

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 802**

51 Int. Cl.:

C09B 11/28	(2006.01)
C09B 67/08	(2006.01)
C09B 67/20	(2006.01)
C09D 11/16	(2014.01)
C09K 9/02	(2006.01)
C09B 11/24	(2006.01)
C09B 67/02	(2006.01)
C09D 11/17	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2012 PCT/JP2012/075914**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13061753**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2012 E 12844552 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2772517**

54 Título: **Colorante, pigmento microencapsulado preparado mediante el uso del mismo, y composición de tinta para instrumento de escritura**

30 Prioridad:

25.10.2011 JP 2011233694
26.06.2012 JP 2012142952

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2019

73 Titular/es:

MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
23-37, Higashi Ohi 5-chome Shinagawa-ku
Tokyo 140-8537, JP

72 Inventor/es:

ICHIKAWA, SHUJI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 699 802 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

Colorante, pigmento microencapsulado preparado mediante el uso del mismo, y composición de tinta para instrumento de escritura

5 Campo técnico
La presente invención se refiere a un colorante azul, un pigmento microencapsulado preparado mediante el uso del mismo dicho colorante y una composición de tinta para instrumentos de escritura, y la presente invención se refiere más específicamente a un colorante que comprende un tinte leuco que resulta excelente en cuanto a intensidad de color y resistencia a la luz, un pigmento termocrómico microencapsulado en el que se emplea un mecanismo de revelado y decoloración de dicho colorante, y una composición de tinta para instrumentos de escritura que contiene dicho pigmento microencapsulado.

Antecedentes de la técnica

15 En composiciones de tinta para instrumentos de escritura preparadas mediante el uso de un material termocrómico de coloración que emplea un mecanismo de revelado y decoloración de un tinte leuco, hasta el presente se ha usado de forma habitual un pigmento preparado microencapsulando el colorante anteriormente descrito.

20 Se conocen, por ejemplo, (a) un derivado específico de lactona como compuesto orgánico tipo colorante donador de electrones, (b) un compuesto aceptor de electrones que es un revelador, y (c) un pigmento termocrómico reversible microencapsulado que incluye un medio de reacción el cual produce reversiblemente una reacción de donación y aceptación de electrones por medio de ambos componentes anteriormente descritos en una región de temperatura específica (consúltese, por ejemplo, el documento de patente 1), y se indica que las azafalidas son el colorante (compuesto) específico en dicho documento de patente 1.

25 No obstante, las azafalidas aun no son insatisfactorias en cuanto a intensidad de color y resistencia a la luz, y un pigmento microencapsulado y una tinta para instrumentos de escritura preparados mediante el uso de las mismas implican los problemas de que las líneas trazadas presentan escasa intensidad y que las líneas trazadas se decoloran en función del tiempo, en uno de los casos.

30 Documentos de la técnica convencional

Documentos de patente

35 Documento de patente 1: JP-A 2001-115153 (reivindicaciones, ejemplos y otros)

Documento de patente 2: JP2010001339 A

EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

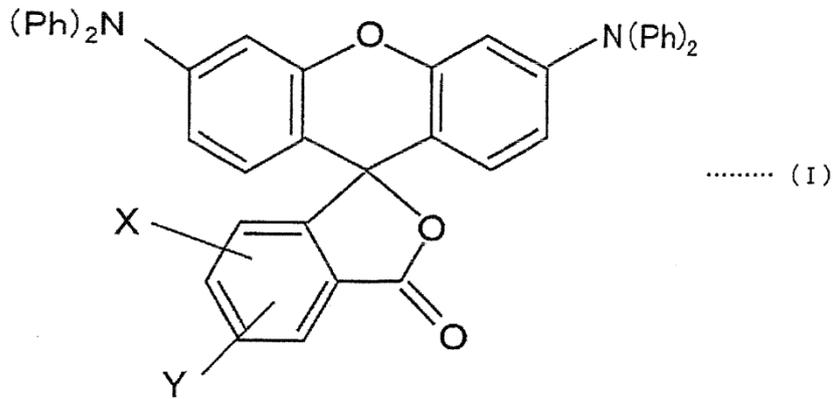
40 Debido a los problemas y a las situaciones existentes en la técnica convencional anteriormente descrita, la presente invención se propone resolverlos, y un objetivo de la misma es proporcionar un colorante que comprenda un tinte leuco que resulte excelente en cuanto a intensidad del color y resistencia a la luz, un pigmento termocrómico microencapsulado en el que se emplee un mecanismo de revelado y decoloración de dicho colorante y que presente excelentes propiedades de revelado y decoloración, así como una composición de tinta para instrumentos de escritura que contiene dicho pigmento microencapsulado.

45 Debido a los problemas y a las situaciones existentes en la técnica convencional anteriormente descrita, las intensivas investigaciones que los inventores realizaron repetidamente sobre los problemas convencionales anteriormente descritos condujeron a descubrir que un colorante que cumple con el objetivo arriba descrito, un pigmento microencapsulado preparado mediante el uso del mismo, y una composición de tinta para instrumentos de escritura se obtienen utilizando un tinte leuco específico y un pigmento microencapsulado preparado mediante el uso de dicho tinte y, por lo tanto, completan la presente invención.

50 Consiguientemente, la presente invención radica en los siguientes puntos (1) a (4).

(1) Un colorante azul que comprende un tinte leuco representado por la siguiente Fórmula (I):

[Ka 1]



[en la Fórmula (I) descrita anteriormente, X e Y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno, pudiendo X e Y ser idénticos o diferentes entre sí, siempre que se excluya el caso en que tanto X como Y sean átomos de hidrógeno].

(2) El colorante que se describe en el punto (1) anterior, donde al menos uno de entre X e Y es un grupo metilo o un átomo de cloro.

(3) Un pigmento microencapsulado que comprende al menos el colorante que se describe en el punto (1) anterior o (2) un revelador y un controlador de la temperatura crómica.

(4) Una composición de tinta para instrumentos de escritura que comprende el pigmento microencapsulado que se describe en el punto (3) anterior.

Según la presente invención, se proporciona un colorante que comprende un tinte leuco, el cual resulta excelente en cuanto a intensidad del color y resistencia a la luz, un pigmento termocrómico microencapsulado en el que se emplea un mecanismo de revelado y decoloración de dicho colorante y que presenta excelentes propiedades de revelado y decoloración, y una composición de tinta para instrumentos de escritura que contiene el referido pigmento microencapsulado.

