

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 184**

51 Int. Cl.:  
**C09D 11/18** (2006.01)  
**B43K 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09723409 .0**
- 96 Fecha de presentación: **17.03.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2281021**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2011**

54 Título: **Bolígrafo de punta de bola de base acuosa**

30 Prioridad:  
**17.03.2008 JP 2008067601**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.07.2012**

73 Titular/es:  
**THE PILOT INK CO., LTD.**  
**17, Midori-cho 3-chome Showa-ku**  
**Nagoya-shi, Aichi-ken 466-8588, JP**

72 Inventor/es:  
**KITAOKA, Nobuyuki;**  
**NAKAMURA, Hisashi y**  
**GOSHIMA, Itsuka**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 385 184 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

Bolígrafo de punta de bola de base acuosa

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un bolígrafo de punta de bola de base acuosa. Más específicamente, se refiere a un bolígrafo de punta de bola de base acuosa con bola con excelente resistencia a corrosión y que presenta un alto rendimiento de escritura.

10

**Antecedentes de la técnica**

Hasta ahora, como una bola para un bolígrafo de punta de bola se ha usado una bola tal como una bola de zirconio o una bola de carburo cementado que contenía óxido de zirconio, carburo de tungsteno, o similares, como un ingrediente principal y adicionalmente un aglutinante compuesto de un metal. Una bola que contenía carburo de tungsteno se conoce a partir del documento US-A-4182627.

15

20

25

Puesto que un metal tal como cobalto, cromo, titanio o níquel se emplea como el aglutinante en la bola anterior, en el caso de que la bola se use en un bolígrafo de punta de bola de base acuosa, el aglutinante se disuelve en la tinta con el paso del tiempo por acción de un ingrediente corrosivo (por ejemplo, oxígeno disuelto) en la tinta. De esta manera, cuando el aglutinante se retira de la bola, las partículas de cristal de óxido de zirconio, carburo de tungsteno, o similares, como el ingrediente principal pueden desprenderse y/o el aglutinante disuelto puede transformarse en un óxido metálico e insolubilizarse para adherirse de nuevo a la superficie de la bola, de manera que la bola en ocasiones llega a un estado que se denomina corroído. Puesto que las irregularidades de la superficie de la bola aumentan por la corrosión, en ocasiones surgen problemas tales como que la rotación de la bola se inhibe dando como resultado una sensación pesada mientras se escribe, y se inhibe un flujo suave de la tinta que provoca borrones al escribir a mano.

30

En particular, entre las bolas de carburo cementado que usan carburo de tungsteno como el ingrediente principal, puesto que una bola que usa cobalto o níquel como un aglutinante tiene un mayor contenido de aglutinante, tiene el defecto de que la bola tiende a correrse con el paso del tiempo.

35

Como un método para prevenir la corrosión mencionada anteriormente con el paso del tiempo, se ha descrito un método de adición de un compuesto de sulfuro en una tinta (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1).

[Documento de Patente 1] Patente Japonesa N° 3838183. Adicionalmente, el documento EP 694596 describe la adición de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, o su sal, en una tinta para un bolígrafo de punta de bola.

40

**Divulgación de la invención**

Sin embargo, en el caso de añadir el compuesto de sulfuro anterior, puesto que la tinta puede emitir un olor pestilente, y puede provocar precipitación con el tiempo durante un largo tiempo en algunos casos, un efecto anticorrosión apenas se obtiene suficientemente y, por consiguiente, la tinta es insuficiente para prevenir los problemas tales como la mala sensación mientras se escribe y los borrones al escribir a mano.

45

La invención proporciona un bolígrafo de punta de bola de base acuosa con una buena sensación mientras se escribe, que apenas causa el acto de corrosión de la bola con el tiempo y puede mantener un rendimiento de lubricación excelente al escribir.

50

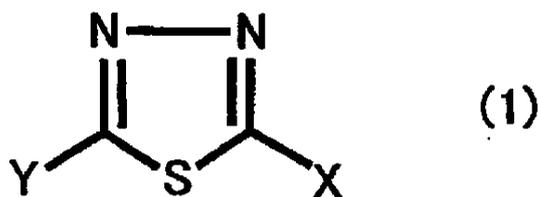
En concreto, la presente invención es la siguiente constitución.

