

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



15 FEB. 1977

**PATENTE DE INVENCION**

NUMERO	439.606	10 A1
FECHA DE PRESENTACION		

60 PRIORIDADES:	61 FECHA	62 PAIS
61 NUMERO: 491.075 583.481	23-7-74 9-6-75	U. S. A. U. S. A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

5. TITULO DE LA INVENCION

**\*PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA FABRICAR NEGROS DE HUMO DE HORNO DE PETROLEO\***

71 SOLICITANTE (S)

**CONTINENTAL CARBON COMPANY**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**4.120 Southwest Freeway - HOUSTON, TEXAS 77027 (U.S.A.)**

72 INVENTOR (ES)

**D. Keith L. Hale,  
D. William B. Grull,  
D. Norman R. Higgins y  
D. Don T. Norman, todos de nacionalidad norteamericana.**

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

**D. Francisco Garcia Cabrerizo**

UNE A - MOD. 3100 ~~439.606~~ UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**CONCEDIDA**

"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA FABRICAR NEGROS DE HUMO DE HORNO DE PETROLEO"

Esta invención se relaciona con una nueva familia de negros de humo reforzadores del caucho y de elevada estructura, que presentan una nueva combinación de propiedades que, cuando se usan para fabricar compuestos de caucho para bandas de rodamiento de neumáticos, proporcionan una elevada resistencia al desgaste de las superficies de rodamiento, incluso con cargas de aceite relativamente elevadas.

5.

10.

Descripción de la técnica anterior

En "Analysis of Carbon Black", Encyclopedía of Industrial Chemical Analysis (1969), Volumen 8, páginas 179-243, se ofrece una exposición de los diversos tipos y grados de negro de humo. La Tabla 4 de las páginas 198 y 199 de tal publicación enumera algunas de las propiedades de varios tipos y grados.

15.

Desde la publicación de esta referencia, se han creado varios nuevos negros HAF, con las siguientes propiedades analíticas típicas:

20.

<u>Grado (ASTM No)</u>	<u>Grado (Común)</u>	<u>Area superficial<sup>1</sup></u>	<u>Tinte<sup>2</sup></u>	<u>Ftalato dibutílico</u>	<u>24M4<sup>4</sup></u>
N-339	HAF-HS	90	111	122	103
N-347	HAF-HS	90	105	122	100
N-358	HAF-VHS	90	98	150	115

25.

Notas:

1. Número de yodo según el Método de Ensayo ASTM D-1510-70, el común método de ensayo standard de la industria, usado para clasificar el negro de humo por el grado (SAF, ISAF, IISAF, HAF, etc.). Generalmente, cuanto más elevado es el número de yodo, menor es el tamaño de partícula y mayor el área

30.

superficial.

2. El tinte (intensidad de coloración) es otra indi-  
cación del tamaño de partícula que ha adquirido importancia en  
la evaluación del negro de humo. Un elevado tinte indica un pe-  
5. queño tamaño de partícula y ha estado asociado a unas elevadas  
propiedades de refuerzo del caucho. El método de ensayo es el  
ASTM D-3265-73 y el negro de referencia es el INB nº 3. A los  
efectos de esta invención, usamos el instrumento de reflectan-  
cia de la luz Densichron y leemos el tinte de pasta a través del  
10. portaobjetos sobre el que se esparce la muestra.

3. Absorción de ftalato dibutílico según el Método  
de Ensayo ASTM D-2414-72. Esto constituye una medida de estruc-  
tura, expuesta en las páginas 187-191 de la referencia antes ci-  
tada.

4. 24M4 es la designación de un método relativamente  
nuevo, ahora bien conocido en la técnica como ASTM D-2414 (de  
tanteo), de sujeción de una muestra de negro de humo a repe-  
tidas compresiones antes de determinar la absorción de ftala-  
to dibutílico. El valor 24M4 es indicativo de la estructura  
permanente o persistente (contrariamente a transitoria) del  
20. negro de humo y constituye por consiguiente una indicación más  
significativa de la estructura. En la patente estadounidense nº  
3.548.454 se describe una prensa y un método adecuados, cuyo mé-  
todo se describe específicamente en la columna 4, línea 27 y  
25. en la columna 5, línea 2.

Ha existido la necesidad de un negro de humo de su-  
perior estructura al N-339, pero con equivalentes propiedades  
de rendimiento (en especial resistencia al desgaste en las su-  
perficie de rodamiento) cuando se compone con una superior car-  
30. ga de aceite. La posibilidad de agregar aceite adicional es par

5. ticularmente beneficiosa porque ello reduce el costo global del compuesto de caucho debido al costo relativamente bajo del aceite en comparación con los otros ingredientes de la composición. Esta necesidad presentó un problema porque, para un grado de negro determinado, no podía obtenerse un notable incremento en la estructura sin sacrificar la resistencia al desgaste en las superficies de rodamiento. Asimismo, la adición de aceite ha estado asociada a una disminución en dicha resistencia. El objeto de esta invención es proporcionar tal negro HAF-VHS perfeccionado (en adelante identificado por X-1303). Otro objeto de la invención es el de proporcionar una familia de negros (incluyendo al X-1303) dotada de correspondientes combinaciones de propiedades.

15. El N-358 (un HAF de estructura muy elevada) no satisface tal necesidad porque no posee la elevada resistencia del N-339 al desgaste de las superficies de rodamiento, indudablemente porque no tiene el elevado tinte y elevado 24M4 de nuestro X-1303.

Explicación y breve resumen de la invención

20. Sin limitarnos, ofrecemos la siguiente explicación de nuestra invención.

25. Como se indica anteriormente, el número de absorción de yodo se considera a menudo como un indicador del área superficial específica de las partículas últimas del negro de humo. La absorción de ftalato dibutílico 24M4 se considera con frecuencia como un indicador de la estructura del negro de humo, es decir, el grado de agregación de las partículas últimas. Estos dos ensayos están pues relacionados con el tamaño de las partículas últimas de negro de humo y con el tamaño de los agregados de partículas.