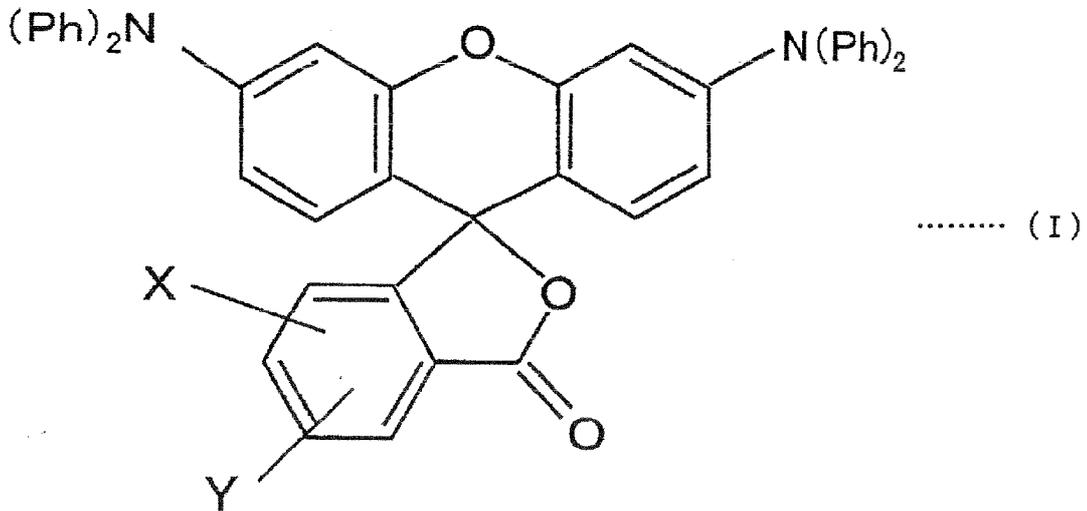
Realización para llevar a cabo la invención

La realización de la presente invención se explicará detalladamente a continuación.

Colorante:

El colorante azul de la presente invención se caracteriza por comprender un tinte leuco representado por la siguiente Fórmula (I) :

[Ka 2]



[en la Fórmula (I) descrita anteriormente, X e Y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno, pudiendo X e Y ser idénticos o diferentes entre sí, siempre que se excluya el caso en que tanto X como Y sean átomos de hidrógeno].

5 El colorante representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita es un tinte leuco azul que resulta excelente en cuanto a intensidad del color y resistencia a la luz, y ofrece un vívido tono de color azul.

10 Las azaftalidas que se muestran como ejemplo en el documento de patente 1 se conocen como tinte leuco azul, y el tinte representado por la Fórmula (I) se utiliza en la presente invención, donde se obtiene el tinte más excelente en cuanto a intensidad del color y resistencia a la luz, y que proporciona un color azul vívido.

15 En la Fórmula (I) descrita anteriormente, X e Y incluyen un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y terc-butilo o un átomo de halógeno tal como un átomo de flúor (-F), un átomo de cloro (-Cl), un átomo de bromo (-Br) y un átomo de yodo (-I), pudiendo X e Y ser idénticos o diferentes entre sí, siempre que se excluya el caso en el que tanto X como Y sean un átomo de hidrógeno.

20 El tinte leuco representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita incluye, por ejemplo, metil-3',6'-bisdifenilaminofluorano, etil-3',6'-bisdifenilaminofluorano, cloro-3',6'-bisdifenilaminofluorano, fluoro-3',6'-bisdifenilaminofluorano, bromo-3',6'-bisdifenilaminofluorano, iodo-3',6'-bisdifenilaminofluorano, y 3,4-dicloro-3',6'-bisdifenilaminofluorano. Pueden utilizarse solos o en una mezcla de dos o más tipos. Al menos uno de entre X e Y es preferentemente un grupo metilo (-CH₃) o un átomo de cloro (-Cl) desde los puntos de vista de la intensidad del color, resistencia a la luz, productividad y similares. La introducción de los grupos anteriormente descritos hace posible proporcionar el matiz rojizo profundo.

25 Son más preferentemente un átomo de cloro, más que un grupo metilo desde el punto de vista de la resistencia a la luz, y tanto X como Y son, de forma particular, preferentemente un átomo de cloro.

30 Al producir el tinte leuco representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita, un derivado de triarilamina y un derivado de anhídrido ftálico comercialmente disponibles u obtenidos por métodos convencionales se calientan y se hacen reaccionar en presencia de un catalizador ácido, mediante lo cual el tinte leuco representado por la Fórmula (I), que resulta excelente en términos de intensidad del color y resistencia a la luz, pueda obtenerse fácilmente.

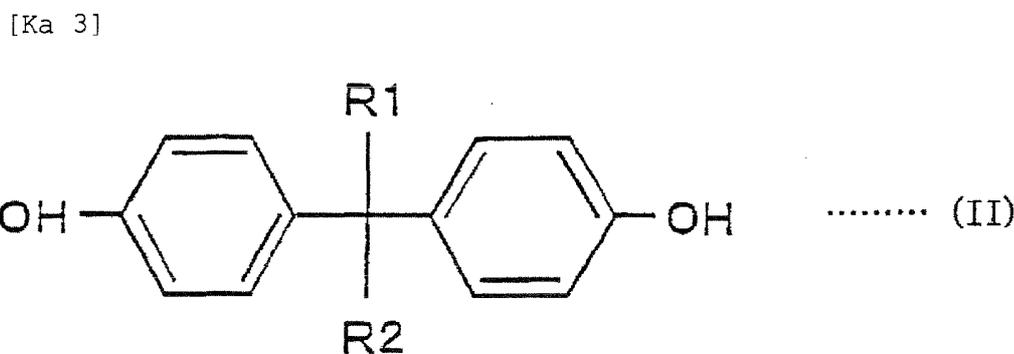
[Pigmento microencapsulado]:

35 A continuación, el pigmento microencapsulado de la presente invención incluye una composición termocrómica constituida al menos por el colorante azul representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita, un revelador y un controlador de la temperatura crómica.

