

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 523**

51 Int. Cl.:

C09D 11/16 (2014.01)

C09D 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2015 PCT/JP2015/075898**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16047469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2015 E 15844353 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022 EP 3199601**

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

30 Prioridad:

25.09.2014 JP 2014195539

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

07.03.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NISHIJIMA, CHIHIRO;
SAKANE, NORIKO y
TAKEUCHI, YOJI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 935 523 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 técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura que es excelente en cuanto a la estabilidad de almacenamiento de partículas de pigmentos y similares, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, la capacidad de seguimiento y la calidad de las líneas dibujadas, aunque tiene una baja viscosidad, en comparación con las composiciones de tinta preparadas usando espesantes convencionales y agentes gelificantes, como la goma xantana, que muestra tixotropía.

Antecedentes

10 Los compuestos naturales, los compuestos semisintéticos obtenidos por modificación química de compuestos naturales y los compuestos sintéticos sintetizados químicamente a partir de materiales de partida petroquímicos se conocen, hasta ahora, como espesantes y agentes gelificantes que muestran propiedades tixotrópicas y que se usan para composiciones de tinta para instrumentos de escritura.

15 Se conocen, por ejemplo, composiciones de tinta para bolígrafos de tinta acuosa caracterizadas por contener del 0.20 % al 0.45 % en peso de goma xantana como espesante natural y agente gelificante (véase, por ejemplo, el documento de patente 1), composiciones de tinta acuosa caracterizadas por contener sales de metales alcalinos o sales de amonio, como carboximetilcelulosa sódica con un grado de eterificación de 1.5 o más que se obtiene por modificación química de la celulosa como espesante semisintético y agente gelificante (véase, por ejemplo, el documento de patente 2), y composiciones de tinta acuosa para bolígrafos que contienen poliéteres, poliéteres modificados con uretano y éteres de poliaminoplastol como espesantes sintéticos y agentes gelificantes (véase, por ejemplo, el documento de patente 3).

20 Sin embargo, la situación existente es que los respectivos espesantes y agentes gelificantes descritos en los documentos de patente 1 a 3 anteriores deben añadirse en grandes cantidades a las composiciones para hacer que las partículas, como los pigmentos, ejerzan estabilidad durante el almacenamiento, y que los espesantes y los agentes gelificantes implican el problema de que empeoran la sensación de escritura y la fluidez.

25 Por otra parte, se conocen como espesantes naturales y similares derivados de la celulosa los productos obtenidos por procesamiento físico de la propia celulosa a partículas finas, y se conocen la celulosa en polvo, la celulosa fermentada (celulosa bacteriana) y similares. Por ejemplo, las composiciones de tinta para bolígrafos de tinta acuosa caracterizadas por comprender al menos agua, un colorante y celulosa fermentada se conocen como composiciones de tinta acuosa preparadas utilizando las celulosas anteriores (véase, por ejemplo, el documento de patente 4).

30 Sin embargo, la celulosa fermentada usada en las composiciones de tinta para bolígrafos de tinta acuosa que se muestran en el documento de patente 4 descrito anteriormente comprende partículas fibrosas finas y se añade para mejorar el rendimiento de secado formando una película de resina suave (película de fibras de celulosa) en la punta de la pluma, y un agente tixotrópico (goma xantana) se usa además en combinación para modificar la viscosidad de la tinta. Así, los bolígrafos anteriores son diferentes de los descritos en la presente invención en términos de una idea técnica que incluye las propiedades físicas de la celulosa y el mecanismo de acción de esta.

Documentos de la técnica convencional

Documentos de patente

40 Documento de patente 1: Solicitud de Patente Japonesa abierta a la inspección pública número Sho 59-74175 (reivindicaciones, ejemplos y otros)

Documento de patente 2: Solicitud de Patente Japonesa abierta a la inspección pública número Sho 62-124170 (reivindicaciones, ejemplos y otros)

Documento de patente 3: Solicitud de Patente Japonesa abierta a la inspección pública número 2002-235025 (reivindicaciones, ejemplos y otros)

45 Documento de patente 4: Solicitud de Patente Japonesa abierta a la inspección pública número 2013-91730 (reivindicaciones, ejemplos y otros)

Descripción de la invención

Problema para resolver por la invención

50 A la luz de los problemas convencionales y similares descritos anteriormente, las intensas investigaciones repetidas por los presentes autores han dado como resultado la propuesta como una solicitud anterior de la presente invención, de una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que es excelente en la estabilidad de

almacenamiento de las partículas, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, y calidad de las líneas dibujadas aunque tiene una baja viscosidad, mediante el uso de un espesante natural y un agente gelificante que tiene propiedades físicas específicas, ya que los espesantes naturales y los agentes gelificantes tienden a preferirse desde el punto de vista de la seguridad y la consideración ecológica (Solicitud de Patente Japonesa número 2013-203137).

- 5 La composición de tinta acuosa anterior para un instrumento de escritura se ha usado para repetir experimentos y similares para investigación adicional, y un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que no provoque desdoblamiento de líneas y pueda mantener la calidad de las líneas dibujadas incluso cuando un valor límite de viscosidad exceda de 10 y que sea excelente, como es el caso con la solicitud anterior, en la estabilidad de almacenamiento de partículas, como un pigmento, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, y similares aunque tenga una viscosidad baja.

Medios para resolver el problema

- 15 Los presentes autores han considerado que la viscosidad límite es un factor que influye en el desdoblamiento de líneas en la solicitud anterior, pero los presentes autores han encontrado que se obtiene una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que no causa desdoblamiento de líneas y puede mantener la calidad de las líneas dibujadas incluso cuando un valor de viscosidad límite excede de 10 modificando el intervalo de la viscosidad límite y los valores de viscosidad respectivos a las velocidades de cizallamiento de 3.83 s^{-1} y 383 s^{-1} a intervalos limitados y que es excelente, como es el caso con la solicitud anterior, en la estabilidad de almacenamiento de partículas, como un pigmento, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, y similares aunque tiene una baja viscosidad, y cumple el objeto descrito anteriormente. Así, la presente invención se ha llegado a completar.

- 20 Es decir, la presente invención es como se define en las reivindicaciones.

Efecto de la invención

- 25 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que es excelente en la estabilidad de almacenamiento de las partículas, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, la capacidad de seguimiento y la calidad de las líneas dibujadas, aunque tiene una baja viscosidad en comparación con composiciones de tinta preparadas usando espesantes convencionales y agentes gelificantes, como goma xantana.

Breve descripción de los dibujos

- 30 La figura 1 es un diagrama característico en que se muestra la relación entre la velocidad de cizallamiento y la viscosidad en una dispersión de celulosa oxidada usada en la presente invención (ejemplos 1 a 7) y una solución acuosa de goma xantana usada en los ejemplos comparativos 1, 2, 4 y 6.

Descripción de las realizaciones preferidas

La realización de la presente invención se explicará a continuación en detalle.

- 35 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención se caracteriza por contener del 0.05 % al 1.5 % en masa de celulosa oxidada y tener una viscosidad límite mayor que $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ y $16 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ o menos derivada de la ecuación de Casson, un valor de viscosidad de $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a una velocidad de cizallamiento de 3.83 s^{-1} y un valor de viscosidad de $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a una velocidad de cizallamiento de 383 s^{-1} .

