

332893



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

a favor de THE PARKER PEN COMPANY, entidad norteamericana, domiciliada en Janesville (Wisconsin, E.U.A.), 219 Court Street, por "PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE TINTAS NO ACUOSAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, y, más particularmente, a las tintas de secado instantáneo, no evaporables y no penetrantes, de baja viscosidad y elevada tensión superficial.

5.

En sus líneas generales, la presente invención proporciona una tinta de secado instantáneo, no evaporable, de baja viscosidad, la cual comprende una mayor proporción de una substancia vehículo, líquida y no acuosa, que presenta asociación molecular en el estado líquido

10.

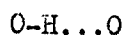
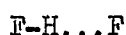


- a través de puentes de hidrógeno entre diferentes moléculas de la misma sustancia, y una menor proporción de un agente colorante, presente en una cantidad al menos suficiente para proporcionar una coloración mínimamente aceptable para los fines de marcado, cuando es utilizada con un instrumento escritor. El vehículo puede comprender una sola sustancia, una mezcla o una solución de una sustancia que contiene al menos un punto de enlace por hidrógeno por cada molécula, disuelta en un solvente que es, de por sí, apto para formar enlaces por hidrógeno mediante la asociación molecular entre las moléculas del disolvente y del soluto.
- 5.
- 10.

- Tal como se emplea en la presente, un líquido asociado molecularmente es aquél que comprende moléculas en las cuales un átomo de hidrógeno es atraído por fuerzas relativamente grandes hacia dos átomos, en lugar de un solo, de manera que se puede considerar que actúa como un enlace entre ellos. Este enlace de hidrógeno es de carácter eminentemente eléctrico y se puede formar únicamente entre los átomos más electronegativos, Su existencia es establecida generalmente por estudios espectroscópicos y de cristalografía convencionales, y por el análisis de los datos físico-químicos. El flúor, el oxígeno y el nitrógeno forman, todos ellos, fuertes enlaces de hidrógeno cuya fuerza de enlace aumenta con la electronegatividad de los átomos que se hallan enlazados por puentes de hidrógeno. Por ejemplo, los fenoles forman enlaces de hidrógeno más fuertes que los alcoholes alifáticos a causa
- 15.
- 20.
- 25.



del aumento de la electronegatividad del átomo del oxígeno, resultante de la resonancia. A continuación se indican ejemplos de enlaces de hidrógeno existentes en líquidos asociados molecularmente:



5. En ciertos casos, cuando el átomo está unido a un grupo fuertemente electronegativo, se forman enlaces de hidrógeno entre carbono y oxígeno (C-H...O) y entre carbono y nitrógeno (C-H...N). De manera similar, el cloro y el azufre pueden formar enlace de hidrógeno débiles si
10. los otros átomos son fuertemente electronegativos, por ejemplo O-H...Cl y N-H...S.

- De acuerdo con ello, los líquidos asociados molecularmente son aquéllos que contienen especies moleculares relativamente complejas, formadas por el interenlace de
15. un número relativamente grande, pero indefinido, de moléculas individuales, mediante puentes de hidrógeno. En las sustancias asociadas molecularmente, el enlace de hidrógeno puede encontrarse entre dos átomos similares, derivados de moléculas diferentes de la misma sustancia, como
20. en el caso de los alcoholes; el enlace puede encontrarse entre dos átomos disímiles derivados de moléculas diferentes de la misma sustancia, como en el caso de la formamida, o bien puede encontrarse entre átomos de moléculas



de diferentes sustancias.

- Preferiblemente, el vehículo orgánico seleccionado deberá tener pequeñas moléculas que presentan enlace de hidrógeno di- o poli-funcionales en un grado tal que, aún en el estado líquido, tengan propiedades casi cristalinas. Este enlace de hidrógeno hace que las moléculas orgánicas se agrupen en una retícula tridimensional. Los grupos de moléculas son demasiado grandes para penetrar entre las moléculas calibradoras de una trama de base o superficie receptora y están, por tanto, impedidas para penetrar en la trama.
- 5.
- 10.

