

P.- 44.242

Serial No. 810.811

377 962

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLAS. E09
SUBCLAS. e

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CABOT CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 125 High Street, Boston, Massachusetts,
Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN NEGRO DE HUMO
MODIFICADO"

(Clase Internacional C09c)

5-4-73



La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento posterior de negros de humo, para modificar sus características de superficie, y a los productos nuevos y mejorados de negro de humo modificado producidos por el procedimiento. Más en particular, la invención se refiere a un procedimiento nuevo y muy eficaz para tratar posteriormente negros de humo, mediante el cual se modifican las propiedades de superficie de los negros de humo, y que implica tratar los negros de humo con una combinación de aditivos que comprende ozono y un óxido de nitrógeno. Además, esta invención se refiere a los productos nuevos y mejorados de negro de humo preparados por el nuevo procedimiento de la presente invención.

Normalmente, el uso de negro de humo como ingrediente en formulaciones de tinta para imprimir en negro es no solo muy adecuado, sino también muy deseable. Las formulaciones de tinta para imprimir en negro comprenden usualmente negro de humo dispersado en un medio líquido consistente en productos matizadores, aceite, barnices o agua, y otros compuestos. Sin embargo, desgraciadamente, la preparación de un pigmento de negro de humo adecuado para ser usado en la formulación de sistemas de tinta negra, tales como sistemas de tintas litográficas, ha sido un problema continuo en la industria del negro de humo. En este problema hay inherentes dos factores de complicación extraordinarios, concretamente las propiedades especializadas que se requieren del pigmento de negro de humo, y el estado físico en que se suministra en pigmento a los fabricantes de formulaciones de tinta para imprimir en negro.

30

En general, los negros de humo más deseables y

28-3-70

- 2 -

377962



1 AB

eficaces adecuados para ser usados en la formulación de
 sistemas de tinta para imprimir en negro son negros de hu-
 mo caracterizados por tener las propiedades de flujo dura-
 dero, mucho carácter de azabache o tono en masa, y alto po-
 5 der de tinción. Además, dado que las fuerzas de cizalla
 más frecuentemente utilizadas para dispersar pigmentos de
 negro de humo en el vehículo adecuado, en la formulación
 de sistemas de tinta para imprimir, son relativamente sua-
 ves, la facilidad de dispersión de los pigmentos de negro
 10 de humo en los vehículos apropiados es también un factor
 a considerar entre los requisitos básicos de un pigmento
 de negro de humo adecuado. Es por esta razón de conseguir
 una dispersión eficaz e íntima de los pigmentos de negro
 de humo en las formulaciones de tinta para imprimir, por
 15 lo que los fabricantes de sistemas de tinta para imprimir
 requieren que los pigmentos de negro de humo sean suminis-
 trados en una forma lo más esponjosa practicable. Durante
 un período de muchos años, los negros de humo preparados
 por el procedimiento de negro de canal fueron usados casi
 20 exclusivamente como pigmentos en la formulación de tintas
 para imprimir en negro. Los negros de canal son bien ade-
 cuados para ser usados como pigmentos de negro de humo en
 las tintas para imprimir, dado que, en forma esponjosa,
 los negros de canal son dispersables fácilmente y poseen
 25 inherentemente la propiedad de tener pequeño diámetro de
 partícula, lo que tiene como resultado un excelente poder
 de tinción, y la propiedad de tener un contenido grande de
 volátiles, que contribuye a darle excelentes característi-
 cas de flujo duradero. Sin embargo, en vista de su mayor
 30 eficacia y economía, el procedimiento del negro de horno
 para preparar negros de humo ha reemplazado en gran medida



al procedimiento del negro de canal, y, por tanto, la industria de tintas para imprimir usa ahora en muchos casos negros de horno, como sustitutos de los negros de canal. De hecho, se estima actualmente que al menos aproximadamente 60% de todas las nuevas tintas y tintas de curado térmico contienen negros de horno como pigmentos, y en estas aplicaciones los pigmentos de negros de horno han resultado ser enteramente satisfactorios como sustitutos de los pigmentos de negro de humo, más costosos, preparados por el procedimiento de canal.

