



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 930**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05000297 .1**
86 Fecha de presentación : **08.01.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1566415**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2005**

54 Título: **Suspensión acuosa coloidal de negro de humo.**

30 Prioridad: **18.02.2004 DE 10 2004 007 780**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

73 Titular/es: **Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Kalbitz, Werner;**
Tauber, Gerd;
Zoch, Heinz;
Lüdtke, Stephan;
Lüthge, Thomas y
McIntosh, Ralph

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 282 930 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Suspensión acuosa coloidal de negro de humo.

5 La invención se refiere a una suspensión acuosa coloidal de negro de humo, un proceso para su preparación y su empleo.

Es conocido el empleo de suspensiones acuosas coloidales de negro de carbono para la preparación de barnices, tintas de imprenta o incluso directamente como tintas, por ejemplo para impresoras de chorro de tinta (Ink-Jet),
10 (documentos US-A 5.085.698, US-A 5.320.668).

Adicionalmente, se conoce la preparación de suspensiones de negro de carbono con empleo de colorantes que actúan simultáneamente como humectantes, sin adición de otros humectantes (documento US 9.911.935).

15 Se conoce también la preparación de suspensiones acuosas de negro de carbono con empleo de humectantes solubles en agua, por ejemplo resinas acrílicas (documento US-A 5.609.671) o etoxilatos (documento DE 19824947 A1).

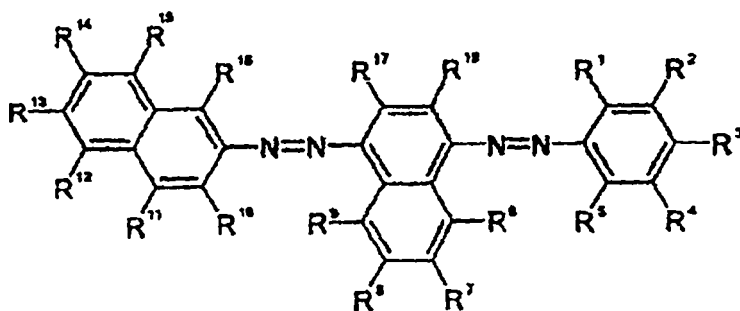
20 Por el documento EP 1215250 A1 se conocen tintas "Ink-Jet", que contienen un disolvente, un colorante pigmentario y adicionalmente un colorante soluble en el disolvente, cuyo máximo de absorción se encuentra en el campo de longitudes de onda de 500 nm a 700 nm.

Inconvenientes de las suspensiones de negro de carbono conocidas estabilizadas con humectantes son, en el caso del empleo de agentes tensioactivos no iónicos, el potencial zeta demasiado alto y la tensión superficial reducida y, en el caso de empleo de agentes tensioactivos aniónicos, el mojado excesivo del papel debido a las fuertes interacciones con el revestimiento del papel asimismo aniónico, lo que conduce a densidades ópticas de impresión reducidas.

25 Otros inconvenientes de las suspensiones de negro de carbono estabilizadas con colorantes conocidas son la insuficiente estabilidad al almacenamiento y la helada. Esto conduce, en el caso de tiempos de almacenamiento largos de las dispersiones, o en el caso de temperaturas de almacenamiento superiores a 50°C o inferiores a 0°C, a un aumento acusado e irreversible de la viscosidad, a la reaglomeración de las partículas de pigmento suspendidas o a la floculación total de la suspensión. Adicionalmente, las impresoras de chorro de tinta con dispersiones de negro de carbono estabilizadas por colorantes conocidas exhiben una resistencia insuficiente al agua, lo que representa un considerable inconveniente técnico de aplicación. Adicionalmente, en el caso del empleo de negros de horno se observa una
35 densidad óptica relativamente baja.

El objeto de la presente invención es poner a disposición una suspensión acuosa de negro de humo que exhibe altas densidades ópticas sobre materiales de soporte, como por ejemplo papel, un potencial zeta reducido, una elevada tensión superficial, una viscosidad reducida, una estabilidad satisfactoria al almacenamiento y una excelente resistencia al agua en la impresión con chorro de tinta.

40 Objeto de la invención es una suspensión acuosa coloidal de negro de humo, caracterizada porque contiene un negro de humo, entre 0,1 y 1% en peso de un azocompuesto de la fórmula general 1,



(1)

60 donde R¹-R¹⁸ pueden ser iguales o diferentes y están constituidos por hidrógeno, grupos hidrófilos o hidrófobos, sustituyentes aceptores o donantes o partes de sistemas alifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, acíclicos, cíclicos o policíclicos con grupos aceptores, donantes, hidrófilos o hidrófobos, y agua.

65 Coloidal significa la distribución uniforme de partículas con diámetro de 10 nm-10 μm en un agente de suspensión.

Para el empleo en tintas, puede ser ventajosa una viscosidad reducida dependiendo del proceso de impresión, a fin de lograr las propiedades de impresión deseadas, por ejemplo nitidez de impresión. Un potencial zeta reducido,

ES 2 282 930 T3

que describe el estado de carga de las partículas en la suspensión de negro de carbono, es una magnitud de medida de la estabilidad satisfactoria de la suspensión. Una elevada tensión superficial influye positivamente, por ejemplo en el método de chorro de tinta, en la formación de las gotitas. Un grado de dispersión elevado es esencialmente importante para una buena estabilidad al almacenamiento, para propiedades satisfactorias de color en la aplicación y para impedir atascamientos en las toberas, especialmente en el método de chorro de tinta. Asimismo, es especialmente ventajosa una satisfactoria resistencia al agua de la impresión, dado que las aplicaciones al exterior tienen una importancia decisiva en el método de chorro de tinta.

El negro de humo puede tener un contenido de materias volátiles (a 950°C) < 21% en peso, preferiblemente < 6% en peso. El negro de humo puede tener una superficie BET de 80 a 350 m²/g. El negro de humo puede tener un tamaño de partícula primaria de 8 a 40 nm, preferiblemente de 13 a 30 nm, y de modo especialmente preferido de 13 a 20 nm. El negro de humo puede tener un índice DBP de 40 a 200 ml/100 g.

El negro de humo puede ser también una mezcla de negros de humo diferentes.

Como negros de humo pueden emplearse por ejemplo negro colorante FW 200, negro colorante FW 2, negro colorante FW 2V, negro colorante FW 1, negro colorante FW 18, negro colorante S 170, Negro colorante S 160, negro especial 6, negro especial 5, negro especial 4, negro especial 4A, NIPex 150, NIPex 160 IQ, NIPex 170 IQ, NIPex 180 IQ, Printex U, Printex V, Printex 140 U o Printex 140 V de la firma Degussa AG.

El contenido de negro de humo en las suspensiones acuosas coloidales de negro de carbono correspondientes a la invención puede ser inferior a 30% en peso, preferiblemente inferior a 20% en peso.

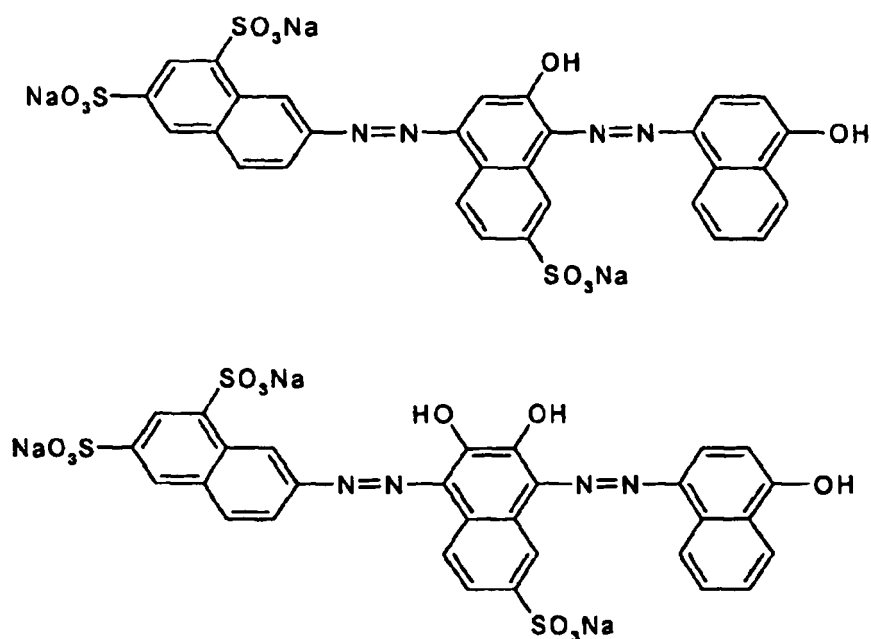
El azocompuesto de la fórmula general 1 puede contener la fórmula general 1 una o varias veces en el azocompuesto.