- Ejemplos de líquidos di-funcionales adecuados incluyen la hidracina, formamida, alcoholes dihidroxílicos, amidas, ésteres, diaminas, difluor-tetracloroetano simétrico, y similares. Los vehículos polifuncionales adecuados incluyen los alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo el glicerol, trimetilol-propano, etc.; poliaminas, por ejemplo trietilen-tetramina, polímeros de hidracina, hidrocarburos fluorados, por ejemplo trifluor-tricloroetano, y similares. Los líquidos de enlaces de hidrógeno mono-funcionales incluyen los alcoholes alifáticos, por ejemplo metanol, etanol, etc.; aminas simples, por ejemplo n-butilamina, ter,butil-amina, etc.; cetonas, por ejemplo acetona, etc., y similares.
- 15.
- 20.

- En terminos generales, cualquiera de los agentes colorantes corrientemente disponibles puede ser utilizado para formar un sistema de tinta orgánica asociada molecularmente de acuerdo con la presente invención. El agente
- 25.



colorante puede ser un tinte orgánico o un pigmento inorgánico. De preferencia los tintes orgánicos seleccionados para ser empleados con el vehículo no acuoso han de ser solubles tanto en el vehículo como en el agua. Si no se utiliza un tinte hidrosoluble, el mismo tiene tendencia a precipitarse de la solución a medida que el vehículo recoge humedad, y el tinte precipitado puede ocasionar obstrucciones y el arranque defectuoso de la pluma.

Los siguientes tintes orgánicos representativos han sido particularmente adecuados para su empleo en el sistema de tinta no acuosa de la presente invención. Cada uno de ellos es soluble en agua, así como en líquidos asociados molecularmente, tales como la formamida:

15.	National Alphazorine FG Conc. 200%	C.I.42090
	National Fast Light Yellow 2 G	C.I.18965
	Victoria Pure Blue BO	C.I.42595
	Brilliant Scarlet 3 R	C.I.16255
	Erie Black G.A.C. Conc.	C.I.30235
	Diphenyl Dark Blue R	C.I.30205
20.	Ink Blue P P Dye	U.S. Pat. 2,489,463

Los cinco primeros tintes de la tabla anterior son fabricados por la National Aniline División, de The Allied Chemical and Dye Corporation, 40 Rector Street, New York 6, New York, mientras que el tinte Diphenyl Dark Blue R es hecho por The Geigy Company, 89-91-Barclay Street, New York, y el tinte Ink Blue PP es el divulgado en la patente norteamericana 2 489 463, concedida a The Parker



Pen Company como asignatura de William B. Reynolds.

- En la nueva clase de tintas el líquido asociado molecularmente es el vehículo principal y no requiere el empleo de ningún otro material que pueda ser denominado disolvente para la tinta, Mientras que se puede incorporar varios aditivos en el sistema de la tinta para controlar el grado de penetración en el papel, la razón de secado y la relación entre la tensión superficial y la viscosidad, estos materiales son añadidos en proporciones menores, dejando el líquido asociado molecularmente en exceso sobre la concentración total de los aditivos, esto es, por encima de 50 por ciento fracción molar.
- 5.
- 10.

- Aproximadamente el 35% en peso de tinte hidrosoluble tiende a ser un límite superior máximo utilizable en las tintas basadas en líquido asociado molecularmente. Con esta composición la solución de tinta, es, por lo general, demasiado viscosa para utilizarlo en instrumentos diseñados para suministrar fluidos verdaderos, aunque es posible utilizar una tal tina en instrumentos de punta de bola.
- 15.
- 20.
- De acuerdo con ello, las tintas no acuosas de la presente invención comprenden la gama de 99-65 por ciento en peso de un líquido o solución asociados molecularmente y la gama de 1-35 por ciento en peso de un agente colorante.

