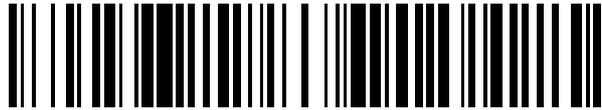


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 751**

51 Int. Cl.:

C09D 17/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

C09D 11/324 (2014.01)

C09C 1/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2016 PCT/JP2016/051521**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16121588**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2016 E 16743192 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3252111**

54 Título: **Un método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado**

30 Prioridad:

30.01.2015 JP 2015017015

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

29.06.2020

73 Titular/es:

**TOKAI CARBON CO., LTD. (100.0%)
2-3 Kita-Aoyama 1-chome, Minato-ku
Tokyo 107-8636, JP**

72 Inventor/es:

**SAKODA, TAKUYA y
SATO, YOSHIHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 769 751 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

Un método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado

La presente invención se refiere a un método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado.

5 En los últimos años, la impresión por chorro de tinta ha sido adoptada ampliamente por el consumidor y la impresión industrial.

La impresión por chorro de tinta es un método que descarga gotitas de tinta desde cabezales de boquillas finas para imprimir caracteres e imágenes sobre una superficie de diversos tipos de medios de registro, tales como papel, y tiene la ventaja de que la formación de imágenes puede ser realizada bajo demanda fácilmente sin preparar ninguna placa de impresión, realizando una impresión sobre diversos tipos de medios de registro, tales como papel normal, de una manera no contactada.

A fin de mejorar la seguridad y reducir la carga medioambiental de la composición de tinta para chorro de tinta (una composición de tinta para impresoras de chorro de tinta), se han estado extendiendo en los últimos años composiciones de tinta para chorro de tinta acuosas y composiciones de tinta para chorro de tinta exentas de disolvente para reemplazar a las composiciones de tinta a base de disolvente orgánico.

15 El negro de humo se usa ampliamente como pigmento negro para uso en tales composiciones de tinta para chorro de tinta acuosas; el negro de humo es hidrófobo y muestra poca humectabilidad frente al agua, y el negro de humo ácido que puede ser autodispersado en composiciones para chorro de tinta acuosas se desarrolla comunicando grupos funcionales aniónicos (grupos funcionales ácidos) tales como un grupo $-\text{COO}^-$, un grupo $-\text{SO}_3^-$ y un grupo $-\text{PO}_4^{2-}$ a la superficie del negro de humo, y causando además que estén presentes contraiones alcalinos.

20 El solicitante ha desarrollado partículas finas de negro de humo oxidado con grupos funcionales ácidos comunicados a sus superficies granulando partículas finas de negro de humo mediante un procedimiento húmedo, realizando un tratamiento de pulverización sobre las mismas, y sometiendo el producto pulverizado obtenido a un tratamiento de oxidación húmedo en un medio acuoso (véase el Documento de Patente 1 (WO 2011/007730)), por ejemplo.

Documento de Patente 1: WO 2011/007730

25 El negro de humo se produce actualmente por diversos métodos tales como el procedimiento en horno, el procedimiento en canal y el procedimiento térmico con fueloil de calentamiento, componentes carbonizados de carbón, aceite de hidrocarburos aromáticos obtenido por tratamiento de refinado de petróleo y similares como materias primas; estas materias primas contienen componentes metálicos multivalentes tales como Fe, Ni y Ca, y el negro de humo obtenido contiene estos componentes metálicos multivalentes como impurezas, a la vez que se concentran adicionalmente.

30 Además, los componentes metálicos contenidos en el agua de enfriamiento usada en el procedimiento de producción del negro de humo y los componentes metálicos eluidos causados por la corrosión metálica del equipo de producción se mezclan en el negro de humo.

35 Dadas estas circunstancias, cuando se intenta preparar una dispersión acuosa de negro de humo usando el negro de humo, pueden mezclarse iones metálicos multivalentes en la dispersión acuosa de negro de humo, y se ha averiguado que cuando el negro de humo ácido con los grupos funcionales aniónicos (los grupos funcionales ácidos) añadidos a una superficie del mismo se usa como negro de humo en particular, los iones metálicos multivalentes y los grupos funcionales aniónicos provistos en la superficie del negro de humo ácido se unen unos a otros para formar un hidrolizado coloidal, y con este hidrolizado coloidal como materia extraña, puede precipitar metal en una parte de la boquilla cuando se usa para composiciones de tinta para chorro de tinta, o puede precipitar materia insoluble en composiciones de tinta para chorro de tinta.

40 Los ejemplos de un método para retirar los componentes metálicos mezclados en la dispersión acuosa de negro de humo incluyen un tratamiento con resina de intercambio iónico y un tratamiento de lavado repetido con agua pura.

45 Sin embargo, la resina de intercambio iónico tiene una capacidad de intercambio limitada, y requiere una regeneración frecuente de la resina de intercambio iónico. Además, la investigación de los inventores de la presente invención ha averiguado que cuando los objetos a ser retirados son los iones metálicos multivalentes, son difíciles de retirar suficientemente incluso con un lavado repetido con agua. Se considera que esto es debido a que los grupos funcionales aniónicos tales como un grupo $-\text{COO}^-$, un grupo $-\text{SO}_3^-$ y un grupo $-\text{PO}_4^{2-}$ formados en la superficie del negro de humo oxidado contenido en la dispersión acuosa de negro de humo capturan los iones metálicos mediante una acción quelante, y los iones metálicos no son eluidos fácilmente con la resina de intercambio iónico o mediante un lavado con agua pura.

50 Otros ejemplos del método para retirar los componentes metálicos mezclados en la dispersión acuosa de negro de humo incluyen un tratamiento con un agente quelante; la investigación de los inventores de la presente invención ha averiguado que aunque el agente quelante puede capturar impurezas metálicas en un estado iónico en agua, es

difícil retirar los iones metálicos multivalentes capturados por los grupos funcionales aniónicos en la superficie del negro de humo, y es difícil retirar iones metálicos divalentes tales como iones de Ni, iones de Zn, iones de Ca e iones de Mg en particular.

5 Dadas estas circunstancias, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir fácilmente una dispersión acuosa de negro de humo oxidado que pueda retirar altamente iones metálicos multivalentes y exhibir una estabilidad de dispersión excelente.

10 Para conseguir el objeto anterior, una esforzada investigación de los inventores de la presente invención ha averiguado que los problemas anteriores pueden ser solucionados produciendo una dispersión acuosa de negro de humo oxidado realizando sucesivamente sobre una suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo una etapa de neutralización de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia de uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo o, después de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización, mezclar uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo, y una etapa de separación y retirada de separar y retirar un complejo quelato de ion metálico multivalente de una disolución mixta obtenida en la etapa de neutralización usando una membrana de separación, y ha conseguido la presente invención en base a los hallazgos.

