

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 039**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02	(2006.01)
C09B 67/08	(2006.01)
C09B 67/46	(2006.01)
C09D 11/16	(2014.01)
C09B 11/06	(2006.01)
C09D 11/17	(2014.01)
C09B 11/24	(2006.01)
C09B 67/22	(2006.01)
C09B 67/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2014 PCT/JP2014/071362**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15033750**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2014 E 14841501 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 3042942**

54 Título: **Material colorante en microcápsulas y composición de tinta para herramientas de escritura**

30 Prioridad:

03.09.2013 JP 2013182280
25.10.2013 JP 2013222408

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2018

73 Titular/es:

mitsubishi pencil company, limited
(100.0%)
23-37, Higashi Ohi 5-chome Shinagawa-ku
Tokyo 140-8537, JP

72 Inventor/es:

ueda, satoshi;
hayakawa, takeshi y
ichikawa, shuji

74 Agente/Representante:

elzaburu, s.l.p

ES 2 682 039 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

Material colorante en microcápsulas y composición de tinta para herramientas de escritura

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material colorante en microcápsulas y a una composición de tinta para instrumentos de escritura, y más específicamente a un tinte leuco, un material colorante en microcápsulas decolorable térmicamente haciendo uso de un mecanismo de revelado y borrado del tinte anterior, y una composición de tinta para instrumentos de escritura que contiene el material colorante en microcápsulas anterior.

10 **Antecedentes de la técnica**
En las composiciones de tinta para instrumentos de escritura preparadas utilizando un material colorante decolorable térmicamente que hace uso de un mecanismo de revelado y borrado de un tinte leuco, normalmente se ha utilizado hasta ahora un material colorante preparado mediante la microencapsulación del tinte descrito anteriormente.

15 Se conocen, por ejemplo, (a) un compuesto orgánico colorante donador de electrones, (b) un compuesto aceptor de electrones que es un revelador y (c) un compuesto de alcohol que tiene dos anillos aromáticos en una molécula como controlador de la temperatura de decoloración (medio de reacción) para controlar la reacción del colorante provocada por ambos componentes descritos anteriormente, un compuesto de éster específico compuesto por un
20 ácido graso saturado o insaturado que tiene un número específico de átomos de carbono (consúltense, por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2), un compuesto de éster de ácido hidroxicarboxílico con alcohol (consúltense, por ejemplo, el documento de patente 3), unos compuestos de éster específicos compuestos por derivados de bisfenol y ácidos grasos saturados o insaturados que tienen un número específico de átomos de carbono (consúltense, por ejemplo, los documentos de patente 4 y 5), y un compuesto de éter específico (consúltense, por ejemplo, el
25 documento de patente 6).

Sin embargo, este tipo de efecto de borrado está limitado, como se describe en los respectivos documentos de patente 1 a 6, a los compuestos específicos empleados para controlar la reacción del colorante, que son los controladores de la temperatura de decoloración, y solo se ejerce en un sistema para el que se aplican como
30 componentes estructurales los compuestos anteriores. La libertad en la selección de los medios de reacción es todavía baja, y el problema de que la libertad en la selección de los materiales sea pequeña está relacionado con ello. Por consiguiente, la situación existente es que la mejora en la carga de fabricación y la diversificación en la decoloración térmica no son todavía satisfactorias.

35 **Documentos de la técnica anterior**

Documentos de patente:

40 Documento de patente 1: JP-A 2005-1369 (reivindicaciones, ejemplos y similares).
Documento de patente 2: JP-A 2006-188660 (reivindicaciones, ejemplos y similares).
Documento de patente 3: JP-A 2008-30320 (reivindicaciones, ejemplos y similares).
Documento de patente 4: JP-A 2007-332232 (reivindicaciones, ejemplos y similares).
Documento de patente 5: JP-A 2010-132822 (reivindicaciones, ejemplos y similares).
Documento de patente 6: JP-A 2008-45062 (reivindicaciones, ejemplos y similares).

45 **EXPOSICIÓN DE LA INVENCION**

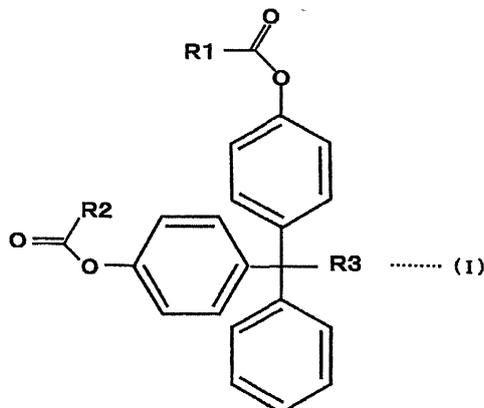
A la vista de los problemas y las situaciones existentes en las tecnologías convencionales descritas anteriormente, la presente invención pretende resolverlos, y un objeto de la misma es proporcionar un material colorante en microcápsulas que tenga una libertad aumentada en la selección del material para el controlador de la temperatura de decoloración, que tenga una libertad de fijación ampliada en la fijación de la cantidad del mismo, que trate de que
50 la carga de fabricación sea reducida y se mejore la diversificación en la decoloración térmica y que tenga una utilización más elevada del material colorante en microcápsulas; y una composición de tinta para instrumentos de escritura que contenga el material colorante en microcápsulas anterior.

A la vista de los problemas convencionales descritos anteriormente y similares, investigaciones intensas y repetidas para la presente invención han dado lugar al hallazgo de que se obtiene un material colorante en microcápsulas y una composición de tinta para instrumentos de escritura que cumplen con el objeto descrito anteriormente cuando contienen al menos un tinte leuco, un revelador y un controlador de la temperatura de decoloración específico, y de este modo se ha llegado a culminar la presente invención.