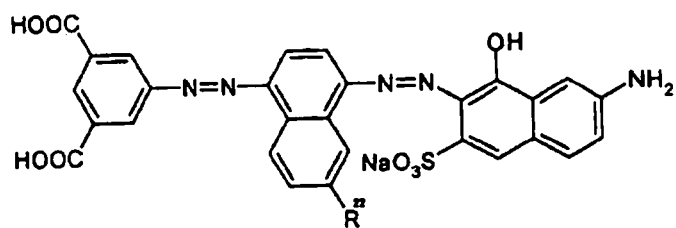
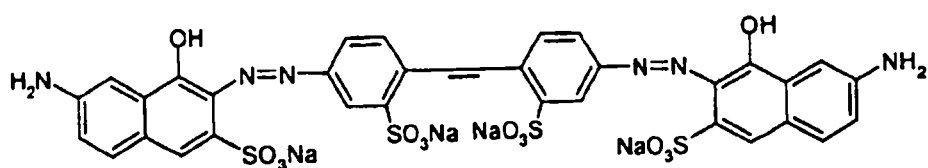
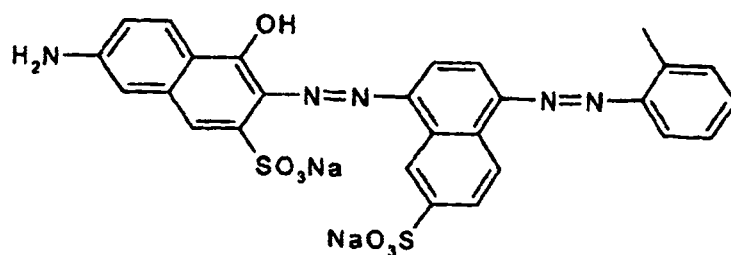
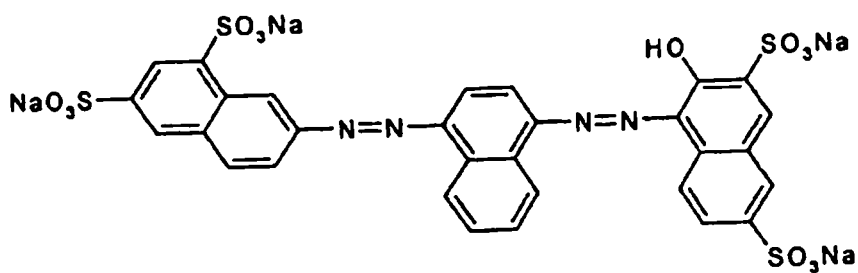
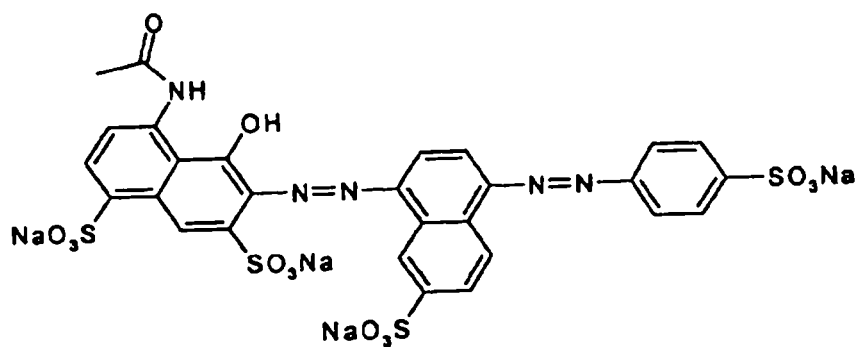
Los grupos hidrófilos o hidrófobos de los sustituyentes R¹-R¹⁸ pueden ser OH, -SO₃R¹⁹, COOR¹⁹, alquilo, arilo o halogenoalquilo o halogenoarilo total o parcialmente halogenados, como por ejemplo grupos alquilo o arilo total o parcialmente fluorados, con R¹⁹ = H, catión metálico, amonio, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado, como por ejemplo ω-carboxialquilo, HSO₃-C_xH_y-, H₂N-C_xH_y- o H₂N-SO₂-C_xH_y- (x = 1-20; y = 1-45).

Los sustituyentes aceptores o donantes de los sustituyentes R¹-R¹⁸ pueden ser COOR¹⁹, -CO-R¹⁹, -CN, -SO₂R¹⁹ o -SO₂OR¹⁹, grupos alquilo, grupos arilo, OR²⁰, N(R²⁰)₂, SR²⁰ o P(R²⁰)₂, con R²⁰ = H, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado, oligómeros o polímeros de la forma -(O-R²⁰)_y-OR²¹, con R²¹ = H, alquilo o arilo.

Los sustituyentes alifáticos o aromáticos insustituídos o sustituidos de los sustituyentes R¹-R¹⁸ pueden ser sustituyentes fenilo, naftilo o heteroaromáticos, como por ejemplo pirrolilo, piridinilo, furilo o purilo.

Como azocompuesto de la fórmula general 1 pueden emplearse por ejemplo

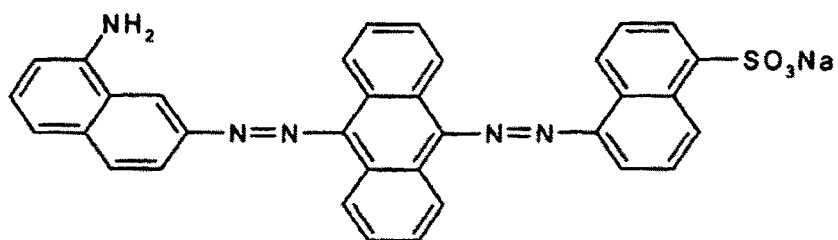
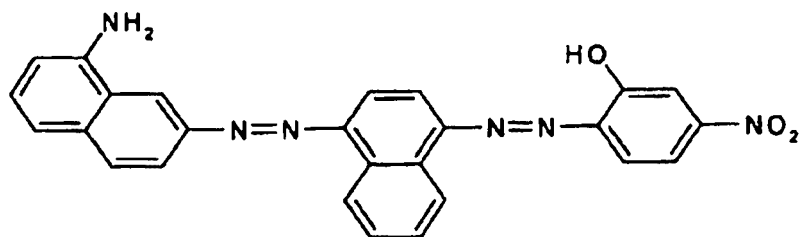
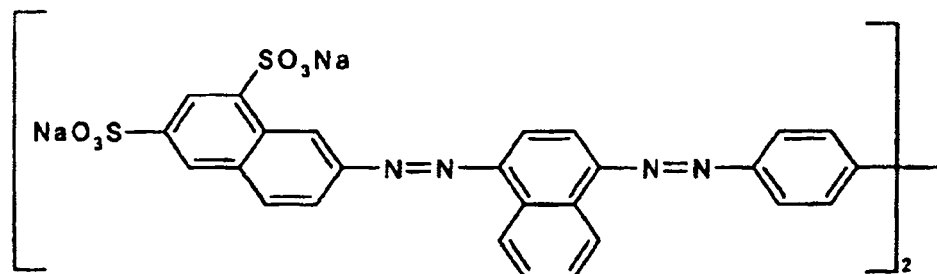
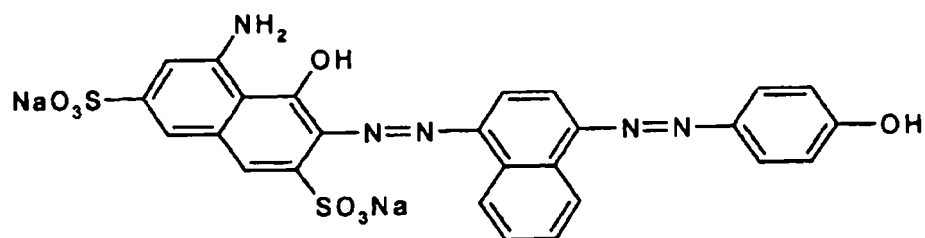
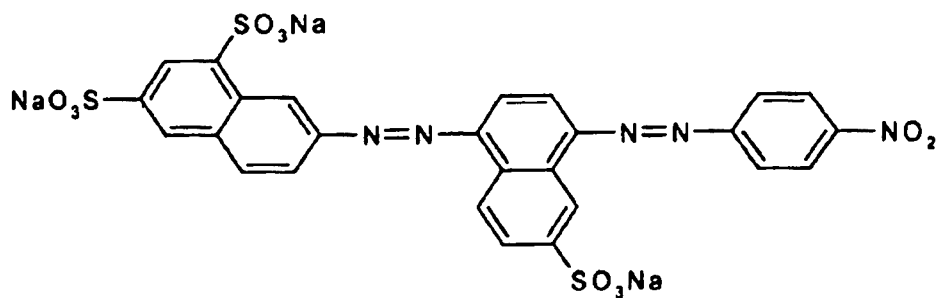
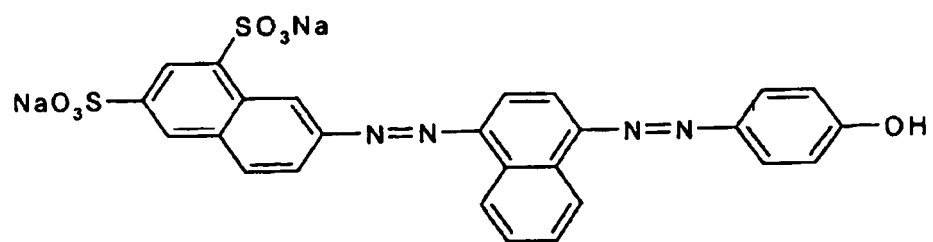