30.

El tamaño de todas las partículas y agregados no es uniforme dentro de un grado de negro de humo, sino que aquéllos se distribuyen en una gama de tamaños. La distribución de tamaños para una muestra de negro de humo se tuerce típicamente hacia la derecha análogamente a una distribución logarítmico-normal, de modo que la magnitud modal (pico de la curva) es ordinariamente inferior al tamaño medio aritmético. Véanse por ejemplo las figuras 3 a 5, páginas 184 y 185 de "Analysis of Carbon Black", Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis.

10. Los bajos grados de refuerzo del negro de humo se tuercen característicamente más hacia la derecha, con el resultado de un bajo área superficial específica de las partículas. Los grados más reforzadores del negro de humo se aproximan cada vez más hacia una distribución simétrica, con el resultado de un creciente área superficial específico de las partículas.

15. El diámetro medio aritmético se aproxima cada vez más al diámetro modal.

Esto sugiere que para un determinado área superficial específico de las partículas (o número de yodo), cuanto más simétrica y estrecha sea la distribución de tamaños de partículas, mayor será el específico área transversal proyectada (poder de cubrimiento o intensidad de coloración). Además, cuanto más simétrica y estrecha sea la distribución de tamaños de los agregados, mayor será el específico área superficial de tales agregados (absorción de ftalato dibutilico 24M4).

20. La ventaja de una superior intensidad de coloración y de una superior absorción de ftalato dibutilico 24M4 a un determinado nivel del número de yodo consiste en un superior refuerzo, una mejor procesabilidad y unas más elevadas cargas de aceite y negro en un compuesto de caucho.

30.

Nuestra invención consiste en un proceso para fabricar negros de humo de horno de petróleo que comprende introducir continuamente una mezcla de combustión de combustible de hidrocarburo y aire en una sección convergente de una zona de reacción elongada, conduciendo dicha sección convergente a un cuello seguido por una sección divergente, e inyectando continuamente una carga de alimentación de hidrocarburo normalmente líquida en dicha zona de reacción de forma que se mezcle con los productos de combustión de dicha mezcla de combustión de combustible y aire, y enfriando la reacción después de un tiempo determinado de reacción, cuyo proceso comprende ajustar las dimensiones del reactor, condiciones de funcionamiento y tiempo de reacción para formar negro de humo de la familia de negros de humo que tiene números de yodo dentro de la gama 60-150, teniendo dicha familia la siguiente relación entre número de yodo, tinte y estructura persistente (24M4):

$$125,1 - (\exp) (4,83274 - 0,033969(I_2)) \leq 24M4 \leq 140,6 - (\exp) (4,94743 - 0,03054(I_2))$$
$$112,8(\exp) (4,72852 - 0,026274(I_2)) \leq \text{Tinte} \leq 122,2 - (\exp) (4,80471 - 0,026123(I_2))$$

Ninguna de estas propiedades es nueva de por sí, pero creemos que la anterior combinación de propiedades es nueva y no evidente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo que muestra isopletas de cargas de negro de humo y aceite para varios niveles del Índice de Desgaste de Superficies de Rodamiento dentro de una gama definida de valores de dureza del caucho, para un negro de la técnica anterior.

La figura 2 es un dibujo de isopletas similares para uno de los negros de humo de esta invención.

La figura 3 es un gráfico que ilustra visualmente las fórmulas matemáticas que describen las propiedades de nuestra familia de negros de humo.

Descripción de las versiones preferidas

Como es bien sabido en la técnica, las propiedades del negro de humo dependen del diseño del reactor (horno) y de las condiciones de operación empleadas, suponiendo que el material de alimentación sea un aceite de negro de humo convencional de calidad satisfactoria.

Un diseño de reactor que hemos encontrado satisfactorio para la fabricación de nuestros negros de humo presenta la configuración del reactor de sección convergente-cuello-sección divergente descrito en las patentes estadounidenses n.ºs. 3.256.066 y 3.741.165, particularmente en la figura 2 de la primera de ellas y en las figuras 1 y 2 de la segunda, con un diámetro de cuello de 127 a 177,8 mm.

Unas adecuadas condiciones operantes para la fabricación de nuestro X-1303 son las siguientes:

Ritmo de suministro de aire, metros cúbicos/hora,	3680,95-5663
Temperatura precalentamiento aire, °C,	259,9-371,1
Ritmo suministro aceite alimentación, l/h	863,74-1181,96
Relación aire/Gas combustible	12/1-17/1
Distancia tobera alimentación al cuello, milímetros	761,99-1523,98
Distancia del templador al cuello, milímetros	1219-2438
Distancia de la tobera de alimentación al templador, milímetros,	2438-3658
Caida de presión del reactor a través del	

cuello, Kg. por centímetros cuadrados	0,0703-0,5624
Temperatura reacción, °C	1648-1815
Tiempo de reacción, milisegundos	8-50

5. El material de alimentación puede ser cualquier aceite para negro de humo de calidad comercial. Tales aceites son bien conocidos en la industria del negro de humo y típicamente presentan las siguientes especificaciones:

	Gravedad API	+ 2,0
	Viscosidad SFS a 50°C	40,1
10.	BS&W, %	0,22
	Ceniza, %	0,01
	Asfaltenos, %	4,31
	Carbono, %	90,67
	Hidrógeno, %	8,12
15.	Azufre, %	0,54
	EMCI	109,5

Ejemplos

20. Se realizaron algunas pruebas en planta piloto utilizando el reactor anteriormente descrito, las condiciones de operación antes expuestas y mostradas en la Tabla I y un material de alimentación comparable al anteriormente indicado. Las propiedades analíticas de negros de humo X-1303 representativos se muestran en la siguiente Tabla II. Los valores señalados para N-339, N-347 y N-358 son típicos de tales negros de humo anteriores.

