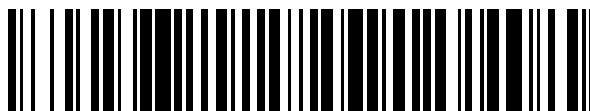


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 131**

51 Int. Cl.:

C09C 1/48 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09C 1/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2003** **E 03778301 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013** **EP 1560885**

54 Título: **Suspensión acuosa coloidal de negro de gas**

30 Prioridad:

16.11.2002 DE 10253447

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.08.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZOCH, HEINZ;
KALBITZ, WERNER;
LÜDTKE, STEPHAN;
LÜTHGE, THOMAS;
MCINTOSH, RALPH y
TAUBER, GERD

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 421 131 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 gas

La invención se refiere a una suspensión acuosa coloidal de negro de gas, a un procedimiento para su producción y a su uso.

5 Se conoce el uso de suspensiones acuosas coloidales de negro de humo en la producción de revestimientos de superficies, tintas de impresión coloreadas y también directamente en forma de tintas, por ejemplo en impresoras de chorro de tinta (documento de patente de Estados Unidos US-A 5.085.698, documento de patente de Estados Unidos US-A 5.320.668).

10 También se conoce la producción de suspensiones de negro de humo que usan tintes que al mismo tiempo actúan como agentes humectantes, sin la adición de agentes humectantes adicionales (documento de patente de Estados Unidos US 9.911.935).

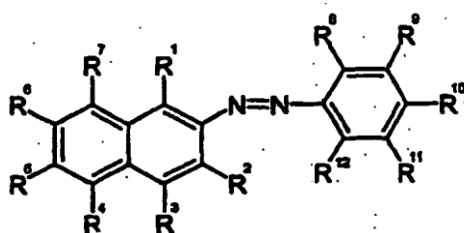
15 Se conoce adicionalmente la producción de suspensiones de negro de humo que usan agentes humectantes solubles en agua, por ejemplo resinas acrílicas (documento de patente de Estados Unidos US-A 5.609.671) o etoxilatos (documento de patente de Alemania DE 19824947 A1). El documento de patente de Estados Unidos US 3 687 887 desvela una dispersión de negro de humo con negro ácido.

Las suspensiones conocidas de negro de humo estabilizadas con agentes humectantes tienen las desventajas de que, cuando se usan tensioactivos no iónicos, el potencial zeta es demasiado alto y la tensión superficial es baja, y cuando se usan tensioactivos aniónicos, el papel se humedece excesivamente debido a las fuertes interacciones con el revestimiento del papel, que también es aniónico, llevando a bajas densidades ópticas.

20 Las desventajas de las suspensiones conocidas de negro de humo estabilizadas con colorantes son su estabilidad inadecuada al almacenamiento y a la congelación. Cuando las dispersiones tienen periodos de caducidad relativamente largos o se almacenan a temperaturas superiores a 50 °C o inferiores a 0 °C, ésto lleva a un aumento pronunciado e irreversible de la viscosidad, a la reaglomeración de las partículas de pigmento suspendidas o a la floculación completa de la suspensión. Además, cuando se usan negros de horno, se va a observar una densidad
25 óptica relativamente baja que también constituye una desventaja considerable en términos de uso.

El objetivo de la presente Invención es proporcionar una suspensión acuosa de negro de gas que tiene altas densidades ópticas sobre materiales de soporte, tales como, por ejemplo, papel, un potencial zeta bajo y una tensión superficial elevada.

30 La invención proporciona una suspensión acuosa coloidal de negro de gas que se caracteriza por que contiene un negro de gas, un compuesto azo de fórmula general 1



(1)

35 en la que R¹ a R¹² pueden ser los mismos o diferentes y consisten en hidrógeno, grupos hidrófilos o hidrófobos, sustituyentes aceptores o dadores o partes de sistemas alifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, acíclicos, cíclicos o policíclicos que tienen grupos aceptores, dadores, hidrófilos o hidrófobos, y el compuesto azo de fórmula general 1 contiene menos de un 10 % en peso de sal, y agua.

Coloidal significa la distribución uniforme de las partículas que tienen un diámetro de 10 nm a 10 µm en un agente de dispersión.

40 Para su uso en tintas, una viscosidad baja es ventajosa, dependiendo del procedimiento de impresión, para obtener las propiedades de impresión deseadas, por ejemplo nitidez de impresión. Un bajo potencial zeta, que describe el estado de carga de las partículas en la suspensión de negro de humo, es una medida de la buena estabilidad de la suspensión. Una alta tensión superficial tiene un efecto positivo, por ejemplo, en la formación de gotitas en el procedimiento de chorro de tinta. Un alto grado de dispersión es de importancia fundamental para la buena
45 estabilidad de almacenamiento, para buenas propiedades de color en el uso y para prevenir la obstrucción de las boquillas, particularmente en el procedimiento de chorro de tinta.