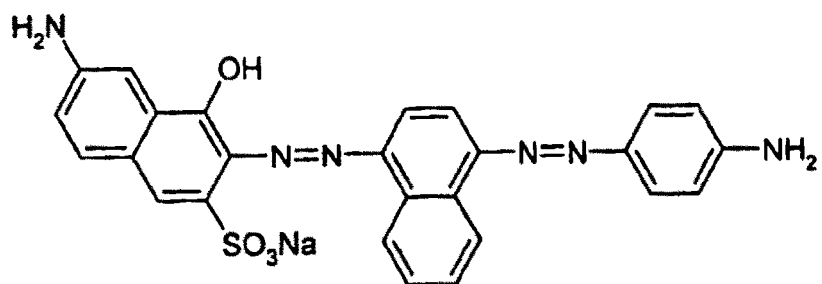
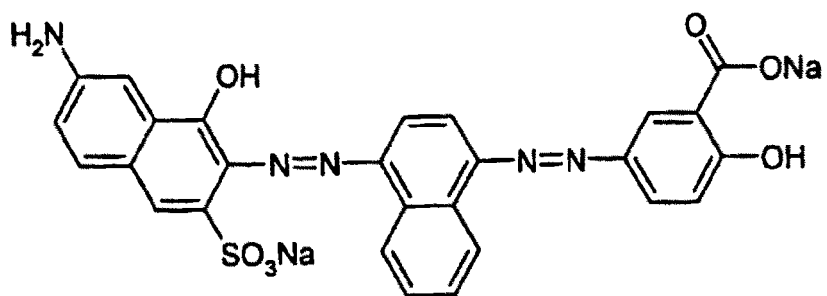
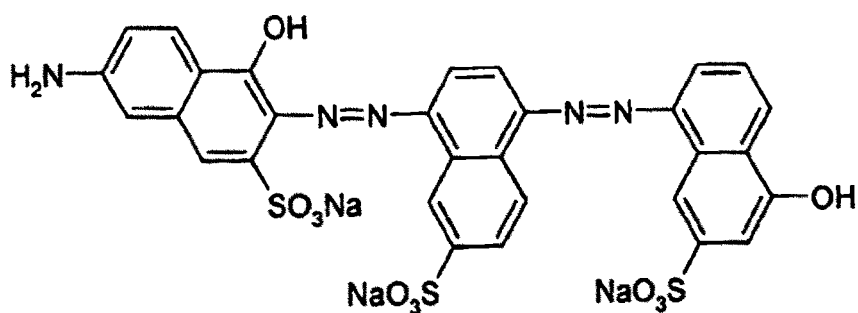
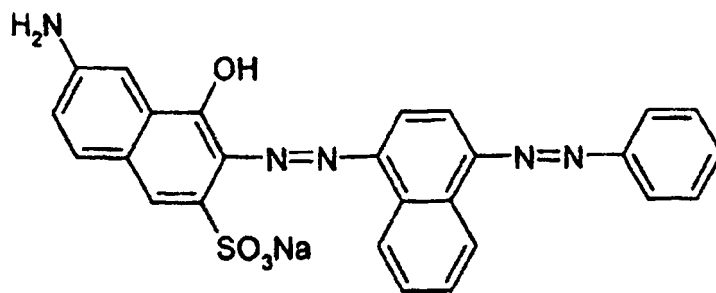
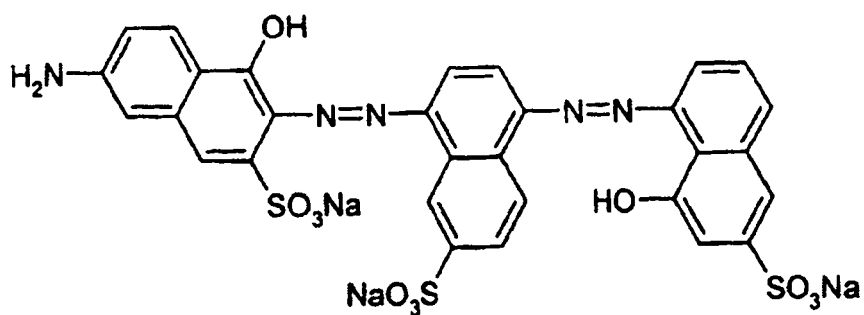


$R^2 = \text{H}, \text{SO}_3\text{Na}$

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

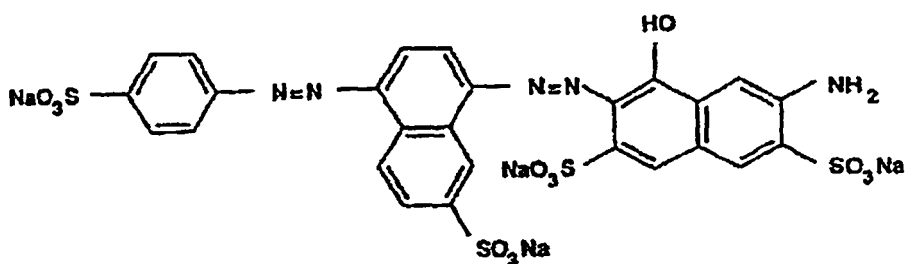




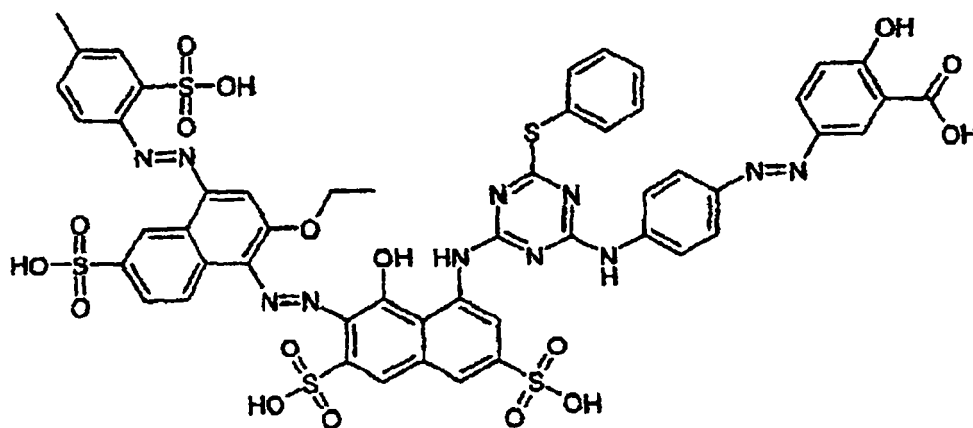
ES 2 282 930 T3

Como azocompuesto de la fórmula general 1 pueden utilizarse por ejemplo

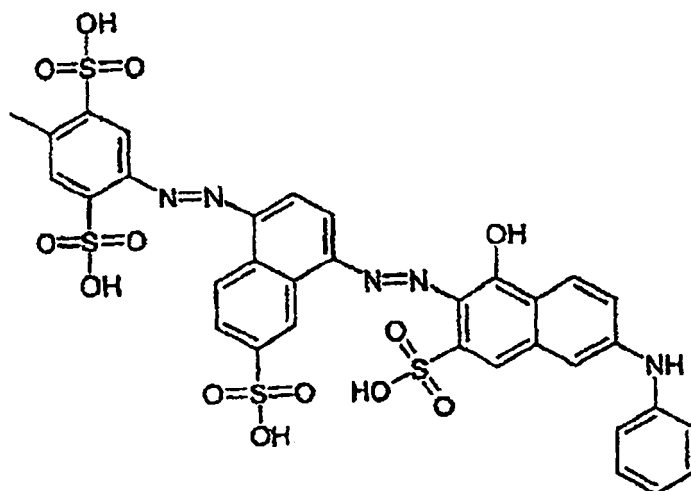
6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonatofenil)azo]-1-naft-1-il]azo]naftalen-2,7-disulfonato tetrasódico,



