mezcla luego a mano durante unos 10 minutos. Dicha mezcla se coloca entonces en el molino caliente y se prepara de acuerdo con el Procedimiento General de Composición antes descrito.

### Procedimiento para la Valoración de las Composiciones de resinas vinílicas que contienen halógenos:

30 Se prepararon tres muestras de composiciones

401177

25 MAR 1971



de poli(cloruro de vinilo) pigmentado de acuerdo con el procedimiento de "Mezcla Seca" antes expuesto y utilizando, separadamente, negros de contacto conocidos que son convencionales en la técnica de pigmentación de resinas vinílicas que contienen halógenos. Dichos negros de contacto son Monarch 71, Monarch 74, y Monarch 81, fabricado todos por Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, y que tienen las propiedades analíticas pertinentes que siguen:

10

	Grado de color	A.S. BET-N <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g.)	Absorción de FDB 1 kg/100 kg
Monarch 71	72'0	481	135
Monarch 74	74'2	360	146
Monarch 81	81'0	166	123

15

Estas muestras tipo de poli(cloruro de vinilo) pigmentadas se examinan luego visualmente en condiciones normalizadas de luz y se comparan sus tonalidades negras en masa. La más clara de las muestras compuesta por "Mezcla Seca" contiene 166 m<sup>2</sup>/g. de negro de contacto y por esto se le asigna un valor de su tonalidad negra en masa de 12. La muestra más oscura contiene 481 m<sup>2</sup>/g de negro de contacto y se le asigna por tanto un valor de tonalidad negra en masa de 1, empleando el mismo ensayo visual la muestra intermedia, que contiene 360 m<sup>2</sup>/g. de negro de contacto, tiene un valor de tonalidad negra en masa de 4 aproximadamente. Por lo tanto, las muestras que contienen negro de contacto tienen valores de tonalidad negra en masa entre 1 y 12, siendo el menor valor el mejor comportamiento como colorante del negro de humo.

20

25

30

Ejemplo 1

Se proporciona un aparato para la producción de negro de humo en horno de fueloil que comprende:

- 5 (1) una cámara de combustión, metálica, refrigerada por agua, prácticamente cilíndrica con un diámetro interior (D.I.) de unos 25'4 cm y una longitud de 31'5 cm, teniendo dicha cámara de combustión asociados a ella medios para cargar aire, gas combustible y dentro de ella una disolución acuosa de KCl;
- 10 (2) un recinto metálico convergente, refrigerado por agua en comunicación abierta con el extremo - aguas abajo de dicha cámara de combustión de (1), teniendo dicho recinto convergente una longitud de 31'5 cm y un D.I. en su extremo aguas abajo de 12'7 cm;
- 15 (3) medios de conducto metálico, refrigerados por agua, en comunicación abierta con el extremo aguas abajo de dicho recinto convergente de (2) y con un D.I. de 31'5 cm. Dicho conducto tiene además cuatro orificios, cada uno de 0'76 mm de diámetro, posicionados -
- 20 equiangular, radial y aproximadamente a la mitad de la longitud de su pared interior. Además, dichos orificios llevan anejos con ellos medios para suministrar bajo - presión un material de alimentación hidrocarbonado líquido, dando lugar con ello a que dicho material de alimentación sea proyectado a presión en el interior del
- 25 conducto;
- (4) una cámara de reacción refractaria prácticamente cilíndrica en comunicación abierta con el extremo aguas abajo de dichos medios de conducto de (3) y
- 30 con una longitud de 167'6 cm y un D.I. de 45'7 cm. Dicha

401177

25



cámara de reacción está equipada en su extremo aguas -  
abajo con medios adaptados para pulverizar agua de en-  
friamiento rápido en la corriente del proceso que flu-  
ye a través de ella.