Tabla I

	Ritmo suministro aire, metros cúbicos/hora	4247,25
	Ritmo suministro aceite, l/h	909,2-1000,12
	Pre calentamiento aire, °C	321,1
30.	Presión pulverización aceite, kg/cm <sup>2</sup>	5,624-6,678

Relación aire/gas	15/1
Tiempo reacción total, milisegundos	13-40
Tiempo reacción, inyección material	
alimentación al cuello, milisegundos	3-10

T A B L A II

<u>Prueba no</u>	<u>1303A</u>	<u>1332A</u>	<u>1363A</u>	<u>1382A</u>	<u>1390B</u>	<u>1382A</u>	<u>1382A</u>	<u>1406A</u>	<u>1382A</u>	<u>1435H</u>
Número de yodo	91.3	91.3	89.4	93.1	91.9			90.0		88.8
Area superficial N <sub>2</sub> ASTM D-3037-73	99.8	103.2	103.5	103.9	101.0			95.5		107.3
Ptalato dibutilico	150.0	149.1	144.2	148.7	151.3			162.9		153.4
24M4	121.5	124.3	120.4	121.8	128.0			119.9		122.7
Tinte frente INB no 3	105	105	112	106	110.0			106		114
Densidad, kg/metro cúbico ASTM D-1513-60	315.6	305.98	318.8	326.8	310.8			272.34		301.17
<u>Fórmula ASTM frente INB</u> <u>no)</u>	3	3	3	3	3			3		4
<u>Min.</u>										
Resistencia tensil ASTM D-412-68	-400	-410	-350	-500	-350			-470		-510
Alargamiento último 30	-100	-120	-90	-120	-120			-130		-130
Módulo al 300%	+550	+670	+690	+560	+550			+510		+550
Viscosidad Mooney m <sub>i</sub> a 121, 180	+29.4	+28.0	+38.6	+27.6	+37.2			+25.7		+26.7
η <sub>5</sub>	-4.0	-1.1	-7.0	-6.2	-4.9			-1.7		-3.0
η <sub>35</sub>	-4.6	-1.0	-8.2	-6.9	-5.8			-2.3		-3.8

Tabla II (continuación)

<u>Prueba no</u>	<u>1303A</u>	<u>1332A</u>	<u>1363A</u>	<u>1382A</u>	<u>1390B</u>	<u>1382A</u>	<u>1382A</u>	<u>1406A</u>	<u>1382A</u>	<u>1432H</u>
<u>Fórmula ASTM</u> <u> frente IHB no</u> <u>Min.</u>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4
Rebote GH, % ASTM D-1054-66	-2.1	-3.1	-2.8	-3.1	-2.6			-2.9		-3.9
Rebote Fires- tone, %	-1.1	-2.8	-3.5	-4.0	-1.0			-3.5		-4.0
HBU Firestone, 90, 40 ASTM D-623-67; carga 113.4 KSI oscilación 0,76 mm	+5.5	+10.5	+0.55	+13.3	+3.8			+11.6		+7.7
<u>Fórmula NBS<sup>2</sup> frente</u> <u>IHB no</u> <u>Min.</u>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4
Resistencia tensil	-290	+290	+60	-340	-100			+240		+300
Alargamiento último	-70	-100	-90	-130	-110			-100		-140
Módulo al 300% 25	+1320	+1060	+910	+850	+1040			+1090		+1040
Módulo al 300% 50	+1290	+1050	+1120	+1030	+910			+1150		+1110
Viscosidad Mooney mínima a 137,7°C	+14.0	+12.0	+15.0	+13.0	+11.6			+9.4		+15.8
†5	-1.2	+0.4	+1.8	-1.1	-1.6			-1.3		-1.2
†35	-1.7	+0.9	-1.4	-1.6	-3.2			-2.5		-2.2

TABLA II (Continuación)

Prueba nº	<u>1303A</u>	<u>1332A</u>	<u>1163A</u>	<u>1382A</u>	<u>1390B</u>	<u>1382A</u>	<u>1382A</u>	<u>1406A</u>	<u>1382A</u>	<u>1432H</u>
<u>Fórmula NBS frente IRB nº</u>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4
<u>Extrusión, G/m, ASTM D-2270-73, Método B</u>	35.6	36.6	38.3	38.9	36.5	39.0	37.7	39.0	37.7	37.7
<u>g/m, IRB nº 3</u>	45.5	46.0	45.9	45.0	47.5	48.0	47.7	48.0	47.7	47.7
<u>% de IRB nº 3</u>	78.2	79.6	83.0	86.4	76.8	81.3	79.0	81.3	79.0	79.0
<u>Fórmula desgaste superficie rodamiento</u>										
<u>Partes negro humo</u>	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
<u>Partes aceite</u>	31.25	31.25	31.25	31.25	31.25	31.25	33.25	31.25	31.25	31.25
<u>Resistencia ten-sil</u>	2900	3080	3080	2890	3140	2970	3100	2970	3070	3020
<u>Alargamiento dl-timo</u>	30	400	440	380	420	460	420	400	400	380
<u>Módulo al 300%</u>	2230	2280	1950	2160	2100	1680	2150	2150	2160	2300
<u>Dureza Shore A, ASTM D-2240-68</u>	69	69	70	65	66	64	70	68	70	68

TABLA II (Continuación)

Prueba de	1303A	1332A	1353A	1382A	1390B	1382A	1405A	1382A	1435H
Fórmula desgaste superficie rod- amiento (Continuación)									
Viscosidad Mconey mínima a 137,79C	86.5	43.8	44.4	43.0	42.7	28.5	40.0	44.0	47.0
† <sub>5</sub>	9.2	9.3	12.7	13.2	12.5	15.8	12.7	12.9	12.7
† <sub>35</sub>	10.6	10.9	14.9	15.7	14.9	18.3	14.7	15.2	14.4
Rebote GH, % 40	52.2	52.5	51.6	50.8	51.0	54.8	54.9	52.9	52.3
HBU Firmento- ne, 90 (con trol; mues- tra)	40	129.4; 129.4	132.2; 133.3	123.3; 127.2	126.6; 122.7	129.4; 114.4	129.4; 120.5	132.7; 131.6	127.2; 132.2
Extrusión, pe- so, g/m	34.2	33.3	39.4	35.5	35.9	37.9	36.1	35.0	34.5
Extrusión diám., milímetros	6,096	6,07	6,146	6,324	6,248	6,477	6,426	6,324	6,197
Dureza superficie rodamiento, Shore A, ASTM D-2240-68	70	70	70	69	67	63	67	70	69
Índice desgaste su- perficie rodamiento	99	99	100	94	104	103	98	97	97

Min.