ácido 5-[4-(4-(7-[[2-etoxi-4-(4-metil-2-sulfo-fenil-azo)-6-sulfo-naftalen-1-il]azo]-8-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-1-ilamino)-6-fenilsulfanil-[1,3,5]triazin-2-il-amino)-fenilazo]-2-hidroxi-benzoico o sus sales con cationes de metal alcalino o iones amonio como ion de carga opuesta



ácido 2-[[4-[(1-hidroxi-6-fenilamino-3-sulfo-naftalen-2-il)azo]-6-sulfo-naftalen-1-il]azo]-5-metil-benceno-1,4-disulfónico o sus sales con cationes de metal alcalino o iones amonio como ion de carga opuesta



El azocompuesto de la fórmula general 1 puede contener menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, de impurezas.

ES 2 282 930 T3

El azocompuesto de la fórmula general 1 puede contener menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso, y de modo especialmente preferible menos de 2500 ppm de sal. El azocompuesto de la fórmula general 1 puede contener al menos 100 ppm de sal.

5 Los azocompuestos ácido 2-[[4-[(1-hidroxi-6-fenil-amino-3-sulfo-naftalen-2-il)azo]-6-sulfo-naftalen-1-il]-azo]-5-metil-benceno-1,4-disulfónico, ácido 5-[4-(4-(7-[[2-etoxi-4-(4-metil-2-sulfo-fenilazo)-6-sulfo-naftalen-1-il]azo]-8-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-1-ilamino)-6-fenilsulfanil-[1,3,5]triazin-2-ilamino)-fenilazo]-2-hidroxi-benzoico o 6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonatofenil)azo]-1-naft-1-il]azo]naftalen-2,7-disulfonato tetrasódico, pueden contener menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso, de sal.

10 En una forma de realización preferida, la suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención puede estar exenta de humectantes, la proporción del azocompuesto de la fórmula general 1 puede estar comprendida entre 0,1 y 1% en peso y el contenido de sal de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo puede ser menor que 2500 ppm, preferiblemente entre 100 y 2500 ppm.

15 La suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención puede contener biocidas, humectantes y/o aditivos.

20 La suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención puede contener un biocida. El biocida puede añadirse en cantidades de 0,01-1,0% en peso. Como biocida pueden emplearse derivados de isotiazolinona, agentes de desprendimiento de formaldehído o productos de combinación de ambas clases de productos. Por ejemplo, pueden emplearse como biocida Parmetol de la firma Schülke & Mayr, Ebotec de la firma Bode Chemie, Acticide de la firma Thor Chemie o Proxel de la firma Zeneca.

25 La suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención puede estar exenta de humectantes. Adicionalmente, pueden añadirse humectantes en cantidades de 0-1% en peso, preferiblemente de 0,4-0,6% en peso, referido a la suspensión total. Como humectante pueden emplearse clases de compuestos tales como etoxilatos de alcoholes grasos, ácido poliacrílico y/o sus derivados, copolímeros que contienen ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, estirenos, derivados de estireno y/o poliéteres, ligninsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, derivados de ácido naftalenosulfónico, copolímeros que contienen anhídrido maleico y/o derivados de ácido maleico o combinaciones de los humectantes mencionados. Los copolímeros pueden ser copolímeros de bloques estadísticos o alternantes o copolímeros de injerto. Por ejemplo pueden emplearse como favorecedores de la dispersión los humectantes Joncryl 678, Joncryl 680, Joncryl 682 o Joncryl 690 de la firma Jonson Polymer B.V.

35 Como humectantes favorecedores de la dispersión pueden emplearse preferiblemente formas neutralizadas con hidróxido de amonio o hidróxidos alcalinos, particularmente NaOH, de los copolímeros estireno-ácido acrílico.

Otros tipos de humectantes pueden asimismo para la preparación de las suspensiones acuosas coloidales de negro de humo correspondientes a la invención emplearse.

40 Adicionalmente pueden añadirse aditivos, tales como alcohol o glicoles, por ejemplo 1,5-pentanodiol, glicoléteres, como dipropilenglicol, heterociclos, como 2-pirrolidona, o glicerina, a la suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención.

45 El contenido de los aditivos en la suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención puede ser inferior a 30% en peso, preferiblemente inferior a 15% en peso.

50 Un objeto adicional de la invención es un proceso para la preparación de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención, que se caracteriza porque el negro de humo y el azocompuesto de la fórmula general 1 se dispersan en agua.

55 La dispersión puede realizarse con molinos de perlas, aparatos de ultrasonidos, homogenizadores de alta presión, microfluidizadores, o aparatos Ultra-Turrax o equipos comparables. A continuación de la dispersión, la suspensión acuosa coloidal de negro de humo puede purificarse por centrifugación y/o filtración.

Un objeto adicional de la invención es el empleo de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención en tintas, tintas Ink-Jet, barnices, colorantes de impresión, látex, productos textiles, cuero, adhesivos, siliconas, plásticos, hormigón y materiales de construcción.

60 Las suspensiones acuosas coloidales de negro de humo correspondientes a la invención pueden emplearse para la coloración, para acabado antiestático, para refuerzo, y para protección ultravioleta de materiales.

65 Un objeto adicional de esta invención es una tinta, que se caracteriza porque ésta contiene la suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención y el contenido de un azocompuesto de la fórmula general 1 está comprendido entre 0,01 y 0,5% en peso.

La tinta correspondiente a la invención puede contener azocompuestos de la fórmula general 1 entre 0,05 y 0,3% en peso.

ES 2 282 930 T3

La tinta correspondiente a la invención puede contener menos de 0,05% en peso, preferiblemente menos de 0,025% en peso, de sal. La tinta correspondiente a la invención puede contener menos de 10 ppm de sal.

En una forma de realización preferida, la tinta correspondiente a la invención puede estar exenta de humectantes, el contenido del azocompuesto de la fórmula general 1 puede ser entre 0,01 y 0,5% en peso, y el contenido de sal de la tinta correspondiente a la invención puede ser < 250 ppm, preferiblemente comprendido entre 10 y 250 ppm.

Las ventajas de las suspensiones acuosas coloidales de negro de humo correspondientes a la invención son las altas densidades ópticas, el reducido potencial zeta, la elevada tensión superficial, las estabilidades satisfactorias al almacenamiento, el alto grado de dispersión y la satisfactoria resistencia al agua de las impresiones secas.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de las suspensiones de negro de humo

1. Elaboración previa de la preparación de la suspensión

Todos los ingredientes excepto el negro de carbono se cargan inicialmente en un recipiente y se homogeneizan con agitación.

El negro de carbono se incorpora poco a poco en la solución con agitación lenta (bien sea a mano o con un dispositivo de agitación lento).

2. Dispersión

La suspensión elaborada previamente en el punto 1 se dispersa con el aparato de ultrasonidos. Las partículas muy gruesas de la suspensión así obtenida pueden separarse en la centrífuga.

En la Tabla 1 se representan las formulaciones y propiedades de suspensiones de referencia y de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo 1 correspondiente a la invención.

