



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 461**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01990604 .9**

86 Fecha de presentación : **20.12.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1358281**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

54 Título: **Composición líquida coloreada para un artículo de escritura.**

30 Prioridad: **22.12.2000 FR 00 16946**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73 Titular/es: **CONTE S.A.**
6 rue Gerhard Hansen, B.P. 349
62205 Boulogne sur Mer Cédex, FR

72 Inventor/es: **Duez, José y**
Bethouart, Carine

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Composición líquida coloreada para un artículo de escritura.

5 La presente invención se relaciona con una composición líquida coloreada para un artículo de escritura destinado al sobrerayado o al marcaje. En otras palabras, esta composición líquida coloreada es tal que permite hacer resaltar ópticamente en un texto previamente escrito el pasaje de dicho texto que se ha sobrerayado.

10 Se conocen ya tres tipos de composiciones líquidas coloreadas o tintas para marcadores que permiten dar valor a un texto o hacerlo resaltar.

Según el primer tipo, se trata de una tinta coloreada tradicional en la que el o los colorantes son de baja concentración para evitar enmascarar el texto al que se ha de dar valor. En general, dicha tinta se base en un solvente que contiene del orden de un 70% de agua y de un 30% de etilenglicol.

15 Según el segundo tipo, se parte de una tinta concentrada que contiene un 50% de agua y un 50% de colorante fluorescente recubierto en resinas emulsionadas en agua. Esta tinta concentrada entra en la constitución de la composición líquida coloreada destinada al marcador a razón de un 20 a un 30% en peso, estando constituido el complemento de la composición por un agente que retiene agua, como la glicerina, el sorbitol, el dietilenglicol o el trietilenglicol, que permite a la punta del artículo de escritura no secarse demasiado rápidamente.

20 Según el tercer tipo, la composición líquida coloreada utiliza colorantes fluorescentes solubles en agua con necesidad de adaptar las características fisicoquímicas de la composición para obtener un compromiso entre el efecto fluorescente y las propiedades de utilización del artículo de escritura. Se conoce, por ejemplo, una composición líquida coloreada de este tipo en el documento EP 0.464.304, que se basa en una solución acuosa del ácido hidroxipirenotrisulfónico, a pH básico. Tal composición contiene una proporción del 5 al 20% en peso con respecto al peso total del líquido de mono-, di- o trisacáridos procedentes de la reducción de los polioles de los que derivan o de la mezcla de dichas sustancias.

30 Las composiciones líquidas coloreadas para marcadores, ya sean de uno u otro de los tres tipos antes citados, presentan el mismo defecto cuando se trata de marcar un texto que ha sido previamente escrito con una pluma estilográfica o un rodillo (rotulador) cuya tinta está formulada a base de colorantes solubles en agua. En efecto, se hace notar en este caso que la composición líquida coloreada del marcador deslíe la temperatura del texto y disuelve parcialmente los colorantes que esta tinta contiene. Se constata por ello que en los pasajes marcados hay un esparcimiento de los colorantes del texto escrito, lo que tiene un efecto particularmente falto de estética. Además, se observa una cierta polución de la punta del marcador por los colorantes parcialmente disueltos de la tinta del texto escrito.

El fin que se ha fijado el solicitante es paliar los inconvenientes antes citados.

40 Se alcanza parcialmente este fin mediante la composición líquida coloreada para marcar que, de manera conocida, comprende agua y un elemento coloreado. De forma característica, esta composición líquida coloreada contiene una proporción, en peso, del 10 al 30% de agua y de al menos el 40% de un componente líquido que tiene una tensión superficial superior a 40 mN/m.

45 La presencia mínima de agua permite utilizar elementos coloreados solubles en agua sin, no obstante, permitir la disolución de los colorantes contenidos en la tinta de la escritura que se ha de marcar. La proporción del componente líquido que tiene una tensión superficial superior a 40 mN/m evita la penetración de la composición líquida coloreada en el soporte de escritura, tratándose de papel.

50 En una variante preferida de realización, el elemento coloreado es un solvente trazador cuyo aspecto fluorescente es revelado a pH básico, tal como el ácido hidroxipirenotrisulfónico (piranina, Color Index Solvant Green 7 n° 59040), con un pH comprendido entre 8 y 9. Preferiblemente, en este caso, el componente con tensión superficial superior a 40 mN/m es la trietanolamina, habiendo sido ésta parcialmente neutralizada por un ácido, especialmente el ácido clorhídrico, para obtener el pH básico comprendido entre 8 y 9. Esta neutralización permite enriquecer la composición líquida coloreada en una sal de amonio cuaternario que limita la penetración de la composición en el soporte de escritura, tratándose de papel. Además, se ha observado que, si no se realizaba esta neutralización con ácido clorhídrico, la composición líquida coloreada presentaba, debido a la importante proporción de trietanolamina, una viscosidad demasiado importante como para permitir la difusión normal de la tinta en la red capilar del artículo de escritura. Esta neutralización permite disminuir la viscosidad en condiciones que permiten un funcionamiento normal del artículo.