<Celulosa oxidada>

- 40 La celulosa oxidada usada en la presente invención tiene una estructura cristalina en forma I de celulosa y se obtiene oxidando un grupo hidroxilo (grupo -OH) en una posición C6 de β -glucosa que constituye celulosa $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$: polímero natural en el que un número de moléculas de β -glucosa se polimerizan linealmente a través de enlaces glucosídicos] para modificar el grupo hidroxilo a un grupo aldehído (-CHO) y un grupo carboxilo (grupo -COOH).

- 45 La celulosa oxidada usada en la presente invención comprende fibras obtenidas oxidando la superficie de un material de partida sólido de celulosa de origen natural que tiene una estructura cristalina en forma I, y pulverizando finamente el material en un tamaño nanométrico. En general, en la celulosa de origen natural que es el material de partida, las nanofibras llamadas microfibrillas se convierten en haces casi sin excepción para asumir una estructura de orden superior y, por tanto, la celulosa no se puede pulverizar fácilmente a un tamaño nanométrico como la celulosa y dispersarse. En la celulosa oxidada usada en la presente invención, una parte de los grupos hidroxilo de las fibras de celulosa se oxida para introducir un grupo aldehído y un grupo carboxilo, por lo que la celulosa se reduce en un enlace de hidrógeno entre las superficies, que es una fuerza impulsora para una fuerte fuerza cohesiva entre las microfibrillas, y la celulosa oxidada se somete a un tratamiento de dispersión y se pulveriza a un tamaño nanométrico.

- 50 En la presente invención, la celulosa oxidada que tiene las propiedades físicas descritas anteriormente se usa para hacer posible ejercer los efectos de la presente invención, y se prefiere la celulosa oxidada que tiene un diámetro de fibra promedio numérico de 2 nm a 150 nm.

Desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión, la celulosa oxidada tiene más preferiblemente un diámetro de fibra promedio numérico de 3 nm a 80 nm. El control de un diámetro de fibra promedio numérico de la celulosa oxidada a 2 nm o más permite que la celulosa oxidada ejerza una función de medio de dispersión y, por el contrario, el control del diámetro de fibra promedio numérico a 150 nm o menos hace que sea posible mejorar aún más la estabilidad de la dispersión de las propias fibras de celulosa.

En la presente invención, el diámetro de fibra promedio numérico descrito anteriormente se puede medir, por ejemplo, en el siguiente procedimiento. Es decir, la muestra preparada diluyendo fibras de celulosa añadiéndoles agua se somete a un tratamiento de dispersión, y la dispersión se vierte sobre una rejilla recubierta por una película de carbono sometida a tratamiento hidrofílico y se observa bajo un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). El diámetro de fibra promedio numérico se puede medir y calcular a partir de la imagen así obtenida.

Se puede identificar, por ejemplo, por la presencia de picos típicos en dos posiciones en la proximidad de $2\theta = 14^\circ$ a 17° y la proximidad de $2\theta = 22^\circ$ a 23° en un perfil de difracción obtenido midiendo una imagen de difracción de rayos X de gran ángulo que la celulosa que constituye las fibras de celulosa específicas descritas anteriormente tiene una estructura cristalina de forma I que se origina a partir del producto natural.

La celulosa oxidada usada en la presente invención se puede producir, por ejemplo, mediante al menos tres etapas de una etapa de reacción de oxidación en la que una celulosa natural usada como material de partida se oxida mediante la reacción con un cooxidante en agua usando un compuesto de N-oxilo como catalizador de oxidación, una etapa de tratamiento final en la que se eliminan las impurezas para obtener fibras reaccionadas impregnadas con agua, y una etapa de dispersión en la que las fibras reaccionadas impregnadas con agua se dispersan en un disolvente.

En la etapa de reacción de oxidación descrita anteriormente, se prepara una dispersión obtenida dispersando la celulosa natural en agua. En el presente caso, celulosa natural significa celulosas purificadas aisladas de plantas, animales y celulosas biosintéticas, como geles producidos por bacterias. Para ser más específicos, pueden incluirse en la lista las celulosas aisladas de pulpas de árboles de madera blanda, pulpas de árboles de madera dura, pulpas de algodón, como linteras de algodón y borras de algodón, pulpas que no son de madera, como pulpas de paja y pulpas de bagazo, BC y ascidias, celulosas aisladas de algas marinas y similares. Sin embargo, la celulosa no se limitará a ellas. La celulosa natural se puede mejorar en la eficiencia y productividad de la reacción sometiéndola preferiblemente a un tratamiento para aumentar la superficie, como batido. Además, cuando se usa la celulosa natural almacenada en la condición de que nunca se seque después del aislamiento y el tratamiento final, la celulosa natural aún puede mejorar en eficiencia de reacción ya que el cuerpo convergente de las microfibrillas permanece en un estado en el que la celulosa es propensa a hincharse, y la celulosa natural puede reducirse preferiblemente en un diámetro de fibra promedio numérico después de someterse a un tratamiento de pulverización.

Un dispersante para la celulosa natural en la reacción es agua, y una concentración de la celulosa natural en la solución acuosa de reacción es opcional si la concentración es una concentración en la que el reactivo puede difundirse lo suficiente. La concentración es normalmente aproximadamente el 5 % o menos en base al peso de la solución acuosa de reacción.

También, se informa que muchos de los compuestos de N-oxilo que se pueden usar como catalizador oxidante para la celulosa (artículo titulado «Nitroxide-mediated oxidation of cellulose using TEMPO derivatives: HPSEC and NMR analyses of the oxidized products» por I. Shibata y A. Isogai, *Cellulose*, vol. 10, págs. 335 a 341, 2003), y TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin-N-oxilo), 4-acetamido-TEMPO, 4-carboxi-TEMPO y 4-fosfonoxi-TEMPO son particularmente preferidos en términos de una velocidad de reacción en agua a temperatura normal. Una cantidad catalítica es satisfactoria para una cantidad adicional de los compuestos de N-oxilo anteriores, y los compuestos de N-oxilo se añaden a la solución acuosa de reacción en un intervalo de preferiblemente 0.1 mmol/l a 4 mmol/l, más preferiblemente 0.2 mmol/l a 2 mmol/l.

Como cooxidante se pueden usar ácido hipohaloso o sales de este, ácido haloso o sales de este, ácido perhalogenado o sales de este, peróxido de hidrógeno, ácidos perorgánicos y similares, y se prefieren hipohaluros de metales alcalinos, por ejemplo, hipoclorito de sodio e hipobromito de sodio. Cuando se usa hipoclorito de sodio, se permite que la reacción prosiga preferiblemente en presencia de bromuro de metal alcalino, por ejemplo, bromuro de sodio en términos de velocidad de reacción. Una cantidad de adición del bromuro de metal alcalino anterior es de aproximadamente 1 a 40 equivalentes molares, preferiblemente de aproximadamente 10 a 20 equivalentes molares en base al compuesto de N-oxilo. En general, una cantidad adicional del cooxidante se selecciona preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0.5 mmol a 8 mmol en base a 1 g de celulosa natural, y la reacción se completa en aproximadamente 5 a 120 minutos, en 240 minutos como máximo.

El pH de la solución acuosa de reacción se mantiene preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 8 a 11. La temperatura de la solución acuosa es opcional en un intervalo de aproximadamente 4 °C a 40 °C, y la reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y no tiene que ser controlada particularmente en temperatura.

Los compuestos distintos de las fibras del producto de reacción y el agua que están contenidos en la suspensión de reacción, como el ácido hipocloroso sin reaccionar, y varios subproductos se eliminan al exterior del sistema en la etapa de tratamiento final, pero dado que las fibras del producto de reacción no se dispersan generalmente en piezas de una

unidad de nanofibra en la fase anterior, se prepara una dispersión de las fibras del producto de reacción que tenga una alta pureza (99 % en masa o más) y agua mediante un método de tratamiento final ordinario, es decir, repitiendo el lavado con agua y filtrando. En el método de refinado en la etapa de refinado anterior se puede usar cualquier equipo como es el caso de un método (por ejemplo, decantador continuo) llevado a cabo haciendo uso de la deshidratación centrífuga siempre que sean equipos mediante los cuales se pueda lograr el objeto descrito anteriormente.

La dispersión acuosa de las fibras del producto de reacción así obtenida se mantiene en un intervalo de aproximadamente el 10 % al 50 % en masa en términos de concentración de contenido sólido (celulosa) en estado escurrido. Cuando las fibras del producto de reacción se dispersan en nanofibras en la etapa siguiente, se requiere una energía muy alta para la dispersión si la concentración del contenido de sólidos es mayor que el 50 % en masa y, por tanto, no se prefiere una concentración alta.

Además, en la presente invención, las fibras del producto de reacción (dispersión acuosa) impregnadas con agua obtenidas en la etapa de tratamiento final descrita anteriormente se dispersan en un disolvente y se someten a un tratamiento de dispersión, por lo que se puede obtener la dispersión de la celulosa oxidada y la dispersión anterior se puede secar para preparar la celulosa oxidada para usar.

En este sentido, normalmente el disolvente usado como dispersante es preferiblemente agua, pero además de agua, alcoholes (como metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, metil cellosolve, etil cellosolve, etilenglicol, y glicerina) que son solubles en agua, éteres (como etilenglicol dimetil éter, 1,4-dioxano y tetrahidrofurano), cetonas (como acetona y metil etil cetona), N, N-dimetilformamida, N, N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y similares se pueden usar de acuerdo con los objetos. También, se pueden usar adecuadamente las mezclas de los compuestos anteriores. Además, cuando la dispersión de las fibras del producto de reacción descritas anteriormente se diluye y dispersa por los disolventes, las dispersiones de las fibras de una escala nanométrica se pueden obtener eficientemente en un caso determinado probando la dispersión por etapas en la que se añade un disolvente poco a poco para la dispersión. Desde el punto de vista de la operación, las condiciones de dispersión se pueden seleccionar de modo que el estado de la dispersión después de la etapa de dispersión sea viscoso o gelatinoso. La celulosa oxidada usada puede ser una dispersión de la celulosa oxidada descrita anteriormente.

<Composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura>

La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención se caracteriza por contener la celulosa oxidada descrita anteriormente, y la composición se usa, por ejemplo, como composición de tinta para instrumentos de escritura, como bolígrafos de tinta acuosa.

En la presente invención, el contenido (contenido de sólidos) de la celulosa oxidada descrita anteriormente es del 0.05 % al 1.5 % en masa (en lo sucesivo denominado simplemente como porcentaje), preferiblemente del 0.1 % al 1.0 % basado en la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura (cantidad total).

Si el contenido de la celulosa oxidada anterior es menor que el 0.05 %, no se obtiene la acción espesante satisfactoria y las materias sólidas, como el pigmento, se sedimentan con el paso del tiempo en ciertos casos. Por otra parte, si el contenido excede del 1.5 %, la viscosidad límite crece mucho, por lo que se genera en determinados casos un fenómeno de desdoblamiento de las líneas dibujadas y menor descarga de la tinta. En consecuencia, no se prefieren ninguno de los dos.

La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención contiene al menos un colorante y un disolvente soluble en agua además de la celulosa oxidada descrita anteriormente.

El colorante que se puede usar incluye pigmentos y/o colorantes solubles en agua. El tipo de pigmentos no debe estar específicamente restringido, y se pueden usar los opcionales seleccionados de pigmentos inorgánicos y orgánicos que, hasta ahora, se han usado convencionalmente para instrumentos de escritura, como bolígrafos de tinta acuosa.

Los pigmentos inorgánicos incluyen, por ejemplo, negros de humo, polvos metálicos y similares.

Los pigmentos orgánicos incluyen, por ejemplo, lacas azoicas, pigmentos azoicos insolubles, pigmentos azoicos quelados, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perileno y perinona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de quinacridona, colorantes en laca, nitropigmentos, pigmentos nitrosos y similares. En concreto, se pueden usar azul de ftalocianina (C. I. 74160), verde de ftalocianina (C. I. 74260), amarillo Hansa 3G (C. I. 11670), amarillo diazo GR (C. I. 21100), rojo permanente 4R (C. I. 12335), carmín brillante 6B (C. I. 15850), rojo de quinacridona (C. I. 46500), y similares.

También, se pueden usar pigmentos plásticos constituidos por partículas de estireno y resinas acrílicas. Además, las partículas de resina huecas que tienen vacíos en el interior de las partículas se pueden usar como pigmentos blancos, o también se pueden usar partículas de resina (pseudopigmentos) coloreadas con colorantes básicos descritos más adelante que son excelentes en la capacidad de desarrollo y dispersión del color, y similares.

Todos los colorantes directos, colorantes ácidos, colorantes alimentarios y colorantes básicos se pueden usar como colorante soluble en agua.

- Los colorantes directos incluyen, por ejemplo, C. I. Negros directos 17, 19, 22, 32, 38, 51 y 71, C. I. Amarillos directos 4, 26, 44 y 50, C. I. Rojos directos 1, 4, 23, 31, 37, 39, 75, 80, 81, 83, 225, 226 y 227, C. I. Azules directos 1, 15, 71, 86, 106 y 119, y similares.
- 5 Los colorantes ácidos incluyen, por ejemplo, C. I. Negros ácidos 1, 2, 24, 26, 31, 52, 107, 109, 110, 119 y 154, C. I. Amarillos ácidos 7, 17, 19, 23, 25, 29, 38, 42, 49, 61, 72, 78, 110, 127, 135, 141 y 142, C. I. Rojos ácidos 8, 9, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 51, 52, 57, 82, 87, 92, 94, 115, 129, 131, 186, 249, 254, 265 y 276, C. I. Violetas ácidos 18 y 17, C. I. Azules ácidos 1, 7, 9, 22, 23, 25, 40, 41, 43, 62, 78, 83, 90, 93, 103, 112, 113 y 158, C. I. Verdes ácidos 3, 9, 16, 25 y 27, y similares.
- 10 Una gran parte de los colorantes alimentarios está incluida en los colorantes directos o los colorantes ácidos, y un ejemplo que no está incluido en ellos incluye C. I. Amarillo alimentario 3.
- Los colorantes básicos incluyen, por ejemplo, C. I. Amarillos básicos 1, 2 y 21, C. I. Naranjas básicos 2, 14 y 32, C. I. Rojos básicos 1, 2, 9 y 14, C. I. Marrón básico 12, C. I. Negros básicos 2 y 8, y similares.
- 15 También, las partículas de resina coloreadas con colorantes básicos incluyen pigmentos fluorescentes obtenidos coloreando partículas de resina de copolímeros a base de acrilonitrilo con colorantes fluorescentes básicos. Los nombres comerciales específicos de estos incluyen la serie Sinloihi Color SF (fabricada por Sinloihi Co., Ltd.), la serie NKW y NKP (fabricada por Nippon Fluorescent Chemical Co., Ltd.) y similares.
- Las materias colorantes anteriores pueden usarse solas respectivamente o en combinación de dos o más clases de estas. El contenido de la materia colorante basado en la cantidad total de la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura se encuentra normalmente en un intervalo del 0.5 % al 30 %, preferiblemente del 1 % al 15 %.
- 20 Si el contenido de la materia colorante anterior es menor que el 0.5 %, la composición de la tinta tiene un color claro o el tono de la escritura se vuelve indefinido en un caso determinado. Por otro lado, si la materia colorante se añade en un exceso del 30 %, se produce una escritura inferior en un caso determinado. En consecuencia, no se prefieren ninguno de los dos.
- 25 El disolvente orgánico soluble en agua que se puede usar incluye, por ejemplo, glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, 3-butilenglicol, tiodietilenglicol y glicerina, etilenglicol monometil éter, dietilenglicol monometil éter y similares, y el disolvente soluble en agua se puede usar solo o en una mezcla. El contenido de los disolventes orgánicos solubles en agua anteriores es preferiblemente del 5 % al 40 % basado en la cantidad total de la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura.
- 30 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención puede contener adecuadamente, además de la celulosa oxidada, la materia colorante y el disolvente orgánico soluble en agua descritos anteriormente, un dispersante, un lubricante, un modificador de pH, un antioxidante, un conservante o un fungicida, y similares, así como agua (como agua del grifo, agua depurada, agua destilada, agua desionizada y agua purificada) como un resto que es un disolvente, siempre que los efectos de la presente invención no empeoren.
- 35 Cuando se usa el pigmento como materia colorante, se usa preferiblemente el dispersante. El dispersante tiene la acción de adsorberse en la superficie del pigmento para mejorar la afinidad de este con el agua y dispersar de forma estable el pigmento en agua. Como dispersante se usan tensioactivos no iónicos y aniónicos y resinas solubles en agua. Se usan preferiblemente polímeros solubles en agua.
- 40 El lubricante incluye tensioactivos no iónicos, como ésteres de ácidos grasos de polioles que también se usan como agentes de tratamiento de superficies para pigmentos, ésteres de ácidos grasos superiores de azúcares, ésteres de ácidos grasos superiores de polioxialquileo y ésteres de ácido alquilfosfórico, tensioactivos aniónicos, como sales de ácido alquilsulfónico y sales de ácido alquilarilsulfónico de amidas de ácidos grasos superiores, derivados de polialquilenglicoles, tensioactivos fluorados, siliconas modificadas con poliéter y similares.
- 45 El modificador de pH incluye amoníaco, urea, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, sales de metales alcalinos de ácido carbónico y ácido fosfórico, como tripolifosfato de sodio, y carbonato de sodio, hidratos de metales alcalinos, como hidróxido de sodio.
- También, el antioxidante incluye benzotriazol, toliltriazol, nitrito de diciclohexilamonio, saponinas y similares, y el conservante o el fungicida incluye fenol, omadina de sodio, benzoato de sodio, compuestos de base de bencimidazol y similares.
- 50 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención se puede preparar combinando adecuadamente la celulosa oxidada, la materia colorante, el disolvente orgánico soluble en agua y los otros componentes respectivos, cada uno descrito anteriormente de acuerdo con los usos de las tintas para instrumentos de escritura (como bolígrafos y rotuladores) para agitar y mezclar componentes por medio de un dispositivo de agitación, como un homomezclador, un homogeneizador y un dispersor, y eliminar, si es necesario, partículas gruesas en la composición de tinta mediante filtración o separación centrífuga.

En el caso de un bolígrafo de tinta acuosa, el bolígrafo se puede preparar cargando un cuerpo de bolígrafo de tinta acuosa equipado con una bola que tiene un diámetro de 0.18 mm a 2.0 mm con la composición de tinta acuosa anterior para un instrumento de escritura.

5 El cuerpo del bolígrafo de tinta acuosa usado no debe estar específicamente restringido siempre que el cuerpo del bolígrafo esté equipado con una bola que tenga un diámetro que se encuentre dentro del intervalo descrito anteriormente, y se prefiere particularmente un bolígrafo de tinta acuosa equipado con un recambio que tenga una punta de acero inoxidable (provista de una bola de carburo cementado) en un punto, que se termina cargando un depósito de tinta de un tubo de polipropileno con la composición de tinta acuosa descrita anteriormente.

10 Además, en la presente invención, la tinta que tiene una viscosidad particularmente alta debe usarse para proporcionar líneas dibujadas con buena calidad, y la viscosidad límite de la tinta que se deriva de la ecuación de Casson debe controlarse a 16 mPa·s o menos, pero más de 10 mPa·s desde el punto de vista de evitar un fenómeno de desdoblamiento que es probable que se produzca cuando la velocidad de escritura se vuelve rápida.

La «viscosidad límite» en la presente invención es un valor de viscosidad que se muestra cuando la velocidad de cizallamiento es infinita, y la viscosidad límite (η^∞) se ha calculado a partir de la siguiente ecuación de Casson:

15
$$\tau^{1/2} = (\eta^\infty)^{1/2} \cdot D^{1/2} + (\tau_0)^{1/2}$$

(en donde τ : tensión de cizallamiento (Pa); D: velocidad de cizallamiento (s^{-1}); η^∞ : viscosidad límite (mPa·s); y τ_0 : rendimiento (Pa)).

20 La tensión de cizallamiento (τ) se puede calcular a partir de la velocidad de cizallamiento (D) y el valor medido (25 °C) de la viscosidad. El rendimiento (τ_0) se obtiene representando gráficamente las raíces cuadradas respectivas de los valores de las velocidades de cizallamiento: las tensiones de cizallamiento (valores medidos) medidas en dos o más puntos para obtener una línea recta y elevando al cuadrado la intersección de la línea recta. También, la viscosidad límite (η^∞) se determina como un gradiente de una línea recta obtenida por representación gráfica (representación gráfica de Casson) de las raíces cuadradas de las tensiones de cizallamiento frente a las raíces cuadradas de las velocidades de cizallamiento (particularmente en una región de alta velocidad de cizallamiento).

25 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención se proporciona con una viscosidad límite que se encuentra en el intervalo descrito anteriormente, por lo que se puede lograr una buena calidad de línea dibujada incluso cuando se usa tinta que tiene una alta viscosidad, o la velocidad de escritura se vuelve rápida.

30 En la presente invención, la celulosa oxidada tiene que dispersarse uniformemente para controlar la viscosidad límite descrita anteriormente a 16 mPa·s o menos. No se puede dispersar en un estado suficientemente homogéneo mediante un dispositivo simple, como un dispersor, y es difícil controlar la viscosidad límite a 16 mPa·s o menos.

35 Las condiciones de agitación se ajustan a las condiciones adecuadas para dispersar homogéneamente la celulosa oxidada por medio de, por ejemplo, un molino de perlas, un homomezclador, un homogeneizador, un homogeneizador de alta presión, un homogeneizador ultrasónico, un dispositivo de atomización sin medios húmedos de alta presión, y similares que pueden llevar a cabo un fuerte cizallamiento, por lo que la viscosidad límite puede controlarse a 16 mPa·s o menos.

40 Además, en la presente invención se obtiene una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que es excelente en la estabilidad de almacenamiento de las partículas, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, capacidad de seguimiento, calidad de las líneas dibujadas, aunque tiene una baja viscosidad, controlando una viscosidad límite a 16 mPa·s o menos y regulando un valor de viscosidad (25 °C) a una velocidad de cizallamiento de $3.83 s^{-1}$ para 100 mPa·s a 3000 mPa·s y un valor de viscosidad (25 °C) a una velocidad de cizallamiento de $383 s^{-1}$ para 10 mPa·s a 40 mPa·s, respectivamente.

45 En la presente invención, si no se tienen en cuenta los intervalos de los respectivos valores de viscosidad a las respectivas velocidades de cizallamiento descritas anteriormente, en ciertos casos se produce un desdoblamiento de líneas cuando la viscosidad límite descrita anteriormente excede de 10 mPa·s, pero controlar los respectivos valores de viscosidad a las velocidades de cizallamiento respectivas descritas anteriormente a los intervalos limitados conduce a proporcionar la composición de tinta acuosa prevista para un instrumento de escritura incluso cuando la viscosidad límite excede de 10 mPa·s, como en el caso de la presente invención.

50 Si los respectivos valores de viscosidad a las respectivas velocidades de cizallamiento descritas anteriormente son menores que los valores mínimos (menos de 100 mPa·s y menos de 10 mPa·s), la propiedad de escritura con el paso del tiempo es inferior. Por otro lado, si los valores exceden de los valores máximos (exceden de 3000 mPa·s y exceden de 40 mPa·s), la calidad de las líneas dibujadas es inferior (desdoblamiento de líneas) y, por tanto, el valor excedido no es deseable.

55 Los contenidos respectivos de celulosa oxidada y agua, y el modo de dispersión de estos se combinan adecuadamente para controlar los valores de viscosidad respectivos a las velocidades de cizallamiento respectivas descritas

anteriormente en los intervalos limitados, por lo que se puede preparar la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que tiene los respectivos valores de viscosidad controlados en los intervalos adecuados a las velocidades de cizallamiento respectivas.

5 Un método de producción para la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención no es específicamente diferente de los métodos de producción para otras composiciones de tinta acuosa, y la composición de tinta acuosa se puede producir mediante los métodos.

10 Es decir, la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención se obtiene mezclando y agitando los componentes respectivos, incluida la celulosa oxidada descrita anteriormente, particularmente ajustando las condiciones de agitación a condiciones adecuadas por medio de un molino de perlas, un homomezclador, un homogeneizador, un homogeneizador de alta presión, un homogeneizador ultrasónico, un dispositivo de atomización sin medios húmedos de alta presión y similares, que pueden llevar a cabo un fuerte cizallamiento, por lo que se puede producir una tinta tixotrópica (por ejemplo, una tinta para un bolígrafo de tinta acuosa de tinta gel).

15 También, el pH (25 °C) de la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención se controla preferiblemente entre 5 y 10 mediante un modificador de pH desde los puntos de vista de usabilidad, seguridad, estabilidad de la propia tinta y una propiedad de igualación con el depósito de tinta, y el pH se controla más preferiblemente entre 6 y 9.5.

20 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención se carga en bolígrafos, rotuladores y similares, que están equipados con puntas de pluma, como puntas de bolígrafo, puntas de fibra, puntas de fieltro y puntas de plástico.

25 El bolígrafo de la presente invención incluye plumas obtenidas cargando un depósito de tinta (recarga) para un bolígrafo con la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que tiene la composición descrita anteriormente y cargando el depósito de tinta anterior con una sustancia como seguidor de tinta, en donde la sustancia no es compatible con la composición de tinta acuosa almacenada en el depósito de tinta anterior y tiene una gravedad específica menor que la de la composición de tinta acuosa anterior, e incluye, por ejemplo, polibuteno, aceites de silicona, aceites minerales y similares.

30 Las estructuras del bolígrafo y el rotulador no deben restringirse específicamente, y las estructuras pueden ser, por ejemplo, bolígrafos y rotuladores sin tinta provistos de una estructura colectora (mecanismo de retención de tinta) en la que se usa el propio soporte como un depósito de tinta y en la que la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que tiene la constitución descrita anteriormente se llena en el soporte anterior.

35 En la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con la presente invención así constituida, la celulosa oxidada usada muestra una alta viscosidad incluso a una viscosidad baja del 0.05 % al 1.5 % en la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura y muestra un alto índice de tixotropía que es inherente a la celulosa y, por tanto, la composición de tinta acuosa ejerce un efecto de control de la reología como agente espesante y gelificante para composiciones de tinta acuosa para instrumentos de escritura en una cantidad menor que el agente espesante y gelificante de la celulosa fina convencional y la goma xantana. Además de esto, la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que es excelente en estabilidad de almacenamiento de partículas, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, capacidad de seguimiento y calidad de las líneas dibujadas aunque tiene una baja viscosidad y que es adecuada para instrumentos de escritura, como bolígrafos de tinta acuosa, se obtiene controlando la viscosidad límite derivada de la ecuación de Casson a más de 10 mPa·s y 16 mPa·s o menos y regulando un valor de viscosidad (25 °C) a una velocidad de cizallamiento de 3.83 s⁻¹ para 100 mPa·s a 3000 mPa·s y un valor de viscosidad (25 °C) a una velocidad de cizallamiento de 383 s⁻¹ para 10 mPa·s a 40 mPa·s, respectivamente.

Ejemplos

45 A continuación, la presente invención se explicará con mayor detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limitará a los ejemplos que se muestran a continuación.

Ejemplos 1 a 7 y ejemplos comparativos 1 a 9

(Los ejemplos 1 a 5 son para referencia)

50 La celulosa oxidada que tiene las siguientes propiedades físicas se usó para preparar las cantidades prescritas de las respectivas composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura de acuerdo con las composiciones de mezcla que se muestran en la siguiente tabla 1 mezclando y agitando los componentes por un método húmedo por medio de un dispositivo de atomización sin medios húmedos a alta presión (Nano Vater fabricado por Yoshida Kikai Co., Ltd.) mientras se cambian adecuadamente las condiciones de agitación (una fuerza de cizallamiento, una presión y un tiempo de agitación) y se lleva a cabo la filtración mediante un filtro de bolsa de 10 μm. Los valores de pH de la composición de tinta acuosa respectiva para un instrumento de escritura se midieron a 25 °C por medio de un medidor de pH (fabricado por HORIBA, Ltd.) para encontrar que los valores de pH se encontraban en un intervalo de 7.9 a 8.2.

Las composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura obtenidas en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 9 se usaron para medir los valores de viscosidad mediante el siguiente método.

5 Al medir los valores de viscosidad, las respectivas tintas almacenadas en una botella de vidrio a temperatura ambiente durante un mes se usaron para medir los valores de viscosidad a velocidades de cizallamiento de 3.83 s^{-1} y 383 s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por medio de un viscosímetro EMD (fabricado por Tokyo Keiki Inc.).

También, la viscosidad límite (η^∞) se calculó a partir de la ecuación de Casson que se mostró anteriormente. En concreto, se determinó la tensión de cizallamiento después de 30 segundos desde que se inició la medición de las viscosidades a las velocidades de cizallamiento de 3.83 s^{-1} y 383 s^{-1} , por lo que se calculó la viscosidad límite (η^∞).

10 A continuación, las composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura obtenidas en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 9 se usaron para preparar bolígrafos de tinta acuosa y similares mediante el siguiente método, y los bolígrafos se usaron para evaluar la estabilidad con el paso del tiempo, una propiedad de sedimentación del pigmento, capacidad de seguimiento y una propiedad de escritura (desdoblamiento de líneas) mediante los siguientes métodos de evaluación. Los resultados de esta se muestran en la siguiente tabla 1.

Celulosa oxidada usada:

15 Se dispersó en 150 ml de agua una pulpa de madera blanda blanqueada con ácido sulfuroso sin secar (que comprendía principalmente fibras que tenían un diámetro de fibra que excedía de 1000 nm) correspondiente a 2 g en términos de peso seco, 0.025 g de TEMPO y 0.25 g de bromuro de sodio, y luego se le añadió una solución acuosa de hipoclorito de sodio al 13 % en peso de manera que la cantidad de hipoclorito de sodio fue de 2.5 mmol basada en 20 1 g de pulpa, con lo que se inició la reacción. Se añadió gota a gota una solución acuosa de hidróxido de sodio 0.5 M durante la reacción para mantener el pH en 10.5. La reacción se consideró terminada en un momento en el que no se observó que cambiara el pH, y el agente reaccionante se filtró a través de un filtro de vidrio, seguido de cinco lavados repetidos con una cantidad suficientemente grande de agua y filtración para obtener las fibras del producto de reacción impregnadas con agua con un contenido de sólidos del 25 % en masa.

25 A continuación, se añadió agua a las fibras del producto de reacción anterior para preparar una suspensión al 2 % en masa, y la suspensión se trató durante aproximadamente 5 minutos por medio de un mezclador de paletas rotatorias. La viscosidad de la suspensión se incrementó notablemente a medida que avanzaba el tratamiento, por lo que se añadió agua poco a poco para continuar el tratamiento de dispersión por la mezcladora hasta que la concentración de sólidos alcanzó el 0.15 % en masa. La dispersión de la celulosa oxidada así obtenida con una concentración de celulosa del 0.15 % en masa se sometió a separación centrífuga para eliminar así la materia flotante, y luego se modificó la concentración 30 con agua para obtener la dispersión transparente y ligeramente viscosa de la celulosa oxidada con una concentración de celulosa del 0.1 % en masa. Se usó la celulosa oxidada obtenida por secado de la dispersión anterior. Las celulosas oxidadas que se muestran en los ejemplos respectivos y similares en la tabla 1 se muestran en términos de concentración de sólidos de las celulosas oxidadas producidas en los ejemplos respectivos y similares.

35 Se confirmó y midió el diámetro de fibra promedio numérico de las celulosas oxidadas obtenidas anteriormente mediante el siguiente método.

<Diámetro de fibra promedio numérico>

Se midió el diámetro de fibra promedio numérico de la celulosa oxidada de la siguiente manera.

40 Es decir, una muestra preparada diluyendo la celulosa oxidada mediante la adición de agua se dispersó durante 15 minutos mediante un homomezclador a 1256 rad/s ($12\,000 \text{ rpm}$), y luego la dispersión se vertió sobre una rejilla recubierta por una película de carbón que se sometió a un tratamiento hidrofílico. Esto se observó bajo un microscopio electrónico de tipo de transmisión (TEM), y se calculó el diámetro de fibra promedio numérico a partir de la imagen obtenida anteriormente para dar como resultado que el diámetro de fibra promedio numérico era de aproximadamente 140 nm.

<Confirmación de estructura cristalina de forma I de celulosa >

45 Se confirmó en el siguiente procedimiento que la celulosa oxidada usada tenía estructura cristalina de forma I de celulosa.

Es decir, se confirmó que la celulosa oxidada tenía una estructura cristalina de forma I ya que en un perfil de difracción obtenido midiendo una imagen de difracción de rayos X de gran ángulo, los picos típicos están presentes en dos posiciones en la proximidad de $2\theta = 14^\circ$ a 17° y la proximidad de $2\theta = 22^\circ$ a 23° .

Preparación de bolígrafos de tinta acuosa:

50 Las respectivas composiciones de tinta acuosa obtenidas anteriormente se usaron para preparar bolígrafos de tinta acuosa. En concreto, se usó un soporte de bolígrafo (nombre comercial: Signo UM-100, fabricado por Mitsubishi Pencil Co., Ltd.) para cargar cada una de las tintas descritas anteriormente en una recarga que comprendía un depósito de tinta hecho de polipropileno que tenía un diámetro interior de 4.0 mm y una longitud de 113 mm, una punta de acero inoxidable (bola de carburo cementado, diámetro de la bola: 0.7 mm), y una junta que conectaba el depósito anterior

ES 2 935 523 T3

con la punta, y un seguidor de tinta que comprendía un aceite mineral como componente principal se cargó en un extremo posterior de la tinta, por lo que se preparó un bolígrafo de tinta acuosa.

Método de evaluación de la propiedad de escritura con el paso del tiempo:

5 Los respectivos bolígrafos de tinta acuosa obtenidos se dejaron reposar a 50 °C durante una semana y luego se usaron para escribir, y las propiedades de escritura se evaluaron de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

Criterios de evaluación:

⊙: no se observa ningún problema en la escritura

○: se observa un poco de borrosidad al comienzo de la escritura, pero no se observa ningún problema después

Δ: las líneas dibujadas están un poco borrosas y pálidas

10 X: no se puede escribir

Método de evaluación de la resistencia a la sedimentación del pigmento:

15 Las respectivas composiciones de tinta acuosa obtenidas anteriormente se pusieron en un tubo de ensayo y se sometieron a un tratamiento de separación centrífuga durante 10 minutos a 523 rad/s (5000 rpm), y luego la tinta del tubo de ensayo se repartió en un lado superior y un lado inferior para observar los colores de esta y evaluar ambos lados de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

Criterios de evaluación:

⊙: sin diferencia de intensidad entre los lados superior e inferior

○: se observa una pequeña diferencia cuando ambos lados se ponen uno al lado del otro para observar los colores, pero hasta tal punto que apenas se encuentra diferencia

20 Δ: se observa diferencia entre los lados superior e inferior, pero la intensidad se mantiene hasta cierto punto

X: aparentemente, el lado superior es pálido y el lado inferior es profundo. El estado dibujado se evaluó visualmente.

Método de evaluación de la calidad de las líneas dibujadas (desdoblamiento de líneas):

25 Las composiciones de tinta se cargaron en los bolígrafos de tinta acuosa descritos anteriormente en los ejemplos 1 a 3 y 5 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 y 7 a 9 y en bolígrafos para herramientas de corrección CLN-250 (fabricados por Mitsubishi Pencil Co., Ltd.) en el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 6, y los respectivos bolígrafos de tinta acuosa y bolígrafos para herramientas de corrección se usaron para escribir en un papel para un ensayo de escritura a mano y evaluar los estados de esta (desdoblamiento de líneas) de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

Criterios de evaluación:

30 ⊙: no se observa desdoblamiento de líneas

○: se observa un ligero desdoblamiento de líneas, pero hasta tal punto que el desdoblamiento de líneas no es notable

×: se observa claramente el desdoblamiento de líneas

Método de evaluación de la capacidad de seguimiento:

35 Las composiciones de tinta se cargaron en los bolígrafos de tinta acuosa descritos anteriormente en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 9 y en bolígrafos para herramientas de corrección CLN-250 (fabricado por Mitsubishi Pencil Co., Ltd.) en el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 6, y los respectivos bolígrafos de tinta acuosa y bolígrafos para herramientas de corrección se usaron para escribir en un papel de escritura basado en el estándar ISO a mano
40 alzada a una velocidad triple, una velocidad doble y una velocidad ordinaria, respectivamente, y evaluar las líneas dibujadas respectivas de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

Criterios de evaluación:

⊙: no se observa borrosidad incluso al escribir a una velocidad triple para que sea posible escribir de forma fluida y estable

45 ○: no se observa borrosidad al escribir tanto a una velocidad ordinaria como a una velocidad doble para que sea posible escribir de forma fluida y estable

ES 2 935 523 T3

Δ : el salto de línea aparente se produce al escribir a una velocidad doble, pero las líneas se pueden escribir a una velocidad ordinaria

\times : la tinta no sigue la escritura a una velocidad ordinaria y provoca saltos de línea

Tabla 1

(cantidad total: 100 % en masa)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo compar. 1.	Ejemplo compar. 2
Pigmento	8	8	8		8	8	8	8	8
				15					
Pigmento dispersante	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	0.19	0.3	0.18	0.35	0.1	0.25	0.32		
Espesante								0.3	0.37
Lubricante	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Agente antiséptico	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Antioxidante	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Modificador pH	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Disolvente orgánico soluble en agua	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Agua	68.41	68.3	68.42	61.25	68.5	68.35	68.28	68.3	68.23
Viscosidad (mPa.s)	614	1434	397	2278	164	144	363	602	1370
	18	25	19	39	14	24	24	29	49
Viscosidad límite (mPa.s)	4	2	7	3	7	16	11	11	13
Propiedad de escritura con el paso del tiempo	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙	x	○
Resistencia a la sedimentación del pigmento	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙	Δ	○
Calidad de líneas dibujadas (desdoblamiento de líneas)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	x
Capacidad de seguimiento	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○

Tabla 1 (continuación)

(cantidad total: 100 % en masa)										
	Ejemplo compar. 3	Ejemplo compar. 4	Ejemplo compar. 5	Ejemplo compar. 6	Ejemplo compar. 7	Ejemplo compar. 8	Ejemplo compar. 9			
Pigmento	8	8	8		8	8	8			
ROJO FUJI 2510 (fabricado por Fuji Pigment Co., Ltd.)										
Pigmento dispersante	6	6	6	15	6	6	6			
Óxido de titanio KR-380N (fabricado por Titan Kogyo, Ltd.)										
JONCRYL 61J (fabricado por BASF Japan Ltd.)					0.003	1.8	1.3			
Espesante		0.2		0.4						
Celulosa oxidada										
Goma xantana KELSAN S (fabricada por Sansho Co., Ltd.)										
HIVISWAKO #105 (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)	0.25									
Carboximetilcelulosa (CMC, Sunrose F30MC, fabricada por Nippon Paper Industries Co., Ltd.)			0.8							
Lubricante	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
RD-510Y (fabricado por Toho Chemical Industry Co., Ltd.)										
Agente antiséptico	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
Bioden 421 (fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.)										
Antioxidante	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
Benzotriazol										
Modificador pH	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4			
Trietanolamina										
Disolvente orgán. soluble en agua	15	15	15	15	15	15	15			
Propilenglicol										
Agua	68.35	68.4	67.8	67.2	68.597	66.8	67.3			
Agua destionizada										
Viscosidad (mPa·s)	371	358	102	2151	38	13421	8603			
3.83/s										
383/s	55	23	83	64	9	216	154			
Viscosidad límite (mPa·s)	37	10	81	14	7	13	12			
Propiedad de escritura con el paso del tiempo	Δ	x	Δ	Δ	x	○	○			
Resistencia a la sedimentación del pigmento	Δ	x	x	○	○	⊙	⊙			
Calidad de líneas dibujadas (descoblamiento de líneas)	x	⊙	x	x	⊙	x	x			
Capacidad de seguimiento	○	⊙	○	Δ	⊙	x	x			

Como es evidente a partir de los resultados resumidos en la tabla 1 mostrada anteriormente, ha quedado claro que las composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura preparadas en los ejemplos de referencia 1-5 y los ejemplos 6 y 7 de acuerdo con la presente invención se mantienen en propiedades de escritura satisfactorias con el paso del tiempo, sin una propiedad de sedimentación de pigmentos y con excelente capacidad de seguimiento y calidad de las líneas dibujadas.

Para observar individualmente los ejemplos comparativos se usó goma xantana en los ejemplos comparativos 1, 2, 4 y 6; el polímero de carboxivinilo se usó en el ejemplo comparativo 3; la carboximetilcelulosa (CMC) se usó en el ejemplo comparativo 5; el contenido de celulosa oxidada está fuera del alcance de la presente invención en los ejemplos comparativos 7 y 8; el contenido de la celulosa oxidada está dentro del alcance de la presente invención, y el valor límite de la viscosidad está dentro del alcance de la presente invención, pero los valores de viscosidad respectivos a las velocidades de cizallamiento de 3.83 s^{-1} y 383 s^{-1} está fuera del alcance de la presente invención en el ejemplo comparativo 9. Ha quedado claro que, en los casos anteriores, los resultados satisfactorios no se obtienen en ninguna de las propiedades de escritura con el paso del tiempo, la resistencia a la sedimentación del pigmento, la capacidad de seguimiento y la calidad de las líneas dibujadas.