TABLA 1

		Suspensión de referencia	Suspensión de referencia	Suspensión de referencia	Suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención
		1	2	3	1
		---	---	---	15
	NIPex 160 IQ	%	---	---	---
	Negro especial 550	%	15	15	15
	Azocompuesto de la	%	0,7	1,0	3,0
					0,7

ES 2 282 930 T3

fórmula general 1					
Acticide MBS	%	0,3	0,3	0,3	0,3
Agua desionizada	%	84,0	83,7	81,7	84,0
Consistencia de la suspensión		Fluida	Fluida	Fluida	Fluida
Grado de dispersión al microscopio óptico		Deficiente	Deficiente	Deficiente	Muy bueno
Estabilidad al almacenamiento a 50°C después de 28 días		Sedimento	Sedimento	Sedimento	Muy buena
Densidad óptica de una tinta Ink-Jet Extensiones de 6 µm en papel Data Copy		n.a.	n.a.	n.a.	1,5

n.a. = no aplicable

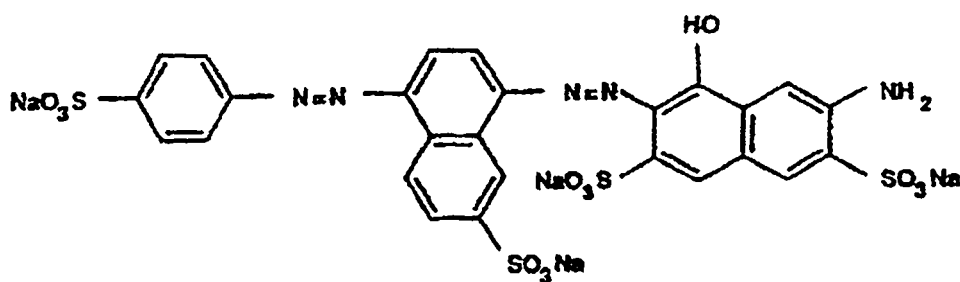
El Negro Especial 550 es un negro de horno oxidado de la firma Degussa AG con un tamaño de partícula primaria de 25 nm.

NIPex 160 IQ es un negro de humo de Degussa con un tamaño de partícula primaria de 20 nm.

Acticide MBS es un biocida de la firma Thor Chemie.

Como azocompuesto de la fórmula 1 se emplea 6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonatofenil)azo]-1-naft-1-il]azo]naftalen-2,7-disulfonato tetrasódico

con la fórmula



de la firma Bayer. Este azocompuesto tiene un contenido de sal de 312 ppm.

Determinación del contenido de sal

El contenido de sal del azocompuesto es la suma de sulfato de sodio, medido por la concentración de sulfato y calculado como sulfato de sodio, y cloruro de sodio, medido por la concentración de cloruro y calculado como cloruro de sodio.

Determinación de la concentración de sulfato

Como columna de separación se utiliza un cambiador de iones de capacidad reducida.

ES 2 282 930 T3

La elución de los iones se realiza con electrólitos. Para la detección se emplea un detector de conductividad.

Productos químicos

- 5 Agua purísima (conductividad < 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$)
Solución stock de sulfato, $w(\text{SO}_4) = 1000 \text{ mg/l}$
Eluyente $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (2,2/2,8 mmol/l)

10

Aparatos

- Tambor giratorio
15 Cromatógrafo de iones con detector de conductividad
Cambiador de iones de capacidad reducida

Principio

20

Las muestras se eluyen con agua purísima durante 1 h a la temperatura ambiente en el tambor giratorio y se determina por cromatografía iónica el sulfato en el material eluido.

Realización

25

Se pesan aprox. 200 mg de muestra en un tubito de muestras que puede cerrarse y se eluyen en el tambor giratorio durante 1 h con agua purísima a la temperatura ambiente.

30

A continuación se pasa la suspensión a un matraz aforado y se llena hasta el enrase con agua purísima. El matraz aforado debe seleccionarse de tal modo que la solución de muestra contenga 0,5-40 mg/l de SO_4^{2-} .

La solución de muestra se inyecta en el cromatógrafo iónico a través de un filtro de pulverización de 0,2 μm . La concentración de sulfato se calcula con empleo de la superficie medida del pico.

35 *Cálculo*

$$w(\text{SO}_4^{2-}) [\%] = \frac{\beta \cdot V \cdot 100}{m}$$

40

donde

β = concentración de la solución muestra en mg/l

45

V = volumen de la solución muestra l l

m = pesada en mg

100 = factor de conversión en %

50

$$w(\text{Na}_2\text{SO}_4) [\%] = \frac{w(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{Mol}(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{\text{Mol}(\text{SO}_4^{2-})}$$

55

$\text{Mol}(\text{SO}_4^{2-})$ peso molecular de SO_4^{2-}

$\text{Mol}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ peso molecular de Na_2SO_4

Determinación de la concentración de cloruro

60

Fundamento del método

Para la determinación del contenido de cloruro se suspende la muestra con agua purísima.

La concentración de cloruro se determina por una titulación argentométrica.

65

Productos químicos

Agua purísima (conductividad < 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

ES 2 282 930 T3

Solución stock de cloruro $c(\text{Cl}^-) = 0,1000 \pm 0,0005 \text{ mol/l}$

Solución de nitrato de plata, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol mol/l}$ o $0,01 \text{ mol/l}$

5 Ácido nítrico $w(\text{HNO}_3) = 30\%$

Aparatos

10 Titroprocessor 670 (Metrohm)

Electrodo de varilla de plata

Electrodo de referencia (Hg/HgSO_4)

15 *Principio*

Después del lavado, la suspensión se acidifica y se titula con nitrato de plata.

20 *Realización*

Aproximadamente 1-3 g de la muestra se pesan en un vaso de precipitados al miligramo más próximo.

25 Después de la adición de aprox. 80 ml de agua purísima se agita, y el material que queda adherido a las paredes del vaso por encima del nivel del líquido se lava hacia abajo con un poco de agua.

Después de 5 min, se acidifica la muestra con ácido nítrico, se sumergen los electrodos y la punta de la bureta en la suspensión y se titula potenciométricamente.

30 *Cálculo*

La proporción porcentual en peso del cloruro se calcula según

35
$$w(\text{Cl}^-)\% = \frac{V_{\text{Ag}} \times c \times M \times 100 \times t}{m}$$

donde:

40 V_{Ag} volumen de la solución de nitrato de plata consumido en la titulación en ml

c molaridad de la solución de nitrato de plata [mol/l]

M peso atómico del cloro

45 t título de la solución de nitrato de plata

50
$$w(\text{NaCl}) [\%] = \frac{w(\text{Cl}^-) \cdot \text{Mol}(\text{NaCl})}{M}$$

donde:

Mol(NaCl) peso molecular del NaCl

55 La suspensión acuosa coloidal 1 de negro de humo corresponde a la invención es poco viscosa y exhibe una elevada densidad óptica, una estabilidad al almacenamiento satisfactoria, un grado de dispersión elevado y una excelente resistencia al agua las impresiones secas.

60 La Figura 1 muestra imágenes al microscopio óptico de la suspensión de referencia 3 y de la suspensión acuosa coloidal 1 de negro de humo correspondiente a la invención. Las suspensiones de referencia 1-3 exhiben una alta proporción de gruesos, o bien están parcialmente floculadas y sedimentadas, y por consiguiente no cumplen las especificaciones para una tinta InkJet. Por el contrario, la suspensión de negro de humo 1 correspondiente a la invención no exhibe proporción alguna de gruesos y estabilidades al almacenamiento excelentes (ausencia de sedimento).

65 Ejemplo 2

En la Tabla 2 se representa la dependencia de las suspensiones acuosas coloidales de negro de humo 1-4 correspondientes a la invención del contenido de sal.

TABLA 2

		Suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención	Suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención	Suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención	Suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención
		2	3	4	1
	NIPex 160 IQ	%	15	15	15
	Azocompuesto de la fórmula general 1	%	0,7	0,7	0,7
	Acticide MBS	%	0,3	0,3	0,3
	Agua desionizada	%	84,0	84,0	84,0
	Contenido de sal	ppm	2500	5000	10000
	Consistencia de la suspensión después de la preparación		fluida	Espesa	gelificada, pastosa
	Viscosidad después de la preparación [mPas]		< 10	> 100	n.a.
	Estabilidad al almacenamiento a 50°C después de 28 días		Espesa	gelificada, pastosa	fluida

Las suspensiones acuosas coloidales de negro de humo 1-4 correspondientes a la invención muestran que ya un aumento insignificante del contenido de sal provoca un aumento acusado de viscosidad, lo que conduce a propiedades deficientes con respecto a susceptibilidad de dosificación, bombeabilidad y estabilidad al almacenamiento, para poder ser empleadas por ejemplo en el método InkJet. La suspensión acuosa coloidal de negro de humo 1 correspondiente a la invención es muy fluida y por tanto fácilmente dosificable y bombeable. Debido a la excelente estabilidad al almacenamiento incluso en el caso de almacenamiento en caliente durante 28 días, la suspensión de negro de humo 1 correspondiente a la invención tiene propiedades óptimas para un empleo práctico como por ejemplo en el método InkJet.