<Revelador>

40 El revelador que se utiliza es un componente con la capacidad de revelar el colorante representado por la Fórmula (I). Como revelador se pueden emplear compuestos que hasta ahora han sido conocidos públicamente y que incluyen, por ejemplo, ácidos inorgánicos, ácidos aromáticos carboxílicos y anhídridos de los mismos, o sales metálicas de los mismos, ácidos sulfónicos, otros ácidos orgánicos y compuestos fenólicos, y similares.

45 El revelador es preferentemente un derivado de bisfenol e incluye un compuesto representado por la siguiente Fórmula (II):



50 [en la Fórmula (II) anteriormente descrita, R1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, y R2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 4 a 10 átomos de carbono].

Además de los compuestos descritos anteriormente, también se pueden utilizar preferentemente compuestos de

sulfonilurea.

El compuesto representado por la Fórmula (II) anteriormente descrita incluye, específicamente, al menos un (solos o en una mezcla de dos o más tipos; en adelante se aplicará lo mismo) de 4,4'-(2-etilhexiliden)bisfenol, 4,4'-(2-etilpentiliden)bisfenol, 4,4'-octilidenbisfenol, 4,4'-hexilidenbisfenol, 4,4'-(4-metiloctiliden)bisfenol, 4,4'-decilidenbisfenol, 4,4'-(1,3-dimetilbutiliden)-bisfenol, 4,4'-(3-metil butiliden)bisfenol, 4,4'-(1-metil-heptiliden)bisfenol, 4,4'-(1,2-dimetilbutiliden)-bisfenol, 4,4'-(1,5-dimetilhexiliden)bisfenol, 4,4'-(1-etil-3-metilpentiliden)bisfenol, 4,4'-(1-metil-4-metilheptiliden)bisfenol, 4,4'-(1-etil-hexiliden)-bisfenol, 4,4'-(1-etil-pentiliden)bisfenol, 4,4'-(1-etil-octiliden)bisfenol, y similares. Por supuesto, no estará restringido a los anteriores compuestos.

En la presente invención, los reveladores anteriormente indicados se utilizan solos o en una combinación de uno o más tipos, o los reveladores públicamente conocidos hasta ahora se utilizan en combinación, en la medida en que no se deterioren las distintas propiedades de los reveladores de la presente invención, de modo que se pueda controlar libremente la intensidad del color en el revelado. Consiguientemente, se puede seleccionar de forma opcional una cantidad para uso de los mismos según la intensidad del color buscada, sin estar específicamente restringidas. Por lo general, la cantidad se selecciona adecuadamente dentro de un intervalo de 0,1 a 100 partes en masa sobre la base de 1 parte en masa del colorante representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita.

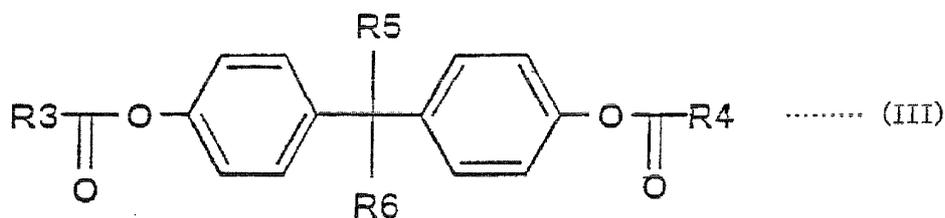
<Controlador de temperatura crómica>

El controlador de temperatura crómica que se utiliza en la presente invención es una sustancia que controla una temperatura crómica en la coloración del colorante representado por la Fórmula (I) y en el revelador.

Como controlador de temperatura crómica se pueden usar los compuestos conocidos públicamente hasta el momento. Estos incluyen, específicamente, alcoholes, ésteres, cetonas, éteres, amidas ácidas, azometinas, ácidos grasos e hidrocarburos.

Se prefieren los compuestos de éster que comprenden compuestos con un grupo hidroxilo en una estructura química y los ácidos grasos saturados con 8 a 22 átomos de carbono; por ejemplo, se indican los compuestos de éster que comprenden derivados de bisfenol y ácidos grasos saturados con 8 a 22 átomos de carbono, tal como se los representa en la siguiente Fórmula (III):

[Ka 4]



[en la Fórmula (III) anteriormente descrita, R3 y R4 representan un grupo alquilo lineal o ramificado con 7 a 21 átomos de carbono, y R5 y R6 representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o CF₃].

El compuesto representado por la Fórmula (III) anteriormente descrita incluye específicamente al menos uno de: 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol dicaprato, 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol dilaurato, 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol dimiristato, 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol dipalmiato, 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol diundecanoato, 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol ditridecanoato, 4,4'-(isopropiliden)bisfenol dicaprato, 4,4'-(isopropiliden)bisfenol dilaurato, 4,4'-(isopropiliden)bisfenol dimiristato, 4,4'-(isopropiliden)bisfenol dipalmiato, 4,4'-(isopropiliden)bisfenol diundecanoato, 4,4'-(isopropiliden)bisfenol ditridecanoato, 4,4'-metilénbisfenol dicaprato, 4,4'-metilénbisfenol dilaurato, 4,4'-metilénbisfenol dimiristato, 4,4'-metilénbisfenol dipalmiato, 4,4'-metilénbisfenol diundecanoato, 4,4'-metilénbisfenol ditridecanoato, y similares.

De forma opcional, se puede seleccionar una cantidad de uso del referido controlador de temperatura crómica anterior según el ancho de histéresis buscado y la intensidad del color buscada en el revelado del color y no debe estar específicamente restringida. Por lo general, el controlador de temperatura crómica se utiliza preferiblemente dentro de un intervalo de 1 a 100 partes en masa sobre la base de 1 parte en masa del colorante.

Se pueden usar los controladores de temperatura crómica públicamente conocidos hasta ahora, al igual que en combinación, siempre que no se deterioren las distintas propiedades de la composición de la presente invención.

<Pigmento microencapsulado>

El pigmento microencapsulado que se utiliza en la presente invención puede producirse microencapsulando la composición termocrómica que comprende al menos el colorante azul representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita, el revelador y el controlador de temperatura crómica, de forma tal que se controla un diámetro de partícula promedio del mismo de 0,3 a 1,0 μm .