- Para un suministrador de fluido sencillo, tal como un tiralíneas estilográfico de dibujante, aproximadamente 1-25 por ciento en peso de colorante es la gama preferida para la tinta basada en líquido asociado molecularmente. En las plumas estilográficas convencionales, del
- 25.



21 WJ

5. tipo de plumilla, en las que es necesario enfrentarse con las complejidades de los sistemas de depósito y de alimentadores, las viscosidades óptimas se presentan a aproximadamente 4% en peso de tinte, que puede ser reducida hasta un nivel tan bajo como 1% en peso en algunos casos.

10. Mientras que los líquidos asociados molecularmente no penetran en las tramas encoladas en ninguna magnitud apreciable, se ha encontrado que las características de penetración de tales líquidos en el papel, pueden ser reducidas aún más por el empleo aditivo de agentes agrupadores que aumentan el grado de enlace por hidrógenos en la solución, y los cuales hacen que otros materiales que tienen poca tendencia al enlace por hidrógeno adquieran esta cualidad mediante el aditivo. Los materiales orgánicos que contienen grupos amino, hidroxilo y fluoruro son agentes agrupadores adecuados, siendo ejemplos representativos los que incluyen la sucrosa, el dioleato de sucrosa, arabitol, goma guar, rafinosa y trimetilol-propano. Cuando estas sustancias son añadidas a líquidos vehículo asociados molecularmente y que presentan enlaces de hidrógeno difuncionales en proporciones menores, reducen las características de penetración del vehículo de la tinta en el papel.

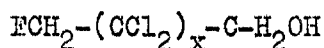
25. También se ha descubierto que la razón de evaporación, o velocidad de secado de las tintas basadas en líquido asociado molecularmente, puede ser controlada aún más por el empleo de cantidades menores de aditivos no evaporables. Los materiales capaces de formar enlaces de hi-



drógeno, tales como el polietilenglicol líquido o los monofluor-perhalo-monoalcoholes, reducen materialmente la evaporación del vehículo de la tinta.

Los monofluor-perhalo-monoalcoholes están estruc-

5. turados generalmente como sigue:



Los compuestos de esta clase incorporan dos puntos, F y OH, de enlace por hidrógeno. Como que estos puntos se encuentran situados en los extremos de la molécula, los mis-

10. mos tienden a producir formaciones casi cristalinas dentro del fluido que simula las propiedades del agua, especialmente cuando x es un número pequeño. Estos puntos de en-

lace por hidrógeno también proporcionan polaridad para los fines de la disolución de colorantes, y hacen que estas

15. moléculas se agrupen y asocien con agentes aditivos multihidroxílicos, tales como el dioleato de sucrosa.

Los monofluoro-perhalo-monoalcoholes tienen la propiedad de solubiliar los tintes en virtud de su ajuste de polaridad y de su baja viscosidad, de manera que el suministro de tinta desde el extremo de una plumilla es do-

20. minado por la tensión superficial hacia líneas apropiadamente fundidas, con formas de sección transversal planas. La substitución halogénica proporciona moléculas pesadas que son difíciles de expulsar a la atmósfera por la ener-

25. gía térmica, y de esta manera la volatilidad es controlada hacia niveles inferiores. En los líquidos casi cristalinos la viscosidad es baja y la tensión superficial es, usual-



mente, mayor que la normal. Un ejemplo de aditivo no evaporable adecuado es el alcohol 2,3-tetra-cloro-4-monofluoro-butílico.