El negro de gas puede tener un contenido de componentes volátiles (950 °C) < 21 % en peso, preferentemente < 6 % en peso. El negro de gas puede tener un área de superficie BET de 80 a 350 m²/g. El negro de gas puede tener

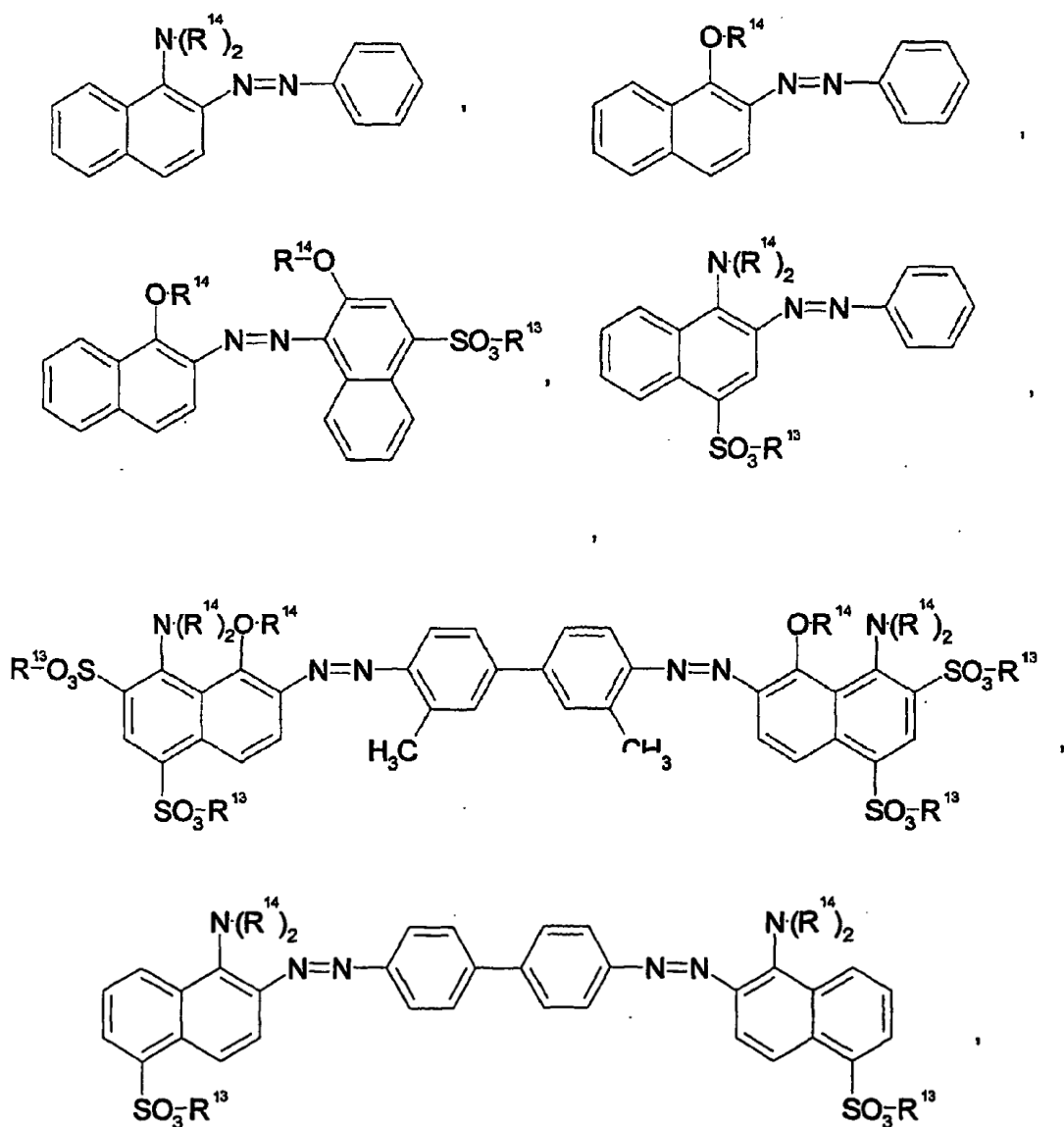
un tamaño de partícula principal de 8 a 40 nm, preferentemente de 13 a 30 nm, de forma particularmente preferente de 13 a 20 nm. El negro de gas puede tener un número de DBP de 40 a 200 ml/100 g.