1  
2  
1

NOTAS de la Tabla II

1. Fórmula Caucho Natural ASTM D-3192.

2. Fórmula sintética industrial:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
5.	SBR 1500	100,0
	Oxido de cinc	5,0
	Acido esteárico	1,50
	Disulfuro de benzotiacilo	2,00
	Negro de humo	50,00
10.	Azufre	2,00

3. La fórmula de desgaste de las superficies de rodamiento y el procedimiento se exponen en la Tabla III y en la siguiente descripción.

TABLA III

15. La fórmula standard para los ensayos de desgaste de las superficies de rodamiento es la siguiente:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	SBR-1500 (caucho)	50,00
	SBR-1710 (caucho más aceite)	34,40
20.	Ameripol GB-441 (caucho más aceite)	34,40
	Flexone 30	1,50
	Wingstay 100	0,50
	Oxido de cinc	3,00
	Acido esteárico	1,50
25.	Nobs Special	1,25
	MBTS	0,10
	DFG	0,50
	Negro de humo	Variable (caso base 65,00)
	Petroflux IV (aceite)	Variable (caso base 12,50)

30. NOTA: Todos estos ingredientes son bien conocidos en la técnica

y se describen en "Materials and Compounding Ingredients for Rubber", Rubber World, Bill Communication, Inc., N.Y. Edición 1970.

5. Se observará que la cantidad de negro de humo y de Petroflux IV (aceite extensor comúnmente usado) es variable. Los preparadores de caucho desean flexibilidad en la composición, de manera que para una determinada dureza e Índice de Desgaste de las Superficies de Rodamiento deseado, pueden usar una mayor cantidad de negro de humo y/o carga de aceite. En la fórmula standard de desgaste de las superficies de rodamiento antes indicadas, el SBR 1710 y el Ameripol CE-441 contienen, cada uno de ellos, 37,5 partes de aceite por 100 partes de caucho, de manera que la formulación del caso base (65 partes de negro de humo y 12,50 partes de aceite extensor Petroflux IV) contiene de hecho 31,25 partes de aceite en total por 100 partes de caucho. En las siguientes tablas de datos, las partes de aceite se refieren por consiguiente al total de aceite; en otras palabras, una fórmula de desgaste de superficies de rodamiento que contenga 46,25 partes de aceite, tendrá 15 partes de Petroflux IV además de la cantidad del caso base de 12,50 partes de aceite.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Para los ensayos de desgaste de las superficies de rodamiento, se prepararon compuestos de caucho a partir de esos ingredientes, usando una mezcladora Banbury y procedimientos y prácticas de mezclado aceptados. Se prensaron en secciones se paradas cargas cuidadosamente preparadas. Se aplicaron secciones múltiples a carcassas de neumáticos pulimentadas, recauchutadas y curadas durante 60 minutos a 150°C. El negro de humo de control fue un negro ISAF-PM (N-220) que tenía un número de yodo de 116-120, un Tinte Densichron (frente a IRB 3) de
- 30.

- 110-112, un ftalato dibutílico de 115-117 y un 24M4 de 97-101. Se colocaron los neumáticos en automóviles y se rodaron bajo condiciones de ensayo uniformes y cuidadosamente controladas durante 11586,96 km. Se midió el cambio en la profundidad de los surcos de las bandas de rodamiento y se comparó con la profundidad original, para deducir la pérdida en dichas bandas para cada compuesto. Se compararon las muestras con el negro de humo de control, al que se asignó arbitrariamente un valor de 100 en el Índice de Desgaste de Superficies de Rodamiento.
- 5.
- 10.

Otra serie de pruebas en planta piloto y planta industrial, realizadas como anteriormente se indica, tuvo por resultado la producción de negros de humo como los mostrados en la Tabla IV.



TABLA IV (Continuación)

<u>Prueba no</u>	<u>POX125</u>	<u>1445A</u>	<u>1438A</u>	<u>1438A</u>	<u>POX125</u>	<u>WIK114</u>	<u>WIK114</u>	<u>X1352A</u>	<u>DEX47</u>	<u>DEX47</u>
<u>ASTM D-3192-73</u>										
<u>Fronte INB no 4</u>										
<u>Rebote GH, %</u>	<u>40</u>	-3.2	-2.6		-0.9			+1.0	-3.0	
<u>Rebote Firestone, %</u>	<u>40</u>	-4.2	-1.0		-2.6			+2.5	-1.2	
<u>HBU Firestone, %C</u>	<u>40</u>	+5	+11.1		-3.6			+4.4	+3.8	
<u>Fórmula caucho sintético ASTM D-3191</u>										
<u>Fronte INB no 4</u>										
<u>Resistencia ten</u>	<u>50</u>	-130	-10		-410			+20	-340	
<u>el1</u>										
<u>Alargamiento el</u>	<u>50</u>	-60	-70		-110			-50	-120	
<u>timo</u>										
<u>Eddulo al 300%</u>	<u>35</u>	+880	+870		+710			+740	+1060	
<u>Módulo al 300%</u>	<u>50</u>	+950	+840		+890			+830	+1050	
<u>Viscosidad Koo-</u>										
<u>ney mínima a 137,7°C</u>		+17.5	+19.3		+16.5			+17.0	+18.0	
<u>%</u>		-1.0	-3.4		-5.2			-5.3	-6.3	
<u>%</u>		-1.8	-4.7		-5.9			-5.8	-7.4	