- La importancia de los aditivos no evaporables resulta de la relación existente, según se ha encontrado, entre la tensión superficial y la viscosidad del vehículo.
5. Si la tensión superficial es más alta que la viscosidad, de manera que la primera domina las propiedades de flujo del vehículo, se suministrará menos tinta desde una plumilla al papel durante la escritura, y la pequeña cantidad de tinta depositada al formar una línea proporcionará una tinta de secado casi instantáneo, que no atravesará el papel ni se correrá. Para que este control funcione, la viscosidad ha de ser baja con respecto a la tensión superficial del fluido. Así, a mayores tensiones superficiales, más altas viscosidades pueden ser toleradas. Mientras que la razón de flujo de un líquido desde un tubo es retardada por un aumento de su viscosidad, un aumento en la viscosidad de un líquido en forma de gota libre que está siendo esparcida por medio de un estilete o plumilla, aumentará la razón de flujo, y por lo tanto es esencial que la tensión superficial domine el flujo y sea suficientemente alta para retener el fluido en la plumilla, contra la influencia de la viscosidad que tiende a tirar del fluido fuera de dicha plumilla que es desplazada a lo largo de una superficie.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Si resulta necesario diluir la composición de tinta, por ejemplo para reducir la viscosidad, es conve-



- niente reducir la tensión superficial tan poco como sea posible. Son diluyentes no acuosos adecuados los hidrocarburos substituidos por halógeno, ya que estos, en su mayor parte, tienen viscosidades bajas y pueden ser obtenidos en forma pura. Los siguientes diluyentes no acuosos, substituidos por halógeno, son representativos; trifluoro-triclocetano, triclorcetileno, perclorcetileno, monobromo-difluoro-tricloroetano y monobromo-difluoromonoyodo-dicloroetano.
- 5.
10. La hidracina también es un diluyente excelente, utilizable para rebajar la viscosidad de las tintas no acuosas, aunque las tintas preparadas con hidracina hacen necesario un manejo especial cuando son manejadas, a causa de su toxicidad y del peligro de explosión que implican.
15. La elevada tensión superficial y la baja viscosidad de la hidracina permiten la adición de cantidades mayores al líquido asociado molecularmente, sin promediar hacia abajo su tensión superficial, y, en principio, es un diluyente preferido.
20. Mientras que la característica principal que han de ofrecer las presentes tintas no acuosas es una nueva conveniencia en la escritura, y este objetivo es alcanzado por la producción de fluidos esencialmente no volátiles, que no se evaporen tan rápidamente como el agua y se sequen en las plumas, estas tintas, por otra parte, han de secarse rápidamente sobre el papel. Aquí es donde encuentran ventaja los diluyentes a base de compuestos halogenados. Todos los átomos de halógeno son pesados, y cuando
- 25.



- son utilizados para substituir hidrógeno aumentan el peso de la nueva molécula. Siendo estas moléculas substancialmente más pesadas, se necesita una mayor energía cinética para lanzarlas a la atmósfera desde sus superficies líquidas.
5. En otras palabras, normalmente no se evaporan con rapidez desde una pluma u otro recipiente. Por otra parte, cuando son esparcidas en películas delgadas, como ocurre en las líneas escritas, otros principios químicos entran en vigor y, a causa de sus altamente negativas propiedades, se evaporan algo más rápidamente.
- 10.

- Para ayudar en la evitación del secado de la tinta en la punta de una pluma, lo que puede producir la obstrucción o un pobre arranque, se ha encontrado que es conveniente añadir un agente higroscópico a la solución de tinta.
15. Mientras que los vehículos tales como la formamida presentan de por sí higroscopicidad, esta propiedad puede ser favorecida por la adición de cantidades menores de sustancias tales como cloruro de litio anhidro, cloruro de calcio anhidro, acetato de potasio, glicerina, o similares.
20. Por el empleo de estos materiales la punta de la pluma se mantendrá húmeda y a punto para la escritura instantánea, aun cuando haya sido dejada descubierta por un periodo de tiempo considerable.