El método de microencapsulado incluye, por ejemplo, un método de polimerización interfacial, un método de policondensación interfacial, un método de polimerización in situ, un método de curado y recubrimiento dentro del líquido, un método de separación de fases a partir de una solución acuosa, un método de separación de fases a partir de un disolvente orgánico, un método de enfriamiento por suspensión del fluido, un método de recubrimiento de suspensión con aire y, un método de secado en aerosol, y similares, y el método puede seleccionarse adecuadamente de entre los descritos anteriormente, conforme a los usos.

En un caso de, por ejemplo, el método de separación de fases a partir de una solución acuosa, el colorante representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita, el revelador y el controlador de temperatura crómica se funden por calentamiento, y luego la mezcla se añade a una emulsión y se dispersa en forma de una gota de aceite por calentamiento y agitación; luego, un material de resina o similar se utiliza como agente de recubrimiento de cápsula; por ejemplo, las respectivas soluciones tales como las soluciones de resina amínica, específicamente, una solución acuosa de metilolmelamina, una solución de urea, una solución de benzoguanamina y similares se añaden lentamente y se hacen reaccionar de forma continua para preparar una dispersión; y la dispersión se filtra, mediante lo cual puede producirse el pigmento termocrómico microencapsulado que se busca.

Los contenidos del colorante, el revelador y el controlador de temperatura crómica, todos descritos anteriormente, varían según los tipos del colorante representado por la Fórmula (I), el revelador y el controlador de temperatura crómica y el método de microencapsulación, y los contenidos son de 0,1 a 100 en cuanto a relación de masa sobre la base de 1 del referido colorante, en el caso del revelador, y de 1 a 100 en el caso del controlador de temperatura crómica. El contenido del agente de recubrimiento de cápsula es de 0,1 a 1 en cuanto relación de masa sobre la base del contenido de la cápsula.

En el pigmento microencapsulado de la presente invención, se puede fijar adecuadamente una temperatura de revelado y una temperatura de decoloración del color azul en temperaturas adecuadas combinando de forma adecuada los tipos y cantidades del colorante representado por la Fórmula (I) anteriormente descrita, el revelador y el controlador de temperatura crómica.

La membrana recubierta del pigmento microencapsulado de la presente invención se forma preferentemente con una resina de uretano, una resina epoxi o una resina amínica en el sentido de potenciar aun más la intensidad de la línea trazada, la estabilidad de almacenamiento y la propiedad de escritura. La resina de uretano incluye, por ejemplo, compuestos de isocianatos y polioles. La resina epoxi incluye, por ejemplo, compuestos de epóxidos y aminas. La resina amínica se encuentra preferentemente comprendida, por ejemplo, por una resina de melamina, una resina de urea, una resina de benzoguanamina o similar y, más preferentemente, por la resina de melamina en el sentido de la productividad, la estabilidad de almacenamiento y la propiedad de escritura.

Se determina adecuadamente un grosor de la membrana recubierta del pigmento microencapsulado según la dureza de la membrana recubierta requerida y la intensidad de la línea trazada.

Cuando se forma la membrana recubierta mediante la resina amínica, se selecciona el material de origen de la resina amínica (resina de melamina, resina de urea, resina de benzoguanamina, o similar), un dispersante, un coloide protector, y elementos similares al emplear los respectivos métodos de microencapsulado.

Un diámetro de partícula promedio del pigmento microencapsulado que se utiliza en la presente invención es de preferentemente 0,3 a 1,0 μm desde el punto de vista de la propiedad de coloración, la propiedad de revelado del color, la borrabilidad y la estabilidad, y la inhibición de efectos adversos sobre la propiedad de escritura. El "diámetro promedio de partícula" que se prescribe en la presente invención (incluidos los ejemplos y otros) es un valor de un diámetro promedio de partícula que se mide con un equipo de medición de diámetro de partícula (un equipo de medición de diámetro de partícula N4 Plus, fabricado por Beckman Coulter Inc.).

Si el diámetro promedio de partícula referido es inferior a 0,3 μm , no se obtiene una intensidad de línea trazada lo suficientemente alta. Por otro lado, si éste es superior a 1,0 μm , se deterioran la propiedad de escritura y la estabilidad en dispersión del pigmento microencapsulado. Por lo tanto, estos dos no son preferibles.

Si bien se producen variaciones según los métodos de microencapsulado, el pigmento microencapsulado que se encuentra dentro del intervalo (0,3 a 1,0 μm) del diámetro promedio de partícula anteriormente descrito puede prepararse mediante una combinación adecuada de las condiciones de agitación en los pasos de producción en el caso del método de separación de fases a partir de una solución acuosa.

El pigmento microencapsulado de la presente invención que se constituye de este modo resulta excelente en cuanto a intensidad del color y resistencia a la luz, y es asimismo excelente en términos de borrabilidad y estabilidad, y puede utilizarse adecuadamente como pigmento termocrómico para instrumentos de escritura. Tal como se describe más adelante, cuando se utiliza como pigmento de la composición de tinta para instrumentos de escritura, independientemente de si se emplea un disolvente con base de agua o un disolvente con base de aceite, los efectos anteriormente descritos pueden producirse sin verse afectados por el tipo de disolvente.

<Composición de tinta para instrumentos de escritura>

La composición de tinta para instrumentos de escritura conforme a la presente invención se caracteriza por comprender el pigmento microencapsulado que se constituye del modo anteriormente descrito, y el pigmento microencapsulado puede usarse como composición de tinta para instrumentos de escritura, tales como bolígrafos de bola con base de agua o con base de aceite, y rotuladores.

Un contenido del pigmento microencapsulado de la presente invención es preferentemente de 5 a 30 % en masa (en adelante se indicará meramente como %), más preferentemente de 10 a 25 % según la cantidad total de la composición de tinta con base de agua o base de aceite.

Si dicho contenido del pigmento microencapsulado es inferior al 5 %, el poder colorante y la propiedad de revelado del color resultan insatisfactorias. Por otro lado, si el contenido excede el 30 %, es probable que se produzca difuminación. Por lo tanto, estos dos no son preferibles.