60 El ajuste de la viscosidad requerida para un funcionamiento normal del artículo puede también ser realizado gracias a una cierta proporción de un alcohol primario, comprendida entre el 1 y el 20% en peso. Puede ser el alcohol etílico, propílico o butílico, por ejemplo.

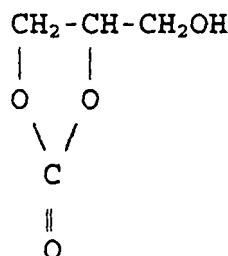
65 Además, la limitación de la penetración de la composición líquida coloreada en el soporte de papel puede aún ser ajustada por utilización, en la composición de una resina acrílica en emulsión, en una proporción del orden del 2 al 15% en peso.

ES 2 281 461 T3

Se pueden utilizar desde luego otros tipos de elementos coloreados, especialmente un colorante fluorescente soluble en agua, por ejemplo Acid Blue N° 9.

Además, conviene seleccionar, caso por caso, el componente líquido cuya tensión superficial es superior a 40 mN/m, por ejemplo entre el grupo compuesto por la trietanolamina, la glicerina (o glicerol), el sorbitol y los glicoles.

Un componente líquido preferido consiste en el producto de la reacción de la glicerina (o glicerol) con la urea, cuya fórmula desarrollada es:



Su tensión superficial es del orden de 64,5 mN/m y su viscosidad del orden de 150 cPo. Es, pues, posible incorporar una mayor cantidad del orden del 80% y disminuir correlativamente la proporción de agua, del orden del 10% en la composición líquida coloreada para marcador, comparativamente a otros componentes más viscosos, tales como la glicerina.

La presente invención será mejor comprendida a la lectura de la descripción que se va hacer de ejemplos de realización de una composición líquida coloreada para marcador a base de ácido hidroxipirenotrisulfónico en solución alcalina.

Se conoce por el documento EP 0.464.304 una composición líquida coloreada utilizable en los artículos de escritura del tipo rotuladores para marcar o marcadores, que se basa en una solución acuosa que presenta un pH situado en el ámbito alcalino de ácido hidroxipirenotrisulfónico, conocido bajo la denominación de piranina, referencia Color Index Solvant Green 7 n° 59040. En este documento, la composición líquida coloreada contiene una proporción del 5 al 20% en peso con respecto al peso total de líquido de mono-, di- o trisacáridos procedentes de la reducción de los polioles de los que derivan o de la mezcla de dichas sustancias. Esta adición de mono-, di- o trisacáridos permite, según este documento, obtener una calidad excepcional del marcaje sobre los tipos de papel más variados con una gran mejora de la estabilidad a la luz del marcaje.

Sin embargo, según el solicitante, cuando el marcaje interviene en un texto que está escrito con una pluma estilográfica o un rodillo cuya tinta está formulada a base de colorantes solubles en agua, se obtiene un esparcimiento de los colorantes del pasaje que se marca e igualmente una cierta polución de la punta del marcador con dichos colorantes.

La composición líquida coloreada cuya fórmula ponderal se va a dar a continuación permite evitar estos inconvenientes. Esta composición es también a base de piranina en solución alcalina.

Piranina (Color Index Solvant Green 7 n° 59040)	1 a 3%
Trietanolamina al 85% (neutralizada con ácido clorhídrico concentrado 22 moles)	42,5 a 70%
Agua	10 a 30%
Resina de estireno acrílica en emulsión al 50% de agua	2 a 15%
Alcohol primario	1 a 20%

La trietanolamina tiene una tensión superficial de 47,5 mN/m. La adición de ácido clorhídrico concentrado permite neutralizar parcialmente la trietanolamina para alcanzar un pH comprendido entre 8 y 9, necesario para revelar el efecto fluorescente amarillo intenso de la piranina. Tratándose de la resina de estireno acrílica en emulsión, puede tratarse, por ejemplo, de la referencia Jonceryl J90 comercializada por la firma Good-rich.

En cuanto al alcohol primario, se trata preferiblemente del alcohol etílico, del alcohol propílico o también del alcohol butílico.

La adición de este alcohol primario tiene por objeto reducir la viscosidad de la composición líquida coloreada sin hacer caer de manera sensible su tensión superficial, que se desea sea lo suficientemente elevada como para evitar que atravesase el soporte de papel, lo que tiene como efecto alterar el dorso de la hoja sobre la que se utiliza el marcador.

