

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 799**

51 Int. Cl.:

C09D 11/16

(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2006** **E 06009409 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019** **EP 1721946**

54 Título: **Tinta con prolongado "tiempo sin tapa"**

30 Prioridad:

10.05.2005 DE 102005022425

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.04.2020

73 Titular/es:

STAEDTLER MARS GMBH & CO. KG (100.0%)
Moosäckerstrasse 3
90427 Nürnberg, DE

72 Inventor/es:

BÜHRKE, KIRSTEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 753 799 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tinta con prolongado "tiempo sin tapa"

La invención se refiere a tintas no acuosas con prolongado "tiempo sin tapa", en las que en particular se trata de una marcación con tinta.

- 5 En el contexto presente, "prolongado tiempo sin tapa" significa que la tinta no se seca en el dispositivo de escritura o de aplicación, tampoco por prolongado almacenamiento con puntas de escritura no tapadas o con pérdida de las tapas de cierre.

La tinta propuesta debería hacer posible que el dispositivo de escritura u otro dispositivo de aplicación, por tiempo más largo, preferiblemente por varias horas o días, pueda permanecer abierto.

- 10 Tales tintas son conocidas en principio.

En el documento DE 196 26 824C2 se usan tintas de marcación con aditivo para uso sin tapa,

en las que el aditivo para uso sin tapa está presente en forma de una cera de parafina y/o cera de poliolefina insolubles en solventes orgánicos.

De este modo se alcanza un buen tiempo sin tapa del marcador.

- 15 Sin embargo, es desventajoso que en el uso en recipientes con fino ancho de línea, el efecto respecto al uso sin tapa, no es suficiente.

Para alcanzar ahora un aceptable tiempo sin tapa en recipientes con finos anchos de línea, puede elevarse el contenido de parafina, lo cual sin embargo ocurre en costes del trazo, el cual se torna fuertemente borroso. Para poder usar de manera efectiva las parafinas/poliolefinas también en finos anchos de línea, sin elevar su contenido, tiene que ejecutarse un procedimiento muy elaborado de fabricación de las tintas.

- 20

Además, se conocen tintas para marcación, que como aditivos para uso sin tapa exhiben un triglicérido modificado. Es una desventaja en el uso de tales aditivos para uso sin tapa, que el efecto en uso sin tapa está claramente por debajo del de las tintas con parafina como aditivo para uso sin tapa.

- 25 Incluso para tintas con elevado contenido de sólidos, como por ejemplo tintas de recubrimiento resistentes a la luz y de color brillante, mediante éstos aditivos no se alcanzaron tiempos para uso sin tapa suficientes.

Como otros aditivos para uso sin tapa se conocen los monoésteres de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol diisobutirato (TXIB). Este aditivo, que se cuenta en el grupo de los plastificantes, exhibe un punto de ebullición relativamente elevado, por lo cual puede alcanzarse una cierta protección frente al secado.

- 30 Para ello, se ve como desventajoso, que el aditivo posee un punto de ebullición relativamente alto, que conforme a TXIB y la literatura, está en 244°C; las tintas con un aditivo así, que exhiben un buen tiempo para uso sin tapa, poseen también un contenido muy elevado de plastificante. Los trazos de estas tintas secan sólo muy lentamente y son notablemente malos respecto a la adherencia.

En suma, se ve como desventajoso que aquí se alcanza un tiempo para uso sin tapa, a costa de la adherencia.

- 35 Además, a partir del documento impreso JP-P/AS 1-35028 B2 se conoce un líquido para marcación, el cual es añadido a una cera de parafina sólida a temperatura ambiente, la cual se disuelve completamente en el solvente orgánico.

Se ve como desventajoso que, debido a su fisiología y su carácter apolar, el solvente usado no encuentra ya aplicación en tintas. Son ejemplos de ello cloroformo, dietiléter y bencina.

- 40 En contraste, en el documento JP-P/AS 6-47 660 se describe una tinta con un elevado "tiempo sin tapa", que puede ser almacenada sin funda por un período más largo de tiempo.

Estas tintas se componen de un colorante, un solvente orgánico, resina, decaglicerina y a-olefina (alpha-olefina).