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

En la composición de tinta para instrumentos de escritura conforme a la presente invención, el agua (agua de grifo, agua refinada, agua destilada, agua con intercambio iónico, agua purificada, y similares) como disolvente se encuentra contenida en ella como balance, al igual que el pigmento microencapsulado anteriormente descrito en el caso de la composición de tinta con base de agua y, además, pueden encontrarse contenidos adecuadamente un disolvente orgánico soluble en agua, un espesante, un lubricante, un inhibidor de la corrosión, un conservante o un fungicida y similares conforme a los usos de los respectivos instrumentos de escritura (bolígrafos de bola, rotuladores y similares), siempre que no se deterioren los efectos de la presente invención.

Los compuestos que pueden emplearse solos o en una mezcla como disolvente orgánico soluble en agua son, por ejemplo, glicoles como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, 3-butilenglicol, tiodietilenglicol, y glicerina, etilenglicol monometil éter y dietilenglicol monometil éter.

El espesante que puede emplearse es, preferentemente, al menos uno seleccionado del grupo que consiste, por ejemplo, en polímeros sintéticos, celulosas y polisacáridos. El grupo incluye, específicamente, goma arábica, goma tragacanto, goma guar, goma garrofín ácido algínico, carragenano, gelatina, goma xantana, goma welan, succinoglicano, goma diutan, dextrano, metil celulosa, etil celulosa, hidroxietil celulosa, carboximetil celulosa, carboximetil almidón y sus sales, alginato de propilenglicol, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, polivinil methyl éter, ácido poliacrílico y sus sales, polímeros carboxivinílicos, poli(óxido de etileno), copolímeros de acetato de vinilo y polivinilpirrolidona, polímeros de ácido acrílico de tipo reticulante y sus sales, polímeros de ácido acrílico de tipo no reticulante y sus sales, copolímeros de ácido acrílico y estireno y sus sales, y similares.

El lubricante incluye lubricantes no iónicos tales como ésteres de ácidos grasos de polioles, ésteres de ácidos grasos superiores de azúcares, ésteres de ácidos grasos superiores de polioxialquileno y ésteres de alquifosfato, que se utilizan también para agentes destinados a tratamiento de superficies en lubricantes aniónicos de pigmentos, tales como alquilsulfonatos de amidas de ácidos grasos superiores y alquilarilsulfonatos, derivados de polialquilenglicoles, tensioactivos con base de flúor, siliconas modificadas con poliéter, y similares. El inhibidor de la corrosión incluye benzotriazol, toliltriazol, nitrito de diciohexilamonio, saponinas, y similares. El conservante o el fungicida incluye compuestos tipo fenol, omadina de sodio, benzoato de sodio, benzimidazol.

La anterior composición de tinta para instrumentos de escritura puede producirse utilizando métodos convencionalmente conocidos, por ejemplo, mezclar las cantidades prescritas de los anteriores componentes respectivos que se utilizan en la composición de tinta con base de agua descrita anteriormente, además del pigmento microencapsulado, y agitar y mezclar los componentes mediante un dispositivo de agitación como un homo mezclador, y un dispersor. Además, las partículas gruesas contenidas en la composición de tinta se pueden eliminar, de ser necesario, mediante filtrado y/o separación centrífuga.

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

La composición de tinta para instrumentos de escritura conforme a la presente invención contiene el pigmento microencapsulado que se constituye del modo anteriormente descrito, en el caso de una composición de tinta con base de aceite, y la composición de tinta contiene preferentemente al menos uno seleccionado entre: polipropilenglicol, polibutilenglicol y polioxipropilén digliceril éter como disolvente principal. Los disolventes anteriores que se seleccionan y se emplean como disolvente principal actúan de forma tal que el pigmento microencapsulado anteriormente descrito no queda sujeto a una agregación dependiente del tiempo.

Se puede usar polipropilenglicol y polibutilenglicol con distintos grados de polimerización. Desde la perspectiva de ejercer en mayor medida los efectos de la presente invención, se utiliza preferentemente polipropilenglicol con un grado de polimerización (promedio en peso) dentro de un intervalo de 400 a 700, y se utiliza preferentemente polibutilenglicol con un grado de polimerización (promedio en peso) dentro de un intervalo de 500 a 700.

El polioxipropileno digliceril éter [POP (n) digliceril éter] utilizado en la presente invención se obtiene sometiendo el oxipropileno a polimerización por adición con un grupo hidroxilo de diglicerina. En la presente invención, un número molar (n) por adición de oxipropileno en el polioxipropileno digliceril éter [POP (n) digliceril éter] es preferentemente de 4 a 25, más preferentemente de 4 a 14 desde la perspectiva de ejercer en mayor medida los efectos de la presente invención.

Un contenido de los disolventes principales anteriores es preferentemente de 50 a 100 %, más preferentemente de 80 a 100 % en función de la cantidad total de los disolventes contenidos en la composición de tinta. Controlar un contenido de los disolventes principales anteriores al 50 % o superior posibilita inhibir el pigmento microencapsulado al máximo para evitar su agregación dependiente del tiempo. Además de los disolventes principales anteriormente descritos, pueden agregarse disolventes de forma adecuada, por ejemplo, glicerina, diglicerina, propilenglicol y similares, cuyas propiedades los hagan compatibles con los disolventes principales, siempre que no se deterioren los efectos de la presente invención.

La anterior composición de tinta para instrumentos de escritura puede contener, además del pigmento microencapsulado y el disolvente principal anteriormente descrito, una resina, un dispersante, un inhibidor de la corrosión, un conservante, un lubricante y similares, que puedan ser compatibles con la tinta de base acuosa sin producir efectos adversos en la misma, conforme a los usos de los respectivos instrumentos de escritura (bolígrafos de bola, rotuladores y similares), o si resulta necesario.

La resina que puede emplearse incluye, por ejemplo, resinas representadas por resinas de cetonas, resinas de estireno, resinas de estireno-acrilato, resinas de terpeno fenol, resinas de ácido maleico modificadas con colofonia, resinas de colofonia fenol, resinas de alquilfenol, resinas tipo fenólicas, resinas de estireno-ácido maleico, resinas con base de colofonia, resinas tipo acrilato, resinas tipo aldehído de urea, resinas tipo ácido maleico, resinas tipo ciclohexanona, polivinil butiral, polivinilpirrolidona, y similares.

Las resinas que pueden dispersar el pigmento microencapsulado se seleccionan de entre las resinas arriba enumeradas, y pueden utilizarse como dispersante disponible. También pueden utilizarse tensioactivos y oligómeros que cumplan con el objetivo.

