

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 629**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/44** (2006.01)

**C09C 1/50** (2006.01)

**C09C 1/52** (2006.01)

**C09C 1/54** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C09D 11/037** (2014.01)

**C09D 11/324** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2009 PCT/EP2009/063171**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO10043562**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2009 E 09783891 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.07.2023 EP 2350208**

54 Título: **Negro de humo, procedimiento para su fabricación y uso del mismo**

30 Prioridad:

**16.10.2008 DE 102008051886**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

**20.02.2024**

73 Titular/es:

**ORION ENGINEERED CARBONS GMBH (100.0%)  
Hahnstrasse 49  
60528 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**STANYSCHÖFSKY, MICHAEL;  
MEINERZHAGEN, GERNOT;  
MESSER, PAUL y  
FRÖHLICH, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

## DESCRIPCIÓN

Negro de humo, procedimiento para su fabricación y uso del mismo

5 La invención se refiere a un negro de humo, a un procedimiento para su fabricación así como a su uso.

Por los documentos EP 0792920, EP 0982378, US 5516833 y WO 92/04415 se conocen negros de humo de horno, que presentan una distribución del tamaño de agregado estrecha. El documento EP0799866 divulga un negro de humo y un procedimiento para su fabricación.

10 La desventaja de los negros de humo conocidos es el bajo porcentaje de C-14, que indica un porcentaje bajo o nulo de materia prima no renovable.

15 Es objetivo de la presente invención proporcionar un negro de humo que tiene un alto contenido de C-14 a partir de materia prima renovable, presenta una distribución del tamaño de agregado estrecha y un módulo alto. Es objeto de la invención un negro de humo de horno que se caracteriza por que el negro de humo tiene un contenido de C-14 superior a 0,05 Bq/g, preferentemente superior a 0,10 Bq/g, de manera especialmente preferente superior a 0,15 Bq/g, de manera muy especialmente preferente superior a 0,25 Bq/g, y la relación  $\Delta D50/D_{moda}$  de la distribución del tamaño de agregado es inferior a 0,7, preferentemente inferior a 0,65, de manera especialmente preferente inferior a 0,6.

20 El contenido de C-14 se determina tal como sigue:

#### 1. Digestión de muestra

25 La digestión de muestra tiene el objetivo de separar el analito carbono ( $^{14}\text{C}$  y  $\text{C}_{estable}$ ) de otras sustancias posiblemente perturbadoras y concentrar tanto carbono como sea posible hasta un pequeño volumen tan pequeño como sea posible, para crear condiciones de medición óptimas. Para ello, el negro de humo se quema con un exceso de oxígeno en un tubo de vidrio de cuarzo y, de este modo, se convierte en dióxido de carbono.

#### 30 2. Purificación radioquímica

Este dióxido de carbono se disuelve en solución de hidróxido de sodio como carbonato. Dado que el volumen de solución, por un lado, es aún demasiado grande y el cóctel de centelleo para LSC de bajo nivel no tolera valores de pH demasiado altos, para la preparación de la muestra de medición, el carbonato se precipita por medio de  $\text{BaCO}_3$ .

#### 35 3. Determinación de actividad de $^{14}\text{C}$ por medio de LSC Quantulus 1220

40 El precipitado se filtra y se transfiere a un recipiente de medición de 20 ml (vial LSC). Ha resultado ser útil no transferir más de aproximadamente 1,5 g de  $\text{BaCO}_3$  al recipiente de medición, dado que, de lo contrario, los radionúclidos naturalmente presentes en el compuesto de bario de la serie de desintegración de uranio o torio distorsionarían demasiado los resultados de medición. Como valor ciego sirven las soluciones usadas sin  $\text{BaCO}_3$  precipitado. Para no arrastrar nada de carbono adicional, que distorsionaría los resultados, para las soluciones se usa agua bidestilada.

45 La muestra de medición se mezcla con aproximadamente 14 ml del cóctel de centelleo QSA. Después, la mezcla de muestra y cóctel de centelleo se sacude vigorosamente y se mide en el LSC Quantulus-1220. La medición tiene lugar con un tiempo de enfriamiento de aproximadamente 180 minutos y con un tiempo de medición de 1000 minutos.

50 La distribución del tamaño de agregado se determina según la norma ISO 15825, primera edición 01/11/2004, indicándose las siguientes modificaciones:

1. Suplemento al párrafo 4.6.3 de la norma ISO 15825: La  $D_{moda}$  hace referencia a la curva de distribución de masa (mass distribution curve).

55 2. Suplemento al párrafo 5.1 de la norma ISO 15825: Se usa el aparato medidor de partículas BI-DCP y el software de evaluación asociado dcplw32, Versión 3.81, todo disponible de la empresa Brookhaven Instruments Corporation, 750 Blue Point Rd., Holtsville, NY, 11742.

60 3. Suplemento al párrafo 5.2 de la norma ISO 15825: Se usa el aparato de control de ultrasonidos GM2200, el transductor acústico UW2200, así como el Sonotrode DH13G. Aparato de control de ultrasonidos, Los transductores acústicos y el Sonotrode se encuentran disponibles en la empresa Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Heinrichstraße 3-4, D-12207 Berlín. A este respecto se ajustan los siguientes valores en el aparato de control ultrasónico: Potencia % = 50, Ciclo = 8. Esto corresponde a una potencia nominal ajustada de 100 vatios y un pulso ajustado del 80 %.

4. Suplemento al párrafo 5.2.1 de la norma ISO 15825: El tiempo de ultrasonidos se establece en 4,5 minutos.

65 5. A diferencia de la definición indicada en el párrafo 6.3 de la norma ISO 15825, "tensioactivo" se define como tal sigue: "tensioactivo" es un tensioactivo aniónico del tipo sustitutos de Nonidet P 40 de la empresa Fluka, disponible de Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Industriestrasse 25, CH-9471 Buchs SG, Suiza.

6. A diferencia de la definición indicada en el párrafo 6.5 de la norma ISO 15825 del líquido de centrifugado, el

líquido de centrifugado se define tal como sigue: para la preparación del líquido de centrifugado, se rellenan 0,25 g de tensioactivo sustituto Nonidet P 40 de Fluka (párrafo 6.3) con agua desmineralizada (párrafo 6.1) hasta 1000 ml. A continuación, el valor de pH de la solución se ajusta a 9-10 con solución de NaOH 0,1 mol/l. El líquido de centrifugado puede usarse después de su preparación durante un máximo de 1 semana.

