

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 SET. 1978
Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO 67723	10 A1
21	23 FECHA DE PRESENTACION 9.3.78	

PATENTE DE INVENCIÓN

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 77 06894	32 FECHA 9.3.77	33 PAIS Francia.
--	--------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09C/H01B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NEGROS DE CARBONO.

71 SOLICITANTE (S) PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 25 Boulevard de l'Amiral Bruix - 75116 -PARIS - Francia.

72 INVENTOR (ES) Claude GIET, de nacionalidad francesa.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

1 La presente invención tiene por objeto un negro de
acetileno con una conductibilidad eléctrica y un poder ab-
sorbente con respecto a líquidos muy elevados. La invención
se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de
5 este negro.

Los negros de carbono conductores pueden clasificarse
en dos grandes categorías:

1) los negros de acetileno, que se caracterizan por
una pureza muy grande (contenido en carbono superior al 99%)
10 y una estructura elevada, y por consiguiente un alto poder
absorbente respecto a los líquidos y una excelente conduc-
tibilidad eléctrica.

2) los negros de horno que han experimentado un trata-
miento térmico, que son mucho más puros y estructurados
15 que los precedentes, pero que tienen sin embargo una buena
conductibilidad eléctrica.

Los negros de acetileno se utilizan principalmente en
la fabricación de pilas eléctricas. Su gran poder absorben-
te permite asegurar la retención del electrolito, conser-
vando la mezcla negro + electrolito simultáneamente un as-
pecto sólido siendo pues apto para formar bloques
20 cilíndricos. La elevada pureza y la gran conductibilidad
eléctrica de los negros de acetileno les permite
por una parte asegurar el transporte de corriente y por
25 otra parte disponer de una inercia química perfecta con
relación a otros constituyentes de la pila.

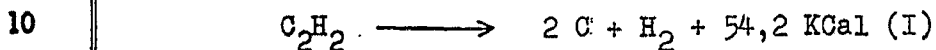
Los negros de horno tratados térmicamente no tienen
una pureza suficiente para poder ser utilizados en las
pilas eléctricas. Son utilizados en la fabricación de
30 cauchos conductores.

1 El negro de acetileno juega en la pila eléctrica un
doble papel. Por una parte, gracias a sus propiedades ab-
sorbentes, permite la retención del electrolito y por otra
5 la pila una resistencia interna pequeña. En efecto, a partir
del momento en que el negro utilizado es un negro de gran
pureza como un negro de acetileno, la cantidad de negro ne-
cesaria para asegurar una buena conductibilidad eléctrica
al conjunto es muy inferior a la necesaria para la absor-
10 ción del electrolito. Se aprecia pues lo ventajoso que es
para el usuario el disponer de un negro de acetileno con
poder absorbente máximo. Contra más elevadas sean las propie-
dades absorbentes del negro, más pequeña será la cantidad
de negro a incorporar a la mezcla negro + electrolito.

15 Los negros de acetileno conocidos hasta ahora tienen
una resistividad eléctrica, medida bajo una presión de 6,3
barias, que no es inferior a 0,4 ohm. cm y un índice de ab-
sorción de ftalato de dibutilo o índice DBP que no sobre-
pasa los 320 ml por 100 g de negro. Este índice de DBP, que
20 se evalúa de acuerdo con el método de la norma francesa NF
T 45 - 122 modificada como se indica más adelante, es una
medida del poder absorbente del negro con relación a los
líquidos.

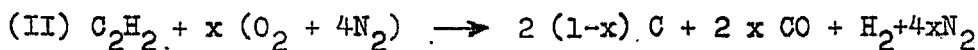
25 Estos negros de acetileno se obtienen bien por descom-
posición térmica, a una temperatura que no sobrepasa los
1800°C, del acetileno o de una mezcla de hidrocarburos que
contienen acetileno (ver patentes francesas 941.596, 1.021.995
y 1.462.071; patente USA 2.121.463), o por combustión par-
cial, a temperatura superior a los 1.700°C, de un hidrocar-
30 buro distinto al acetileno (por ejemplo el etileno o el

1 benceno) mediante oxígeno (ver patente francesa 2.229.744).
La temperatura de descomposición alcanzada en los procedi-
mientos anteriormente citados que recurren a la descomposi-
ción térmica del acetileno o de mezclas que contienen ace-
5 tileno, temperatura que es igualmente la de la formación
del negro y que condiciona la estructura y por consiguiente
el poder absorbente del negro, se aleja bastante de la tem-
peratura teórica de formación del negro a la cual conduce
la ecuación de disociación térmica del acetileno:



Esta temperatura teórica es en efecto aproximada a los
2500°C.