Entre los compuestos que pueden indicarse como el dispersante específico se encuentran, por ejemplo, resinas sintéticas como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, polivinil butiral, polivinil éter, copolímeros de estireno-ácido maleico, resinas cetónicas, hidroxietil celulosa y sus derivados, copolímeros de estireno-ácido acrílico, aductos PO•EO, y oligómeros de poliésteres con base amina.

Además, distintas clases del inhibidor de la corrosión, los conservantes y los lubricantes utilizados en la composición de tinta con base de agua anteriormente descrita se pueden emplear como inhibidor de la corrosión, el conservante y el lubricante.

La composición de tinta para instrumentos de escritura anterior se puede producir utilizando métodos conocidos hasta ahora, y la composición de tinta se obtiene, por ejemplo, mezclando las cantidades prescritas de los anteriores componentes respectivos que se utilizan en la composición de tinta con base de aceite descrita anteriormente, además del pigmento microencapsulado, y luego agitando y mezclándolos mediante un dispositivo de agitación como un homo mezclador y un dispersor. Además, las partículas gruesas contenidas en la composición de tinta se pueden eliminar, de ser necesario, mediante filtrado y/o separación centrífuga.

La composición de tinta para instrumentos de escritura conforme a la presente invención se constituye del modo anteriormente descrito, y se prepara la tinta con base de agua o con base de aceite que comprende el pigmento microencapsulado el cual contiene al menos el colorante representado por la Fórmula (I), el cual resulta excelente en cuanto a intensidad del color y resistencia a la luz, el revelador y el controlador de temperatura crómica. De este modo se obtiene la composición de tinta para instrumentos de escritura que no produce una agregación dependiente del tiempo ni cromismo en el pigmento microencapsulado, y que puede cambiar el color de la letra cuando se utiliza un instrumento de escritura como un bolígrafo de bola y un rotulador en el cual se carga la tinta anterior para escribir en un papel, y similares.

EJEMPLOS

A continuación se explicará la presente invención en mayor detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no estará restringida a los siguientes ejemplos. En adelante, "parte", que es una medida de mezcla, significa parte en masa.

Ejemplo de Producción 1: producción del colorante representado por la Fórmula (I):

Una mezcla de difenilamina 100 g (0,591 mol), resorcina 130,1 g (1,182 mol) y ácido fosfórico al 85 % 6,9 g se calentó a 200°C durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba. Tras dejarla enfriar, la mezcla se lavó con agua caliente, y luego el residuo se trató con cromatografía en columna para obtener 64,0 g de m-hidroxitriifenilamina.

A continuación, una mezcla de m-hidroxitriifenilamina 42,3 g (0,162 mol), anhídrido 4-metilftálico 23 g (0,142 mol), cloruro de zinc anhidro 15,8 g (0,116 mol) y clorobenceno 110 g se calentó a 100°C durante 5 horas mientras se agitaba.

Tras dejarla enfriar, se agregó hidróxido de sodio, y la mezcla se extrajo con tolueno. Se retiró el tolueno del extracto bajo presión reducida, y el residuo se recristalizó a partir de acetona/metanol para obtener 21 g de metil-3',6'-bis(difenilaminofluorano).

Ejemplo de Producción 2: producción del colorante representado por la Fórmula (I):

En el Ejemplo de Producción 1 anterior, una mezcla de difenilamina 100 g (0,591 mol), resorcina 130,1 g (1,182 mol) y ácido fosfórico al 85 % 6,9 g se calentó a 200°C durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba. Tras dejarla enfriar, la mezcla se lavó con agua caliente, y luego el residuo se trató con cromatografía en columna para obtener 64,0 g de m-hidroxitriifenilamina.

A continuación, una mezcla de m-hidroxitriifenilamina 42,3 g (0,162 mol), anhídrido 4-cloroftálico 26 g (0,142 mol), cloruro de zinc anhidro 15,8 g (0,116 mol) y clorobenceno 110 g se calentó a 100°C durante 5 horas mientras se agitaba. Tras dejarla enfriar, se agregó hidróxido de sodio, y la mezcla se extrajo con tolueno. Se retiró el tolueno del extracto bajo presión reducida, y el residuo se recristalizó a partir de acetona/metanol para obtener 21 g de cloro-3',6'-bis(difenilaminofluorano).

Ejemplo de Producción 3: producción del colorante representado por la Fórmula (I):

En el Ejemplo de producción 1 anterior, una mezcla de difenilamina 100 g (0,591 mol), resorcina 130,1 g (1,182 mol) y ácido fosfórico al 85 % 6,9 g se calentó a 200°C durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba.

Tras dejarla enfriar, la mezcla se lavó con agua caliente, y luego el residuo se trató con cromatografía en columna para obtener 64,0 g de m-hidroxitriifenilamina.

A continuación, una mezcla de m-hidroxitriifenilamina 42,3 g (0,162 mol), anhídrido 3,4-dicloroftálico 31 g (0,142 mol), cloruro de zinc anhidro 15,8 g (0,116 mol) y clorobenceno 110 g, se calentó a 100°C durante 5 horas mientras se agitaba.

Tras dejarla enfriar, se agregó hidróxido de sodio, y la mezcla se extrajo con tolueno. Se eliminó el tolueno del extracto bajo presión reducida, y el residuo se recristalizó a partir de acetona/metanol para obtener 22 g de 3-4-dicloro-3',6'-bis(difenilaminofluorano).

Pigmentos microencapsulados: prescripción de A-1 a A-7:
(pigmentos microencapsulados: A-1 a A-3)

Los respectivos colorantes, 1 parte, (que se muestran en la Tabla 1 a continuación) que se obtuvieron como tinte leuco en los Ejemplos de Producción 1 a 3, 4,4'-(2-etilhexilideno)bisfenol, 2 partes, como revelador y 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bisfenol dimiristato, 24 partes, como controlador de temperatura crómica se fundieron por calentamiento a 100°C para obtener una composición homogénea, 27 partes.

