

P.- 41.776

VTH/hk

N 368

367850

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-09</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KONINKLIJKE ZWAVELZUURFABRIEKEN v/h KETJEN
N.V.

~~entidad de nacionalidad~~ compañía holandesa de responsabilidad
limitada
con domicilio en Nieuwendammerkade 1-3 Amsterdam, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACION DE NEGRO DE HUMO
CON EL FIN DE MEJORAR LAS PROPIEDADES DEL MISMO CO-
MO PIGMENTO PARA TINTAS".
(Clase Internacional C09c).



La invención se refiere a un procedimiento para la modificación de negro de humo para el propósito de mejorar las propiedades del mismo como pigmento para tintas, y más particularmente para mejorar la fluidez o "extensión" de la tinta en la que se incorpora el negro de humo.

Es conocido el empleo de negro de humo como pigmento negro en tintas.

Un tal negro de humo debe ser fácilmente dispersable en la mezcla de tintas y dar a la tinta una negrura satisfactoria, un poder cubriente adecuado y una buena fluidez. Los negros de humo que son apropiados para impartir estas propiedades a las tintas se caracterizan por un pequeño tamaño de partícula (del orden de magnitud de 15 a 30 $m\mu$), una superficie relativamente pequeña (25 a 125 m^2/g) y un bajo factor de absorción de aceite (0,5 a 1,2 cm^3 de aceite por gramo de negro de humo). Tales negros de humo tienen usualmente una estructura denominada "baja". Se sabe que estas propiedades del negro de humo como pigmento pueden regularse en mayor o menor extensión por elección del procedimiento por el cual se prepara el negro de humo en la técnica y, en un procedimiento particular, por la elección de las condiciones de reacción. Se han propuesto ya también métodos en los cuales, por un post-tratamiento del negro de humo con, por ejemplo, agentes oxidantes, pueden mejorarse ciertas propiedades del mismo como pigmento para tintas.

Para tintas con un alto contenido de negro de humo (hasta 20 a 25% en peso), que se utilizan entre otras aplicaciones para la impresión de libros y offset, la pro



5 piedad de "fluidez" tiene una importancia muy grande.
Los negros de canales son de uso general para esta fina-
lidad, recibiendo la denominación de pigmentos de "flui-
dez" larga". Los negros de hornos como tales no son ade-
cuados para este fin, dado que, especialmente en el caso
de concentraciones mayores de pigmento, desmerecen en su
aptitud para dar a estas tintas una fluidez suficiente.
Aunque la causa de esta diferencia de comportamiento en-
tre los negros de canales y de hornos no se conoce toda-
10 vía por completo, se ha supuesto que dicha diferencia de-
be estar relacionada con el contenido de sustancias vo-
látiles en las distintas clases de negro de humo. El con-
tenido de sustancias volátiles da una indicación concer-
niente a la cantidad de oxígeno y/o otros gases que es-
15 tán física y/o químicamente combinados en la superficie,
y es la pérdida de peso en porcentaje del negro de humo
seco por calentamiento a 925°C durante 7 minutos. Los
negros de canales tienen un contenido de constituyentes
volátiles de 5% en peso como mínimo; los negros de hor-
20 nos tienen un contenido de 1% en peso como máximo de di-
chos constituyentes.

En vista del hecho de que el procedimiento de
canales es un procedimiento que posee poco atractivo eco-
nómico, puesto que sólo una parte del material de partida
25 es convierte en negro de humo, se han hecho activas inves-
tigaciones en busca de métodos para elevar el contenido de
sustancias volátiles de los negros de humo por medio de
un post-tratamiento. Se han propuesto ya cierto número
de post-tratamientos que consisten en que el negro de hor-
30 nos se oxida en la superficie con, por ejemplo, oxígeno,



5 ozono, óxidos de nitrógeno y/o ácido nítrico. Una dificultad del post-tratamiento de oxidación con oxígeno es que en el procedimiento se pierde una parte del negro de humo. El post-tratamiento de oxidación con ozono es bastante caro. Una dificultad de la oxidación en fase húmeda con ácido nítrico es que en tal caso se empeora la dispersabilidad del pigmento, dado que un procedimiento en fase húmeda da lugar siempre a un producto más o menos granular. Esto hace que sea necesaria la molienda del pigmento después del post-tratamiento, por ejemplo en un molino de chorro, a fin de obtener nuevamente una buena dispersabilidad.

