



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NÚMERO	12 A1
21	475555	
22	FECHA DE PRESENTACIÓN	
	30.NOV.1978	

20 FEB. 1979

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NÚMERO		
857.629	5-12-77	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D; B41M	

64 TITULO DE LA INVENCION
"METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE TINTA"

71 SOLICITANTE (S)
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Armonk, N.Y. 10504, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Genevieve Marie ADAMS, Richard David BALANSON y Clinton David SNYDER

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.403)

Resumen de la memoria

5 Se crea una tinta para ser utilizada en impresoras de chorro de tinta. La tinta contiene un colorante soluble en agua, una poliamina que contiene 6 o menos átomos de nitrógeno por molécula, teniendo la composición de tinta un pH de 8 o menor. La tinta tiene una resistencia al agua mejorada, en comparación con una formulación de tinta equivalente, sin el aditivo de poliamina.

Fundamento de la invención

10 La presente invención se refiere a una tinta para ser utilizada en impresoras de chorro de tinta. Las tintas utilizadas en las impresoras de chorro de tinta en el momento actual, tienen necesidad de mejora de la resistencia al agua, es decir, que la impresión sobre un documento debe ser resistente al frotamiento en húmedo, como, por ejemplo, por una mano húmeda, y debe permanecer legible incluso después de que el documento haya sido expuesto accidentalmente al agua, como, por ejemplo, a un agua proyectada o salpicada. La presente invención proporciona una solución para este problema.

Técnica anterior

15 En el pasado, la polietilenoimina ha sido propuesta como un aditivo para mejorar la resistencia al agua de las tintas que han de ser utilizadas en la impresión con chorro de tinta. Sin embargo, se ha encontrado que la polietilenoimina no es utilizable para tintas destinadas a ser utilizadas en impresoras de chorro, que no sean fuertemente alcalinas. En el margen de pH inferior a 8, la mayoría de las poliaminas son protonizadas substancialmente; es decir, una protonización a pH de aproximadamente 50%. Por lo tanto,

5 en el margen de pH inferior a 8, la acción mutua con los grupos ácido sulfónico cargados negativamente, unidos a los colorantes ácidos o directos, provoca la agregación entre colorante y poliamina. Tal agregación puede ponerse de manifiesto como una precipitación de la tinta, la cual es de lo más indeseable para el funcionamiento de la impresora de chorro. Asimismo, aquellos colorantes ácidos y directos, que contienen también un enlace azoico (-N=N-), son descompuestos en solución acuosa por las aminas primarias. Esta

10 reacción tiene lugar a la temperatura ambiente, por un almacenamiento prolongado o, más rápidamente, por envejecimiento acelerado, por ejemplo, a 60°C. Se cree que el mecanismo de esta reacción implica una rotura de los enlaces azoicos del colorante, por reducción. Además de la pérdida de valor tintóreo del colorante mediante tal descomposición, se liberan fragmentos de amina desde el colorante, y puede tener lugar también la precipitación del colorante. Todas estas consecuencias son indeseables para el funcionamiento de la impresora de chorro.

20 Los aditivos de la presente invención, a saber las poliaminas, han de distinguirse de las polietilenoiminas de la técnica anterior, porque el material de la técnica anterior contiene por lo menos 7 átomos de nitrógeno por molécula, mientras que el aditivo de la presente invención

25 contiene 6 o menos. Además, se prefiere que ninguna de estas funciones amina sea primaria, con el fin de evitar la reacción de descomposición del colorante azoico, anteriormente mencionada. En general, este último requerimiento puede ser satisfecho mediante reacciones de peralcoholilación

30 aunque los expertos en la técnica pueden también prever

otros métodos.

