

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2002.02.08</b>	(73) Titular(es): <b>EVONIK CARBON BLACK GMBH</b> <b>RODENBACHER CHAUSSEE 4 63457 HANAUDE</b>
(30) Prioridade(s): <b>2001.02.16 DE 10107228</b>	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2002.08.21</b>	(72) Inventor(es): <b>BURKHARD FREUND</b> DE
(45) Data e BPI da concessão: <b>2010.11.24</b> <b>028/2011</b>	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b> PT

(54) Epígrafe: **NEGRO DE CARBONO, PROCESSO PARA O SEU FABRICO E SUA UTILIZAÇÃO**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO REFERE-SE A NEGRO DE CARBONO COM UMA SUPERFÍCIE DE CTAB DE 10 A 35 M<sup>2</sup>/G E UMA ABSORÇÃO DE DBP DE 40 A 180 ML/100 G, EM QUE O VALOR DE  $\rho_{D50}$  É MAIOR DO QUE 340 NM. O NEGRO DE CARBONO É FABRICADO NUM REACTOR DE FORNALHA, NO QUAL SERÁ INJECTADA, NA SUA ZONA MAIS ESTREITA, A MATÉRIAPRIMA NA FORMA LÍQUIDA E GASOSA. OS NEGROS DE CARBONO PODEM SER APLICADOS EM MISTURAS DE CAUCHU, ESPECIALMENTE EM PERFIS DE EXTRUSÃO.

## **RESUMO**

### **"NEGRO DE CARBONO, PROCESSO PARA O SEU FABRICO E SUA UTILIZAÇÃO"**

A invenção refere-se a negro de carbono com uma superfície de CTAB de 10 a 35 m<sup>2</sup>/g e uma absorção de DBP de 40 a 180 mL/100 g, em que o valor de  $\Delta D_{50}$  é maior do que 340 nm. O negro de carbono é fabricado num reactor de fornalha, no qual será injectada, na sua zona mais estreita, a matéria-prima na forma líquida e gasosa. Os negros de carbono podem ser aplicados em misturas de caucho, especialmente em perfis de extrusão.

**DESCRIÇÃO**  
**"NEGRO DE CARBONO, PROCESSO PARA O SEU FABRICO E SUA**  
**UTILIZAÇÃO"**

A invenção refere-se a um negro de carbono, a um processo para o seu fabrico bem como à sua utilização.

Os processos industriais mais importantes para o fabrico de negro de carbono baseiam-se na pirólise oxidativa de matérias-primas contendo carbono. Aqui, as matérias-primas são queimadas de forma incompleta, a altas temperaturas, na presença de oxigénio. A este tipo de processos de fabrico de negro de carbono pertencem, por exemplo, o processo de fornalha, o processo a gás e o processo térmico. Como matérias-primas contendo carbono são particularmente aplicados óleos aromáticos de diversas sementes. O fluxo do produto da pirólise oxidativa é constituído por um gás de escape contendo hidrogénio e monóxido de carbono, e por partículas de negro de carbono nele suspensas, as quais são separadas do gás de escape por intermédio de um filtro. Para uma melhor manipulação, grande parte do negro de carbono ganho deste modo será confeccionado em forma de pérolas pelo processo de granulação por via húmida ou seca. A humidade contida no negro de carbono devido ao processo de fabrico será reduzida abaixo do 1 % em peso, por intermédio de uma secagem posterior.

Os negros de carbono fabricados de modo industrial são aplicados, em mais de 90 % dos casos, como material de enchimento e como reforço no fabrico de misturas de borracha. Uma importante área de aplicação é a dos perfis de impermeabilização compactos na indústria automóvel. As

misturas típicas de borracha deste tipo contêm 20 a 40 % em peso de caucho sintético, preferencialmente EPDM, 20 a 50 % em peso de negro de carbono, óleo mineral e outros adjuvantes, como por exemplo enxofre ou peróxido como agentes de vulcanização.

Os negros de carbono, com as suas propriedades específicas, influenciam a viscosidade da mistura, a velocidade e a dilatação de injeção, a dispersão do agente de enchimento, a dureza, a compressão e muitas outras propriedades dos tais perfis de impermeabilização. Para tais misturas de perfis é requerido uma reduzida dilatação de injeção, uma elevada velocidade de injeção, uma boa dispersão para uma dureza predefinida. Isto possibilita um fabrico de perfis de um modo particularmente económico.

