



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1894348 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200480028812.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2004.08.12

CN 1109481 A, 1995.10.04, 全文.

(30) 优先权数据

CN 1152327 A, 1997.06.18, 全文.

60/508,095 2003.10.02 US

JP 6049397 A, 1994.02.22, 摘要.

(85) PCT申请进入国家阶段日

US 4128508 A, 1978.12.05, 全文.

2006.04.03

JP 59124966 A, 1984.07.19, 摘要.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 邓军谋

PCT/US2004/026118 2004.08.12

(87) PCT申请的公布数据

W02005/040290 EN 2005.05.06

(73) 专利权人 桑福德有限合伙人公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 关颖琛 J·朱

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09D 10/00 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

变色修正液

(57) 摘要

提供了改进的变色修正液，其包括与变色 pH 指示剂结合的挥发性碱或挥发性酸，全都在水基流体或者系统中。当该流体干燥时，挥发性碱或酸与水一起蒸发，pH 变色指示剂从有色状态变为透明状态。对于白纸，使用白色颜料，因此当溶剂水和酸或碱蒸发时，该流体从有色状态变为白色最终状态。可使用不同色彩的颜料以匹配特定的纸或底物的颜色。

1. 一种变色修正液,其包括 :

水 ;

20-60wt%的二氧化钛 ;

成膜聚合物 ;

挥发性碱 ;和

变色 pH 指示剂。

2. 权利要求 1 的变色修正液,其中挥发性碱选自三乙胺、2-氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、二甲氨基丙胺、N, N- 二甲基乙醇胺、氨和其混合物。

3. 权利要求 1 的变色修正液,其中变色 pH 指示剂选自酚酞、百里酚酞、对萘酚苯甲醇、4- 硝基苯酚、3- 硝基苯酚、邻甲酚酞、间甲酚红、百里酚蓝、间甲酚紫和其混合物。

4. 权利要求 1 的变色修正液,其中成膜聚合物选自丙烯酸胶乳、醋酸乙烯酯乙烯胶乳和其混合物。

5. 权利要求 4 的变色修正液,其中成膜聚合物含苯乙烯丙烯酸胶乳。

6. 权利要求 4 的变色修正液,其可进一步包括聚结助剂。

7. 权利要求 6 的变色修正液,其中聚结助剂选自二苯甲酸二丙二醇酯、苯甲酸异癸酯、邻苯二甲酸二 (十三) 酯、乙二醇醚和其混合物。

8. 权利要求 1 的变色修正液,其进一步包括体质颜料。

9. 权利要求 8 的变色修正液,其中体质颜料选自硅酸铝、碳酸钙、硅酸镁、硅酸钙、硅酸铝钾和其混合物。

10. 权利要求 1 的变色修正液,其中二氧化钛的量为 35 重量% -50 重量%。

11. 一种变色修正液,其包括 :

水 ;

20-60wt%的二氧化钛 ;

成膜聚合物 ;

挥发性酸 ;和

变色 pH 指示剂。

12. 权利要求 11 的变色修正液,其中挥发性酸选自乙酸、甲酸和其混合物。

13. 权利要求 11 的变色修正液,其中变色 pH 指示剂选自五甲氧基红、甲基红、甲基黄、酚酞、百里酚酞、对萘酚苯甲醇、4- 硝基苯酚、3- 硝基苯酚、邻甲酚酞、间甲酚红、百里酚蓝、间甲酚紫和其混合物。

14. 权利要求 11 的变色修正液,其中成膜聚合物选自丙烯酸胶乳、醋酸乙烯酯乙烯胶乳和其混合物。

15. 权利要求 14 的变色修正液,其中成膜聚合物含苯乙烯丙烯酸胶乳。

16. 权利要求 14 的变色修正液,其可进一步包括聚结助剂。

17. 权利要求 16 的变色修正液,其中聚结助剂选自二苯甲酸二丙二醇酯、苯甲酸异癸酯、邻苯二甲酸二 (十三) 酯、乙二醇醚和其混合物。

18. 权利要求 11 的变色修正液,其进一步包括体质颜料。

19. 权利要求 18 的变色修正液,其中体质颜料选自硅酸铝、碳酸钙、硅酸镁、硅酸钙、硅酸铝钾和其混合物。

20. 权利要求 11 的变色修正液,其中二氧化钛的量为 35 重量% -50 重量%。

21. 一种在底物上修正错误的方法,该方法包括:

用含水;20-60wt%的二氧化钛;成膜聚合物;挥发性碱和变色 pH 指示剂的变色修正液的涂层覆盖错误;和

使挥发性碱和水蒸发从而当该流体干燥时引起该流体的变色 pH 指示剂变色。

22. 权利要求 21 的方法,其中底物是白色的,并且变色修正液在干燥后是白色的,但当变色修正液是液态时,其是非白色的颜色。

23. 权利要求 21 的在底物上修正错误的方法,其中二氧化钛的量为 35 重量% -50 重量%。

24. 一种在底物上修正错误的方法,该方法包括:用含水;20-60wt%的二氧化钛;成膜聚合物;挥发性酸和变色 pH 指示剂的变色修正液的涂层覆盖错误;以及使挥发性酸和水蒸发从而当该流体干燥时引起该流体的变色 pH 指示剂变色。

25. 权利要求 24 的方法,其中底物是白色的,并且变色修正液在干燥后是白色的,但当变色修正液是液态时,其是非白色的颜色。

26. 权利要求 24 的在底物上修正错误的方法,其中二氧化钛的量为 35 重量% -50 重量%。

变色修正液

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据 35 U.S.C. § 119(e), 本申请要求美国临时专利申请 No. 60/508095 的权益, 该申请于 2003 年 10 月 2 日提交, 其公开内容在此作为参考引入。

技术领域

[0003] 公开了改进的修正液组合物。更具体地说, 公开了修正液组合物, 其在干燥时变色以指示用户何时该修正液已经充分干燥并由此可在其上书写或印刷。

背景技术

[0004] 修正液用于修正在纸、纸板及其他表面上的手写的、打字的、影印的和印刷的标记。通常, 这种修正液以液体形式被施加于表面, 然后接着使其干燥形成薄膜, 所述薄膜在表面上覆盖错误的标记。在干燥后, 然后可在修正液的涂层上书写以形成修正的标记。

[0005] 任何修正液的重要特征是能够在表面上提供薄膜或聚结的残余物, 其既可有效覆盖错误的标记而且提供接受修正标记的有效手段。覆盖标记的薄膜应该牢固地结合到纸张或底物表面, 而且也应当具有足够的柔韧性, 使得薄膜在正常的纸张处理中不会被除去或开裂。另外, 修正液不应该与修正的标记相互作用, 所述作用将产生所得薄膜的脱色或错误标记由修正液层“渗出”。

[0006] 任何修正液的另一个重要特征是该修正液的干燥速率。特别地, 干燥速率应该尽可能地快以便修正可较快地进行。取决于所施用涂层的厚度, 典型的修正液的干燥时间为 30 至 40 秒。其他期望的性能特征包括优良的贮藏性、优良的流动和粘度特性以及修正液被迅速混合和 / 或长时间保持在悬浮液状态的能力。

[0007] 早期的修正液包括有机溶剂, 但最近已经使用水基修正液, 因为它们对环境更好。一般地水基修正液包括颜料例如二氧化钛和成膜聚合物如胶乳。

[0008] 与目前水基修正液有关的一个问题是使用者不能够确定何时修正液已经充分干燥以便使用者能在其上书写。目前, 使用者被迫使用试验和错误的技术。如果使用者不等待足够的时间, 例如大于 30 秒, 使用者的笔会穿透部分干燥的薄膜, 导致错误标记部分暴露以及表面粗糙。于是使用者必须再次施加另外的修正液涂层并重新等待。

[0009] 在日本专利 No. JP6049397 中公开了一种对此问题的解决办法, 其公开了修正液制剂, 所述制剂包括水、挥发性有机溶剂如乙醇或丙酮和 pH 变色指示剂。该制剂依赖于导致 pH 变化 (混合物碱性降低, 酸性提高) 的与空气中二氧化碳的反应, 从而提供 pH 的降低, 产生 pH 变色指示剂的变色。然而, 要求两种不同的溶剂, 水和极性有机溶剂, 并且依赖于混合物与二氧化碳的相互作用产生的变色是迟缓和不可靠的。