15 En todos los post-tratamientos de oxidación conocidos, a fin de convertir un negro de humo en un pigmento "fluidez larga", se considera necesario aumentar el contenido de constituyentes volátiles hasta 2% en peso como mínimo, lo cual requiere un exceso de agente oxidante y/o tiempos de reacción largos. Para uso en tintas offset y de impresión de libros, el contenido de sustancias volátiles debe incluso aumentarse a más de 10% en peso (Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, 2ª impresión, (1964), vol. 4 págs. 275-276, en particular pág. 276, líneas 2 y 3).

25 Se ha encontrado ahora que la aptitud de los negros de humo para dar a las tintas la gran fluidez deseada, al mismo tiempo que se mantienen las restantes propiedades como pigmento y sin que se aumente simultáneamente en extensión considerable el contenido de sustancias volátiles, puede aumentarse muy acusadamente haciendo reaccionar el negro de humo en estado seco con tri-

30



óxido de azufre gaseoso. En este post-tratamiento, no se produce pérdida alguna de material.

5 El presente procedimiento ha demostrado ser valioso en particular para el tratamiento de negros de hornos, negros que, como tales, especialmente en aquellos casos en que se emplean en altas concentraciones en la tinta, como es usual en las tintas de impresión de libros y tintas offset, no imparten fluidez alguna a las tintas, o imparten una fluidez prácticamente nula. El procedimiento puede, no obstante, aplicarse también ventajosamente a otras clases de negro de humo, así como a negro de humo que tenga un contenido relativamente alto de sustancias volátiles, por ejemplo a negro de canales, o a negro de hornos que haya sido post-tratado ya por oxidación, en cuyo caso la aptitud de tales negros para dar fluidez a la tinta puede aumentarse ulteriormente de manera sustancial. Asimismo, el procedimiento se puede aplicar ventajosamente a negros de humo que se hayan obtenido con ayuda de un quemador de los denominados "de alta energía".

20 En el presente procedimiento, el contenido de sustancias volátiles del negro de humo se aumenta sólo en pequeño grado, mientras que la aptitud para dar fluidez a la tinta después del tratamiento con SO_3 es comparable a la capacidad de "fluidez" de los negros de humo con un contenido de sustancias volátiles de 5% ó más en peso, o incluso excede a la capacidad de "fluidez" de tales negros de humo. Así pues, en este aspecto, el negro de humo tratado con SO_3 difiere esencialmente de los negros de hornos que han sido post-tratados por oxidación.



La temperatura a la que se hace reaccionar el negro de humo con el SO_3 puede variar dentro de amplios límites. El SO_3 reacciona ya con el negro de humo a la temperatura ambiente. A temperaturas superiores, el tiempo de reacción se hace, lógicamente, sustancialmente más corto. Por encima de 300°C , no obstante, se produce una descomposición del producto final en los materiales de partida. En la práctica, una temperatura comprendida entre 100 y 300°C ha demostrado ser muy satisfactoria, siendo preferible una temperatura de 200°C aproximadamente.

El negro de humo se seca previamente hasta un contenido de humedad, determinado con reactivo de Karl Fischer, inferior a $0,1\%$ en peso. Este secado puede efectuarse, por ejemplo, calentando el negro de humo a una temperatura comprendida entre 120 y 200°C durante un período de tiempo corto.

La reacción del negro de humo con cantidades pequeñas de trióxido de azufre, por ejemplo $0,05$ g. de SO_3 por 100 g. de negro, produce ya un efecto apreciable. En muchos casos, se ha demostrado que $0,1$ g. de SO_3 por 100 g. de negro es suficiente ya para obtener la mejora deseada en la capacidad de fluir. El pH del negro se disminuye por el tratamiento con SO_3 . El pH de los negros de hornos, que usualmente es superior a 7 , descien- de por debajo de 6 por el tratamiento con SO_3 . La mayoría de los otros negros para tinta, y asimismo los negros de hornos que han sido post-tratados por oxidación, tienen un pH que está comprendido entre 3 y $4,5$. La cantidad de SO_3 que hace reaccionar de acuerdo con el presente procedimiento con el negro de humo se elige de tal manera que



el pH del negro se lleve a un valor comprendido entre 2 y 6 y preferiblemente entre 2,5 y 5. Un pH inferior a 2 se considera inadmisibile para un pigmento de tintas, por lo que la cantidad de SO_3 que se hace reaccionar con el negro se elige de tal manera que no sea superior a 2 g por 100 g de negro.