5                    Además de los aparatos específicos anteriores,  
hay también provistos aguas abajo de y en comunicación  
en serie con el extremo aguas abajo de (4) una conduc-  
ción convencional adecuada, refrigeradores de intercam-  
bio de calor indirectos y aparatos colectores de negro  
10 de humo adaptados para la refrigeración posterior, y -  
para extraer y recoger el producto de negro de humo de  
los gases de combustión subproductos del proceso.

                  Durante el funcionamiento, el aire y el gas  
natural con un poder calorífico de unas 8010 Kcal/m<sup>3</sup>  
15 se cargan en la cámara de combustión de (1) y se infla-  
man en ella. Los gases producto de la combustión calien-  
tes resultantes son conducidos a través del recinto  
convergente de (2) y de los medios de conducción de (3)  
después de lo cual el material de alimentación líquido  
20 hidrocarbonado es luego proyectado radialmente y a pre-  
sión dentro de y a través de los cuatro orificios pro-  
vistos. La corriente de mezcla resultante de la reac-  
ción, formada por los gases calientes de combustión y  
el material de alimentación hidrocarbonado, pasa a la  
25 cámara de reacción de (4) en la que se crean las condi-  
ciones adecuadas de tiempo y temperatura para conseguir  
en su interior la formación de negro de humo. En el ex-  
tremo de la cámara de reacción la corriente del proce-  
dimiento se enfría bruscamente con agua a temperaturas  
30 inferiores a la de formación del humo y la corriente -



bruscamente enfriada se trata a continuación por los -  
métodos normales de enfriamiento indirecto y recupera-  
ción del negro de humo.

5 En el curso de la fabricación de negro de hu-  
mo de este Ejemplo el material de alimentación hidrocar-  
bonado usado es en particular un aceite decantado del  
Golfo de Port Arthur obtenido del ciclo de craqueo en  
una refinería de petróleo y que tiene un contenido en  
10 carbono del 89'9 % en peso, un contenido en azufre del  
2,08% en peso, un contenido en hidrógeno del 8,1% en  
peso, un índice de correlación BMCI de 126 un peso es-  
pecífico de 1,07, un peso API de +0,5, una viscosidad  
SSU a 54,5°C de 90,9, una viscosidad SSU a 99°C de 39,7  
y un contenido en asfaltenos del 0,87% en peso.

15 Además, varias de las etapas se desarrollan  
empleando la técnica general descrita en la Patente No.  
3.010.794, de los EE.UU, Friauf y otros, 28 de Noviem-  
bre de 1.961, Dicha técnica implica en general la pro-  
ducción de negro de humo en presencia de un aditivo de  
20 metal alcalino para controlar las diversas propiedades  
del producto de los negros de humo resultantes, en par-  
ticular los valores de la absorción de FDB. En los tra-  
bajos presentes, dicho aditivo de metal alcalino es el  
KCl que se inyecta como solución acuosa concentrada -  
25 del mismo en la cámara de combustión.

Empleando el aparato anterior y el procedi-  
miento general, se producen varias muestras de negro  
de humo de diferentes propiedades analíticas dentro del  
alcance de los negros de humo de interés de este inven-  
30 to. En la Tabla II que sigue se dan las variables de

401177

25 MAR 1972



operación y propiedades pertinentes de los negros resultantes:

TABLA II

Muestra	A	B	C	D	E
5 Aire (MSCFH)	85	85	85	85	85
Temperatura de precalen- tamiento (°C) x	310	315,5	302	299	318
Gas natural, (MSCFH)					
10 Material de alimenta- ción litros/hora	285	270	311	311	372
Temperatura de precalen- tamiento (°C)	254,4	260	260	260	260
Presión manométrica (kg/cm <sup>2</sup> )	19,3	19,7	18,6	19,3	18,6
15 KCl, g/3.758 l de mate- rial de alimentación	1830,0	1,8	0,0	272	500
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g.)	277	253	208	200	153
20 Absorción FDB (kgs /100 kgs)	73,6	153,9	131	73	48,5
Grado de dispersión (%)	80,4	94,5	97,6	95,3	86,4