Um parâmetro influenciador importante é a área superficial específica, particularmente a superfície de CTAB, a qual é uma forma de medir a fracção de negro de carbono na superfície no caucho. Com a redução da superfície de CTAB aumentam a velocidade de injeção e a dispersibilidade.

Outros parâmetros importantes do negro de carbono são a absorção de DBP como medida para a estrutura de saída e a absorção de 24M4-DBP como medida para a estrutura residual do negro de carbono após desgaste mecânico. Valores elevados de DBP conduzem a uma boa dispersibilidade e uma reduzida dilatação de injeção.

Para misturas de perfis são apropriados negros de carbono, os quais apresentem valores de superfície de CTAB entre 10 e 50 m<sup>2</sup>/g e valores de absorção de DBP entre 80 e 160 mL/100 g.

A partir da EP 0609433 são conhecidos negros de carbono de fornalha com baixo índice de iodo e valores elevados de DBP.

A desvantagem dos negros de carbono conhecidos, apesar da baixa área superficial específica e da elevada estrutura, é a má dispersibilidade, devido a um aumento das receitas críticas, as quais se baseiam em tipos de EPDM parcialmente cristalinos, e a um aumento de tempos de mistura curtos devido a questões económicas.

A tarefa da presente invenção é o fabrico de um negro de carbono, o qual, em misturas de perfis de borracha, para graus de enchimento elevados, seja dispersável mais rapidamente e mais facilmente do que os habituais negros de carbono e que, ao mesmo tempo, cause uma rápida extrusão e uma baixa dilatação de injeção.

O objectivo da invenção é um negro de carbono com uma superfície de CTAB de 10 a 35 m<sup>2</sup>/g, preferencialmente de 10 a 30 m<sup>2</sup>/g, e uma absorção de DBP de 40 a 180 mL/100 g, preferencialmente de 70 a 160 mL/100 g, o qual é caracterizado por um valor de  $\Delta D_{50}$  da distribuição da dimensão dos agregados ser maior do que 340 nm, preferencialmente maior do que 400 nm, ainda mais preferencialmente maior do que 500 nm. Todos os valores da distribuição da dimensão dos agregados são referentes à distribuição do peso.

O valor de M (quociente entre  $D_w$  e  $D_{mode}$ ) da distribuição da dimensão dos agregados pode ser maior do que 2, preferencialmente maior do que 2,15, ainda mais preferencialmente maior do que 2,3. O desvio padrão da

distribuição da dimensão dos agregados pode ser maior do que 300 nm. A relação D 75%/25% da distribuição da dimensão dos agregados pode ser maior do que 2,4. A relação  $\Delta\text{DBP}/\text{DBP}$  pode ser maior do que 0,24, preferencialmente maior do que 0,35, ainda mais preferencialmente maior do que 0,45. A relação  $(\Delta\text{DBP} \times 100)/\text{DBP}^2$  pode ser maior do que 0,29  $(\text{mL}/100 \text{ g})^{-1}$ , preferencialmente 0,30  $(\text{mL}/100 \text{ g})^{-1}$ . Os negros de carbono podem ser de fornalha.

Um outro objectivo da invenção é um processo para o fabrico de negro de carbono de acordo com a invenção, num reactor de fornalha, o qual contém longitudinalmente ao eixo do reactor uma zona de combustão, uma zona de reacção e uma zona de interrupção; pela criação de um caudal de gás de escape quente na zona de combustão, por intermédio da queima completa de um combustível num gás contendo oxigénio, e pela condução do gás de escape da zona de combustão, passando pela zona de reacção, até à zona de interrupção; pela mistura de uma matéria-prima no gás de escape quente na zona de reacção e pela interrupção da formação de negro de carbono na zona de interrupção por intermédio de pulverização com água; o qual é caracterizado pela injeção, na sua zona mais estreita, de uma matéria-prima na forma líquida e de uma matéria-prima na forma gasosa. As matérias-primas podem ser injectadas através de tubos distribuídos radialmente. Poderão ser utilizados 2-64 tubos distribuídos radialmente, preferencialmente 8-32, particularmente preferencial 12-16. A relação dos tubos distribuídos radialmente para óleo e para gás pode ser de 4:1 a 1:4, preferencialmente 1:1. Os tubos para óleo e para gás podem ser ordenados alternadamente. A profundidade dos tubos distribuídos radialmente para óleo e para gás pode ser variável.