(1) Un bolígrafo de punta de bola de base acuosa que usa una bola de carburo cementado que comprende carburo de tungsteno y un aglutinante metálico como un extremo delantero de escritura,

55

en el que el cobalto y/o níquel están contenidos en la bola de carburo cementado como el aglutinante metálico en una cantidad del 1 al 20% en peso basado en la cantidad total de la bola, y

en el que el bolígrafo de punta de bola comprende adicionalmente una composición de tinta acuosa que comprende un colorante, agua, un tensioactivo basado en éster de fosfato, y uno cualquiera o más compuestos del tiadiazol representados por la fórmula (1), 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol:



en la que cada uno de X e Y representa cualquier sustituyente de CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> y SM, y M representa cualquiera de hidrógeno, un metal alcalino, un amonio, una alcanolamina, ciclohexilamina y una ciclohexilalcanolamina.

(2) El bolígrafo de punta de bola de base acuosa de acuerdo con el apartado (1) anterior, en el que el pH de la composición de base acuosa es de 7 a 13.

(3) El bolígrafo de punta de bola de base acuosa de acuerdo con los apartados (1) o (2) anteriores, en el que uno o más compuestos del tiadiazol, 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol se añaden en el intervalo del 0,01 al 10% en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta.

(4) El bolígrafo de punta de bola de base acuosa de acuerdo con uno cualquiera de los apartados (1) a (3) anteriores, en el que el tensioactivo basado en éster de fosfato se añade en el intervalo del 0,01 al 10% en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta.

De acuerdo con la invención, puede proporcionarse un bolígrafo de punta de bola de base acuosa capaz de mantener una sensación de escritura suave sin provocar ningún borrón o salto en la escritura a mano, puesto que los fenómenos de corrosión tales como disolución de un aglutinante en una tinta y adhesión de la materia soluble sobre una superficie de bola puede suprimirse durante un largo periodo de tiempo, y también puede mantenerse un alto rendimiento lubricante al escribir.

#### Mejor modo para realizar la invención

En la invención, incluso en el caso de un bolígrafo de punta de bola de base acuosa que usa como extremo delantero de escritura una bola de carburo cementado que usa carburo de tungsteno como ingrediente principal y cobalto o níquel como un aglutinante metálico, los fenómenos de corrosión de la superficie de la bola pueden suprimirse durante un largo periodo de tiempo, y puede mantenerse un alto rendimiento lubricante al escribir poniendo en el bolígrafo una tinta acuosa que comprende un tensioactivo basado en éster de fosfato y uno cualquiera o más compuestos del tiadiazol representados por la fórmula (1), 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

En la técnica, una bola de carburo cementado para su uso en un bolígrafo de punta de bola puede obtenerse sinterizando un metal del Grupo 4a, 5a o 6a, o un carburo de los mismos, junto con un metal tal como cobalto o níquel como un aglutinante. En la presente invención, se aplica una bola de carburo cementado que usa carburo de tungsteno, que es químicamente estable, tiene una alta dureza y apenas se erosiona, como un ingrediente principal. En particular, se usa una bola que contiene cobalto y/o níquel como un aglutinante en el intervalo del 1 al 20% en peso, basado en la cantidad total de la bola de carburo cementado, que tiene alta resistencia.

La bola puede comprender adicionalmente titanio, vanadio, cromo, tantalio o un carburo de los mismos como un metal del Grupo 4a, 5a o 6a.

Puesto que el cobalto o el níquel como el aglutinante tiende a disolverse en una tinta acuosa, la superficie de la bola se hace rugosa con el paso del tiempo y, adicionalmente, a largo plazo, el carburo de titanio se desprende a través de la disolución de cobalto o níquel dando como resultado una superficie de bola más irregular en algunos casos. Como resultado, cuando la bola gira en un estado tal que la bola está en contacto con un asiento receptor de bola, el asiento receptor se erosiona gravemente, de manera que es apto para que surjan inconvenientes que afectan a la sensación al escribir, la holgura entre la bola y el alojamiento de bola en una dirección axial aumenta y un flujo de tinta aumenta, dando como resultado una escritura manual gruesa y la aparición de saltos. Además, como la bola anterior, se usa preferentemente una bola que tiene un diámetro que varía de 0,1 mm a 2,0 mm, preferentemente de 0,15 mm a 1,0 mm.

Como la estructura del extremo delantero de escritura (punta) que sostiene la bola anterior, un mecanismo de fin general es eficaz y puede aplicarse una punta en la que una bola se mantiene mediante un alojamiento de bola formado por deformación por presión hacia el interior desde la superficie exterior en las proximidades del extremo delantero de un tubo metálico, una punta en la que una bola se mantiene mediante un alojamiento de bola formado cortando un material metálico con un taladro o similar, uno en el que una bola se tiene que mantener mediante una punta formada cortando un tubo metálico o un material metálico se impulsa hacia delante con ayuda de un muelle o

similar.