En otras palabras, la presente invención proporciona:

20 (1) un método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado realizando sucesivamente sobre una suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo:

una etapa de neutralización de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia de uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo o después de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización, mezclar uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo; y

25 una etapa de separación y retirada de separar y retirar un complejo quelato de ion metálico multivalente de una disolución mixta obtenida en la etapa de neutralización usando una membrana de separación;

(2) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (1), en el que en la etapa de neutralización el hidróxido de metal alcalino se mezcla con la suspensión acuosa de negro de humo oxidado para que un pH de la mezcla sea 6 a 12;

30 (3) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (1), en el que el agente quelante soluble en agua es un ácido aminocarboxílico y una sal del mismo;

(4) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (2), en el que el agente quelante soluble en agua es un ácido aminocarboxílico y una sal del mismo;

35 (5) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (1), en el que la suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo se obtiene sometiendo negro de humo a un tratamiento de oxidación por un método en fase líquida, mezclando el negro de humo con uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en una condición de pH 2 a pH 4, y separando preliminarmente después los iones metálicos multivalentes usando una membrana de separación;

40 (6) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (2), en el que la suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo se obtiene sometiendo negro de humo a un tratamiento de oxidación por un método en fase líquida, mezclando el negro de humo con uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en una condición de pH 2 a pH 4, y separando preliminarmente después los iones metálicos multivalentes usando una membrana de separación;

45 (7) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (3), en el que la suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo se obtiene sometiendo negro de humo a un tratamiento de oxidación por un método en fase líquida, mezclando el negro de humo con uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en una condición de pH 2 a pH 4, y separando preliminarmente después los iones metálicos multivalentes usando una membrana de separación;

50 (8) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (1), en el que la membrana de separación es una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis;

(9) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (2), en el que la membrana de separación es una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis; y

5 (10) el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según (3), en el que la membrana de separación es una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis.

Según la presente invención, realizando sobre una suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo una etapa de neutralización de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia de uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo o, después de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización, mezclar uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo, los iones metálicos multivalentes capturados por los grupos funcionales aniónicos en la superficie del negro de humo oxidado son capturados gradualmente por el agente quelante para ser reemplazados por iones metálicos alcalinos, y posteriormente, realizando una etapa de separación y retirada de separar y retirar los iones metálicos multivalentes capturados por el agente quelante, puede comunicarse al negro de humo oxidado un alto grado de dispersabilidad debido a la fuerza repulsiva de los iones metálicos alcalinos.

Por consiguiente, la presente invención puede proporcionar un método para producir fácilmente una dispersión acuosa de negro de humo oxidado, en el que los iones metálicos multivalentes son altamente retirados, y se exhibe una estabilidad de dispersión excelente.

20 Un método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado de la presente invención realiza sucesivamente sobre una suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo una etapa de neutralización de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia de uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo o, después de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización, mezclar uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo, y una etapa de separación y retirada de separar y retirar un complejo quelato de ion metálico multivalente de una disolución mixta obtenida en la etapa de neutralización usando una membrana de separación.

En una composición de dispersión de pigmento acuosa de la presente invención, un negro de humo contenido en el negro de humo oxidado no está limitado a un negro de humo particular, y puede ser un negro de horno, negro de canal, negro de acetileno o negro térmico; estos negros de humo pueden ser cualesquiera de ácidos, neutros o básicos. Cuando el negro de humo es un ácido, puede usarse como negro de humo oxidado como está, o usarse como negro de humo oxidado después de ser sometido a un tratamiento de oxidación hasta un grado deseado.

35 Los negros de humo tienen un alto contenido de carbono, tienen una alta negrura, que se origina a partir de sus estructuras amorfas, tienen una velocidad de secado más alta, tienen una estabilidad de almacenamiento más alta, tienen un precio más bajo que el negro de melocotón, el negro de lámpara y similares, y por ello puede usarse adecuadamente.

Entre los negros de humo, cuando se usan negros de humo ultrafinos tales como negro de horno y negro de canal como dispersiones de pigmento acuosas para composiciones de tinta para impresoras de chorro de tinta, pueden conseguirse composiciones con una alta resolución y una calidad de impresión excelente.

40 El negro de humo tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno (N_2SA) de preferiblemente 25 m^2/g a 300 m^2/g , más preferiblemente 100 m^2/g a 300 m^2/g , y aún más preferiblemente 100 m^2/g a 180 m^2/g .

El negro de humo tiene un número de absorción DBP de preferiblemente 120 $cm^3/100 g$ o superior, más preferiblemente 120 $cm^3/100 g$ a 180 $cm^3/100 g$, y aún más preferiblemente 130 $cm^3/100 g$ a 170 $cm^3/100 g$.

45 El N_2SA y el número de absorción DBP del negro de humo que está dentro de los intervalos pueden mejorar las características coloidales dentro de un medio acuoso y exhibir una dispersabilidad frente al medio acuoso y un rendimiento de la tinta excelentes cuando la dispersión acuosa de negro de humo oxidado obtenida se usa para composiciones de tinta para chorro de tinta.

En el presente documento de solicitud, el N_2SA del negro de humo significa un valor medido de acuerdo con "Carbon black for rubber industry -Fundamental characteristics- Part 2, Determination of specific surface area- Nitrogen adsorption methods- Single-point procedures" estipulado en JIS K6217-2, mientras que el número de absorción DBP significa un valor medido de acuerdo con "Carbon black for rubber industry -Fundamental characteristics- Part 4, Determination of DBP absorption number" estipulado en JIS K6217-4.

El diámetro medio de partícula del negro de humo es preferiblemente 30 nm a 300 nm, más preferiblemente 40 nm a 270 nm, y aún más preferiblemente 50 nm a 250 nm.

55 En el presente documento de solicitud, el diámetro medio de partícula del negro de humo significa un diámetro de

partícula con un tamaño de partícula acumulativo de 50% en distribución de tamaños de partícula acumulativos en base a volumen (un diámetro medio de partícula en volumen D50) medido por un aparato de medida de distribuciones de tamaños de partícula de tipo difracción láser.

5 Los ejemplos específicos del negro de humo incluyen Seast 9, Seast 6, Tokablack #4500, Tokablack #8500, Tokablack #8500F, Tokablack #7550SB y Tokablack #7550F (fabricados por Tokai Carbon Co., Ltd.); #650, #750, MA600, #44B, #44, #45B, MA7, MA11, #47, #45, #33, #45L, #47, #50, #52, MA77 y MA8 (fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation); FW200, FW2V, FWI, FW18PS, Nlpex180IQ, FW1, Special Black 6, S160 y S170 (fabricados por Orion Engineered Carbons); Black Pearls 1000M, Black Pearls 800, Black Pearls 880, Monarch 1300, Monarch 700, Monarch 880, CRX 1444, Regal 330R, Regal 660R, Regal 660, Regal 415R, Regal 415, Black Pearls 4630 y 10 Monarch 4630 (fabricados por Cabot Corporation); Raven 7000, Raven 3500, Raven 5250, Raven 5750, Raven 5000 ULTRA II, HV 3396, Raven 1255, Raven 1250, Raven 1190, Raven 1000, Raven 1020, Raven 1035, Raven 1100 ULTRA, Raven 1170 y Raven 1200 (fabricados por Columbian); DB1305 (fabricado por KOSCO); SUNBLACK 700, 705, 710, 715, 720, 725, 300, 305, 320, 325, X25 y X45 (fabricados por Asahi Carbon Co., Ltd.); N220, N110, N234 y N121 (fabricados por Sid Richardson); Niteron #300 (fabricado por NSCC Carbon Co., Ltd.); y Shoblack N134, N110, 15 N220, N234 y N219 (fabricados por Showa Cabot K.K.).