A matéria-prima líquida pode ser pulverizada por intermédio de pressão, de vapor, de ar comprimido ou da matéria-prima gasosa.

Preferencialmente, tanto a matéria-prima gasosa quanto a matéria-prima líquida pode ser introduzida simultaneamente na zona mais estreita do reactor.

Deste modo, encontram-se no negro de carbono partes que serão formadas a partir do gás e outras que serão formadas a partir do líquido.

Surpreendentemente, a aplicação na zona mais estreita do reactor de quantidades relativamente pequenas de matéria-prima gasosa causa uma diminuição significativa da área superficial específica do negro de carbono. Com isso, para quantidades moderadas de óleo, áreas superficiais específicas inferiores a 20 m<sup>2</sup>/g são relativamente fáceis de fabricar de acordo com a invenção e livres de grãos. Além disso, como consequência de outra cinética da pirólise, o gás natural pode, em comparação com óleos, causar uma distribuição da dimensão dos agregados especialmente abrangente.

Como medida para a determinação do ar em excesso é habitualmente utilizado o denominado factor K. O factor K é a relação entre a quantidade de ar necessária para uma combustão estequiométrica do combustível e a quantidade de ar que é realmente introduzida na queima. Um factor K de 1 significa assim uma combustão estequiométrica. Para ar em excesso o factor K é menor do que 1. Aqui, tal como em negros de carbono conhecidos, poderão ser utilizados

factores K entre 0,2 e 0,9. Preferencialmente é possível trabalhar com factores K entre 0,2 e 0,5.

Como matéria-prima líquida podem ser aplicados hidrocarbonetos líquidos alifáticos ou aromáticos, saturados ou insaturados, ou misturas destes; destilados de alcatrão de carvão ou óleos residuais, os quais surgem pelo craqueamento catalítico de fracções de petróleo ou pelo fabrico de olefinas, por intermédio do craqueamento de nafta ou de gasóleo.

Como matéria-prima gasosa podem ser aplicados hidrocarbonetos líquidos alifáticos, saturados ou insaturados, misturas destes ou gás natural.

O processo descrito não é limitado a uma geometria de reactor específica. Pode ser adaptado a diversos tipos de reactor e tamanhos de reactor.

Como pulverizador de matéria-prima podem ser utilizados tanto pulverizadores de pressão (pulverizador de um material), quanto pulverizadores de dois materiais com mistura interior ou exterior, em que como meio de pulverização poderá ser utilizada a matéria-prima gasosa. A combinação acima referida de uma matéria-prima líquida com uma gasosa poderá assim ser realizada, por exemplo, pela utilização da matéria-prima gasosa como meio de pulverização para a matéria-prima líquida.

Para a pulverização de matéria-prima líquida pode ser utilizado um pulverizador de dois materiais. Enquanto com pulverizadores de um material, uma alteração na fluidez de pulverização pode conduzir também a uma alteração na



dimensão das gotículas, com pulverizadores de dois materiais, a dimensão das gotículas pode-se manter bastante independente da fluidez de pulverização.

Pela utilização simultânea de óleo de negro de carbono e de hidrocarbonetos na forma gasosa, como por exemplo metano como matéria-prima, os hidrocarbonetos na forma gasosa podem ser injectados no caudal do gás de escape quente separadamente do óleo de negro de carbono, recorrendo para isso a uma bateria própria de tubos de gás.

O negro de carbono de acordo com a invenção pode ser utilizado como reforço em misturas de borracha, especialmente para perfis de extrusão.

Um outro objectivo da invenção são misturas de caucho, as quais são caracterizadas por conter o caucho, o negro de carbono de acordo com a invenção, e eventualmente sílica precipitada, organosilano e/ou adjuvantes do caucho.

