

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Se conocen tintas magnéticas formadas por un material magnético dispersado en un vehículo líquido.

5 El material magnético es típicamente magnetita (Fe_3O_4), γ - Fe_2O_3 y semejantes. El material magnético, en forma muy finamente dividida, del orden de tamaño inferior a la micra, se pone en suspensión de modo más o menos permanente en un vehículo líquido con ayuda de agentes dispersantes, tensioactivos y semejantes, para formar
10 un fluido magnético coloidal al que se denomina típicamente ferrofluido.

El vehículo líquido empleado es habitualmente un disolvente no acuoso, con frecuencia un disolvente orgánico de tipo apolar. Son ejemplos de disolventes no acu-
15 sos que pueden utilizarse en la preparación de ferrofluidos, hidrocarburos alifáticos tales como heptano, decano, aceite mineral, queroseno y semejantes; hidrocarburos halogenados tales como tetracloruro de carbono, tricloroetileno y semejantes; disolventes aromáticos tales como
20 benceno, tolueno y semejantes, aceites de silicona, etc.

El coadyuvante de dispersión se incluye en la formulación del ferrofluido para evitar la agregación de partículas del material magnético en el disolvente no acuoso, que podría conducir a floculación y deposición de
25 la suspensión de material magnético. El coadyuvante de dis-

persión, que puede estar constituido por uno o más tensioac-
tivos, agentes humectantes y semejantes, se aplica para recu-
brir las superficies de las partículas magnéticas individua-
les de modo que se forme un recubrimiento alrededor de las
5 partículas magnéticas individuales, para evitar la aglome-
ración o floculación debida a atracciones entre ellas. Son
Conocidos ácidos carboxílicos alifáticos que poseen aproxi-
madamente 8 a 24 átomos de carbono como coadyuvantes de dis-
persión para un material magnético, tal como la magnetita,
10 que se suspende de forma coloidal en disolventes no acuosos.
A este respecto, véanse las Patentes de EE.UU. 3.531.413 y
3.764.540.

Para ciertas aplicaciones de las tintas magnéticas
es deseable emplear agua como fluido vehículo para el mate-
15 rial magnético, en lugar de los disolventes no acuosos usa-
dos más comunmente. La presente invención está dirigida ha-
cia la preparación de suspensiones coloidales de un material
magnético, tal como magnetita, en un medio acuoso, y al fe-
rrofluido así producido.

20 Por consiguiente, es un objeto de la presente in-
vención proporcionar un método de formación de una suspensión
coloidal de partículas magnéticas, en particular magnetita
en agua.

Otro objeto de esta invención es proporcionar una
25 tinta magnética con base acuosa.

Otro objeto de esta invención es proporcionar una combinación específica de coadyuvantes de dispersión que puede ser empleada para dispersar de forma coloidal magnetita en agua.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

Según la presente invención, partículas de magnetita finamente divididas se hacen dispersables en agua mediante el concurso de una combinación de uno o más agentes humectantes no iónicos y uno o más agentes tensioactivos catiónicos.

En una realización preferida de esta invención, las partículas de material magnético tienen un tamaño comprendido entre 50 y 300 Å, más preferiblemente entre 75 y 200 Å, y se recubren previamente con un ácido graso alifático insaturado de cadena larga de aproximadamente C₈ a C₂₄, tal como ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido miristolénico o ácido palmitoléico, para mantener las partículas de tamaño deseado al tiempo que se evita la aglomeración durante la preparación de las mismas y la dispersión inicial en agua. Otros coadyuvantes para evitar la aglomeración pueden ser empleados en esta invención. El agente humectante no iónico se selecciona para que proporcione un puente de unión entre la fase líofila dispersa, es decir la magnetita y el medio

25

de dispersión acuoso.

El agente tensioactivo catiónico se selecciona para que comunique una carga relativamente grande sobre las partículas magnéticas, es decir del orden de un potencial zeta de +30 a + 100 mV. Las sales de amonio cuaternario, las aminas y los compuestos cuaternarios de sulfonio o fosfonio son ejemplos de los tipos de agentes tensioactivos catiónicos usados en la presente invención.

10

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Se usan tintas magnéticas en la impresión por chorro con tinta magnética, en la que se suministra una corriente de tinta a presión y se interrumpe periódicamente para producir gotitas, que inciden sobre una hoja de papel en movimiento. Para obtener una impresión sobre el papel por la tinta, es necesario que las gotitas estén separadas unas de otras por distancias sustancialmente uniformes, que sean de tamaño uniforme, y que se formen a una velocidad elevada, tal como aproximadamente 10^5 por segundo.