[0010] 因此, 存在着对改进的修正液制剂的需要, 当修正液充分干燥并且准备好接受书写的或印刷的修正时, 该制剂向使用者提供可靠的视觉指示。

发明内容

[0011] 为满足以上需要,公开了改进的修正液,其在干燥时变色,从而向使用者提供可靠的指示:修正液充分干燥并且准备好接受书写或印刷形式的修正的标记。在一个实施方案中,改进的变色修正液包括作为单独溶剂的水、挥发性碱或挥发性酸、和变色 pH 指示剂。优选,变色修正液不包括大量的极性或者非极性性质的有机溶剂。

[0012] 在改进方案中,使用挥发性碱并且其选自三乙胺 (TEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)、二甲氨基丙胺 (DMAPA)、N,N-二甲基乙醇胺 (DMEA)、氨和其混合物。

[0013] 在另一改进方案中,使用挥发性酸,其包括乙酸和 / 或另外的挥发性酸如甲酸和挥发性酸的混合物。

[0014] 在另外的改进方案中,变色 pH 指示剂选自五甲氧基红、甲基红、甲基黄、酚酞、百里酚酞、对萘酚苯甲醇、4-硝基苯酚、3-硝基苯酚、邻甲酚酞、间甲酚红、百里酚蓝、间甲酚紫和其混合物。

[0015] 在另外的改进方案中,变色修正液进一步包括成膜聚合物。在进一步的改进方案中,成膜聚合物在约 4 至约 13 的 pH 范围内是稳定的,固体含量为约 35% 至约 65%,玻璃态转化温度 (Tg) 为约 -35 至约 100°C。

[0016] 在进一步的改进方案中,成膜聚合物选自苯乙烯丙烯酸胶乳、丙烯酸胶乳、醋酸乙烯酯乙烯胶乳和其混合物。当变色修正液含挥发性酸时,成膜聚合物可选自苯乙烯丙烯酸胶乳、丙烯酸胶乳、醋酸乙烯酯乙烯胶乳、和其混合物。进一步,聚结助剂可用于促进成膜方法,尽管本文中所公开的一些聚合物可不用聚结助剂而形成薄膜。如果使用聚结助剂,增塑剂是优选的并且可选自二苯甲酸二丙二醇酯、苯甲酸异癸酯、邻苯二甲酸二 (十三) 酯和其混合物。

[0017] 在进一步的改进方案中,二氧化钛是优选的颜料并且可占修正液混合物的约 20 至约 60wt%。可使用另外的体质颜料,如硅酸铝、碳酸钙、硅酸镁、硅酸钙、硅酸铝钾和其混合物。

[0018] 所得修正液的粘度在 25°C 优选为 5 至 20000cps。然而,此范围可扩展,取决于所使用的特定的施用器,即刷子或笔尖。例如,对于刷子或泡沫施用器,在 25°C 粘度可为约 10 至约 800cps,对于修正标记器为约 5 至约 100cps,而对于笔而言,粘度为约 20 至约 20000cps,所述笔要求修正液从柔性存储器通过笔尖而被挤出。在优选的变色修正液中固体含量为约 45 至约 75wt%,更优选约 55 至约 70wt%。

[0019] 可以使用另外的添加剂如杀生物剂、消泡剂、表面张力改性剂、颜料分散剂、表面活性剂、抗沉降剂、冻熔稳定剂、增稠剂及其他本领域技术人员已知的添加剂。

具体实施方式

[0021] 按照本公开内容制备的改进的变色修正液包括水 (其作为主要溶剂,因而避免了对有机溶剂的需要和与其相关的环境忧虑)、挥发性碱或酸、和变色 pH 指示剂。优选的挥发性碱包括二亚乙基三胺 (DETA)、二甲氨基丙胺 (DMAPA)、甲氧基丙胺 (MPA)、三乙胺 (TEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)、N,N-二甲基乙醇胺 (DMEA)、氨和其混合物。如果使用挥发性酸,优选的挥发性碱是乙酸,因为其相对挥发度、低成本、环境友好和没有与其相关的不良气味。