En el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, para el negro de humo oxidado, pueden comunicarse grupos funcionales aniónicos (grupos ácidos) a una superficie del negro de humo descrito anteriormente por un método de tratamiento de oxidación con un oxidante, un método de tratamiento de sulfonación, un método de reacción con una sal de diazonio, o similares.

20 El tratamiento de oxidación con el oxidante puede realizarse por métodos conocidos, tales como un método en fase líquida y un método en fase de vapor.

25 Cuando el tratamiento de oxidación se realiza por el método en fase líquida, los ejemplos del oxidante incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clórico, peroxiácidos tales como ácido peroxosulfúrico, ácido peroxobórico, ácido peroxocarbónico y ácido peroxofosfórico, ácido permangánico, ácido dicrómico, ácido cloroso, ácido perclórico, ácidos hipohalosos, peróxido de hidrógeno, ácido fosfónico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfinico, y sales de estos ácidos; los ejemplos de las sales incluyen sales de metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio, y sales de amonio.

30 En el método en fase líquida, por ejemplo, el negro de humo se carga en un líquido de dispersión que contiene el oxidante, y se realiza un tratamiento de agitación, obteniendo de este modo un negro de humo que tiene los grupos funcionales aniónicos (los grupos ácidos) en una superficie del mismo.

Un disolvente que dispersa el oxidante es preferiblemente un medio acuoso, y los ejemplos del medio acuoso incluyen agua y disolventes orgánicos solubles en agua; se prefiere el agua, especialmente agua desionizada, en vista de la economía y la seguridad.

35 Para dispersar uniformemente las partículas del negro de humo, puede añadirse un tensioactivo al líquido de dispersión que contiene el oxidante; en cuanto al tensioactivo, pueden usarse cualesquiera de aniónicos, no iónicos y catiónicos.

40 El grado de oxidación en fase líquida puede controlarse ajustando la concentración del oxidante dentro del líquido de dispersión que contiene el oxidante, la relación de la cantidad de partículas de negro de humo a ser mezcladas con una disolución acuosa del oxidante, la temperatura del tratamiento de oxidación, el tiempo de tratamiento, la velocidad de agitación y similares.

La oxidación en fase líquida puede realizarse, por ejemplo, añadiendo las partículas de negro de humo con una relación de cantidad apropiada a la disolución acuosa del oxidante, con una concentración ajustada para ser mezclada con la misma, y agitando la mezcla en una condición de temperatura desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 90 °C y preferiblemente 60 °C a 90 °C durante 1 hora a 20 horas, para formar una suspensión.

45 En el tratamiento de oxidación en fase líquida, las partículas de negro de humo pueden ser sometidas a oxidación húmeda u oxidación seca de antemano; mediante oxidación húmeda u oxidación seca de antemano, las partículas de negro de humo pueden ser dispersadas eficazmente en la disolución acuosa del oxidante, y la oxidación en fase líquida puede realizarse uniformemente y eficazmente.

50 El método que comunica los grupos funcionales aniónicos (los grupos ácidos) a la superficie del negro de humo haciendo reaccionar la sal de diazonio es un método que une diversos tipos de grupos funcionales aniónicos tales como $-C_6H_4-COOH$, $-C_6H_4-SO_3H$ y $-C_6H_4-PO_4^{2-}H_2$ a la superficie del negro de humo por medio de anillos de benceno por acoplamiento diazoico. El detalle del método se describe en la traducción de la solicitud PCT N.º 2000-512329 y similares.

55 Los ejemplos del método de oxidación en fase de vapor incluyen un método que expone las partículas de negro de humo a una atmósfera de un gas tal como ozono, aire, NOx o SOx; el método en fase de vapor tiene las ventajas de que no están implicados costes de secado, y que la operación es más sencilla que el método en fase líquida.

Si una sal de reducción en la suspensión generada por la oxidación en fase líquida es retirada después de que sea generado el negro de humo oxidado por el método en fase líquida, un procedimiento de reacción de neutralización descrito más adelante puede hacerse progresar suavemente y eficazmente. La retirada de la sal de reducción puede realizarse usando una membrana de separación tal como membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis.

En cuanto al grado de retirada de la sal de reducción, se realiza deseablemente una purificación para dar una conductividad eléctrica menor que 5 mS/cm cuando una densidad de dispersión del negro de humo es 20% en masa, por ejemplo. Una separación y retirada insuficiente causa una reducción en la dispersabilidad en agua y en la estabilidad de dispersión, y un aumento en la viscosidad del líquido de dispersión, y hace que ocurra probablemente una corrosión en el equipo causada por el líquido de dispersión.

Después de que el negro de humo es sometido a un tratamiento de oxidación por el método en fase líquida, y posteriormente el líquido tratado y uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo se mezclan unos con otros en una condición de preferiblemente pH 2 a pH 4, más preferiblemente pH 2,1 a pH 3,9, y aún más preferiblemente pH 2,3 a pH 3,8, se realiza preferiblemente el tratamiento de retirada de la sal de reducción.

Formando uno o más grupos funcionales aniónicos (grupos funcionales ácidos) seleccionados de un grupo $-\text{COO}^-$, un grupo $-\text{SO}_3^-$ y un grupo $-\text{PO}_4^{2-}$ en la superficie del negro de humo, el pH dentro de la fase líquida puede ser mantenido fácilmente en, y controlado a, el intervalo anterior.

El agente quelante soluble en agua, que no está limitado a un agente particular, es preferiblemente un ácido aminocarboxílico y una sal del mismo.

El ácido aminocarboxílico y una sal del mismo pueden ser uno o más seleccionados de ácido etilendiaminotetraacético [EDTA], ácido nitriloacético, ácido dietilentriaminopentaacético [DTPA], ácido hidroxietilendiaminotetraacético, ácido trietilentetraaminohexaacético [TTHA], ácido 1,3-propanodiaminotetraacético, ácido 1,3-diamino-2-hidroxiopropanotetraacético [CyDTA], ácido hidroxietileniminodiacético, dihidroxietilglicina, ácido glicoléterdiaminotetraacético, ácido etilendiaminodihidroxifenilacético [EDDHA], ácido etilendiamino-N,N'-bis[(2-hidroxil-5-metilfenil)acético] [EDDHMA], ácido N,N'-bis(2-hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético [HBED], ácido N,N'-bis(2-hidroxil-5-metilbencil)etilendiamino-N,N'-diacético [HMBED], ácido dicarboximetilglutámico, ácido etilendiamina-N,N'-disuccínico, ácido etilendiaminotetrakis(metilenfosfónico) [EDTPO], ácido nitrilotris(metilenfosfónico) [NTPO], ácido propilendiaminotetra(metilenfosfónico) [PDTMP], ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico [HEDP], y sales de los mismos.