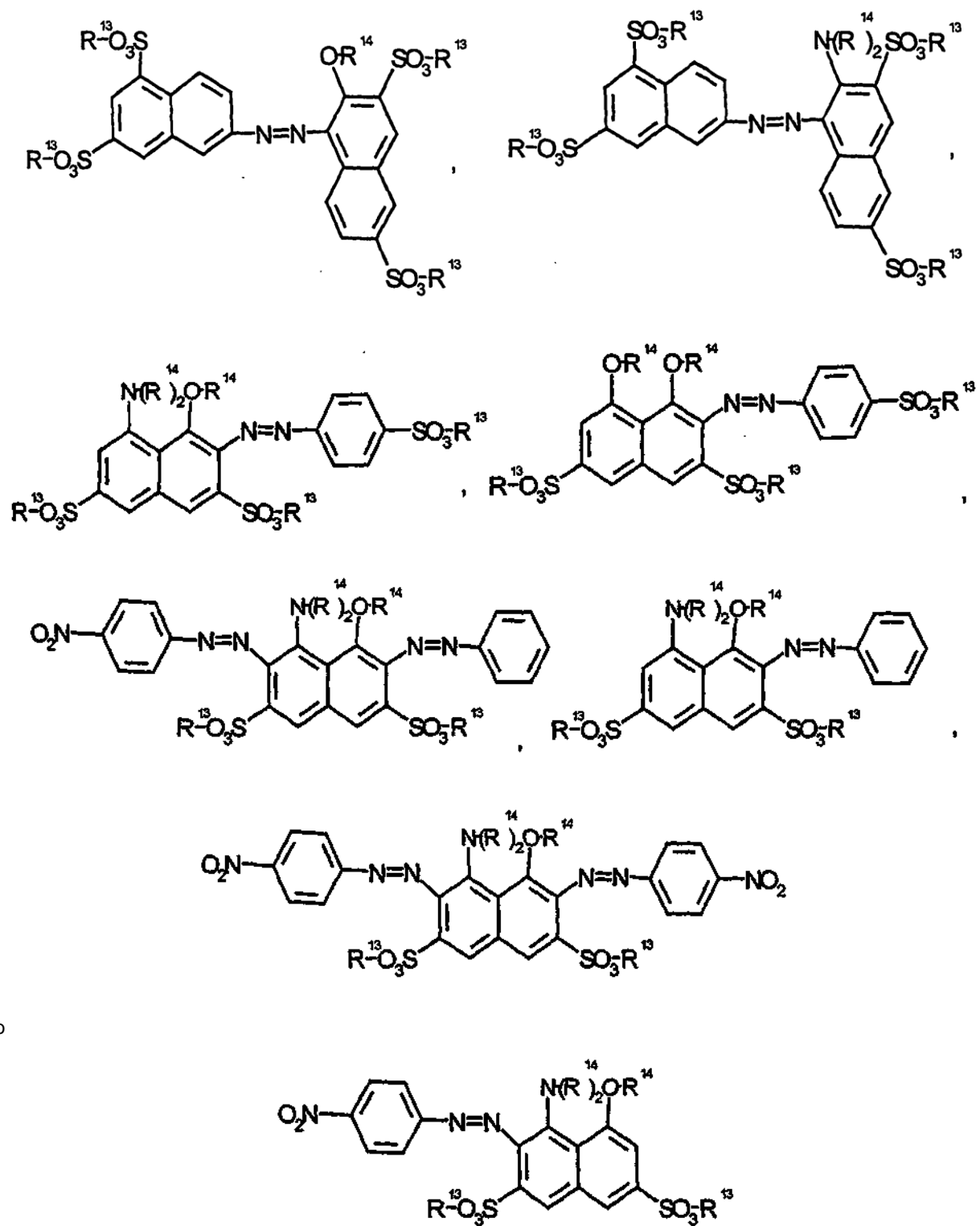
El negro de gas también puede ser una mezcla de diferentes negros de gas.

- 5 Como negros de gas se pueden usar, por ejemplo, Farbruß FW 200, Farbruß FW 2, Farbruß FW 2 V, Farbruß FW 1, Farbruß FW 18, Farbruß S 170, Farbruß S 160, Spezialschwarz 6, Spezialschwarz 5, Spezialschwarz 4, Spezialschwarz 4A, NIPex 150, NIPex 160 IQ, NIPex 170 IQ, NIPex 180 IQ, Printex U, Printex V, Printex 140 U o Printex 140 V de Degussa AG.

El contenido de negro de gas en la suspensión acuosa coloidal de negro de humo de acuerdo con la invención puede ser inferior a un 30 % en peso, preferentemente inferior a un 20 % en peso.

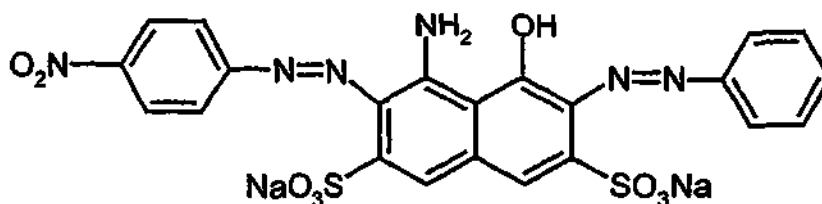
- 10 El compuesto azo de fórmula general 1 puede contener la fórmula general 1 una o más veces en el compuesto azo. Los sustituyentes R^1 a R^{12} pueden ser sustituyentes alifáticos o aromáticos, sin sustituir o sustituidos, tales como fenilo, naftilo o sustituyentes heteroaromáticos, tales como, por ejemplo, pirrolilo, piridinilo, furilo o purilo, sustituyentes aceptores, tales como $-\text{COOR}^{13}$, $-\text{CO-R}^{13}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{13}$ o $-\text{SO}_2\text{OR}^{13}$, en los que $R^{13} = \text{H}$, catión de metal alcalino, amonio, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado, tal como, por ejemplo, ω -carboxialquilo, $\text{HSO}_3\text{-C}_x\text{H}_y$, $\text{H}_2\text{N-C}_x\text{H}_y$, $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-C}_x\text{H}_y$ ($x = 1-20$; $y = 1-45$), sustituyentes dadores, tales como alquilo, grupos arilo, OR^{14} , $\text{N(R}^{14})_2$, SR^{14} o $\text{P(R}^{14})_2$, en los que $R^{14} = \text{H}$, alquilo, arilo o alquilo o arilo funcionalizado, oligómeros o polímeros de fórmula $-(\text{O-R}^{14})_y\text{-OR}^{15}$, en la que $R^{15} = \text{H}$, alquilo o arilo. Como compuesto azo de fórmula general 1 se pueden usar, por ejemplo,



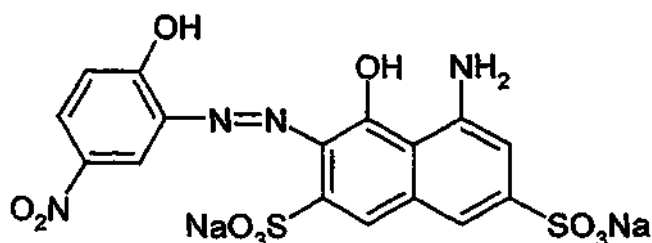


o

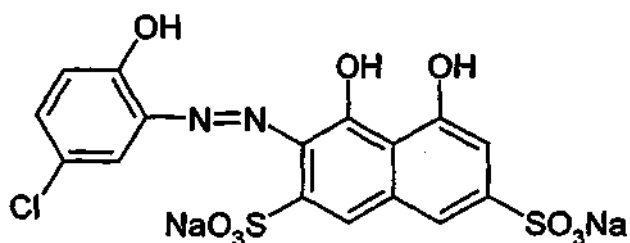
Como compuesto azo de fórmula general 1 se pueden usar, por ejemplo, Negro Ácido 1 (C.I. 20470)



Mordiente Verde 17 (C.I. 17225) o



5 Mordiente Azul 13 (C.I. 16680).



La cantidad de compuesto azo de fórmula general 1 en la suspensión acuosa coloidal de negro de humo de acuerdo con la invención puede ser inferior a un 5 % en peso, preferentemente inferior a un 3 % en peso.