[0022] 优选地,挥发性碱或酸占该修正液混合物的约 0.1 至约 10wt%。进一步,不同的胺的混合物可是有利的。例如,氨与 DMEA 的组合可是有效的,其中氨是一种快速挥发的胺,

而 DMEA 是一种缓慢挥发的 胺。进一步,可使用 TEA 与 AMP 的组合, TEA 是快速挥发的胺,而 AMP 是缓慢挥发的胺。

[0023] 优选的变色 pH 指示剂包括五甲氧基红、甲基红、甲基黄、酚酞、百里酚酞、对萘酚苯甲醇、4- 硝基苯酚、3- 硝基苯酚、邻甲酚酞、间甲酚红、百里酚蓝、间甲酚紫和其混合物。

[0024] 修正液也应该包括成膜聚合物并且可能包括成膜助剂或聚结助剂。适合的成膜聚合物在约 4 至约 13 的 pH 范围内是稳定的, 固体含量为约 35% 至约 65%, 玻璃态转化温度 (T_g) 为约 -35 至约 100°C。合适的成膜聚合物包括 Pliotech™ 7822 或 7217(丙烯酸胶乳, 售自 Eliokem), Joncroyo™ 537, 617, 1907, 2561, 2646 或 2660(丙烯酸胶乳, 售自 Johnson Polymers), Jonrez™ 2051, 2080, 2008 或 2005(苯乙烯丙烯酸胶乳, 售自 Westvaco), Durvace™ FT-3020(醋酸乙烯酯乙烯胶乳, 售自 Reichhold), Ucar™ 胶乳(售自 Don Chemical) 及其他满足上述条件的胶乳。适合的聚结助剂包括 Benzoflex™ 9-88(二苯甲酸二丙二醇酯, 售自 Velsicol Chemical Corp.) Velate™ 262 和 368(苯甲酸异癸酯, 也售自 Velsicol Chemical Corp.), Texanol™(酯醇, 售自 EastmanChemical), Jayflex™(邻苯二甲酸二 (十三) 酯, 售自 Exxon MobilChemical)。

[0025] 优选的颜料是二氧化钛, 其量为约 20 至约 60wt%, 优选约 35 至约 50wt%。适合的二氧化钛颜料包括 Ti-Pure™ R-931, 902, 706(售自 DuPont), Tioide™ R-XL, TR90(售自 Huntsman), Kronos™ 2131(售自 Kronos), 和 Tipaque™ R930, R-980(售自 Ishihara) 和许多其它满足上述条件的二氧化钛颜料。也可使用体质颜料(extender pigment), 并且适合的体质颜料包括但不限于硅酸铝、碳酸钙、硅酸镁、硅酸钙、硅酸铝钾和其混合物。

[0026] 将通过以下实施例最好地说明变色修正液制剂。

[0027] 实施例 1

[0028] 137.5g Kronos 2131 二氧化钛颜料分散于 55g 水和适量的颜料分散剂以及消泡剂中。然后, 在搅拌下, 添加 40g Pliotec 7822 胶乳、2g TXIB 聚结剂、2g AMP-95 和 2g DMAPA、0.6g 酚酞 pH 指示剂及其他添加剂。所得流体可通过刷子和 / 或泡沫施用器被施加于纸, 用于修正。

[0029] 实施例 2

[0030] 在 60g 水与颜料分散剂和消泡剂中, 添加并分散 137.5g TiPure R- 902 二氧化钛。然后使 25.4g Joncryl 2646 和 6.7g Joneryl 537 胶乳、4g DMAPA、0.6g 邻甲酚酞及其他添加剂混合。修正液通过刷子和 / 或泡沫施用器施加, 用于修正。

[0031] 对如上所述制备的修正液进行室温和加速老化实验。两种流体显示出优良的稳定性。

[0032] 虽然仅阐述了某些实施方案, 但上述描述使得替代的实施方案和各种修改对于本领域技术人员是显而易见的。在本公开内容的精神和范围内, 这些及其他备选方案被认为是等价的。