Para o fabrico de misturas de caucho de acordo com a invenção são apropriados, a par do caucho natural, também cauchos sintéticos. Cauchos sintéticos preferenciais são descritos, por exemplo, por W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Editora Genter, Estugarda 1980. Estes incluem, entre outros,

Polibutadienos (BR)

Polisoprenos (IR)

Copolimerizados de butadieno/estireno com conteúdo em estireno de 1 a 60, preferencialmente 5 a 50 % em peso (SBR)

Copolimerizados de isobutileno / isopreno (IIR)

Copolimerizados de butadieno / acrilnitrilo com conteúdo em acrilnitrilo de 5 a 60, preferencialmente 10 a 50 % em peso (NBR)

Copolimerizados de etileno / propileno / dieno (EPDM)

assim como misturas destes cauchos.

As misturas de caucho de acordo com a invenção podem conter outros adjuvantes do caucho tal como, entre outros, aceleradores de reacção, retardadores de reacção, agentes anti-envelhecimento, estabilizadores, agentes auxiliares de processamento, amaciadores, ceras, óxidos de metais assim como activadores conhecidos da indústria do caucho como trietanolamina, polietilenoglicol, hexanotriol.

Os adjuvantes do caucho são aplicados nas quantidades habituais, as quais se orientam, entre outras, com base na sua finalidade. Quantidades habituais são, por exemplo, quantidades de 0,1 a 50 % em peso relativamente ao caucho.

Como agente de ligação podem servir enxofre, dadores orgânicos de enxofre ou agente formador de radicais. As misturas de caucho de acordo com a invenção podem, além disso, conter agentes aceleradores de vulcanização.

Exemplos apropriados de agentes aceleradores de vulcanização são mercaptobenzotiazóis, sulfenamidas, guanidinas, tiurames, ditiocarbamats, tioúreias e tiocarbonatos.

Os agentes aceleradores de vulcanização e os agentes de ligação podem ser aplicados em quantidades de 0,1 a 10 % em peso, preferencialmente 0,1 a 5 % em peso relativamente ao caucho.

O processo de mistura do caucho com o agente de enchimento, e eventualmente adjuvantes do caucho e organosilanos, pode ser executado em grupos de misturadores habituais tais como misturadores de rolos, misturadores internos, extrusoras. Habitualmente, estas misturas de caucho são fabricadas em misturadores internos, em que à partida o caucho é misturado com o negro de carbono de acordo com a invenção, e eventualmente com a sílica e com os organosilanos e com os adjuvantes do caucho, num ou em mais ciclos de mistura termomecânica consecutivos, de 100 a 170°C. Aqui, o momento e a ordem pela qual cada componente isolado é introduzido podem revelar-se determinantes para as propriedades adquiridas pela mistura. A mistura de caucho assim adquirida será habitualmente colocada com os agentes químicos de ligação num misturador interno ou num misturador de rolos, a 40-110 °C, e processada na denominada mistura bruta para os passos seguintes do processo, como por exemplo a modelação e a vulcanização.

A vulcanização de misturas de caucho de acordo com a invenção pode ocorrer a temperaturas de 80 a 200°C, preferencialmente 130 a 180 °C, eventualmente sob pressão de 10 a 200 bar.

As misturas de caucho de acordo com a invenção são apropriadas para o fabrico de objectos, como por exemplo, para o fabrico de pneus, superfícies de pneus, isolamento de cabos, câmaras-de-ar, correias de transmissão, passadeira de transporte, revestimentos de rolos, pneus maciços, solas de sapatos, anilhas de impermeabilização, perfis e amortecedores.

O negro de carbono de acordo com a invenção tem as vantagens de uma melhor dispersão, dilatação de injeção diminuída e vantagem económica devido ao elevado grau de enchimento.

Os negros de carbono de acordo com a invenção caracterizam-se por misturas de borracha de baixa viscosidade, através de uma relação de dispersão particularmente favorável.

### **Exemplos**

Uma série de negros de carbono de acordo com a invenção é fabricada num reactor tal como representado na figura 1.

A figura 1 mostra um corte longitudinal através do reactor de fornalha. O reactor possui uma câmara de combustão, na qual será produzido o gás de processo quente para a pirólise dos óleos, por intermédio da queima de gás natural sob introdução de oxigénio atmosférico em excesso.