5 7. A diferencia de la definición indicada en el párrafo 6.6 de la norma ISO 15825 del líquido de dispersión, el líquido de dispersión se define tal como sigue: Para la preparación del líquido de dispersión, se rellenan 200 ml de etanol (párrafo 6.2), y 0,5 g de tensioactivo sustituto Nonidet P 40 de Fluka (párrafo 6.3) con agua desmineralizada (párrafo 6.1) hasta 1000 ml. A continuación, el valor de pH de la solución se ajusta a 9-10 con solución de NaOH 0,1 mol/l. El líquido de dispersión puede usarse después de su preparación durante un máximo de 1 semana.

10 8. Suplemento al párrafo 7 de la norma ISO 15825: Se usa exclusivamente negro de humo no granulado o granulado.

15 9. Las indicaciones en los párrafos 8.1, 8.2, 8.3 de la norma ISO 15825 se reemplazan por la siguiente indicación: El negro de humo se machaca fácilmente en un mortero de ágata. Entonces se mezclan 20 mg de negro de humo en un frasquito de borde arrollado de 30 ml (diámetro 28 mm, altura 75 mm, grosor de pared 1,0 mm) con 20 ml de solución de dispersión (párrafo 6.6) y tratan en un baño de enfriamiento (16 °C +/- 1 °C) durante 4,5 minutos (párrafo 5.2.1) con ultrasonidos (párrafo 5.2) y se suspenden con ello en la solución de dispersión. Después del tratamiento con ultrasonidos, la muestra se mide después de un máximo de 5 minutos en la centrífuga.

20 10. Suplemento al párrafo 9 de la norma ISO 15825: El valor de la densidad de negro de humo a introducir asciende a 1,86 g/cm<sup>3</sup>. La temperatura para la temperatura a introducir se determina de acuerdo con el párrafo 10.11. Para el tipo de líquido de centrifugado, se selecciona la opción "acuoso". Con ello resulta para la densidad del líquido de centrifugado un valor de 0,997 (g/cc), y para la viscosidad del líquido de centrifugado un valor de 0,917 (cP). La corrección de la dispersión de la luz tiene lugar con las opciones que se pueden seleccionar en el software dcplw 32: Archivo = carbon.prm; Corrección de Mie.

25 11. Suplemento al párrafo 10.1 de la norma ISO 15825: La velocidad de la centrífuga se establece en 11000 rpm.

12. Suplemento al párrafo 10.2 de la norma ISO 15825: En lugar de 0,2 cm<sup>3</sup> de etanol (párrafo 6.2) se inyectan 0,85 cm<sup>3</sup> de etanol (párrafo 6.2).

13. Suplemento al párrafo 10.3 de la norma ISO 15825: Se inyectan exactamente 15 cm<sup>3</sup> de líquido de centrifugado (párrafo 6.5). A continuación se inyectan 0,15 cm<sup>3</sup> de etanol (párrafo 6.2).

14. La indicación del párrafo 10.4 de la norma ISO 15825 se elimina por completo.

30 15. Suplemento al párrafo 10.7 de la norma ISO 15825:

Inmediatamente después del inicio del registro de datos, el líquido de centrifugado en la centrífuga se cubre con 0,1 cm<sup>3</sup> de dodecano (párrafo 6.4).

35 16. Suplemento al párrafo 10.10 de la norma ISO 15825: En el caso de que la curva de medición no alcance la línea de base en el plazo de una hora, la medición se interrumpe exactamente después de 1 hora de duración de medición. No tiene lugar ningún reinicio en el caso de una velocidad de centrífuga modificada.

17. Suplemento al párrafo 10.11 de la norma ISO 15825: En lugar del método descrito en la indicación para determinar la temperatura de medición, la temperatura de medición T, que ha de introducirse en el programa informático, se determina tal como sigue:

$$40 \quad T = 2/3 (T_e - T_a) + T_a,$$

donde T<sub>a</sub> designa la temperatura de la cámara de medición antes de la medición y T<sub>e</sub> la temperatura de la cámara de medición después de la medición. La diferencia de temperatura no superará los 4 °C.

45 La fracción de partículas > 150 nm de la distribución del tamaño de agregado puede ser inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 3 % en peso.

50 La fracción > 150 nm designa el porcentaje en peso de los agregados, que presentan un diámetro de Stokes superior a 150 nm y se obtiene asimismo a partir de la distribución del tamaño de agregado de acuerdo con la norma ISO 15825 descrita anteriormente.

El valor ΔD50 y la D<sub>moda</sub> se obtienen asimismo a partir de la distribución del tamaño de agregado de acuerdo con la norma ISO 15825 descrita anteriormente.

55 La relación D75 %/25 % puede ser menor o igual a 3,50, preferentemente menor o igual a 2,50, de manera muy especialmente preferente menor o igual a 1,40. La relación D75 %/ 25 % se obtiene a partir de la distribución del tamaño de agregado de acuerdo con la norma ISO 15825 descrita anteriormente.

El negro de humo de acuerdo con la invención es un negro de humo de horno.

60 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener una superficie BET de 10 a 400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 40 a 300 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 70 a 200 m<sup>2</sup>/g. El valor de la superficie BET se determina de acuerdo con la norma ASTM D 6556-04.

65 El negro de humo de acuerdo con la invención puede presentar una distribución de partícula primaria estrecha. Esto se determina según la norma ASTM D 3849 - 02. En el contexto de este ensayo, el valor DV, el diámetro de partículas

## ES 2 745 629 T5

se promedia a lo largo del volumen, y el valor DN, media aritmética del diámetro de partícula. La relación DV/DN de la distribución de partícula primaria puede ser inferior a 1,14, preferentemente inferior a 1,12, de manera especialmente preferente inferior a 1,11.

- 5 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de pH de 2 a 11, preferentemente de 5 a 10, de manera especialmente preferente de 6 a 10. El valor de pH se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1512-05.

- 10 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de OAN de 20 ml/100 g a 200 ml/100 g, preferentemente de 30 ml/100 g a 170 ml/100 g, de manera especialmente preferente de 40 ml/100 g a 140 ml/100 g. La absorción de OAN se determina de acuerdo con la norma ASTM D 2414-00.