Ejemplo 3

En la Tabla 3 se representan las propiedades de suspensiones de referencia con adición de humectante aniónico (suspensión de referencia 4) y humectante no iónico (suspensión de referencia 5) en comparación con la suspensión acuosa coloidal de negro de humo 1 correspondiente a la invención.

Tabla 3 :

		Suspensión de referencia 4	Suspensión de referencia 5	Suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención 1
NIPex 160 IQ	%	15	15	15
Disponil FES 32 IS	%	6	---	---
Hydropalat 3065	%	---	5	---
Azocompuesto de la fórmula general 1	%	---	---	0,7
AMP 90	%	0,2	0,2	---
Acticide MBS	%	0,3	0,3	0,3
Agua desionizada	%	78,5	79,5	84,0
Potencial Zeta	mV	-15	-4	-56
Tensión superficial	mN/m	38	44	72
Densidad óptica (Extensiones ("Draw Downs") de 6 µm en papel Data Copy)		1,2	0,9	1,5

Disponil FES 32 IS es un humectante aniónico (poliglicoletersulfato de alcohol graso) de la firma Cognis.

Hydropalat 3065 es un humectante no iónico (mezcla de alcoholes grasos lineales etoxilados) de la firma Cognis.

AMP 90 es 2-amino-2-metil-1-propanol de la firma Angus Chemie. El azocompuesto de la fórmula general 1 es 6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonatofenil)-azo]-1-naft-1-il]azo]naftalen-2,7-disulfonato tetrasódico, de la firma Bayer.

En comparación con la suspensión acuosa coloidal de negro de humo 1 correspondiente a la invención, las suspensiones de referencia 4 y 5 estabilizadas con humectantes, en el caso de empleo de agentes tensioactivos no iónicos (5), exhiben un potencial zeta demasiado alto y una tensión superficial reducida, mientras que en el caso del empleo de los agentes tensioactivos aniónicos (4), debido a las fuertes interacciones con los revestimientos asimismo aniónicos del papel, se observa un mojado excesivo del papel y con ello una densidad óptica reducida (Tabla 3).

Ejemplo 4

En la Tabla 4 se muestran las propiedades de una suspensión de referencia (6) que contiene colorante en comparación con la suspensión acuosa coloidal de negro de humo 5 correspondiente a la invención.

ES 2 282 930 T3

TABLA 4

		Suspensión de referencia 6	Suspensión acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención 5
5			
10	NIPex 160 IQ	% 15	15
	Azocompuesto de la fórmula general 1	% - - -	0,7
15	Negro Ácido 1	% 1,2	- - -
	Acticide MBS	% 0,3	0,3
	IDIS @ solv.pd	% 8	8
20	Agua destilada	% 75,5	76,0
	Microscopio óptico	1	1
25	Estabilidad a la helada	Sí	Sí
	pH	7,6	7,4
30	Tamaño mediano de partícula	Nm < 100	< 100
	Viscosidad a TA	mPas 4,5	4,3
	Tensión superficial	mN/m 68	68
35	Potencial Zeta	mV - 51	- 56
	Estabilidad al almacenamiento a 50°C después de 7 días	mPas < 10*	< 10*
40	Estabilidad al almacenamiento a 50°C después de 14 días	mPas < 10*	< 10*
45	Estabilidad al almacenamiento a 50°C después de 28 días	mPas < 10*	< 10*
50	Resistencia al agua	mala	muy buena

* = sedimento nulo, reaglomeración nula

55 IDIS @ solv.pd es 1,3-propanodiol de la firma Degussa AG. Acid Black 1 es negro-azul de naftol con un contenido de sal de 1,5% en peso, de la firma Aldrich Chemical Company. El azocompuesto de la fórmula general 1 es 6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonatofenil)azo]-1-naft-1-il]azo]naftalen-2,7-disulfonato tetrasódico, de la firma Bayer.

60 *Determinación del grado de dispersión al microscopio óptico*

El grado de dispersión de las muestras en suspensión se evalúa para un aumento de 400 veces. Valiéndose de la escalación en el microscopio óptico, pueden reconocerse satisfactoriamente por este ajuste partículas de tamaño > 1 μm .

65 *Escala de evaluación*

Nota 1: muy buena; proporción de gruesos > 1 μm nula,

ES 2 282 930 T3

Nota 2: aceptable; proporción de gruesos > 1 μm muy pequeña,

Nota 3: mala; muchas partículas gruesas > 1 μm .

5 *Determinación de la viscosidad*

El comportamiento reológico se registra en un ensayo de rotación con datos previos de velocidad de cizallamiento (CSR) con un reómetro Physica UDS 200. Se lee el valor de viscosidad para una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} .

10

Determinación de la granulometría media

La distribución granulométrica se determina con un espectrómetro de correlación fotónica (PCS), tipo Horiba LB-500, y se toma como granulometría media el “valor mediano” observado. La medida se realiza en una muestra de suspensión sin diluir.

15

Determinación de la tensión superficial

La tensión superficial dinámica se determina con el tensiómetro de burbuja BP2 de la firma Krüss. El valor final se toma a 3000 ms.

20

Ensayo de estabilidad al almacenamiento a 50°C durante 28 días

Las muestras se mantienen durante 28 días a 50°C. Se ensayan la viscosidad y la tendencia a la sedimentación. Se guardan sendas muestras de 300 ml de la suspensión durante 28 días a 50°C en el armario de secado en un matraz de vidrio cerrado. Se comprueba con una espátula la formación de sedimentos en el fondo y se mide la viscosidad con un viscosímetro Brookfield DV II Plus. Adicionalmente, se investiga la formación de sedimentos en varias muestras por almacenamiento a la temperatura ambiente.

25

30 *Investigación de estabilidad a la helada*

Las muestras se congelan a -25°C y después de la descongelación se ensaya el grado de dispersión al microscopio óptico.

35

Una muestra se evalúa como estable a la helada cuando la muestra congelada tiene de nuevo una consistencia muy fluida después de la descongelación, no forma sedimento alguno y no son apreciables al microscopio óptico reaglomeraciones en ningún caso.

Determinación de valor de pH

40

El valor del pH se determina en la suspensión sin diluir con empleo del medidor de pH CG 837 de la firma Schott. Para ello se sumerge el electrodo de vidrio en la solución y después de 5 minutos se lee el valor de pH corregido por temperatura.

45

Determinación del potencial zeta

El potencial zeta se determina con un instrumento MBS-8000 de la firma Matec. Las muestras se miden sin diluir. El potencial zeta se determina por la amplitud de sonido electrocinético (ESA).

50

Resistencia al agua

Para la evaluación de la resistencia al agua se preparan a partir de las suspensiones, tintas con 4,5% de contenido de negro de carbono con la formulación siguiente:

55

30,0%	suspensión de negro de humo
12,0%	2-pirrolidona
3,0%	Liponic EG 07
1,2%	IDID @ solv.hd
60 4,0%	IDID @ solv.pd
49,8%	agua desionizada

65

Con ayuda de una impresora InkJet-Office HP Deskjet 6122 se realizan demostraciones de impresión en papel de fotocopiadora y se secan durante 24 horas a la temperatura ambiente. Las demostraciones de impresión se sumergen en una bandeja de fotografía con agua destilada y se remojan durante 5 minutos.

ES 2 282 930 T3

Después del tiempo de remojo, se retiran las impresiones del baño de agua y se secan durante 24 horas a la temperatura ambiente.

Se evalúa la resistencia al agua por apreciación visual de la alteración del color del papel de fotocopidora.

5

Escala de evaluación

Muy buena = ninguna alteración del color del papel

10

Mala = alteración del color del papel

La suspensión acuosa coloidal de negro de humo 5 correspondiente a la invención tiene una mejor resistencia al agua frente a la suspensión de referencia 6. La suspensión acuosa coloidal de negro de humo 5 correspondiente a la invención cumple todas las especificaciones de una suspensión óptima.