La cantidad deseada de trióxido de azufre puede hacerse reaccionar con el negro de humo de diversas maneras. La cantidad deseada de trióxido de azufre gaseoso puede incorporarse a una cantidad de negro de humo, por cargas a la temperatura ambiente, y la temperatura puede aumentarse después a, por ejemplo $180^{\circ}C$, mientras que se agita continuamente el negro. Con cantidades pequeñas de SO_3 , es suficiente un tiempo de contacto de 5 a 10 minutos a la temperatura de reacción para hacer que el trióxido de azufre reaccione por completo. Con cantidades mayores de SO_3 , puede ser deseable aumentar el tiempo de contacto hasta 30 minutos. Puede también llevarse primeramente el negro a la temperatura de reacción, después de lo cual se incorpora el SO_3 gaseoso al negro mientras se agita éste. En la práctica, se prefiere este último método. En este caso, se introduce el SO_3 en el negro de humo con ayuda de un gas portador, por ejemplo nitrógeno o aire. Como fuente de SO_3 puede utilizarse óleum y se pasa a su través nitrógeno, por ejemplo, de tal manera que el SO_3 es arrastrado por la corriente de nitrógeno. El suministro de SO_3 y nitrógeno al recipiente de reacción, en el cual se agita el negro de humo a la temperatura de reacción, se interrumpe tan pronto como se ha introducido la cantidad deseada de SO_3 . Después de ello, se prosigue la



reacción durante algún tiempo más (30 minutos como máximo) mientras se agita. Una vez que se ha enfriado el negro de humo, es inmediatamente adecuado para su incorporación a una tinta.

5 Para determinar la cantidad de SO_3 que debe pasarse, puede emplearse como indicación el pH del negro de humo tomando muestras del mismo durante la reacción, determinando el pH de las muestras e interrumpiendo el suministro de SO_3 en el momento en que se alcanza un pH especificado, después de lo cual se prosigue todavía la reacción durante algún tiempo más.

10 Si se desea, el pH del negro de humo tratado puede aumentarse por medio de amoníaco gaseoso hasta 6 ó más, sin sobrepasar un máximo de 9,0. La propiedad que posee el negro de humo de dar a la tinta una buena fluidez se mantiene también en ese caso.

15 Se ha encontrado también posible, en el caso de que se haya añadido demasiado SO_3 , corregir el pH excesivamente bajo por calentamiento del negro de humo tratado a una temperatura superior a 300°C hasta un máximo de 390°C durante algún tiempo (por ejemplo, 5 a 10 minutos) mientras que se agita y se pasa nitrógeno a su través, durante cuyo tratamiento se expulsa una parte del SO_3 . Puede conseguirse también un aumento del pH mezclando el negro de humo -
20 tratado con negro de humo sin tratar y agitando esta mezcla durante algún tiempo a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C , por ejemplo a 180°C .

25 Aunque es posible expulsar SO_3 de este modo, debe tenerse en cuenta que el negro de humo modificado no es
30 un negro de humo sobre el cual esté adsorbido el SO_3 , sino



que es un negro de humo con SO_3 unido químicamente y/o físicamente de manera fuerte. El SO_3 no se puede eliminar por operaciones de lavado con agua.

5 Aunque en el presente procedimiento se parte preferiblemente de negro de humo pulverulento (esponjoso) como el que se produce en el procedimiento de preparación de negro de humo, el método puede aplicarse también a negro de humo en nódulos.

10 Se verá evidentemente que este procedimiento puede llevarse a cabo también de modo continuo, por ejemplo, introduciendo negro de humo y nitrógeno cargado de SO_3 continuamente en un tambor rotatorio que se mantiene a la temperatura de reacción, estando situado el tambor por ejemplo, en un ángulo tal con respecto al plano horizontal que el tiempo durante el cual el negro de humo
15 permanece a la temperatura de reacción es suficiente para hacer que el SO_3 reaccione por completo con el negro de humo.