- 15 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de 24M4-OAN de 20 ml/100 g a 160 ml/100 g, preferentemente de 30 ml/100 g a 140 ml/100 g, de manera especialmente preferente de 50 ml/100 g a 120 ml/100 g. La absorción de 24M4-OAN se determina de acuerdo con la norma ASTM D 3493-00.

- El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de Tint del 10 % al 250 %, preferentemente del 50 % al 200 %, de manera especialmente preferente del 80 % al 150 %. El valor de Tint se determina de acuerdo con la norma ASTM D 3265-05.

- 20 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un índice de yodo de 10 mg/g a 400 mg/g, preferentemente de 40 mg/g a 300 mg/g, de manera especialmente preferente de 70 mg/g a 200 mg/g. El índice de yodo se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1510-06.

- 25 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de CTAB de 10 m<sup>2</sup>/g a 250 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 15 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 20 m<sup>2</sup>/g a 180 m<sup>2</sup>/g. El valor de CTAB se determina de acuerdo con la norma ASTM D 3765-04.

- 30 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de STSA de 10 m<sup>2</sup>/g a 250 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 15 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 20 m<sup>2</sup>/g a 180 m<sup>2</sup>/g. El valor de STSA se determina de acuerdo con la norma ASTM D 6556-04.

- 35 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un porcentaje de constituyentes volátiles de 0,2 a 2,5, preferentemente de 1,0 a 2,0, de manera especialmente preferente de 1,2 a 1,5. El porcentaje de componentes volátiles se determina de acuerdo con la norma DIN 53552.

- El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un porcentaje de constituyentes solubles en tolueno del 0,01 % al 0,15 %, preferentemente de 0,02 % al 0,1 %, de manera especialmente preferente del 0,04 % al 0,07 %. El porcentaje de constituyentes solubles en tolueno se determina de acuerdo con la norma ASTM D 4527-04.

- 40 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de transmisión a 425 nm del 60 % al 100 %, preferentemente de 70 % al 100 %, de manera especialmente preferente del 80 % al 100 %. El valor de transmisión se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1618-04.

- 45 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de transmisión a 355 nm del 5 % al 100 %, preferentemente de 10 % al 100 %, de manera especialmente preferente del 20 % al 100 %. El valor de transmisión se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1618-04.

- 50 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un valor de transmisión a 300 nm del 1 % al 100 %, preferentemente de 10 % al 100 %, de manera especialmente preferente del 20 % al 100 %. El valor de transmisión se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1618-04.

- 55 El negro de humo de acuerdo con la invención puede tener un contenido de azufre del 0 % al 2,5 %, preferentemente de 0,05 % al 2,0 %, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 1,5 %. El contenido de azufre se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1619-03.

- 60 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación del negro de humo de acuerdo con la invención mediante pirólisis termoxidativa o escisión térmica de la materia prima de negro de humo, que se caracteriza por que la materia prima de negro de humo contiene una materia prima de negro de humo renovable y en la reacción de pirólisis/escisión de la materia prima de negro de humo está presente una deficiencia de oxígeno.

- Una deficiencia de oxígeno significa que hay menos o nada de oxígeno durante la pirólisis termoxidativa o escisión térmica, de lo que se necesita para la reacción estequiométrica de materia prima de negro de humo para dar CO<sub>2</sub>.

- 65 El negro de humo de acuerdo con la invención puede fabricarse con una materia prima de negro de humo que tiene una relación C/H de 0,1 a 2,0, preferentemente de 0,3 a 1,7, de manera especialmente preferente de 0,4 a 1,4, en particular preferentemente de 0,4 a 1,15. La relación C/H se determina de acuerdo con la norma ASTM D 5373-02 y

la norma ASTM 5291-02 con el analizador elemental EuroEA 3000 / HTO de Hekatech.

La reacción puede interrumpirse mediante enfriamiento hasta temperaturas por debajo de la temperatura de pirólisis o escisión.

5 La materia prima de negro de humo renovable puede ser biogás, aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol, aceites de nueces o aceite de oliva.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un reactor de negro de humo de horno.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un reactor de negro de humo de horno, que a lo largo del eje de reactor contiene una zona de combustión, una zona de reacción y una zona de interrupción, mediante la generación de una corriente de gas de escape caliente en la zona de combustión mediante combustión completa de un combustible en un gas que contiene oxígeno y la conducción del gas de escape desde la zona de combustión a través de la zona de reacción hasta la zona de interrupción, mezclado de una materia prima de negro de humo en el gas de escape caliente en la zona de reacción y detención de la formación de negro de humo en la zona de interrupción mediante rociado de agua.

15 El negro de humo puede contener > 0,001 % en peso, preferentemente  $\geq 0,1$  % en peso, de manera especialmente preferente  $\geq 25$  % en peso, de manera especialmente preferente de  $\geq 99$  % en peso, de materia prima de negro de humo renovable. La materia prima de negro de humo puede componerse de materia prima de negro de humo renovable.

20 Las materias primas de negro de humo pueden inyectarse por medio de lanzas radiales y/o lanzas axiales. La materia prima de negro de humo renovable puede ser sólida, líquida o gaseosa. La materia prima de negro de humo renovable sólida puede estar dispersada en la materia prima de negro de humo. La materia prima de negro de humo líquida puede atomizarse mediante presión, vapor o aire comprimido.

25 La materia prima de negro de humo puede ser una mezcla de materia prima de negro de humo renovable e hidrocarburos líquidos alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados o mezclas de los mismos, destilados de alquitrán de hulla o aceites residuales, que se generan en el craqueo catalítico de fracciones de petróleo o en la fabricación de olefinas mediante craqueo de nafta o gasóleo.

30 La materia prima de negro de humo puede ser una mezcla de materia prima de negro de humo renovable y materias primas de negro de humo gaseosas, por ejemplo hidrocarburos gaseosos alifáticos, saturados o insaturados, mezclas de los mismos o gas natural.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención no está limitado a una geometría de reactor determinada. Más bien puede adaptarse a distintos tipos de reactor y tamaños de reactor.

40 Como atomizador de materia prima de negro de humo, pueden emplearse tanto atomizadores de presión puros (atomizadores de una sola sustancia) como atomizadores de dos sustancias con mezcla interna o externa.

45 Los negros de humo de acuerdo con la invención pueden usarse como carga, carga de refuerzo, estabilizador de UV, negro de humo conductivo o pigmento. Los negros de humo de acuerdo con la invención pueden emplearse en caucho y mezclas de caucho, plástico, tintas de impresión, tintas, tintas de inyección de tinta, tóneres, barnices, pinturas, papel, adhesivos, baterías, pastas, betún, hormigón y otros materiales de construcción. Los negros de humo de acuerdo con la invención pueden emplearse como agentes reductores en la metalurgia.