15

Ejemplo 5

A partir de la suspensión de negro de humo 5 correspondiente a la invención se fabrican tintas que tienen una proporción de negro de humo de 4,5% con 2-pirrolidona, 1,2-hexanodiol, 1,3-propanodiol, glicerina etoxilada, dime-
tilaminoetanol y agua desionizada. Para ello se añade inicialmente la mezcla previa a los aditivos de la tinta y se añade
cuidadosamente la suspensión de negro de carbono bajo agitación. La tinta acabada se filtra con una finura de filtración
de 500 nm. Después de ello se preparan extensiones ("Draw Downs") de 6 μm con el aparato de aplicación K Control
Coater sobre papel de fotocopidora (tipo: Kompass Copy Office) y se determina la densidad óptica después de 24
horas con un densitómetro.

25

Los ensayos de impresión se realizan con una impresora Canon Office BJC-S750. Para ello, se desairea previamente la tinta a vacío y se introduce en un cartucho original de impresora limpio.

Se realizan los tests de impresión siguientes:

30

a. Impresión por un solo lado en papel de fotocopidora y en papeles Ink-Jet diferentes, habituales en el mercado, para la determinación de la densidad óptica y evaluación visual de la calidad de impresión.

35

b. Tests de reimpresión ("refire") después de 1, 3 y 7 días de pausa de impresión para la evaluación del comportamiento de escritura o secado de la tinta.

Los resultados de impresión se recogen en la Tabla 5.

40

Las tintas correspondientes a la invención se caracterizan por una imprimibilidad muy satisfactoria, altas densidades ópticas y estabilidad muy satisfactoria al almacenamiento.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 282 930 T3

TABLA 5

5	Tinta correspondiente a la invención	1
	Concentración de negro de carbono [%]	4,5
10	Formulación de tinta [%]	
	Susp. acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención 5	30,0
	2-Pirrolidona	12,0
	Liponic EG-07 (glicerina etoxilada)	1,5
	IDIS@solv.pd (1,3-propanodiol)	1,5
15	IDIS@solv.hd (1,2-hexanodiol)	1,5
	Agua desionizada	53,48
	Dimetilaminoetanol	0,02
20	Microscopio óptico	1
	Valor de pH	8,8
	Viscosidad (mPas)	2,7
25	Tensión superficial [mN/m]	47
	Impresora de oficina empleada	Canon BJC S750
30	Densidad óptica (OD) sobre Kompass Copy Office	1,51
	OD sobre Papel Inkjet HP 51634 Z	1,58
	OD sobre Papel Inkjet CANON HR-101	1,60
	OD sobre Papel Inkjet EPSON 720 dpi	1,62
35	Impresión visual de conjunto de la imagen impresa*	1
	Atascamiento de las toberas	Ninguno
	Desecaciones en el cabezal de impresión	Ninguna
40	Prueba después de pausa de impresión de 60 min. **	+
	Prueba después de pausa de impresión de 1 día	+
	Prueba después de pausa de impresión de 3 días	+
45	Prueba después de pausa de impresión de 7 días	+

Nota:

- 50 * 1 = muy buena; 2 = aceptable; 3 = mala
 ** + = ningún problema de escritura; - = problemas de escritura

Ejemplo 6

55 En la Tabla 6 se muestran las formulaciones y propiedades de las tintas de referencia y de la tinta correspondiente a la invención.

60

65

ES 2 282 930 T3

TABLA 6

Muestra de Tinta	Tinta correspondiente a la invención	Tinta de referencia	Tinta de referencia
Núm.	2	2	1
Susp. acuosa coloidal de negro de humo correspondiente a la invención 1 [%]	13,30	13,30	--
Suspensión de referencia 1 [%]	--	--	13,30
Azocompuesto de la fórmula general 1	--	4,91	4,91
Etanol [%]	5,00	5,00	5,00
Etilenglicol [%]	20,00	20,00	20,00
1,2-Hexanodiol [%]	5,00	5,00	5,00
Agua desionizada [%]	56,70	51,79	51,19
Consistencia de la suspensión	fluida	Fluida	Fluida
Densidad óptica sobre papel de fotocopiadora	1,51	1,45	1,26
Microscopio (grado de dispersión)	++	--	--

* = extensión ("Draw Down") de tintas de 6 μm sobre la clase de papel de fotocopiadora Data Copy
 ++ muy buena, ○ aceptable, -- muy mala

Como azocompuesto de la fórmula general 1 se emplea el mismo azocompuesto que en el caso de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo 1 correspondiente a la invención (6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonatofenil)azo]-1-naft-1-il]azo]naftalen-2,7-disulfonato tetrasódico).

A partir de la suspensión de negro de humo correspondiente a la invención se prepara con etanol, etilenglicol, 1,2-hexanodiol y agua desionizada una tinta correspondiente a la invención con 2% de contenido de negro de humo. Para ello se carga inicialmente la mezcla previa de los aditivos de tinta y se añade cuidadosamente con agitación la suspensión de negro de carbono.

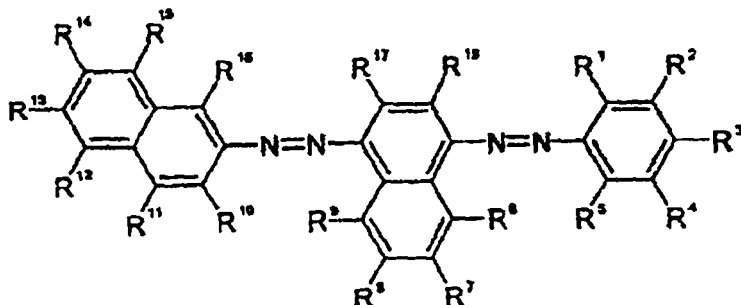
El grado de dispersión se evalúa con el microscopio óptico.

La Figura 2 muestra fotografías realizadas con el microscopio óptico de la tinta 2 correspondiente a la invención y la tinta de referencia 2, y la Figura 3 muestra fotografías con el microscopio óptico de la tinta de referencia 1. La tinta de referencia 1 exhibe una proporción muy elevada de gruesos, o está casi totalmente floculada, mientras que la tinta de referencia 2 está parcialmente floculada y la tinta 2 correspondiente a la invención no está floculada en absoluto. Particularmente, la tinta 2 correspondiente a la invención exhibe un alto grado de dispersión y una proporción nula de gruesos.

Ambas tintas correspondientes a la invención basadas en negro de humo producen sobre papel de fotocopiadora densidades ópticas muy altas, mientras que la tinta de referencia con negro de humo da sobre papel de fotocopiadora una densidad óptica sensiblemente menor.

REIVINDICACIONES

1. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo, **caracterizada** porque contiene al menos un negro de humo, entre 0,1 y 1% en peso de un azocompuesto de la fórmula general



(1)

donde R¹-R¹⁸ pueden ser iguales o diferentes y están constituidos por hidrógeno, grupos hidrófilos o hidrófobos, sustituyentes aceptores o donantes o partes de sistemas alifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, acíclicos, cíclicos o policíclicos con grupos aceptores, donantes, hidrófilos o hidrófobos, y agua.

2. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el negro de humo tiene una proporción de materias volátiles (950°C) < 21% en peso, una superficie BET de 80-350 m²/g, un tamaño de partícula primaria de 8-40 nm y un número DBP de 40-200 ml/100 g.

3. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la proporción de negro de humo es < 30% en peso.

4. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el azocompuesto de la fórmula general 1 contiene menos de 30% en peso de impurezas.

5. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el azocompuesto de la fórmula general 1 contiene menos de 10% en peso de sal.

6. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el azocompuesto es ácido 2-[[4-[(1-hidroxi-6-fenil-amino-3-sulfo-naftalen-2-il)azo]-6-sulfo-naftalen-1-il]-azo]-5-metil-benceno-1,4-disulfónico, ácido 5-[4-(4-(7-[[2-etoxi-4-(4-metil-2-sulfo-fenilazo)-6-sulfo-naftalen-1-il]azo]-8-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-1-ilamino)-6-fenilsulfanil-[1,3,5]triazin-2-ilamino)-fenilazo]-2-hidroxi-benzoico o 6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonatofenil)-azo]-1-naft-1-il]azo]naftalen-2,7-disulfonato tetrasódico.

7. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 6, **caracterizada** porque el azocompuesto contiene menos de 30% en peso de impurezas y menos de 10% de sal.

8. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 6, **caracterizada** porque contiene biocidas, humectantes y/o aditivos.

9. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el humectante es un etoxilato de alcohol graso, ácido poliacrílico y/o sus derivados, copolímero que contiene ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, estirenos, derivados de estireno y/o poliéteres, ligninsulfonato, alquilbencenosulfonato, derivado de ácido naftalenosulfónico, copolímero que contiene anhídrido maleico y/o derivados de ácido maleico o combinaciones de los humectantes mencionados.

10. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 8, **caracterizada** porque la proporción de humectante está comprendida entre 0 y 1% en peso.

11. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el aditivo es un alcohol, glicol, glicoléter, heterociclo o glicerina.

12. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 8, **caracterizada** porque la proporción de aditivos es < 30% en peso.

13. Suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizada** porque está exenta de humectante y la proporción de azocompuesto de la fórmula general 1 está comprendida entre 0,1 y 1% en peso y el contenido de sal de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo es menor que 2500 ppm.

ES 2 282 930 T3

14. Proceso para la preparación de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el negro de humo y el azocompuesto soluble de la fórmula general 1 se dispersan en agua.

5 15. Proceso para la preparación de la suspensión acuosa coloidal de pigmento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la dispersión se realiza con molinos de perlas, aparatos de ultrasonidos, homogeneizadores de alta presión, microfluidizadores, aparatos Ultra-Turrax o equipos comparables.

10 16. Empleo de la suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1 en tintas, tintas Ink-Jet, barnices, colorantes, látex, productos textiles, cuero, adhesivos, siliconas, plásticos, hormigón y materiales de construcción.

17. Tinta, **caracterizada** porque contiene la suspensión acuosa coloidal de negro de humo según la reivindicación 1 y el contenido de azocompuesto de la fórmula general 1 está comprendido entre 0,01 y 0,5% en peso.

15 18. Tinta según la reivindicación 17, **caracterizada** porque está exenta de humectante, la proporción del azocompuesto de la fórmula general 1 está comprendida entre 0,01 y 0,5% en peso y el contenido de sal de la tinta es menor que 250 ppm.

20

25

30

35

40

45

50

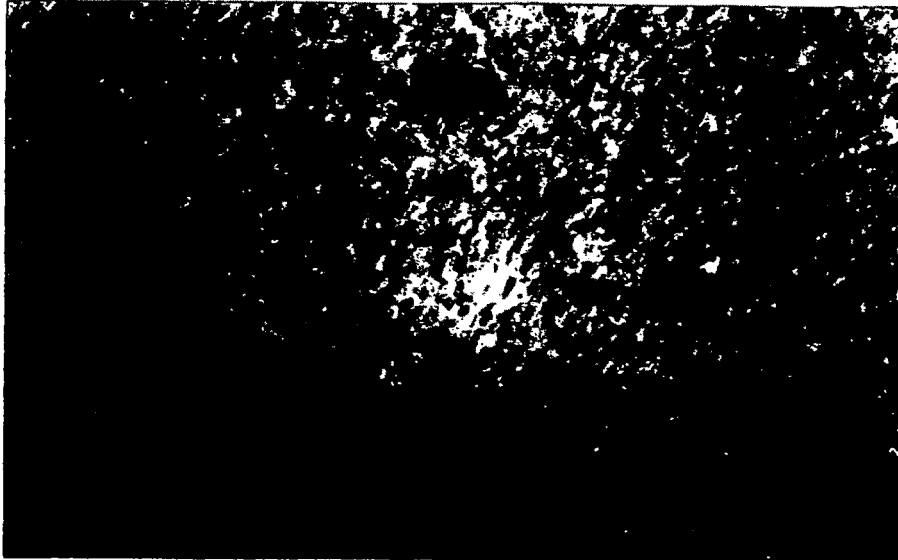
55

60

65

ES 2 282 930 T3

Fotografía al Microscopio Óptico
de la Suspensión de Referencia 3



Fotografía al Microscopio Óptico de
la Suspensión Acuosa Coloidal de
Negro de Humo 1 Correspondiente a
la Invención

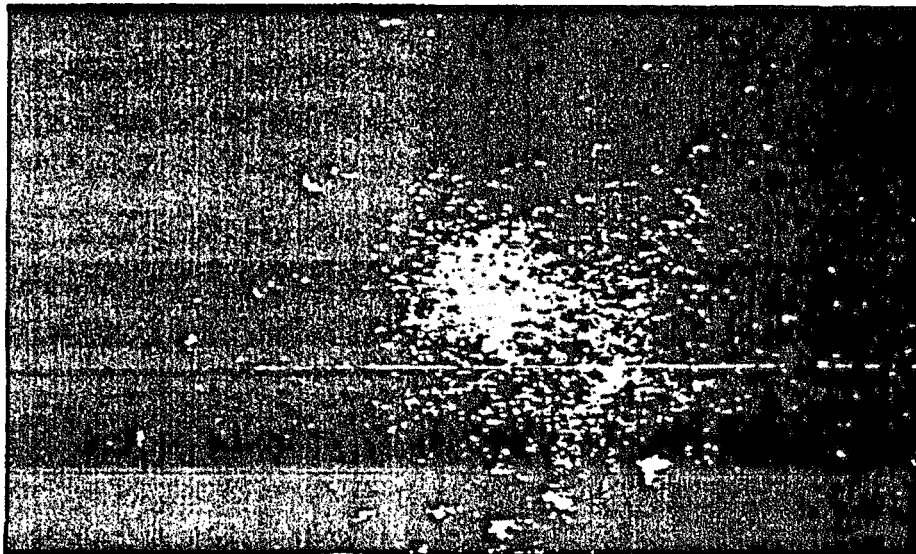
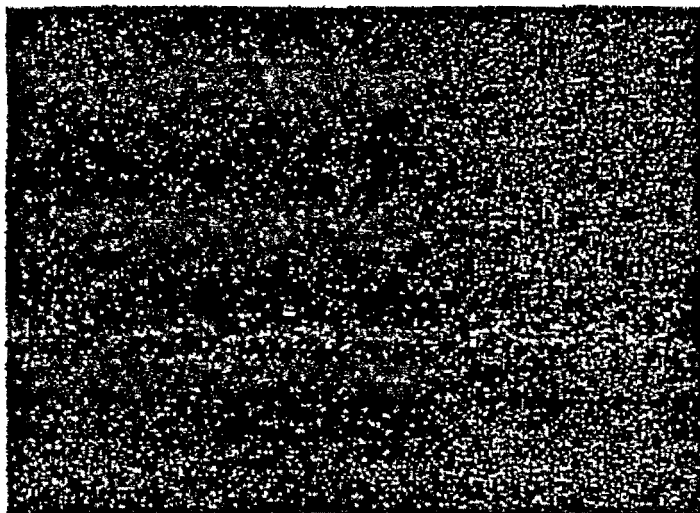


Figura 1

Fotografía al Microscopio Óptico de
la Tinta 2 Correspondiente a la Invención



Fotografía al Microscopio Óptico
de la Tinta de Referencia 1

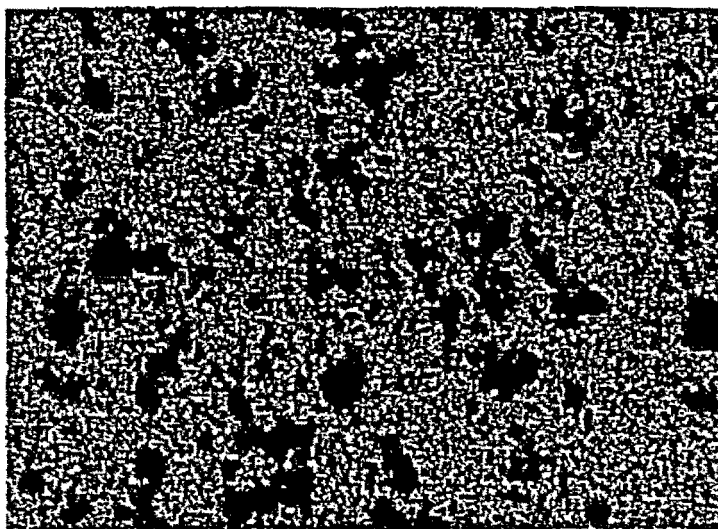


Figura 2

ES 2 282 930 T3

Fotografía al Microscopio Óptico
de la Tinta de Referencia 1



Figura 3