Se acaba ahora de encontrar, conforme a la presente
invención, que es posible obtener, mediante combustión in-
15 completa del acetileno por aire, negros de acetileno con
una conductibilidad eléctrica y un poder de absorción de
los líquidos bastante superior a los de los negros de ace-
tileno conocidos hasta ahora. Una reacción de este tipo de
combustión incompleta puede representarse en su conjunto
20 por la ecuación (II) siguiente:



en la cual x es un número superior a 0 e inferior a 1.

La Firma solicitante llega al resultado anteriormente
indicado realizando la combustión incompleta de la forma
25 siguiente:

el acetileno, precalentado o no, se pone en contacto, en un
horno cuyas paredes se calientan o no exteriormente, con
aire precalentado a una temperatura superior o igual a 600°C,
siendo tales las cantidades de acetileno y aire introduci-
30 das que la relación molar oxígeno (designado por x en la
acetileno

1 ecuación (II) anteriormente citada) sea inferior a 1 y por lo menos igual a 0,08, y preferentemente inferior o igual a 0,20.

5 Cuando el acetileno se precalienta, su temperatura de precalentado no sobrepasa, por razones de seguridad, los 150°C. En cuanto al aire, su temperatura de precalentamiento no sobrepasa, por razones prácticas, los 850°C.

10 Aunque, en el procedimiento de acuerdo con la invención, las paredes del horno no sean obligatoriamente calentadas exteriormente, la Firma solicitante ha comprobado que resultaba particularmente ventajoso mantener las paredes del horno, en la zona donde se forma el negro de acetileno, a una temperatura superior o igual a 1500°C mediante un aporte exterior de calorías. En la práctica la temperatura a la cual se mantienen así las paredes del horno no sobrepasa los 2000°C.

15 En la figura 1 se ha representado esquemáticamente, a título de ejemplo, un dispositivo para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Este dispositivo comprende esencialmente:

20 - un calentador 1 para el aire y un calentador 2 para el acetileno.

25 - un horno vertical cilíndrico, con una altura total de 7,40 m y un diámetro interno de 300 mm, provisto en su parte superior de un quemador 3 y que comprende de arriba a abajo:

a) sobre una altura de 700 mm, un horno de resistencias 4 alimentado eléctricamente.

30 b) un tubo metálico 5 revestido interiormente, en su parte superior y sobre una altura de 2,80 m, con una materia

1 refractaria 6 (grafito), y eventualmente refrigerado exteriormente, en esta misma parte, por una circulación de agua 7.

- 5
- un triturador desintegrador 8
 - un ventilador 9
 - ciclones de separación 10
 - una tolva 11

10 El quemador 3 sirve para introducir el acetileno y el aire en el horno. Esta concebido de forma que la corriente de aire se introduzca en el horno por una zona inmediatamente adyacente a la zona de introducción de la corriente de acetileno, en la periferia de este último y aproximadamente de forma tangencial a este último. Comprende una boquilla axial provista de un canal interno cilíndrico para la introducción de acetileno y rodeada por una zona anular hueca para la introducción del aire. Un quemador de este tipo ha sido descrito con más detalles en la patente francesa No. 2.229.744.

15 El triturador 8 tiene por cometido romper los aglomerados de negro que puedan formarse. El ventilador 9 asegura una depresión en el interior del horno. Esta depresión, medida en la cabeza del horno, es del orden de 200 mm de agua.

20 Para preparar un negro de acetileno de acuerdo con la invención con ayuda del dispositivo citado anteriormente se opera como sigue. El acetileno, eventualmente precalentado en el calentador 2, y el aire, precalentado gracias al calentador 1 a temperatura superior o igual a 600°C, son introducidos en el horno por mediación respectivamente del canal interno cilíndrico y de la zona anular hueca del quemador, calculándose los caudales de acetileno y de aire de

25

30

1 forma que la relación molar $\frac{\text{oxígeno}}{\text{acetileno}}$ tenga el valor deseado. La combustión incompleta del acetileno se desarrolla
5 en la parte superior del horno vertical, cuyas paredes son calentadas o no eléctricamente por mediación del horno de resistencias. El aerosol formado por las partículas de negro de carbono y los gases residuales de la reacción es
10 enviado, por mediación del circuito 12 (circuito en el cual el aerosol se refrigera por convección natural) y del ventilador, en los ciclones de separación, y el negro se recoge en la tolva.