50 Otro objeto de la invención son las mezclas poliméricas, que se caracterizan por que contienen al menos un polímero y al menos un negro de humo de acuerdo con la invención.

Los polímeros pueden ser plásticos o cauchos.

55 Los polímeros pueden ser almidón y mezclas de almidón con poliéster, poliesteramidas, poliuretanos, poli(alcohol vinílico), productos de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa (CA), fibra vulcanizada, nitrato de celulosa, propionato de celulosa y acetobutirato de celulosa, poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoatos, por ejemplo, poli(ácido hidroxibutírico) (PHB), lignina, quitina, caseína, gelatina, tereftalato de politrimetileno (PTT), poliamidas, polibutensuccinatos, poli(tereftalatos de butileno), policaprolactonas, polihidroxialcanoatos, polihidroxibutiratos, polihidroxibutirato-co-hidroxialonatos, polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoatos, polilactidas, polímero de acrilonitrilo-butadieno, plástico de acrilonitrilo-butadieno-acrilato (ABA), polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, polietileno-estireno clorado con acrilonitrilo, polímero de acrilonitrilo-etileno-propileno-dieno-estireno (AEPDMS), polímero de acrilonitrilo-metacrilato de metilo, polímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato, acetopropionato de celulosa, polímero de celulosa-formaldehído, polímero de cresol-formaldehído, plástico de fibra de carbono o plásticos reforzados con fibra de carbono, carboximetilcelulosa, copolímero de cicloolefina, caucho de cloropreno, polímero de caseína-formaldehído, triacetato de celulosa, polímero de dialilftalato,

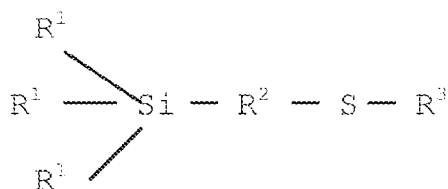
polímero de etileno-ácido acrílico, plástico de etileno-acrilato de butilo (EBA), etilcelulosa, polímero de etileno-acrilato de etilo, polímero de etileno-ácido metacrílico, polímero de epóxido, ésteres de resina epoxi, polímero de etileno-propileno, polímero de etileno-tetrafluoroetileno, polímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), polímero de etileno-alcohol vinílico, polímero de perfluoroetileno-propileno, polímero de furano-formaldehído, nombre colectivo para plásticos reforzados con fibra, resina epoxi reforzada con fibra de vidrio, nombre colectivo para plásticos reforzados con fibra de vidrio, polietileno de alta densidad (PE-HD), tejido duro, polímero de cristal líquido (Liquid-Crystal-Polymer), polímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno, metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno, metilcelulosa, polietileno de densidad media (PE-MD), polímero de melamina-formaldehído, polímero de melamina-fenol-formaldehído, plástico de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, caucho de nitrilo, nitrocelulosa, polímero de telas no rizadas, caucho natural, poliamida, poli(ácido acrílico), poliariletercetona, poliamidimida, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliariato, poliamida, polibuteno, poli(acrilato de butilo), 1,2-polibutadieno, poli(naftalato de buteno), poli(tereftalato de butileno), policarbonato, policiclohexendimetilenciclohexanodicarboxilato, policarbodiimida, policaprolactona, policiclohexendimetilentereftalato, policlorotrifluoroetileno, poli(ftalatos de dialilo), polidiciclopentadieno, polietileno, polietileno clorado (CPE), polietileno, de baja densidad (LDPE), polietileno lineal, de baja densidad (LLDPE), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), poliestercarbonato, polieteretercetona, polieteréster, polieterimida, polietercetona, poli(naftalato de etileno), poli(óxido de etileno), polímero de etileno-propileno, polietersulfona, poliesteruretano, poli(tereftalato de etileno), polieteruretano, fenol-formaldehído, perfluoroalcoxilalcano, poliimida, poliisobutileno, poliisocianurato, policetona, polimetacrilimida, poli(metacrilato de metilo), poli-N-metilmetacrilimida, poli-4-metilpenteno-(1), poli- $\alpha$ -metilestireno, polioximetileno; poliformaldehído, polipropileno, polipropileno clorado, polipropileno expandible (EPP), polipropileno de alto impacto (HIPP), polifenilén éter, poli(óxido de propileno), poli(sulfuro de fenileno), polifenilensulfona, poliestireno, poliestireno expandible (EPS), poliestireno de alto impacto (HIPS), polisulfona, politetrafluoroetileno, poli(tereftalato de trimetileno), poliuretano (PU), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) (PVOH), poli(butirato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), polímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo) clorado (CPVC), poli(cloruro de vinilo) de alta resistencia al impacto, poli(cloruro de vinilo) sin plastificar (UPVC), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), polivinilformal, polivinilcarbazol, polivinilpirrolidona, polímero de estireno-acrilonitrilo, polímero de estireno-butadieno, caucho de estireno-butadieno, polímero de silicona, polímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), polímero de estireno- $\alpha$ -metilestireno, poliéster saturado, polímero de urea-formaldehído, polietileno con peso molecular ultra alto, poliéster insaturado, polímero de cloruro de vinilo, polímero de cloruro de vinilo-etileno, polímero de cloruro de vinilo-etileno-acrilato de metilo (VCE-MA), polímero de cloruro de vinilo-etileno-acetato de vinilo, polímero de cloruro de vinilo-acrilato de metilo (VCMA), polímero de cloruro de vinilo-metacrilato de metilo, polímero de cloruro de vinilo-acrilato de octilo (VCOA), polímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, polímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, resina de éster vinílico y polietileno reticulado.

Otro objeto de la invención son las mezclas de caucho, que se caracterizan por que contienen al menos un caucho y al menos un negro de humo de acuerdo con la invención.

El negro de humo de acuerdo con la invención puede emplearse en cantidades del 10 al 150 % en peso, preferentemente del 40 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 80 % en peso, con respecto a la cantidad del caucho empleado.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención puede contener ácido silícico, preferentemente ácidos silícicos precipitados y pirógenos, así como materiales de relleno naturales, minerales, silicáticos, calcáreos o que contienen cal. La mezcla de caucho de acuerdo con la invención puede contener organosilanos, por ejemplo bis(trialcoxisililalquil)-oligo- o -polisulfuro, por ejemplo bis(trietoxisililpropil)disulfuro o bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro, o mercaptosilanos.

