

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09D 11/18

C09C 1/62 C09C 3/10



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97180519.9

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158365C

[22] 申请日 1997. 10. 17 [21] 申请号 97180519.9

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 12 [33] JP [31] 332490/1996

[32] 1997. 1. 27 [33] JP [31] 12770/1997

[32] 1997. 1. 30 [33] JP [31] 17093/1997

[86] 国际申请 PCT/JP1997/003748 1997. 10. 17

[87] 国际公布 WO1998/026014 日 1998. 6. 18

[85] 进入国家阶段日期 1999. 6. 10

[71] 专利权人 三菱铅笔株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 宫本胜 岩元淳

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基  
油墨

[57] 摘要

具有金属光泽颜色的水基圆珠笔油墨，除增稠剂、极性溶剂和水外，该油墨包括作为着色剂的粉末状金属颜料或铝粉，和补色剂(颜料或着色的水不溶性聚合物颗粒)，通过使用树脂乳液使增稠剂的含量降低，并且该油墨粘度降低，油墨光滑流动间断减少，从而能够进行连续书写，该油墨甚至在深色书写纸上也能形成光泽的金属颜色，并能得到具有优异耐水和耐候性的划线，尽管油墨的粘度低，也不会造成粉末或颜料的沉积或分离。

ISSN 1008-4274

1. 具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨, 该油墨包括至少一种金属粉末表面经过着色处理的金属粉末颜料、增稠剂、水和极性溶剂, 其中金属粉末颜料包括用化学吸附法或真空沉积法在金属粉末表面吸附或涂覆彩色颜料制备的金属粉末颜料, 金属粉末颜料的平均粒径为10到40微米, 金属粉末颜料的量基于油墨的总重量为4到15% (重量), 其中油墨粘度为1000mPa's或更多并小于8000mPa's.

2. 权利要求1的具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨, 其中使用了其金属粉末表面经过涂覆有合成树脂的着色处理的金属粉末颜料.

3. 权利要求1或2的具有金属光泽颜料的圆珠笔用水基油墨, 其中掺合了树脂乳液、中空树脂乳液或它们的混合物, 每种树脂的粒径为200nm或更大.

4. 权利要求3的具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨, 其中以树脂颗粒本身的重量计, 树脂乳液的添加量为2.0-10.0% (重量).

5. 权利要求1的具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨, 其中增稠剂的掺合量为0.1-1.5% (重量).

6. 权利要求1的具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨, 其中增稠剂是选自在侧链具有葡糖醛酸的咕吨胶和阮扎纳胶, 瓜尔胶和刺槐豆胶的阳离子化衍生物, 以及聚丙烯酸中的至少一种.

7. 权利要求1的具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨, 其中极性溶剂选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二甘醇、甘油、一缩二甘油、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基咪唑啉酮中的至少一种.

8. 权利要求1的具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨, 其中以基于油墨组合物总量的重量百分数计, 水的含量为40%或更多.

## 具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨

本发明涉及具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨，该油墨使用了作为着色剂的金属粉末颜料和补色剂，该油墨可以提供诸如金色和银色的金属色调的划线，而无论书写纸的色调怎样。更具体地，本发明涉及具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨，该油墨能够防止长期储存过程中金属粉末的沉积，并具有良好的跟随性能，能连续书写。

铝粉、铜粉和珠光颜料迄今已被用作可获得具有诸如金色和银色金属光泽的金属色调的划线。

由于铜粉比重大，并易于氧化褪色，因此添加提供金属光泽颜色的划线所要求的颗粒直径为几微米的铜粉易于引起诸如沉积分离、色调褪色、笔尖阻塞这样一些问题，而且很难在用于书写工具的水性油墨中使用铜粉。

与铜粉相比，铝粉的比重小，且不容易褪色。然而，与常规的颜料比，铝粉的比重大，在高 pH 区域和低 pH 区域有氧化褪色的缺陷，并且在深色书写纸上，划线只显现银色。

珠光颜料包括表面涂覆有二氧化钛的云母，其特点是可呈现金属光泽特性和由于二氧化钛涂层厚度的差异导致折射率的不同而呈现彩虹颜色的色彩。

然而，为了获得接近金属粉末的金属色泽，要求颗粒直径为  $30\mu$  或更大，而且向油墨中添加金属粉末已带来诸如沉积分离、笔尖堵塞和书写阻力增加的问题。

使用铝粉作为金属粉末颜料用于记号笔的油墨包括在日本专利公开 No. 昭 62-37678 和日本专利公开 No. 平 1-56109 中描述的油墨。日本专利公开 No. 昭 62-37678 中公开的是包含诸如铝粉、油溶性颜料、树脂和溶剂的双色油墨组合物，其中油墨渗透和扩散到由金属粉末颜料形成的划线周围，以产生轮廓线的效果。

日本专利公开 No. 平 1-56109 中公开的是用于记号笔的金属光泽油墨，该油墨包含诸如经表面处理的铝粉的微细金属粉末、树脂和溶剂，并具有良好的油墨跟随性能，而且不产生由于笔筒的油墨管中金属粉末颜料沉积造成的硬块。

上述用于记号笔的油墨有一个问题是，由于该油墨粘度低，不能避免铝粉的沉积和分离，因此在油墨管中与油墨一起放置了诸如金属球的搅拌器，该记号笔在书写前不得不摇晃一下，使沉积的金属粉末颜料重新分散，否则不能得到良好的油墨跟随性能。

与上述用于记号笔的油墨不同，还提出了不使用诸如金属球的搅拌器的圆珠笔用油墨。

日本专利申请公开 No. 昭 60-186573 公开了一种油墨，该油墨的特征是以各自规定的用量含有溶剂、可溶解在该溶剂中的增稠树脂、金属粉末颜料和彩色颜料，并具有规定的或更高的粘度值，该油墨具有金属色彩，并且由于其高粘度使颜料很少沉积，适合用于加压圆珠笔。

而且，日本专利申请公开 No. 平 1-210478 公开了一种水基金属光泽油墨，其特征在于向含有树脂、铝浆和水的初始油墨中添加作为添加剂的乙酰基醇衍生物，该油墨可防止使用过程中笔尖孔引起的玷污。

对于能够在常压下书写的圆珠笔用水性油墨而言，这些常规技术在沉积引起的分离、油墨的跟随性能和长期稳定性方面存在问题。

日本专利申请公开 No. 平 7-118592 提供了一种圆珠笔用水基金属光泽油墨，通过珠光颜料和包括种子多糖的增稠剂使该油墨的粘度为 10000-15000cps。然而，该油墨还存在这样的问题，即由于高粘度使油墨的跟随性能下降，以及金属光泽所要求的颗粒直径太大使书写阻力增加。因此该油墨不令人满意。

日本专利申请公开 No. 平 7-145339 提供了这样一种油墨，该油墨含有铝粉、用于增稠的天然多糖、水溶性有机溶剂和水，粘度为 100-1500 厘泊，在 1rpm 时的粘度与 10rpm 时的粘度比为 3.0 或更多。

然而，因高粘度引起的低质量油墨跟随性能方面的问题仍然没有解决，由于用水溶性染料补色金色，当在深色书写纸上书写时，染料的染色性能不够，因此只能得到银色的划线。而且，在浅色书写纸上划出的线存在耐水性和耐候性差的问题，使得划线褪色。因此这样的油墨也不令人满意。

日本专利申请公开 No. 平 6-313142 提供了一种水基金属光泽油墨，该油墨含有铝粉、水溶性染料、树脂和无机盐，但它存在在深色书写纸上着色性、铝粉的氧化褪色和产生氢的问题，因此也不令人满意。

本发明的主题是提供具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨，该油墨使圆珠笔可划出各种具有彩虹色调的金属色彩的划线，并具有改进的耐水性和耐候性和良好的跟随性能，并且圆珠笔可以连续书写和长期储存。

本发明提供圆珠笔用水基油墨，用作为着色剂的金属粉末颜料或铝粉和补色剂，该油墨由防止金属粉末沉积和分离的增稠剂、极性溶剂、水以及圆珠笔用水基油墨所要求的其它控制剂组成，并具有掺合有树脂乳液的优选的金属光泽颜色。具体实施方案包括：

(1) 用作着色剂的是表面涂覆有颜料薄膜而着色的金属粉末，或其着色表面进一步涂覆有合成树脂的金属粉末，可以掺合树脂乳液；

(2) 使用铝粉作为着色剂，并使用无机和有机着色剂作为补色剂，结合使用树脂乳液；

(3) 铝粉和用具有水溶性染料的水不溶聚合物微粒染色得到的着色剂被用作着色剂，在这种情况下，不需要使用树脂乳液。

上述各种实施方案的油墨中使用的增稠剂选自天然多糖、纤维素和合成聚合物，以油墨的重量计，增稠剂的掺合量为 0.1 至 1.5% (重量)。油墨的粘度控制为 500mPa's 或更多，并小于 8000 mPa's。当使用树脂乳液时，使用粒径为 200nm 或更多的树脂乳液和/或中空树脂乳液，以油墨的重量计，树脂乳液的用量以树脂颗粒本身的重量计为 2.0-10.0% (重量)。

下面将详细描述本发明的实施方案。

第一实施方案中使用的着色的金属粉末颜料是通过利用化学吸附法或真空沉积法，在金属粉末表面吸附或涂覆彩色颜料来制备。它的光泽是常规金属粉末从来没有的清晰和优异，并且它还可具有多色性。

而且，其上吸附了彩色颜料后又涂覆有合成树脂的金属粉末是更加优选的，因为它具有强的耐酸和耐其它化学腐蚀性。

以油墨的总重量计，着色的金属粉末颜料的用量优选是4至12%(重量)。如果用量小于4%(重量)，划线的金属光泽低，如果用量超过12%(重量)，固含量增加，易于使油墨的粘度增加。而且，流动性降低，油墨的跟随性变差，很可能使书写质量差。

着色的金属粉末颜料颗粒优选的平均粒径为10至40 $\mu\text{m}$ 。平均粒径小于10 $\mu\text{m}$ ，会使划线的金属光泽降低，得到不清楚的划线。较大的平均粒径会产生诸如颗粒本身沉积而分离、笔尖部分阻塞和书写阻力增加的问题。

商购的着色金属粉末颜料包括真空沉积型的Elgy(Oike Ind. Co., Ltd. 制造)和化学吸附型的Friend Color(Showa Aluminum Powder Co., Ltd. 制造)。

使用增稠剂防止着色的金属粉末颜料沉积并使圆珠笔用油墨具有合适的流动性，在水基油墨中必须选择树脂乳液和增稠剂，该增稠剂具有当与着色的金属粉末颜料结合使用时其效果不降低的性能。

增稠剂的添加量是0.1-1.5%(重量)。增稠剂的添加量小易于使着色的金属粉末颜料沉积，因此由于油墨的跟随性差易于使书写质量差。

用油墨的粘度判断其流动性，1rpm时粘度必须为1000 mPa's或更高，以防止着色的金属粉末颜料沉积，所述粘度按用E型粘度计(常规的旋转粘度计)的方式测定的值计。为得到这样的粘度，必须添加前述量的增稠剂。

而且，如果粘度值为8000 mPa's或更高，油墨的流动性下降，油

墨的跟随性和从圆珠笔尖到书写纸的油墨的供给性变差。因此，必须控制增稠剂的添加量。

对于圆珠笔用水基油墨，极性溶剂可用于各种目的，例如防止油墨在笔尖中干枯，防止油墨低温时凝固。具体地，以整个油墨组合物计，要求的含水量为5%或更高，优选40%或更高。另外，可以优选地单独或多种结合使用具有吸湿性的水溶性有机溶剂，如乙二醇、二甘醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二甘醇、甘油、一缩二甘油、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基咪唑啉酮。

为提高在深色书写纸上油墨的线着色性能，并防止着色的金属粉末颜料沉积和分离，使用树脂乳液是有效的。分散在水和水基溶剂中的树脂颗粒，如果其平均粒径为200nm或更多，由于光的反射和折射作用，树脂颗粒呈现白色。颗粒的直径越大，反射作用越大，白色覆盖性能的增加越大。

折射作用有望增强的空心树脂乳液可以预料具有更好的白色覆盖性能，而且可以观察到优异的油墨线着色性能。

在具有大颗粒直径的着色金属粉末颜料的颗粒中，大颗粒直径树脂乳液的存在能避免着色的金属粉末颜料在其中吸附和凝聚并防止颗粒长大，因此产生避免沉积的效果。

在本发明的第二实施方案中，用铝粉作为颜料以提供具有金属光泽颜色的划线。

片状铝具有高扩散系数，能更清晰地提供金属光泽性能。因此是尤其优选的。通过捣磨法，即将铝片和诸如硬酯酸的减磨剂一起，用捣碎磨制粉的方法获得铝粉，或通过球磨法，即将用喷射法获得的铝粉和润滑剂一起置于装有合适钢球的滚筒中，并旋转滚筒将铝片粉碎的方法获得铝粉。

通常，商购产品可以铝浆的形式获得。

铝浆通过这样的方法获得，即在含有高沸点的石油基溶剂（矿油精）和诸如脂肪酸的减磨剂的球磨中粉碎和研磨铝粉，并转化成经表面处理的很薄的片状微细铝粉，因此具有很小的着火和爆炸危险，以

及良好的储存稳定性，在使用中易于处理。

铝粉的用量优选的为基于油墨总量的 4-12%（重量）。用量小于 4%（重量）将降低划线的金属光泽性能。相反，用量超过 12%（重量）将降低固体含量，容易使粘度增加并降低油墨的流动性，从而破坏油墨的跟随性能，很可能产生劣质的书写效果。

铝粉优选的具有 5-25 $\mu\text{m}$  的平均粒径。平均粒径小于 5 $\mu\text{m}$  将降低划线的金属光泽性能，使划线模糊。较大的平均粒径会带来诸如沉积造成颗粒本身分离、笔尖堵塞和书写阻力增加的问题。

本发明实施方案的油墨使用颜料作为补色剂。

补色剂用于调色和显现除铝颗粒底色的银色之外的其它颜色。颜料本身具有优异的耐水性和耐候性，能提供半透明划线。另外，如果该颜料和树脂乳液同时存在，不论书写纸的密度和书写纸底色的色调如何，划线都会呈现出具有不同色调的彩虹颜色。

用作颜料的实例包括无机颜料，如碳黑、钛白、钛黑、氧化锌、氧化铁红、氧化铬、氧化铁黑、钴蓝、铝白、氧化铁黄、维利迪安颜料、硫化锌、锌钡白、镉黄、硫化汞、镉红、铬黄、钼铬红、铬酸锌、铬酸锶、白碳黑、粘土、滑石、群青、沉淀硫酸钡、氧化钡粉、碳酸钙、铅白、普鲁士蓝、锰紫、铝粉和铜粉；和有机颜料，如 C. I. 颜料黄 1、C. I. 颜料黄 3、C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13、C. I. 颜料黄 14、C. I. 颜料黄 17、C. I. 颜料黄 34、C. I. 颜料黄 55、C. I. 颜料黄 74、C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 95、C. I. 颜料黄 166、C. I. 颜料黄 167、C. I. 颜料红 5、C. I. 颜料红 22、C. I. 颜料红 38、C. I. 颜料红 48、C. I. 颜料红 49、C. I. 颜料红 53、C. I. 颜料红 57、C. I. 颜料红 81、C. I. 颜料红 104、C. I. 颜料红 146、C. I. 颜料红 245、C. I. 颜料蓝 1、C. I. 颜料蓝 15、C. I. 颜料蓝 27、C. I. 颜料紫 1、C. I. 颜料紫 3、C. I. 颜料紫 19、C. I. 颜料紫 23、C. I. 颜料紫 50、C. I. 颜料橙 5、C. I. 颜料橙 13、C. I. 颜料橙 16 和 C. I. 颜料绿 7。这些颜料单独使用或多种颜料结合使用。

增稠剂用于防止铝粉沉积和为圆珠笔用油墨提供合适的流动性，而且必须选择这样的增稠剂，即当其与铝粉、树脂乳液和水基油墨中

的补色颜料结合使用时，其作用不会降低。

增稠剂的添加量为油墨总量的 0.1-1.5% (重量)。增稠剂添加量过小容易导致铝粉颗粒沉积，而添加量超过 1.5% (重量) 会降低油墨的流动性，使油墨因跟随性能差很可能产生劣质的书写效果。

流动性可通过油墨的粘度来判断，根据作为普通旋转粘度计的 E 型粘度计测定的值，在 1rpm 时测得的粘度值必须达 500mPa's 或更大，以防止铝粉沉积。为了得到这一粘度，必须添加上述量的增稠剂。

另外，如果粘度值为 8000mPa's 或更大，油墨的流动性降低，而且油墨的跟随性能和油墨从圆珠笔笔尖到书写纸的输送变差。因此，添加增稠剂的量必须控制。

极性溶剂以不同的量用于圆珠笔用水基油墨，例如用于防止笔尖上的油墨干燥和低温下油墨冻结。

具体地，以油墨总量的重量百分比计，理想的水含量为 5% 或更多，优选的 40% 或更多。另外，可以优选地单独或多种结合使用具有吸湿性的水溶性有机溶剂，如乙二醇、二甘醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二甘醇、甘油、一缩二甘油、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基咪唑啉酮。

为提高在深色书写纸上油墨的线着色性能，并防止着色的金属粉末颜料沉积和分离，使用树脂乳液是有效的。

分散在水和水基溶剂中的树脂颗粒，如果其平均粒径为 200nm 或更多，由于光的反射和折射作用，树脂颗粒呈现白色。颗粒的直径越大，反射作用越大，白色覆盖性能的增加越大。

折射作用有望增强的空心树脂乳液可以预料到具有更好的白色覆盖性能，而且可以观察到优异的油墨线着色性能。

在具有大颗粒直径的铝粉颗粒中，大颗粒直径树脂乳液的存在能避免铝粉在其中吸附和凝聚并防止颗粒长大，因此产生避免沉积的效果。

本发明第三实施方案是含有着色剂的具有金属光泽颜色的油墨，所述着色剂通过用水溶性染料和铝粉对水溶性聚合物微细颗粒染色获

得。

用于本发明实施方案油墨的铝粉的平均粒径在 1-50 $\mu\text{m}$  范围内。较大的直径使油墨随时间推移而不稳定，导致油墨分离，并容易造成凝结。另一方面，较小的直径使金属光泽性能减弱并使得颜色色调模糊，因此该直径是不合适的。直径优选的为 5-30 $\mu\text{m}$ 。

平均粒径小于 5 $\mu\text{m}$  降低了划线的金属光泽性能，使划线不清晰。如果平均粒径大到超过 30 $\mu\text{m}$ ，尤其是超过 50 $\mu\text{m}$ ，带来的问题是诸如颗粒本身由于沉积导致的分离、笔尖堵塞和书写阻力增加。

铝粉的用量以油墨的总量计优选为 4-12%（重量）。

4%（重量）的用量或更小将降低划线的金属光泽性能，用量超过 12%（重量）容易增加油墨粘度和降低油墨的流动性，从而破坏油墨的跟随性能，很可能产生劣质的书写效果。

商购铝浆可用作铝粉。

用水溶性染料对水溶性聚合物微细颗粒染色获得的着色剂的平均粒径在 0.1-1.0 $\mu\text{m}$  范围内。

当常规颜料用作本发明水基油墨中的着色剂时，油墨中固体含量低，着色剂会沉积和分离，使得油墨稳定性变差。

当使用常规染料（酸性染料、碱性染料和直接染料）时，划线的耐候性和耐水性差。而且，当在深色书写纸上书写时还存在缺陷，染料的着色性能损失，只显现铝的银色。因此它们是不适合的。当使用水溶性聚合物微细颗粒时，当平均粒径较小时，目视的油墨色调和划线的色调的一致性变差，如果色调之间的差别大，油墨随时间的推移变得不稳定，易于发生相分离。因此这样的粒径是不适合的。优选的平均粒径为 0.2-0.6 $\mu\text{m}$ 。

通过将作为着色剂的水溶性聚合物微细颗粒和铝粉的总量控制为 5-60%（重量），就可以防止本发明水基油墨发生分离和色分离。如果总量小于该范围，就会发生分离和色分离，如果总量超过该范围，就会发生阻塞。因此两者都是不适合的。

总量优选的为 15-45%（重量），更优选为 20-35%（重量）。

将水用作本发明水基油墨的主要溶剂，具有极性基团并可与水混溶的所有溶剂都可用作极性溶剂。可以使用的极性溶剂如乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、乙二醇单甲基醚、甘油、吡咯烷酮和三乙醇胺。

以组合物的重量计，它们的用量为 5-50%(重量)，优选 10-30%(重量)。

在本发明水基油墨中添加增稠剂可使油墨具有更好的分散稳定性。

以整个油墨的重量计，增稠剂的用量优选在 0.1-1.5%(重量)的范围内。

添加少量的增稠剂易于使铝粉颗粒沉积，增稠剂的量超过 1.5%(重量)会降低油墨的流动性，从而由于油墨的跟随性差而很可能使书写质量变差。

用油墨的粘度判断其流动性，1rpm 时粘度必须为 500mPa's 或更高，以防止铝粉沉积，所述粘度按 E 型粘度计（常规的旋转粘度计）的方式测定的值计。为得到这样的粘度，必须添加前述量的增稠剂。

而且，如果粘度值为 6000mPa's 或更高，油墨的流动性会降低，油墨的跟随性能变差。因此必须控制增稠剂的添加量。

下面将解释本发明每个实施方案使用的各种化合物。

适合于本发明的商购铝浆包括由 Daiwa Metal Inc. Co., Ltd. 制造的 Super Fine No. 22000WN（商标名）和 Super Fine No. 18000；由 Toyo Aluminium K. K. 制造的 WB0230 和 WB1200（商标名）；由 Showa Denko K. K. 制造的 SAP-1110-W（商标名）；由 Eckart Co., Ltd. 制造的 STAPAHYDROLAC-300-SUPER（商标名）；和由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造的 AW-808C（商标名）。

铝粉包括由 Fukuda Metal Foil Ind. Co., Ltd. 制造的 AA12, No. 900 和 No. 18000（商标名）。

本发明使用的增稠剂具体包括天然多糖，例如种子多糖，如瓜尔豆胶、刺槐豆胶、半乳甘露聚糖、果胶及其衍生物、欧车前种子胶和

罗望子胶; 生物基胶和咕吨胶(xanthane gum)、阮扎纳胶(rheozan gum)、热木杉胶(rhamsan gum)、维冷胶(welan gum)和洁冷胶; 海洋杂物聚糖如角叉菜胶、藻酸和它们的衍生物; 树脂聚糖如传纳哥坎什胶(trangacanth gum); 纤维素及其衍生物, 如乙基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素和羧甲基纤维素; 合成聚合物如聚丙烯酸和它们的交联型共聚物、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮和它们的衍生物、聚乙烯基甲基醚和它们的衍生物以及聚丙烯酰胺。

特别地, 生物基树胶其特征为粘度供给作用强, 甚至在长期储存之后仍然具有稳定的物理性能, 但往往具有强的传播各种霉菌并使微细铝粉凝结的性能。

聚丙烯酸和它们的交联型共聚物的特征为可以抵抗微细粉末颜料的凝结和各种霉菌的传播, 但往往比天然多糖的粘度供给性差。

根据油墨化合物中着色的金属粉末颜料、铝粉和补色剂的添加量和种类的不同, 可以从上述增稠剂中选择至少一种增稠剂。

如果铝粉因油墨中所含微量电解液, 以离子形式在水中被洗脱, 用于分散和稳定颜料和用于增稠剂的水溶性树脂会胶化、水解或在铝离子的作用下变得部分不溶解, 因此油墨的粘度易于增加或油墨易于分离和凝结。

具有能够与洗脱的铝离子以离子键相互作用的官能团的增稠剂, 例如侧链具有葡糖醛酸的咕吨胶和阮扎纳胶、瓜耳胶和刺槐豆胶的阳离子化衍生物和具有羧酸的聚丙烯酸, 可使含有铝粉的水基油墨保持长期的储存稳定性并易于防止油墨变质。

增稠剂的颜料优选为 0.1-1.5%(重量)。该用量可根据增稠剂的种类而变化。对于天然多糖, 其用量优选为 0.1-0.8%(重量), 对于合成聚合物, 其用量优选为 0.5-1.5%(重量)。

树脂乳液的实例包括由 Mitsubishi Chemicals Corporation 制造的 Acronal YJ-1556D 和 Acronal S-400 (商标名); 由 Dainippon Ink and Chemicals Inc. 制造的 Voncoat AB-735 和 AN-865 (商标名); 由 Nippon Paint Co., Ltd. 制造的 Microgel E-3101 和 Microgel

MPE-13 (商标名); 和由 Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. 制造的 STADEX-SC-041-S 和 STADEX-SC-051-S (商标名)。

空心树脂乳液包括由 Rohm&Haas Co., Ltd. 制造的 Ropaque OP-62 和 Ropaque OP-84J (商标名); 和由 Nippon Zeon Co., Ltd. 制造的 Nipol MH-505 (商标名)。

树脂乳液的添加量以树脂颗粒本身的重量计优选的为 2.0-10.0%(重量)。用量小于 2.0%(重量)不能覆盖深色书写纸的底色, 不能提供金属色调彩虹颜色的良好的着色性能, 使得划线呈现铝的颜色或不能避免金属颗粒凝结和易于沉积。

而且, 超过 10%(重量)的用量会增强与增稠剂的相互作用, 尽管油墨的粘度小, 也会降低油墨的流动性, 并往往使书写性能变差。因此, 优选的用量以树脂颗粒本身的重量计为 2.0-10.0%(重量)。

如果需要, 作为其它调节剂, 可添加 pH 调节剂, 如氨, 脲, 单乙醇胺, 二乙醇胺, 三乙醇胺, 碳酸和磷酸的碱金属盐, 如三聚磷酸钠和碳酸钠, 碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠; 防腐剂或杀霉菌剂, 如酚、sodium omadine、五氯酚钠、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰)吡啶, 苯甲酸、山梨酸和脱氢乙酸的碱金属盐, 如苯甲酸钠和基于苯并咪唑的化合物; 防尘剂如苯并三唑、亚硝酸二环己基铵、亚硝酸二异丙基铵和甲苯基三唑; 表面活性剂如聚氧乙烯、聚氧丙烯或聚氧乙烯聚氧丙烯的衍生物, 如聚氧乙烯月桂基醚, 甘油、双甘油或多甘油的衍生物, 如四甘油二硬脂酸酯, 脱水山梨糖醇的衍生物, 如脱水山梨糖醇油酸酯、脂肪酸碱金属盐, 非离子表面活性剂和具有氟化烷基的化合物, 如全氟烷基磷酸酯; 以及表面活性剂和润湿剂, 如聚醚改性的聚硅氧烷, 包括二甲基聚硅氧烷的聚乙二醇加成产物。

作为润滑剂和润湿剂的实例提供的这些表面活性剂具有分散和稳定颜料、铝粉和金属粉末颜料颗粒的作用, 但作为分散剂, 优选使用阴离子表面活性剂, 例如高级脂肪酸酰胺的烷基磺酸盐和烷芳基磺酸盐, 和水溶性聚合物, 例如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸、

聚丙烯酸共聚物、丙烯酸-甲基丙烯酸基树脂、苯乙烯-丙烯酸基树脂、马来酸树脂和苯乙烯-马来酸基树脂。

可使用早已公知的制造油墨的各种方法制造本发明具有金属光泽颜色的圆珠笔用水基油墨。

通过例如掺合上述各种组分，并用诸如溶解器的搅拌器混合和搅拌，或用球磨或三辊磨混合和研磨，然后通过离心分离和过滤从颜料颗粒和铝粉颗粒中除去粗糙颗粒、不溶解的材料和掺杂的固体物质。

本发明将参照以下实例更具体地解释，但本发明不受到这些实例的限制。

以下实例和比较例获得的油墨用以下测试方法测试。

(1) 平均粒径的测量 ( $\mu\text{m}$ ):

使用光电子相关方法，在油墨制备后一星期内，通过 NICOMP 370 (由 Nozaki&Co., Ltd., 制造的粒径测量装置) 测定平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )。

(2) 随时间推移的平均粒径的测量 ( $\mu\text{m}$ ):

油墨制备后在室温下保存六个月后，用与 (1) 相同的方法测定平均粒径。

(3) 粘度值的测量:

在油墨制备后一星期内，在 1rpm 和 25°C 下，用 EMD 型粘度计 (由 Toki Sangyo Co., Ltd. 制造) 测定粘度值。

(4) 随时间推移的粘度值的测量:

油墨制备后在室温下保存六个月后，用与 (3) 相同的方法测定 1rpm 下的粘度值。

(5) 油墨的着色性:

将油墨充注到再充注管中，以制备供评估的圆珠笔，所述充注管包括内径 3.5mm、长 100mm 的没有喂料器的聚丙烯油墨管，和具有直径为 0.7mm 的球的不锈钢笔尖。

供评估的圆珠笔用于在 Xerox M 纸 (吸水纸)、黑色着色纸 (不吸水纸) 和黑色绘图纸 (吸水纸: 由 Shikoku Paper Co., Ltd. 制造的新 New Color No. 418) 上书写，用肉眼分别观测纸上划线的着色性能。

按以下五个级别进行评估:

- : 着上着色金属颜色
- : 着上少量着色金属颜色, 颜色大大减弱
- △: 着上部分掩蔽的银色的金属颜色
- ▲: 几乎仅仅着银色
- ×: 仅仅着金属银色

(6) 油墨的跟随性能:

用测试圆珠笔快速书写螺旋线, 肉眼观察划线上存在的缺油磨损和划线断裂:

- : 完全不存在
- : 轻微存在
- △: 少量存在
- ×: 大量存在

(7) 油墨的金属光泽性能

室温下将油墨以固定膜厚涂覆在书写纸上, 根据下列标准评估油墨的金属光泽性:

- : 观察到清楚的金属光泽性
- △: 金属光泽性能较差
- ×: 没有观察到金属光泽性

(8) 油墨随时间推移的稳定性:

以紧密密封状态置于玻璃样品瓶中的油墨在 50℃ 条件下放置一个月, 观察油墨铝粉部分从其它部分的相分离, 根据以下标准评估油墨随时间推移的稳定性:

- : 观察到几乎与初始状态无差别
- △: 观察到少量相分离但可以使用
- ×: 相分离到几乎不能使用的程度

实施例 1

Friend Color (由 Showa Aluminum Powder Co., Ltd. 制造的 F350RG: 着色的金属粉末颜料含量为 40%(重量))	10.0 重量份
丙二醇	20.0 重量份
咕吨胶	0.5 重量份
油酸钾	0.5 重量份
纯化水	69.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用水基油墨。

### 实施例 2

Friend Color (由 Showa Aluminum Powder Co., Ltd. 制造的 F350RG: 着色的金属粉末颜料含量为 40%(重量))	7.0 重量份
丙二醇	20.0 重量份
咕吨胶	0.5 重量份
油酸钾	0.5 重量份
中空树脂乳液 (由 Rohm&Haas Co., Ltd. 制造的 Ropaque OP-84J: 树脂颗粒含量为 42.5%(重量), 平均粒径为 550nm)	10.0 重量份
纯化水	62.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用水基油墨。

### 实施例 3

Friend Color (由 Showa Aluminum Powder Co., Ltd. 制造的 F350GR: 着色的金属粉末颜料含量为 40%(重量))	10.0 重量份
丙二醇	20.0 重量份
刺槐豆胶	0.5 重量份
油酸钾	0.5 重量份

纯化水 69.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用水基油墨。

#### 实施例 4

Friend Color (由 Showa Aluminum 10.0 重量份

Powder Co., Ltd. 制造的 F350BL:

着色的金属粉末颜料含量为 40%(重量))

丙二醇 20.0 重量份

Hiviswako 105 0.8 重量份

油酸钾 0.5 重量份

纯化水 68.7 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用水基油墨。

比较例 1……不使用着色的金属粉末颜料和树脂乳液

铝浆 (由 Toyo Aluminum K.K. 制造的 10.0 重量份

WB0230: 铝粉含量为 68%(重量))

丙二醇 20.0 重量份

咕吨胶 0.5 重量份

油酸钾 0.5 重量份

纯化水 69.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用水基油墨。

比较例 2……使用颜料但不掺合树脂乳液

铝浆 (由 Toyo Aluminum K.K. 制造的 WB0230: 8.0 重量份

铝粉含量为 68%(重量))

丙二醇 20.0 重量份

咕吨胶 0.5 重量份

油酸钾 0.5 重量份

Lacqutimine Color(由Dainichiseika Color 15.0 重量份  
& Chemicals MFG. Co., Ltd. 制造的金黄 FL2R  
Conc. )

纯化水 56.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用水基油墨。

### 比较例 3

铝浆(由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 8.0 重量份  
铝粉含量为 68%(重量))

丙二醇 20.0 重量份

咕吨胶 0.5 重量份

油酸钾 0.5 重量份

Lacqutimine Color(由Dainichiseika Color 15.0 重量份  
& Chemicals MFG. Co., Ltd. 制造的浅绿 FLK  
Conc. )

纯化水 56.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用水基油墨。

表 1 和表 2 列出实施例 1 至 4 和比较例 1 至 3 得到的油墨的试验  
结果。

表 1

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		粘度值 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	
	初始	6 个月后	初始	6 个月后
实施例 1	35.8	40.2	1800	2200
实施例 2	30.3	32.5	1660	1800
实施例 3	37.4	40.0	2550	3210
实施例 4	36.5	42.5	1400	1600
比较例 1	16.0	38.5	1800	3750
比较例 2	18.0	42.5	2450	2800
比较例 3	19.0	45.0	2800	4230

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) 和粘度值 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ):

从表中结果可清楚发现, 由实施例得到的油墨在铝粉颗粒的凝结和随时间推移的增稠性方面几乎没有变化, 油墨是稳定的。

表 2

	油墨着色性			油墨跟随性	
	Xerox M 纸	黑色绘图纸	着色纸	缺油磨 损	划线断 裂
实施例 1	○	△	○	○	○
实施例 2	○	○	○	○	○
实施例 3	○	△	○	○	○
实施例 4	○	△	○	○	○
比较例 1	▲	▲	▲	○	△
比较例 2	△	▲	△	○	△
比较例 3	▲	▲	▲	△	△

油墨着色性能和油墨跟随性能:

从表中结果可以判断, 由实施例得到的油墨与由比较例制备的油墨比, 具有优异的油墨着色性能和油墨跟随性能。

#### 实施例 5

铝浆 (由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 10.0 重量份  
铝粉含量为 68%(重量))

丙二醇 20.0 重量份

咕吨胶 0.5 重量份

油酸钾 0.5 重量份

中空树脂乳液 (由 Rohm&Haas Co., Ltd. 制造 10.0 重量份  
的 Ropaque OP-84J: 树脂颗粒含量为  
42.5%(重量), 平均粒径为 550nm)

纯化水 59.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用银色水基油墨。

#### 实施例 6

铝浆 (由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 8.0 重量份 铝粉含量为 68%(重量))	
丙二醇	20.0 重量份
咕吨胶	0.5 重量份
油酸钾	0.5 重量份
补色颜料(由 Dainichiseika Color & Chemicals MFG. Co., Ltd. 制造的 Lacqutimine Color 金黄 FL2R Conc.)	15.0 重量份
中空树脂乳液 (由 Rohm&Haas Co., Ltd. 制造 10.0 重量份 的 Ropaque OP-84J: 树脂颗粒含量为 42.5%(重量), 平均粒径为 550nm)	
纯化水	46.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用金色水基油墨。

#### 实施例 7

铝浆 (由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 8.0 重量份 铝粉含量为 68%(重量))	
丙二醇	20.0 重量份
刺槐豆胶	0.5 重量份
油酸钾	0.5 重量份
补色颜料(由 Dainichiseika Color & Chemicals MFG. Co., Ltd. 制造的 Lacqutimine Color 蓝 FL2B Conc.)	15.0 重量份
中空树脂乳液 (由 Rohm&Haas Co., Ltd. 制造 10.0 重量份 的 Ropaque OP-84J: 树脂颗粒含量为 42.5%(重量), 平均粒径为 550nm)	

纯化水 46.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用蓝色金属颜色水基油墨。

#### 实施例 8

铝浆 (由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 8.0 重量份

铝粉含量为 68%(重量))

丙二醇 15.0 重量份

刺槐豆胶 0.5 重量份

油酸钾 0.5 重量份

补色颜料(由 Dainichiseika Color & 15.0 重量份

Chemicals MFG. Co., Ltd. 制造的

Lacqutimine Color 绿 FLB Conc.)

中空树脂乳液 (由 Rohm&Haas Co., Ltd. 制造 10.0 重量份

的 Ropaque OP-84J: 树脂颗粒含量为

42.5%(重量), 平均粒径为 550nm)

纯化水 51.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到圆珠笔用绿色金属颜色水基油墨。

比较例 4……树脂乳液的平均粒径为 200nm 或更少, 掺合量大于 10.0%(重量):

铝浆 (由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 8.0 重量份

铝粉含量为 68%(重量))

丙二醇 20.0 重量份

咕吨胶 0.5 重量份

油酸钾 0.5 重量份

补色颜料(由 Dainichiseika Color & Chemicals MFG. Co., Ltd. 制造的 Lacquimine Color 金黄 FL2R Conc.)	15.0 重量份
中空树脂乳液(由 Johnson Polymer Co., Ltd. 制造的 Joncryl J-780: 树脂颗粒含量为 42%(重量), 平均粒径为 100nm)	15.0 重量份
纯化水	41.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到水基油墨。

比较例 5……不使用补色颜料, 使用染料:

铝浆(由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 铝粉含量为 68%(重量))	8.0 重量份
丙二醇	20.0 重量份
咕吨胶	0.5 重量份
油酸钾	0.5 重量份
染料(由 Orient Chemical Ind. Ltd. 制造的水蓝 105)	5.0 重量份
中空树脂乳液(由 Rohm&Haas Co., Ltd. 制造的 Ropaque OP-84J: 树脂颗粒含量为 42.5%(重量), 平均粒径为 550nm)	10.0 重量份
纯化水	56.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到水基油墨。

比较例 6……不掺合补色颜料和树脂乳液:

铝浆(由 Toyo Aluminum K. K. 制造的 WB0230: 铝粉含量为 68%(重量))	10.0 重量份
丙二醇	20.0 重量份
咕吨胶	1.5 重量份
油酸钾	0.5 重量份

纯化水

68.0 重量份

将上述各化合物搅拌后过滤得到水基油墨。

实施例 5 至 8 和比较例 4 至 6 得到的油墨测试结果与比较例 1 至 2 得到的结果一起列于表 3 和表 4 中。

表 3

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		粘度值 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	
	初始	6 个月 18.0 后	初始	6 个月后
实施例 5	15.2	18.0	2800	3200
实施例 6	14.8	22.0	2300	2560
实施例 7	18.0	22.0	3050	3470
实施例 8	20.5	22.5	4400	5600
比较例 1	16.0	38.5	1800	3750
比较例 2	18.0	42.5	2450	2800
比较例 4	19.0	45.0	3800	6120
比较例 5	21.0	55.8	1500	1750
比较例 6	21.0	55.8	9500	16000

从上述表中结果可见，实施例中得到的油墨在铝粉颗粒的凝结和随时间推移的增稠性能上变化很小，性能稳定。

表 4

	油墨着色性			油墨跟随性	
	Xerox M 纸	黑色绘图纸	着色纸	缺油磨损	划线断裂
实施例 5	▲	▲	▲	○	○
实施例 6	○	△	○	○	○
实施例 7	○	○	○	○	○
实施例 8	○	○	○	○	△
比较例 1	▲	▲	▲	○	△
比较例 2	△	▲	△	○	△
比较例 4	▲	▲	▲	△	△
比较例 5	▲	▲	▲	○	○
比较例 6	○	△	○	×	×

从上述表中结果可以判断，实施例中得到的油墨具有优异的油墨着色性能和油墨跟随性能。

#### 实施例 9

水溶性聚合物微细颗粒（由 Nippon Fluorescent Chemical Co., Ltd. 制造的 Lumikol NKW-2117P）	40.0 重量份
铝浆（由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造的 AW808C）	5.0 重量份
甘油	20.0 重量份
水	33.2 重量份
苯并三唑	0.5 重量份
三乙醇胺	1.0 重量份
Kelzan（增稠剂：由 Sansho Co., Ltd. 制造）	0.3 重量份

将上述化合物掺合，并在室温下搅拌 2 小时后过滤，由此得到具有金属光泽性能的粉红色油墨。

#### 实施例 10

水溶性聚合物微细颗粒（由 Nippon Fluorescent Chemical Co., Ltd. 制造的 Lumikol NKW-2103P）	40.0 重量份
铝浆（由 Daiwa Metal Powder Inc. Co., Ltd. 制造的 Super Fine No. 22000WN）	8.0 重量份
甘油	20.0 重量份
水	30.3 重量份

苯并三唑 0.5 重量份  
 三乙醇胺 0.8 重量份  
 Rheogic 252L(增稠剂:由 Wako Pure 0.4 重量份  
 Chemical Industries, Ltd. 制造)

将上述化合物掺合,并在室温下搅拌 2 小时后过滤,由此得到具有金属光泽性能的红色油墨。

#### 实施例 11

水溶性聚合物微细颗粒(由 Nippon 45.0 重量份  
 Fluorescent Chemical Co., Ltd. 制造的  
 Lumikol NKW-2104P)  
 铝浆(由 Showa Denko K. K. 制造的 SAP- 5.0 重量份  
 1110-W)  
 甘油 20.0 重量份  
 水 28.2 重量份  
 苯并三唑 0.5 重量份  
 三乙醇胺 1.0 重量份  
 Hiviswako #105(增稠剂:由 Wako Pure 0.3 重量份  
 Chemical Industries, Ltd. 制造)

将上述化合物掺合,并在室温下搅拌 2 小时后过滤,由此得到具有金属光泽性能的橙黄色油墨。

测试实施例 9 到 11 得到的油墨的金属光泽性能和随时间推移的稳定性。结果列于表 5 中。

表 5

	实施例		
	9	10	11
油墨的金属光泽性能	○	○	○
随时间推移的稳定性	○	○	△

---

### 工业应用性

由于着色金属粉末颜料的存在，使具有金属光泽颜色的本发明圆珠笔用水基颜料油墨具有优异的长期储存稳定性，并覆盖书写纸的底色，因此可提供在任何书写纸上具有优异的着色性的具有金属光泽颜色的划线。所述油墨除圆珠笔外还可用于图章和打印机。