10 El compuesto azo de fórmula general 1 puede tener un contenido de impurezas inferior a un 30 % en peso, preferentemente inferior a un 20 % en peso.

El compuesto azo de fórmula general 1 puede tener un contenido de sal inferior a un 10 % en peso, preferentemente inferior a un 5 % en peso.

Los compuestos azo Negro Ácido 1, Mordiente Verde 17 o Mordiente Azul 13 pueden tener un contenido de impurezas inferior a un 30 % en peso e inferior a un 10 % en peso de sal.

15 La suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la invención puede contener biocidas, agentes humectantes y/o aditivos.

La suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la invención puede contener un biocida. El biocida se puede añadir en cantidades de un 0,01 a un 1,0 % en peso. Se pueden usar como los derivados biocidas de isotiazolinona, agentes para la escisión de formaldehídos o productos de combinación de las dos clases de productos. Por ejemplo se pueden usar, como biocidas, Parmetol de Schülke & Mayr, Ebotec de Bode Chemie, Acticide de Thor Chemie o Proxel de Zeneca.

25 Es posible añadir adicionalmente agentes humectantes en cantidades de un 0 a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,4 a un 0,6 % en peso, en base a la suspensión total. Se pueden usar como agentes humectantes clases de compuestos tales como etoxilatos de alcoholes grasos, ácido poliacrílico o/y derivados del mismo, copolímeros que contienen ácido acrílico, derivados del ácido acrílico, estirenos, derivados del estireno y/o poliéteres, lignosulfonatos, alquilbencenosulfonatos, derivados del ácido naftalenosulfónico, copolímeros que contienen anhídrido maleico y/o derivados del ácido maleico, o combinaciones de los agentes humectantes mencionados. Los copolímeros pueden ser copolímeros de bloque o de injerto, aleatorios o alternantes. Como aditivo de ayuda para la dispersión se pueden usar, por ejemplo, Joncryl 678, Joncryl 680, Joncryl 682 o Joncryl 690 de Johnson Polymer B.V.

En una realización preferente, es posible usar como aditivos de ayuda para la dispersión formas de copolímeros de estireno-ácido acrílico que han sido completamente neutralizados con amonio o con hidróxido alcalino, especialmente con NaOH.

5 Otros tipos de agentes humectantes también son adecuados para la producción de la suspensión de negro de humo de acuerdo con la invención.

También es posible añadir a la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la invención aditivos, tales como alcoholes, por ejemplo 1,5-pentanodiol, glicoles, tales como dipropilen glicol, compuestos heterocíclicos, tales como 2-pirrolidona, o glicerol.

10 La cantidad de aditivos en la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la invención puede ser inferior a un 25 % en peso, preferentemente inferior a un 15 % en peso.

La invención también proporciona un procedimiento para la producción de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la invención, cuyo procedimiento se caracteriza por que el negro de gas y el compuesto azo de fórmula general 1 están dispersos en agua.

15 La dispersión se puede realizar usando molinos de perlas, dispositivos de ultrasonidos, homogeneizadores de alta presión, microfluidizadores, Ultra-Turrax o aparatos comparables. Después de la dispersión, la suspensión acuosa coloidal de negro de gas se puede purificar por centrifugación y/o filtración.

La invención también se refiere al uso de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la invención en tintas, tintas para chorro de tinta, revestimientos de superficies y tintas de colores para impresión.

20 La presente invención también se refiere a una tinta que se caracteriza por que contiene la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la invención.

Las ventajas de las suspensiones acuosas coloidales de negro de gas de acuerdo con la invención son las altas densidades ópticas, potencial zeta bajo, tensión superficial elevada, buena estabilidad de almacenamiento y un alto grado de dispersión.

Ejemplos:

25 Producción de las suspensiones de negro de humo:

1. Preparación para la producción de las suspensiones:

Todos los componentes, excepto el negro de humo, se colocan en un recipiente y se homogeneizan con agitación.

El negro de humo se incorpora gradualmente en la solución con agitación lenta (a mano o usando un dispositivo para agitación lenta).

30 2. Dispersión

La suspensión preparada en el punto 1 se dispersa usando un dispositivo ultrasónico. Las partículas muy gruesas se pueden separar de la suspensión resultante en una centrífuga.

Las composiciones y las propiedades de las suspensiones de referencia y de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas 1 de acuerdo con la invención se muestran en la Tabla 1.