Los mercaptosilanos pueden ser compuestos de fórmula general I



I,

en la que  $R^1$  es igual o diferente y es un grupo alquilpoliéter  $-O-(R^4-O)_m-R^5$ , alquilo C1-C12 o  $R^6O$ , con  $R^4$  igual o diferente, un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, divalente alifático C1-C30, preferentemente  $CH_2-CH_2$ ,  $CH_2-CH(CH_3)$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $CH_2-CH_2-CH_2$  o mezclas de los mismos, m es de media de 1 a 30, preferentemente de 2 a 20, de manera especialmente preferente de 2 a 15, de manera muy especialmente preferente de 3 a 10,  $R^5$  se compone de al menos 1, preferentemente al menos 12, átomos de C y es un grupo alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo no sustituido o sustituido, monovalente ramificado o no ramificado, y  $R^6$  es igual a H, metilo, etilo, propilo, grupo alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo monovalente ramificado o no ramificado C9-C30 o  $(R^7)_3Si$ , con  $R^7$

es igual a grupo alquilo o alqueno C1-C30 ramificado o no ramificado, R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarburo C1-C30 divalente ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto y R<sup>3</sup> es igual a H, CN o (C=O)-R<sup>8</sup>,

5 con R<sup>8</sup> igual a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto monovalente C1-C30, preferentemente de C5 a C30, de manera especialmente preferente C5 a C20, de manera muy especialmente preferente de C7 a C15, de manera extraordinariamente preferente de C7 a C11.

10 La mezcla de caucho de acuerdo con la invención puede contener al menos un negro de humo de acuerdo con la invención, ácido silícico precipitado o pirógeno, materiales de relleno naturales minerales, silicáticos, calcáreos o que contienen cal y un organosilano.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención puede contener agentes auxiliares de caucho.

15 Para la fabricación de las mezclas de caucho de acuerdo con la invención son adecuados además de caucho natural también cauchos sintéticos. Cauchos sintéticos preferidos se describen, por ejemplo, en W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980. Estos comprenden, entre otros

20 - polibutadieno (BR),

- poliisopreno (IR),

25 - copolímeros de estireno/butadieno, por ejemplo, SBR en emulsión (E-SBR) o SBR en solución (L-SBR), preferentemente con un contenido de estireno del 1 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 50 % en peso, con respecto al polímero total,

- cloropreno (CR),

30 - copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR),

- copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, preferentemente con un contenido de acrilonitrilo del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso, con respecto al polímero total (NBR),

35 - caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR),

- copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM) o

40 - cauchos mencionados anteriormente, que tienen adicionalmente grupos funcionales, tales como grupos carboxi, silanol o epoxi, por ejemplo NR epoxidado, NBR o funcionalizado con carboxi o silanol(-SiOH) o SBR funcionalizado con siloxi (-Si-OR),

así como mezclas de estos cauchos.

45 En particular, los cauchos L-SBR polimerizados aniónicamente (solución SBR) con una temperatura de transición vítrea superior a -50 °C así como sus mezclas con cauchos de dieno pueden usarse para la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos de automóviles.

50 Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención pueden contener otros agentes auxiliares de caucho, tales como aceleradores de reacción, agentes antienviejamiento, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, antiozonantes, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, extensores, ácidos orgánicos, retardadores, óxidos metálicos así como activadores, tales como difenilguanidina, trietanolamina, polietilenglicol, polietilenglicol terminado en alcoxi o hexanotriol, que son conocidos por la industria del caucho.

55 Los agentes auxiliares de caucho pueden emplearse en cantidades habituales, que dependen, entre otras cosas, del fin previsto. Cantidades habituales son, por ejemplo, cantidades del 0,1 al 50 % en peso, con respecto a caucho.

Como reticulantes pueden servir azufre, donadores de azufre orgánicos o formadores de radicales. Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención pueden contener además aceleradores de vulcanización.

60 Ejemplos de aceleradores de vulcanización adecuados son mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiurams, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos.

65 Los aceleradores de vulcanización y reticulantes pueden emplearse en cantidades del 0,1 a 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a caucho.

5 El mezclado de los cauchos con el material de relleno, dado el caso agentes auxiliares de caucho y los organosilanos, puede llevarse a cabo en unidades de mezclado habituales, tales como rodillos, mezcladoras internas y extrusoras mezcladoras. Habitualmente, tales mezclas de caucho se preparan en la mezcladora interna, en donde en primer lugar en una o varias etapas de mezclado termomecánicas sucesivas los cauchos, el negro de humo de acuerdo con la invención, dado el caso el ácido silícico y el organosilano y los agentes auxiliares de caucho se mezclan a de 100 a 170 °C.

10 A este respecto, el orden de adición y el momento de adición de los componentes individuales pueden repercutir de manera decisiva sobre las propiedades de mezcla obtenidas. La mezcla de caucho así obtenida se mezcla entonces habitualmente en una mezcladora interna o en un rodillo a 40-120 °C con los productos químicos de reticulación y se procesa la denominada mezcla bruta para las siguientes etapas de proceso, tales como la conformación y la vulcanización.

15 La vulcanización de las mezclas de caucho de acuerdo con la invención puede tener lugar a temperaturas de 80 a 200 °C, preferentemente de 130 a 180 °C, dado el caso bajo presión de 10 a 200 bar.

20 Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo para la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura, revestimiento de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, neumáticos, suelas de zapatos, anillos de obturación, perfiles y elementos de amortiguación.

Otro objeto de la invención son mezclas de plástico, que se caracterizan por que contienen al menos un plástico y al menos un negro de humo de acuerdo con la invención.

25 Los plásticos pueden ser, por ejemplo, PE, PP, PVA o TPE. Las mezclas de plástico de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de cables, tubos, fibras, láminas, en particular láminas agrícolas, plásticos de ingeniería y artículos moldeados por inyección.

30 Otro objeto de la invención son tintas, que se caracterizan por que contienen al menos un negro de humo de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención son tintas de impresión, que se caracterizan por que contienen al menos un negro de humo de acuerdo con la invención.