20

La tinta magnética es, preferiblemente, isotrópica y está virtualmente desprovista de remanencia. En esta invención se describe tinta magnética adecuada para impresión por chorro.

25

Con objeto de preparar una tinta magnética de im-

presión de base acuosa, es necesario disponer de partículas magnéticas de pequeño tamaño, caracterizadas por un momento magnético alto. Usando magnetita como ejemplo, el intervalo de tamaño de partícula debe ser aproximadamente 50 a 300 Å, de preferencia aproximadamente 75 a 200 Å. El momento magnético, teniendo en cuenta el uso de las tintas magnéticas acuosas de la presente invención, anteriormente descrito, debe estar comprendido deseablemente entre aproximadamente 65 y 80 uem/gramo de material magnético de secado, por ejemplo con aire o vacío, y de preferencia debe ser de aproximadamente 70 uem/gramo. Puede adquirirse magnetita dispersada del tamaño y momento magnético antes descritos, de cierto número de procedencias comerciales tales como Sherritt Gordon Mines, Ltd. Canadá, o puede prepararse de un modo bien conocido en la técnica. Por ejemplo, puede ser empleado el procedimiento general siguiente.

Se disuelven cloruro férrico y cloruro ferroso en porciones separadas de agua para formar soluciones de los mismos. Las soluciones se mezclan en proporciones adecuadas para mantener la relación molar $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ ligeramente por debajo del valor teórico de 2,0, sin desairear las soluciones. El oxígeno de la solución oxidará algunos iones ferrosos a iones férricos. La magnetita, Fe_3O_4 , puede ser formada mediante precipitación química de la mezcla ferroso-férrico con una base, tal como el hidróxido amónico. Con objeto de

favorecer una velocidad elevada de formación de núcleos de magnetita asociada con una velocidad lenta de crecimiento de las partículas, la precipitación química puede ser llevada a cabo a temperaturas bajas, por ejemplo, en un baño ultrasónico mantenido a una temperatura comprendida entre aproximadamente 5 y 12°C. El pH de la mezcla durante la precipitación química para la deposición de la magnetita se mantiene entre aproximadamente 8,9 y 10,2, prefiriéndose un pH de 9,5, y ajustándose por consiguiente la cantidad de hidróxido usada.

10 Con objeto de ayudar a evitar la aglomeración de magnetita durante e inmediatamente después de la precipitación química, se añade un coadyuvante de dispersión a la mezcla de precipitación, en el intervalo de algunos segundos después de la adición del hidróxido. Además de evitar la aglomeración, el coadyuvante de dispersión colaborará también en el mantenimiento del tamaño de partícula deseado. El coadyuvante de dispersión se selecciona entre materiales que se sabe evitan la atracción entre partículas individuales de magnetita. Según se ha discutido anteriormente, pueden emplearse para este propósito ácidos monocarboxílicos alifáticos de 15 8 a 24 átomos de carbono. Finalmente, las partículas de magnetita recubiertas con el ácido carboxílico en suspensión acuosa, se calientan a una temperatura comprendida entre 20 aproximadamente 60 y 100°C, para aumentar su momento magnético, y el pH de la mezcla se disminuye desde aproximadamente 8 a 6, 25

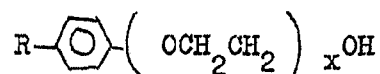
ayudando a la precipitación de las partículas de magnetita recubiertas. Después, las partículas se lavan con agua destilada para retirar la sal NH_4Cl y la separación puede ser llevada a cabo de cualquier modo convencional, tal como usando una ultracentrífuga.

Una vez obtenidas partículas de magnetita del tamaño preferido de 75 a 200 Å, o preparadas como se ha indicado anteriormente, se hacen dispersables en agua para formar una dispersión coloidal en agua, dispersándolas en combinación con el coadyuvante de dispersión de dos componentes de la invención. Ambos, no iónico y catiónico, son absorbidos sobre la superficie de las partículas de magnetita.

La cantidad y tipo de agente humectante no iónico se selecciona para proporcionar una tensión interfacial entre las partículas de magnetita y el agua comprendida entre aproximadamente 24 y 36 dinas/cm, y de preferencia entre aproximadamente 30 y 34 dinas por cm. Por lo general será suficiente aproximadamente 5 a 10 por ciento en peso, basado en la magnetita, de agente humectante no iónico y de preferencia aproximadamente 7 por ciento en peso.