- La concentración de aditivo o de aditivos en las tintas a base de líquidos asociados molecularmente, terminadas, no es crítica. Se puede emplear varias concentraciones de agentes agrupadores, inhibidores de la evaporación y/o agentes hidroscoópicos, según las propiedades deseadas
- 25.



en la tinta y el uso previsto. En general se puede utilizar una cantidad menor pero específica de cada uno de ellos para mejorar las propiedades de la tinta. Las concentraciones específicas pueden variar dentro de la gama de aproximadamente 1 a 34 por ciento en peso.

5.

La concentración de aditivo máxima en las tintas a base de líquido asociado molecularmente se presentan a 50 por ciento fracción molar de aditivo. Más allá de esta concentración habrían más moléculas de aditivo que moléculas de vehículo. La gama práctica es, por consiguiente, no mayor de 33 por ciento fracción molar. Esto ocurre cuando el aditivo tiene dos puntos de enlace por hidrógeno en cada molécula, y, por tanto, dos moléculas difuncionales del vehículo pueden asociarse con una molécula de aditivo.

10.

15.

Los ejemplos siguientes son representativos de las varias realizaciones de la tinta de la presente invención.

E J E M P L O 1.

20.

Ejemplo de fórmula base que comprende un tinte en un vehículo de formamida. Las nuevas tintas a base de formamida de la presente invención son preparadas asegurándose, en primer lugar, que la formamida está exenta de amoniaco, por ejemplo mediante calentamiento moderado y agitación, después de lo cual se añade el colorante y, en algunos casos, otros aditivos para formar una solución.

25.

La solución queda a punto de ser usada después de filtrarla. Cuando sea conveniente, el aditivo es disuelto en la formamida antes de la adición del colorante.



Formamida	100 g.
Tinte (Natl. Alphazorine F.G. Conc. 200%	5 g

E J E M P L O 2.

5. Un segundo ejemplo de fórmula básica de tinta de formamida.

Formamida	100 g
Tinte (Diphenyl Dark Blue R)	1,30 g

10. E J E M P L O 3.

Ejemplo de tinta de formamida que incluye un agente deliquescente anhidro.

Formamida	100 g
Tinte	5 g
15. Cloruro de litio anhidro	1,05 g

E J E M P L O 4.

Ejemplo de tinta de formamida que incluye un aditivo no evaporable.

20. Formamida	100 g
Tinte	5 g
Polietilenglicol nº 200	5,25 g

E J E M P L O 5.

25. Un segundo ejemplo de una tinta de formamida que incluye un aditivo disolvente y no evaporable. La hidroxietil-formamida es particularmente adecuada, ya que es

21 OCT



una molécula más pesada, que incrementa la viscosidad de la solución sin afectar materialmente su tensión superficial.

5.	Formamida	100 g
	Hidroxi-etil-formamida	11,1 g
	Tinte (Ink Blue PP)	5,55 g

E J E M P L O 6.

Ejemplo de tinta de formamida que incluye un aditivo no evaporable y un aditivo delicuescente.

10.	Formamida	100 g
	Tinte	5 g
	Polietilenglicol nº 200	5,25
	Cloruro de litio anhidro	3,15 g

E J E M P L O 7.

15. Ejemplo de una tinta de formamida que incluye un aditivo no evaporable y un aditivo delicuescente que es controlado por adición de agua.

20.	Formamida	100 g
	Tinte	5 g
	Polietilenglicol nº 200	5,25 g.
	Solución "a", indicada abajo	3,15 g

a = 2 g de cloruro de litio anhidro en 73 g de agua.

E J E M P L O 8.

25. Ejemplo de tinte de formamida que incluye moléculas agrupadoras adicionales, para ayudar a las moléculas de disolvente normalmente autoagrupadoras de la formamida y para perfeccionar sus prestaciones sobre el papel.

21 OCT



Formamida	10,17 g
Arabitol (derivado de azúcar)	4,20 g
Tinte	0,01 g

EJEMPLO 9.