Resumen de la invención

5 La presente invención se refiere a una tinta con resistencia al agua mejorada, para ser utilizada en la impresión con chorro de tinta. La tinta es una solución acuosa que tiene un pH de 8 ó inferior, y que comprende por lo menos un colorante soluble en agua y entre aproximadamente 1/2 y aproximadamente 5% en peso de una poliamina, que tiene 6 o menos átomos de nitrógeno por molécula. Se prefiere que ninguna de las funciones amina sea primaria. La poliamina preferida es la tetraetilenopentamina permetilada.

10 Pueden estar también presentes otros ingredientes por ejemplo, componentes orgánicos, que son muy conocidos en la técnica anterior y que funcionan como humectantes, solubilizadores de colorantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, y pueden utilizarse biocidas, si se desea, para modificar la formulación anterior para un funcionamiento mejorado del chorro de tinta.

Descripción detallada de la invención

15 Se ha encontrado, inesperadamente, que la adición de diversas poliaminas de bajo peso molecular, es decir, poliaminas que contienen 6 ó menos átomos de nitrógeno por molécula, a diversas formulaciones de tinta, que contienen un colorante soluble en agua, ha dado como resultado una mejora substancial de la resistencia al agua, cuando estas cintas se imprimen sobre papel. Seguidamente, se enumeran formulaciones específicas para estas tintas.

20
25
30

27118

		Formulación (partes en peso)				
<u>Materiales</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	Negro 2 ácido C.I.	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
5	Naranja 72 directo C.I.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Butilcarbitol	0,0	7,0	0,0	7,0	7,0
	Tetraetilenopentamina- permétilada	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0
	Agua destilada	91,5	84,5	89,5	82,5	82,5
10	Ajustada a pH 7,0 con ácido clorhídrico.					
	Las expresiones "directo C.I." y "Acido C.I." se refieren al texto normalizado denominado Colour Index, en el cual se definen e ilustran con ejemplos los colorantes directos y ácidos. Los colorantes directos C.I. y los					
15	colorantes ácidos C.I. son los tipos preferidos de colorantes solubles en agua para ser utilizados en la presente invención. En general, la concentración del colorante debe estar comprendida entre aproximadamente 1/2 % en peso y					
	aproximadamente 10% en peso.					
20	Ejemplos específicos de poliaminas utilizables en la presente invención, incluye tetraetilenopentamina, trietilenotetramina, dietilenotriamina, espermidina, espermina, N,N'bis-(-3-aminopropil)-piperazina, metenamina, y los correspondientes compuestos permetilados.					
25	El efecto de resistencia al agua puede medirse determinando la densidad óptica por reflectancia, de una muestra impresa, antes y después de empaparla en agua destilada durante 18 horas. La relación de resistencia al					
30	agua para la longitud de onda particular escogida, que corresponde usualmente al máximo de absorción del colorante					

de interés, se define como relación de la densidad óptica después del empapamiento, dividida por la obtenida antes del empapamiento. La estabilidad de las formulaciones de tinta puede establecerse, determinando el número de partículas mayores de 3 micras, mediante conteo de Coulter, después de envejecer muestras de tinta herméticamente cerradas durante 14 días a 61°C. Estas comparaciones para las formulaciones 1 a 5, se enumeran a continuación.

Formulación	Relación de resistencia al agua, a 600 nm	Partículas mayores de 3 micrometros
1	0,24	1.100
2	0,36	750
3	0,42	160.000
4	0,83	70.000
5	0,79	300

Estas comparaciones muestran el efecto beneficioso de los aditivos de poliamina, en términos de resistencia al agua, y la necesidad de la peralcoholación, en este caso permetilación, para conseguir la estabilidad de la tinta, cuando hay presentes colorantes azoicos, por ejemplo, naranja 72 directo C.I. También se muestra la beneficiosa mejora, particularmente en términos de efecto de resistencia al agua, conseguida mediante la adición de un agente de penetración, en este caso butilcarbitol, a la formulación de tinta. Con el fin de conseguir un beneficio apreciable, la concentración del aditivo debe ser de por lo menos aproximadamente 1/2 % en peso. Por otra parte, cuando la concentración del aditivo es superior a aproximadamente un 5%, existe tendencia a que el colorante precipite. En general, se prefiere que el aditivo esté presente en un 2% aproxima-

damente. La tetraetilenopentamina permetilada preferida puede sintetizarse mediante una reacción de Leuckart modificada apropiadamente, como se describe abajo