Según se ha indicado anteriormente, el agente humectante no iónico se selecciona para que proporcione un puente de unión entre la fase dispersa liófila, es decir la magnetita y el medio dispersante de agua. Compuestos no iónicos a base de polioxietileno, debido a la naturaleza hidrófila de las

5 cadenas de polioxietileno, son adecuados para usar en la presente invención. Pueden ser empleados, por ejemplo, alcoholarilpoliéter-alcoholes o alcoholifenol-éteres de polietilenglicol, en los que la cadena alcohólica es de C₂₅ a C₄₅ y contiene de 8 a 15 unidades oxietilénicas, de fórmula:



10 en la que R es la cadena alcohólica y x designa el número de unidades oxietilénicas presentes. Son preferidos los compuestos octílico o nonílico en los que x es de 9 ó 10, debido a su excelente solubilidad en agua y razonable viscosidad, por ejemplo nonil-fenol o terc-octil-fenol polioxietilenados
15 con 9 ó 10 moles de óxido de etileno.

La cantidad y tipo de agente tensioactivo catiónico se selecciona para comunicar un potencial zeta comprendido entre aproximadamente +30 y +100 mv, y de preferencia de aproximadamente + 60 a +90 mv, a las partículas de magnetita.

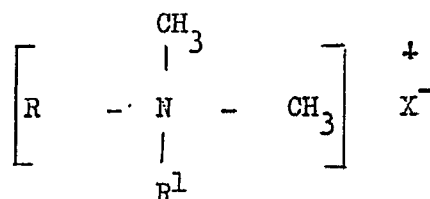
20 Los compuestos catiónicos que pueden usarse son compuestos cuaternarios y aminas, tales como las sales de amonio cuaternario, alcohol aminas, compuestos de sulfonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario y compuestos de amonio cuaternario etoxilados.

25 Estos compuestos catiónicos se usarán, por lo gene-

ral, en una concentración de 2 a 15% en peso basado en la magnetita, y de preferencia del 6% en peso.

Como ejemplos de sales de amonio cuaternario pueden citarse compuestos de fórmula:

5



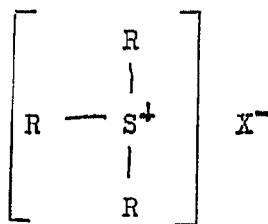
10

en la que R y R¹ son iguales o diferentes y son alcoholo de cadena normal o de cadena ramificada, de aproximadamente 8 a 24 átomos de carbono, o radicales bencilo y de preferencia, R y R¹ son grupos de C₁₂ a C₁₈. Puede encontrarse presente una cantidad pequeña de insaturación en R y R¹. X es un anión adecuado, tal como un ión de halógeno.

15

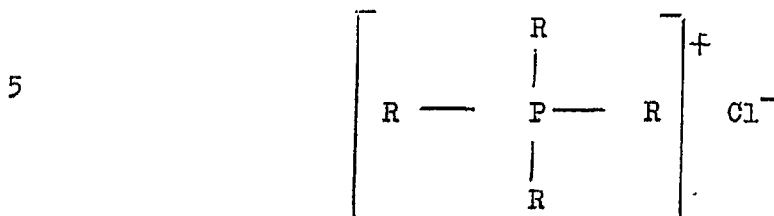
Como ejemplos de compuestos de sulfonio pueden citarse compuestos de fórmula:

20



25

Como ejemplos de compuestos catiónicos de fosfonio pueden citarse compuestos de fórmula:



En los compuestos de sulfonio y fosfonio anteriores, los grupos R son grupos alcohilo de C₁ a C₂₄ iguales o diferentes, siendo preferiblemente dos de los grupos R metilo y el otro u otros por lo menos de C₈.

Como ejemplos de compuestos catiónicos de amina, pueden citarse alquilaminas de cadena larga. Dado que estos tensioactivos son sensibles al pH, debe tenerse cuidado con su uso.

EJEMPLO

Este ejemplo ilustra la preparación de una tinta magnética conforme a la presente invención.

Como partículas de magnetita se usa magnetita preparada mediante cualquier método de la técnica anterior, recubierta con un ácido graso insaturado tal como oleato.