Los anteriores datos son representativos de los que hemos obtenido, demostrando que hemos producido un negro de humo de elevadísima estructura (aproximadamente 150 DBF) y de grado HAF, dotado de propiedades de desgaste de las superficies o bandas de rodamiento (Índice de desgaste 95 a 104 aproximadamente) muy próximas a nuestro negro de humo de control en nuestra fórmula standard del caso base. Datos anteriores obtenidos del ensayo de anteriores negros de humo HAF mostraron que al incrementarse el ftalato dibutilico de 116 a 147 aproximadamente, el Índice de Desgaste de Superficies de Rodamiento descendía de 103 a 90 aproximadamente. Unos valores típicos del citado Índice para los negros de humo de la técnica anterior N-339, N-347 y N-358 son de 100, 93 y 91, respectivamente.

- 5.
- 10.

La Tabla V muestra los resultados de estudios adicionales sobre variación de las cargas de aceite/negro de humo en nuestra fórmula standard de desgaste de superficies de rodamiento anteriormente descrita, usando muestras de negro de la Prueba nº 1382A. El negro de humo de control fue el ISAF-HM (N-220) anteriormente descrito.

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

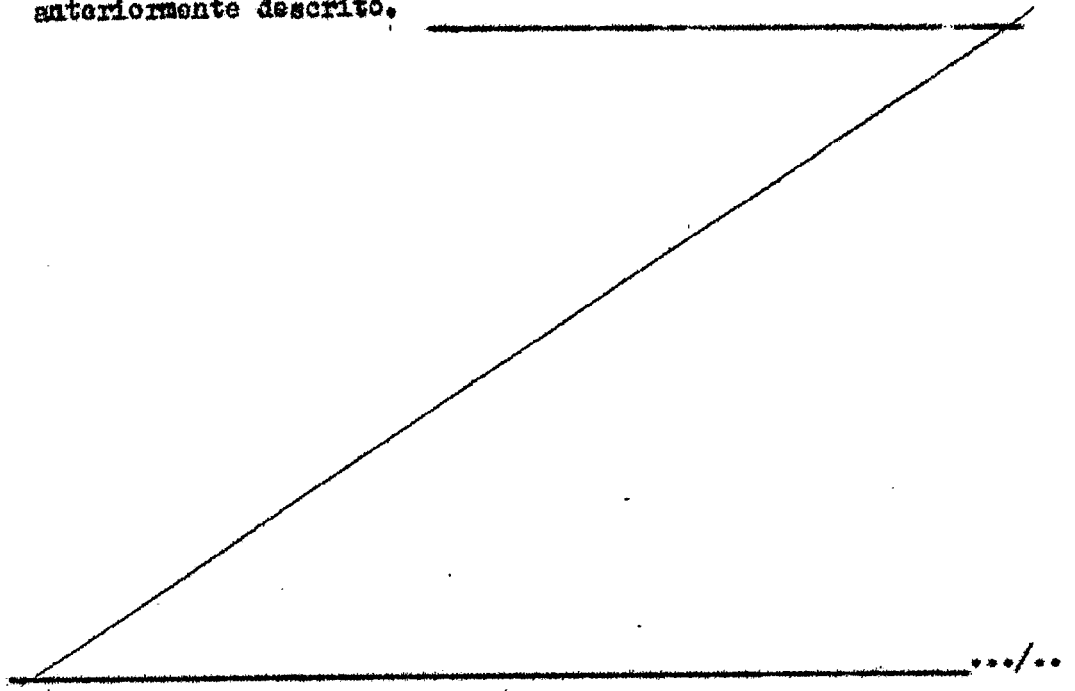




TABLA V (Continuación)

<u>Muestra no</u>	<u>Min.</u>											
	247	247	247	254	247	254	247	247	247	254	254	254
<u>Control</u>	<u>B9316</u>	<u>Q9316</u>	<u>D9316</u>	<u>B9316</u>	<u>E9316</u>	<u>Q9316</u>	<u>F9316</u>	<u>G9316</u>	<u>H9316</u>	<u>D9316</u>	<u>D9316</u>	<u>E9316</u>
Rabote GH	49.6	52.1	48.2	49.9	54.8	52.0	45.4	43.9	47.7	58.4	55.6	
HBW Firso ne	243	232	261	254	238	261	268	269	281	231	257	
Extrusión, pe- so, gm/m	45.2	47.3	41.8	38.4	37.9	36.3	36.1	38.0	32.8	38.4	35.9	
Extrusión, diámetro, milímetros	7.00	7.26	6.78	6.47	6.47	6.299	6.42	6.45	6.19	6.73	6.35	
Dureza inicial	68	58	59	64	63	68	67	60	65	67	71	

Las figuras 1 y 2 son trazados de isopletas que muestran los resultados de los estudios sobre carga de negro de humo/aceite en un negro de humo de la técnica anterior (N-339) - y en nuestro negro de humo X1303, respectivamente. Los valores

5. del Índice de Desgaste de Superficies de Rodamiento (representados por las líneas incurvadas) fueron derivados como se describe anteriormente y se compararon con el negro de humo de control de la fórmula standard (Tabla III). La dureza Shore A (según Método de Ensayo ASTM 2240-68) es una propiedad industrial standard del material de caucho curado. "Carga de negro de humo por cien" significa las partes de negro de humo por cien partes de caucho usadas para preparar la composición global. "Carga de aceite total por cien" significa las partes totales de aceite extensor (comúnmente usado en la composición de caucho e indicado por Petroflux IV en la fórmula de la Tabla -

10. IV) por cien partes de caucho usadas. "VHS" (figura 2) significa "estructura muy elevada". Esas isopletas muestran que nuestro negro de humo proporciona a un preparador de caucho una mayor flexibilidad, en el sentido de que, para una determinada dureza deseada y un Índice de Desgaste de Superficies de Rodamiento deseado, puede emplear aquí una mayor cantidad de negro de humo y/o carga total de aceite.