35 Tabla 1:

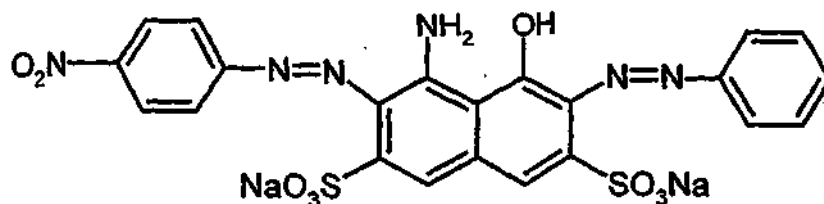
		Suspensión de Referencia	Suspensión de Referencia	Suspensión de Referencia	Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de la invención
		1	2	3	1
NIPex 160 IQ	%	---	---	---	15
NIPex 90	%	15	15	15	---
Negro Ácido 1	%	1,2	2	'3	1,2
Acticide MBS	%	0,3	0,3	0,3	0,3

Agua desionizada	%	83,5	82,7	81,7	83,5
Consistencia de la suspensión		sólida	sólida	líquida	líquida
Grado de dispersión por microscopía óptica		n.a.	n.a.	pobre	muy pobre
Estabilidad de almacenamiento a 50 °C durante 28 días		n.a.	n.a.	sedimenta	muy buena
Densidad óptica de aplicaciones de 6 µm con una tinta para chorro de inyección en papel Data Copy		n.a.	n.a.	n.a.	1,5
n.a. = no aplicable					

NIPex 90 es un negro de horno altamente estructurado de Degussa AG que tiene un tamaño de partícula primaria de 14 nm. NIPex 160 IQ es un negro de gas de Degussa que tiene un tamaño de partícula primaria de 20 nm.

Acticide MBS es un biocida de Thor Chemie.

Como Negro Ácido 1 se usa Naftol Azul Negro que tiene la fórmula



5

de Aldrich Chemical Company. El Negro Ácido 1 tiene un contenido de sal de un 1,5 % en peso.

Determinación del contenido de sal

El contenido de sal del compuesto azo es la suma del sulfato sódico, medido por la concentración de sulfato y convertido en sulfato sódico, y cloruro sódico, medido por la concentración de cloruro y convertido en cloruro sódico.

10 Determinación de la concentración de sulfato

Bases del procedimiento

Como columna de separación se usa un intercambiador de iones de baja capacidad.

La elución de los iones se efectúa usando electrolitos. Para la detección se usa un detector de conductividad.

Productos Químicos

- 15 Agua de alta pureza (conductividad < 0,1 µS/cm)
Solución de reserva de sulfato w (SO₄) = 1000 mg/l
Eluyente Na₂CO₃/NaHCO₃ (2,2/2,8 mmol/l)

Equipo

Vaso

- 20 Cromatógrafo de iones con detector de conductividad
Intercambiador de iones de baja capacidad

Principio

Las muestras se eluyen en el vaso durante 1 hora a temperatura ambiente usando agua de alta pureza, y el sulfato se determina en el eluido por cromatografía de iones.

Puesta en práctica

- 5 Se pesan aproximadamente 200 mg de muestra en un tubo de ensayo que se puede cerrar y se eluye en el vaso durante 1 hora a temperatura ambiente usando agua de alta pureza.

La suspensión se transfiere después a un matraz de medición y se llena hasta la marca con agua de alta pureza. El matraz de medición se debería elegir de modo que la solución de ensayo contenga de 0,5 a 40 mg/l de SO_4^{2-} .

- 10 La solución de ensayo se inyecta en el cromatógrafo de iones a través de un filtro de inyección de 0,2 μm . La concentración de sulfato se calcula usando el área medida del pico.

Cálculos

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

- 15 β = concentración de la solución de ensayo en mg/l
 V = volumen de la solución de ensayo en l
 m = cantidad pesada en mg
 100 = factor de conversión en %

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

- 20 $\text{Mol}(\text{SO}_4^{2-})$ 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

Bases del procedimiento

- 25 Para determinar el contenido de cloruro, la muestra se suspende en agua de alta pureza. La concentración de cloruro se determina por medio de valoración argentométrica.

Productos químicos

- 30 Agua de alta pureza (conductividad < 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$)
 Solución de reserva 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 $0,01 \text{ mol./l}$
 Ácido nítrico $w(\text{HNO}_3) = 30 \%$

Equipo

Titroprocesador 670 (Metrohm)
 Electrodo de varillas de plata
 Electrodo de referencia (Hg/HgSO_4)

- 35 Principio

Después de producir la suspensión, la suspensión se acidifica y se valora con nitrato de plata.

Puesta en práctica

Se pesan aproximadamente de 1 a 3 g de la muestra en un vaso de precipitados de vidrio con una precisión de 1 mg.

- 40 Después de la adición de aproximadamente 80 ml de agua de alta pureza, se realiza la agitación, eliminando el material que se adhiere a las paredes del vaso de precipitados por encima del nivel del líquido mediante aclarado con poco de agua.

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

Cálculos

La cantidad en peso w de cloruro se calcula como sigue a continuación:

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

5

V_{Ag} volumen de la solución de nitrato de plata, en ml, consumido en la valoración

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

M peso atómico del cloro

10 t título de la solución de nitrato de plata

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

$\text{Mol}(\text{NaCl})$ peso molecular de NaCl

15 La suspensión acuosa coloidal de negro de gas 1 de acuerdo con la invención es de baja viscosidad y presenta una alta densidad óptica, buena estabilidad de almacenamiento y un alto grado de dispersión. Usando las tres suspensiones de referencia producidas a partir de negro de horno, sólo se pudo obtener una suspensión capaz de fluir con la suspensión de referencia 3, básicamente sólo mediante el aumento de la cantidad de Negro Ácido 1.