Una solución caliente homogénea de la composición, 27 partes, anteriormente obtenida 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 metilviniliter • anhídrido maleico (Gantlet AN-179: fabricado por ISP Inc.) en agua a pH 4 con NaOH, y la mezcla se calentó con agitación y se dispersó en forma de gotas de aceite con un diámetro de alrededor de 0,5 a 1,0 µm. Luego se añadió a la misma lentamente una resina de melamina (Resina Sumitex M-3, fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 partes, como agente de revestimiento de cápsula, y la mezcla se calentó a 90°C durante 30 minutos y se microencapsuló para obtener una dispersión microencapsulada de una composición termocrómica reversible en la cual un revestimiento comprende la resina de melamina. Una tonalidad de esta asumió un color azul denso en un estado de revelado, y la dispersión microencapsulada carecía totalmente de color en un estado de borrado sin el color residual.

Pigmento microencapsulado: A-4:

Se llevó a cabo la misma prescripción que la de A-1 descrita anteriormente con el fin de obtener una dispersión microencapsulada de una composición termocrómica reversible, excepto que en la prescripción de A-1, se empleó 4,4'-isopropilideno-bisfenol dimiristato como controlador de la temperatura crómica en lugar de 4,4'-

(hexafluoroisopropiliden)bisfenol dimiristato. Una tonalidad de esta asumió un color azul denso en un estado de revelado, y la dispersión microencapsulada carecía totalmente de color en un estado de borrado sin el color residual.

Pigmento microencapsulado: A-5:

5 Se llevó a cabo la misma prescripción que la de A-2 descrita anteriormente con el fin de obtener una dispersión microencapsulada de una composición termocrómica reversible, excepto que en la prescripción de A-2, se empleó 4,4'-(1,3- dimetilbutiliden)bisfenol como revelador en lugar de 4,4'-(2-etilhexiliden)bisfenol y que se empleó 4,4'-etilidenbisfenol dilaurato como controlador de temperatura crómica en lugar de 4,4'-(isopropiliden)- bisfenol dimiristato. Una tonalidad de esta asumió un color azul denso en un estado de revelado, y la dispersión
10 microencapsulada carecía totalmente de color en un estado de borrado sin el color residual.

Pigmento microencapsulado: A-6:

15 Se llevó a cabo la misma prescripción que la de A-3 descrita anteriormente con el fin de obtener una dispersión microencapsulada de una composición termocrómica reversible, excepto que en la prescripción de A-3, se empleó 4,4'-etilidenbisfenol dilaurato como controlador de temperatura crómica en lugar de 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol dimiristato. Una tonalidad de esta asumió un color azul denso en un estado de revelado, y la dispersión microencapsulada carecía totalmente de color en un estado de borrado sin el color residual.

Pigmento microencapsulado: A-7:

20 Se llevó a cabo la misma prescripción que la de A-1 descrita anteriormente con el fin de obtener una dispersión microencapsulada de una composición termocrómica reversible, excepto que en la prescripción de A-1 se empleó 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azafalida como tinte leuco en lugar de metil-3,6'-bisdifenilaminofluorano. Una tonalidad de esta asumió un color azul denso en un estado de revelado, y la dispersión microencapsulada carecía totalmente de color en un estado de borrado sin el color residual.

25 Ejemplos 1 a 10 y Ejemplos Comparativos 1 a 2

Prescripción de tintas:

30 Las respectivas composiciones de tinta para los bolígrafos de bola con base de agua y base de aceite se prepararon con los métodos ordinarios conforme a las composiciones de mezcla que se indican en la Tabla 2 a continuación (pigmentos microencapsulados: A-1 a A-7; los respectivos componentes para las tintas con base de agua en los Ejemplos 1 a 5 y el Ejemplo Comparativo 1, y los respectivos componentes para las tintas con base de aceite en los Ejemplos 6 a 10 y el Ejemplo Comparativo 2). Los respectivos pigmentos microencapsulados A-1 a A-7 se obtuvieron y se utilizaron en forma de pigmentos microencapsulados sólidos filtrando las respectivas dispersiones
35 microencapsuladas y secando los filtrados.

Preparación de bolígrafos de bola con base de agua y bolígrafos de bola con base de aceite:

40 Las respectivas composiciones de tinta anteriormente obtenidas se utilizaron para preparar bolígrafos de bola con base de agua y bolígrafos de bola con base de aceite. Específicamente, se utilizó un soporte para bolígrafo de bola (nombre comercial: Signo UM-100, fabricado por Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), y las respectivas tintas con base de agua y con base de aceite descritas anteriormente se incorporaron en un repuesto que comprende un depósito de tinta hecho de polipropileno con un diámetro interno de 3,8 mm y una longitud de 113 mm, una punta fabricada en acero inoxidable (bola de carburo cementado, diámetro de bola: 0,5 mm) y una junta para conectar dicho depósito y dicha punta. Se dispuso un seguidor de tinta que comprende un aceite mineral como componente principal en el
45 extremo trasero de la tinta para preparar bolígrafos de bola con base de agua y bolígrafos de bola con base de aceite.

50 Los respectivos bolígrafos de bola preparados en los Ejemplos 1 a 10 y los Ejemplos Comparativos 1 a 2 se utilizaron para evaluar la resistencia a la luz y la intensidad de línea trazada mediante los siguientes métodos de evaluación. Los resultados de los mismos se muestran en la Tabla 2 a continuación

Método de evaluación de resistencia a la luz:

55 Se controló una concentración del pigmento microencapsulado al 15 % en masa añadiendo un producto de condensación de melamina-formaldehído a la dispersión del pigmento microencapsulado anteriormente descrita. La dispersión obtenida de este modo se revistió sobre un papel melocotón Kent mediante un aplicador excéntrico (10MIL, fabricado por UESHIMA SEISAKUSHO Co., Ltd.) con el fin de revelar un color a partir de éste. La resistencia a la luz se evaluó conforme a los siguientes criterios. El papel anterior se irradió con luz durante 30 y 50 horas por medio de un medidor de decoloración de xenón X25F (FLR40WS/M/36, fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.), y se midieron los valores L (luminosidad) antes y después de la irradiación mediante un
60 ordenador que mide el color (SC-P, fabricada por Suga Test Instruments Co., Ltd.) con el fin de evaluar la resistencia a la luz con (el valor L después de la irradiación)/(el valor L antes de la irradiación). La medición se realizó bajo la condición de un campo visual ligero de D65/10 que excluye una luz regularmente reflejada.