15 En movimiento continuo, la corriente de acetileno se interrumpe de vez en cuando durante un corto periodo de tiempo (de unos segundos a un minuto) y, durante esta interrupción, se envía al horno una corriente de aire comprimido con el fin de desprender el negro de carbono que se ha podido fijar en las paredes del horno.

20 Aunque no sea posible obtener, por las técnicas habituales de medición altas temperaturas, una indicación valedera en cuanto a la temperatura realmente alcanzada en la combustión incompleta del acetileno por el procedimiento de acuerdo con la invención, y por consiguiente en cuanto a la temperatura de formación del negro en este procedimiento, la Firma solicitante estima que esta temperatura
25 es claramente superior a las alcanzadas en los procedimientos anteriores que recurre a la descomposición térmica del acetileno y debe ser de al menos 2000°C. Esta opinión de la Firma solicitante concuerda en particular con el hecho de que los negros de acetileno de acuerdo con la invención
30 tienen una disposición cristalina excepcional y una estructura particularmente elevada (ver más adelante).

1 Las características de los negros de acetileno de acuerdo con la invención han sido determinadas por los métodos indicados a continuación.

5 El diámetro medio de partículas y la superficie específica (o superficie BET) han sido determinados respectivamente por examen al microscopio electrónico y por adsorción de nitrógeno.

La resistividad eléctrica ha sido determinada como sigue:

10 Se coloca el negro en un tubo cilíndrico no conductor que comprende en su parte inferior un tapón metálico formando electrodo. Por encima del negro se coloca un émbolo metálico cuyo extremo constituye el otro electrodo. Se aplica sobre este émbolo un peso suficiente para ejercer una presión de 6,3 barías. La cantidad de negro introducida en el cilindro es tal que la misma ocupa, bajo la presión indicada anteriormente, una altura de 1,5 cm. Los dos electrodos están conectados a un puente de Wheatstone y se mide la resistencia eléctrica R de la columna de negro. La resistividad ρ del negro, expresada en ohm. cm, está proporcionada por la fórmula $\rho = R \frac{S}{l}$ donde R se expresa en ohms, S es la sección de la columna expresada en cm² y l es la altura de la columna expresada en cm.

15 El poder de absorción con relación a los líquidos, poder de absorción que constituye de algún modo una medición de la estructura del negro, puede caracterizarse por el dato de diversos índices, en particular el índice filtro y el índice de DBP.

25 El índice de filtro se determina como sigue:

30 El negro se pasa previamente por un tamiz cuyas aber-

1 turas de malla son de 0,074 mm. Se mojan 5 g de negro tami-
zado con una mezcla de agua-acetona conteniendo un 3% en
peso de acetona con el fin de constituir una pasta. La pasta
se filtra en un aparato büchner bajo vacio de 200 mm de agua.
5 Se escurrió la torta de negro formada en el fondo del apar-
to büchner después de la eliminación de la mayor parte del
agua dejándola aún todavía 20 minutos en el aparato büchner,
continuando aplicando un vacio de 200 mm de agua. A conti-
nuación se determina mediante pesaje el peso de mezcla agua-
10 acetona absorbida por los 5 g de negro. Este peso se deno-
mina índice filtro.

El índice de DBP se determina de acuerdo con el método
de la norma francesa NF T 45 - 122 modificada como sigue:
para cada muestra de negro de acetileno, se realizan 7 me-
15 diciones del índice DBP, que corresponden respectivamente
a tomas de ensayo de 1, 2, 3, 4, 5, 6, y 7 g de negro, y se
traza la curva índice DBP (expresada en ml por 100 g de negro)
= f (peso de la toma); esta curva presenta un punto de in-
flexión; el valor adoptado por el índice DBP es el corres-
20 pondiente al punto de inflexión.

La tabla dada a continuación reagrupa las caracterís-
ticas de los negros de acetileno de acuerdo con la inven-
ción. En esta tabla se dan igualmente, a título comparati-
vo, las características, medidas por los mismos métodos, de
25 varios negros muy conductores conocidos: el negro de aceti-
leno llamado negro Shawinigan, el negro de horno conocido
bajo la marca comercial "Vulcan X C - 72", y el negro de
acetileno de acuerdo con la patente francesa 2.229.744.