20 La Figura 1 muestra imágenes con el microscopio óptico de la suspensión de referencia 3 y de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas 1 de acuerdo con la invención. La suspensión de referencia 3 tiene un alto contenido de partículas gruesas, o está parcialmente floculada, y en consecuencia no cumple con los requisitos exigidos para una tinta para chorro de tinta. La suspensión de negro de gas 1 de acuerdo con la invención, por otro lado, no presenta un contenido apreciable de partículas gruesas.

La Tabla 2 muestra suspensiones de referencia con el agente humectante aniónico añadido (4) y con el agente humectante no iónico (5) en comparación con la suspensión acuosa coloidal de negro de gas 1 de acuerdo con la invención.

Tabla 2:				
		Suspensión de referencia 4	Suspensión de referencia 5	Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de la invención 1
NIPex 160 IQ	%	15	15	15
Disponil FES 32 IS	%	6	---	---
Hydropalat 3065	%	---	5	---
Negro Ácido 1	%	---	---	1,2
AMP 90	%	0,2	0,2	---
Acticide MBS	%	0,3	0,3	0,3
agua desion.	%	78,5	79,5	83,5
Potencial zeta	mv	- 15	- 4	- 35
Tensión superficial	mN/m	38	44	71

Densidad óptica (aplicaciones de 6 µm en papel Data Copy)		1,21	0,9	1,5
--	--	------	-----	-----

Disponil FES 32 IS es un agente humectante aniónico (sulfato de éter poliglicólico de alcohol graso) de Cognis.
Hydropalat 3065 es un agente humectante no iónico (mezcla de alcoholes grasos lineales etoxilados) de Cognis.
AMP 90 es 2-amino-2-metil-1-propanol de Angus Chemie.

- 5 En comparación con la suspensión acuosa coloidal de negro de gas 1 de acuerdo con la invención, las suspensiones de referencia 4 y 5 estabilizadas con agente humectante presentan un potencial zeta demasiado alto y una baja tensión superficial cuando se usan los tensioactivos no iónicos (5), mientras que se observa una humectación excesiva del papel y por lo tanto una densidad óptica demasiado baja cuando se usan los tensioactivos aniónicos (4), debido a las fuertes interacciones con los revestimientos del papel, que del mismo modo son aniónicos (Tabla 2).

- 10 La Tabla 3 muestra las formulaciones y las propiedades de dos suspensiones acuosas coloidales de negro de gas 2 y 3 de acuerdo con la invención:

Tabla 3:

		Suspensión acuosa coloidal de negro de gas 2 de la invención	Suspensión acuosa coloidal de negro de gas 3 de la invención
NIPex 160 IQ	%	15	15
Negro Ácido 1	%	1,5	1,5
IDIS @ solv.pd	%	12	---
Acticide MBS	%	0,3	0,3
agua dest.	%	71,2	83,2
Microscopio óptico		1	1
Estable a la congelación		si	no
pH		7,7	7,5
Tamaño medio de partícula	nm	< 100	< 100
Viscosidad a TA	mPas	4,6	3,7
Tensión superficial	mN/m	68	74
Potencial zeta	mV	- 35	n.d.
Estabilidad de almacenamiento a 50 °C/7 días	mPas	16*	< 10*
Estabilidad de almacenamiento a 50 °C/14 días	mPas	28*	13*
Estabilidad de almacenamiento a 50 °C/28 días	mPas	40*	22*
* = sin sedimento, sin reaglomeración IDIS @ solv.pd es el 1,3-propanodiol de Degussa AG.			

Estudio del grado de dispersión por microscopía óptica:

El grado de dispersión de las muestras de suspensión de negro de humo se evalúa con un aumento de 400 x. Usando la escala en el microscopio, las partículas gruesas > 1 µm se pueden detectar fácilmente con dicho ajuste.

Determinación de la viscosidad: El comportamiento reológico se determina en un ensayo de rotación con velocidad de cizallamiento controlado (CSR) usando un Reómetro Physica UDS 200. El valor de la viscosidad se lee a una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} .

Determinación del tamaño medio de de partícula:

- 5 La distribución del tamaño de partícula se determina usando un espectrómetro de correlación de fotones (PCS), tipo Horiba LB-500, y se lee como el tamaño medio de partícula del "valor medio" indicado. La medida se realiza en una muestra de suspensión sin diluir.

Determinación de la tensión superficial:

- 10 La tensión superficial dinámica se determina usando un tensiómetro de burbuja BP2 de Krüss. El valor final se lee a 3000 ms.

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

Las muestras se almacenan a 50°C en un armario de secado durante 28 días. Se estudian la viscosidad y la tendencia a la sedimentación.

- 15 Se almacenan 300 ml de la suspensión durante 28 días a 50°C en una cabina desecado en una botella de vidrio cerrada. La formación de sedimento en el fondo se comprueba con una espátula y se mide la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield DV II plus. Además, se estudia la formación de sedimentos en algunas muestras cuando se almacenan a temperatura ambiente.

Ensayo de estabilidad a la congelación:

- 20 Las muestras se congelan a -25°C y, después de descongelarlas, se comprueba el grado de dispersión usando un microscopio óptico.

Una muestra se evalúa como estable a la congelación si, después de descongelarla, la muestra congelada tiene una consistencia muy líquida de nuevo, no forma sedimentos y la reaglomeración no es visible al microscopio óptico.

Determinación del pH:

- 25 El pH se determina en la suspensión sin diluir usando un pH metro CG 837 de Schott. Para este fin, el electrodo de vidrio se sumerge en la solución y el pH corregido por temperatura se lee después de cinco minutos.

Determinación del potencial zeta:

El potencial zeta se determina usando un MBS-8000 de Matec. Las muestras se miden en el estado sin diluir. El potencial zeta se determina por medio de la amplitud electrocinética del sonido (ESA).