A introdução do ar de combustão e do combustível tem lugar pela abertura 1 na parede frontal da câmara de combustão. A câmara de combustão desenvolve-se de forma cónica até à sua zona mais estreita. A matéria-prima é injectada através de tubos 2 distribuídos radialmente na zona mais estreita do reactor. Depois de atravessar a zona mais estreita do

reactor, a reacção da mistura de gás expande-se na câmara de expansão.

Na zona de interrupção é pulverizada água para paragem da reacção através do tubo de extinção 3.

As dimensões dos reactores utilizados devem ser retiradas da seguinte lista:

	I	II
Maior diâmetro da câmara de combustão:	930 mm	1143 mm
Comprimento da câmara de combustão até à sua zona mais estreita:	2127 mm	1985 mm
Comprimento da parte cónica da câmara de combustão:	1307 mm	1180 mm
Diâmetro da zona mais estreita:	114 mm	260 mm
Comprimento da zona mais estreita:	80 mm	320 mm
Diâmetro da câmara de reacção:	875 mm	1400 mm
Posição máxima do tubo de extinção (n) <sup>1)</sup>	9705 mm	14750 mm

<sup>1)</sup> medido a partir da entrada na zona mais estreita (+: depois da entrada -: antes da entrada)

Para o fabrico de negros de carbono de acordo com a invenção, são aplicados como combustíveis o gás natural e óleo de negro de carbono com um conteúdo em carbono de 91,3 % em peso e um conteúdo em hidrogénio de 7,87 % em peso.

Os parâmetros do reactor para o fabrico de negros de carbono de acordo com a invenção estão listados na tabela 1. São fabricados 6 negros de carbono diferentes (negros de carbono R1 a R6). As condições de fabrico diferenciam-se entre si particularmente pela quantidade de óleo de negro de carbono e de gás natural injectado na zona mais estreita do reactor.

Antes da sua caracterização e processamento nas misturas de borracha, os negros de carbono fabricados são confeccionados em forma de pérolas pelos processos habituais por via húmida.

**Tabela 1**

Reactor	I					II	
Parâmetro do reactor	Unidade	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Ar de combustão	Nm <sup>3</sup> /h	1800	1800	1800	1800	6800	5300
Temperatura do ar de combustão	°C	492	490	496	520	640	520
Combustível (gás natural)	Nm <sup>3</sup> /h	67	67	67	67	108	155
Óleo de negro de carbono	Kg/h	730	830	675	780	3950	3150
Temperatura do óleo de negro de carbono	°C	148	116	118	121	170	170
Gás natural na zona mais estreita	Nm <sup>3</sup> /h	10	10	10	10	140	160
Aditivo (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	g/h	-	-	15	-	-	-
Posição do extintor <sup>1)</sup>	mm	9705	8290	9705	8290	14750	14750

<sup>1)</sup> medido a partir da entrada na zona mais estreita

Os dados analíticos característicos dos negros de carbono fabricados estão listados na tabela 2 e foram determinados segundo as seguintes normas:

Superfície de CTAB	ASTM D-3765
Índice de iodo	ASTM D 1510
STSA	ASTM D 4820/5816
Absorção de DBP	ASTM D-2414
Absorção de 24M4-DBP	ASTM D-3493

O valor de  $\Delta$ DBP é calculado pela subtracção do valor de absorção de 24M4-DBP ao valor de absorção de DBP.

Para medir as curvas de distribuição da dimensão dos agregados é utilizada uma centrífugadora de placas BI-DCP, com diodo de luz vermelha, da firma Brookhaven. Este aparelho é concebido especialmente para a determinação de curvas de distribuição da dimensão dos agregados de partículas sólidas finas em medidas da extinção, e está

equipado com um programa automático de medição e avaliação para determinação da distribuição da dimensão dos agregados.

Para execução das medições é preparada à partida uma dispersão composta por 200 mL de etanol, 5 gotas de solução de amoníaco e 0,5 g de Triton X-100 e água desmineralizada até perfazer 1000 mL. De seguida é preparado um líquido de spin composto por 0,5 g Triton X-100, 5 gotas de solução de amoníaco e água desmineralizada até perfazer 1000 mL.

Depois disso são colocados 20 mg de negro de carbono em 20 mL da dispersão, e suspensos na solução num banho frio, durante 4,5 minutos, a 100 Watt de potência ultra-som (80 % pulsado).