35 El negro de humo de acuerdo con la invención tiene la ventaja de un alto contenido de C-14 y, por lo tanto, un alto porcentaje de carbono de materia prima renovable. De este modo se reduce la emisión de CO<sub>2</sub> fósil. Otra ventaja es la distribución del tamaño de agregado estrecha y el alto módulo relacionado con ello.

## 40 Ejemplos

### Ejemplo 1 (fabricación de negro de humo):

45 Se fabrica una serie de negros de humo de acuerdo con la invención en el reactor de negro de humo representado en la Figura 1.

La figura 1 muestra un corte longitudinal a través del reactor de horno. El reactor de negro de humo tiene una cámara de combustión, en la cual el gas de proceso caliente para la pirólisis del aceite de negro de humo se genera al quemar gas natural con el suministro de un exceso de oxígeno atmosférico.

50 El suministro de aire de combustión y combustible tiene lugar a través de las aberturas 1 en la pared frontal de la cámara de combustión. La cámara de combustión discurre de manera cónica hacia el estrechamiento. La materia prima de negro de humo se inyecta a través de lanzas radiales 3 y/o axialmente a través de la lanza 2 en el estrechamiento. Después de pasar por el estrechamiento, la mezcla de gases de reacción se expande hacia la cámara de reacción.

55 En la zona de interrupción 4, se rocía agua a través de la lanza de agua de enfriamiento rápido.

Las dimensiones del reactor usado se muestran en la siguiente lista:

diámetro mayor de la cámara de combustión:	220 mm
longitud de la cámara de combustión hasta el estrechamiento:	556 mm
longitud de la parte cónica de la cámara de combustión:	256 mm
diámetro del estrechamiento:	44 mm

60

# ES 2 745 629 T5

(continuación)

longitud del estrechamiento:	100 mm
diámetro de la cámara de reacción:	200 mm
posición máxima de la(s) lanza(s) de agua de enfriamiento rápido <sup>1)</sup>	6160 mm
<hr/>	
<sup>1)</sup> medido desde la entrada en el estrechamiento (+: después de la entrada -: antes de la entrada)	

Para la fabricación de los negros de humo se emplean como combustible gas natural y un negro de humo con un contenido de carbono del 91,3 % en peso y un contenido de hidrógeno del 7,87 % en peso.

Los parámetros de reactor para la fabricación de los negros de humo de acuerdo con la invención se exponen en la Tabla 1. Se fabrican 5 negros de humo distintos (negros de humo R1 a R5). Las condiciones de fabricación se diferencian en particular con respecto a la cantidad de materia prima de negro de humo inyectada en el estrechamiento.

Tabla 1:

Parámetros de reactor	Unidad	Negro de humo comparativo R1	R2	R3	R4	R5
Aire de combustión	Nm <sup>3</sup> /h	200	200	200	200	200
Temperatura del aire de combustión	°C	516	520	520	520	520
Combustible (gas natural)	Nm <sup>3</sup> /h	14	14	14	14	14
Materia prima de negro de humo	Kg/h	36	24	26	30	34
Porcentaje de aceite de colza en la materia prima de negro de humo	% en peso	0	100	75	50	14
Temperatura de materia prima de negro de humo	°C	120	120	120	120	120
Medio de atomizador	m <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	4	4	4	4	4
Aditivo (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	g/h	-	-	-	-	-
Posición de enfriamiento brusco <sup>1)</sup>	mm	4290	4290	4290	4290	4290
<sup>1)</sup> Medido desde la entrada hasta el estrechamiento						

Los datos característicos analíticos de negro de humo de los negros de humo fabricados se determinan según las siguientes normas y se exponen en la Tabla 2:

superficie CTAB:	ASTM D-3765
índice de yodo:	ASTM D 1510
STSA:	ASTM D 6556
BET:	ASTM D 6556
Absorción de OAN:	ASTM D 2414-00
Absorción de 24M4-OAN:	ASTM D-3493-00
Valor de pH:	ASTM D 1512
Transmisión:	ASTM D 1618-04
Porcentaje de azufre:	ASTM D 1619-03
porcentajes solubles en tolueno:	ASTM D 4527-04
constituyentes volátiles:	DIN 53552
Tint:	ASTM D 3265-05

El valor ΔD50 es la anchura de la curva de distribución del tamaño de agregado a la mitad de la altura de pico. El valor Dw es el valor promedio en peso de la distribución del tamaño de agregado. El valor Dmoda es el tamaño de agregado con la frecuencia más alta (pico máximo de la curva de distribución del tamaño de agregado). La relación D75 %/25 % se calcula a partir del cociente del diámetro de partícula en el que el 75 % de las partículas son más pequeñas y el 25 % de las partículas son más grandes y el diámetro de las partículas en el que el 25 % de las partículas son más pequeñas y el 75 % más grandes, con respecto a la distribución del tamaño de agregado del peso total.

Tabla 2:

Muestra porcentaje aceite de colza	%	N375 - Ref.	N220 - Ref.	R1 0 Ref.	R2 100	R3 75	R4 50	R5 14
<b>Analítica</b>								
CTAB	m <sup>2</sup> /g	94	110	105	100	121	108	108
Índice de yodo	mg/g	91	120	109	77	117	112	111

(continuación)

Muestra porcentaje aceite de colza	%	N375 - Ref.	N220 - Ref.	R1 0 Ref.	R2 100	R3 75	R4 50	R5 14
<b>Analítica</b>								
BET	m <sup>2</sup> /g	92	113	109	95	127	113	109
STSA	m <sup>2</sup> /g	91	109	105	94	118	107	105
OAN	ml/100 g	112	114	135	108	122	132	102
24M4 OAN	ml/100 g	97	101	90	79	86	89	81
Tint	%	116	117	128	124	136	129	127
Transmisión 425 nm	%	74	100	100	73	100	100	100
Transmisión 355 nm	%	5	99	91	8	95	93	95
Transmisión 300 nm	%	0,6	98	53	2	71	61	57
Valor de pH	-	7,4	7,1	7,5	8,0	6,7	7,0	7,1
Contenido de azufre	%	0,16	0,10	0,37	0,05	0,21	0,27	0,36
Porcentajes solubles en tolueno	%	0,09	0,02	0,01	0,10	0,04	0,04	0,04
Fracciones volátiles 950 °C	%	2,09	1,77	1,54	1,38	1,77	1,70	1,52
Dw	nm	85	77	79	71	67	76	72
Dmoda	nm	80	74	74	68	62	72	66
Δ D 50	nm	60	54	53	37	42	45	47
Relación D75 %/ 25 %	-	1,52	1,49	1,49	1,36	1,43	1,42	1,48
Fracción >150 nm	%	2	0	1	0	0	1	1
Δ D 50 / Dmoda relación C/H de la materia prima del negro de humo	-	0,75	0,73	0,72	0,54	0,68	0,63	0,71
	-			1,2	0,6	0,7	0,8	1,1
Contenido de C-14	%	<LD	<LD	(<LD) <0,04	0,26	0,16	0,10	0,06

(LD = límite de detección 0,04%)

Ejemplo 2 (ensayos técnicos de caucho):

- 5 La formulación usada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente Tabla 3. A este respecto, la unidad phr significa porcentajes en peso, con respecto a 100 partes del caucho bruto empleado.