5 El cilindro que está unido al extremo delantero de escritura anterior directamente o través de un miembro conector tiene una forma capaz de contener una tinta acuosa directamente o después de la impregnación de un material de impregnación (acolchado interno) con el mismo. Por ejemplo, un cuerpo conformado fabricado de una resina termoplástica tal como polietileno, polipropileno o polietilentereftalato se usa adecuadamente en vista de una vaporización retardada de la tinta y productividad, pero también es posible usar un cuerpo procesado de metal. Adicionalmente, con respecto al cilindro fabricado de una resina, el uso de un cuerpo conformado transparente, transparente coloreado o translúcido puede permitir confirmar el color de la tinta, la cantidad restante de tinta y similares.

15 Con respecto a la composición de tinta que se va a poner en el cilindro anterior, en el caso de que la composición de tinta tenga una baja viscosidad, puede mencionarse un método de ajuste de un miembro de retención de tinta a la porción delantera del cilindro, y poner la composición de tinta directamente en el cilindro y un método de impregnación de un cuerpo poroso de un cuerpo procesado con fibras con la composición de tinta anterior y poner el mismo en el cilindro.

20 En conexión con esto, el cilindro anterior puede ser uno en el que, como un recambio para el bolígrafo de punta de bola, el recambio se pone en un cilindro externo.

25 En el bolígrafo de punta de bola que usa el cilindro anterior, puede aplicarse cualquier forma de tipo tapón y retráctil. Como el bolígrafo de punta de bola retráctil, puede usarse cualquier tipo siempre y cuando tenga una estructura en la que el extremo delantero de escritura proporcionado en el recambio del bolígrafo de punta de bola esté situado en un estado que el extremo delantero se abra al aire exterior y el extremo delantero de escritura sobresalga desde una abertura del cilindro externo por acción de un mecanismo de entrada y salida.

Como un método operativo del mecanismo de entrada y salida, por ejemplo, puede mencionarse un tipo golpeteo, un tipo rotatorio, un tipo deslizante y similares.

30 El tipo golpeteo anterior tiene una parte de golpeteo en un extremo trasero del cilindro exterior o una cara lateral del cilindro exterior, y puede ejemplificarse una constitución en la que el extremo delantero de escritura del recambio del bolígrafo de punta de bola se mueve hacia el interior o el exterior desde la abertura delantera del cilindro exterior presionando la parte de golpeteo, o una constitución en la que el extremo delantero de escritura del recambio del bolígrafo de punta de bola se mueve hacia el interior o hacia el exterior desde la abertura delantera del cilindro exterior presionando una parte de pinza proporcionada en el cilindro exterior.

40 El tipo rotatorio anterior tiene una parte rotatoria en la porción trasera del cilindro externo y puede ejemplificarse una constitución en la que el extremo delantero de escritura del recambio del bolígrafo de punta de bola se mueve hacia el interior o hacia el exterior desde la abertura delantera del cilindro exterior haciendo girar la parte rotatoria.

45 El tipo deslizante anterior tiene una parte deslizante en la cara lateral del cilindro y puede ejemplificarse una constitución en la que el extremo delantero de escritura del recambio del bolígrafo de punta de bola se mueve hacia el interior o el exterior de la abertura delantera del cilindro exterior haciendo funcionar la corredera, o una constitución en la que el extremo delantero de escritura del recambio del bolígrafo de punta de bola se mueve hacia el interior o el exterior desde la abertura delantera del cilindro exterior deslizando una parte de pinza proporcionada en el cilindro exterior.

50 El bolígrafo de punta de bola retráctil anterior puede ser un bolígrafo de punta de bola retráctil de tipo compuesto que comprende una pluralidad de recambios de bolígrafo de punta de bola en el cilindro exterior.

55 A la composición de tinta acuosa que se incluirá en el bolígrafo de punta de bola anterior (cilindro) se le añade uno cualquiera o más compuestos de un tiadiazol representado por la fórmula (1), 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y, de esta manera, se considera que el oxígeno disuelto o las especies de oxígeno presentes en la tinta, que se considera que es la causa de corrosión, parece ser inhibida de su acción directa sobre la bola.