20 A continuación sigue un cierto número de Ejemplos que ilustran la invención con detalle sin que, no obstante, limiten la misma.

Ejemplo I

25 Un negro de hornos con una estructura baja (tipo CR) se secó hasta un contenido de humedad (determinado por el método de Karl Fischer) inferior a 0,1% en peso 100 g. de este negro de hornos seco se calentaron en un recipiente a 180°C mientras se agitaba. 2 litros de nitrógeno, que contenían 0,1 g. de trióxido de azufre, se pasaron a, través del negro de humo a una velocidad de 1 litro
30

24 JUN 1969

por minuto mientras se agitaba continuamente. El gas de salida no contenía nada de SO_3 . La mezcla de reacción se agitó después durante otros 20 minutos. Evidentemente, el trióxido de azufre había reaccionado completamente con el negro de humo. El negro de humo tratado no tenía olor a SO_3 . La tabla A da cierto número de datos que se determinaron con respecto al negro de humo tratado y al negro de humo de partida.

TABLA A

	Negro de humo de partida (tipo CR)	Negro de humo tratado
10		
Area de N_2 en m^2/g por el método B.E.T.	80	80
Absorción de aceite en cm^3/g	0,80	0,80
15		
Contenido de sustancias volátiles en % en peso	0,6	0,7
pH	9,0	4,0
Fluidez de la tinta en cm (5 partes de pigmento en 25 partes de barniz de secado rápido)	0	30
20		
Dispersión después de:		
1 operación de molienda	20 μ	20 μ
2 operaciones de molienda	8 μ	8 μ
4 operaciones de molienda	< 3 μ	< 3 μ

En el caso del negro de humo para tintas comercialmente asequibles Regal 400 R (un producto de Cabot Corporation), que tiene una superficie de $95 m^2/g$, una absorción de aceite de $0,75 ml/g$ y un contenido de sustancias volátiles de 2,5% en peso, se encontró una fluidez de tinta de 24,2 cm por el mismo ensayo de fluidez.

30 Explicación de los métodos de determinación empleados.



La absorción de aceite del negro de humo es el número de cm^3 de aceite por gramo de negro de humo que es necesario como mínimo para formar una pasta dura con el negro de humo.

5 El porcentaje de constituyentes volátiles es la pérdida de peso en porcentaje del negro de humo seco por calentamiento a 950°C durante 7 minutos en condiciones tales que no se produce oxidación alguna del negro de humo.

10 Por el pH del negro de humo se entiende el pH de una mezcla de negro de humo y agua destilada obtenida por agitación de 1 g de negro de humo en 75 cm^3 de agua durante 2 minutos.

15 La fluidez de la tinta en la que se incorporó el negro de humo como pigmento se determinó por el siguiente procedimiento normalizado:

Se preparó una tinta a partir del pigmento mezclando un número de partes de pigmento en un número de partes de barniz de secado rápido en un molino de tres rodillos. Se pasó la tinta por el molino de tres rodillos - cuatro veces; la dispersión fué entonces satisfactoria. Inmediatamente después de la preparación, se transfirieron $0,5 \text{ cm}^3$ de esta tinta con una pipeta de tintas (I.G.T.) a un medidor de fluidez constituido por una placa de vidrio rectangular gruesa en la que existía un cierto número de aberturas en forma de hemisferio y de $0,5 \text{ cm}^3$ de capacidad en las proximidades de uno de los lados cortos. Estas aberturas se llenaron con la tinta mientras se mantenía la placa horizontal. La placa se mantuvo después en esta posición durante otras 20 horas, y seguidamente se -

20

25

30



colocó en un ángulo de 80° con respecto al plano horizontal, con las aberturas llenas de tinta en la parte superior. Al cabo de 10 minutos, se midió la longitud de la vena de tinta producida. Esta longitud, expresada en cm
5 es una medida de la fluidez de la tinta.