El procedimiento general para la fabricación de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en el libro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

10

Tabla 3:

Sustancia	Formulación [phr]
<b>1ª Etapa</b>	
Krynox 1712	137,5
Negro de humo	75
ZnO	3
Ácido esteárico	1,5
Rhenogran DPG-80	0,25
Rhenogran TBBS-80	1,5
Rhenogran S-80	2,25

15

En el caso del polímero Krynox 1712 se trata de un E-SBR extendido con aceite de Bayer AG con un contenido de estireno del 23,5 %. El polímero contiene 37,5 phr de aceite y presenta una viscosidad Mooney (ML 1+4/100 °C) de 51.

En el caso de Rhenogran DPG-80 se trata de un DPG unido a elastómero de Bayer AG, en el caso de Rhenogran TBBS-80 se trata de un TBBS unido a elastómero de Bayer AG, en el caso de Rhenogran S-80 se trata de un azufre unido a elastómero de Bayer AG.

20

Las mezclas de caucho se preparan en una mezcladora interna de manera correspondiente a las instrucciones de

mezclado en la Tabla 4.

Tabla 4

Etapa 1	
Ajustes	
Unidad de mezclado	Rheomix 3010 P
Velocidad de giro	40 min <sup>-1</sup>
Fuerza de émbolo	5 bar
Volumen vacío	0,38 l
Grado de llenado	0,66
Temp. de flujo	70 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 1 min	Krynox 1712
de 1 a 6 min	ZnO, Ácido esteárico, Rhenogran DPG-80, Negro de humo
de 6 a 8,5 min	8,5 min Rhenogran TBBS-80, Rhenogran S-80 repartir
de 8,5 a 10,5 min	formar una hoja homogeneizada en el laminador de mezclado de laboratorio
	(temperatura de flujo 50 °C,
	fricción 1:1,4, 24:34 min <sup>-1</sup> )
	5* volcar en el espacio entrecilindros 0,8 mm
	retirar la hoja homogeneizada.

5 En la Tabla 5 están resumidos los métodos para las pruebas de caucho.

Tabla 5

Pruebas físicas	Norma/condiciones
Ensayo en vulcámetro	DIN 53529/3, ISO 6502
Dureza Shore A	DIN 53505, ISO 7619-1
Rebote de bola, 60 °C (%)	ASTM D 2632-01
Propiedades viscoelásticas	DIN 53513, ISO 4664-1
Ensayo de tracción en el anillo	DIN 53504, ISO 37
Pruebas físicas	Norma/condiciones
Prueba de flexómetro Goodrich, carrera de 0,175 pulgadas, 120 min, 23 °C	DIN 53533, ASTM D 623 A
	Temperatura de contacto (°C)
	Temperatura de penetración (°C)
	Deformación permanente (%)

10 La Tabla 6 muestra los resultados del examen técnico de caucho. Las mezclas se vulcanizan hasta el t95% de la prueba de reómetro, pero no más de 30 minutos a 170 °C.

Tabla 6

Muestra	Porcentaje de aceite de colza	%	N 375 - Ref.	N 220 - Ref.	R1 0 Ref.	R2 100	R3 75	R4 50	R5 14
<b>Mezcla en bruto</b>									
Dmin		dNm	3,36	3,85	4,01	3,52	4,50	3,99	3,64
Dmax - Dmin		dNm	13,65	13,79	14,32	13,7	14,8	14,3	14,0
t 10 % 170 °C		min	1,45	1,60	1,49	1,27	1,44	1,45	1,49
t 95 % 170 °C		min	6,17	6,63	6,22	5,90	6,35	6,48	6,60

(continuación)

Muestra Porcentaje de aceite de colza	%	N 375 - Ref.	N 220 - Ref.	R1 0 Ref.	R2 100	R3 75	R4 50	R5 14
<b>Vulcanizado</b>								
Resistencia a la tracción	MPa	20,9	20,1	20,5	20,6	21,0	19,0	19,7
Módulo al 100 %	MPa	1,9	1,9	2,1	1,9	1,9	1,9	1,7
Módulo al 300 %	MPa	10,5	9,7	10,3	10,0	9,5	9,9	8,5
Alargamiento de rotura	%	515	525	525	525	550	495	555
Dureza Shore A flexómetro Goodrich	-	66	68	68	66	69	68	66
0,175 pulgadas / 2 h								
- Temperatura de contacto	°C	79	89	91	82	97	95	87
- Temperatura de penetración	°C	133	149	151	139	149	155	145
- Deformación permanente	%	10,7	13,1	12,2	12,8	13,9	13,8	11,0
Rebote de bola 60 °C	%	47,0	42,7	42,0	43,3	40,4	42,2	42,2
MTS E* 60 °C 1 +/- 0,5 mm	MPa	10,8	11,3	12,0	11,1	12,5	12,4	10,9
MTS E" 60 °C 1 +/- 0,5 mm	MPa	3,26	3,71	4,04	3,76	4,46	4,14	3,70
MTS tan δ 60 °C 1 +/- 0,5 mm	-	0,323	0,352	0,358	0	9	6	6
MTS E* 60 °C 50 +/- 25 N	MPa	10,27	10,67	11,6	10,8	12,7	12,3	10,1
MTS E" 60 °C 50 +/- 25 N	MPa	2,61	2,98	3,36	3,04	3,90	3,63	2,93
MTS tan δ 60 °C 50 +/- 25 N	-	0,263	0,292	0,304	0,296	0,324	0,307	0,305

Los resultados de la Tabla 6 muestran que los negros de humo de acuerdo con la invención tienen una distribución del tamaño de agregado más estrecha ( $\Delta D_{50}/D_{moda}$ ) y un refuerzo (módulo) más alto.