60 Los ejemplos específicos del tiadiazol representado por la fórmula (1) anterior incluyen 2,5-dimetil-1,3,4-tiadiazol, 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-metil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-metil-5-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol, 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona y adicionalmente sales de metal alcalino, sales de amonio, sales de alcanolamina, sales de ciclohexilamina y sales de ciclohexilcanolamina de los mismos.

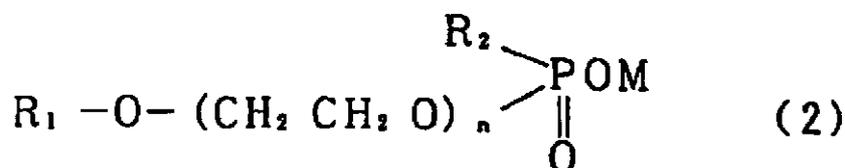
65 Uno cualquiera o más de los compuestos del tiadiazol representados por la fórmula (1) anterior, 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol puede añadirse en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta.

Cuando la cantidad es menor del 0,01% en peso es difícil obtener un efecto esperado mientras que incluso cuando se añade en una cantidad de más del 10% en peso, no se observa un efecto de mejora anticorrosión, de manera que no es necesaria la adición en una cantidad mayor que el límite superior.

5 En conexión con esto, como el oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, se usa de un dímero a decámero del mismo.

10 El tensioactivo basado en éster de fosfato a usar junto con uno cualquiera o más de los compuestos del tiadiazol representado por la fórmula (1), 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol suprime la abrasión del asiento al escribir, sin inhibir el efecto anticorrosión de los compuestos anteriores, e imparte un rendimiento lubricante.

15 Como el tensioactivo basado en éster de fosfato anterior, se emplean los conocidos convencionales, tales como monoésteres, diésteres y triésteres de fosfato, cada uno compuesto de un grupo funcional aromático o alifático, un grupo óxido de etileno y un grupo ácido fosfórico y, por ejemplo, puede aplicarse uno representado por la siguiente fórmula (2):



20 en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo o un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo; R<sub>2</sub> representa OH, OM, o R<sub>1</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>; M representa un metal alcalino o una alcanolamina y n representa un número natural de 1 a 30.

25 Los ejemplos específicos pueden incluir Phosphanol RE-410, LE-500, RE-610, LE-700, RM-410, LM-400, LF-200, LF-205, RP-710, LP-700, RS-410, LS-500, RD-510Y, RB-410, LB-400, RA-600, GB-520, RD-720, ML-200, ML-210 (todos los mencionados anteriormente los fabrica Toho Chemical Industry Co., Ltd.), y PLYSURF A212E, A210G, AL, A212C, A215C, A208B, A208S, A208F (todos los mencionados anteriormente los fabrica Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.).

30 En particular, entre los tensioactivos basados en éster de fosfato anteriores, aquellos que tienen un valor de HLB de 5 a 15 se usan adecuadamente.

El tensioactivo basado en éster de fosfato anterior puede añadirse en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso, basado en la cantidad total de la composición de tinta.

35 Cuando la cantidad es menor del 0,01% en peso, es difícil obtener un efecto esperado, mientras que incluso cuando se añade en una cantidad de más del 10% en peso, no se observa una mejora en el rendimiento lubricante, de manera que la adición de una cantidad mayor que el límite superior no es necesaria.

40 Como el colorante anterior, pueden utilizarse todos los tintes y pigmentos solubles o dispersables en medios acuosos, y los ejemplos específicos de los mismos se mencionan a continuación.

Como los tintes anteriores pueden utilizarse tintes ácidos, tintes básicos, tintes directos y similares.

45 Como los tintes ácidos, se usan New Coccine (I.C. 16255), Tartrazina (I.C. 19140), Negro Azul Ácido 10B (I.C. 20470), Verde de Guinea (I.C. 42085), Azul Brillante FCF (I.C. 42090), Violeta Ácido 6B (I.C. 42640), Azul Soluble (I.C. 42755), Verde de Naftaleno (I.C. 44025), Eosina (I.C. 45380), Floxina (I.C. 45410), Eritrosina (I.C. 45430), Nigrosina (I.C. 50420), Flavina Ácida (I.C. 56205) y similares.

50 Como los tintes básicos, se usan Crisoidina (I.C. 11270), Violeta de Metilo FN (I.C. 42535), Violeta de Cristal (I.C. 42555), Verde de Malaquita (I.C. 42000), Azul Victoria FB (I.C. 44045), Rodamina B (I.C. 45170), Naranja de Acridina NS (I.C. 46005), Azul de Metileno B (I.C. 52015) y similares.