Microscopio óptico:

- 30 El grado de dispersión de las muestras de la suspensión se evalúa con un aumento de 400 x. Usando la escala en el microscopio óptico, las partículas gruesas $> 1 \mu\text{m}$ se pueden detectar fácilmente con dicho ajuste.

Escala de clasificaciones:

- 35 Clasificación 1: muy buena; sin fracciones gruesas $> 1 \mu\text{m}$,
Clasificación 2: satisfactoria; muy pocas fracciones gruesas $> 1 \mu\text{m}$,
Clasificación 3: pobre; muchas partículas gruesas $> 1 \mu\text{m}$.

Las suspensiones acuosas coloidales de negro de gas 2 y 3 de acuerdo con la invención cumplen todos los requisitos exigidos para una suspensión óptima.

- 40 Las tintas que tienen un contenido de negro de humo de un 4,5 % se preparan a partir de las suspensiones de negro de gas de acuerdo con la invención usando 2-pirrolidona, 1,2-hexanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol etoxilado, dimetilaminoetanol y agua desionizada. Para este fin, la mezcla previa de los aditivos de tinta se coloca en un recipiente, y la suspensión de negro de humo se añade cuidadosamente a la misma, con agitación. La tinta acabada se filtra con un filtro de finura de 500 nm. Después se producen aplicaciones de $6 \mu\text{m}$ en papel de copia (tipo: Kompass Copy Office) usando un dispositivo para la aplicación de K Control Coater, y la densidad óptica se determina después de 24 horas usando a densitómetro.

- 45 Los ensayos de impresión se realizan usando una impresora Canon Office BJC-S750 y una impresora HP Office 970 Cxi. Para este fin, la tinta se desgasifica primero *al vacío* y se introduce en un cartucho para impresora original limpio.

Se realizan los siguientes ensayos de impresión:

a. Impresión por una cara en papel de copia y en diversos papeles disponibles en el mercado para impresión con chorro de tinta para determinar la densidad óptica y para la evaluación visual de la calidad de impresión.

b. Ensayos de reinyección después de pausas de 1, 3 y 7 días en la impresión para evaluar el inicio de la impresión o el comportamiento de secado de la tinta.

5 Los resultados de la impresión se resumen en la Tabla 4.

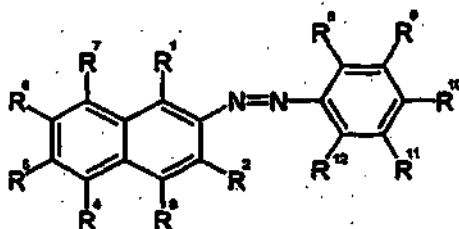
Las tintas de acuerdo con la invención se distinguen por su capacidad de impresión muy buena, densidades ópticas elevadas y estabilidad de almacenamiento muy buena.

Tabla 4:

Número de formulación de la tinta	1	2
Concentración de negro de humo [%]	4,5	4,5
Formulación de la tinta [%]		
Suspensión acuosa coloidal de negro de gas 2 de la invención	30,0	---
Suspensión acuosa coloidal de negro de gas 3 de la invención	---	30,0
2-Pirrolidona	12,0	12,0
Liponic EG-07 (glicerol etoxilado)	3,0	1,5
IDIS@solv.pd (1,3-propanodiol)	---	1,5
IDIS@solv.hd (1,2-hexanodiol)	1,5	1,5
agua desion.	restante	restante
Dimetilaminoetanol	0,02	0,02
Microscopio óptico	1	1
pH	8,9	8,9
Viscosidad [mPas]	2,5	2,2
Tensión superficial [mN/m]	51	47
ENSAYOS DE IMPRESIÓN		
Impresora de oficina usada	HP Deskjet 970 Cxi	Canon BJC S750
Densidad óptica (DO) en Kompass Copy Office	1,59	1,50
DO en papel para Inyección de tinta HP 51634 Z	1,60	1,57
DO en papel para Inyección de tinta CANON HR-101	1,68	1,65
DO en papel para Inyección de tinta EPSON 720 dpi	1,68	1,64
Impresión visual global de la imagen impresa	1-2	1
Obstrucciones del inyector	ninguna	ninguna
Secado en el cabezal de impresión	ninguno	ninguno
ENSAYO DE REINYECCIÓN		
Comienzo de la impresión después de pausa de 60 min. en la impresión	+	+
Comienzo de la impresión después de pausa de 1 día en la impresión	+	+
Comienzo de la impresión después de pausa de 3 días en la impresión	+	+
Comienzo de la impresión después de pausa de 7 días en la impresión	+	+
<u>Nota:</u> 1 = muy bueno; 2 = satisfactorio; 3 = pobre + = sin problemas con el comienzo de la impresión; - = problemas con el comienzo de la impresión		

REIVINDICACIONES

1. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas, **caracterizada porque** contiene un negro de gas, un compuesto azo de fórmula general 1



(1)

en la que R^1 a R^{12} pueden ser iguales o diferentes y consisten en hidrógeno, grupos hidrófilos o hidrófobos, sustituyentes aceptores o dadores o partes de sistemas alifáticos, aromáticos o heteroaromáticos, acíclicos, cíclicos o policíclicos que tienen grupos aceptores, dadores, hidrófilos o hidrófobos, y el compuesto azo de fórmula general 1 contiene menos de un 10 % en peso de sal, y agua.

- 10 2. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el negro de gas tiene un contenido de componentes volátiles (956 °C) < 21 % en peso, un área superficial BET de 80 a 350 m²/g, un tamaño de partícula principal de 8 a 40 nm y un número DBP de 40 a 200 ml/100 g.
3. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el contenido de negro de gas es < 30 % en peso.
- 15 4. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el contenido del compuesto azo de fórmula general 1 es < 5 % en peso.
5. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el compuesto azo de fórmula general 1 contiene menos de un 30 % en peso de impurezas.
- 20 6. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el compuesto azo es Negro Ácido 1, Mordiente Verde 17 o Mordiente Azul 13.
7. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada porque** el compuesto azo Negro Ácido 1, Mordiente Verde 17 o Mordiente Azul 13 contiene menos de un 30 % en peso de impurezas y menos de un 10 % en peso de sal.
- 25 8. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** contiene biocidas, agentes humectantes y/o aditivos.
9. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** el agente humectante es un etoxilato de alcohol graso, ácido poliacrílico o/y derivados del mismo, copolímero que contiene ácido acrílico, derivados del ácido acrílico, estirenos, derivados de estireno y/o poliéteres; lignosulfonato, alquil-bencenosulfonato, derivados del ácido naftalenosulfónico, copolímero que contiene anhídrido maleico y/o derivados del ácido maleico, o combinaciones de los agentes humectantes mencionados.
- 30 10. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** el contenido de agente humectante es de un 0 a un 1 % en peso.
11. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** el aditivo es un alcohol, glicol, compuesto heterocíclico o glicerol.
- 35 12. Suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** el contenido de aditivo es < 25 % en peso.
13. Procedimiento para la producción de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el negro de gas y el compuesto azo de fórmula general 1 están dispersos en agua.
- 40 14. Procedimiento para la producción de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** la dispersión se realiza usando molinos de perlas, dispositivos ultrasónicos, homogeneizadores de alta presión, microfluidizadores, Ultra-Turrax o aparatos comparables.

15. Uso de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1 en tintas, tintas para chorro de tinta, revestimientos de superficies y tintas de impresión coloreadas.

16. Tinta, **caracterizada porque** contiene la suspensión acuosa coloidal de negro de gas de acuerdo con la reivindicación 1.

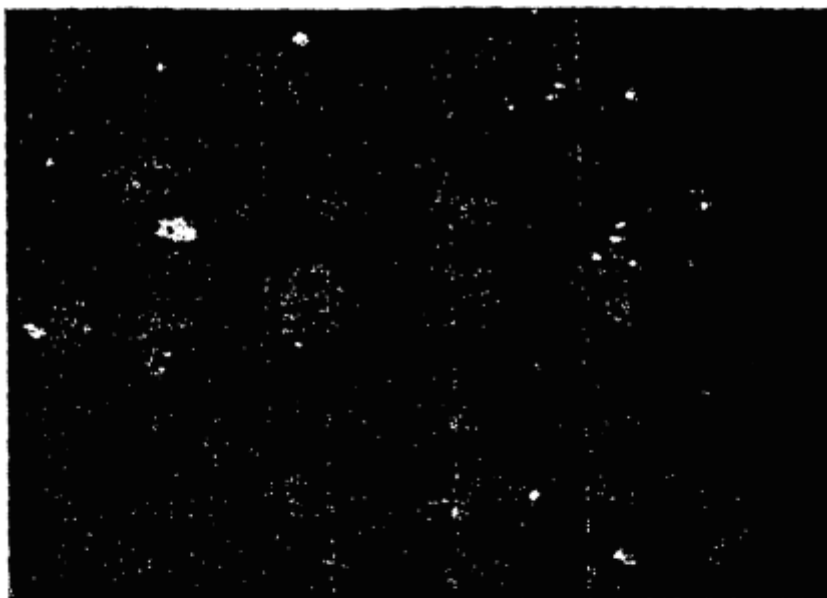


Imagen con microscopio óptico de la suspensión de referencia 3

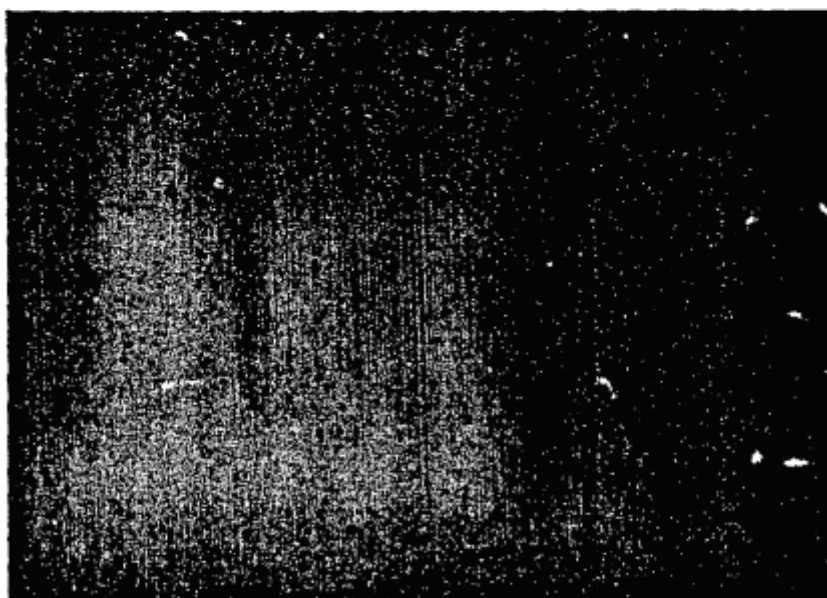


Imagen con microscopio óptico de la suspensión acuosa coloidal de negro de gas 1 de acuerdo con la invención

Figura 1