ES 2 281 461 T3

La particularidad de la composición líquida coloreada de la invención es responder a todas las exigencias siguientes:

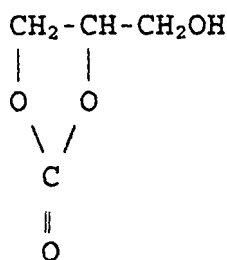
- revelar el carácter fluorescente de la piranina por el pH alcalino de la composición,
- permitir la disolución de la piranina por la presencia de agua,
- tener una viscosidad suficientemente baja como para permitir la difusión normal de la composición en el artículo de escritura por capilaridad,
- tener una tensión superficial suficientemente alta como para limitar la penetración de la composición en el soporte de papel y
- tener una cantidad reducida de agua para evitar el arrastre de los colorantes solubles en el agua de la tinta del pasaje que se marca.

Todas estas exigencias son cumplidas por la composición líquida coloreada cuya fórmula ponderal ha sido indicada anteriormente. Sin embargo, la presente invención no se limita a este ejemplo de realización que utiliza la piranina como elemento coloreado y la trietanolamina como componente con una tensión superficial superior a 40 mN/m. Se pueden utilizar otros tipos de elementos coloreados, especialmente colorantes fluorescentes solubles en agua que no tienen necesidad de estar a pH básico.

Sea cual sea el elemento coloreado utilizado, es posible utilizar otros componentes líquidos con tensión superficial superior a 40 mN/m, por ejemplo la glicerina (o glicerol), el sorbitol o glicoles.

La glicerina tiene una tensión superficial del orden de 72 mN/m, pero una viscosidad muy elevada, del orden de 1.200 cPo. Conviene, pero necesita una proporción de agua bastante importante, del orden del 25%.

Por el contrario, se prefiere el componente $C_4H_6O_4$ resultante de la reacción de la glicerina y de la urea, que tiene como fórmula desarrollada:



que tiene una tensión superficial del orden de 64,5 mN/m, pero una viscosidad del orden de 150 cPo. Es así posible utilizar una proporción mínima de agua del 10%.

Los dos ejemplos siguientes A y B dan composiciones líquidas de formulación próxima, con la glicerina (A) y el componente $C_4H_6O_4$ (B).

	(A)	(B)
Piranina	3%	3%
Glicerina	64,75%	0%
Componente $C_4H_6O_4$	0%	80,5%
Agua	25%	10%
Trietanolamina neutralizada	0,55%	2,5%
n-Propanol	4%	4%

Hay que hacer notar que el valor de la viscosidad requerida para un funcionamiento normal del artículo es función de los elementos que constituyen el artículo, tales como el cabezal de escritura, el conector capilar, las fibras y los ligantes que componen el reservorio fibroso. Es, pues, posible seleccionar estos elementos para tener en cuenta la viscosidad de la composición líquida coloreada o, por el contrario, seleccionar dicha composición en función del artículo. A título indicativo, aunque no exclusivo, la viscosidad de la composición líquida coloreada para un funcionamiento normal de un artículo marcador puede situarse entre 10 y 30 cPo.

REIVINDICACIONES

1. Composición líquida coloreada para marcar consistente en agua y un elemento coloreado, **caracterizada** por estar comprendida la proporción de agua en peso entre el 10 y el 30% y por contener al menos un 40% de un componente líquido que tiene una tensión superficial superior a 40 mN/m.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por ser el elemento coloreado un solvente trazador de aspecto fluorescente a pH básico, especialmente el ácido hidroxipirenotrisulfónico, y por estar comprendido el pH de la composición entre 8 y 9.

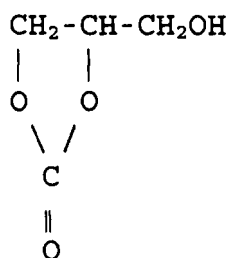
3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que el componente con tensión superficial superior a 40 mN/m es la trietanolamina y por contener la composición un ácido para neutralizar parcialmente la trietanolamina para obtener el pH básico, por ejemplo ácido clorhídrico.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por contener un alcohol primario en una proporción del 1 al 20% en peso.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por contener una resina acrílica en emulsión en una proporción del 2 al 15% en peso.

6. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por seleccionar el componente con tensión superficial superior a 40 mN/m entre el grupo compuesto por la glicerina, el sorbitol, los glicoles y la etanolamina.

7. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por ser el componente con tensión superficial superior a 40 mN/m un componente $C_4H_6O_4$ de fórmula desarrollada:



resultante de la reacción de la glicerina y de la urea.

8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada** por ser la proporción de agua del orden del 10% y la proporción de componente $C_4H_6O_4$ del orden del 80%.