55 Como los tintes directos, se usan Rojo del Congo (I.C. 22120), Azul Cielo Directo 5B (I.C. 24400), Violeta BB (I.C. 27905), Negro Profundo Directo EX (I.C. 30235), Negro Kayarus G Conc (I.C. 35225), Negro Rápido Directo G (I.C. 35255), Azul de Ftalocianina (I.C. 74180) y similares.

Los pigmentos incluyen pigmentos inorgánicos tales como negro de humo y ultramarino; pigmentos orgánicos tales como azul de ftalocianina de cobre y amarillo de benzidina, y productos de dispersión acuosa de pigmento, preparados dispersando de forma fina y estable un pigmento en el medio acuoso mediante el uso de un tensioactivo previamente. Los ejemplos incluyen:

I.C. Pigmento Azul 15:3B (nombre comercial, S. S. Blue GLL fabricado por Sanyo Dye, que tiene un contenido de pigmento del 22%),

I.C. Pigmento Rojo 146 (nombre comercial, S. S. Pink FBL fabricado por Sanyo Dye, que tiene un contenido de pigmento del 21,5%),

5 I.C. Pigmento Amarillo 81 (nombre comercial, TC Yellow FG fabricado por Dainichi Seika Kogyo, que tiene un contenido de pigmento de aproximadamente el 30%), y

I.C. Pigmento Rojo 220/166 (nombre comercial, TC Red FG fabricado por Dainichi Seika Kogyo, que tiene un contenido de pigmento de aproximadamente el 35%).

10 Como los pigmentos fluorescentes, pueden utilizarse los pigmentos fluorescentes de partícula fina en resina sintética, en los que diversos pigmentos fluorescentes se disuelven en matrices de resinas respectivas para formar soluciones sólidas.

15 Además, pueden ejemplificarse pigmentos opalescentes; pigmentos metálicos de oro o plata; pigmentos de acumulación de luz, pigmentos blancos tales como dióxido de titanio a utilizar en un bolígrafo corrector de errores; polvos metálicos tales como polvo de aluminio; o pigmentos fragantes o de cápsula fragante.

20 El colorante anterior puede usarse individualmente o como una mezcla adecuada de dos o más de los mismos, y se usa en el intervalo del 1 al 25% en peso, preferentemente del 2 al 15% en peso en la composición de tinta.

25 Adicionalmente, si fuera necesario, pueden usarse disolventes orgánicos solubles en agua que sean compatibles con el agua y que se usen habitualmente de forma convencional. Los ejemplos específicos incluyen etanol, propanol, butanol, glicerina, sorbitol, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, isopropanolamina, etilenglicol, dietilenglicol, tiodietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de dietilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, acetato de monometiléter de etilenglicol, sulforano, 2-pirrolidona y N-metil-2-pirrolidona.

30 Los disolventes orgánicos solubles en agua pueden usarse en solitario o dos o más de los mismos pueden usarse en combinación y se usan en el intervalo del 2 al 60% en peso, preferentemente de 2 al 35% en peso.

35 Además, las resinas solubles en agua y la emulsión de resina pueden añadirse para conferir capacidad de fijación o adhesividad hacia el papel. Como las resinas solubles en agua y la emulsión de resina, pueden mencionarse resinas alquídicas, resinas acrílicas, copolímeros de ácido estireno-maleico, derivados de celulosa, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, dextrina, emulsión de polietileno oxidado y emulsión de polipropileno oxidado. Las resinas solubles en agua y emulsión de resina pueden usarse individualmente, o dos o más de las mismas pueden usarse en combinación, y se usan en el intervalo del 1 al 30% en peso en la composición de tinta.

40 Además, si fuera necesario, pueden usarse agentes de control de pH incluyendo sales inorgánicas, tales como carbonato sódico, fosfato sódico y acetato sódico, y compuestos básicos orgánicos, tales como compuestos de aminas solubles en agua; agentes antioxidantes, tales como benzotriazol, toliltriazol y saponina, conservantes o agentes antimoho, tales como ácido carbónico, sal sódica de 1,2-bencisotiazolin-3-ona, benzoato sódico, deshidroacetato sódico, sorbato potásico, p-hidroxibenzoato de propilo y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina; agentes humectantes, tales como urea, sorbitol, manitol, sacarosa, glucosa, hidrolizado de almidón reductor y pirofosfato sódico; agentes desespumantes y tensioactivos basados en flúor y tensioactivos no iónicos que mejoran la permeabilidad de la tinta.