5 Se añadió, gota a gota, con agitación y enfriamiento, tetraetilenopentamina (95 g, 0,50 moles) a ácido fórmico del 88% (400 ml, 9,6 moles) contenido en un matraz de fondo redondo. Seguidamente, se añadió formalina al 37% (325 ml, 4,25 moles) y se puso la mezcla a reflujo durante 6 horas. Seguidamente, se separaron los disolventes a vacío, para obtener un aceite viscoso, de color ámbar y transparente. Este fue neutralizado con solución de hidróxido sódico al 50% (200 ml, 3,85 moles) utilizando agitación mecánica y enfriamiento. La suspensión acuosa resultante se extrajo con éter etílico (400 ml) y el extracto etéreo se secó sobre gránulos de hidróxido sódico, se filtró y se evaporó para dar el producto deseado (85 g, 59%). El producto podría purificarse adicionalmente mediante destilación a vacío (intervalo de ebullición 85-128°C, a 10 micrometros Hg) para dar la amina purificada (74 g, 51%).

20 Los colorantes ácidos y directos son muy conocidos en la técnica anterior. Estos pueden utilizarse con la presente invención, para obtener cualquier tinta de color que se desee. Los colorantes particularmente adecuados incluyen negro 2 ácido C.I. y naranja 72 directo C.I.

25 Como es bien sabido en la técnica, el uso de un agente de penetración aumenta el efecto de resistencia al agua de la mayoría de las tintas. Son particularmente adecuados el butilcarbitol y la butil cellosolve.

30 Los ejemplos precedentes se dan solamente con fines de ilustración, y no deben ser considerados como limita

ciones de la invención, de la cual son posibles muchas variaciones, sin apartarse del espíritu o alcance de la misma.

5

10

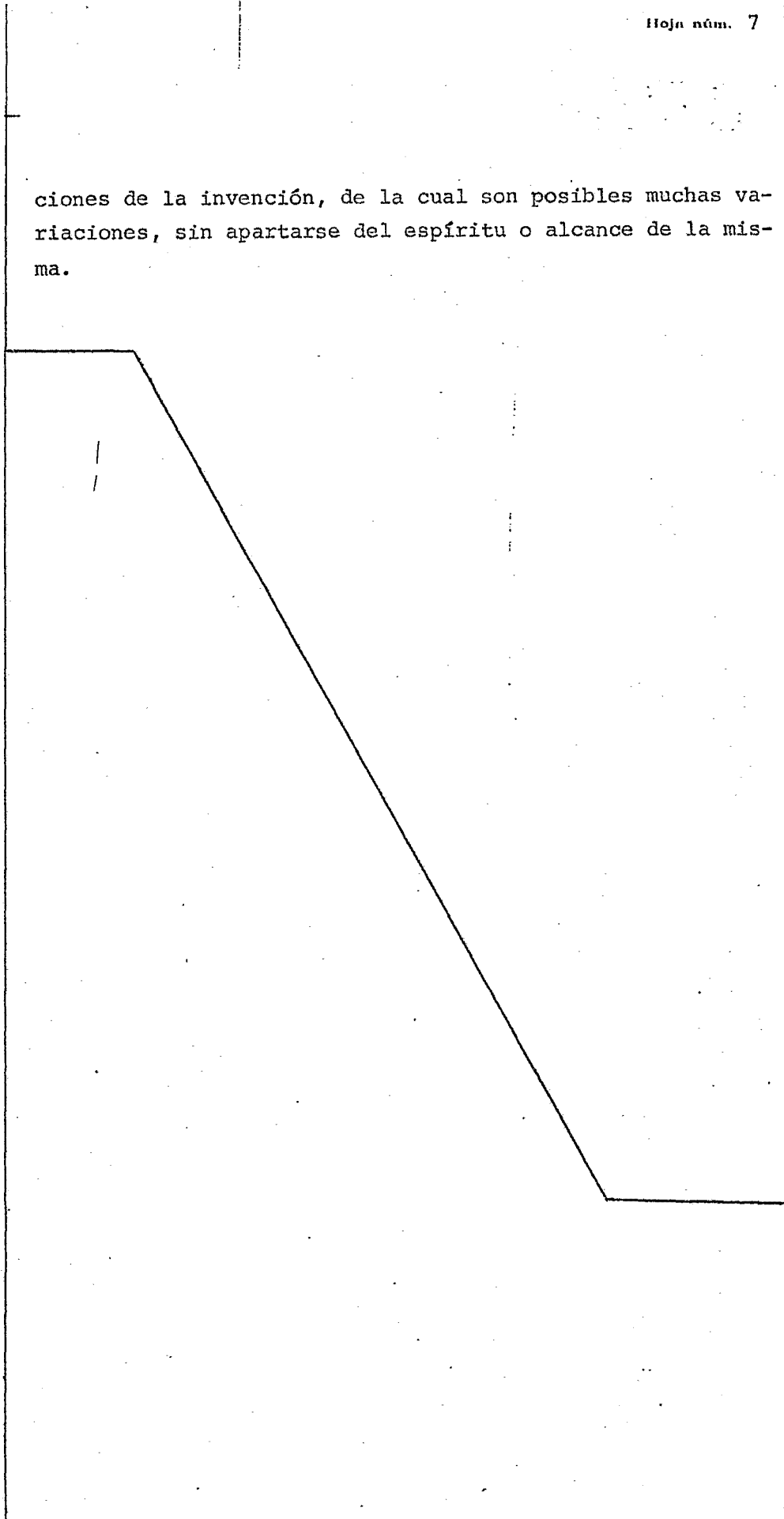
15

20

25

30

27118



REIVINDICACIONES

5 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:

10 1^a.- Método para la preparación de una composición de tinta, para ser utilizada en la impresión con chorro de tinta, que comprende una solución acuosa de por lo menos un colorante soluble en agua, y una poliamina peralcolada, como un ingrediente para la producción de una impresión resistente al agua, caracterizado porque como ingrediente, la tetraetilenopentaamina permetilada se prepara

15 primeramente, de la manera siguiente: se añade, gota a gota tetraetilenopentaamina, con agitación y enfriamiento, sobre ácido fórmico del 88%, se añade formalina al 37%, y se pone la mezcla a reflujo durante 6 horas, se separan los disolventes a vacío, el aceite resultante se neutraliza con solución de hidróxido sódico al 50%, con agitación y enfriamiento, la suspensión acuosa resultante se extrae con éter etílico, el extracto etéreo se seca sobre gránulos de hidróxido sódico, se filtra y se evapora, la amina resultante se

20 purifica mediante destilación a vacío, porque los materiales, colorante, amina y posibles aditivos, se disuelven en agua destilada, y porque la solución se ajusta a pH 7,0 con ácido clorhídrico.

25 2^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque la tetraetilenopentaamina permetilada

30

se añade en una concentración en peso comprendida entre aproximadamente 1/2 % y aproximadamente 5%.

5 3^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque el colorante soluble se escoge de entre el grupo que consiste en colorantes directos Colour Index y colorantes ácidos Colour Index.

10 4^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque el colorante soluble se añade en una concentración en peso comprendida entre aproximadamente 1/2 % y aproximadamente 10 %.

5^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque, como aditivo, se utiliza un agente de penetración o un agente secuestrante.

15 6^a.- METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE TINTA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se acompañan

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

20 Madrid, 30. NOV. 1978

P.A.

25 **Alberto de Elizaburu**
For Forster



30

27118

LMN.-