- 5 Los resultados de la tabla 6 muestran que puede generarse mediante el uso de la materia prima de negro de humo renovable aceite de colza en diferentes mezclas con materia prima de negro de humo no renovable, un negro de humo de acuerdo con la invención,
- 10 - que se caracteriza por una distribución del tamaño de agregado más estrecha en comparación con la referencia y en el caso del uso en la banda de rodadura de neumático, conduce a una reducción del desgaste del neumático y, con ello, a una mayor durabilidad del neumático (vida útil prolongada del neumático y, por lo tanto, a una reducción de CO<sub>2</sub>) y
- 15 - que en comparación con la referencia a pesar de una estructura claramente más baja, 24M4-OAN presenta un refuerzo alto similar (módulo al 300 % alto similar).

Mediante el uso de la materia prima de negro de humo renovable aceite de colza en diferentes mezclas con materia prima de negro de humo no renovable, puede mejorarse el balance de CO<sub>2</sub>.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Negro de humo de horno, **caracterizado por que** el contenido de C-14 es mayor de 0,05 Bq/g y la relación  $\Delta D50/D_{moda}$  de la distribución del tamaño de agregado es menor de 0,7.
- 10 2. Procedimiento para la fabricación del negro de humo según la reivindicación 1 mediante pirólisis termoxidativa o escisión térmica de la materia prima de negro de humo, **caracterizado por que** la materia prima de negro de humo contiene una materia prima de negro de humo renovable y en la reacción de pirólisis/escisión de la materia prima de negro de humo está presente una deficiencia de oxígeno, en donde la reacción se lleva a cabo en un reactor de negro de humo de horno, que a lo largo del eje de reactor contiene una zona de combustión, una zona de reacción y una zona de interrupción, generándose una corriente de gas de escape caliente en la zona de combustión mediante combustión completa de un combustible en un gas que contiene oxígeno y conduciendo el gas de escape desde la zona de combustión a través de la zona de reacción hasta la zona de interrupción, mezclándose una materia prima de negro de humo en el gas de escape caliente en la zona de reacción y deteniéndose la formación de negro de humo en la zona de interrupción mediante rociado de agua.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la reacción se interrumpe mediante enfriamiento a temperaturas por debajo de la temperatura de pirólisis o de escisión.
- 20 4. Uso del negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1 en caucho y mezclas de caucho, plástico, tintas de impresión, tintas, tintas de inyección de tinta, tóneres, barnices, pinturas, papel, adhesivos, baterías, pastas, betún, hormigón y otros materiales de construcción y como agente reductor en la metalurgia.
- 25 5. Mezclas poliméricas, **caracterizadas por que** contienen al menos un polímero y al menos un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
- 30 6. Mezclas de caucho, **caracterizadas por que** contienen al menos un caucho y al menos un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
- 35 7. Mezclas de plástico, **caracterizadas por que** contienen al menos un plástico y al menos un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
- 40 8. Tintas, **caracterizadas por que** contienen al menos un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
9. Tintas de impresión, **caracterizadas por que** contienen al menos un negro de humo de acuerdo con la reivindicación 1.
10. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 6 para la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura, revestimiento de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, neumáticos, suelas de zapatos, anillos de obturación, perfiles y elementos de amortiguación.

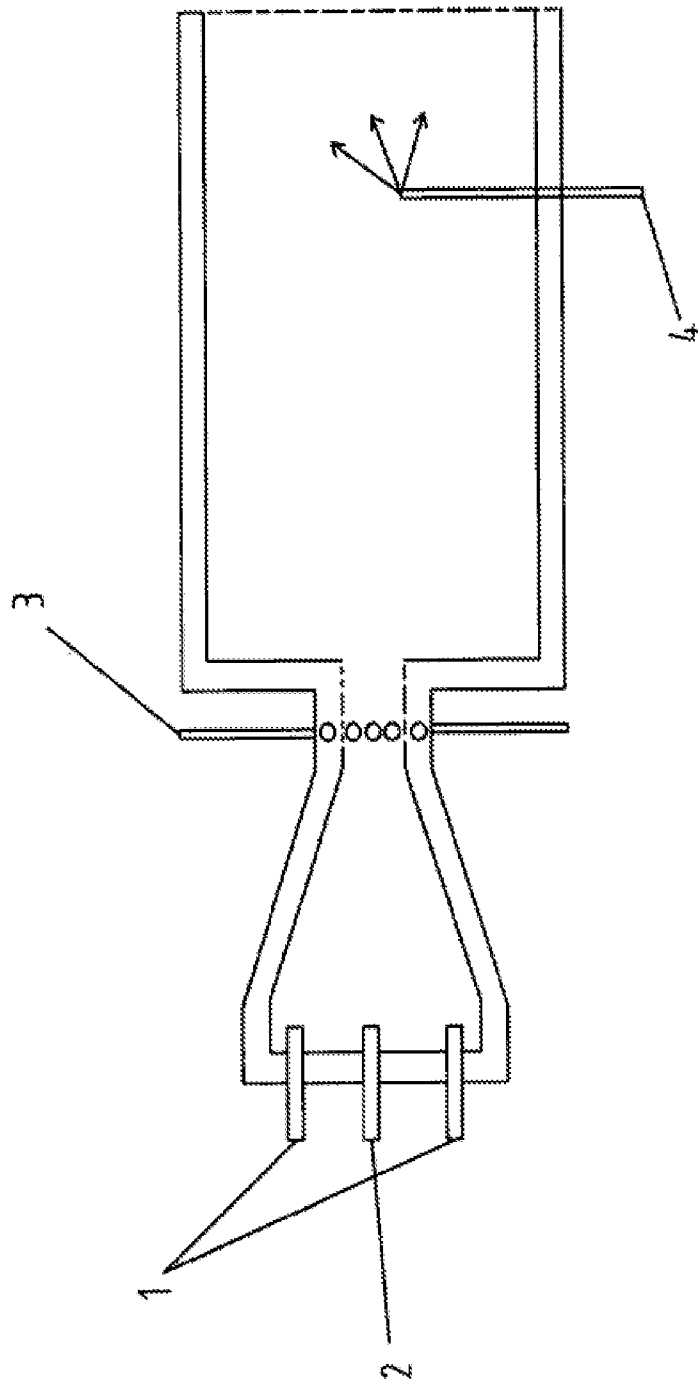


Figura 1