Antes do início da medição efectiva é ligada a centrífugadora durante 30 minutos, a uma velocidade de rotação de  $11000 \text{ min}^{-1}$ . Na sua placa rotativa é pulverizado 1 mL de etanol e de seguida cuidadosamente coberta por 15 mL de líquido de spin. Cerca de um minuto depois são pulverizados 250  $\mu\text{L}$  de suspensão com negro de carbono e é iniciado o programa de medição do aparelho e o líquido de spin na centrífugadora é coberto com 50  $\mu\text{L}$  dodecano. Para cada uma das amostras a medir é retirado um duplicado.

A avaliação da curva de dados brutos é feita por intermédio do programa de cálculo do aparelho, tendo em consideração a correcção da dispersão luminosa, e com a adaptação automática das linhas base.

O valor de  $\Delta D_{50}$  é a largura da curva de distribuição da dimensão dos agregados a meia altura do seu pico. O valor

$D_w$  é o peso médio da distribuição da dimensão dos agregados. O valor  $D_{mode}$  é a dimensão dos agregados que surge com maior frequência (pico máximo da curva de distribuição da dimensão dos agregados). O valor M é o quociente entre  $D_w$  e  $D_{mode}$ . A relação D 75%/25% calcula-se pelo quociente entre o diâmetro das partículas para as quais 75 % das partículas são mais pequenas e 25 % das partículas são maiores e o diâmetro das partículas para as quais 25 % das partículas são mais pequenas e 75 % das partículas são maiores, em relação ao peso total da distribuição da dimensão dos agregados.

**Tabela 2**

Negro de carbono		I				II	
		R1	R2	R3	R4	R5	R6
CTAB	m <sup>2</sup> /g	20	17	19	25	18	18
Índice de iodo	mg/g	18	16	16	24	14	14
STSA	m <sup>2</sup> /g	19	16	18	24	16	16
DBP	mL/100g	141	118	79	149	131	138
CDBP	mL/100g	76	76	60	79	73	75
ΔDBP	mL/100g	65	42	19	70	68	73
ΔDBP/DBP		0,46	0,36	0,24	0,47	0,52	0,53
$\frac{(\Delta DBP \times 100)}{DBP^2}$	(mL/100g) <sup>-1</sup>	0,33	0,30	0,30	0,32	0,40	0,38
$\overline{D_w}$	nm	523	555	558	429	511	497
$D_{mode}$	nm	153	161	317	195	223	213
Valor M		3,42	3,45	2,2	2,94	2,29	2,33
ΔD50	nm	576	621	512	437	398	350
s	nm	307	326	287	267	304	317
D 75%/25%		2,54	2,57	2,58	2,48	2,45	2,49

### Exemplo

A receita utilizada para as misturas de caucho é dada na Tabela 3 que se segue. Nela, a unidade phr significa a fracção de peso relativamente a 100 partes do caucho em bruto aplicado. O processo geral para o fabrico de misturas de caucho e dos seus vulcanizados é descrito no seguinte livro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Editora Hanser 1994.



O negro de carbono de referência 1 tem um índice de iodo de 21,7 mg/g, CTAB de 24,3 m<sup>3</sup>/g, DBP de 115,9 mL/100 g, CDBP de 78,0 mL/100 g e um valor de  $\Delta D_{50}$  de 296 nm.

**Tabela 3**

Substância	C1 (phr)	C2 (chr)
<b>1º passo</b>		
Buna EP G 5455	150	150
Negro de carbono de referência 1	130	-
Negro de carbono R1	-	130
ZnO	5	5
Ácido esteárico	2	2
Lipoxol 4000 (PEG)	5	5
Óleo parafínico	50	50
<b>2º passo</b>		
Lote do passo 1		
MBT	1	1
TBzTD	1,2	1,2
Renocure TP/S	2	2
Enxofre	1,5	1,5

Quanto ao polímero EP G 5455 da Bayer AG, trata-se de um polímero EPDM.

O negro de carbono de referência 1 é EB 160, um negro de carbono de fornalha convencional, da Degussa AG.

Lixopol 4000 (PEG) da Hüls AG é um activador de polietilenoglicol.

Óleo parafínico da Sun Oil Company (Bélgica) N.V. é um óleo amaciador.

MBT (Vulkazit Mercapto C) da Bayer AG é um acelerador de vulcanização.

TBzTD (PerKacit TBzTD) da Azko Chemie GmbH é um segundo acelerador de vulcanização.

Renocure TP/S da Rhein Chemie Rheinau GmbH é um acelerador de vulcanização.

As misturas de caucho são fabricadas num misturador interno respeitando as disposições de mistura da tabela 4.

**Tabela 4**

<b>1º passo</b>	
<b>Configurações</b>	
Grupos misturadores	Werner & Pfleiderer GK 1,5 E
Rotações	60 min <sup>-1</sup>
Pressão	5,5 bar
Volume vazio	1,58 L
Grau de enchimento	0,56
Temperatura do caudal	70°C
<b>Processo de mistura</b>	
0 a 1 min	Buna EP G 5455, negro de carbono, ZnO, ácido esteárico, óleo parafínico
1 min	Limpar, Lipoxol 4000
1 a 5 min	Misturar
5 min	Desligar
Temperatura do lote	110 - 130 °C
Armazenamento	24 h à temperatura ambiente
<b>2º passo</b>	
<b>Configurações</b>	
Grupo misturador	Werner & Pfleiderer GK 1,5 E
Rotações	50 min <sup>-1</sup>
Pressão	5,5 bar
Volume vazio	1,58 L
Grau de enchimento	0,54
Temperatura do caudal	70°C
<b>Processo de mistura</b>	
0 a 2 min	Lote do passo 1, MBT, TBzTD, enxofre, Rhenocure TP/S
2 min	Desligar
Temperatura do lote	90 - 105 °C

Na tabela 5 estão compilados os métodos para os testes da borracha.

**Tabela 5**

<b>Testes físicos</b>	<b>Norma / Condição</b>
ML 1+4, 100 °C	DIN 53523/3, ISO 667
Deformação tênsil na anilha 23°C	DIN 53504, ISO 37
Resistência à tracção (MPa)	
Valor da tensão (MPa)	
Alongamento à ruptura (%)	
Dureza Shore A, 23 °C (SH)	DIN 53 505
Ball rebound , 23 °C (%)	ASTM D 5308
Dispersão Phillips ( )	ISO/DIS 11345
Dispersão rugosidade / topografia	Conforme DE-PS 19917975

No exemplo é comparada a mistura de referência C1 com a mistura C2, a qual contém o negro de carbono R1 de acordo com a invenção.

A tabela 6 mostra os resultados dos testes técnicos à borracha. As misturas são vulcanizadas durante 12 minutos, a 170 °C.

**Tabela 6**

		C1	C2
ML (1+4)	(MU)	48	49
Dureza Shore A	(SH)	56	56
Resistência à tracção	(MPa)	8,7	8,2
Valor da tensão 100 %	(MPa)	2,3	2,1
Valor da tensão 300 %	(MPa)	7,3	6,7
Alongamento à ruptura	(%)	380	390
Ball rebound	(%)	59,3	60,1
Dispersão Phillips	(°)	6	8
Dispersão rugosidade / topografia			
Ra	[µm]	0,764	0,234
Pc	[1/cm]	30	1
Número de picos 2 - 5 µm	[-]	224	16
Número de picos 5 - 10 µm	[-]	71	5
Número de picos 10 - 15 µm	[-]	10	0
Número de picos > 15 µm	[-]	5	0
Área do pico	[%]	9	0,8

Como se pode reconhecer claramente com base nos dados da tabela 6, a dispersão da mistura C2 é sem dúvida melhorada com o negro de carbono de acordo com a invenção, quando comparado com a referência C1.