El ácido aminocarboxílico y una sal del mismo es preferiblemente etilendiaminotetraacetato; los ejemplos específicos de etilendiaminotetraacetato incluyen etilendiaminotetraacetato de sodio y etilendiaminotetraacetato de potasio.

La cantidad de contacto del agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en relación al negro de humo oxidado es preferiblemente 0,1 partes en masa o más, más preferiblemente 0,5 partes en masa o más, y aún más preferiblemente 1,0 partes en masa o más en relación a 100 partes en masa de un contenido en sólidos de negro de humo oxidado.

La cantidad de contacto del agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en relación al negro de humo oxidado es preferiblemente 15 partes en masa o menos, más preferiblemente 12,5 partes en masa o menos, y aún más preferiblemente 10 partes en masa o menos en relación a 100 partes en masa del contenido en sólidos de negro de humo oxidado.

Si la cantidad de contacto del agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en relación al negro de humo oxidado es menos que 0,1 partes en masa en relación a 100 partes en masa del contenido en sólidos de negro de humo oxidado, se hace difícil que el complejo entre los iones metálicos multivalentes y el agente quelante soluble en agua se forme suficientemente; si la cantidad de contacto excede de 15 partes en masa en relación a 100 partes en masa del contenido en sólidos de negro de humo oxidado, se hace difícil que la cantidad del complejo formado aumente más, lo que no es económico.

Cuando un líquido de dispersión obtenido sometiendo el negro de humo a un tratamiento de oxidación por el método en fase líquida y el agente quelante soluble en agua y una sal del mismo se llevan al contacto uno con otro, los ejemplos del método incluyen un método que mezcla el líquido de dispersión con el agente quelante soluble en agua y una sal del mismo y agita la mezcla.

Cuando el líquido de dispersión y el agente quelante soluble en agua y una sal del mismo se llevan al contacto uno con otro, la temperatura de contacto es preferiblemente 40 °C o superior, más preferiblemente 50 °C o superior, y aún más preferiblemente 60 °C o superior.

El tiempo de contacto es preferiblemente 30 minutos o más, más preferiblemente 1 hora o más, y aún más preferiblemente 3 horas o más.

- Mezclando el líquido de dispersión y el agente quelante soluble en agua y una sal del mismo con pH 2 a pH 4, el agente quelante soluble en agua se une a los iones metálicos multivalentes, especialmente iones metálicos trivalentes tales como Fe^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} contenidos en la fase líquida para formar el complejo quelato de ion metálico multivalente, y este complejo quelato de ion metálico multivalente también puede ser separado preliminarmente durante el tratamiento de retirada de la sal de reducción, por lo que el contenido de los iones metálicos multivalentes en la fase líquida puede ser reducido fácilmente.
- Una suspensión de negro de humo oxidado obtenida por el tratamiento de retirada (tratamiento de purificación) de la sal de reducción es mantenida a un pH de 2 a 4 incluso después del tratamiento de purificación debido a los grupos funcionales ácidos tales como un grupo $-\text{COO}^-$, un grupo $-\text{SO}_3^-$ y un grupo $-\text{PO}_4^{2-}$ formados en la superficie del negro de humo.
- Por consiguiente, incluso cuando el complejo quelato con los iones metálicos multivalentes que incluyen principalmente los iones metálicos trivalentes permanece en la suspensión después de realizarse el tratamiento de retirada de la sal de reducción, la unión de quelato entre el agente quelante soluble en agua y los iones metálicos multivalentes es mantenida, y se impide que los iones metálicos multivalentes sean capturados en la superficie del negro de humo en la etapa de neutralización posterior.
- El negro de humo oxidado así obtenido es preferiblemente negro de humo autodispersado que tiene grupos ácidos en una superficie del mismo.
- El negro de humo autodispersado que tiene grupos ácidos en una superficie del mismo significa un negro de humo en el que al menos un tipo de grupos hidrófilos que incluyen un grupo ácido se une a la superficie del negro de humo directamente o por medio de otro grupo atómico, puede conservar un estado dispersado estable sin añadir ningún tensioactivo o compuesto polimérico cuando es suspendido en agua, y en el que la tensión superficial del líquido de dispersión muestra un valor casi equivalente al del agua.
- En el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, la cantidad de grupo hidroxilo ácido del negro de humo oxidado es preferiblemente $350 \mu\text{mol/g}$ a $1.500 \mu\text{mol/g}$, más preferiblemente $470 \mu\text{mol/g}$ a $1.150 \mu\text{mol/g}$, y aún más preferiblemente $600 \mu\text{mol/g}$ a $900 \mu\text{mol/g}$.
- En el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, la cantidad de grupo hidroxilo ácido del negro de humo oxidado significa la suma de la cantidad de grupo carboxilo ($-\text{COO}^-$) y la cantidad de grupo hidroxilo ($-\text{O}^-$) del negro de humo oxidado. Cuando se considera la dispersabilidad del negro de humo oxidado en un medio acuoso y similares, el grupo hidroxilo ácido es importante como grupo funcional de la superficie de las partículas de negro de humo, y un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo en particular juegan un gran papel; el grupo hidroxilo ácido del negro de humo oxidado puede ser contemplado sustancialmente como la suma de la cantidad de grupo carboxilo y la cantidad de grupo hidroxilo.
- En el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, el negro de humo oxidado tiene un equivalente de grupo carboxilo de preferiblemente $300 \mu\text{mol/g}$ a $1.200 \mu\text{mol/g}$, más preferiblemente $400 \mu\text{mol/g}$ a $900 \mu\text{mol/g}$, y aún más preferiblemente $500 \mu\text{mol/g}$ a $700 \mu\text{mol/g}$.
- En el presente documento de solicitud, la cantidad de grupo carboxilo significa un valor cuando se añaden 2 g del negro de humo oxidado a $0,5 \text{ dm}^3$ de hidrogenocarbonato de sodio $0,976 \text{ mol/dm}^3$, que se agita durante 6 horas, se retira por filtración negro de humo trivalente del líquido de reacción, y se valora por neutralización el filtrado con una disolución acuosa de hidróxido de sodio $0,05 \text{ mol/dm}^3$.
- En el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, el negro de humo oxidado tiene una cantidad de grupo hidroxilo de preferiblemente $50 \mu\text{mol/g}$ a $300 \mu\text{mol/g}$, más preferiblemente $70 \mu\text{mol/g}$ a $250 \mu\text{mol/g}$, y aún más preferiblemente $100 \mu\text{mol/g}$ a $200 \mu\text{mol/g}$.
- En el presente documento de solicitud, la cantidad de grupo hidroxilo significa un valor obtenido por un método que disuelve 2,2'-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) en tetracloruro de carbono para producir una disolución de $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, añade 0,1 g a 0,6 g de partículas de negro de humo oxidado a la disolución, agita la disolución en un baño termostático a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas, retira por filtración las partículas de negro de humo oxidado, mide el filtrado por un espectrómetro de absorción UV para calcular la cantidad de grupo hidroxilo a partir de la absorbancia.
- En el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, puede seleccionarse una cantidad de grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ y una cantidad de grupo $-\text{PO}_4\text{H}_2$ como sea apropiado.
- En el presente documento de solicitud, la cantidad de grupo SO_3H y la cantidad de grupo $-\text{PO}_4\text{H}_2$ significan valores obtenidos por el mismo método que para la cantidad de grupo carboxilo después de que el negro de humo oxidado sea generado por el método en fase líquida, por ejemplo, la intensidad de la energía de unión en la superficie del negro de humo se mide usando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (Type S-Probe ESCA 2803, fabricado por Surface Science Instruments) para el negro de humo oxidado del que la sal de reducción en la suspensión generada por la oxidación en fase líquida ha sido retirada y además se ha retirado agua para identificar el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ y el grupo $-\text{PO}_4\text{H}_2$.