45 Adicionalmente, pueden usarse también en combinación lubricantes tales como jabón metálico, ésteres de ácido graso de polialquilenglicol, agentes activos catiónicos añadidos al óxido de etileno, sales de tiocarbamato, sales de dimetilditiocarbamato, ácidos N-acilamino y N-acilmetiltaurina.

50 Además, puede añadirse un agente que confiere propiedades de reducción de cizalla en la composición de tinta.

55 Como el agente que confiere propiedades de reducción de cizalla anterior, son eficaces materiales solubles o dispersables en agua, y los ejemplos de los mismos incluyen goma de xantano, goma de welano, succinoglucano, que es un heteropolisacárido modificado con ácido orgánico compuesto de glucosa y galactosa como los monosacáridos constitutivos (peso molecular medio de aproximadamente 100 a 8.000.000), goma guar, goma de algarroba y sus derivados, hidroxietilcelulosa, alginatos de alquilo, polímeros compuestos de metacrilato de alquilo como un ingrediente principal y que tienen un peso molecular de 100.000 a 150.000, glucomanano, carbohidratos que tienen capacidad de gelificación y extraídos de algas marinas, tales como agar y carragenina, bencilidensorbitol y bencilidenoxilitol y sus derivados, polímeros de ácido acrílico reticulante, partículas finas inorgánicas, tensioactivos no iónicos que tienen un valor de HLB de 8 a 12, sales metálicas y sales de amina de sulfosuccinatos de dialquilo y similares. Además, una propiedad de reducción de cizalla estable puede verse afectada por la adición de N-alquil-2-pirrolidona y un tensioactivo aniónico en combinación con la composición de tinta.

65 La composición de tinta anterior se ajusta a un pH aplicable a los bolígrafos de punta de bola acuosos de fin general, y se prefiere ajustar la composición a una región de neutra a alcalina de pH 7 a pH 13, preferentemente una región

débilmente alcalina de pH 7,1 a pH 12, más preferentemente de pH 7,1 a pH 11.

5 Puesto que el tiadiazol representado por la fórmula (1), 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal del mismo, y el oligómero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol puede estar presente de forma estable en la tinta mediante el ajuste al pH anterior, la corrosión de la bola puede suprimirse más eficazmente.

Adicionalmente, después de que la composición de tinta anterior se llene en el cilindro, un seguidor de tinta (retenedor de líquido) puede situarse en el extremo trasero de la tinta en su interior.

10 Como el seguidor de tinta, puede usarse uno líquido o uno sólido. Los ejemplos del seguidor de tinta líquido incluyen medios no volátiles, tales como polibuteno, cooligómeros de  $\alpha$ -olefina, aceites de silicona y aceites minerales purificados y, si se desea, sílice, silicato de aluminio, mica esponjosa, o una amida de ácido graso puede añadirse al medio anterior. Además, como el seguidor de tinta sólido puede mencionarse un material conformado de resina. También es posible usar el líquido anterior y el seguidor de tinta sólido en combinación.

15 **Ejemplos**

A continuación se explicarán los Ejemplos, pero la invención no se limita a estos Ejemplos.

20 **Preparación de la tinta**

Las siguientes tablas muestran composiciones de tintas acuosas de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. En conexión con esto, los valores numéricos en las tablas están representados como partes en peso.

25 [Tabla 1]

Nombre de la materia prima	Ejemplo								
	Nota	1	2	3	4	5	6	7	8
Tinte azul	(1)	3,0		3,0	3,0		3,0		
Tinte rojo	(2)		3,0			3,0		3,0	3,0
Propilenglicol		20,0		20,0	20,0	10,0	20,0	10,0	
Glicerina			20,0			10,0		10,0	20,0
Trietanolamina		1,0	2,5	1,5	1,0	2,7	1,0	3,0	2,5
Ácido carbónico		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Espesante	(3)	0,3	0,3	0,3	0,3		0,3		0,3
Tensioactivo A basado en éster de fosfato	(4)	0,5			1,0	0,7	1,0	0,7	
Tensioactivo B basado en éster de fosfato	(5)		0,5						0,5
Tensioactivo C basado en éster de fosfato	(6)			0,5					
Tiadiazol A	(7)	0,5	2,0			2,0			
Tiadiazol B	(8)			1,0	0,5				
Tiadiazol C	(9)						0,5		
Tiadiazol D	(10)							0,5	
Tiadiazol E	(11)								2,0
Agua para intercambio de iones		74,4	71,4	73,4	73,9	71,3	73,9	72,5	71,4
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
pH		7,3	7,8	7,5	7,3	8,0	7,9	8,0	7,6