	Negro según la invención.	Negro Shawinigan	Vulcan XC- 72	Negro según PF 2.229.74
1				
	% de contenido en carbono.	> 99	> 99	> 99
5	Diámetro medio de partículas en A	250-300	300-400	200 150-200
	Superficie específica m ² /g	100-120	70	245 85-115
10	Resistividad en ohm.cm.	0,270-0,350	0,595	0,470 0,400-0,700
	Indice de filtro	100-120	60-65	no determinado. 80-85
15	Indice de DBP ml por 100 g de negro	400-500	310	175 no determinado

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla. El aparato utilizado en estos ejemplos es el descrito anteriormente.

EJEMPLO 1:

Se introduce en el horno vertical, por mediación del quemador, 40 Nm³/h de acetileno no precalentado y 40 Nm³/h de aire precalentado a 800°C. Las paredes de la parte superior del horno no se calientan eléctricamente. Cada 30 minutos se interrumpe la corriente de acetileno durante 1 minuto y se envía al horno una corriente de aire a temperatura corriente comprimido a 2 barías. Luego se restablece la corriente de acetileno. La reacción se inicia de nuevo por si misma en este restablecimiento.

1 Se obtienen así 34 kg/h de un negro de acetileno con una resistividad eléctrica de 0,295 ohm. cm y un índice DBP de 460 ml por 100 g de negro.

5 Los parámetros cristalinos (altura media L_C de los apilamientos cristalinos, diámetro medio L_A de las capas, equidistancia $\frac{C}{2}$ de dos planos reticulares) del negro de acetileno obtenido han sido determinados por difracción de los rayos X. Estos parámetros se reagrupan en la tabla dada a continuación en la cual figuran igualmente, a título comparativo, los parámetros cristalinos del negro Shawinigan y del negro de horno conductor conocido bajo la marca comercial "Vulcan SC".

	Negro de acuerdo con la invención	Negro de Shawinigan	Vulcan SC
15 L_A en Å	95	80	19
L_C en Å	22	30	13
$\frac{C}{2}$ en Å	3,46	3,48	3,54

20 Se aprecia que la estructura cristalina del negro de acuerdo con la invención se aproxima a la del grafito (para el grafito $\frac{C}{2} = 3,41 \text{ Å}$).

EJEMPLO 2:

25 Se opera como en el ejemplo 1 salvo que se introduce en el horno, por mediación del quemador, 50 Nm³/h de acetileno precalentado a 100°C y 20 Nm³/h de aire precalentado a 700°C.

30 Se obtienen 49 kg/h de un negro de acetileno con un índice DBP de 400 ml por 100 g de negro y una resistividad eléctrica de 0,350 ohm.cm.

1 EJEMPLO 3:

5 Se introduce en el horno vertical, por mediación del quemador, 50 Nm³/h de acetileno no precalentado y 20 Nm³/h de aire precalentado a 700°C. Las paredes de la parte superior del horno se mantienen por calentamiento eléctrico a una temperatura aproximada a los 1500°C. Cada 30 minutos se interrumpe la corriente de acetileno durante 10" y se envía al horno aire a temperatura corriente comprimido a 2 barías. Luego se restablece la corriente de acetileno.

10 Se obtienen 49 kg/h de un negro de acetileno con un índice DBP de 500 ml por 100 g de negro y una resistividad eléctrica de 0,270 ohm.cm.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15 REIVINDICACIONES

20 1. Procedimiento de preparación de negros de carbono con un contenido en carbono superior al 99%, con un diámetro medio de partículas de 250 a 300 Å, una resistividad eléctrica, medida bajo una presión de 6,3 barías, de 0,270 a 0,350 ohm.cm y un índice DBP de 400 a 500 ml por 100 g de negro, caracterizándose el procedimiento porque consiste en realizar la combustión incompleta del acetileno mediante aire poniendo en contacto en un horno, cuyas paredes son calentadas o no exteriormente, el acetileno, precalentado o no, con aire precalentado a una temperatura por lo menos igual a 600°C, siendo las cantidades de acetileno y de aire introducidas tales que la relación molar $\frac{\text{oxígeno}}{\text{acetileno}}$ sea inferior a 1 y por lo menos igual a 0,08.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar $\frac{\text{oxígeno}}{\text{acetileno}}$ es inferior o igual

1 a 0,20.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el acetileno se precalienta a una temperatura que no sobrepasa los 150°C.