15. 20.

Las relaciones mostradas en las figuras 1 y 2 resultaron sorprendentes, en el sentido de que nuestro X-1303, aunque tenía un inferior tinte y por consiguiente un inferior Índice esperado al del N-339, de hecho resultó tener unos superiores valores del citado Índice a través de una amplia gama de cargas de aceite/negro de humo.

25.

Con referencia a las figuras 1 y 2, puede verse que cuando se usa N-339 y una carga de negro de humo de 85 por cien,

30.

la máxima carga de aceite para un Índice de Desgaste de 93 y una dureza Shore A de 65, era de 53 por cien de aceite. Por otra parte, usando nuestro X-1303 con la misma carga de negro de 85 y componiendo a la misma dureza de 65, se obtendrá una carga de aceite de 70 por cien para un Índice de Desgaste de 94. La Tabla VI muestra el costo por cada 0,454 kg-volumen, junto con otras importantes propiedades físicas, para el N-339 y nuestro nuevo X-1303 compuesto según la Tabla III. El costo de composición es el costo en dólares por cada 0,454 kg, multiplicado por la gravedad específica del compuesto, tal como se explica en The Vanderbilt Rubber Handbook, R.T. Vanderbilt Company, Inc., N.Y., N.Y., 1968, páginas 596-597. El costo de ingredientes fue el precio F.O.B. existente en setiembre de 1974.

15.

TABLA VI

<u>Negro de humo</u>	<u>Partes de negro</u>	<u>Partes de aceite</u>	<u>Índice desgaste Superficies Rodamiento</u>	<u>Costo del compuesto</u>
X-339	85	53	93	0.2425
X-1303	85	70	94	0.2293

20.

Los expertos en la materia observarían que los negros de humo de las Tablas II a VI son de la serie del N-300, que tienen números de yodo del orden de 84 a 93 aproximadamente. Se efectuaron otras pruebas en planta piloto de producción de negros de humo adicionales de diferentes números de yodo (aproximadamente 110-125 y 65-75, respectivamente) y una combinación de elevados tintes y elevadas estructuras permanentes o persistentes. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla VII.

25.

T A B S A VII

<u>Prueba no</u>	<u>1498A</u>	<u>1498B</u>	<u>1055A</u>	<u>15130</u>	<u>1503A</u>	<u>1503D</u>	<u>1507A</u>	<u>1509A</u>	<u>FOX144A</u>
Ritmo suministro aire, 1000 metros cúbicos/hora	7,078	7,084	7,022	7,0617	6,9173	6,923	7,078	7,044	4,247
Ritmo suministro aceite, litros/hora	1436,08	1440,62	1416,53	1373,8	2082,06	2097,97	2161,16	2169,35	1231,96
Prealentamiento aire, °C	←----- 321,1 -----→								
Presión pulverización aceite, kg/cm <sup>2</sup>	23,902	23,55	21,793	22,144	13,7085	14,06	14,763	8,787	7,733
Relación aire/gas	←----- 15 -----→								
Tiempo reacción total, milisegundos	←----- 8 -----→								
Tiempo reacción material alimentación hasta el cuello, milisegundos	←----- 3 -----→								
Número de yodo	116.9	113.0	111.0	121.3	65.6	65.6	68.8	66.3	71.2
Area superficial N <sub>2</sub>	124.3	123.5	117.5	134.4	77.1	74.8	79.4	77.3	84.5
Petalato dibutilico	175.5	175.2	156.9	142.0	153.1	159.0	154.6	164.3	162.2
24M4	133.0	135.0	125.0	125.1	112.5	115.9	114.5	115.4	118.5

TABLA VII (Continuación)

Prueba de	1498A	1498B	1055A	1513G	1503A	1503D	1507A	1509A	POX144A
Tinto frente a IHB nr 3	110.0	109.6	110.7	114.5	94.0	92.7	97.6	94.4	95.6
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	248.31	280.35	278.75	317.20	299.57	289.36	297.97	286.76	285.16
Grado de negro	ISAP- VHS	ISAP- VHS	ISAP- VHS	ISAP- VHS	T-VHS	T-VHS	T-VHS	T-VHS	T-VHS

La Tabla VIII ofrece datos de ensayo de caucho sobre muestras de los nuevos y perfeccionados negros producidos en las Pruebas 1513C y PCX144A.

T A B L A VIII

<u>Prueba nº</u>		<u>1513C</u> <u>(ISAR-VHS)</u>	<u>PCX144A</u> <u>(T-VHS)</u>
<u>ASTM D-3192-73 frente a IRB nº 4</u>			
	<u>Min.</u>		
Resistencia tensil	30	-380	-860
Alargamiento último	30	- 70	-160
Módulo al 300%	30	+250	+550
Mooney, ML 1+4 a 100°C		+ 34	+ 20
Rebote GH, %	40	-5.3	-1.1
Rebote Firestone, %	40	-4.0	-1.0
HBU Firestone, °C	40	+7,2	-2,7
<u>Fórmula caucho sintético ASTM</u>			
<u>D-3191 frente a IRB nº 4</u>			
	<u>Min.</u>		
Resistencia tensil	50	-60	-490
Alargamiento último	50	-80	-120
Módulo al 300%	35	+380	+850
Módulo al 300%	50	+620	+800
Mooney, ML 1+4 a 100°C ASTM D-1646-72		+29	+20
Extrusión g/m, IRB nº 4		-11.5	-13.1
% de IRB nº 4		76.7	73.5
<u>Fórmula desgaste superficies rodamiento</u>			
	<u>Min.</u>		
Partes de negro		65	65
Partes de aceite		46.25	41.25
Resistencia tensil	30	2620	2890
Alargamiento último	30	560	480
Módulo al 300%	30	1360	1310
Dureza, Shore A		55	58
Mooney, ML 1+4 a 100°C		51	49
Rebote GH, %	40	41.2	48.5
HBU Firestone °C (control; muestra)	40	135	129,4; 125,5