Se añaden partículas de magnetita recubiertas con oleato (190 gramos) a un aparato de mezcla adecuado, tal como

una moledora por fricción, junto con una solución de 2 gramos de hidróxido de potasio y 2 gramos de Ardefoam (aceites mineral y de silicona que pueden adquirirse de la firma Armak Chemical Division of Alzona, Inc., de Chicago, Illinois que actúa como rompedor de burbujas durante la operación de impresión magnética. Después, se añade una solución de tensioactivos catiónico y no iónico. Esta solución se prepara en primer lugar disolviendo 30 gramos de Triton N-101 (un nonil-fenol-polióxietileno que contiene de 9 a 10 moles de óxido de etileno por mol, que puede adquirirse de la firma Rohm and Haas Co.,) en 100 ml de agua, y después 10 gramos de Arquad 2H-75 (un compuesto de amonio cuaternario de dimetildialcoholo, de peso molecular 575, en el que los grupos dialcoholo son 24% de hexadecilo saturado, 75% de octadecilo saturado y 1% de octadecenilo insaturado y que tiene una actividad de 75%* (que puede adquirirse de la firma Armak Chemical Division). Después de 2 horas en la moledora por fricción, la mezcla se calienta en un baño de agua a ebullición durante 3 horas, después de lo cual se enfría a temperatura ambiente y se centrifuga durante 45 minutos a 3000 rpm. El líquido que queda después de la decantación puede usarse como tinta magné-

* Los porcentajes en peso en esta Memoria se basan en el 100% de actividad de los compuestos no iónico y catiónico.

tica. Los datos típicos de la tinta magnética son los siguientes:

	Momento magnético	-	25-30 uem/gramo
5	Peso de la tinta	-	400-450 gramos
	Viscosidad	-	11-17 cps
	Tensión superficial	-	28-35 dinas/cm
	pH	-	6-8
	Resistividad	-	80-140 Ω cm

10

Si bien la invención ha sido descrita en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones en la misma sin apartarse del espíritu y alcance de ella.

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de Agosto de 1974, bajo el número 499.956, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

4-8-75

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1^a.- Un procedimiento de preparación de una tinta magnética acuosa, que comprende dispersar en agua partículas magnéticas en presencia de agentes tensioactivos constituidos esencialmente por aproximadamente 5 a 10 por ciento en peso de un agente humectante no iónico, basado en el peso de las partículas magnéticas, y aproximadamente 2 a 15 por ciento en peso, de un agente tensioactivo catiónico, basado en el peso de las partículas magnéticas.

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que las partículas magnéticas se recubren primeramente con un agente para evitar aglomeración sobre ellas y después se dispersan en dicha agua.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que dicho agente es un ácido graso alifático insaturado de C_8 a C_{24} .

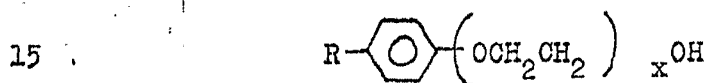
4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que dicho ácido es ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido miristolénico o ácido palmitoléico, proporcionando dicho agente humectante no iónico una tensión super-

ficial entre las partículas magnéticas y el agua, de 24 a 36 dinas por centímetro, y comunicando dicho tensioactivo catiónico un potencial zeta de aproximadamente +30 a +100 milivoltios a las partículas magnéticas.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que las partículas magnéticas tienen de 50 a 300 Å.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el agente humectante no iónico es un alcohol-aril-poliéter-alcohol, en el que la cadena alcohólica contiene de 25 a 45 átomos de carbono, y posee aproximadamente de 8 a 15 moles de óxido de etileno por mol.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el alcohol-aril-poliéter-alcohol tiene la fórmula:



en la que R es la cadena alcohólica y x es 9 a 10.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el tensioactivo catiónico es una alcoholamina.

20 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el tensioactivo catiónico es un compuesto de amonio cuaternario.

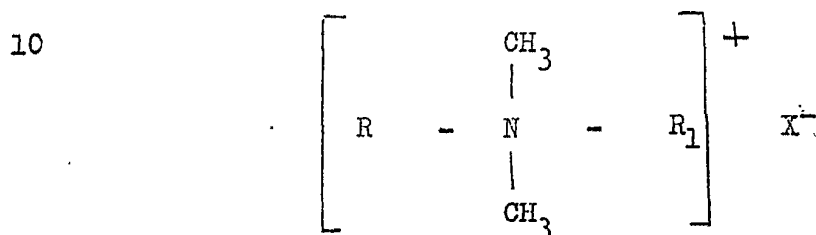
10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el tensioactivo catiónico es un compuesto de sulfonio cuaternario.

25

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el tensioactivo catiónico es un compuesto de fosfonio cuaternario.

5 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el tensioactivo catiónico es un compuesto de amonio cuaternario etoxilado.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el compuesto tiene la fórmula:



15 en la que R y R₁ son grupos alcohol de cadena normal o ramificada de C₈ a C₂₄, iguales o diferentes.

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que R y R₁ son grupos alcohol de C₁₂ a C₁₈.

20 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que las partículas magnéticas, son magnetita.

16ª.- Un procedimiento de preparación de una tinta magnética acuosa.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas y la presente
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 8 AGO. 1975

P. A.

Fernando de Elizaburu
Per Fedor.