5 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las paredes del horno se calientan por una fuente exterior de calor a una temperatura al menos igual a 1.500°C.

10 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NEGROS DE CARBONO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

15

Madrid, 9 Marzo 1.978
BERNARDO UNGRIA

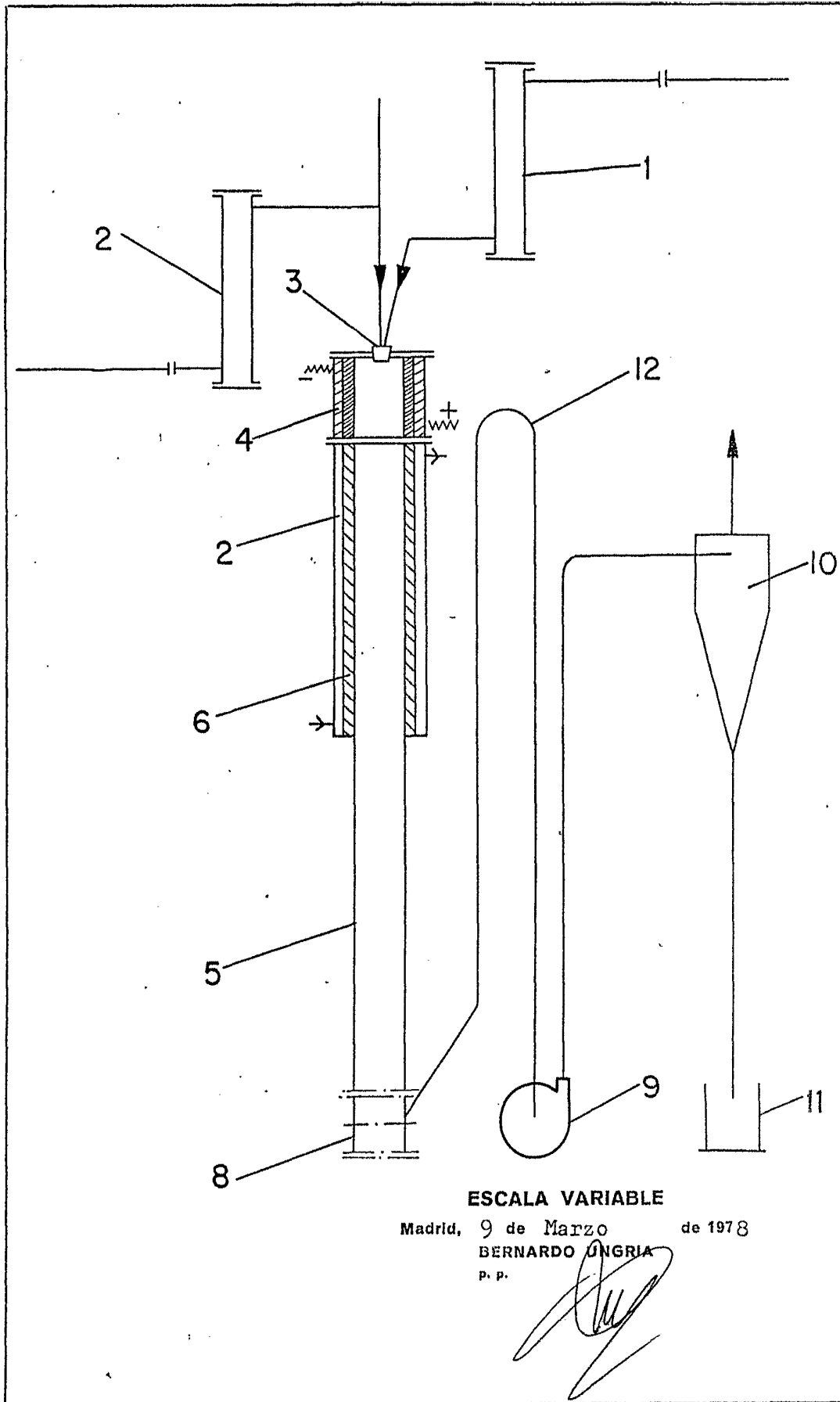
P. U.



20

25

30



ESCALA VARIABLE

Madrid, 9 de Marzo de 1978

BERNARDO UNGRIA

P. P.