Lisboa, 2 de Fevereiro de 2011

## REIVINDICAÇÕES

1. Negro de carbono com uma superfície de CTAB de 10 a 35 m<sup>2</sup>/g e uma absorção de DBP de 40 a 180 mL/100 g, caracterizado por um valor de  $\Delta D_{50}$  maior do que 340 nm e o valor M da distribuição da dimensão dos agregados maior do que 2.
2. Negro de carbono de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por um desvio padrão da distribuição da dimensão dos agregados maior do que 300 nm.
3. Negro de carbono de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uma relação D 75%/25% da distribuição da dimensão dos agregados maior do que 2,4.
4. Negro de carbono de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uma relação  $\Delta DBP/DBP$  maior do que 0,35.
5. Negro de carbono de acordo com a reivindicação 1, em que  $(\Delta DBP \times 100)/DBP$  é maior do que 0,29 (mL/100 g)<sup>-1</sup>.
6. Processo para o fabrico de negro de carbono de acordo com a reivindicação 1 num reactor de fornalha, o qual contém longitudinalmente ao eixo do reactor uma zona de combustão, uma zona de reacção e uma zona de interrupção; pela criação de um caudal de gás de escape quente na zona de combustão, por intermédio da queima completa de um combustível num gás contendo oxigénio, e pela condução do gás de escape da zona de combustão, passando pela zona de reacção, até à zona de

interrupção; pela mistura de uma matéria-prima no gás de escape quente na zona de reacção e pela interrupção da formação de negro de carbono na zona de interrupção por intermédio de pulverização com água; caracterizado pela injeção, na sua zona mais estreita, de uma matéria-prima na forma líquida e de uma matéria-prima na forma gasosa, através de tubos distribuídos radialmente, e cuja profundidade dos tubos distribuídos radialmente para óleo e para gás é variável.

7. Utilização do negro de carbono de acordo com a reivindicação 1 como reforço em misturas de borracha.
8. Utilização do negro de carbono de acordo com a reivindicação 1 como reforço em perfis de extrusão.
9. Misturas de caucho, em que o caucho pode conter o negro de carbono de acordo com a reivindicação 1, e eventualmente sílica precipitada, organosilano e/ou outros adjuvantes do caucho.

Lisboa, 2 de Fevereiro de 2011

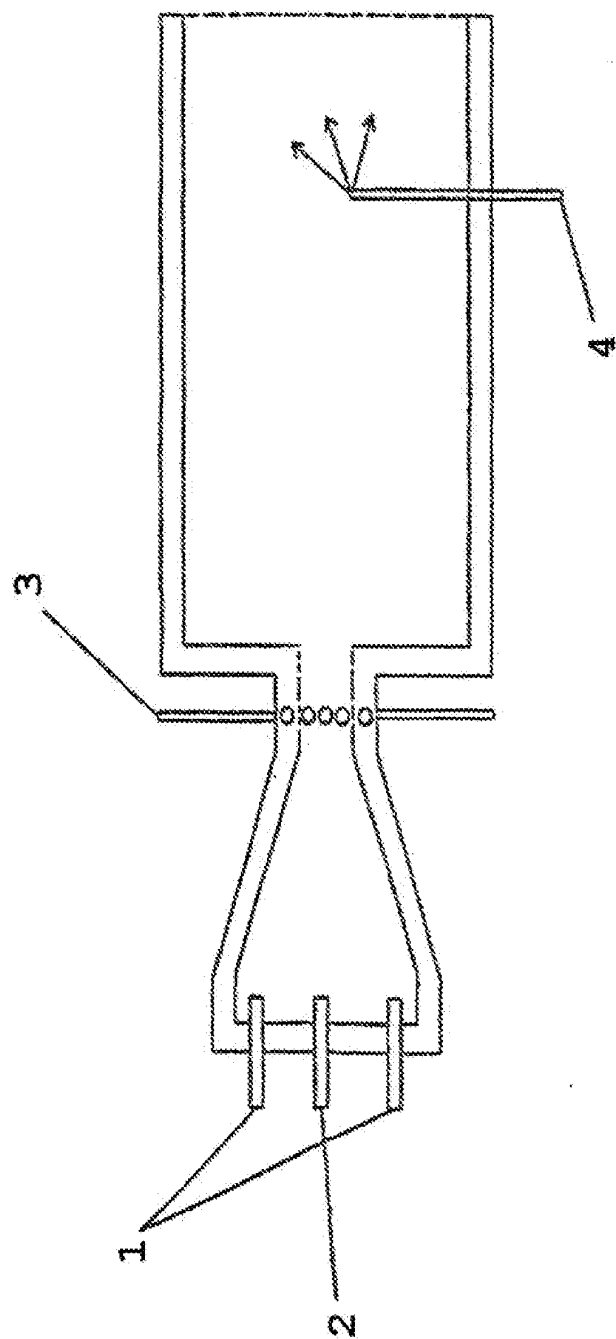


Figure 1