25

Ejemplo 2

Cada uno de los negros de humo de la muestra A a la E, producidos de acuerdo con el procedimiento - del Ejemplo 1 se combina en sistemas de resinas de (vi- nilo cloruro de poli) individuales de acuerdo con el -  
30 procedimiento de "Mezcla en seco" antes indicado en esta

17.3.72



5 memoria. La tonalidad negra en masa de cada una de las composiciones de poli(cloruro de vinilo) molidas se com para con muestras tipo que contienen negros de contac to. Los resultados de dichas comparaciones son los si guientes:

	Resina de haluro de vinilo que contiene muestra	Valor de la Tonalidad negra en masa.
	A	1
	B	9
10	C	12
	D	9
	E	5

15 Como se apreciará, los negros de humo de hor no de fueloil empleados en este invento, a pesar de sus bajas superficies específicas comparados con los negros de contacto tipo, proporcionan una excelente tonalidad negra en masa en las resinas de haluro de vinilo que los contienen. Además, aquellos negros de horno de fuel oil que tienen valores de absorción de FDB inferiores 20 a 80 kgs de aceite/100 kgs de negro se ve que tienen frecuentemente un desarrollo aún superior de las propie dades de tonalidad en masa comparados con los tipos de negros de contacto.

25

### Ejemplo 3

En esencia este ejemplo es una repetición del Ejemplo 2 en lo referente al procedimiento de combina ción empleado. Sin embargo en este Ejemplo, se han carga 30 do en cada mezcla de la Fórmula III, 100 gramos de pig-

401177

25



mento de dióxido de titanio. De acuerdo con ello, se obtienen muestras de composiciones de resinas de poli(cloruro de vinilo) de color gris de acuerdo con el procedimiento antes descrito de "Mezcla en seco" empleando  
5 cada uno de los tres tipos de negro de contacto previamente descritos y cada uno de los negros de horno de fueloil de las muestras A a la E descritas en el Ejemplo 1.

Después de extender en lámina y enfriar, las  
10 muestras de poli(cloruro de vinilo) se cortan y se moldean por compresión en caliente en forma de almohadillas de superficie lustrosa. Estas almohadillas se inspeccionan visualmente y se encuentra que todas las que contienen negros de humo de fueloil de las muestras A a E son  
15 de color gris más oscuro que las almohadillas que contienen los tipos de negro de contacto. Este color gris más oscuro de las almohadillas que contienen negros de humo de horno de fueloil indica el superior poder de pigmentación de dichos negros de horno de fueloil respecto  
20 a los de contacto. Además, se encuentra que las almohadillas de muestra que contienen las muestras B, C y D de negros de humo de horno de fueloil tienen tonos notable y deseablemente más azules que las almohadillas que contienen las muestras de negro de contacto.

25

#### Ejemplo 4

En este Ejemplo se produce la Fórmula II para usarla en la técnica de combinación de "Carga Madre - Plastificante". Los negros de contacto Monarch 71 y 81  
30 previamente empleados como tipos en las fases de "Mez-



cla en seco" de los Ejemplos 2 y 3 se utilizan separa-  
 damente para producir dos cargas madre plastificantes  
 pigmentadas de la Fórmula II. Al 20% en peso de carga  
 de negro de humo indicada en la fórmula, el negro de  
 5 contacto número 81 dió una fórmula de plastificante en  
 pasta relativamente fluido. A la misma carga, sin em-  
 bargo, el negro de contacto número 71 dió una fórmula  
 de pasta plastificante rígida. Cuando se emplean varia-  
 damente cada uno de los negros de humo de las muestras  
 10 A a la E al 20 por ciento de concentración en la fórmu-  
 la de cargas madre plastificantes pigmentadas, las fórmu-  
 las resultantes que contienen las muestras C y D se  
 encuentra que son de viscosidad ligeramente superior a  
 la de la fórmula plastificante que contiene negro de -  
 15 humo de contacto Monarch 81. Las fórmulas que contienen  
 las muestras de negros de horno de fueloil A, B y E  
 se encuentra que son de viscosidad inferior a la de -  
 las que contienen negro de contacto tipo Monarch 81.