TABLA VIII (Continuación)

<u>Prueba nº</u>	<u>15130 (ISAF-VHS)</u>	<u>PGX144A (T-VHS)</u>
<u>Fórmula desgaste superficies rodamiento (continuación)</u>		
Extrusión, peso, g/m	40	35,1
Extrusión, diámetro, milímetros	6,756	6,35
Dureza superficie rodamiento	62	62
Indice desgaste superficie rodamiento	99	92

Nota: El control fue igual al de la Tabla V.

- Los anteriores datos (Tablas VII y VIII) muestran que hemos creado un nuevo negro de humo ISAF-VHS que, cuando se compone con 14 partes adicionales de aceite (16,25 partes de total de aceite en comparación con 31,25 en nuestra fórmula standard de desgaste de superficie de rodamiento), tiene por resultado un Índice de Desgaste de 99. Esto admite una favorable comparación con el Índice de Desgaste de 100 con nuestro negro de control a una carga normal de aceite. Esto resulta de la combinación de un 24M4 superior y de un tinte elevado.

- Los anteriores datos (Tablas VII y VIII) muestran también que hemos creado un nuevo negro de humo T-VHS que, al componerse con 10 partes adicionales de aceite (41,25 de aceite total en comparación con 31,25 en nuestra fórmula standard de desgaste), tiene por resultado un Índice de Desgaste de 92. Esto admite una favorable comparación con un Índice de Desgaste de 86 a 89 aproximadamente (con carga standard de aceite de 31,25 partes) para el negro T-HS (N-351) del más reciente arte anterior. De nuevo, esto resulta de un superior 24M4 combinado con un elevado tinte, como se muestra por los siguientes valores típicos:

	<u>24M4</u>	<u>Tinte frente a IRE Nº 3</u>	<u>Indice Desgaste Super ficie Rodamiento (10 partes adicionales de aceite</u>
T-MS (N-351)	98	103	87
5. Nuestro nuevo T-VBS	115	95	92

Aunque hemos descrito las versiones preferidas de la presente invención, serán sugeridas muchas variantes a los expertos en la materia. La anterior descripción y ejemplos no deberán considerarse por consiguiente limitativos y todas las variaciones y modificaciones que se hallen de acuerdo con los principios descritos deberán considerarse incluidos en el ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA FABRICAR NEGROS DE HUMO DE HORNO DE PETROLEO", con Prioridad de la Solicitud de Patente en U.S.A. nº 491.075 de fecha 23-7-74 y Solicitud de continuación en Parte en U.S.A. nº 583.481 de fecha 9-6-75, según las características esenciales de las siguientes:

25.

30.

\*\*\*//\*\*

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento perfeccionado para fabricar negros de humo de horno de petróleo que comprende introducir continuamente una mezcla de combustión de combustible de hidrocarburo y aire en una sección convergente de una zona de reacción alon-  
5. gada, conduciendo dicha sección convergente a un cuello seguido por una sección divergente, e inyectando continuamente una carga de alimentación de hidrocarburo normalmente líquida en dicha zona de reacción de forma que se mezcle con los productos de -  
10. combustión de dicha mezcla de combustión de combustible y aire, y enfriando la reacción después de un tiempo determinado de -- reacción, la mejora que comprende ajustar las dimensiones del reactor, condiciones de funcionamiento y tiempo de reacción --  
15. para formar negro de humo de la familia de negros de humo que tiene números de yodo dentro de la gama 60-150, teniendo dicha familia la siguiente relación entre número de yodo, tinte y estructura persistente (24M4).  
$$125.1 - \sqrt[\text{exp}]{4.83274 - 0.033969(I_2)} \leq 24M4 \leq 140.6 - \sqrt[\text{exp}]{4.94743 - 0.03054(I_2)}$$
$$112.8 - \sqrt[\text{exp}]{4.72852 - 0.026274(I_2)} \leq \text{Tint} \leq 122.2 - \sqrt[\text{exp}]{4.80471 - 0.026123(I_2)}$$
  
20. dichas dimensiones del reactor, condiciones de operación y -- tiempos de reacción son los siguientes:  
Ritmo de suministro de aire 3680,95-5663 m<sup>3</sup>/h  
Ritmo suministro aceite alimentación 863,74-1181,96 litros/hora  
Relación aire/gas combustible 12/1-17/1  
25. Distancia tobera alimentación al cuello 761,99-1523,98 milímetros.  
Distancia del templador al cuello 1219-2438 milímetros.  
Distancia de la tobera de alimentación al templador 2438-3658 milímetros.  
Temperatura reacción 1648-1815 °C  
Tiempo reacción total, milisegundos 13-40.  
30. Tiempo reacción, inyección material

Alimentación al cuello, milisegundos 3-10.

5. 2ª.- Procedimiento perfeccionado para fabricar negros de humo de horno de petróleo, según la reivindicación 1ª, en el que el número de yodo es del orden de 84 a 93 aproximadamente.

3ª.- Procedimiento perfeccionado para fabricar negros de humo de horno de petróleo, según la reivindicación 1ª, en el que el número de yodo es del orden de 110 a 125 aproximadamente.

10. 4ª.- Procedimiento perfeccionado para fabricar negros de humo de horno de petróleo, según la reivindicación 1ª, en el que el número de yodo es del orden de 65 a 75 aproximadamente.

15. 5ª.- \*PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA FABRICAR NEGROS DE HUMO DE HORNO DE PETROLEO.\*

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de treinta y una hojas, escritas a máquina por una sola cara, y acompañada de dibujos.