(Ejemplo de ensayo 1)

Se examinó la relación de la velocidad de cizallamiento con la viscosidad en la celulosa oxidada usada en la presente invención (ejemplos 1 a 7) y la goma xantana usada en los ejemplos comparativos 1, 2, 4 y 6. Es decir, se preparó una solución acuosa de goma xantana al 1 % y una dispersión de celulosa oxidada al 0.5 % para medir las viscosidades a las velocidades de cizallamiento de 3.83 s^{-1} , 38.3 s^{-1} y 383 s^{-1} mediante un viscosímetro tipo EMD (fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.). Los resultados de esta se muestran en la fig. 1.

Observando los resultados mostrados en la fig. 1, se ha encontrado que tanto la celulosa oxidada como la goma xantana muestran un flujo pseudoplástico en el que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento y que la celulosa oxidada usada en la presente invención muestra una alta viscosidad en reposo, pero muestra una característica de flujo en la que la viscosidad se reduce extremadamente al fluir y su comportamiento cambia en gran medida.

Examinando exhaustivamente los resultados resumidos en la tabla 1 y los resultados mostrados en la fig. 1 cada uno descrito anteriormente, ha quedado claro que las composiciones de tinta acuosa para un instrumento de escritura que contiene celulosa oxidada y que tiene una viscosidad límite de $16 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ o menos derivada de la ecuación de Casson, un valor de viscosidad ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) de $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a una velocidad de cizallamiento de 3.83 s^{-1} y un valor de viscosidad ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) de $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a una velocidad de cizallamiento de 383 s^{-1} , respectivamente, son excelentes en la estabilidad de almacenamiento de las partículas, una propiedad de escritura con el paso del tiempo, la capacidad de seguimiento y la calidad de las líneas dibujadas, aunque tienen una baja viscosidad, en comparación con las composiciones de tinta acuosa que contienen espesantes y gelificantes convencionales, como goma xantana.

Aplicabilidad Industrial

Se obtiene una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que es adecuada para instrumentos de escritura, como bolígrafos y rotuladores de tinta acuosa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura que contiene del 0.05 % al 1.5 % en masa de celulosa oxidada y que tiene una viscosidad límite mayor que 10 mPa·s y 16 mPa·s o menos derivada de la ecuación de Casson, un valor de viscosidad de 100 mPa·s a 3000 mPa·s a una velocidad de cizallamiento de 3.83 s^{-1} y un valor de viscosidad de 10 mPa·s a 40 mPa·s a una velocidad de cizallamiento de 383 s^{-1} , en donde los valores de viscosidad y la viscosidad límite se determinan como se describe en la presente memoria.
2. La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura como se describe en la reivindicación 1, en donde la celulosa oxidada tiene un diámetro de fibra promedio numérico de 2 nm a 150 nm.
- 10 3. Un instrumento de escritura cargado con la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura como se describe en la reivindicación 1 o 2.

Velocidad de cizallamiento (/s)	Goma xantana solución acuosa al 1 %	Celulosa oxidada dispersión al 0.5 %
3.83	213	536
38.3	49	52
383	22.2	8.7

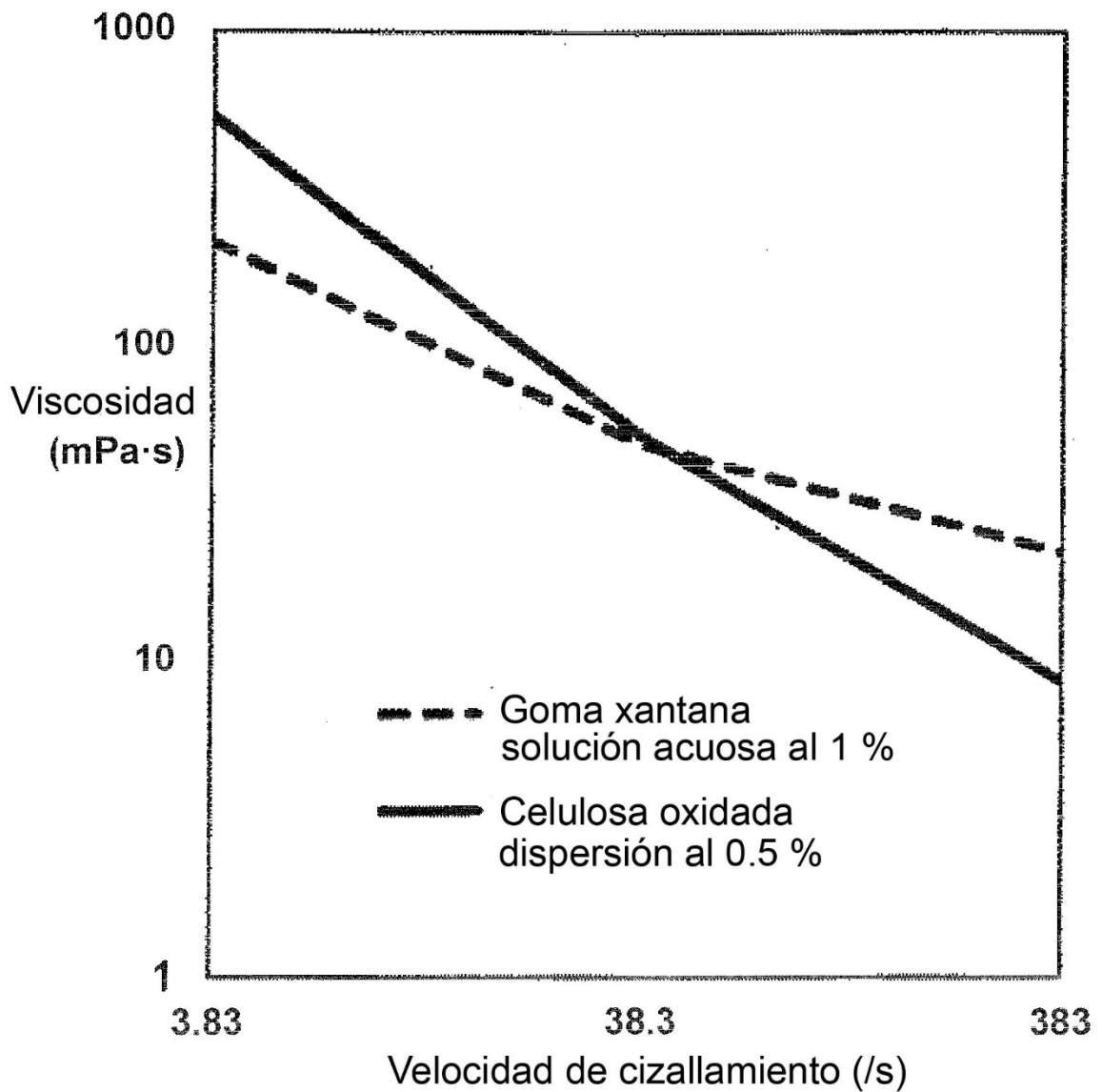


Fig. 1