#### Ejemplo 5

20

Se forman composiciones de poli(claruro de -  
 vinilo) usando la técnica de "Carga Madre Plastifican-  
 te" y empleando las muestras A, B y el plastificante -  
 pigmentado con negro de contacto de la Fórmula II ob-  
 25 tenido en el Ejemplo 4. Las composiciones resultantes  
 de resina de haluro de vinilo se examinan en cuanto a  
 tonalidad negra en masa con los siguientes resultados:

Composición de resina que contiene	Valor de la tonalidad negra en masa
---------------------------------------	--

30

Monarch 71 tipo

1

401177

25 MAR 1972



Monarch 81 tipo	13
Muestra A	-1
Muestra B	10

Ejemplo 6

5

Este Ejemplo demuestra la utilidad de los negros de humo anora definidos en plastisoles de resinas de haluro de vinilo. Dos cargas de los siguientes ingredientes se mezclan en una mezcladora de paletas a temperatura ambiente:

10

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Resina de poli(cloruro de vinilo) polimerizada en emulsión con una viscosidad inherente de 1,35	100'0
15 Ftalato butil-bencílico	40'0
Fosfato de tricresilo	45'0
Hidrocarburos de petróleo	25'0
Epoxitalato etilxilico	5'0
Estabilizador de bario-cadmio (fenato)	2'0
20 Polietilenglicol	0'5
Negro de humo	2'0

El negro de humo empleado en la primera carga es negro de contacto Monarch 71. La segunda carga de plastisol de poli(cloruro de vinilo) contiene la muestra A de negro de horno de fueloil como se describió en el Ejemplo 1.

25

Enseguida, se forman láminas de 0'25 mm de cada carga de sobre placas de vidrio y se calientan en horno durante 10 minutos a 177°C. Los revestimientos acabados se examinan luego y se encuentra que la pelí-

30



cula pigmentada de la carga de plastisol que contiene el negro de horno de fueloil tiene superior negrura comparada con la película obtenida a partir del plastisol que contiene el pigmento de negro de contacto.

5 La presente solicitud que corresponde a la -  
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 25  
de Septiembre de 1.970, bajo el Número 75.708 y 7 de  
Diciembre de 1.970, Número 95.902, se acoge a los bene-  
10 ficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-  
piedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los  
25 siguientes:

25

*mlc*  
1.- Un procedimiento para preparar una composición de carga madre plastificante pigmentada en negro que comprende meclar íntimamente un plastificante y un negro de humo de horno de fueloil, en una proporción  
30 tal que el contenido de negro de humo es superior a -

401177



25 MAR 1972

aproximadamente el 15 por ciento de la composición, teniendo dicho negro de humo una superficie específica inferior a aproximadamente  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ , un valor en la escala de Nigrómetro inferior a aproximadamente el 81,5 por ciento, una capacidad de dispersión superior a aproximadamente el 80 por ciento y un valor de absorción de aceite de ftalato de dibutilo comprendido entre aproximadamente 40 y 150 Kgs/100 kgs.

5  
10  
2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho negro de humo tiene una absorción de aceite de ftalato de dibutilo inferior a aproximadamente 80 Kgs/100 Kgs.

15  
3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho plastificante es ftalato de dioctilo.

4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de negro de humo presente en la composición es superior a aproximadamente el 20 por ciento en peso del plastificante.

20  
5.- Un procedimiento para preparar una composición de carga madre plastificante pigmentada en negro.

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

25

*ME*

17.3.72

401177<sup>25</sup> MAR 1972



Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 MAR 1972

P.A.

Alberto de Lizaburu  
Pres. Federa

17.3.72/RTA.-

ACE