Criterios de evaluación:

65 O: 1,0 a 1,1

Δ: más de 1,1 a menos de 1,2
 x: más de 1,2

5 Método de evaluación de la intensidad de línea trazada:
 Los respectivos bolígrafos de bola se usaron para dibujar espirales en un papel de escritura de acuerdo con la norma ISO de forma manual, y luego se evaluó visualmente la intensidad de la línea trazada conforme a los siguientes criterios.

10 Criterios de evaluación:
 O: el color se reveló en un color azul profundo
 Δ: el color se reveló con una intensidad un poco baja
 x: el color se reveló con una intensidad baja

[Tabla 1]

15

<Pigmento microencapsulado>		(parte en masa)						
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
Tinte	Metil-3',6'-bisdifenilaminofluorano	1			1			
	Cloro-3',6'-bisdifenilaminofluorano		1			1		
	3,4-Dicloro-3',6'-bisdifenilaminofluorano			1			1	
	3-(4-dietilamino-2-etoxi-fenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida							1
Revelador	4,4'-(2-etil-hexiliden)bisfenol	2	2	2	2		2	2
	4,4'-(1,3-dimetil-butiliden)bisfenol					2		
Controlador de temperatura crómica	4,4'-(hexafluoroisopropiliden)-bisfenol dimiristato	24	24	24				24
	4,4'-isopropilidenbisfenol dimiristato				24			
	4,4'-etilidenbisfenol dilaurato					24	24	

[Tabla 2]

	(Total: 100 % m/m)										Ejemplos comparativos	
	Ejemplos											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	
Pigmento microencapsulado	A-1	15										2
	A-2		15			20						
	A-3			15			20					
	A-4				15				20			
	A-5					15				20		
	A-6						15				20	
	A-7							15				20
Aminas												
Trietanolamina		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1					0,1	
Espesante												
Goma xantana *1		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3					0,3	
Inhibidor de la corrosión												
Benzotriazol		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3					0,3	
Conservante												
Benzisotiazolina y otros *2		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3					0,3	
Lubricante												
Ester fosfato *3						1	1	1	1	1		1
Glicerina		10	10	10	10	10					10	
Disolvente	Poliisopropileno (4) digliceril éter					79		79				79
	Poliisopropileno (14) digliceril éter						79					
	Grado de polimerización del polipropileno glicol: 400								79			
	Grado de polimerización del polibutileno glicol: 500									79		
Agua												
Agua refinada	74	74	74	74	74						74	
Evaluación	Resistencia a la luz (30 horas)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	X	X
	Resistencia a la luz (50 horas)	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X
	Intensidad de línea trazada	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: RB-410 (fabricado por Toho Chemical Industry Co., Ltd.)

5 Como se puede observar a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2 descritos anteriormente, se hizo evidente que las composiciones de tinta para instrumentos de escritura que se prepararon en los Ejemplos 1 a 10 que se encuentran dentro del alcance de la presente invención son excelentes en cuanto a resistencia a la luz y ofrecen una intensidad de línea trazada satisfactoria y suficientemente alta en comparación con las composiciones de tinta para instrumentos de escritura que se prepararon en los Ejemplos Comparativos 1 a 2 que quedan afuera del alcance de la presente invención.

10 En contraste con los Ejemplos, una intensidad de línea trazada satisfactoria y suficientemente alta no se obtiene en las respectivas composiciones de tinta que contienen los pigmentos microencapsulados preparados empleando 3-(4-dietilamino2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-yl)-4-azafalida como tinte leuco en los Ejemplos Comparativos 1 a 2.

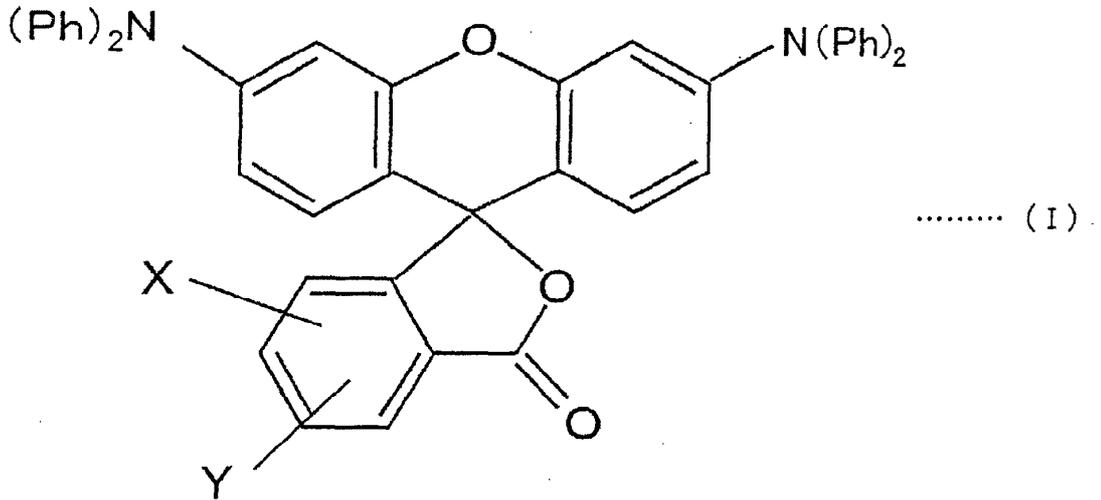
APLICABILIDAD INDUSTRIAL

15 Se obtuvieron tintes adecuados para instrumentos de escritura tales como bolígrafos con base de agua o bolígrafos con base de aceite, rotuladores, pigmentos microencapsulados que se preparan utilizando los mismos, y composiciones de tinta para instrumentos de escritura.

REIVINDICACIONES

1. Un colorante azul que comprende un tinte leuco representado por la siguiente Fórmula (I):

5



donde X e Y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno; pudiendo X e Y ser idénticos o diferentes entre sí, siempre que se excluya el caso en que tanto X como Y sean átomos de hidrógeno.

10

2. El colorante azul que se describe en la reivindicación 1, caracterizado por que al menos uno de entre X e Y es un grupo metilo o un átomo de cloro.

15

3. Un pigmento microencapsulado que comprende al menos el colorante azul que se describe en la reivindicación 1 ó 2, un revelador y un controlador de temperatura crómica.

4. Una composición de tinta para instrumentos de escritura que comprende el pigmento microencapsulado que se describe en la reivindicación 3.