Sin embargo, es bien sabido que los negros de humo, y especialmente los negros de horno, varían mucho en cuanto a sus características concretas, y, por tanto, se ha reconocido que el uso de negros de horno como pigmentos, en formulaciones de tinta para offset o litografía, no es particularmente beneficioso ni satisfactorio. Las tintas para imprimir en offset o litografía, adecuadas para aplicaciones comerciales, han de poseer el máximo poder colorante, y poder cubriente. Por tanto, en las tintas para offset o litografía se utilizan normalmente grandes cargas de pigmento de negro de humo, empleándose comunmente cantidades de hasta 20 a 25% en peso de negro humo. Las características de flujo de los pigmentos de negro de humo, a estos altos niveles de concentración, tienen extrema importancia, y aunque se conocen muchos tratamientos para perfeccionar las características de flujo de los negros de horno, las operaciones de manipulación implicadas en ellos afectan generalmente de manera adversa a las propiedades de dispersabilidad del pigmento de negro de humo.

Adicionalmente, entre las propiedades requeridas



de un pigmento de negro de humo adecuado para ser usado en la preparación de sistemas de tinta para imprimir se incluyen mucho carácter de azabache y estabilidad de la viscosidad de las formulaciones de tinta resultantes. Las propiedades de los pigmentos de negro de humo que son responsables de estas características, y reflejan la eficacia de coloración de los pigmentos de negro de humo, son la escala de nigrómetro, tamaño de partícula, contenido de volátiles, naturaleza física de la superficie de las partículas de negro de humo, y naturaleza química de la materia volátil de la superficie de las partículas de negro de humo.

Son bien conocidos en la técnica procedimientos de tratamiento posterior para preparar productos de negro de humo que tienen superficies modificadas y propiedades fundamentales alteradas. Por ejemplo, es bien sabido que las propiedades de los negros de humo, ya sean preparados por el procedimiento del negro de canal o por el procedimiento del negro de horno, son reforzadas, particularmente para ser usados en la preparación de tintas para imprimir, por un procedimiento de oxidación que implica tratar el negro de humo, a temperaturas elevadas, con un material que contiene oxígeno, tal como aire u oxígeno, de manera que se oxide la superficie de la partícula de negro de humo. En la técnica anterior se han propuesto otros métodos diversos para la preparación de pigmentos de negro de humo con tratamiento posterior por una técnica de oxidación. Entre tales métodos se incluye poner en contacto el negro de humo con una solución acuosa de un agente oxidante, tal como un ácido mineral, un peróxido y similares, y tratar el negro de humo con un material gaseoso tal como aire, ozono y vapor de agua. Sin embargo, estos métodos están sujetos a



varias características indeseables, entre las cuales se encuentran malos rendimientos y la formación de grumos y agregados de negro de humo.

5 Por tanto, un objeto primordial de la presente invención es proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado para el tratamiento posterior de negros de humo, en el que se eliminan las desventajas que acompañan a la técnica anterior.

10 Un objeto más específico de la invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento posterior de negros de humo, que producirá negros de humo que tienen excelentes propiedades de flujo y poder colorante, y alto grado de dispersabilidad.

15 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar un negro de humo que puede ser usado en altas concentraciones en formulaciones de tinta para imprimir.

20 Aún otro objeto de la invención es proporcionar un producto de negro de humo que es especialmente adecuado para ser usado como pigmento en formulaciones de tinta, y que ofrece propiedades superiores para formulaciones de tinta.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento posterior de negros de humo, que es rápido y eficaz, y sin embargo lo suficientemente barato para permitir su uso a escala comercial.

30 Otros objetos, ventajas y características diferentes de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica, por consideración de las siguientes descripción detallada y reivindicaciones.



Según la invención, se ha hallado que los anteriores objetos, y aún otros, se consiguen por utilización de un nuevo procedimiento de tratamiento posterior, que im
5 plica poner en contacto un negro de humo con una mezcla gaseosa que comprende ozono en combinación sinérgica con un óxido de nitrógeno.