La dispersión del negro de humo en la tinta se determinó después de una, dos y cuatro operaciones de molienda en un molino de tinta de tres rodillos con el medidor de finura de molienda NPRI ó medidor de finura de tintas de acuerdo con los métodos de Ensayo Normalizados NP IRI 1949/1955 - DL. El medidor de finura de molienda
10 está constituido por un bloque metálico oblongo en el cual está dispuesta en el sentido de su longitud una ranura ancha que gradualmente se hace más profunda y a lo largo de la cual hay una escala de profundidad de la ranura,
15 que va desde 0 hasta 25 micras. En la parte más profunda de la ranura se introduce una gota de tinta que sobresale por encima de la ranura. La tinta se desplaza a lo largo de la ranura en la dirección de la profundidad decreciente con ayuda de un rascador especial. Los granos de pigmento que tienen un diámetro mayor que la profundidad de la ranura en un punto dado serán fragmentados por el rascador. Se crea una huella de veta en la ranura. El punto de la escala en el que comienzan dichas vetas indica el límite superior del diámetro de los granos de pigmento en la tinta. Esta lectura, expresada en micras, es una medida de la dispersión del negro de humo y al mismo tiempo una medida de la dispersabilidad del negro de humo en la tinta.

30



Ejemplo II

100 g del mismo negro de humo que se utilizó como material de partida en el Ejemplo I se calentaron a 180°C en un recipiente mientras se agitaba. Se pasaron a través del negro de humo 7,5 litros de nitrógeno que contenían 1,0 g de trióxido de azufre, a un ritmo de 1,5 litros por minuto mientras se agitaba el negro de humo continuamente. El gas de salida no contenía nada de SO₃. Una vez que se hubo pasado a su través el nitrógeno, el negro de humo se mantuvo a la temperatura de 180°C durante otros 5 minutos. Una parte del negro se llevó a un pH de 7,0 haciendo pasar amoníaco gaseoso a su través a 180°C. La Tabla B da cierto número de datos que se determinaron con respecto a los negros de humo tratados y al negro de humo de partida.

TABLA B

	Negro de humo de partida (tipo CR)	Negro de humo tratado.	Negro de humo tratado, neutralizado con amoníaco
Área de N ₂ en m ² /g por el método B.2E.T.	80	80	80
Absorción de aceite en cm ³ /g	0,8	0,8	0,8
Contenido de sustancias volátiles en % en peso	0,6	0,9	0,9
pH	9,0	3,0	7,0
Fluidez de la tinta en cm (5 partes de pigmento en 25 partes de barniz de secado rápido)	0	40	25
Dispersión después de:			
1 operación de molienda	20 μ	20 μ	20 μ
2 operaciones de molienda	8 μ	8 μ	8 μ
4 operaciones de molienda	< 3 μ	< 3 μ	< 3 μ



Ejemplo III

5 15 litros de nitrógeno que contenían 2,0 g de trióxido de azufre se pasaron a través de 100 g del mismo negro de humo que se utilizó como material de partida en el Ejemplo I a 180°C y a un ritmo de 1,5 litros por minuto, con agitación. El gas de salida no contenía, hablando en términos prácticos, nada de SO₃. Se encontró que una muestra del negro de humo tratado de este modo tenía un pH de 2,0, el cual debe considerarse como indeseable para su aplicación como pigmento de tintas en ciertos - casos. El negro de humo tratado se calentó después durante 10 minutos a una temperatura de 390°C mientras se pasaba nitrógeno a través (1,5 litros por minuto), agitando al mismo tiempo. Después de este post-tratamiento, se encontró que el pH del negro de humo se había elevado a 3,0, y se halló que las restantes propiedades del negro eran similares a las del negro de humo tratado en el Ejemplo I.

15 Este Ejemplo ilustra el hecho de que, si se desea, puede efectuarse una corrección en el caso de un suministro de SO₃ tal que el negro de humo haya alcanzado un valor de pH demasiado bajo.

Ejemplo IV

20 Un negro de hornos granulado en seco (tipo SAF, negro de humo con estructura alta) se secó hasta un contenido de humedad inferior a 0,1% en peso. 10 litros de nitrógeno que contenían 1,0 g de SO₃ se pasaron a través de 100 g de este negro de humo seco a 180°C a un ritmo de 1 litro por minuto, mientras se agitaba. El negro se agi



tó después durante otros 30 minutos a 180°C. La Tabla C da cierto número de datos que se determinaron con respecto al producto obtenido y al negro de humo de partida.