[Tabla 2]

Nombre de la materia prima	Note	Ejemplo Comparativo					
		1	2	3	4	5	6
Tinte azul	(1)	3,0		3,0	3,0		
Tinte rojo	(2)		3,0			3,0	3,0
Propilenglicol		20,0		20,0	20,0	10,0	10,0
Glicerina			20,0			10,0	10,0
Trietanolamina		1,0	2,5	1,5	1,0	2,7	3,0
Acido carbónico		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Espesante	(3)	0,3	0,3	0,3	0,3		
Tensioactivo A basado en éster de fosfato	(4)	0,5			1,0	0,7	
Tensioactivo C basado en éster de fosfato	(6)			0,5			
Tiadiazol A	(7)		2,0				
Tiadiazol D	(10)						2,0
Compuesto de sulfuro	(12)			1,0	0,5		
Agua para intercambio de iones		74,9	71,9	73,4	73,9	73,3	71,7
<b>Total</b>		<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>
<b>pH</b>		<b>8,3</b>	<b>7,8</b>	<b>7,5</b>	<b>7,3</b>	<b>9,0</b>	<b>8,9</b>

Las materias primas en las tablas se explican junto con el número de Nota.

5

(1) nombre comercial: Acid Blue PG, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

(2) nombre comercial: Floxcin, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.

(3) nombre comercial: KELZAN, fabricado por Sansho Co., Ltd.

(4) nombre comercial: PLYSURF AL (HLB = 5.6), fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

10

(5) nombre comercial: PLYSURF A212E (HLB = 10.3), fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

(6) nombre comercial: Amizett 52P, fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.

(7) 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

(8) dímero de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

(9) 2-metil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol

15

(10) 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol

(11) sal potásica de 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona

(12) hidroquinolinsulfatonato potásico

20

En las composiciones de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos anteriores, después de que ingredientes distintos de un agente que confiere propiedad de reducción de cizalla se añadieran al agua y la mezcla se mezclara y agitara, el agente que confiere propiedad de reducción de cizalla se añade en el caso de que la composición lo contuviera y la mezcla resultante se agitó a 25 °C y 400 rpm en un dispersor durante 1 hora y después se filtró para preparar cada tinta.

25

Preparación del seguidor de tinta

En 98,5 partes de polibuteno como un aceite base se añadieron 1,5 partes de amida de ácido graso como un espesante y, después, la mezcla se amasó en un molino de tres rodillos para preparar el seguidor de tinta.

30

Construcción del bolígrafo de punta de bola de base acuosa A

35

Cada una de las composiciones de tinta de los Ejemplos 1 a 4, 6 y 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 4 anteriores se cargó en un recambio de bolígrafo de punta de bola que se había construido mediante el ajuste de una punta de acero inoxidable que contenía una bola A de carburo cementado de WC-Co, que tenía un diámetro de 0,3 mm, en un extremo de un tubo de polipropileno. Después de que el seguidor de tinta anterior se dispusiera en el extremo trasero del recambio, el recambio se insertó en un cilindro exterior (tipo tapón) para construir el bolígrafo de punta de

bola de muestra.

Construcción del bolígrafo de punta de bola de base acuosa B

5 Cada una de las composiciones de tinta de los Ejemplos 1 a 4, 6 y 8 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4 anteriores se cargó en un recambio de bolígrafo de punta de bola que se había construido ajustando una punta de acero inoxidable que contenía una bola B de carburo cementado de WC-Ni, que tenía un diámetro de 0,4 mm, en un extremo de un tubo de polipropileno. Después de que el seguidor de tinta anterior se dispusiera en el extremo trasero del recambio, el recambio se insertó en un cilindro externo (tipo tapón) para construir un bolígrafo de punta de bola de muestra.

Construcción del bolígrafo de punta de bola de base acuosa C

15 Cada una de las composiciones de tinta de los Ejemplos 5 y 7 y Ejemplos Comparativos 5 y 6 anteriores se puso en un cilindro y un miembro de retención de tinta de tipo peine, que se había construido ajustando una bola de acero inoxidable que contenía una bola A de carburo cementado de WC-Co, que tenía un diámetro de 0,5 mm, en el extremo delantero de escritura se instaló para construir el bolígrafo de punta de bola de muestra C.