El negro de humo oxidado tiene un diámetro medio de partícula en el momento de ser dispersado en agua de preferiblemente 30 nm a 300 nm, más preferiblemente 40 nm a 270 nm, y aún más preferiblemente 50 nm a 250 nm.

5 En el presente documento de solicitud, el diámetro medio de partícula del negro de humo significa un diámetro de partícula con un tamaño de partícula acumulativo de 50% en distribución de tamaños de partícula acumulativos en base a volumen (un diámetro medio de partícula en volumen D50) medido por un aparato de medida de distribución de tamaños de partícula de tipo difracción láser.

En el método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, el negro de humo oxidado se suministra en un estado de suspensión acuosa a la etapa de neutralización.

10 Los ejemplos de un medio acuoso que dispersa el negro de humo oxidado incluyen agua y disolventes orgánicos solubles en agua; se prefiere el agua, especialmente agua desionizada, en vista de la economía y la seguridad.

La concentración del contenido en sólidos del negro de humo oxidado en la suspensión acuosa es preferiblemente 1,0% a 20,0% en masa, más preferiblemente 1,0% a 15,0% en masa, y aún más preferiblemente 1,0% a 10,0% en masa.

15 El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención realiza sobre una suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo la etapa de neutralización de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia de uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo, o después de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización, mezclar uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en una superficie del mismo.

20 El agente quelante soluble en agua puede ser uno o más seleccionados de los descritos anteriormente. La cantidad de contacto del agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en relación a 100 partes en masa del contenido en sólidos del negro de humo oxidado es también similar a la cantidad de contacto descrita anteriormente.

En la etapa de neutralización,

25 (i) después de que uno o más seleccionados del agente quelante soluble en agua y la sal del mismo se mezcle con la suspensión acuosa del negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo, el hidróxido de metal alcalino puede ser mezclado con el mismo para realizar el tratamiento de calentamiento/neutralización,

30 (ii) uno o más seleccionados del agente quelante soluble en agua y la sal del mismo y el hidróxido de metal alcalino pueden mezclarse simultáneamente con la suspensión acuosa del negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo para realizar el tratamiento de calentamiento/neutralización, o

35 (iii) después de que se mezcle el hidróxido de metal alcalino con la suspensión acuosa del negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo para realizar el tratamiento de calentamiento/neutralización, pueden ser mezclados con el mismo uno o más seleccionados del agente quelante soluble en agua y la sal del mismo.

40 El programa de tiempo de mezcla para la suspensión acuosa del negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo y uno o más seleccionados del agente quelante soluble en agua y la sal del mismo en la etapa de neutralización puede seleccionarse de (i) a (iii) como sea apropiado; mediante el tratamiento de calentamiento/neutralización en la etapa de neutralización, los componentes de impurezas metálicas contenidos en el negro de humo oxidado son eluidos gradualmente para ser reemplazados por metal alcalino.

El hidróxido de metal alcalino usado en la etapa de neutralización puede ser uno o más seleccionados de hidróxido de sodio, hidróxido de litio e hidróxido de potasio.

45 La cantidad de uso del hidróxido de metal alcalino en la etapa de neutralización, que puede determinarse como sea apropiado de acuerdo con el negro de humo oxidado a ser neutralizado, es preferiblemente la mezcla del hidróxido de metal alcalino con la suspensión acuosa del negro de humo oxidado para que un pH de la mezcla sea 6,0 a 12,0, más preferiblemente la mezcla del hidróxido de metal alcalino para que un pH de la mezcla sea 7,0 a 12,0, y aún más preferiblemente la mezcla del hidróxido de metal alcalino para que un pH de la mezcla sea 8,0 a 12,0.

50 El hidróxido de metal alcalino se mezcla con la suspensión acuosa del negro de humo oxidado para que un pH de la mezcla sea 6,0 a 12,0, y se realiza un calentamiento/neutralización, por lo que los iones metálicos multivalentes, especialmente iones metálicos divalentes (tales como iones de hierro, iones de cinc, iones de níquel, iones de magnesio e iones de calcio divalentes) capturados en la superficie del negro de humo oxidado son eluidos para ser reemplazados por el hidróxido alcalino, y los iones metálicos multivalentes eluidos forman el complejo quelato de ion

metálico multivalente junto con el agente quelante acuoso para ser soluble en agua y para ser disuelto en la suspensión, que puede ser retirado fácilmente por separación de membrana.

5 El hidróxido alcalino se añade preferiblemente en un estado de disolución acuosa a la suspensión acuosa del negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo, y los ejemplos del medio acuoso contenido en la disolución acuosa incluyen agua y disolventes orgánicos solubles en agua; se prefiere el agua, especialmente agua desionizada, en vista de la economía y la seguridad.

En la etapa de neutralización, el hidróxido alcalino se mezcla con la suspensión acuosa del negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo, y se realiza el tratamiento de calentamiento/neutralización.

10 La temperatura de calentamiento cuando se realiza el tratamiento de calentamiento/neutralización es preferiblemente 30 °C a 95 °C, más preferiblemente 60 °C a 95 °C, y aún más preferiblemente 80 °C a 95 °C.

15 En la etapa de neutralización, el tiempo durante el que la suspensión acuosa del negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo, el hidróxido alcalino y el agente quelante soluble en agua se mezclan unos con otros y son mantenidos es preferiblemente 30 minutos a 12 horas, más preferiblemente 1 hora a 8 horas, y aún más preferiblemente 2 horas a 5 horas.

20 El hidróxido de metal alcalino se mezcla con la suspensión acuosa del negro de humo oxidado para que un pH de la mezcla sea 6,0 a 12,0, y el tratamiento de neutralización se realiza con la temperatura y el tiempo descritos anteriormente, por lo que los iones metálicos multivalentes, especialmente los iones metálicos divalentes (tales como iones de hierro, iones de cinc, iones de níquel, iones de magnesio e iones de calcio divalentes) capturados en la superficie del negro de humo oxidado y los iones de metal alcalino son reemplazados unos por otros, y los iones metálicos multivalentes reemplazados por estos iones de metal alcalino forman el complejo quelato de ion metálico multivalente junto con el agente quelante acuoso y pueden ser retirados fácilmente en la etapa de separación y retirada como procedimiento posterior.

25 El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la presente invención, después de realizar la etapa de neutralización, realiza la etapa de separación y retirada de separar y retirar un complejo quelato de ion metálico multivalente de una disolución mixta obtenida en la etapa de neutralización usando una membrana de separación.

30 La membrana de separación usada en la etapa de separación y retirada, que no está limitada a una membrana de separación particular, es preferiblemente una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis.

La membrana de separación puede separar y retirar los iones metálicos multivalentes capturados en la superficie del negro de humo oxidado como complejo quelato de ion metálico multivalente, puede retirar una sal residual causada por un exceso de hidróxido alcalino hacia el exterior del sistema al mismo tiempo, y es eficaz en impedir la refloculación de las partículas de negro de humo oxidado.

35 El tratamiento de separación en la etapa de separación y retirada puede realizarse hasta el punto en que los iones metálicos multivalentes y la sal residual causada por el exceso de hidróxido alcalino pueden ser retirados suficientemente hacia el exterior del sistema; cuando el contenido del negro de humo oxidado es 20% en masa, por ejemplo, el tratamiento de separación se realiza hasta que la conductividad eléctrica de la dispersión acuosa llegue a ser preferiblemente 5 mS/cm o inferior, y más preferiblemente 2 mS/cm o inferior.

40 El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo para una composición de tinta para chorro de tinta realiza un tratamiento de separación centrífuga sobre una dispersión acuosa de negro de humo oxidado obtenida por el método de la presente invención para retirar un componente de grano grueso.

45 La dispersión acuosa de negro de humo oxidado obtenida por el método de la presente invención puede contener un componente de grano grueso tal como racimos grandes no dispersados y granos gruesos, que se retira preferiblemente de una manera clasificada por centrifugación.

Una centrífuga para realizar la centrifugación incluye, que no se limita a una centrífuga particular, puede ser una o más seleccionadas de una centrífuga vertical, una centrífuga horizontal y similares.

El tratamiento de separación centrífuga puede realizarse con la fuerza centrífuga de la centrífuga y un caudal ajustado de acuerdo con el número de presencia de un diámetro de partícula máximo diana.

50 Realizando el tratamiento de retirada clasificado, puede reducirse fácilmente el atascamiento de las boquillas cuando se usa la dispersión acuosa de negro de humo oxidado para composiciones de tinta para chorro de tinta.

La concentración se ajusta adicionalmente como sea apropiado, o se añade un aditivo a la dispersión acuosa de negro de humo oxidado o la dispersión acuosa de negro de humo para una composición de tinta para chorro de tinta obtenida por el método de la presente invención, por lo que puede prepararse una tinta para chorro de tinta.

El ajuste de la concentración puede realizarse añadiendo o retirando la dispersión acuosa para dar una concentración diana; ello puede realizarse de tal modo que la concentración del negro de humo oxidado sea 0,1% a 20% en masa, por ejemplo.

5 El aditivo puede ser uno o más seleccionados de un antiséptico, un humectante, una resina, un tensioactivo y similares.

10 Cuando se usa el humectante como aditivo, el humectante, que no está limitado a un humectante particular, puede ser uno o más seleccionados de unos que tienen dispersabilidad en agua, tales como un etilenglicol, un propilenglicol, un dietilenglicol, un glicerol, un dipropilenglicol, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, una amida, un éter, un ácido carboxílico, un éster, un alcohol, un sulfuro orgánico, un sulfóxido orgánico, una sulfona, un derivado de alcohol, un carbitol, un butilcarbitol, un celosolve, un derivado de éter, un aminoalcohol y una cetona.

Conteniendo el humectante en la composición de tinta para chorro de tinta, la velocidad de evaporación del medio acuoso en la composición de tinta puede ser reducida para impedir bloqueos.

15 Cuando se usa la resina como aditivo, la resina, que no está limitada a una resina particular, puede ser una o más seleccionadas de un poliéster, una melamina de poliéster, un copolímero de estireno-ácido acrílico, un copolímero de estireno-ácido acrílico-acrilato de alquilo, un copolímero de estireno-ácido maleico, un copolímero de estireno-ácido maleico-acrilato de alquilo, un copolímero de estireno-ácido metacrílico, un copolímero de estireno-ácido metacrílico-acrilato de alquilo, un copolímero de estireno-hemiestéer maleico, un copolímero de vinilnaftaleno-ácido acrílico, un copolímero de vinilnaftaleno-ácido maleico, y sales de los mismos, por ejemplo.

20 Conteniendo la resina en la composición de tinta para chorro de tinta, la fijación del negro de humo oxidado a una base de impresión puede ser mejorada.

25 Cuando se usa el tensioactivo como aditivo, el tensioactivo, que no está limitado a un tensioactivo particular, puede ser cualquiera de aniónicos, no iónicos y catiónicos; el tensioactivo aniónico puede ser uno o más seleccionados de una sal de ácido graso, una sal de éster alquilsulfato, un arilsulfonato de alquilo y similares, por ejemplo; el tensioactivo no iónico puede ser uno o más seleccionados de un éter de alquilo de polioxietileno, un éter de alquilarilo de polioxietileno y similares; y el tensioactivo catiónico puede ser uno o más seleccionados de una sal de alquilamina, una sal de amonio cuaternario y similares.

30 Según la presente invención, realizando sobre una suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo una etapa de neutralización de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia de uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo, o después de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización, mezclar uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo es, los iones metálicos multivalentes capturados por los grupos funcionales aniónicos en la superficie del negro de humo oxidado son capturados gradualmente por el agente quelante para ser reemplazados por iones metálicos alcalinos, y posteriormente, realizando una etapa de separación y retirada de separar y retirar los iones metálicos multivalentes capturados por el agente quelante, puede comunicarse al negro de humo oxidado un alto grado de dispersabilidad debido a la fuerza repulsiva de los iones metálicos alcalinos.

Por consiguiente, la presente invención puede proporcionar un método para producir fácilmente una dispersión acuosa de negro de humo oxidado que puede retirar altamente iones metálicos multivalentes y exhibir una estabilidad de dispersión excelente.

40 Ejemplos

Lo que sigue describe los detalles de la presente invención con referencia a ejemplos específicos junto con Ejemplos Comparativos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, el pH se midió por un método estipulado en JIS Z8802.

Ejemplo 1

45 (1) Preparación de una suspensión que contiene negro de humo oxidado

Se añadió negro de humo (TB#4500, fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.) en una cantidad de 150 g a 3.000 ml de una disolución acuosa de persulfato de sodio 2,0 N usando agua desionizada, y se trató a una temperatura de reacción de 90 °C y una velocidad de agitación de 300 rpm durante 3 horas, para someterse a una oxidación en fase líquida de la superficie del negro de humo.

50 Posteriormente, se lavó con agua una sal de reducción en la suspensión obtenida hasta que la conductividad eléctrica disminuyó a menos que 3 mS/cm usando una membrana de ultrafiltración (AHP-1010, fabricada por Asahi Kasei Corporation, corte molecular: 50.000) para realizar una purificación por desalinización. El pH de la suspensión que contenía el negro de humo oxidado obtenido fue pH 3.

5 A la suspensión que contenía el negro de humo oxidado lavada con agua (la concentración del contenido en sólidos del negro de humo oxidado: 5% en masa), se añadió dihidrogenoetilendiaminotetraacetato de disodio en una cantidad de 5% en masa por el contenido en sólidos del negro de humo oxidado (en relación a 100% en masa del contenido en sólidos del negro de humo oxidado), y se hizo reaccionar la mezcla a una temperatura de reacción de 25 °C y una velocidad de agitación de 300 rpm durante 15 minutos.

10 La suspensión de negro de humo obtenida mediante la reacción con el dihidrogenoetilendiaminotetraacetato de disodio se lavó con agua hasta que la conductividad eléctrica disminuyó a menos que 3 mS/cm usando una membrana de ultrafiltración (AHP-1010, fabricada por Asahi Kasei Corporation, corte molecular: 50.000) para realizar una purificación por desalinización, por lo que se obtuvo una suspensión que contenía el negro de humo oxidado con iones metálicos multivalentes separados preliminarmente.

(2) Tratamiento de neutralización

15 A la suspensión que contenía el negro de humo oxidado con iones metálicos multivalentes separados preliminarmente obtenida en (1), se añadió dihidrogenoetilendiaminotetraacetato de disodio en una cantidad de 5% en masa por el contenido en sólidos del negro de humo oxidado (en relación a 100% en masa del contenido en sólidos del negro de humo oxidado), se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio para que un pH de la suspensión llegara a ser 11, y se realizó una reacción de neutralización a una temperatura de reacción de 95 °C y una velocidad de agitación de 300 rpm durante 3 horas.

(3) Tratamiento de separación y retirada

20 Para la disolución mixta obtenida mediante la reacción de neutralización en (2), la sal residual y el agente quelante se lavaron con agua de nuevo usando una membrana de ultrafiltración (AHP-1010, fabricada por Asahi Kasei Corporation, corte molecular: 50.000), y se realizó un procedimiento de concentración para preparar una dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de negro de humo oxidado de 20% en masa.

Ejemplo 2

25 Se preparó una dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de negro de humo oxidado de 20% en masa de manera similar al Ejemplo 1, excepto que se usó nitrilotriacetato de trisodio en lugar de dihidrogenoetilendiaminotetraacetato de disodio tanto en (1) como (2) del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

30 Se preparó una dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de negro de humo oxidado de 20% en masa de manera similar al Ejemplo 1, excepto que la temperatura de reacción se cambió de 95 °C a 60 °C en (2) del Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó una dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de negro de humo oxidado de 20% en masa de manera similar al Ejemplo 1, excepto que no se añadió dihidrogenoetilendiaminotetraacetato de disodio tanto en (1) como (2) del Ejemplo 1.

35 Ejemplo Comparativo 2

Se preparó una dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de negro de humo oxidado de 20% en masa de manera similar al Ejemplo 1, excepto que no se añadió dihidrogenoetilendiaminotetraacetato de disodio en (2) del Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 3

40 Se preparó una dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de negro de humo oxidado de 20% en masa de manera similar al Ejemplo 1, excepto que no se realizó el tratamiento de calentamiento y que la reacción de neutralización se realizó a temperatura ambiente (25 °C) en (2) del Ejemplo 1.

45 En cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado obtenidas en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3, el contenido de cada uno de los componentes metálicos en las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado se calculó por el siguiente método. Los resultados se enumeran en la Tabla 1. En la Tabla 1, el contenido de cada uno de los componentes metálicos se enumera como una cantidad de metal (µg) contenida en 1 ml de la dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de 20% en masa.

Método para medir el contenido de componentes metálicos

50 Se añadió ácido nítrico líquido a cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado, y se sometió a una descomposición térmica, y el contenido de cada uno de los componentes metálicos se midió mediante un espectrómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICPS-7510, fabricado por Shimadzu Corporation).

ES 2 769 751 T3

Los resultados obtenidos se enumeran en la Tabla 1. Los valores en la tabla son las cantidades de los componentes metálicos individuales (μg) contenidas en 1 ml de la dispersión acuosa de negro de humo oxidado con una concentración de 20% en masa.

En la Tabla 1, “<0,1” significa “menos que 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ”.

5

[Tabla 1]

Elemento metálico	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Fe	0,9	0,9	1,0	8,0	4,0	3,0
Al	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5,0	< 0,1	< 0,1
Cr	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,0	< 0,1	< 0,1
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,0	1,8	1,0
Zn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,7	0,7	0,6
Ca	0,8	0,8	0,9	20	18	15
Mg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,0	1,8	1,5

($\mu\text{g}/\text{ml}$)

10 Posteriormente, en cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado obtenidas en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3, la estabilidad al calor (cambio de viscosidad), el diámetro medio de partícula y el diámetro máximo de partícula de floculados, la densidad óptica (O.D.), la tensión superficial y la conductividad eléctrica se midieron por los siguientes métodos. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Medida de la estabilidad al calor (cambio de viscosidad)

15 Cuando cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado se alojó en un recipiente sellado (volumen 100 ml) y se mantuvo en un calentador a 60 °C durante dos semanas, se midió el cambio de viscosidad de la dispersión acuosa de negro de humo oxidado entre inmediatamente después de iniciar el calentamiento y después de un lapso de dos semanas.

La viscosidad se midió usando un viscosímetro de tipo vibración rotacional (VM-100A-L, fabricado por Yamaichi Electronics Co., Ltd.).

Medida del diámetro medio de partícula (nm) y el diámetro máximo de partícula (nm) de floculados

20 Cuando cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado se alojó en un recipiente sellado (volumen 100 ml) y se mantuvo en un calentador a 60 °C durante dos semanas como se describió anteriormente, se midieron el diámetro medio de partícula y el diámetro máximo de partícula inmediatamente después de iniciar el calentamiento y después de un lapso de dos semanas.

25 El diámetro medio de partícula y el diámetro máximo de partícula, diámetros medios de partícula con un tamaño de partícula acumulativo de 50% (el diámetro medio de partícula D50) y 99% (D99), respectivamente, en distribución de tamaños de partícula acumulativos en base a volumen cuando se midió usando un aparato de medida de distribuciones de tamaños de partícula de tipo Doppler de láser heterodina (UPA modelo 9340, fabricado por Microtrac). Las partículas que experimentan un movimiento Browniano en una suspensión son irradiadas con luz láser por el aparato de medida de distribuciones de tamaños de partícula, y la intensidad del movimiento browniano, esto es, el diámetro de partícula, puede medirse a partir del grado de modulación de la frecuencia de luz dispersada modulada mediante el efecto Doppler.

30 Densidad óptica

35 Cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado se ajustó para ser diluida para dar una concentración de negro de humo oxidado de 3% en masa, y fue imprimida en una hoja de papel de copia (papel XEROX 4024) por un revestidor de barra #6, y se midió la densidad óptica (O.D.) usando un densitómetro Macbeth (RD-927, fabricado por Kollmorgen).

Tensión superficial

La tensión superficial de cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado se midió mediante un

instrumento de medida de la tensión superficial (DN, fabricado por Shimadzu Corporation).

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de cada una de las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado se midió mediante un aparato de medida de la conductividad eléctrica (CM-40V, fabricado por TOA Electronics Ltd.).

5

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1
Viscosidad (mPa·s)				
Inmediatamente después de iniciar el calentamiento	4,44	4,43	4,62	4,34
Después de 2 semanas de calentamiento	3,90	3,58	3,86	3,58
Diámetro medio de partícula (nm)				
Inmediatamente después de iniciar el calentamiento	148	149	149	146
Después de 2 semanas de calentamiento	148	146	148	153
Diámetro máximo de partícula (nm) inmediatamente después de iniciar el calentamiento	370	360	379	370
Después de 2 semanas de calentamiento	393	363	380	398
Densidad óptica (O.D.)	1,51	1,51	1,54	1,49
Tensión superficial (mN/m)	71,3	71,2	70,1	69,6
Conductividad eléctrica (mS/cm)	0,79	0,80	0,86	0,80

10 Se revela a partir de la Tabla 1 que las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado obtenidas en el Ejemplo 1 al Ejemplo 3, que se obtienen realizando sucesivamente sobre la suspensión en agua del negro de humo oxidado una etapa de mezclar el hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia del agente quelante soluble en agua y una etapa de separar y retirar el complejo quelato de ion metálico multivalente de la disolución mixta obtenida en la etapa previa usando la membrana de separación, causa que todos los iones metálicos multivalentes, o iones de Fe, iones de Al, iones de Cr, iones de Ni, iones de Zn, iones de Ca e iones de Mg, sean altamente retirados.

15 Se revela a partir de la Tabla 2 que las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado obtenidas en el Ejemplo 1 al Ejemplo 3, que se preparan mediante las etapas y con los iones metálicos multivalentes altamente retirados, son pequeñas en el cambio de viscosidad y los cambios en el diámetro medio de partícula y el diámetro máximo de partícula de floculados, exhiben una estabilidad de dispersión excelente, son excelentes en densidad óptica, tensión superficial y conductividad eléctrica, y pueden exhibir características excelentes cuando se usen para composiciones de tinta para chorro de tinta.

20 En contraste, se revela a partir de la Tabla 1 que las dispersiones acuosas de negro de humo oxidado obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1 al Ejemplo Comparativo 3, que se obtienen realizando un calentamiento/neutralización sin añadir el agente quelante soluble en agua (Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo Comparativo 2) o realizando una neutralización sin calentamiento (Ejemplo Comparativo 3) sobre la suspensión en agua del negro de humo oxidado, contienen cualquiera de los iones metálicos multivalentes, o iones de Fe, iones de Al, iones de Cr, iones de Ni, iones de Zn, iones de Ca e iones de Mg, en una alta concentración.

25 Se revela a partir de la Tabla 2 que la dispersión acuosa de negro de humo oxidado obtenida en el Ejemplo

Comparativo 1, que contiene los iones metálicos multivalentes en alta concentración, es grande en el cambio en el diámetro medio de partícula de floculados, particularmente bajo calentamiento, es inferior en estabilidad de dispersión, es inferior en densidad óptica y tensión superficial, y no es duradera frente a un uso práctico cuando se usa para composiciones de tinta para chorro de tinta.

- 5 La presente invención puede proporcionar un método para producir fácilmente una dispersión de negro de humo oxidado que puede retirar altamente iones metálicos multivalentes y exhibir una estabilidad de dispersión excelente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado realizando sucesivamente sobre una suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo:
 - 5 una etapa de neutralización de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización en presencia de uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo o, después de mezclar un hidróxido de metal alcalino y realizar un calentamiento/neutralización, mezclar uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo; y
 - 10 una etapa de separación y retirada de separar y retirar un complejo quelato de ion metálico multivalente de una disolución mixta obtenida en la etapa de neutralización usando una membrana de separación.
2. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 1, en donde en la etapa de neutralización, el hidróxido de metal alcalino se mezcla con la suspensión acuosa de negro de humo oxidado para que un pH de la mezcla sea 6 a 12.
3. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 1, en donde el agente quelante soluble en agua es un ácido aminocarboxílico y una sal del mismo.
4. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 2, en donde el agente quelante soluble en agua es un ácido aminocarboxílico y una sal del mismo.
5. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 1, en donde la suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo se obtiene sometiendo negro de humo a un tratamiento de oxidación por un método en fase líquida, mezclando el negro de humo con uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en una condición de pH 2 a pH 4, y separando preliminarmente después los iones metálicos multivalentes usando una membrana de separación.
6. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 2, en donde la suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo se obtiene sometiendo negro de humo a un tratamiento de oxidación por un método en fase líquida, mezclando el negro de humo con uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en una condición de pH 2 a pH 4, y separando preliminarmente después los iones metálicos multivalentes usando una membrana de separación.
7. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 3, en donde la suspensión acuosa de negro de humo oxidado que tiene uno o más grupos funcionales aniónicos en una superficie del mismo se obtiene sometiendo negro de humo a un tratamiento de oxidación por un método en fase líquida, mezclando el negro de humo con uno o más seleccionados de un agente quelante soluble en agua y una sal del mismo en una condición de pH 2 a pH 4, y separando preliminarmente después los iones metálicos multivalentes usando una membrana de separación.
8. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 1, en donde la membrana de separación es una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis.
9. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 2, en donde la membrana de separación es una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis.
10. El método para producir una dispersión acuosa de negro de humo oxidado según la reivindicación 3, en donde la membrana de separación es una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de ósmosis inversa (RO) o una membrana de electrodiálisis.