TABLA C

	Negro de humo de partida (negro de hornos SAF)	Negro de humo tratado
5		
Area de N ₂ en m ² /g por el método B.E.T.	125	125
Absorción de aceite en cm ³ /g	1,18	1,18
10		
Contenido de sustancias volátiles en % en peso	0,6	1,0
pH	9,0	3,0
Fluidez de la tinta en cm (3,5 partes de pigmento en 25 partes de barniz de secado rápido)	0	29
15		
Dispersión después de:		
1 operación de molienda	25 μ	25 μ
2 operaciones de molienda	12 μ	12 μ
4 operaciones de molienda	< 3 μ	< 3 μ

Ejemplo V

20 1,5 litros de nitrógeno que contenían 0,15 g de trióxido de azufre se pasaron a través de 100 g de negro de canales seco (Spheron 9, un negro de humo producido por Cabot Corporation) a 180°C a un ritmo de 1 litro por minuto con agitación. El negro de humo se calentó después durante otros 30 minutos a 180°C, con agitación. El negro obtenido se ensayó en tintas. Las propiedades del negro de humo obtenido se inspeccionan en la Tabla D junto a las del negro de partida.

25

30



TABLA D

	Negro de humo de partida (Spheron 9)	Negro de humo tratado	
5	Area de N ₂ en m ² /g por el método B.E.T.	105	105
	Absorción de aceite en cm ³ /g	1,10	1,10
	Contenido de sustancias volátiles en % en peso	5,0	5,1
	pH	5,0	4,0
10	Fluidez de la tinta en cm (1,5 partes de pigmento en 25 partes de barniz de secado rápido)	23 cm	32 cm
	Dispersión después de:		
	1 operación de molienda	20 μ	20 μ
	2 operaciones de molienda	8 μ	8 μ
	4 operaciones de molienda	< 3 μ	< 3 μ

1.5 Se deduce también evidentemente de este Ejemplo que la aptitud de un negro de humo de tintas renombrado para dar fluidez a las tintas resulta mejorada considerablemente por el tratamiento con SO₃.

Ejemplo VI

20 En este Ejemplo, se partió del negro de humo que se obtiene en la preparación de acetileno (LTD 237, producido por Chemische Werke Huls).

25 3 litros de nitrógeno que contenían 0,3 g de SO₃ se pasaron a través de 100 g de negro de humo seco a 180°C a un ritmo de 1 litro por minuto, con agitación. El negro se agitó después durante otros 30 minutos a - 180°C.

30 En la Tabla E se da cierto número de datos que se determinaron con respecto al producto obtenido y al negro de humo de partida.

24 JUN 

TABLA E

	Negro de humo de partida (LTD 237)	Negro de humo tratado	
5	Area de N ₂ en cm ² /g por el método B.E.T.	66	66
	Absorción de aceite en cm ³ /g	1,48	1,48
	Contenido de sustancias volátiles en % en peso	3,2	3,3
	pH	6,5	4,3
10	Fluidez de la tinta en cm(3,0 partes de pigmento en 25 partes de barniz de secado rápido)	0	18
	Dispersión después de:		
	1 operación de molienda	20 μ	20 μ
	2 operaciones de molienda	8 μ	8 μ
	4 operaciones de molienda	< 3 μ	< 3 μ

15 Ejemplo VII

Un negro de hornos granulado en seco (tipo CR con estructura baja) se secó hasta un contenido de humedad inferior a 0,1% en peso. 2,5 litros de nitrógeno, que contenían 0,25 g de SO₃, se pasaron a través de 100 g de este negro de humo seco a 240°C y a un ritmo de 1 litro por minuto, con agitación. El negro se agitó después durante otros 15 minutos a 240°C. Se determinaron cierto número de datos con respecto al producto obtenido y al producto de partida, los cuales se dan en la Tabla F.