60 Es decir, la presente invención reside en los siguientes puntos (1) a (6).

(1) Un material colorante en microcápsulas que contiene al menos un tinte leuco, un revelador y un controlador de la temperatura de decoloración, representado por la siguiente Fórmula (I):

[Fórmula química 1]



- 5 (en donde R1 y R2 representan un grupo alquilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, y R3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono).
- (2) El material colorante en microcápsulas según se describe en el punto (1) anterior, en donde dicho material tiene un diámetro medio de partículas que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1,0 μm .
- 10 (3) El material colorante en microcápsulas según se describe en el punto (1) o (2) anteriores, en donde el revelador tiene un anillo bencénico en su esqueleto.
- (4) El material colorante en microcápsulas según se describe en el punto (3) anterior, en donde el revelador es al menos uno seleccionado entre 1,1-bis(4-hidroxifenil)-2-etilhexano, 1,1-bis(4-hidroxifenilo)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano y 2,2-bis(4-hidroxil-3-metilfenil)propano.
- 15 (5) Una composición de tinta para instrumentos de escritura preparada utilizando el material colorante en microcápsulas según se describe en uno cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores.
- (6) Un instrumento de escritura cargado con la composición de tinta para instrumentos de escritura según se describe en el punto (5) anterior.

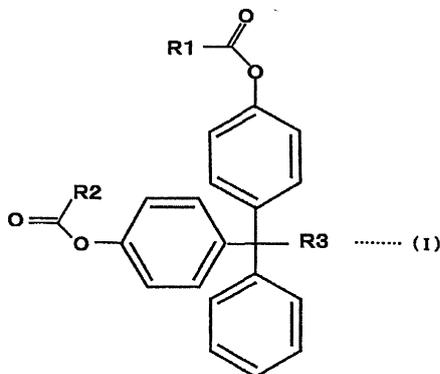
Efecto de la Invención

20 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material colorante en microcápsulas que tiene una libertad aumentada en la selección del material para el controlador de la temperatura de decoloración, que tiene una libertad de fijación ampliada en la fijación de la cantidad del mismo, que trata de que la carga de fabricación sea reducida y se mejore la diversificación en la decoloración térmica y que tiene una utilización más elevada del material colorante en microcápsulas; y una composición de tinta para instrumentos de escritura que contiene el material colorante en microcápsulas anterior.

25 **Realización para llevar a cabo la Invención**
A continuación se explica en detalle la realización de la presente invención.

30 El material colorante en microcápsulas de la presente invención se caracteriza por contener al menos un tinte leuco, un revelador y un controlador de la temperatura de decoloración, y se representa por la siguiente Fórmula (I):

[Fórmula química 2]



35 (en donde R1 y R2 representan un grupo alquilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, y R3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono).

<Tinte leuco>

El tinte leuco que se puede usar no se limita específicamente, siempre que sea un tinte donador de electrones y actúe como formador de color. En concreto, los compuestos convencionalmente conocidos a base de trifenilmetano, a base de espiropirano, a base de fluorano, a base de difenilmetano, a base de lactama de rodamina, a base de ftalida de indolilo, a base de leuco auramina, y similares, se pueden usar solos (un solo tipo) o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos (en lo sucesivo referidos simplemente como "al menos uno"), desde el punto de vista de la obtención de tintas que tengan unas excelentes características de revelado del color.

El tinte leuco incluye, en concreto, 6-(dimetilamino)-3,3-bis[4-(dimetilamino)fenil]-1(3H)-isobenzofrunona, 3,3-bis[p-dimetilaminofenil]-6-dimetilaminoftalida, 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azafталida, 1,3-dimetil-6-dietilaminofluorano, 2-cloro-3-metil-6-dimetilaminofluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-xilidinofluorano, 2-(2-cloroanilino)-6-dibutilaminofluorano, 3,6-dimetoxifluorano, 3,6-di-n-butoxifluorano, 1,2-benzo-6-dietilaminofluorano, 1,2-benzo-6-dibutilaminofluorano, 1,2-benzo-6-etilisoamilaminofluorano, 2-metil-6-(N-p-tolil-N-etilamino)fluorano, 2-(N-fenil)-N-metilamino-6-(N-p-tolil-N-etilamino)fluorano, 2-(3'-trifluorometanilanilino)-6-dietilaminofluorano, 3-cloro-6-ciclohexilaminofluorano, 2-metil-6-ciclohexilaminofluorano, 3-di(n-butil)amino-6-metoxi-7-anilinofluorano, 3,6-bis(difenilamino)fluorano, 3-metoxi-4-dodecistirinoquinolina y similares, y se puede usar al menos uno de ellos.

Adicionalmente, también se pueden usar compuestos a base de piridina, compuestos a base de quinazolina, compuestos a base de bisquinazolina y similares, que revelan un color amarillo a un color rojo.

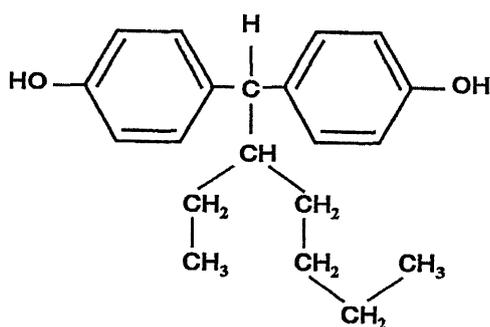
Los tintes leuco anteriores tienen un esqueleto de lactona, un esqueleto de piridina, un esqueleto de quinazolina y un esqueleto de bisquinazolina, y los colores se revelan abriendo estos esqueletos (anillos).

<Revelador>

El revelador usado en la presente invención es un componente que tiene la capacidad de permitir que los tintes leuco descritos anteriormente revelen colores. Como revelador se pueden usar los compuestos que hasta ahora son de conocimiento público, e incluyen, por ejemplo, ácidos inorgánicos, ácidos carboxílicos aromáticos y anhídridos o las sales metálicas de los mismos, ácidos sulfónicos orgánicos, otros ácidos orgánicos y compuestos fenólicos, y similares.

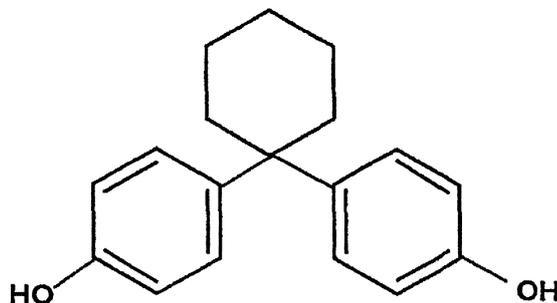
Entre los compuestos anteriores, se prefieren los reveladores que tienen un anillo bencénico en su esqueleto, en relación con la solubilidad de los mismos con el compuesto representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente, y son más preferidos los compuestos a base de trifenilmetano y los compuestos representados por la Fórmula química 3 a la Fórmula química 6 siguientes.

[Fórmula química 3]



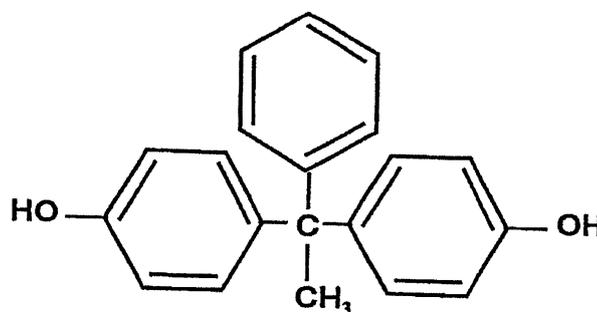
40

[Fórmula química 4]



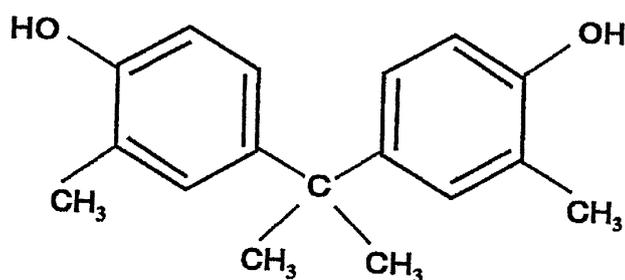
5

[Fórmula química 5]



10

[Fórmula química 6]



15

Los compuestos a base de trifenilmetano incluyen, en concreto, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(4-hidroxifenil)difenilmetano, bis(3-fluoro-4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(3-fluoro-4-hidroxifenil)difenilmetano, bis(3,5-difluoro-4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(3,5-difluoro-4-hidroxifenil)difenilmetano, bis(3-metil-4-hidroxifenil)-1-fenilmetano, 1,1-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,1-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,1-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)-1-feniletano, y similares.

20

Además, en los compuestos representados por la Fórmula química 3 a la Fórmula química 6, el compuesto representado por la Fórmula química 3 es el 1,1-bis(4-hidroxifenil)-2-etilhexano; el compuesto representado por la Fórmula química 4 es el 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; el compuesto representado por la Fórmula química 5 es el 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano; y el compuesto representado por la Fórmula química 6 es el 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano.

25

En la presente invención, los reveladores anteriores se usan solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos, o los reveladores que hasta ahora han sido de conocimiento público se usan en combinación siempre que no se dañen las diversas características de los reveladores de la presente invención, con lo que la densidad de color en el revelado se puede controlar libremente. Por consiguiente, la cantidad a utilizar de los mismos se puede seleccionar opcionalmente de acuerdo con la densidad de color deseada y no se debe limitar específicamente.

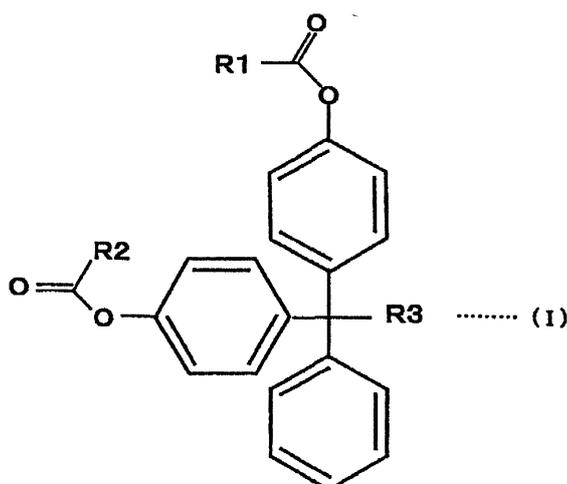
Normalmente, ésta se selecciona adecuadamente en el intervalo de 0,1 a 100 partes en masa, en base a 1 parte en masa del tinte leuco descrito anteriormente.

<Controlador de la temperatura de decoloración>

5 El controlador de la temperatura de decoloración usado en la presente invención es una sustancia que sirve para controlar la temperatura de decoloración, en la coloración del tinte leuco y el revelador que se han descrito anteriormente.

10 El controlador de la temperatura de decoloración que se puede usar en la presente invención se representa mediante la siguiente Fórmula (I):

[Fórmula química 7]



15 (en donde R1 y R2 representan un grupo alquilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, y R3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono).

20 Los radicales R1 y R2 de la Fórmula (I) descritos anteriormente representan, cada uno independientemente, un grupo alquilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes. Éstos no se han de limitar específicamente siempre que sean un grupo alquilo lineal o ramificado que tenga 7 a 21 átomos de carbono e incluyan, por ejemplo, un grupo n-heptilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-undecilo, un grupo n-dodecilo, un grupo n-tridecilo, un grupo n-pentadecilo, un grupo n-heptadecilo, un grupo n-heneicosilo, un grupo isoheptilo, un grupo isoundecilo, un grupo isoheptadecilo, y similares.

25 Además, el radical R3 de la Fórmula (I) descrito anteriormente representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 7 átomos de carbono e incluye, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, y similares.

30 Ya se conoce un método de producción para el compuesto utilizable representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente y, en concreto, el compuesto incluye al menos uno de dicaprilato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano (C₇H₁₅), dilaurato de bis(4)-hidroxifenil)fenilmetano (C₁₁H₂₃), dimiristato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano (C₁₃H₂₇), dimiristato de bis(4-hidroxifenil)feniletano (C₁₃H₂₇), dipalmitato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano (C₁₅H₃₀), dibehenato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano (C₂₁H₄₃), dimiristato de bis(4-hidroxifenil)feniletihexilideno (C₁₃H₂₇), y similares.

35 La cantidad a utilizar del anterior controlador de la temperatura de decoloración se puede seleccionar opcionalmente de acuerdo con el ancho de histéresis deseado y la densidad de color deseada en el revelado del color, y no se debe limitar específicamente. Normalmente, se utiliza preferiblemente en el intervalo de 1 a 1.000 partes en masa, en base a 1 parte en masa del tinte leuco.

40 También se pueden utilizar en combinación los controladores de la temperatura de decoloración que hasta ahora han sido de conocimiento público en este tipo de composición decolorable termosensible, siempre que no se dañen las diversas características de la composición de tinta para instrumentos de escritura de acuerdo con la presente invención.

<Material colorante en microcápsulas>

45 El material colorante en microcápsulas de la presente invención se puede producir microencapsulando la composición decolorable térmicamente que comprende al menos el tinte leuco, el revelador y el controlador de la temperatura de decoloración, de modo que preferiblemente se controle el diámetro medio de partículas del mismo para que sea de 0,1 y 1,0 µm.

- 5 El método de microencapsulación incluye, por ejemplo, un método de polimerización interfacial, un método de policondensación interfacial, un método de polimerización in situ, un método de revestimiento por curado en estado líquido, un método de separación de fases a partir de una solución acuosa, un método de separación de fases a partir de un solvente orgánico, un método de enfriamiento por dispersión en estado fundido, un método de revestimiento por suspensión en aire, un método de secado por pulverización, y similares, y se puede seleccionar de una forma adecuada de acuerdo con los usos.
- 10 En el caso de, por ejemplo, el método de separación de fases a partir de una solución acuosa, el tinte leuco, el revelador y el controlador de la temperatura de decoloración se funden mediante calentamiento, y luego se añade la mezcla a una emulsión y se dispersa en forma de gotículas de aceite mediante calentamiento y agitación; luego, se usa una materia prima de resina o similar como agente de formación de película de las cápsulas; se añaden lentamente las respectivas soluciones, tales como, por ejemplo, las soluciones de amino resinas, en concreto, una solución acuosa de metilolmelamina, una solución de urea, una solución de benzoguanamina y similares, y
- 15 posteriormente se les hace reaccionar para preparar una dispersión; y se filtra la dispersión anterior, con lo que se puede producir el pretendido pigmento en microcápsulas decolorable térmicamente.
- 20 Los contenidos del tinte leuco, el revelador y el controlador de la temperatura de decoloración, todos ellos descritos anteriormente, varían de acuerdo con los tipos del tinte leuco, el revelador y el controlador de la temperatura de decoloración, y del método de microencapsulación, y son 0,1 a 100 en el caso del revelador y 1 a 100 en el caso del controlador de la temperatura de decoloración, con referencia a la relación en masa en base a 1 del tinte anterior. El contenido del agente de formación de película de las cápsulas es 0,1 a 1, con referencia a la relación en masa en base a los ingredientes de la cápsula.
- 25 En el material colorante en microcápsulas de la presente invención, la temperatura de revelado y la temperatura de borrado de los colores respectivos se pueden ajustar conforme a las temperaturas adecuadas, combinando adecuadamente los tipos y las cantidades del tinte leuco, el revelador y el controlador de la temperatura de decoloración.
- 30 En el material colorante en microcápsulas de la presente invención, la membrana de las paredes se forma preferiblemente mediante una resina de uretano, una resina epoxídica o una resina amino, desde los puntos de vista de potenciar más la densidad de las líneas a trazar, la estabilidad de almacenamiento y la propiedad de escritura. La resina de uretano incluye, por ejemplo, compuestos de isocianatos y polioles. La resina epoxídica incluye, por ejemplo, compuestos de resinas epoxídicas y aminos. La resina amino se forma preferiblemente mediante, por
- 35 ejemplo, una resina de melamina, una resina de urea, una resina de benzoguanamina y similares, y más preferiblemente mediante la resina de melamina, desde los puntos de vista de la productividad, la estabilidad de almacenamiento y la propiedad de escritura.
- 40 El espesor de la membrana de las paredes del material colorante en microcápsulas se determina adecuadamente de acuerdo con la resistencia de la membrana de las paredes requerida y la densidad de la línea a trazar requerida.
- 45 En la formación de la membrana de las paredes mediante la resina amino, se seleccionan la materia prima de resina amino adecuada (la resina de melamina, la resina de urea, la resina de benzoguanamina o similares), un dispersante, un coloide protector y similares, cuando se usan los métodos de microencapsulación respectivos.
- 50 El diámetro medio de partículas del material colorante en microcápsulas de la presente invención es preferiblemente 0,1 a 1,0 μm , más preferiblemente 0,3 a 1,0 μm , desde los puntos de vista de la propiedad colorante, la propiedad de revelado del color, la borrrabilidad y la estabilidad, y de la inhibición de las influencias adversas que se puedan ejercer sobre la propiedad de escritura. El "diámetro medio de partículas" indicado en la presente invención (incluidos los ejemplos y similares) es el valor del diámetro medio de partículas medido por medio de un equipo de medición de la distribución del tamaño de partículas (un equipo de medición del diámetro de partículas N4 Plus, fabricado por Beckman Coulter Inc.).
- 55 Si el diámetro medio de partículas anterior es menor que 0,1 μm , no se obtiene una densidad suficientemente alta de la línea a trazar. Por otra parte, si éste supera 1,0 μm , la propiedad de escritura se deteriora y la estabilidad de la dispersión del material colorante en microcápsulas se reduce. Por consiguiente, no se prefiere ninguno de los dos.
- 60 En la producción del material colorante en microcápsulas en el caso del método de separación de fases a partir de una solución acuosa, el material colorante en microcápsulas en el que el diámetro medio de partículas se encuentra en el intervalo (0,1 a 1,0 μm) descrito anteriormente se puede preparar combinando adecuadamente las condiciones de agitación, aunque variándolas de acuerdo con los métodos de microencapsulación.
- 65 El material colorante en microcápsulas de la presente invención constituido de este modo tiene una libertad aumentada en la selección del material para el controlador de la temperatura de decoloración y una libertad de fijación ampliada en la fijación de la cantidad del mismo en el material colorante en microcápsulas preparado utilizando el tinte leuco, y trata de que la carga de fabricación sea reducida y se mejore la diversificación en la

decoloración térmica, y puede tener una utilización más elevada del material colorante en microcápsulas. Además de esto, como sucede con los materiales colorantes de decoloración térmica convencionales, es excelente en la densidad óptica del color, la borrabilidad y la propiedad de restauración del color, y se puede usar adecuadamente como material colorante decolorable térmicamente para instrumentos de escritura. Como se describe más adelante, cuando se usa como material colorante de la composición de tinta para instrumentos de escritura se pueden ejercer los efectos descritos anteriormente sin ser afectados por el tipo de solvente, independientemente de usar un solvente a base de agua o un solvente a base de aceite.

<Composición de tinta para instrumentos de escritura>

La composición de tinta para instrumentos de escritura de acuerdo con la presente invención se caracteriza por comprender el material colorante en microcápsulas constituido de la manera descrita anteriormente, y se puede usar como composición de tinta para instrumentos de escritura, tales como bolígrafos, rotuladores y similares, a base de agua o a base de aceite.

El contenido del material colorante en microcápsulas de la presente invención es preferiblemente 5 a 30% en masa (referido en lo sucesivo simplemente como %), más preferiblemente 10 a 25% en base a la cantidad total de la composición de tinta.

Si el anterior contenido del material colorante en microcápsulas es menor que 5%, el poder colorante y la propiedad de revelado del color son insatisfactorios. Por otra parte, si supera 30%, es probable que se produzca emborronamiento. Por consiguiente, no se prefiere ninguno de los dos.

<Composición de tinta a base de agua para instrumentos de escritura>

En la composición de tinta para instrumentos de escritura de acuerdo con la presente invención en el caso de la composición de tinta a base de agua, el agua (agua de red, agua refinada, agua destilada, agua de intercambio iónico, agua purificada y similares), que es un solvente, está contenida en ella como resto, así como el material colorante en microcápsulas descrito anteriormente, y además de esto pueden estar contenidos adecuadamente en ella un solvente orgánico soluble en agua, un espesante, un lubricante, un antioxidante, un conservante o un fungicida y similares, de acuerdo con los usos para los respectivos instrumentos de escritura (bolígrafos, rotuladores y similares), siempre que no se dañen los efectos de la presente invención.

Como el solvente orgánico soluble en agua que se puede usar, son susceptibles de usar, solos o en mezcla, por ejemplo, glicoles tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el propilenglicol, el polietilenglicol, el 3-butilenglicol, el tiodietilenglicol, la glicerina y similares, el monometiléter de etilenglicol y el monometiléter de dietilenglicol.

El espesante que se puede usar es preferiblemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste, por ejemplo, en polímeros sintéticos, celulosas y polisacáridos. Éste incluye, en concreto, la goma arábiga, la goma tragacanto, la goma guar, la goma de algarrobo, el ácido alginico, el carragenano, la gelatina, la goma xantana, la goma welan, el succinoglicano, la goma diután, el dextrano, la metilcelulosa, la etilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, la carboximetilcelulosa, el almidón, el ácido glicólico y sus sales, el alginato de propilenglicol, el poli(alcohol vinílico), la polivinilpirrolidona, el polivinilmetiléter, el ácido poliacrílico y sus sales, los polímeros de carboxivinilo, el poli(óxido de etileno), los copolímeros de acetato de vinilo y polivinilpirrolidona, los polímeros de ácido acrílico de tipo reticulante y sus sales, los polímeros de ácido acrílico de tipo no reticulante y sus sales, los copolímeros de estireno y ácido acrílico y sus sales, y similares.

El lubricante incluye lubricantes iniónicos, tales como los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihidroxílicos, que también se usan para agentes de tratamiento superficial de los pigmentos, los ésteres de ácidos grasos superiores de azúcares, los ésteres de ácidos grasos superiores de polioxialquileo, los ésteres de ácido alquilfosfórico y similares, lubricantes aniónicos, tales como los alquilfosfatos de amidas de ácidos grasos superiores, los alquilalilsulfonatos y similares, derivados de polialquilenglicoles, tensioactivos a base de flúor, siliconas modificadas con poliéteres, y similares. El antioxidante incluye el benzotriazol, el toliitriazol, el nitrito de diciclohexilamonio, las suponinas y similares. El conservante o el fungicida incluyen el fenol, la omadina de sodio, el benzoato de sodio, los compuestos a base de benzimidazol, y similares.

La anterior composición de tinta para instrumentos de escritura se puede producir usando los métodos que se conocen hasta ahora, y se obtiene, por ejemplo, mezclando las cantidades indicadas de los componentes respectivos usados en la composición de tinta a base de agua descrita anteriormente, además del material colorante en microcápsulas, y agitándolos y mezclándolos por medio de un dispositivo de agitación, tal como un homomezclador, un dispersor y similares. Adicionalmente, las partículas gruesas contenidas en la composición de tinta se pueden eliminar, si es necesario, mediante filtración y separación centrífuga.

<Composición de tinta a base de aceite para instrumentos de escritura>

La composición de tinta para instrumentos de escritura según la presente invención contiene el material colorante en microcápsulas constituido de la manera descrita anteriormente en el caso de la composición de tinta a base de aceite, y como solvente principal contiene preferiblemente al menos uno seleccionado entre un polipropilenglicol, un

polibutilenglicol y un éter diglicerílico de polioxipropileno. Los solventes anteriores, que se seleccionan y usan como el solvente principal, actúan de modo que se evite que el material colorante en microcápsulas descrito anteriormente se aglomere con el paso del tiempo.

5 Se puede usar un polipropilenglicol y un polibutilenglicol, teniendo cada uno de ellos diferentes grados de polimerización. Desde el punto de vista de ejercer aún más los efectos de la presente invención, se usa preferiblemente un polipropilenglicol que tiene un grado de polimerización (peso promedio) que se encuentra en el intervalo de 400 a 700, y un polibutilenglicol que tiene un grado de polimerización (peso promedio) que se encuentra en el intervalo de 500 a 700.

10 El éter diglicerílico de polioxipropileno [éter diglicerílico de POP (n)] usado en la presente invención se obtiene sometiendo el oxipropileno a una polimerización por adición con un grupo hidroxilo de diglicerina. En la presente invención, el número molar de adición (n) del oxipropileno en el éter diglicerílico de polioxipropileno [éter diglicerílico de POP (n)] es preferiblemente 4 a 25, más preferiblemente 4 a 14, desde el punto de vista de ejercer aún más los efectos de la presente invención.

15 El contenido de los solventes principales anteriores es preferiblemente 50 a 100%, más preferiblemente 80 a 100%, en base a la cantidad total de los solventes contenidos en la composición de tinta. El controlar el contenido de los solventes principales anteriores en el 50% o más hace posible impedir al máximo que el material colorante en microcápsulas se aglomere con el paso del tiempo. Además de los solventes principales descritos anteriormente, se pueden añadir adecuadamente solventes tales como, por ejemplo, glicerina, diglicerina, propilenglicol y similares, cada uno de los cuales tiene la propiedad de ser compatible con los solventes principales siempre que no se dañen los efectos de la presente invención.

20 La anterior composición de tinta a base de aceite para instrumentos de escritura puede contener, además del material colorante en microcápsulas y el solvente principal, ambos descritos anteriormente, una resina, un dispersante, un antioxidante, un conservante, un lubricante y similares, los cuales pueden ser compatibles con la tinta a base de aceite sin que ejerzan efectos adversos sobre ella, de acuerdo con los usos de los respectivos instrumentos de escritura (bolígrafos, rotuladores y similares), o si fueran necesarios.

25 La resina que se puede usar incluye, por ejemplo, resinas representadas por resinas de cetona, resinas de estireno, resinas de estireno acrílicas, resinas de terpeno-fenol, resinas de ácido maleico modificadas con colofonia, resinas de fenol colofonia, resinas de alquifenol, resinas a base de fenol, resinas de estireno-ácido maleico, resinas a base de colofonia, resinas a base de acrílo, resinas a base de urea-aldehído, resinas a base de ácido maleico, resinas a base de ciclohexanona, polivinilbutiral, polivinilpirrolidona y similares.

30 Las resinas que pueden dispersar el material colorante en microcápsulas se seleccionan entre las resinas enumeradas anteriormente y se pueden usar como el dispersante utilizable. También se pueden usar tensioactivos y oligómeros que cumplan con el objeto pretendido.

35 Como dispersantes específicos se pueden enumerar, por ejemplo, resinas sintéticas tales como el poli(alcohol vinílico), la polivinilpirrolidona, el polivinilbutiral, el poliviniléter, copolímeros de estireno-ácido maleico, resinas cetónicas, hidroxietilcelulosa y sus derivados, copolímeros de estireno-ácido acrílico, y similares, aductos de PO-EO, oligómeros de poliésteres a base de amina y similares.

40 Además, como el antioxidante, el conservante y el lubricante se pueden usar varios de los tipos de antioxidantes, conservantes y lubricantes usados en la composición de tinta a base de agua descritos anteriormente.

45 La anterior composición de tinta para instrumentos de escritura se puede producir usando los métodos que se conocen hasta ahora, y se obtiene, por ejemplo, mezclando las cantidades indicadas de los componentes respectivos usados en la composición de tinta a base de aceite descrita anteriormente, además del material colorante en microcápsulas, y agitándolos y mezclándolos por medio de un dispositivo de agitación, tal como un homomezclador, un dispersor y similares. Adicionalmente, las partículas gruesas contenidas en la composición de tinta se pueden eliminar, si es necesario, mediante filtración y separación centrífuga.

50 La composición de tinta para instrumentos de escritura de acuerdo con la presente invención, que está constituida de la manera descrita anteriormente, se carga por un extremo del instrumento de escritura en rotuladores equipados con una punta de fibra, una punta de fieltro o una punta de plástico, y en bolígrafos equipados con una punta de bolígrafo, y luego se utilizan.

55 En la composición de tinta para instrumentos de escritura y los instrumentos de escritura de acuerdo con la presente invención se prepara una tinta a base de agua o a base de aceite, que comprende el material colorante en microcápsulas que contiene al menos el tinte leuco, el revelador y el controlador de la temperatura de decoloración representados por la Fórmula (I), y se obtienen la composición de tinta para instrumentos de escritura que no provoca aglomeración ni decoloración con el paso del tiempo en el material colorante en microcápsulas, y que puede decolorar bien la escritura a mano cuando se usa un instrumento de escritura para escribir en un papel y similares,

65

tal como un bolígrafo, un rotulador y similares cargado con la tinta anterior y que es excelente en cuanto a borrabilidad y a la propiedad de restauración del color, y los instrumentos de escritura que contienen la tinta anterior.

EJEMPLOS

5 A continuación, la presente invención se explica con más detalle con referencia a los ejemplos y a los ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita a los ejemplos siguientes. En lo sucesivo, "parte", que es una unidad de mezcla, significa parte en masa.

10 Preparación de los materiales colorantes en microcápsulas: A-1 a A-12, según la Tabla 1:

Material colorante en microcápsulas: A-1:

15 A partir de las cantidades respectivas mostradas en la siguiente Tabla 1, se obtuvo un material colorante con la combinación de un tinte leuco, un revelador y un controlador de la temperatura de decoloración.

20 En concreto, 1 parte de metil-3',6'-bis(difenilamino)fluorano como tinte leuco, 2 partes de 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano como revelador y 24 partes de dicaprilato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano como controlador de la temperatura de decoloración, se fundieron mediante calentamiento a 100°C para obtener 27 partes de una composición homogénea.

25 Una solución aún caliente de la composición de 27 partes obtenida anteriormente se añadió lentamente a 100 partes de una solución acuosa a 90°C, preparada como coloide protector disolviendo 40 partes de una resina de copolímero de metilviniléter-anhídrido maleico (Gantlet AN-179: fabricada por ISP Inc.) en agua a un pH 4 con NaOH, y se calentó la mezcla mientras se agitaba y se dispersó en forma de unas gotículas de aceite que tenían un diámetro de aproximadamente 0,5 a 1,0 µm. Luego, se añadieron lentamente a ello 20 partes de una resina de melamina (Sumilex Resin M-3, fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), como agente de revestimiento de las cápsulas, y se calentó la mezcla a 90°C durante 30 minutos y se microencapsuló para obtener una dispersión de microcápsulas de una composición de histéresis decolorable termosensible reversible en la que la película de revestimiento comprendía la resina de melamina. La dispersión anterior se enfrió a la temperatura ambiente y luego se sometió a una adición de ácido, una filtración y un lavado con agua, y se secó por medio de un secador por pulverización para obtener, de este modo, un material colorante en microcápsulas en forma de polvo que tenía un diámetro medio de partículas de 0.55 µm. La tonalidad del mismo adoptó un color azul denso en la condición de revelado.

35 Materiales colorantes en microcápsulas: A-2 a A-12:

40 Se obtuvieron los respectivos materiales colorantes en microcápsulas en forma de polvo con el mismo procedimiento que para el A-1 descrito anteriormente, excepto que los tintes leuco, los reveladores y los controladores de la temperatura de decoloración se combinaron en las cantidades respectivas mostradas en la siguiente Tabla 1.

En la siguiente Tabla 1 se muestran los diámetros medios de partículas y las tonalidades (condición de revelado) de los materiales colorantes en microcápsula A-2 a A12 obtenidos de este modo.

Tabla 1

(Material colorante en microcápsulas)		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
Tinte leuco	Metil-3',6'-bisdifenilaminofluoran	1			1			1					
	Cloro-3',6'-bisdifenilaminofluoran		1			1			1			1	
	3,4-Dicloro-3',6'-bisdifenilaminofluoran			1			1			1	1		1
Revelador	Bis(4-hidroxifenil)fenilmetano		2	2	2		2			2	2		
	1,1-Bis (4-hidroxifenil)-1-feniletano					2	2						
	1,1-Bis(4-hidroxifenil)ciclohexano	2						2	2				
	1,1-Bis(4-hidroxifenil)-2-etilhexano											2	
	2,2-Bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano												2
	Dicaprilato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano	24											
	Dilaurato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano		24						24			24	
Controlador de la temperatura de decoloración	Dimiristato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano			24			24						24
	Dipalmitato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano				24			24					
	Dibehenato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano					24							
	Dimiristato de bis(4-hidroxifenil)fenilmetano									24			
	Dimiristato de bis(4-hidroxifenil)-feniltilhexilideno										24		
Diámetro medio de partículas (g m)	0,55	0,62	0,72	0,51	0,69	0,8	0,57	0,61	0,74	0,77	0,68	0,69	
Tonalidad (condición de revelado)	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul

Prescripción de las tintas:

5 Los materiales colorantes en microcápsulas A-1 a A-12, obtenidos en los ejemplos de producción descritos anteriormente, se usaron para preparar mediante un método habitual las respectivas composiciones de tinta a base de agua para bolígrafos a base de agua, de acuerdo con las composiciones de mezcla que se muestran en la siguiente Tabla 2.

Preparación de bolígrafos a base de agua:

10 Las respectivas composiciones de tinta obtenidas anteriormente se usaron para preparar unos bolígrafos a base de agua. En concreto, se usó un soporte de bolígrafo (nombre comercial: Signo UF-202, fabricado por Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), y las respectivas tintas a base de agua y a base de aceite descritas anteriormente se rellenaron en un recambio que comprendía un depósito de tinta fabricado con polipropileno que tenía un diámetro interior de 3,8 mm y una longitud de 90 mm, una punta fabricada con acero inoxidable (bola de carburo cementado, diámetro de la bola: 0,5 mm) y una junta para conectar el depósito anterior con la punta anterior. En el extremo posterior de la tinta se dispuso un pistón seguidor de la tinta que comprendía un aceite mineral, como componente principal, para preparar unos bolígrafos a base de agua.

15
20 Los respectivos bolígrafos preparados en los Ejemplos 1 a 12 se usaron para evaluar la borrabilidad y la propiedad de restauración del color mediante los métodos de evaluación siguientes. En la siguiente Tabla 2 se muestran los resultados de los mismos.

Método de evaluación de la borrabilidad:

25 El bolígrafo descrito anteriormente se usó para trazar en un papel PPC un círculo que tenía un diámetro de aproximadamente 3 cm, y luego el papel se almacenó a 65°C durante 3 minutos, seguido por una evaluación de acuerdo con los criterios de evaluación siguientes.

30 Criterios de evaluación:

- O: el color se borró por completo.
- Δ: el color se observó levemente para permanecer sin borrarse.
- x: el color se observó claramente para permanecer sin borrarse.

35 Método de evaluación de la propiedad de restauración del color:

El papel en el que se borró el color, en la evaluación de la borrabilidad descrita anteriormente, se almacenó a -20°C durante 20 minutos y, luego, se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

40 Criterios de evaluación:

- O: el color se recuperó hasta la densidad original.
- Δ: el color se recuperó pero su densidad se redujo un poco.
- x: el color se recuperó pero su densidad se redujo en gran medida, o no se recuperó.

45

Tabla 2

(cantidad total: 100% en masa)												
Ejemplo												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A-1	15											
A-2		15										
A-3			15									
A-4				15								
A-5					15							
A-6						15						
A-7							15					
A-8								15				
A-9									15			
A-10										15		
A-11											15	
A-12												15
Aminas	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Espesante	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Antioxidante	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Agente antiséptico	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Lubricante	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Solvente	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Agua	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7	73,7
Borrabilidad	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Propiedad de restauración del color	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
*1: KELZAN S (fabricado por Sansho Co., Ltd.) *2: BIODEN 421 (fabricado por Daiwa Chemical Industries Co., Ltd.) *3: RD-510Y (fabricado por Toho Chemical Industry Co., Ltd.)												

5 Como es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 1 y la Tabla 2, ambas descritas anteriormente, ha quedado claro que las composiciones de tinta para instrumentos de escritura preparadas en los Ejemplos 1 a 12, que se encuentran dentro del alcance de la presente invención, están provistas de una borrabilidad y una propiedad de restauración del color que son satisfactorias y suficientemente altas. Esto ha permitido confirmar que los materiales colorantes en microcápsulas preparados utilizando los tintes leuco tienen una libertad aumentada en la selección del material para el controlador de la temperatura de decoloración y una libertad de fijación ampliada en la fijación de la cantidad de los mismos y que tratan de que la carga de fabricación sea reducida y se mejore la diversificación en la decoloración térmica y pueden tener una utilización más elevada del material colorante en microcápsulas.

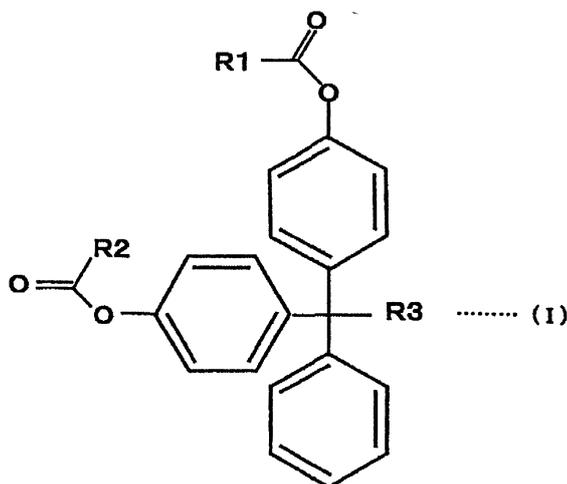
10 **APLICABILIDAD INDUSTRIAL**
Se han obtenido el material colorante en microcápsulas adecuado para instrumentos de escritura, tales como bolígrafos, rotuladores y similares, y la composición de tinta para instrumentos de escritura.

REIVINDICACIONES

1. Un material colorante en microcápsulas, que contiene al menos un tinte leuco, un revelador y un controlador de la temperatura de decoloración, representado por la siguiente Fórmula (I):

5

[Fórmula química 1]



en donde R1 y R2 representan un grupo alquilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, y R3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono.

10

2. El material colorante en microcápsulas según se describe en la reivindicación 1, en donde dicho material tiene un diámetro medio de partículas que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1,0 μm .

15

3. El material colorante en microcápsulas según se describe en la reivindicación 1 ó 2, en donde el revelador tiene un anillo bencénico en su esqueleto.

20

4. El material colorante en microcápsulas según se describe en la reivindicación 3, en donde el revelador es al menos uno seleccionado entre 1,1-bis(4-hidroxifenil)-2-etilhexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

25

5. Una composición de tinta para instrumentos de escritura preparada utilizando el material colorante en microcápsulas según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un instrumento de escritura cargado con la composición de tinta para instrumentos de escritura según se describe en la reivindicación 5.