Olefina es la denominación grupal para hidrocarburos alifáticos, acíclicos y cíclicos con uno o varios enlaces dobles reactivos en la molécula.

- 45 En a-olefinas presentes, el enlace doble está entre el primero y el segundo átomos de carbono y es, debido a su carácter insaturado, muy reactivo.

Es desventajosa en esta tinta la presencia de α -olefinas, puesto que puede conducir a que, debido a reacciones de la α -olefina con otros componentes de la tinta, la tinta no sea estable al almacenamiento.

Por ello, es objetivo de la invención crear un líquido no acuoso de marcación, a base de solventes orgánicos, que exhiba un elevado "tiempo sin tapa", es decir que haga posible que un dispositivo de escritura o de marcación pueda permanecer también sin cerrar durante un tiempo más prolongado, sin que con ello se seque la tinta en la punta de descarga, tan firmemente que el aparato sea inutilizable.

Además, en particular para tintas permanentes, es decir para tintas resistentes al agua, debería también darse una buena transparencia, intensidad y adherencia de los trazos, también después del secado de la descarga y en particular en aplicación sobre superficies no absorbentes y para aplicaciones o marcaciones transparentes a trasluz, por ejemplo en superficies de vidrio o sobre láminas para la proyección a la luz del día. Además es objetivo que por la adición de los aditivos mencionados para uso sin tapa, no se influya negativamente en el flujo de tinta.

Así mismo, es objetivo de la invención que la tinta pueda ser fabricada con costes convenientes, en lo cual el aditivo para uso sin tapa es soluble en el solvente.

Este objetivo es logrado con los rasgos representativos de la reivindicación 1.

En las otras reivindicaciones están incluidas formas preferidas de realización y perfeccionamientos ventajosos de la invención.

El objetivo es logrado para tintas no acuosas que exhiben solvente orgánico, aglutinante, agentes de retardo de secado, colorante y dado el caso otras adiciones, usando como agentes de retardo de secado aditivos para uso sin tapa, que están constituidos de acuerdo con la fórmula general

$C_xH_y-nCOOH$, en la que $x \geq 3$, $y = 2x + 1$ y $n = 0$ o 2 .

Estos aditivos para uso sin tapa son ácidos grasos sólidos o mezclas de ácidos grasos, que son solubles en los solventes presentes.

La solubilidad trae como ventaja que en la fabricación de la tinta de acuerdo con la invención, el aditivo no tiene que ser agitado antes y durante cada uso/etapa de procedimiento.

Los ácidos grasos o mezcla de ácidos grasos se disuelven ya a temperatura ambiente en muchos solventes adecuados para tintas. Son ejemplos de solventes n-propanol, i-propanol, n-butanol, 1-metoxipropanol-2, MEK y/o etanol.

En general, puede registrarse que

- por regla general los ácidos grasos son utilizables como materia prima obtenible en general,
- estos ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos, alifáticos, de cadena larga, saturados o insaturados,
- están presentes como líquidos, ácidos grasos pequeños con hasta tres átomos de C,
- los ácidos grasos de longitud media de cadena están presentes en forma líquida o sólida,
- los ácidos grasos superiores son sólidos e inodoros,
- los ácidos grasos insaturados tienen puntos de fusión más bajos que los correspondientes ácidos grasos saturados,
- los ácidos grasos trans exhiben puntos de fusión más altos que los que tienen enlaces dobles configurados en cis,
- los ácidos grasos saturados son relativamente estables frente al oxígeno y
- los ácidos grasos insaturados y sobre todo ácidos grasos poliinsaturados soportan fácilmente la autooxidación.

En la siguiente tabla se listan ejemplos de ácidos grasos de origen natural

Abreviatura	Punto de fusión (°C)	Nomenclatura	Nombre trivial
4:0	-6	Acido butanoico	Acido butírico

Abreviatura	Punto de fusión (°C)	Nomenclatura	Nombre trivial
6:0	-3,9	Acido hexanoico	Acido caproico
8:0	17	Acido octanoico	Acido caprílico
10:0	31	Acido decanoico	Acido cáprico
12:0	44	Acido dodecanoico	Acido láurico
14:0	58,5	Acido tetradecanoico	Acido mirístico
16:0	63	Acido hexadecanoico	Acido palmítico
18:0	69-71	Acido octadecanoico	Acido esteárico
20:0	75	Acido eicosanoico	Acido araquínico
22:0	79-80	Acido docosanoico	Acido behénico
18:1	16	Acido (Z)-9-octadecenoico	Acido oleico
Fuente: www.organik.uni-erlangen.de/vostrowsky/natstoff/1_nafettsr.pdf			

A modo de ejemplo, se usaron compuestos saturados del ácido esteárico (C18) y del ácido palmítico (C16) o sus mezclas, también denominados estearina.

5 Los ácidos grasos saturados sólidos, como ácido esteárico y/o ácido palmítico muestran un muy buen efecto para uso sin tapa.

Se ha mostrado que para alcanzar un buen tiempo para uso sin tapa, son adecuados ácidos grasos sólidos, solubles en el solvente usado.

El modo de acción de los ácidos grasos descansa en que en la interfaz de tinta/aire forman una capa protectora y de este modo pueden limitar la evaporación del solvente.

10 Al respecto, si el efecto para uso sin tapa con elevado contenido de ácidos grasos en una tinta es mejor, sin embargo la resistencia a la remoción con trapo o tiempo de secado de los trazos sobre superficies no absorbentes son de modo paralelo más malos. Así mismo, las tintas con contenido elevado de ácidos grasos forman después del secado una superficie con acción turbia. En conclusión, la concentración de los ácidos grasos en la tinta, en relación con el resto de los componentes como colorantes y aglutinante, tiene que ser ajustada con el propósito del efecto

15 óptimo.

A continuación, mediante algunos ejemplos de realización debería ilustrarse la invención.

Ejemplo de referencia:

50 - 95 % en peso	Solvente orgánico (LM)
0 - 20 % en peso	Aglutinante (BM)
0,05 - 10 % en peso	Ácidos grasos y/o mezcla de ácidos grasos (COA)
1 - 30 % en peso	Colorante (FM)
0 - 10 % en peso	Tensioactivo (T)

0 - 15 % en peso

Aditivos (A1, A2,)

Ejemplo 1 de receta:

n-propanol (LM)	69 % en peso
n-butanol (LM)	8 % en peso
Ácido esteárico (COA)	4 % en peso
Aglutinante (BM)	4 % en peso
Negro solvente 29 (FM)	15 % en peso

Ejemplo 2 de receta:

n-propanol (LM)	68 % en peso
n-butanol (LM)	7 % en peso
Ácido esteárico (COA)	5 % en peso
Aglutinante (BM)	3 % en peso
Negro solvente 29 (FM)	15 % en peso
Tensioactivo (T) de flúor	2 % en peso

5

Ejemplo 3 de receta:

n-propanol (LM)	61 % en peso
n-butanol (LM)	15 % en peso
Mezcla de ácido esteárico/ácido palmítico (COA)	6 % en peso
Aglutinante (BM)	3 % en peso
Negro solvente 29 (FM)	15 % en peso

Ejemplo 4 de receta:

n-propanol (LM)	72,4 % en peso
1-metoxipropanol-2 (LM)	3,8 % en peso
Ácido esteárico (COA)	3,8 % en peso
Aglutinante (BM)	3 % en peso
Negro solvente 29 (FM)	15,2 % en peso

Tensioactivo (T) de flúor 1,8 % en peso

5 Se ha mostrado de manera sorprendente que para tintas, que contienen ceras como aditivo para uso sin tapa, como por ejemplo tintas para solvente con ceras de parafina o dispersiones de cera de parafina, como asociados de combinación sólo pueden usarse ácidos grasos. Adicionalmente, las ceras de parafina ayudan parcialmente a el tiempo para uso sin tapa. Un ejemplo de ello es la receta 5.

Para poder controlar propiedades como efecto de opacidad, comportamiento en el secado y/o adherencia para marcadores de pizarra blanca, es recomendable la posibilidad de la combinación de ácidos grasos y ceras.

Mediante el uso de ambos aditivos para uso sin tapa se impide de modo seguro el no deseado efecto lubricante.

Ejemplo 5 de receta:

n-propanol (LM)	83 % en peso
Mezcla de ácido esteárico/ácido palmítico (COA)	3 % en peso
Dispersión de parafina (A1)	1,5 % en peso
Pigmento azul 15:3 (FM)	3,5 % en peso
Lubricante (A2)	9 % en peso

10

Como solventes se usan por ejemplo n-propanol, i-propanol, n-butanol, 1-metoxipropanol-2, MEK y/ o etanol. En estos solventes se disuelven los ácidos grasos.

Se alcanzó muy buen tiempo para uso sin tapa de las tintas mediante el uso de n-propanol. Como se muestra también en los ejemplos, como cosolvente es muy bien adecuado n-butanol.

15 Los colorantes usados para las tintas permanentes son colorantes en solvente insolubles en agua y colorantes básicos solubles en agua. Los colorantes solubles en agua son transformados en pigmento mediante adición de una resina ácida y convertidos en una forma insoluble en agua.

Los colorantes para tintas solubles en agua pueden ser colorantes ácidos, que se disuelven en agua y parcialmente en solventes orgánicos, de modo que el trazo seco permanece soluble en agua.

20 Como colorantes pueden usarse también pigmentos, por ejemplo para tintas marcadoras para pizarra blanca pueden estar presentes pigmentos en combinación con un vehículo, por ejemplo polivinilbutiral y/o etilcelulosa. El vehículo se disuelve en el solvente, en lo cual al respecto el pigmento es distribuido finamente.

25 Los aglutinantes se encuentran nuevamente en tintas permanentes de colorante. Ellos sirven por un lado para mejorar la adherencia de los trazos secos sobre bases no absorbentes, y por el otro las resinas ácidas son usadas para transformar en pigmentos los colorantes básicos.

30 En el campo de las tintas de pigmento se introduce o añade un aglutinante, usualmente ya a la preparación de pigmento. Para mejorar de modo especial la adherencia de las tintas, además pueden añadirse otros aglutinantes. Sin embargo, debe considerarse que el tiempo para uso sin tapa de las tintas puede ser modificado dependiendo del tipo y cantidad de aglutinante. En todos los casos, el aglutinante tiene que ser soluble en el solvente orgánico. Como tal aglutinante puede usarse preferiblemente una resina de fenol-formaldehído y/o un producto de adición de ácido fumárico-colofonia. Cuando no se usan colorantes básicos, no se requieren de manera obligatoria resinas ácidas.

En las tintas pueden estar presentes diferentes tipos de aditivos como antiespumante, agente de dispersión, lubricante, aceite y tensioactivo.

35 En la fabricación de tintas para uso sin tapa de acuerdo con el estado de la técnica, hasta la fecha no pudieron usarse tensioactivos, sobre todo los tensioactivos altamente eficientes con flúor. Por ejemplo las tintas con cera de parafina reaccionan de manera muy sensible a los tensioactivos. Se ha mostrado que las tintas para uso sin tapa, que se basan en la acción de ácidos grasos, son de modo significativo claramente no susceptibles frente a los tensioactivos, de modo que si se requiere pueden usarse también tensioactivos con flúor. La adición de tensioactivos

influye sólo poco en el tiempo para uso sin tapa.

Las siguientes son las ventajas en el uso de ácidos grasos:

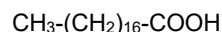
- que con ácidos grasos como aditivo para tintas de pigmento para uso sin tapa a base de solvente, pueden alcanzarse muy buenos resultados,
- 5 - que los ácidos grasos, por ejemplo ácido esteárico, pueden ser combinados con las ceras de parafina /dispersiones de parafina,
- que el aditivo para uso sin tapa es soluble en muchos solventes convencionales,
- que las tintas con ácidos grasos como aditivo para uso sin tapa, pueden ser combinadas con tensioactivos que tienen flúor,
- 10 - que los ácidos grasos son materias primas baratas comunes en el mercado,
- que respecto a la adherencia sobre vidrio/en el baño de agua, se alcanza un mejoramiento y
- que es posible la incorporación de ácidos grasos en base de tinta, de modo no complicado y sin gran esfuerzo de trabajo, lo cual va acompañado con un ahorro en costes.
- 15 Si después de almacenamiento abierto muy largo, el dispositivo de escritura o el recipiente se seca ligeramente en la punta de escritura - por consiguiente no se reseca completamente - entonces se regeneran nuevamente por almacenamiento en funda protectora cerrada.
- De modo sorprendente pudo establecerse otro efecto positivo con el uso de una combinación de ácidos grasos con tensioactivos. En los ejemplos 2 y 4 de receta está una combinación así.
- 20 Para ello tiene que registrarse que mediante el uso de tensioactivos altamente efectivos que tienen flúor en tintas, se hace posible una humectación de superficies de limpieza fácil y nanotratadas así como de teflón.
- Hasta ahora era una desventaja que las tintas a las que se habían añadido tensioactivos que tienen flúor, exhibían un muy fuerte "efecto de goteo" en los recipientes.
- 25 Goteo significa en general que por almacenamiento del retenedor con las puntas de escritura hacia arriba, las tintas caen al reservorio de tinta, de modo que en la escritura las puntas de escritura no son alimentadas suficientemente con tinta. Con ello, la fuerza del efecto de goteo de los colorantes usados recibe la influencia de las concentraciones de colorante, de los solventes y/o el tipo de puntas de escritura. Esto tiene como consecuencia que el retenedor no imprime de inmediato y casi parece seco. Después de corto tiempo de compensación, por regla general algunos minutos, está presente nuevamente un flujo impecable de tinta. Este efecto fue observado muy fuertemente en el uso en tales tintas de tensioactivos que tienen flúor.
- 30 En los aparatos de escritura de acuerdo con el estado de la técnica, que incluyen tintas que no contienen tensioactivos que tienen flúor, no ocurre el efecto de goteo. Desafortunadamente estas tintas no humectan superficies difíciles, como por ejemplo nanosuperficies. También los trazos de las tintas, sobre todo sobre superficies no limpias, tienen como repercusión franjas, no líneas exactas.
- 35 Pudo establecerse ahora de manera sorprendente que para las tintas que contienen tensioactivos que tienen flúor, dependiendo de la cantidad de uso, puede disminuirse de manera significativa el efecto de goteo, mediante adición de ácidos grasos.

Fórmulas estructurales:

Tensioactivo que tiene flúor:



Ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico):



- 40 Puesto que el ácido graso es un aditivo soluble, pudo encontrarse también aplicación para impresión con tintas de chorro, para elevar también en tales tintas un tiempo para uso sin tapa. Puesto que en el campo de la impresión con chorro de tinta, las tintas no son empacadas en el reservorio de tinta, lo que impide por ejemplo una deposición de la cera insoluble de parafina, no pudieron usarse ceras de parafina como aditivo para uso sin tapa. Por el contrario los ácidos grasos están presentes en forma disuelta, no se depositan y se distribuyen de manera uniforme en la totalidad de la tinta.

La invención se refiere a una tinta no acuosa con prolongado "tiempo para uso sin tapa", para escribir, dibujar, pintar o marcar, como líquido para escritura o marcación, que exhibe solvente orgánico, aglutinante, agente de retardo de secado, colorante y dado el caso otros aditivos,

5 en la que el agente de retardo de secado es un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos. El ácido graso o la mezcla de ácidos grasos es soluble en por lo menos un solvente.

Los ácidos grasos son ácido palmítico y/o ácido esteárico.

El aglutinante es soluble en el solvente orgánico. El colorante es un colorante soluble en agua o insoluble en agua o un pigmento insoluble en agua y/o insolubles en el solvente.

REIVINDICACIONES

1. Tintas para marcación para superficies no absorbentes, con prolongado "tiempo sin tapa", en las que la tinta exhibe

50 - 95 % en peso	Solvente orgánico
0,05 - 10 % en peso	Agente de retardo de secado
1 - 30 % en peso	Colorante
0 - 20 % en peso	Aglutinante
0 - 10 % en peso	Tensioactivo
0 - 15 % en peso	Aditivo (A1, A2,)

5 en la que el colorante es un colorante soluble en agua o insoluble en agua, en la que el agente de retardo de secado es un ácido graso sólido y/o una mezcla de ácidos grasos sólidos

y en la que los ácidos grasos sólidos son ácido palmítico y/o ácido esteárico.

2. Tinta de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizada porque

10 el ácido graso o la mezcla de ácidos grasos es soluble en por lo menos un solvente.

3. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

el aglutinante es soluble en el solvente orgánico.