25

24 JUN

TABLA F

	Negro de humo de partida (Tipo CR)	Negro de humo tratado
5	Area de N ₂ en m ² /g por el método B.E.T.	80
	Absorción de aceite en cm ³ /g	0,8
	Contenido de sustancias volátiles en % en peso	0,6
	pH	9,0
	Fluidez de la tinta en cm (5 Partes de pigmento en 25 partes de barniz de secado rápido)	0
10		30
	Dispersión después de:	
	1 operación de molienda	20 μ
	2 operaciones de molienda	8 μ
	4 operaciones de molienda	< 3 μ

15 Se deduce también evidentemente de este Ejemplo que un negro de humo que, incorporado a una tinta en una relación en peso de pigmento: barniz = 1:5, no da a la tinta fluidez alguna, proporciona a la tinta una fluidez excelente después del tratamiento con SO₃ cuando se incorpora a la tinta en la misma relación en peso.

20

Ejemplo VIII

Un negro de hornos granulado en seco (tipo CR con estructura baja) se secó hasta un contenido de humedad inferior a 0,1% en peso. 2 litros de nitrógeno que -

25 contenían 0,2 g de SO₃ se pasaron a través de 100 g de este negro de humo seco a 120°C a un ritmo de 1 litro por minuto, con agitación. El negro se agitó después durante otros 15 minutos a 120°C. En la tabla G se dan cierto número de datos que se determinaron con respecto al producto

30 obtenido y al producto de partida.



TABLA G

	Negro de humo de partida (tipo CR)	Negro de humo tratado	
5	Area de N ₂ en m ² /g por el método B.E.T.	80	80
	Absorción de aceite en cm ³ /g	0,8	0,8
	Contenido de sustancias volá tiles en % en peso	0,6	0,8
	pH	9,0	3,3
10	Fluidez de la tinta en cm (5 partes de pigmento en 25 partes de barniz de secado rápido)	0	40
	Dispersión después de:		
	1 operación de molienda	20 μ	20 μ
	2 operaciones de molienda	8 μ	8 μ
15	4 operaciones de molienda	< 3 μ	< 3 μ

De este Ejemplo se deduce evidentemente que -
puede obtenerse un buen resultado con el presente proce-
dimiento incluso a 120°C.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada
en Holanda, el 30 de Mayo de 1.968, bajo el N° 6807617,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

25 , REIVINDICACIONES

30 Los puntos de invención propia y nueva que se



presentan para que sean objeto de esta solicitud, de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la modificación de negro de humo con el fin de mejorar las propiedades del mismo como pigmento para tintas, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar negro de humo en estado seco con trióxido de azufre gaseoso.

10 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de trióxido de azufre que se hace reaccionar con el negro de humo se elige de tal manera que el negro de humo tiene un pH comprendido entre 2 y 6 después del tratamiento.

15 3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la cantidad de trióxido de azufre que se hace reaccionar con el negro de humo está comprendida entre 0,05 y 2,0% en peso referida al negro.

20 4.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar negro de humo con un contenido de humedad inferior a 0,1% en peso con trióxido de azufre.

25 5.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el trióxido de azufre se hace reaccionar con el negro de humo a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C.

30 6.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el negro de humo se pone en contacto con la cantidad deseada de trióxido de azufre a la temperatura ambiente y la reac-



ción entre el negro de humo y el trióxido de azufre se produce después por elevación de la temperatura hasta un máximo de 300°C.

5 7.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el negro de humo se calienta a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C y la cantidad deseada de trióxido de azufre se pasa después por el negro de humo con ayuda de un gas portador.

10 8.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el tiempo de contacto entre el negro de humo y el trióxido de azufre a la temperatura de reacción está comprendido entre 1 y 30 minutos.

15 9.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el pH del negro de humo tratado se modifica si se desea por calentamiento del negro de humo tratado durante algún tiempo a una temperatura superior a 300°C mientras que se hace pasar
20 nitrógeno o aire a su través.

10.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el pH del negro de humo tratado se modifica si se desea por calentamiento del negro de humo tratado durante algún tiempo
25 con negro de humo sin tratar a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C.

30 11.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que el negro de humo tratado con trióxido de azufre se trata posteriormente con NH_3 con el fin de aumentar el pH del negro de humo.



JUN. 1971

12.- Procedimiento para la modificación de negro de humo con el fin de mejorar las propiedades del mismo como pigmento para tintas.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

10

Alberto de Miguero
Por Fomentar