Madrid, 4 JUN. 1976

CONTINENTAL CARBON COMPANY.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P.P.

Firmado: M.ª Dolores Jerquena

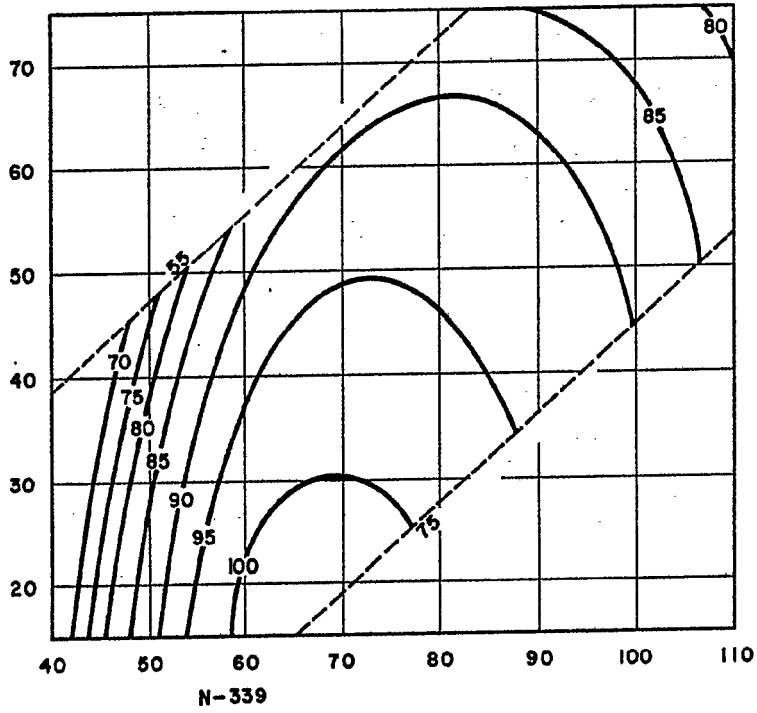


FIG. 1

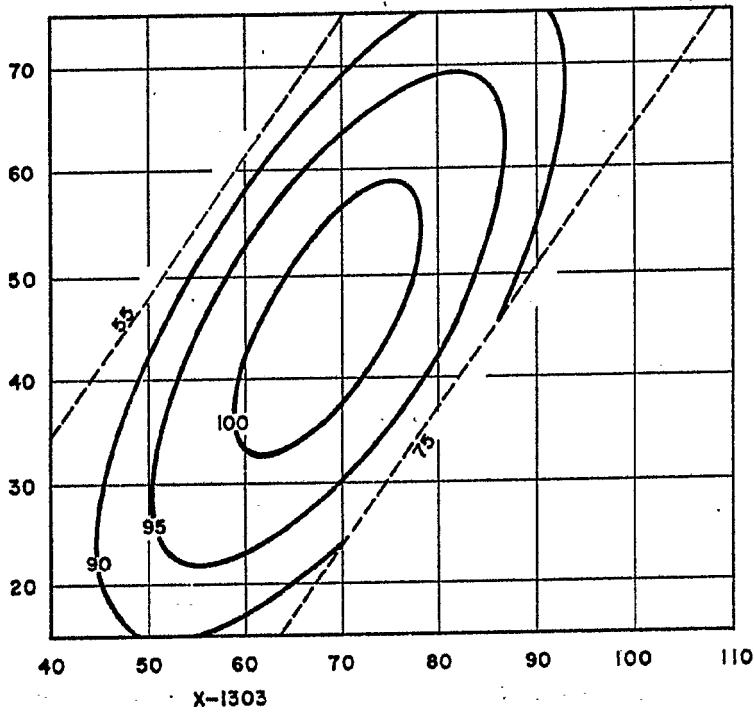


FIG. 2

Madrid, 4 JUN. 1976  
P. R.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. R.

Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jerquera

Escala variable

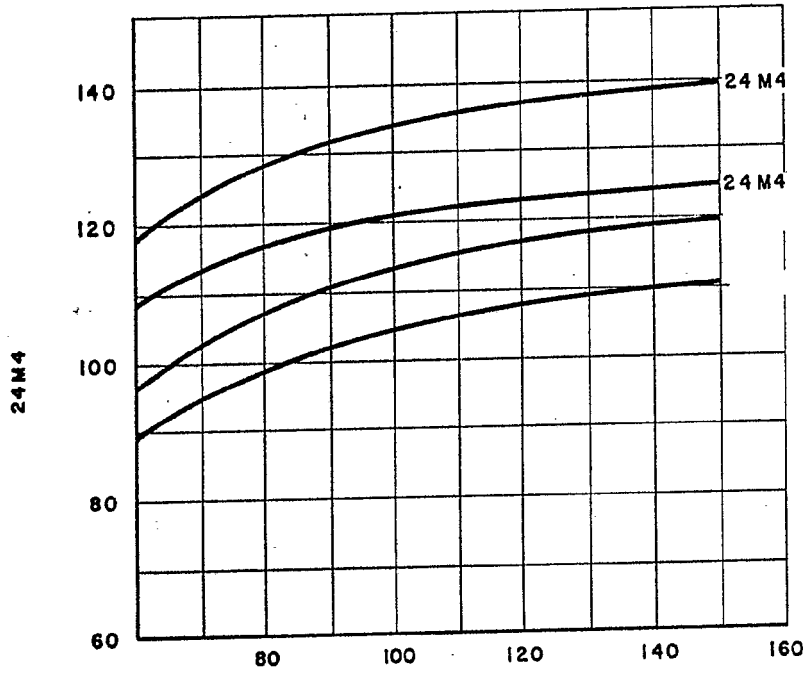


FIG. 3

4 JUN. 1976

Madrid.  
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRIZO  
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera

Escala variable