El método de la invención puede llevarse a cabo convenientemente poniendo en contacto en fase vapor un negro de humo con una mezcla gaseosa que comprende ozono y
10 un óxido de nitrógeno, para producir así un producto de negro de humo superior, que hasta ahora no se obtenía de ninguna otra manera conocida. Más en particular, se pone en contacto un negro de humo con la mezcla de ozono y óxido de nitrógeno haciendo pasar, por ejemplo, la mezcla gaseosa sobre el negro de humo que se esté tratando con ella,
15 de manera que se produzca un producto de negro de humo capaz de contribuir con propiedades soberbias a las formulaciones de tinta tales como tintas litográficas y similares. Tras el tratamiento, las cantidades en exceso del agente gaseoso de tratamiento son eliminadas del producto de negro de humo resultante, por técnicas usuales, y se recoge el producto resultante de negro de humo modificado. La ope
20 ración de tratamiento se efectúa a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 20 y aproximadamente 300°C. Un intervalo preferido de temperatura es el comprendido entre
25 aproximadamente 100 y aproximadamente 225°C. Adicionalmente, el período de tiempo de tratamiento no es crítico, y puede ser variado.

En términos generales, la cantidad de mezcla gaseosa, que comprende ozono y un óxido de nitrógeno, utiliza
30



da como agente de tratamiento, será una cantidad suficiente para modificar eficaz y sinérgicamente las propiedades de los productos resultantes de negro de humo, por sí mismos, de manera que comunique excelentes propiedades a las formulaciones de tinta que contienen los productos resultantes de negro de humo tratado. En particular, en la práctica del presente procedimiento, se pone en contacto un negro de humo con una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, basado en el negro de humo, de una mezcla gaseosa de ozono y un óxido de nitrógeno. En una realización preferida de la presente invención, se pone en contacto un negro de humo con una cantidad de aproximadamente 6 a aproximadamente 20% en peso, basado en el negro de humo, de una mezcla gaseosa de ozono y un óxido de nitrógeno. Una realización especialmente preferida implica poner en contacto un negro de humo con una cantidad de aproximadamente 9 a aproximadamente 18% en peso, basado en el negro de humo, de una mezcla gaseosa de ozono y un óxido de nitrógeno. La mezcla gaseosa aquí empleada como agente de tratamiento, en la preparación de negros de humo que tienen excelentes propiedades, actúa de forma sinérgica, ya que la combinación gaseosa de los dos componentes es más eficaz que una cantidad comparable de cada ingrediente considerado independientemente. La mezcla gaseosa comprende cantidades de ozono, respecto al óxido de nitrógeno, que pueden variar entre relaciones molares de aproximadamente 1:0,1 a 1:2,5, siendo el intervalo preferido el de las relaciones molares de aproximadamente 1:1 a 1:2.

Los negros de humo que pueden ser usados en el procedimiento de la invención son los negros de horno, ne-



gros de canal y negros térmicos. Sin embargo, aunque en el procedimiento de la invención se puede trabajar con negros de humo en general, el presente procedimiento es particularmente adecuado para negros de horno tales como negros de horno semirreforzantes (HSA), negros de horno de alta abrasión (HAB), negros de horno de superabrasión intermedia (HSAI), negros de horno de extrusión rápida (HER) y negros de horno finos (HR).

Son representativos de los óxidos de nitrógeno que pueden ser empleados aquí el óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, tetróxido de nitrógeno, pentóxido de nitrógeno y similares. El ozono usado en el procedimiento de la invención puede ser obtenido de cualquier fuente conveniente, tal como ozono, generado mediante un generador comercial de ozono.

La invención será entendida más fácilmente por referencia a los siguientes ejemplos, que describen los ventajosos e inesperados resultados conseguidos por uso de los productos de negro de humo tratado posteriormente, de la presente invención, en la preparación de formulaciones de tinta que los contienen. Desde luego, hay otras muchas formas de la invención, que serán evidentes para los expertos en la técnica, una vez expuesta totalmente la invención, y, por tanto, se reconocerá que estos ejemplos se dan a título de ilustración solamente, y no han de ser considerados como limitativos del ámbito de la invención, en modo alguno.

Los siguientes métodos de ensayo se usan en la evaluación de las propiedades físicas y eficacia de los productos de negro de humo, tratados posteriormente, de



la presente invención, como aditivos en formulaciones de tinta para imprimir.

5 Escala de nigrómetro de un negro de humo.- Es una medida del tono en masa, o intensidad del carácter de azabache o negrura del negro de humo, en una pasta de barniz, y está íntimamente relacionada con el tamaño de partícula de un negro de humo. En general, cuanto menor sea el tamaño de partícula de un negro de humo, menor es su escala, y más intensa es su negrura. Según normas reconocidas en la industria, los "negros con mucho color" son aquellos que tienen una escala menor de 70, mientras que las escalas de los "negros de color medio" varían entre aproximadamente 70 y 78, y los "negros de color regular" tienen escalas de aproximadamente 80 a 90. Para determinar la intensidad de color de los negros de humo empleados a continuación, se prepara una formulación de tinta dispersando, en un mezclador de tres rodillos, una mezcla de 25% en peso del negro de humo a ensayar y 75% en peso de un vehículo normal de litografía, que en este caso es un vehículo a base de aceite de linaza conocido en la industria de artes gráficas con la marca registrada "Litho Varnish nº 1", y sometiendo la mezcla a cuatro pasos por el mezclador de tres rodillos. Luego se pone una muestra de la formulación resultante de tinta en un portaobjetos de vidrio para microscopio, y se obtiene una medida relativa de la reflectancia difusa de la dispersión de barniz-negro de humo, usando el "nigrómetro Cabot", instrumento producido por Cabot Corporation, de Boston, Massachusetts.

15
20
25
30 Flujo.- Aquí se emplea la inspección visual de las formulaciones de tinta que contienen negro de humo.



La conveniencia de un negro de humo para una formulación de tinta es puesta en evidencia por las características de flujo de la formulación de tinta, estando caracterizados los negros de humo más adecuados por unas clasificaciones de flujo más duradero.

5

Color y tono.- Las propiedades de color de las formulaciones de tinta que contienen negro de humo se obtienen a partir de una muestra preparada mezclando entre sí 25% en peso del negro de humo a ensayar con 75% de peso de un vehículo normal de litografía, tal como "Litho Varnish nº 1", y sometiendo la mezcla resultante a cuatro pasos por un mezclador de tres rodillos. Se añaden 3 gotas de cobalto a una muestra de 5 g de la formulación de tinta preparada de la manera anterior. Las propiedades de color de las formulaciones de tinta se determinan usando un colorímetro de tres estímulos, conocido como "Coloreye", producido por Instrument Development Laboratories, Inc., de Attleboro, Massachusetts, y descrito en detalle en su "Manual de instrucciones nº 1000 G para el Coloreye modelo D".

10

15

20

Más en particular, el "Coloreye" mide la reflectancia de luz de una muestra, comparada con un patrón, a tres longitudes de onda del espectro de luz visible. Las tres longitudes de onda son designadas X, Y y Z, y son sustancialmente longitudes de onda de ámbar, verde y azul, respectivamente. En el presente caso, la muestra empleada como patrón es una formulación de tinta que contiene Regal 660 como pigmento de tinta. El Regal 660 es un negro de horno de aceite, de superabrazión intermedia y baja estructura, producido por Cabot Corporation, que tiene una escala de nigrómetro de aproximadamente 83, un valor del pH

25

30

5-4-73



de aproximadamente 7,9, y un área superficial al nitrógeno de aproximadamente 95 m²/g. Para determinar las propiedades de color de una formulación de tinta, el carácter azul contribuido por un pigmento es medido en función de un "factor de amarilleamiento", descrito matemáticamente como $(\frac{\text{Valor X} - \text{Valor Z}}{\text{Valor Y}}) \times 100$. Un valor menor de los factores de amarilleamiento indica un tono más deseablemente azul, comunicado a una formulación de tinta por un pigmento.

En los siguientes ejemplos se describe la preparación de los pigmentos de negro de humo que más adelante se someten a métodos de ensayo en una formulación de tinta.

Ejemplo 1

Se presenta este ejemplo con el fin de describir el pigmento de negro de humo, para tinta, usado aquí como muestra de control, concretamente el Regal 660. El Regal 660 ha sido definido antes como un negro de horno de aceite, de superabrasión intermedia y baja estructura, producido por Cabot Corporation, y caracterizado además por tener una escala de nigrómetro de aproximadamente 83, un valor del pH de aproximadamente 7,9, y un área superficial al nitrógeno de aproximadamente 95 m²/g.

Ejemplo 2

Se cargan 100 partes en peso del negro de humo Regal 660 en un recipiente de reacción adecuado, provisto de medios para añadir y eliminar calor, medios para agitar, medios de registro de temperatura, medios de adición de reaccionantes, incluyendo medios para dosificar la cantidad de agente de tratamiento gaseoso a emplear, medios pa



ra introducir una corriente de vehículo inerte tal como
 aire, medios para eliminar de la zona de tratamiento el
 exceso de agente de tratamiento, y medios para retirar el
 producto de negro de humo al que se ha dado un tratamien-
 5 to posterior. Luego se comienza la adición de ozono al re-
 cipiente de reacción que contiene el negro de humo, y se
 mantiene a 20°C la temperatura de la carga del reactor.
 El negro de humo Regal 660 es puesto en contacto con el
 ozono durante un cierto período de tiempo, aproximadamen-
 10 te 1 seg en este caso, suficiente para producir un pigmen-
 to de negro de humo modificado que contiene 6% en peso de
 ozono, basado en el negro de humo. Se elimina de la zona
 de tratamiento el exceso de ozono, y el producto resultan-
 te de negro de humo al que se ha dado un tratamiento pos-
 15 terior es recogido por cualquier técnica usual.

Ejemplo 3

Siguiendo el método del ejemplo 2, y sustituyen-
 do el ozono allí empleado por una mezcla gaseosa que com-
 prende ozono y dióxido de nitrógeno, en proporción molar
 20 1:1, se produce un negro de humo modificado que contiene
 11,75% en peso del negro de humo de la mezcla gaseosa.

Ejemplo 4

El pigmento de negro de humo de este ejemplo es
 el Regal 660, según se describe en el ejemplo 1, que ha si-
 25 do calentado a una temperatura de aproximadamente 150 a a
 proximadamente 160°C, mediante una corriente de aire re-
 calentado. El producto de negro de humo resultante se em-
 plea aquí como muestra de control adicional.

Ejemplo 5

Se cargan 100 partes en peso de negro de humo



Regal 660 en un recipiente de reacción adecuado provisto de medios para adición y eliminación de calor, medios para agitar, medios de registro de temperatura, medios para añadir reaccionantes, incluyendo medios para dosificar la cantidad de agente gaseoso de tratamiento a emplear, medios para introducir una corriente de vehículo inerte tal como aire, medios para eliminar de la zona de tratamiento el exceso de agente de tratamiento, y medios para retirar el producto de negro de humo al que se ha dado un tratamiento posterior. La temperatura de la carga del reactor se ajusta a de aproximadamente 150 a aproximadamente 160°C, mediante una corriente de aire recalentado, y se inicia la adición de ozono al reactor. El negro de humo Regal 660 es puesto en contacto con el ozono durante un período de aproximadamente 1seg, con lo que se produce un negro de humo modificado que contiene 6% en peso de ozono, basado en el negro de humo. La eliminación del exceso de ozono de la zona de tratamiento se efectúa de cualquier manera bien conocida, y se recupera el negro de humo resultante, al que se ha dado un tratamiento posterior.

Ejemplo 6

Siguiendo el método del ejemplo 5, y sustituyendo el ozono por dióxido de nitrógeno, se obtiene un negro de humo modificado que contiene 5,75% en peso de dióxido de nitrógeno, basado en el negro de humo.

Ejemplo 7

Según el método del ejemplo 5, y usando, en vez del ozono allí empleado, una mezcla gaseosa que comprende ozono y dióxido de nitrógeno, en proporción molar 1:1, se prepara un negro de humo modificado que contiene 11,75% en

377962

1 ABR.



peso de mezcla gaseosa, basado en el negro de humo.

Ejemplo 8

5 Se repite el método del ejemplo 5, con la excepción de que el ozono es sustituido por dióxido de nitrógeno, con lo que se obtiene un negro de humo modificado que contiene 11,5% en peso de dióxido de nitrógeno, basado en el negro de humo.

Ejemplo 9

10 Siguiendo el método del ejemplo 5, y sustituyendo el ozono en él utilizado por una mezcla gaseosa que comprende ozono y dióxido de nitrógeno, en proporción molar 1:2, se produce un negro de humo modificado que contiene 17,5% en peso de mezcla gaseosa, basado en el negro de humo.

Ejemplo 10

15 En un recipiente de reacción como el descrito en el ejemplo 2 se cargan 100 partes en peso del negro de humo Regal 660. Luego se inicia la adición de ozono al recipiente de reacción que contiene el negro de humo, y la temperatura de la carga del reactor es ajustada a de aproximadamente 150 a aproximadamente 160°C, mediante una corriente de aire recalentado. El negro de humo Regal 660 es puesto en contacto con el ozono durante un período de tiempo suficiente, es decir, aproximadamente 1 seg, para producir un negro de humo modificado que contiene 6% en peso de ozono, basado en el negro de humo. El exceso de ozono es eliminado de la zona de tratamiento, y el producto de negro de humo resultante, al que se ha dado un tratamiento posterior, es recogido por cualquier técnica usual.

Ejemplo 11

377962

30



Según el método del ejemplo 10, y empleando óxido nítrico en vez del ozono en él utilizado, se obtiene un negro de humo modificado que contiene 3,75% en peso de óxido nítrico, basado en el negro de humo.

5

Ejemplo 12

Se repite el método del ejemplo 10, con la excepción de que el ozono es reemplazado por una mezcla gaseosa que comprende ozono y óxido nítrico, en proporción molar 1:1, con lo que se prepara un negro de humo modificado que contiene 9,75% en peso de mezcla gaseosa, basado en el negro de humo.

10

15

20

Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de evaluar las propiedades físicas y la eficacia de los productos de negro de humo descritos en los ejemplos 1 a 12, como pigmentos en formulaciones de tinta. Las formulaciones de tinta utilizadas en los métodos de ensayo se preparan mezclando una muestra de 25 g de cada uno de los negros de humo de los ejemplos 1 a 12, con una muestra de 75 g de "Litho Varnish nº 1", que es un vehículo normal en litografía. Cada mezcla de negro de humo y vehículo de litografía es sometida luego a cuatro pasos por un mezclador de tres rodillos. Las formulaciones de tinta resultantes son ensayadas para determinar las propiedades de escala de nigrómetro, flujo y color, utilizando los métodos antes descritos.

25

Ejemplo 13

30

Se prepara una formulación de tinta mezclando una muestra de 25 g de un negro de humo según se ha descrito en el ejemplo 1, y una muestra de 75 g de un vehículo a base de aceite de linaza, conocido en la industria de artes gráficas por la marca registrada "Litho Varnish nº 1" que



es un vehículo normal de litografía. La mezcla resul-
tante es dispersada en un mezclador de tres rodillos,
y es sometida a cuatro pasos en el mezclador de tres
rodillos. Luego se retira una muestra de la formula-
ción de tinta resultante. Según los métodos de ensa-
5 yo aquí definidos para medir tales propiedades, se de-
terminan las propiedades de escala de nigrómetro, flu-
jo y color de la formulación de tinta. Los resultados
observados se presentan en la tabla 1.

10 Ejemplos 14-24

Siendo el método del ejemplo 13, y sustituyendo el producto negro de humo descrito en el ejemplo 1 por cada uno de los productos negro de humo descritos en los ejemplos 2 a 12, se preparan formula-
15 ciones adicionales de tinta. Los resultados de las determinaciones de las propiedades de escala de nigrómetro, flujo y color de las formulaciones de tinta obtenidas en estos ejemplos, se resumen en la tabla 1.

20

25

30



ANEXO 1

| EJEMPLO No | P. CONSUMO NEGRO DE RUMCO UTILIZADO EN LA ECONOMIA LACIOLA DE LA ZONA | MUCAMA DE NI GUBIENO | FLUJO | OC. OF | | | MAG. C. DE ANARILLA- RUMCO |
|---------------|---|-------------------------|-----------|-------------------------|------|-------|----------------------------------|
| | | | | ECON. UJA DE "OCIOREDA" | | | |
| | | | | X | Y | Z | |
| 13 | Ejemplo no 1 | 83,0 | sin flujo | - | - | - | - |
| 14 | Ejemplo no 2 | 76,5 | flujo | 73,9 | 77,2 | 90,2 | -21,1 |
| 15 | Ejemplo no 3 | 67,0 | flujo | 50,0 | 53,6 | 70,2 | -37,7 |
| 16 | Ejemplo no 4 | 77,5 | sin flujo | 83,9 | 87,1 | 99,3 | -17,7 |
| 17 | Ejemplo no 5 | 78,0 | flujo | 82,2 | 85,0 | 96,1 | -16,4 |
| 18 | Ejemplo no 6 | 80,5 | sin flujo | 89,4 | 91,7 | 101,2 | -12,9 |
| 19 | Ejemplo no 7 | 67,5 | flujo | 53,2 | 57,1 | 74,0 | -36,4 |
| 20 | Ejemplo no 8 | 74,0 | sin flujo | 73,4 | 77,2 | 92,0 | -24,1 |
| 21 | Ejemplo no 9 | 70,5 | flujo | 59,4 | 63,6 | 81,0 | -34,0 |
| 22 | Ejemplo no 10 | 73,5 | - | - | - | - | - |
| 23 | Ejemplo no 11 | 82,0 | - | - | - | - | - |
| 24 | Ejemplo no 12 | 69,5 | - | - | - | - | - |

377962

377962

POOR
QUALITY

| EJEMPLO Nº | PRODUCCION NEGRO DE HUNO UTILIZADO EN LA LOMA U- BASICA DE LA ZONA | MUCAMA DE MI GRUPO NEGRO | FLUJO | RESUMEN |
|---------------|--|-----------------------------|-----------|---------|
| | | | | X |
| 13 | Ejemplo nº 1 | 83,0 | sin flujo | - |
| 14 | Ejemplo nº 2 | 76,5 | flujo | 73,9 |
| 15 | Ejemplo nº 3 | 67,0 | flujo | 50,0 |
| 16 | Ejemplo nº 4 | 77,5 | sin flujo | 83,9 |
| 17 | Ejemplo nº 5 | 78,0 | flujo | 82,2 |
| 18 | Ejemplo nº 6 | 80,5 | sin flujo | 89,4 |
| 19 | Ejemplo nº 7 | 67,5 | flujo | 53,2 |
| 20 | Ejemplo nº 8 | 74,0 | sin flujo | 73,4 |
| 21 | Ejemplo nº 9 | 70,5 | flujo | 59,4 |
| 22 | Ejemplo nº 10 | 79,5 | - | - |
| 23 | Ejemplo nº 11 | 82,0 | - | - |
| 24 | Ejemplo nº 12 | 69,5 | - | - |

377962

TABLA 1



| DE MI ERRO | FLUJO | COLOR | | | FACTOR DE AMARILLEA- MIENTO |
|---------------|-----------|-----------------------|------|-------|-----------------------------------|
| | | LECTURA DE "COLOREYE" | | | |
| | | X | Y | Z | |
| 33,0 | sin flujo | - | - | - | - |
| 36,5 | flujo | 73,9 | 77,2 | 90,2 | -21,1 |
| 37,0 | flujo | 50,0 | 53,6 | 70,2 | -37,7 |
| 37,5 | sin flujo | 83,9 | 87,1 | 99,3 | -17,7 |
| 38,0 | flujo | 82,2 | 85,0 | 96,1 | -16,4 |
| 30,5 | sin flujo | 89,4 | 91,7 | 101,2 | -12,9 |
| 37,5 | flujo | 53,2 | 57,1 | 74,0 | -36,4 |
| 74,0 | sin flujo | 73,4 | 77,2 | 92,0 | -24,1 |
| 70,5 | flujo | 59,4 | 63,6 | 81,0 | -34,0 |
| 79,5 | - | - | - | - | - |
| 32,0 | - | - | - | - | - |
| 39,5 | - | - | - | - | - |

377962



* TABLA 1

5 Por los resultados anteriores es evidente que los negros de humo modificados preparados según la práctica de la invención son notablemente superiores, en cuanto a comportamiento como pigmentos para tinta, a los negros de humo no tratados de forma similar, y empleados aquí como muestras de control con fines comparativos. Los resultados de la anterior tabla 1 demuestran que las propiedades de escala de nigrómetro, características de flujo y/o color de un negro de humo puesto en contacto con una mezcla gaseosa que comprende ozono y un óxido de nitrógeno, son claramente superiores a las del negro de humo sin tratar, o del negro de humo puesto en contacto con cualquiera de los componentes de la mezcla gaseosa. El estudio de los datos contenidos en la anterior tabla 1 revela que las propiedades de color de los pigmentos de negro de humo preparados por el presente procedimiento están ventajosamente perfeccionadas. Este superior tono azul es mostrado por un examen de los valores del factor de amarilleamiento, que para cada uno de los pigmentos de negro de humo preparados según la invención son mucho menores que los valores obtenidos para los pigmentos de negro de humo empleados aquí como muestras de control. Además, los resultados conseguidos según la presente invención son verdaderamente notables y sorprendentes, ya que los anteriores datos muestran que los negros de humo sin tratar, y los negros de humo tratados con un óxido de nitrógeno solamente, sin son usados como pigmentos para tinta, producirán la preparación de formulaciones de tinta que no tienen flujo. Por tanto, los resultados beneficiosos de la invención han de ser atribuidos al uso de una mezcla gaseosa



que comprende ozono y un óxido de nitrógeno, composición que es más eficaz que cualquiera de los componentes considerados por separado. Además, se ha de entender que en el presente procedimiento no son críticos ni el tipo de negro de humo a poner en contacto con la mezcla gaseosa de ozono y óxido de nitrógeno, ni el tiempo de la puesta en contacto del negro de humo con ellos.

Aunque la invención ha sido descrita respecto a ciertas realizaciones, no está limitada de tal manera, y se debe entender que se pueden hacer variaciones y modificaciones de ella que son evidentes para los expertos en la técnica, sin salir del espíritu o ámbito de la invención.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de marzo de 1.969, bajo el Nº 810.811, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

1.- Procedimiento para preparar un negro de humo modificado, que comprende poner en contacto un negro de humo, a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproxi-

25
28-5-70



madamente 300°C, con una cantidad eficaz de una mezcla gaseosa que comprende ozono y un óxido de nitrógeno, suficiente para preparar un negro de humo modificado que contenga de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso de dicha mezcla gaseosa, basado en el negro de humo, donde la proporción molar entre ozono y óxido de nitrógeno, en dicha mezcla gaseosa, es de aproximadamente 1:0,1 a aproximadamente 1:2,5.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho negro de humo es un negro de horno.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho negro de humo es puesto en contacto con una cantidad eficaz de dicha mezcla gaseosa, suficiente para preparar un negro de humo modificado que contenga de aproximadamente 6 a aproximadamente 20% en peso de dicha mezcla gaseosa, basada en el negro de humo.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho negro de humo es puesto en contacto con una cantidad eficaz de dicha mezcla gaseosa, suficiente para preparar un negro de humo modificado que contenga de aproximadamente 9 a aproximadamente 18% en peso de dicha mezcla gaseosa, basado en el negro de humo.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el intervalo de temperaturas es de aproximadamente 100°C a aproximadamente 225°C.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde la proporción molar entre ozono y óxido de nitrógeno, en dicha mezcla gaseosa, es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:2.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, don-

30
28-3-70

15 JUL



de dicho óxido de nitrógeno es óxido nítrico o dióxido de nitrógeno.

8.- Procedimiento para preparar un negro de humo modificado.

5

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

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

Madrid, 15 JUL 1972

P.A.

Alberto de Eizaguru
Por Poder.

10

5.7.72
MCM

- 22 -

377962