5. Ejemplo de tinta de formamida que incluye sucrosa pura como agente agrupador. La sucrosa es soluble en su forma pura, no esterificada, y actúa como un agente agrupador. El efecto de enlace por hidrógeno difuncional, incorporado en el vehículo de formamida, hace de ésta un buen disolvente para la sucrosa.
- 10.

Formamida	17 cc
Sucrosa pura	0,57 g
Tinte	0,01 g

EJEMPLO 10.

15. Ejemplo de una tinta de formamida que incluye un monofluoro-perhalo-mono-alcohol como inhibidor de evaporación.

Formamida	9 g
2,3-tetracloro-4-monofluoro-	
-butil-alcohol	1 g
Ink Blue PF	0,5 g

20.

EJEMPLO 11.

25. En este ejemplo se ilustra el efecto de la asociación molecular utilizando un vehículo de tinta monofuncional (n-butilamina) junto con un aditivo polifuncional [trimetilol-propano ( $\text{CH}_3\text{-C}-(\text{CH}_2\text{OH})_3$ )]<sub>7</sub>. La eficacia en la reducción de la penetración del papel es demostrada por el aumento de la longitud de la línea obtenida con



sistemas de tintas que contienen concentraciones más elevadas de aditivo formador de enlaces de hidrógeno. Las puntas de un tiralíneas estilográfico convencional fueron colocadas bajo un microscopio y la plumilla fue cargada con cantidades idénticas de tintas que contenían varias cantidades de aditivo. Los resultados son facilitados a continuación.

	<u>Viscosidad</u>	<u>Porcentaje fracción molar de aditivo.</u>	<u>Longitud de línea obtenida (mm).</u>
10.	-	0	56
	1,56	12,1	84
	2,27	16,49	97
	6,59	23,89	127

En un ensayo similar, la adición de 5 por ciento fracción molar de rafinosa a un vehículo de butilamina terciaria, aumentó la longitud de la línea de tinta de 69 mm para el ensayo de control hasta más de 766 mm en el caso del ensayo experimental, indicando la eficacia de un aditivo formador de enlaces de hidrógeno, utilizado con un vehículo capaz de ser enlazado por hidrógeno. En un ensayo comparativo, una tinta consistente en 10 g de tetracloroetileno ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ), 1,4 g de dioleato de sucrosa y trazas de solución alcohólica de Fast Blue R, penetraba a través de un papel de escribir tan rápidamente que era imposible tirar una línea bien definida, mientras que el mismo sis-



tema de tinta, utilizando 10 g de trifluoro-tricloroetano en lugar del tetracloroetileno, no penetraba y formaba una línea bien definida.

5. Se entiende que las composiciones presentadas en los anteriores ejemplos no son, en modo alguno, limitadas siendo la invención limitada únicamente por el alcance de las siguientes reivindicaciones.

- . -

#### N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

10. 1. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, de secado rápido y no evaporables, caracterizados por el hecho de combinar una mayor proporción de un líquido asociado molecularmente y no acuoso, que tiene moléculas capaces de enlazarse por hidrógeno polifuncionalmente,
15. 2. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que el líquido asociado molecu-
20. 3. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que el líquido asociado molecu-



larmente es formamida y el agente colorante es un tinte orgánico.

5. 3. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de incorporar, como componente de adición, un aditivo soluble, consistente en un compuesto que tiene al menos un punto de enlace por hidrógeno en cada molécula.

10. 4. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de incorporar, como agente agrupador de moléculas, un componente de adición que aumenta el grado del enlace por hidrógeno en el líquido asociado molecularmente.

15. 5. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de incorporar un inhibidor de evaporación en calidad de agente adicional.

20. 6. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas, según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de incorporar un agente higroscópico como componente adicional.

7. Perfeccionamientos en la fabricación de tintas no acuosas.

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas.



escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 21 de octubre de 1966

THE PARKER PEN COMPANY

p.a. **L. PONTI**