

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 052**

51 Int. Cl.:

C09D 11/16 (2014.01)

C09D 11/18 (2006.01)

B43K 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2017 E 17157924 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3211046**

54 Título: **Composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura**

30 Prioridad:

29.02.2016 JP 2016037303

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**MITSUBISHI PENCIL CO., LTD. (100.0%)
23-37, Higashi Ohi 5-chome, Shinagawa-ku
Tokyo 140-8537, JP**

72 Inventor/es:

**SATO, KENJI;
HAYAKAWA, TAKESHI y
OGURA, KOUSUKE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 769 052 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

Composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura

Campo

La presente invención se refiere a una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura, adecuada para instrumentos de escritura tales como un bolígrafo de tinta acuosa, que es excelente en cuanto a sus propiedades de escritura, resistencia al secado y similares, sin que se reduzca la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina.

Antecedentes

Hasta ahora, en ciertos casos, a una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura se le han incorporado partículas de resina con el fin de dotar a la composición de tinta de una función específica. Cuando los instrumentos de escritura cargados con la tinta descrita anteriormente se dejan reposar con el capuchón retirado, se observa que dichos instrumentos de escritura tienden a ser propensos a una reducción de las propiedades de descarga de la tinta debido al secado, un cambio de propiedades físicas tales como la viscosidad y un deterioro de las propiedades de escritura atribuible al deterioro de la estabilidad de la dispersión de las partículas. El cambio de las propiedades físicas y el deterioro de las propiedades de escritura son sensibles particularmente a la influencia ejercida por la cantidad incorporada y el tamaño de las partículas de resina.

Se estima que el secado se produce por un mecanismo en el que se destruye el estado de dispersión de las partículas de resina debido a una volatilización de la humedad que causa la floculación de las partículas de resina y en el que la tinta en un elemento de escritura sufre una reducción de las propiedades de descarga debido a la floculación de las partículas de resina.

Con el fin de evitar que tenga lugar el secado anterior, se dispone de un método en el que se impide que se produzca la floculación o un método en el que se produce una floculación débil para así crear un estado similar a una "cubierta". Sin embargo, si la floculación es débil, pero "voluminosa", la "cubierta" está en un estado en el que se comporta como un coágulo de tinta de gran viscosidad. Por consiguiente, aunque se exhiba resistencia al secado, en este caso se presenta el problema de que el coágulo anterior se transfiere a las líneas trazadas y por tanto reduce la calidad de dichas líneas trazadas.

Por otro lado, como composición de tinta para instrumentos de escritura con mejor comportamiento de resistencia al secado, se conoce, por ejemplo, una composición de tinta pigmentada acuosa que comprende al menos un pigmento con un diámetro de partícula en un intervalo específico, un humectante y agua, en donde el humectante consiste en urea y etilenurea, y la relación entre los mismos es de 1:3 a 5:1, como relación ponderal; véase, por ejemplo, el documento de patente 1. Además, se conoce una composición de tinta acuosa para bolígrafos que comprende un colorante que contiene partículas de resina coloreadas, agua, un agente tixotrópico y alcohol polivinílico, PVA, modificado con óxido de etileno; véase, por ejemplo, el documento de patente 2.

Sin embargo, en el documento de patente 1 descrito anteriormente se presentan los problemas de que el comportamiento de resistencia al secado sigue siendo insatisfactorio y de que puede producirse una escritura de peor calidad, por ejemplo, con difuminación. En el documento de patente 2 descrito anteriormente, la propiedad de no secarse mejora con seguridad al incorporar el alcohol polivinílico modificado con óxido de etileno, pero aquí se presenta el problema de la producción de un coágulo formado por una masa de tinta agregada en ciertos casos al comienzo de la escritura después de retirar el capuchón. Además, en este caso también se presenta el problema de que la viscosidad aumenta con el envejecimiento.

El documento JP 2010150331 describe una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que comprende el 10 % en masa de partículas de resina con un diámetro mediano de partícula de 0,5-4,0 μm y el 0,5 % en masa de un alcohol polivinílico. El documento JP 2010150331 describe además un instrumento de escritura cargado con esta composición de tinta.

Lista de referencias

Documentos de patente

Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública n.º Hei 8-127746 (reivindicaciones, ejemplos y otros)

Documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública n.º 2015-120777 (reivindicaciones, ejemplos y otros)

Descripción de la invención

A la vista de los problemas de las técnicas convencionales y de la situación existente descrita anteriormente, la presente invención trata de resolver los problemas descritos anteriormente y un objetivo de la presente invención es

proporcionar una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura, adecuada para instrumentos de escritura tales como bolígrafos y rotuladores de tinta acuosa, que es excelente en cuanto a su resistencia al secado y propiedades de escritura, sin deterioro de la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina y que es menos propensa al aumento de la viscosidad con el envejecimiento.

5 A la vista de los problemas convencionales y similares descritos anteriormente, intensas investigaciones repetidas por los presentes inventores han dado como resultado que una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que satisface el objetivo descrito anteriormente se obtiene al contener esta al menos un contenido específico de partículas de resina con un diámetro de partícula específico y un componente específico en una proporción específica. De este modo, se ha completado la presente invención.

10 Es decir, la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según la presente invención se basa en los puntos siguientes.

(1) Una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura caracterizada por comprender al menos:

el 5 % en masa o más de partículas de resina con un diámetro mediano de partícula: D50 de 0,3 μm o más, en relación al volumen, y del 0,05 al 10 % en masa de un copolímero de butenodiol-alcohol vinílico.

15 (2) La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según se describe en el punto anterior (1), en donde las partículas de resina son microcápsulas con una estructura de núcleo y corteza.

(3) Un instrumento de escritura cargado con la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según se describe en los puntos anteriores (1) o (2).

Efectos ventajosos de la invención

20 Según la presente invención, se proporciona una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura, adecuada para instrumentos de escritura tales como bolígrafos y rotuladores de tinta acuosa, que es excelente en cuanto a su resistencia al secado y propiedades de escritura, sin deterioro de la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina, y en la que se evita el aumento de la viscosidad con el envejecimiento.

Breve descripción de los dibujos

25 Las figuras 1A a 1C son los dibujos respectivos que muestran esquemáticamente los estándares de evaluación, es decir, la presencia de emborronamiento en las líneas trazadas, para el estado de una línea trazada inicialmente en los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos, en donde la figura 1A es un dibujo que muestra una línea trazada inicialmente escrita en espiral; la figura 1B y la figura 1C son dibujos obtenidos ampliando la parte A de la figura 1A; la figura 1B es un dibujo que muestra una línea trazada que no presenta emborronamiento y que es
30 excelente en cuanto al estado de la línea trazada inicialmente, evaluado como de grado: A; y la figura 1C es un dibujo que muestra una línea trazada que presenta emborronamiento y que es peor en cuanto al estado de la línea trazada inicialmente, evaluado como de grado: B.

Descripción de las realizaciones

Las realizaciones de la presente invención se explicarán en detalle a continuación.

35 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según la presente invención se caracteriza por comprender al menos el 5 % en masa o más de partículas de resina con un diámetro mediano de partícula: D50 de 0,3 μm o más, en relación al volumen, y del 0,05 al 10 % en masa de un copolímero de butenodiol-alcohol vinílico.

Partículas de resina

40 Las partículas de resina usadas en la presente invención no estarán específicamente limitadas en función ni tipo. Pueden ser, por ejemplo, partículas de resina usadas como colorante y partículas de resina usadas con el fin de un efecto aglutinante y de sellado. Además, los materiales que constituyen las partículas de resina tampoco estarán limitados. Los materiales incluyen, por ejemplo, una resina acrílica, una resina de estireno, una resina de uretano, una resina de urea, una resina epoxi, una resina de melamina, una resina de silicona y copolímeros de las mismas, diversas partículas de látex y similares.

45 Las partículas de resina usadas como colorante están compuestas por partículas de resina coloreadas. Las partículas de resina incluyen, por ejemplo, [1] partículas de resina coloreadas preparadas por dispersión de un colorante que comprende un pigmento, incluido un pigmento inorgánico tal como negro de humo y óxido de titanio y un pigmento orgánico tal como un pigmento de ftalocianina y un pigmento azoico, en las partículas de resina, [2] partículas de resina coloreadas cuya superficie está cubierta con el colorante que comprende los pigmentos descritos anteriormente,
50 [3] partículas de resina coloreadas preparadas por tinción de las partículas de resina con un colorante que comprende un tinte tal como un tinte directo, un tinte ácido, un tinte básico, un tinte alimentario y un tinte fluorescente y [4] partículas de resina coloreadas preparadas por conversión de las partículas de resina en partículas de resina termocrómicas o fotocrómicas con un tinte leuco o un tinte fotocrómico.

Los componentes de resina de las partículas de resina coloreadas de [1] a [3] descritas anteriormente incluyen, por ejemplo, al menos uno seleccionado de entre las diversas resinas descritas anteriormente. Los componentes de resina pueden ser resinas sometidas, en caso necesario, a un tratamiento tal como la reticulación. Como método para la tinción de las resinas anteriores se usan los métodos conocidos públicamente hasta ahora, tales como un método en el que se añade un colorante al preparar las partículas de resina por polimerización, un método en el que la superficie de las partículas de resina se recubre con un colorante por un método de hibridación y un método en el que las partículas de resina se tiñen con un tinte.

Las partículas de resina coloreadas termocrómicas de [4] descritas anteriormente incluyen partículas de resina coloreadas termocrómicas producidas por la microencapsulación de una composición termocrómica que contiene al menos un tinte leuco, un revelador que es un componente que tiene la capacidad de colorear el tinte leuco anterior y un regulador de la temperatura de decoloración que puede controlar la temperatura de decoloración en la coloración del tinte leuco y el revelador descritos anteriormente, de tal manera que la microcápsula está provista de un diámetro medio de partícula predeterminado. Además, las partículas de resina coloreadas fotocromáticas incluyen partículas de resina coloreadas fotocromáticas producidas por la microencapsulación de un pigmento o compuesto fotocromático que tiene una propiedad por la que el pigmento o compuesto es incoloro en un entorno con luz de interior y el pigmento o compuesto se colorea en un entorno con radiación UV.

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 recubrimiento por curado en líquido, un método de separación de fases a partir de una disolución acuosa, un método de separación de fases a partir de un disolvente orgánico, un método de enfriamiento por dispersión y fusión, un método de recubrimiento por suspensión atmosférica, un método de secado por pulverización, y similares. El método puede seleccionarse adecuadamente según los usos, la forma de la microcápsula y las características estructurales.

Las partículas de resina microencapsuladas con una estructura de núcleo y corteza son las deseadas como partículas de resina preferidas por su estabilidad y sus funciones más satisfactorias.

Las partículas de resina usadas con el fin de un efecto aglutinante y de sellado no estarán específicamente limitadas e incluyen, por ejemplo, al menos un tipo seleccionado de entre partículas de resina a base de poliestireno, partículas de resina a base de poliuretano, partículas de resina de base acrílica, emulsiones de ceras a base de olefina tales como emulsiones de ceras de polietileno y emulsiones de ceras de polipropileno.

Las partículas de resina de la presente invención, tales como las partículas de resina usadas como los colorantes anteriores y las partículas de resina usadas con el fin de un efecto aglutinante y de sellado, se preparan de manera que las partículas de resina estén provistas de un diámetro medio de partícula adecuado para permitir que la exhibición de las funciones prescritas, tales como el poder de coloración, la estabilidad de dispersión y el efecto aglutinante y de sellado, sea consistente con la resolución de los problemas de la presente invención, tales como la resistencia al secado descrita anteriormente.

En la presente invención, cuanto mayor sea el contenido de partículas de resina y mayor sea el diámetro de partícula de las partículas de resina, mayor será la influencia ejercida sobre el comportamiento de la tinta y, a medida que las partículas de resina alcanzan un contenido del 5 % en masa o más, con respecto a la cantidad total de la composición de tinta, y un diámetro de partícula de 0,3 μm o más, se observa que los problemas de la presente invención tienden a hacerse evidentes.

El diámetro de partícula y el contenido de las partículas de resina usados varían según las funciones de las partículas de resina y el tipo y los usos de los instrumentos de escritura, y las partículas de resina se ajustan preferiblemente a un diámetro de partícula de 0,3 a 15 μm y un contenido del 5 al 30 % en masa, con respecto a la cantidad total de la composición de tinta.

El "diámetro de partícula" predeterminado en la presente invención, incluidos los ejemplos y otros, es el valor de la mediana: D50, calculado en relación al volumen por medio de un analizador de la distribución del diámetro de partícula HRA 9320-X100, fabricado por Nikkiso Co., Ltd.

Copolímero de butenodiol-alcohol vinílico

Un copolímero de etileno y alcohol vinílico, EVOH, tiene enlaces de hidrógeno de gran resistencia o alta cristalinidad y un copolímero de alcohol polivinílico, PVOH, tiene baja cristalinidad o enlaces de hidrógeno de baja resistencia. El copolímero de butenodiol-alcohol vinílico, BVOH, usado en la presente invención está provisto de las propiedades opuestas de "baja cristalinidad y enlaces de hidrógeno de gran resistencia", con lo que el copolímero de butenodiol-alcohol vinílico es un material que, además de una excelente transparencia y una excelente resistencia a los disolventes, exhibe una función que está en una relación contrapuesta en un PVOH convencional. En la presente invención, las funciones de las excelentes propiedades de escritura y la falta de aumento de la viscosidad con el envejecimiento se exhiben sin que se reduzcan los efectos de la presente invención, es decir, la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina, la resistencia al secado y la calidad de las líneas trazadas en la composición de tinta preparada usando las partículas de resina descritas anteriormente.

El copolímero de butenodiol-alcohol vinílico, BVOH, que puede usarse es un polímero derivado de alcohol polivinílico con una estructura de 1,2-diol y similar en una cadena lateral. Puede obtenerse, por ejemplo, por un método de producción en el que se hace reaccionar 3,4-diacetoxi-1-butenol con acetato de vinilo para obtener un producto de reacción y en el que el producto de reacción se hidroliza. La cantidad de componente cristalino puede ajustarse desde la estructura cristalina lamelar hasta la estructura totalmente amorfa ajustando los componentes respectivos. La solubilidad en agua del polímero puede ajustarse también ajustando la cristalinidad descrita anteriormente.

El copolímero de butenodiol-alcohol vinílico, BVOH, usado puede sintetizarse por el método de producción descrito anteriormente y similares. También pueden usarse diversos grados de una serie disponible comercialmente del polímero Nichigo G-Polymer fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd., por ejemplo, AZF8035W, OKS-1011, OKS-1028, OKS-8041, OKS-8118 y similares.

El contenido del copolímero de butenodiol-alcohol vinílico, BVOH, usado en la presente invención es del 0,05 al 10 % en masa, preferiblemente del 0,1 al 5 % en masa, con respecto a la cantidad total de la composición de tinta.

Si el contenido anterior es inferior al 0,05 en masa, no se obtienen los efectos deseados en la presente invención y, por otro lado, si el contenido supera el 10 % en masa, la tinta es viscosa. Por consiguiente, ninguno se prefiere.

La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según la presente invención puede contener adecuadamente, además de los componentes respectivos descritos anteriormente, un colorante, un tensioactivo aniónico, los componentes respectivos usados normalmente para composiciones de tinta acuosa para instrumentos de escritura, por ejemplo, un disolvente orgánico soluble en agua, un espesante, un lubricante, un antioxidante, un antiséptico o un fungicida, un modificador del pH, y similares, siempre que no se perjudiquen los efectos de la presente invención. Además, para completar el volumen se incorpora agua del grifo, agua refinada, agua destilada, agua desionizada, agua purificada y similares, como disolvente.

En la presente invención, cuando la partícula de resina se usa como colorante, un material colorante, un colorante distinto de la partícula de resina coloreada, puede usarse en combinación como componente de color complementario. Además, cuando la partícula de resina no se usa como colorante, dicha partícula de resina puede usarse como componente colorante para la tinta.

Como colorante, pueden usarse en cantidades adecuadas tintes disueltos o dispersos en agua, pigmentos inorgánicos y pigmentos orgánicos tales como óxido de titanio, conocidos públicamente hasta ahora, pigmentos preparados sometiendo sílice y mica, usados como materiales de base, a un recubrimiento multicapa de su superficie con óxido de hierro, óxido de titanio y similares, siempre que no se perjudiquen los efectos de la presente invención.

El pigmento orgánico incluye, por ejemplo, lacas azoicas, pigmentos azoicos insolubles, pigmentos azoicos quelatos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perileno y perinona, pigmentos nitrosos, y similares.

Más específicamente, el tinte incluye, por ejemplo, tintes ácidos tales como eosina, floxina, amarillo acuarela n.º 6-C, rojo ácido, azul acuarela n.º 105, azul brillante FCF y nigrosina NB; tintes directos tales como negro directo 154, azul cielo directo 5B y violeta B00B; y tintes básicos tales como rodamina y violeta de metilo. El pigmento inorgánico incluye negro de humo, negro de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de cromo, negro de hierro, azul de cobalto, amarillo de óxido de hierro, viridián, sulfuro de cinc, litopón, amarillo de cadmio, cinabrio, rojo de cadmio, amarillo de cromo, naranja de molibdato, cromato de cinc, cromato de estroncio, carbón blanco, arcilla, talco, azul ultramarino, sulfato de bario precipitado, polvo de barita, carbonato de calcio, blanco de plomo, azul de Prusia, violeta de manganeso, polvo de aluminio, polvo de latón, y similares. El pigmento orgánico incluye, pigmento azul C. I. 15, pigmento azul C. I. 17, pigmento azul C. I. 27, pigmento rojo C. I. 5, pigmento rojo C. I. 22, pigmento rojo C. I. 38, pigmento rojo C. I. 48, pigmento rojo C. I. 49, pigmento rojo C. I. 53, pigmento rojo C. I. 57, pigmento rojo C. I. 81, pigmento rojo C. I. 104, pigmento rojo C. I. 146, pigmento rojo C. I. 245, pigmento amarillo C. I. 1, pigmento amarillo C. I. 3, pigmento amarillo C. I. 12, pigmento amarillo C. I. 13, pigmento amarillo C. I. 14, pigmento amarillo C. I. 17, pigmento amarillo C. I. 34, pigmento amarillo C. I. 55, pigmento amarillo C. I. 74, pigmento amarillo C. I. 95, pigmento amarillo C. I. 166, pigmento amarillo C. I. 167, pigmento naranja C. I. 5, pigmento naranja C. I. 13, pigmento naranja C. I. 16, pigmento violeta C. I. 1, pigmento violeta C. I. 3, pigmento violeta C. I. 19, pigmento violeta C. I. 23, pigmento violeta C. I. 50, pigmento verde C. I. 7, y similares.

Los colorantes anteriores pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

El tensioactivo aniónico que puede usarse incluye, por ejemplo, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de alquilsulfato, sales de alquilbencenosulfonato, sales de alquilnaftalenosulfonato, sales de alquilsulfosuccinato, sales de alquildifeniléterdisulfonato, sales de alquilfosfato, sales de ésteres de polioxietilentalquilsulfato, sales ácidas de polioxietilentalquilarilsulfato, sales del producto de condensación de ácido naftalenosulfónico con formol, ésteres de polioxietilentalquilfosfato, y similares. Entre los tensioactivos aniónicos, se prefieren los compuestos que tienen anillos aromáticos y se prefieren particularmente las sales del producto de condensación de ácido naftalenosulfónico con formol. Los tensioactivos aniónicos anteriores tienen el efecto de estabilizar adicionalmente las propiedades físicas de la tinta.

El contenido de los tensioactivos aniónicos anteriores se ajusta adecuadamente en el intervalo del 0,05 al 10 % en

masa, con respecto a la cantidad total de la composición de tinta.

El disolvente orgánico soluble en agua que puede usarse incluye alcoholes tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, 3-butilenglicol, tiodietilenglicol y glicerina, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol y similares, y el disolvente orgánico soluble en agua puede usarse solo o en una mezcla de dos o más tipos del mismo.

El contenido de los disolventes orgánicos solubles en agua anteriores se ajusta adecuadamente para cada composición de tinta y el contenido se encuentra normalmente en el intervalo de aproximadamente el 10 al 30 % en masa, con respecto a la cantidad total de la composición de tinta.

Para que se exhiba la función de las excelentes propiedades de secado de las líneas trazadas, un modo eficaz es ajustar el contenido de los disolventes orgánicos solubles en agua anteriores al 10 % en masa o menos, pero, por otro lado, la resistencia al secado puede quedar perjudicada. Según la presente invención, incluso si el contenido es del 10 % en masa o inferior, del 7 % en masa o inferior o del 5 % en masa o inferior, no se perjudica la resistencia al secado.

El espesante que puede usarse es preferiblemente al menos uno seleccionado, por ejemplo, de entre el grupo que consiste en polímeros sintéticos, celulosa y polisacáridos. Específicamente, el espesante incluye goma arábica, goma tragacanto, goma guar, goma garrofín, ácido alginico, carragenina, gelatina, goma xantana, goma welana, succinoglucano, goma diutana, dextrano, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, glicolato de almidón y sales del mismo, polivinilpirrolidona, éter metílico de polivinilo, ácido poliacrílico y sales del mismo, óxido de polietileno, copolímeros de acetato de vinilo y polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno y ácido acrílico y sales de los mismos, y similares.

El lubricante incluye compuestos no iónicos tales como ésteres de ácidos grasos de poliol que se usan también como agentes de tratamiento superficial de pigmentos, ésteres de ácidos grasos de cadena larga de azúcares y ésteres de ácidos grasos de cadena larga de polioialquileno, compuestos aniónicos tales como ésteres de fosfato, sales de alquilsulfonato de amidas de ácidos grasos de cadena larga y sales de alquilsulfonato, derivados de polialquilenglicoles y tensioactivos a base de flúor, siliconas modificadas con poliéteres, y similares.

El antioxidante incluye benzotriazol, toliltriazol, nitrito de dicitlohexilamonio, saponinas y similares. El agente antiséptico o el fungicida incluyen fenol, omadina de sodio, benzoato de sodio, bencisotiazolinona, compuestos de bencimidazol, y similares.

El modificador del pH incluye hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio, compuestos amínicos tales como trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, dimetilanolamina, morfina y trietilamina, y amonio, y similares.

La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según la presente invención se obtiene combinando adecuadamente el 5 % en masa o más de las partículas de resina con un diámetro medio de partícula de 0,3 μm o más y del 0,05 al 10 % en masa del copolímero de butenodiol-alcohol vinílico, descritos respectivamente anteriormente, con el tensioactivo aniónico, el disolvente orgánico soluble en agua y los otros componentes respectivos según los usos de las tintas para instrumentos de escritura tales como bolígrafos y rotuladores, y agitando y mezclando los componentes mediante un dispositivo de agitación tal como un homomezclador, un homogeneizador y un dispersador. Además, en caso necesario, las partículas gruesas contenidas en la composición de tinta se eliminan por filtración o separación centrífuga, para así poder preparar la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura.

La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según la presente invención se utiliza en bolígrafos, rotuladores y similares que están equipados con elementos de punta del instrumento tales como una punta de bolígrafo, una punta de fibra, una punta de fieltro y una punta de plástico.

En el bolígrafo en la presente invención, el depósito de tinta, recarga, para un bolígrafo se carga con un pistón seguidor de la tinta junto con la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que tiene la composición descrita anteriormente. El pistón seguidor de la tinta incluye sustancias que no son compatibles con la composición de tinta acuosa que rellena la recarga de tinta anterior y tienen un peso específico menor que el peso específico de la composición de tinta acuosa, por ejemplo, polibuteno, aceites de silicona, aceites minerales y similares.

Las estructuras del bolígrafo y el rotulador no estarán específicamente limitadas y pueden ser un bolígrafo y un rotulador de un tipo líquido directo provistos de una estructura colectora de un mecanismo de retención de tinta en la que la misma caña se usa como recarga de tinta y en la que la caña se rellena con la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que tiene la composición descrita anteriormente.

Se estima que la razón por la que la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura así constituido que contiene las partículas de resina según la presente invención puede ser una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura excelente en cuanto a propiedades de escritura y prevención del aumento de la viscosidad con el envejecimiento, sin deterioro de la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina, la resistencia al secado y la calidad de las líneas trazadas, puede atribuirse a lo siguiente.

Cuando se usa una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que contiene partículas de resina, ya se han expuesto los problemas de que el estado de dispersión se destruye por volatilización de la humedad para causar la agregación de las partículas de resina en la tinta y de que si las partículas de resina se agregan en un elemento de escritura, la tinta no puede descargarse, con el resultado de un secado que conlleva una peor escritura. Además, para inhibir el secado se dispone de un método en el que la tinta contiene PVA modificado con óxido de etileno que produce una débil agregación de la tinta. Sin embargo, si la agregación es débil pero "voluminosa", dicha agregación está en un estado en el que la agregación forma un coágulo de tinta de gran viscosidad. Por consiguiente, aunque se exhiba resistencia al secado, en este caso se presenta el problema de que el coágulo anterior se transfiere a las líneas trazadas y por tanto reduce la calidad de dichas líneas trazadas.

En las composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura convencionales, cuanto mayor es el contenido de partículas de resina y mayor es el diámetro de partícula de las mismas, mayor es la tendencia de los problemas descritos anteriormente a hacerse evidentes. Sin embargo, en la presente invención, el copolímero de butenodiol-alcohol vinílico, BVOH, provisto de las propiedades opuestas de "una baja cristalinidad y enlaces de hidrógeno de gran resistencia" está presente en una cantidad del 0,05 al 10 % en masa en la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura anterior que contiene partículas de resina, con lo que puede formarse una materia agregada débilmente con una voluminosidad adecuada, incluso si la humedad se volatiliza. Por consiguiente, la composición de tinta acuosa de la presente invención es excelente en cuanto a la resistencia al secado, sin deterioro de la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina. Además, la composición de tinta acuosa de la presente invención es también excelente en cuanto al comportamiento de escritura sin causar la reducción de la calidad de las líneas trazadas que se produce por coágulos formados por la tinta en las líneas trazadas. Y adicionalmente, la composición de tinta acuosa de la presente invención exhibe una función en la que se evita el aumento de la viscosidad con el envejecimiento.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se explicará en más detalle con referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limitará a los ejemplos y similares que se muestran seguidamente.

Ejemplos 1 a 9 y ejemplos comparativos 1 a 5.

Las respectivas composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura se prepararon según las composiciones de las mezclas que se muestran en la tabla 1 siguiente.

Los pigmentos termocrómicos microencapsulados 1 y 2, que fueron las partículas de resina usadas como colorantes en los ejemplos 1 y 2, se obtuvieron mediante los métodos de producción 1 y 2 siguientes.

Ejemplo de producción 1: pigmento termocrómico microencapsulado 1

En primer lugar, se fundieron mediante calentamiento a 100 °C una parte en masa de ETAC, fabricado por Yamada Chemical Co. Ltd., como tinte leuco, dos partes en masa de bisfenol A como revelador y 24 partes en masa de miristato de miristilo como regulador de la temperatura termocrómica para obtener 27 partes en masa de una composición homogénea.

En adelante, "parte en masa" se denomina solamente "parte".

Después, se añadieron 10 partes de isocianato y 10 partes de poliol como agente formador de una película de microencapsulación a 27 partes de una masa fundida caliente homogénea de la composición obtenida anteriormente y se agitó y mezcló. A continuación, la composición se emulsionó a 25 °C usando 60 partes de una disolución acuosa de alcohol polivinílico al 12 % como coloide protector para preparar una dispersión. Después, la dispersión se trató a 80 °C durante 60 minutos con 5 partes de poliamina al 5 % para obtener microcápsulas con una estructura de núcleo y corteza.

Ejemplo de producción 2: pigmento termocrómico microencapsulado 2

De forma análoga se fundieron mediante calentamiento a 100 °C una parte del tinte RED520, fabricado por Yamada Chemical Co. Ltd., como tinte leuco, dos partes de 4,4'-(2-etilhexiliden)bisfenol como revelador y 24 partes de dimiristato de 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bisfenol como regulador de la temperatura termocrómica para obtener 27 partes de una composición homogénea.

Después, a 27 partes de la masa fundida caliente de la composición obtenida anteriormente se les añadieron gradualmente 100 partes de una disolución acuosa a 90 °C preparada disolviendo en agua 40 partes de una resina de copolímero de éter vinílico de metilo-anhídrido maleico, Gantlet AN-179, fabricada por ISP Co., Ltd., como agente coloide protector, mientras se neutralizaba con NaOH, y la mezcla se dispersó en forma de gotas de aceite con un diámetro de aproximadamente 0,5 a 1,0 µm, con calentamiento y agitación. Después, a la mezcla anterior se le añadieron gradualmente 20 partes de una resina de melamina, Sumitex Resin M-3, fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd., como agente formador de una película de microencapsulación, y se trató a 90 °C durante 30 minutos para obtener microcápsulas con una estructura de núcleo y corteza.

Las respectivas composiciones de tinta obtenidas se usaron para preparar bolígrafos de tinta acuosa. Específicamente, se usó la caña de un bolígrafo de la marca comercial: Signo UM-100, fabricado por Mitsubishi Pencil Co., Ltd. para cargar las respectivas tintas acuosas descritas anteriormente en una recarga. La recarga comprendía un depósito de tinta hecho de polipropileno con un diámetro interior de 4,0 mm y una longitud de 113 mm, una punta hecha de acero inoxidable, una bola de carburo cementado, con un diámetro de la bola de 0,7 mm y una junta de conexión del depósito con la punta. Además, para preparar los bolígrafos de tinta acuosa se añadió un pistón seguidor de la tinta que comprendía un aceite mineral como componente principal en la parte posterior de la tinta.

Los respectivos bolígrafos de tinta acuosa obtenidos anteriormente se usaron para evaluar la resistencia al secado, el estado de la línea trazada inicialmente y la estabilidad al envejecimiento del bolígrafo mediante los métodos de evaluación siguientes. Además, se evaluó la estabilidad al envejecimiento de la tinta, a partir la viscosidad inicial y la viscosidad después del envejecimiento, de las respectivas composiciones de tinta para un instrumento de escritura obtenidas anteriormente.

Los resultados de esta evaluación se muestran en la tabla 1 siguiente.

Método de evaluación de la resistencia al secado:

Los respectivos bolígrafos de tinta acuosa obtenidos se dejaron reposar durante 10 días en un baño termohigrostático con una temperatura ambiente de 25 °C y el 60 % de humedad relativa, en un estado en el que la punta del bolígrafo estaba expuesta y hacia abajo y, después, los bolígrafos se usaron para trazar continuamente 20 ciclos de círculos de un diámetro de aproximadamente 2 cm en forma espiral en un papel PPC, y la resistencia al secado de los mismos se evaluó según los criterios de evaluación siguientes.

Criterios de evaluación:

A: puede escribirse bien sin difuminación

B: se produce difuminación en cinco ciclos o menos

C: se produce difuminación en más de cinco ciclos

Método de evaluación del estado de la línea trazada inicialmente:

En el ejemplo de un grado A en la evaluación descrita anteriormente se evaluó el estado de la línea trazada en la escritura inicial según los criterios de evaluación siguientes y las figuras 1A a 1C.

Criterios de evaluación:

A: no se observa emborronamiento en la línea trazada como resultado de un estado en el que la tinta resiste inicialmente la descarga y después gotea en forma de coágulo, y las líneas están trazadas uniformemente; véase la figura 1B.

B: se observa emborronamiento en la línea trazada; véase la figura 1C.

Método de evaluación de la estabilidad del bolígrafo al envejecimiento:

Los respectivos bolígrafos de tinta acuosa obtenidos se almacenaron durante un mes en las condiciones de 50 °C y el 65 % de humedad relativa y después se usaron para trazar espirales sobre un papel de prueba de escritura según el estándar JIS P 3201, en las condiciones de escritura de una velocidad de escritura de 4,5 m/minuto, un ángulo de escritura de 60 ° y una carga de escritura de 1,96 N, mediante un equipo de prueba de escritura Minitek, fabricado por Mitsubishi Pencil Co., Ltd., según el estándar JIS S 6039-2001, con lo que se llevó a cabo una prueba de escritura. La intensidad de la línea trazada en una parte opcional de 0 a 100 m se comparó con la intensidad de la línea trazada en cualquier parte de 300 a 400 m.

Criterios de evaluación:

A: no hay diferencia en la intensidad de las líneas trazadas

B: se observa una ligera diferencia aceptable en la intensidad de las líneas trazadas.

Método de evaluación de la estabilidad al envejecimiento de la tinta:

Las respectivas tintas acuosas obtenidas se cargaron en una botella de vidrio y se almacenaron durante un mes en las condiciones de 50 °C y el 65 % de humedad relativa y después se comparó el valor de su viscosidad para una tasa de cizallamiento de 3,83 s⁻¹ con la viscosidad inicial inmediatamente después de su producción. Una menor diferencia en los valores de la viscosidad de la tinta al principio y después de su envejecimiento por almacenamiento durante un mes indica que la tinta es excelente en cuanto a su estabilidad.

Tabla 1

		Ejemplo										Ejemplos comparativos					(Total: 100 % en masa)			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5					
Partícula de resina	Pigmento termocrómico microencapsulado 1 *1	12				12	12				12				12					12
	Pigmento termocrómico microencapsulado 2 *2		15					15	15						15					
	Partícula de uretano coloreada *3			10													10			
	Partícula de resina acrílica coloreada *4				12													12		
	Partícula de resina acrílica *5										5									
Resina	Copolímero de butenodiol·alcohol vinílico *6	1		0,8		0,05	6			1										
	Copolímero de butenodiol·alcohol vinílico *7		2		1,2			2	2											
	Alcohol polivinílico modificado con óxido de etileno *8																			3
Colorante	Tinte FD&C Blue n.º 1									6										
Tensioactivo aniónico	Sal de sodio del producto de condensación de ácido naftalenosulfónico con formaldehído *9	3		3		3	3			3	3				3	3				3
	Ácido dodecibencenosulfónico*10		3		3											3				
	Lauriletersulfato de sodio *11									3										

Modificador del pH	Trietanolamina	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	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	Goma xantana * ₁₂	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	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	Benzotriazol	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Conservante	Bencisotiazolinona y otros * ₁₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	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	Éster de fosfato * ₁₄	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Disolvente	Glicerol	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Agua	Agua purificada	72,7	68,7	74,9	72,5	73,65	67,7	71,7	68,7	88,7	73,7	70,7	75,7	88,7	70,7	75,7	88,7	70,7	70,7
Propiedades de resistencia al secado		A	A	A	A	B	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	A	A
Estado de la línea en el trazado inicial		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
Estabilidad al envejecimiento para el cuerpo del bolígrafo		A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Viscosidad de la tinta: inicial (mPa·s, 3,83 s ⁻¹)		647	742	550	622	633	678	680	662	505	625	702	528	595	702	528	595	653	653
Viscosidad de la tinta: envejecida (mPa·s, 3,83 s ⁻¹)		644	745	545	632	610	798	842	728	520	612	698	532	595	698	532	595	647	647

Las notas *1 a *14 expuestas anteriormente indican lo siguiente.

*1: Ejemplo de producción 1: corteza de uretano, diámetro de partícula: 1,2 µm

*2: Ejemplo de producción 2: corteza de melamina, diámetro de partícula: 0,8 µm

*3: Art Pearl C-800 Black, diámetro de partícula: 6 µm, fabricada por Negami Chemical Industrial Co., Ltd.

5 *4: Art Pearl G-800 BK, diámetro de partícula: 6 µm, fabricada por Negami Chemical Industrial Co., Ltd.

*5: Art Pearl J-4P, diámetro de partícula: 2,2 µm, fabricada por Negami Chemical Industrial Co., Ltd.

*6: Nichigo G-Polymer OKS1011, fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

*7: Nichigo G-Polymer OKS8041, fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

*8: WO320R, fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

10 *9: Lavelin FP, fabricada por DKS Co., Ltd.

*10: Neopelex GS, fabricado por Kao Corporation

*11: Emal 270 J, fabricado por Kao Corporation

*12: KELZAN® S, fabricada por Sansho Co., Ltd.

*13: Bioden 421, fabricada por Daiwa Chemical Industries Co., Ltd.

15 *14: RS-610, fabricado por Toho Chemical Industry Co., Ltd.

Como se deduce de los resultados mostrados en la tabla 1 expuesta anteriormente, es evidente que en los ejemplos 1 a 9 dentro del alcance de la presente invención se obtienen composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura que son excelentes en cuanto a propiedades de escritura y en las que se evita el aumento de la viscosidad con el envejecimiento, sin que se reduzca la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina, la resistencia al secado y la calidad de las líneas trazadas, en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 5 fuera del alcance de la presente invención.

Si se observan los ejemplos comparativos 1 a 5, las composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 4 contenían las mismas partículas de resina que en los ejemplos 1 a 4, pero no contenían el copolímero de butenodiol-alcohol vinílico. En el ejemplo comparativo 5 se incluyó el copolímero de alcohol polivinílico, PVA, modificado con óxido de etileno, en lugar del copolímero de butenodiol-alcohol vinílico. Se confirmó que en los ejemplos comparativos 1 a 5, no pudieron exhibirse los efectos de la presente invención.

Aplicabilidad industrial

Se ha obtenido una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que es adecuada para instrumentos de escritura tales como bolígrafos y rotuladores de tinta acuosa.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura, en donde la composición de tinta acuosa comprende al menos: el 5 % en masa o más de partículas de resina con un diámetro mediano de partícula: D50 de 0,3 μm , en relación al volumen; y del 0,05 al 10 % en masa de un copolímero de butenodiol-alcohol vinílico.
- 5 2. La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según se describe en la reivindicación 1, en donde las partículas de resina son microcápsulas con una estructura de núcleo y corteza.
3. Un instrumento de escritura cargado con la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura según se describe en la reivindicación 1 o 2.

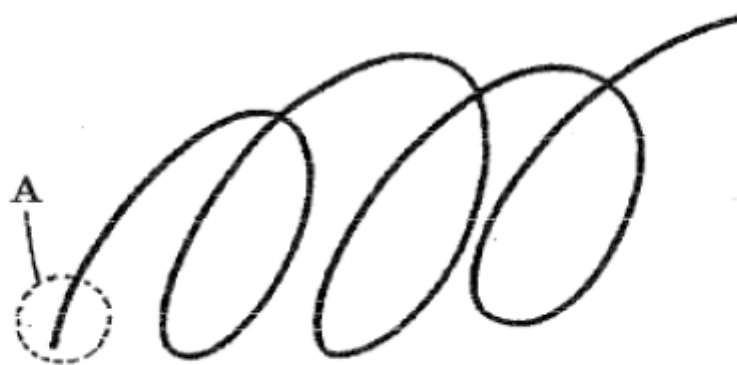


FIGURA 1A



FIGURA 1B



FIGURA 1C