20 Usando las composiciones de tinta anteriores y los bolígrafos de punta de bola de base acuosa, se realizaron los siguientes ensayos.

Ensayo de corrosión de bola

25 Se transfirieron 5 g de cada tinta preparada a un vial de muestra, y dos clases de bolas de carburo cementado A y B (A: WC-Co, B: WC-Ni) se sumergieron en su interior. Después de que el vial se tapara, se dejó reposar en un entorno de 70 °C durante 30 días. Después, las condiciones superficiales de cada bola se observaron en un microscopio óptico (aumento de 1000 veces) a temperatura ambiente.

Ensayo de escritura

30 Los bolígrafos de punta de bola de muestra A a C, en los que se había confirmado la capacidad de escritura, se dejaron reposar en un estado horizontal en un entorno de 50 °C durante 60 días. Posteriormente, la sensación de escritura en el momento cuando se escribían continuamente círculos espirales a mano en un papel de escritura en condiciones de escritura manual se comprobaron visualmente.

35 Los resultados de los ensayos anteriores se muestran en las siguientes tablas.

[Tabla 3]

		Ejemplo								Ejemplo Comparativo					
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
Ensayo de corrosión de bola	A	O	O	O	O	O	O	O	O	X	Δ	X	X	X	Δ
	B	O	O	O	O	O	O	O	O	X	Δ	X	X	X	Δ
Ensayo de escritura	A	O	O	O	O	-	O	-	O	X	Δ	X	X	-	-
	B	O	O	O	O	-	O	-	O	X	Δ	X	X	-	-
	C	-	-	-	-	O	-	O	-	-	-	-	-	X	Δ
<b>El signo "-" significa que los bolígrafos de punta de bola de muestra no están preparados.</b>															

40 La evaluación de los resultados es como sigue. Ensayo de corrosión de bola

O: No se observa cambio en comparación con el estado inicial

Δ: Se pierde lustre en comparación con el estado inicial

45 X: La superficie es rugosa o se observa precipitación o materia fijada en comparación con el estado inicial

Ensayo de escritura

O: Es posible una escritura suave y se muestra una buena escritura manual

Δ: Se percibe una sensación de rascado al escribir y se observan ligeros borrones y saltos al escribir a mano

50

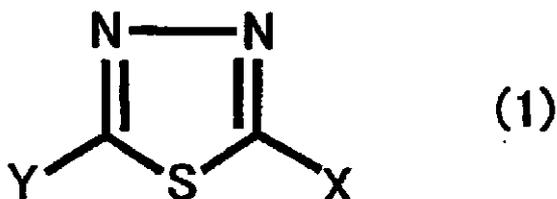
X: La sensación de escritura es mala y se observan muchos borrones y saltos o la escritura es imposible

**Aplicabilidad Industrial**

5 La invención proporciona un bolígrafo de punta de bola de base acuosa con una buena sensación mientras escribe que apenas provoca que ocurra la corrosión de la bola con el tiempo y puede mantener un rendimiento de lubricación excelente al escribir.

## REIVINDICACIONES

1. Un bolígrafo de punta de bola de base acuosa que usa una bola de carburo cementado que comprende carburo de tungsteno y un aglutinante metálico como un extremo delantero de escritura,  
 5 en el que el cobalto y/o níquel están contenidos en la bola de carburo cementado como el aglutinante metálico en una cantidad del 1 al 20% en peso basado en la cantidad total de la bola, y  
 en el que el bolígrafo de punta de bola comprende adicionalmente una composición de tinta acuosa que comprende un colorante, agua, un tensioactivo basado en éster de fosfato, y uno cualquiera o más compuestos de un tiadiazol representado por la fórmula (1), 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero  
 10 de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol:



en la que X e Y representan cada uno cualquier sustituyente de CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> y SM y M representa cualquiera de hidrógeno, un metal alcalino, un amonio, una alcanolamina, ciclohexilamina y una ciclohexilalcanolamina.

- 15 2. El bolígrafo de punta de bola de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pH de la composición acuosa de tinta es de 7 a 13.
3. El bolígrafo de punta de bola de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que uno o más compuestos del tiadiazol, 5-mercapto-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona, o una sal de los mismos, y un oligómero de 2,5-  
 20 dimercapto-1,3,4-tiadiazol se añaden en el intervalo del 0,01 al 10% en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta.
4. El bolígrafo de punta de bola de base acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el  
 25 que el tensioactivo basado en éster de fosfato se añade en el intervalo del 0,01 al 10% en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta.