



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143364 B

(45)授权公告日 2019.04.09

(21)申请号 201480015058.1

(72)发明人 颖琛·文森·关

(22)申请日 2014.03.11

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105143364 A

代理人 章蕾

(43)申请公布日 2015.12.09

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09D 11/16(2014.01)

13/834,646 2013.03.15 US

C09D 11/17(2014.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.14

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/023304 2014.03.11

CN 101578339 A, 2009.11.11,

CN 101959974 A, 2011.01.26,

CN 1694929 A, 2005.11.09,

CN 101743284 A, 2010.06.16,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/150453 EN 2014.09.25

审查员 严玉芝

(73)专利权人 桑福德有限合伙公司
地址 美国伊利诺伊州

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

金属墨水组合物和含有所述金属墨水组合物的书写仪器

(57)摘要

提供用于毛细作用标记器的金属墨水组合物。更确切地说,金属墨水组合物包括极性溶剂、封装金属颜料以及树脂组分。

1. 一种墨水组合物,其包含:

- (a) 极性质子溶剂;
- (b) 分散于所述溶剂中的金属颜料;以及
- (c) 溶解于所述溶剂中的树脂组分,

其中以所述墨水组合物的总重量计,所述极性质子溶剂是以30wt%到95wt%的量存在,所述金属颜料包含用实质上不溶于所述溶剂的涂料封装的金属粒子,其中所述金属粒子的所述涂料在所述溶剂中的溶解度小于1mg/mL,并且所述涂料包含二氧化硅,

其中所述墨水组合物实质上不含含有实质上疏水性结构域的树脂,其中所述墨水组合物含有小于0.50wt%的所述树脂,且

其中术语“实质上疏水性”是指不完全可溶于极性溶剂的树脂,并且典型地将基于所述树脂在用于墨水组合物的溶剂系统中的溶解度,且含有实质上疏水性结构域的所述树脂具有小于3重量%的在所述极性质子溶剂中的溶解度。

2. 根据权利要求1所述的墨水组合物,其中所述溶剂是醇溶剂。

3. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述溶剂包含一或多种C1到C15醇。

4. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述金属颜料包含选自以下组成的群组的金属颜料:铜;锌;铝;青铜;云母;铜、锌、铝和青铜的氧化物;以及铜、锌、铝和青铜的阳极化物。

5. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述金属颜料包含铝。

6. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述金属颜料包含铜/锌合金。

7. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述墨水组合物在25℃下的粘度小于40厘泊。

8. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述金属颜料具有实质上平坦的形态,其中所述实质上平坦的形态极薄,其具有在颜料粒子直径的1/5与1/250之间的厚度。

9. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述金属颜料的平均厚度在0.01微米到1微米之间。

10. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述金属颜料的平均直径在0.5微米与12微米之间。

11. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中以所述墨水组合物的所述总重量计,所述金属颜料是以在5wt%与40wt%之间的量存在。

12. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中以所述墨水组合物的所述总重量计,所述墨水组合物的总树脂组分含量是在1wt%与20wt%之间。

13. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述树脂组分包含一或多种选自以下组成的群组的树脂:聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、虫胶树脂、萜烯酚醛树脂、酮-醛缩合树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂以及其混合物。

14. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述涂料包含有机聚合物。

15. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述极性质子溶剂包含C2-C5醇,并且所述金属颜料包含用包含二氧化硅的涂料封装的铝粒子。

16. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中以所述墨水组合物的所述总重量计,所述极性质子溶剂是以40wt%到90wt%的量存在。

17. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述涂料是由二氧化硅组成。

18. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述涂料与所述极性质子溶剂接触。

19. 根据权利要求1或2所述的墨水组合物,其中所述溶剂包含一或多种C2-C5醇。

20. 根据权利要求14所述的墨水组合物,其中所述有机聚合物是脲醛聚合物。

21. 一种标记器,其包含:

墨水储集器和多孔尖端,

所述墨水储集器含有墨水组合物,所述墨水组合物包含根据权利要求1到20中任一权利要求所述的墨水组合物。

22. 一种做出书写标记的方法,其包含:

提供包含墨水储集器和多孔尖端的毛细作用标记器,所述墨水储集器含有根据权利要求1到20中任一权利要求所述的墨水组合物;以及

使所述毛细作用标记器的所述尖端与衬底表面接触以做出书写标记。

23. 根据权利要求21所述的标记器,其中所述墨水储集器用包含聚丙烯或高密度聚乙烯的薄片缠绕。

金属墨水组合物和含有所述金属墨水组合物的书写仪器

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及供用于毛细作用标记器的金属墨水组合物。更确切地说,本发明涉及一种包含极性溶剂、封装金属颜料以及树脂组分的金属墨水组合物。

背景技术

[0002] 能够做出含有金属颜料的书写标记的书写仪器是已知的。举例来说,已经研发出能够做出含有金属颜料的书写标记的阀作用标记器。典型地,此类阀作用标记器利用弹簧加载式尖端,其在被按下(例如抵靠着书写表面)时打开墨水储集器的阀门,从而使墨水从墨水储集器流动到尖端。

[0003] 与常规毛细作用标记器相比,阀作用标记器需要更多部件,并且因此其制造更为复杂并且昂贵。另外,阀作用标记器的问题在于当所述阀作用标记器不在使用中时金属颜料往往会沉降到墨水储集器底部。因此,使用者通常必须在使用标记器之前猛烈摇晃所述标记器以便实现金属颜料在整个墨水组合物中的分布,从而确保递送到标记器尖端的墨水组合物含有足够量的金属颜料以产生所需视觉效果。此外,使用者在不用标记器进行书写的情况下典型地无法检验金属颜料是否已经充分分布于整个墨水组合物中,因为标记器筒是不透明的。使用者还必须接着用足够的力抵靠着书写表面按下尖端以打开墨水储集器的阀门并且使墨水组合物递送到尖端(如上文所描述)。此类力可能导致尖端过度磨损以使得使用所述尖端产生的任何书写标记随时间推移而频繁地变模糊。鉴于前述,需要递送金属墨水组合物的其它方法。

[0004] 常规毛细作用标记器典型地含有纤维墨水储集器和与其流体连通的尖端。此类标记器典型地包括低粘度墨水组合物,因为粘合力(在墨水组合物与储集器和/或尖端的沟壁之间)必须大于墨水组合物的内聚力以准许组合物通过毛细作用移动。将金属颜料(例如包括各种金属颜料,如铝和青铜薄片)并入用于毛细作用标记器的低粘度墨水组合物中通常具有挑战性,因为此类金属颜料往往会如上文所阐述地从墨水组合物中沉降出来。即使当金属颜料充分悬浮于墨水组合物中时,标记器的纤维常常不合需要地“过滤”金属颜料并且随时间推移而被堵塞。因此,随时间推移,标记器可能不能做出含有金属颜料的书写标记。

[0005] 宫本(Miyamoto)的美国专利第6,120,590号公开了含有具有金属光泽色彩的水基触变凝胶墨水的圆珠笔。然而,此类触变凝胶墨水过于粘稠而无法成功地经调适用于包括常规毛细作用标记器的多种书写仪器中。

[0006] 然而,包括含有金属颜料的墨水的毛细作用标记器是所属领域中已知的。塞克斯顿(Sexton)的美国专利第7,135,507号公开了含有包括金属颜料和特定乙内酰脲-甲醛共聚物成膜树脂(任选地)以及着色剂、pH调节剂、抗沉降剂或防腐剂中的一或多者的水性分散液的墨水的毛细作用标记器。另外,塞克斯顿的美国专利第7,297,729号公开了含有包括硝基溶剂、成膜树脂、颜料或染料以及任选的衬底湿润剂的墨水的毛细作用标记器。再者,苏赫纳(Sukhna)的美国专利第6,402,412号公开了用于毛细作用标记器的水性墨水,其包括永久性水基粘合剂、具有亚微米粒径的彩色经着色永久性水基分散液、具有特定粒径的

铝分散液、润湿剂、表面活性剂、抗沉降添加剂、防腐剂以及pH调节剂。然而,过于频繁地,含有已知墨水配制品的毛细作用标记器不持续合理的时间量递送实质上均质的墨水组合物(在所述产品的使用寿命期间更是如此),并且往往会堵塞。认为此类问题可部分归因于常用于书写组合物的金属颜料的密度、尺寸、形态以及表面处理。

[0007] 此外,常规金属标记器墨水组合物常常包括具有实质上疏水性结构域的树脂。尽管此类树脂通常对于促进从标记器毛细作用墨水递送系统的金属颜料递送是必要的,但这些树脂(至少部分由于其实质上疏水性的结构域)不易于在极性(确切地说,醇)溶剂中溶解,并且因此必须使用显著非极性的溶剂。不幸的是,已经发现用于这些组合物的腐蚀性非极性溶剂溶胀和/或侵蚀由廉价热塑性塑料(如聚丙烯和聚乙烯)制成的标记器组件。因此,需要使用更昂贵的由工程热塑性塑料(如尼龙)制造的热塑性组件以获得含有这些常规金属墨水组合物的毛细作用标记器。

发明内容

[0008] 本发明提供一种金属墨水组合物,其包含极性溶剂、分散于所述溶剂中的金属颜料以及溶解于所述溶剂中的树脂组分,其中所述金属颜料包含用实质上不溶于所述溶剂的涂料封装的金属粒子,并且所述涂料包含一或多个极性分子。

[0009] 在一个相关方面中,本发明提供一种包含墨水储集器和与所述墨水储集器流体连通的多孔尖端的毛细作用标记器,所述墨水储集器含有根据本发明的金属墨水组合物。

[0010] 在另一个相关方面中,本发明提供一种用金属墨水组合物做出书写标记的方法,其包含以下步骤:提供包含墨水储集器和与所述墨水储集器流体连通的多孔尖端的毛细作用标记器,所述墨水储集器含有根据本发明的金属墨水组合物;以及使毛细作用标记器的尖端与衬底表面接触以做出书写标记。

[0011] 所属领域的技术人员通过查阅以下详细描述,结合所附权利要求书而可以显而易见本发明的其它方面。虽然本发明容许有各种形式的实施例,但下文描述了本发明的特定实施例,其中应理解本发明是说明性的并且并不打算将本发明限制于本文所描述的特定实施例。

具体实施方式

[0012] 本发明提供一种金属墨水组合物,其包含极性溶剂、分散于所述溶剂中的金属颜料以及溶解于所述溶剂中的树脂组分,其中所述金属颜料包含用实质上不溶于所述溶剂的涂料封装的金属粒子,并且所述涂料包含一或多个极性分子。

[0013] 出人意料地并且出乎意料地,本发明人发现即使当墨水组合物中不存在具有实质上疏水性结构域的树脂时,从标记器到衬底递送基于极性溶剂的(例如,基于醇的)金属墨水组合物仍通过用包含一或多个极性分子的涂料封装金属粒子而得以显著改进。此外,即使当极性溶剂(其不会使得对用于标记器组件的昂贵工程热塑性塑料的使用成为必需)用作金属墨水组合物中的主要溶剂时,金属墨水组合物仍然被从标记器递送到衬底。已经发现极性溶剂与用实质上不溶于所述极性溶剂并且包含一或多个极性分子的涂料封装的金属颜料的组合尤其有利于促进含有金属颜料的实质上均匀的墨水组合物的递送,其最终结果是任何书写标记(其是使用含有根据本发明的金属墨水组合物的书写仪器,确切地说毛

细作用标记器制得)通常包括规律/均一/均匀量的金属颜料并且有利地在产品的实质上整个使用寿命中展现所需的装饰作用。确切地说,通过提供含有金属颜料的金属墨水组合物,所述金属颜料包含用实质上不溶于极性溶剂的涂料封装的金属粒子,并且其中所述涂料包含一或多个极性分子,所述金属墨水组合物能够用金属颜料引发毛细作用标记器的尖端以使得有益地避免由于加注不足(认为其可归因于颜料不合需要地在纤维墨水储集器内固着(由于金属颜料与墨水储集器纤维之间的不合需要的相互作用)以使得当试图做出书写标记时,极少的金属颜料被从尖端递送到衬底)而导致的不可接受的失败。因为前述不合需要的相互作用被最小化,在产品的寿命中有利地观察到包括规则/均一/均匀量的金属颜料的金属墨水的递送。

[0014] 在不打算受理论束缚的情况下,认为在未涂布/未封装金属颜料上发现的极性部位增加金属颜料本身之间的以及金属颜料与墨水储集器纤维之间的不合需要的相互作用的形成,从而导致颜料聚集和/或固着在纤维墨水储集器内。即使就用具有非极性烃链的脂肪酸(如硬脂酸和油酸)处理/涂布的金属颜料也已经观察到这些现象,假定地是因为脂肪酸分子可以容易地从金属颜料表面移位,从而暴露金属颜料表面上的极性部位,其可以导致墨水储集器纤维内的不合需要的相互作用的形成。还认为,用包含一或多个极性分子的涂料封装金属粒子增加金属粒子的极性。鉴于前述,用包含一或多个极性分子的涂料封装金属粒子预期将不会减轻颜料在纤维墨水储集器内不合需要的固着的问题,并且因此预期将不会改进金属墨水组合物的递送。出人意料地并且出乎意料地,用包含一或多个极性分子的涂料封装金属粒子,其中所述涂料实质上不溶于极性溶剂,实质上改进根据本发明的基于极性溶剂的金属墨水组合物的递送。

[0015] 本发明提供一种包含墨水储集器和与所述墨水储集器流体连通的多孔尖端的毛细作用标记器,所述墨水储集器含有包含极性溶剂的金属墨水组合物、分散于所述溶剂中的金属颜料以及溶解于所述溶剂中的树脂组分,其中所述金属颜料包含用实质上不溶于所述溶剂的涂料封装的金属粒子并且所述涂料包含一或多个极性分子。

[0016] 本发明进一步提供一种用根据本发明的金属墨水组合物做出书写标记的方法,所述方法包含:提供包含墨水储集器和与所述墨水储集器流体连通的多孔尖端的毛细作用标记器,所述墨水储集器含有包含极性溶剂的金属墨水组合物、分散于所述溶剂中的金属颜料以及溶解于所述溶剂中的树脂组分,其中所述金属颜料包含用实质上不溶于所述溶剂的涂料封装的金属粒子并且所述涂料包含一或多个极性分子;以及使所述毛细作用标记器的尖端与衬底表面接触以做出书写标记。

[0017] 本文中范围可以表达为从“约”或“大致”一个特定值和/或到“约”或“大致”另一个特定值。当表达此类范围时,根据本发明的另一个实施例包括从一个特定值和/或到另一个特定值。类似地,当特定值表达为近似值但使用如“约”、“至少约”或“小于约”等先行词时,应理解,所述特定值形成另一个实施例。

[0018] 树脂

[0019] 为提供适用于经由标记仪器(例如,毛细作用标记器)递送的金属墨水组合物,墨水组合物中包括树脂组分。一般来说,树脂可以在墨水具有多种功能,例如可以并入树脂以实现液体基质内的颜料润湿,可以并入树脂以便在溶剂干燥期间在墨水从液态转变到塑性状态时辅助膜形成,并且可以并入树脂以产生使颜料与各种衬底粘合通常所需的粘着

性。

[0020] 在根据本发明的金属墨水组合物中,以墨水组合物的总重量计,树脂组分典型地以约1wt%到约20wt%、约2wt%到约16wt%、约3wt%到约12wt%、约4wt%到约8wt%的范围和/或约5wt%包括于墨水中。

[0021] 合适的树脂必须示出在墨水组合物极性溶剂中的足够的溶解度。因此,适用于根据本发明的金属墨水组合物的树脂组分通常不包括实质上疏水性的区域结构域。在一个方面中,术语“实质上疏水性”是指不完全可溶于极性溶剂的树脂,并且典型地将基于树脂在用于墨水组合物的溶剂系统中的溶解度。此类具有实质上疏水性结构域的树脂通常具有小于3重量%和/或小于1重量%的在极性溶剂中的溶解度。结构上,实质上疏水性的结构域包含烃,例如包含至少10个碳原子的直链或支链烷基、环烷基、烯基、环烯基和/或芳基。不具有在墨水组合物极性溶剂中的足够溶解度的树脂通常具有构成树脂的相当大部分,例如至少30重量%、至少40重量%和/或至少50重量%的实质上疏水性的结构域。包含实质上疏水性结构域的示范性树脂包括萘烯树脂,如SYLVAGUMTMTR 105树脂(佛罗里达州杰克逊维尔市亚利桑那化学公司(Arizona Chemical, Jacksonville, FL)); 苯乙烯化萘烯树脂,如SYLVARESTMZT 105LT树脂(佛罗里达州杰克逊维尔市亚利桑那化学公司); 苯乙烯-甲基苯乙烯共聚物树脂,如SYLVARESTMSA 140(佛罗里达州杰克逊维尔市亚利桑那化学公司); 烃树脂,如百色源(BITONER) C9改性C5树脂C-2100和百色源氢化C9树脂(中国青岛市贝特公司(Bitoner, Qingdao, China)); 天然橡胶,如异戊二烯树脂、琥珀树脂、醇酸树脂、偏二氟乙烯/六氟丙烯(如维通(VITON))以及亚苯基硫醚树脂。当然,这些仅仅代表实质上疏水性的树脂并且不涵盖其每个实例。典型地,本发明的墨水组合物实质上不含含有实质上疏水性结构域的树脂,例如,墨水组合物含有小于0.50wt%、小于0.20重量%、小于0.10重量%此类树脂。

[0022] 合适的树脂包括两亲性树脂。通过具有极性与非极性区域两者,此类两亲性树脂组分可以例如促进金属墨水组合物与多种表面,包括极性与非极性表面两者的粘着性。另外,合适的树脂典型地展现各种其它有益的特性,包括(但不限于)对磨损、化学物质以及环境损害源(如光、热以及湿气)的耐受性。

[0023] 合适的树脂包括数量平均分子量(Mn)在约500道尔顿到超过1百万道尔顿、约1000道尔顿到约100,000道尔顿和/或约2000道尔顿到约10,000道尔顿范围内的树脂。给定树脂的优选数量平均分子量将取决于各种因素,包括墨水组合物的所需粘着性水平和/或所需最终粘度。

[0024] 合适的树脂包括(但不限于)一或多种选自以下各者的树脂:聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、虫胶树脂、萘烯酚醛树脂、酮-醛缩合树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂以及其混合物。合适的树脂购自积水化学有限公司(Sekisui Chemical Co., Ltd.) (日本大阪市(Osaka, Japan))、可乐丽有限公司(Kuraray Co., Ltd.) (日本东京市(Tokyo, Japan))、巴斯夫(BASF) (德国路德维希港市(Ludwigshafen, Germany))、帝斯曼利康树脂(DSM NeoResins) (荷兰瓦尔韦克市(Waalwijk, The Netherlands))、西安阿拉丁生物技术有限公司(Xi'an Aladdin Biological Technology Co., Ltd.) (中国陕西(Shaanxi, China))、亚利桑那化学公司(佛罗里达州杰克逊维尔市)以及赢创工业集团(Evonik Industries AG) (德国埃森市(Essen, Germany))。示范性商业上

可获得的树脂包括(但不限于)BL-2聚乙烯醇缩丁醛树脂(积水化学有限公司)、B-30H聚乙烯醇缩丁醛树脂(可乐丽有限公司)、庄臣(JONCRYL) 682或庄臣67苯乙烯-丙烯酸树脂(巴斯夫)、纽克雷(NEOCRYL) N819聚丙烯酸树脂(帝斯曼利康树脂)、维尔酰胺(VERSAMID) 759聚酰胺树脂(巴斯夫)、虫胶树脂(西安阿拉丁生物技术有限公司)、TP300萘烯酚醛树脂(亚利桑那化学公司)、维里普拉斯(VARIPLUS) TC酮-醛缩合树脂(赢创工业集团)、西里库珀(SILICOPUR) 聚氨酯树脂(赢创工业集团)以及维斯迪克特(VESTICOAT) UB聚酯树脂(赢创工业集团)。

[0025] 金属颜料

[0026] 根据本发明的金属墨水组合物中包括金属颜料以便提供闪烁、闪耀或闪光效果(即,通过光的多方向反射产生的效果)。

[0027] 出人意料地并且出乎意料地,已经发现用实质上不溶于金属墨水组合物溶剂并且包含一或多个极性分子的涂料封装金属粒子对于获得不断增强的毛细作用标记器(其包含根据本发明的基于极性溶剂的金属墨水组合物)书写性能来说尤其重要。举例来说,当金属墨水组合物包含未涂布/未封装的金属颜料(即,所述金属颜料不是包含用包含一或多个极性分子并且实质上不溶于极性溶剂的涂料封装的金属粒子的金属颜料),但为基于极性溶剂的并且是根据本发明另外制备的时,包含所述金属墨水组合物的毛细作用标记器最终递送极少到不递送金属颜料到衬底,即使大量的墨水组合物残留在其中。在不打算受理论束缚的情况下,认为此类标记器递送极少到不递送金属颜料,因为金属墨水颜料不合需要地与墨水储集器的纤维交互作用以使得其变得固着在储集器内。最终结果是金属颜料密度低的书写痕迹。

[0028] 包含用根据本发明的涂料封装的金属粒子的金属颜料组分在本发明的墨水组合物经由毛细作用被从纤维墨水储集器抽取到尖端并且在标记(例如,用本发明的墨水组合物做出书写标记)时经分配时有利地用于辅助金属颜料的递送。因此,用涂料封装金属粒子促进从毛细作用标记器的金属颜料递送,并且出人意料地能够在所述涂料实质上不溶于金属墨水组合物极性溶剂并且所述涂料包含一或多个极性分子时实现此类递送,即使是在金属墨水组合物中不包括具有实质上疏水性结构域的树脂时。

[0029] 合适的金属粒子包括(但不限于)能够充当颜料的金属粒子,如包含铜、锌、铝、青铜、云母、其氧化物、其阳极化物以及前述中的任一者的组合的金属粒子。前述金属粒子用涂料封装以获得本发明的金属颜料。涂料实质上不溶于金属墨水组合物的溶剂,并且所述涂料包含一或多个极性分子。

[0030] 如本文所用,术语“实质上不溶于溶剂”是指典型地小于1mg/mL,例如小于0.5mg/mL、小于0.2mg/mL、小于0.1mg/mL、小于0.05mg/mL、小于0.01mg/mL和/或最优选地小于0.001mg/mL的颜料粒子涂料于墨水组合物溶剂中的溶解度。此类不可溶性可以使用标准溶解度测试技术,例如通过在引入到给定量的极性溶剂之前和在其之后称重给定量的颜料粒子来确认。为方便起见,并且因为已知金属颜料完全不溶于极性溶剂以使得可以溶解的唯一组分是涂料本身,所以相对于颜料粒子的重量测量参数。其它用于确认不可溶性的方法包括在暴露于溶剂之前和在其之后测量颜料的折射率。

[0031] 如本文所用,术语“极性分子”是指具有非零偶极矩的分子。极性分子典型地具有至少0.5德拜、至少1德拜、至少1.5德拜、至少2德拜、至少3德拜、至少4德拜和/或至少5德拜

的偶极矩。

[0032] 合适的涂料包括(但不限于)包含金属氧化物的涂料和/或包含有机聚合物的涂料。优选金属氧化物涂料包括(但不限于)包含二氧化硅、氧化铝、氧化锡和/或二氧化钛的涂料。此类涂料可以是半透明的,但半透明性不是所需的,因为涂料的厚度典型地不足够大到以遮蔽下面的金属颜料反射表面。优选的有机聚合物涂料包括(但不限于)包含脲醛聚合物树脂(例如,脲甲醛树脂)以及其烷基取代和芳基取代衍生物(如甲基脲甲醛树脂、苯基脲甲醛树脂等等)的涂料。其它合适的实例包括脲与醛的缩合产物,如丙烯醛、丁醛、甲醛、多聚甲醛、甲基半缩甲醛、丁基半缩甲醛、甲醛亚硫酸氢钠加合物、乙二醛、乙醛、苯甲醛、糠醛、苯二醛以及对苯二甲醛。合适的聚合物树脂典型地含有极性官能团,如羟基、羧基、氨基、酯、酰胺、醚等等。

[0033] 用涂料封装的合适的金属颜料购自多个颜料制造商,例如舒伦克金属颜料股份有限公司(Schlenk Metallic Pigments GmbH)(德国罗斯市(Roth,Germany))、爱卡股份有限公司(Eckart GmbH)(德国哈滕斯坦市(Hartenstein,Germany))、星铂联制造公司(Silberline Manufacturing Co.,Inc.)(宾夕法尼亚州塔莫奎市(Tamaqua, Pennsylvania))以及派斯特(Paist)(中国惠州(Huizhou,China))。金属颜料粒子典型地最初以粉末形式(而不是糊状物形式)提供以便提供对配制品的更大程度的控制。当然,也可以使用糊剂。

[0034] 用包含极性分子并且实质上不溶于(极性)溶剂的涂料封装的代表性商业上可获得的金属颜料包括(但不限于)阿卡梅特(AQUAMET)或泡德(POWDAL)系列二氧化硅涂布的铝颜料(舒伦克金属颜料股份有限公司)、斯塔帕海德伦(STAPA HYDROLAN)二氧化硅涂布的铝颜料(爱卡股份有限公司)、希罗-维特(SILO-WET) 651二氧化硅涂布的铝颜料(星铂联制造公司)、诺亚方舟(Noah's Ark) W系列二氧化硅涂布的铝颜料(派斯特)、格兰德(GRANDAL)脲醛树脂涂布的铝颜料(舒伦克金属颜料股份有限公司)、年轮(ANNUAL RING) R系列脲醛树脂涂布的铝颜料(派斯特)、肯斯坦特(CONSTANT)二氧化硅涂布的颜料(如阿夸德铜(AQUADOR COPPER)二氧化硅涂布的青铜颜料(舒伦克金属颜料股份有限公司))以及肯斯坦特二氧化硅涂布的颜料(如肯斯坦特2280/N富金(RICH GOLD)二氧化硅涂布的青铜-锌颜料(舒伦克金属颜料股份有限公司))。虽然前述金属颜料实例典型地具有供用于含有根据本发明的金属墨水组合物的毛细作用标记器的令人满意的粒子直径,但应注意,可以加工(例如湿筛)其它金属颜料以控制/减小其粒径以便进一步增强含有所述金属颜料的毛细作用标记器的性能。

[0035] 在一个方面中,用实质上不溶于极性溶剂并且包含一或多个极性分子的涂料封装的铝金属粒子用作金属颜料。在另一个方面中,包含用实质上不溶于极性溶剂并且包含一或多个极性分子的涂料封装的铜/锌合金粒子的青铜金属颜料用作金属颜料。当然,如镍、铅、锰、磷以及硅的其它元素也可以包括在青铜颜料的铜/锌合金中。在包含铜/锌合金而无任何额外元素的青铜金属颜料中,铜与锌的重量比可以适当地在约50:50与约95:5之间变化,例如为约90:10;在约55:45与约90:10之间变化;在约60:40与约80:20之间变化,例如为约70:30,从而提供“金青铜色”金属颜料。

[0036] 在20℃下,金属颜料典型地具有约2.5克/立方厘米(g/cc)到约12.5g/cc、约4g/cc到约11g/cc以及更典型地约6g/cc到约10g/cc的密度。

[0037] 优选地,金属颜料具有实质上平坦的形态。此类实质上平坦的金属颜料在行业中通常被称作玉米片、银元或真空金属化颜料。实质上平坦的金属颜料极薄,其厚度典型地在粒子直径的约1/5与约1/250之间和/或在约1/10与约1/100之间。一般来说,实质上平坦的金属颜料的平均厚度是约0.01微米到约1微米,约0.05微米到约0.50微米和/或约0.08微米到约0.20微米。典型地,实质上平坦的金属颜料的平均厚度小于约0.50微米、小于约0.25微米和/或小于约0.10微米。

[0038] 颜料粒子的平均尺寸可以通过进行扫描电子显微术(SEM)来确定。典型地,颜料的平均直径是约0.5微米到约12微米;优选地,颜料的平均直径是约1微米到约10微米;甚至更优选地,颜料的平均直径是约5微米到约9微米,例如6微米到约8微米。这些大小在根据本发明的墨水中通常是优选的,以这种大小的此类金属颜料已经展现在毛细作用标记器系统中随时间推移的最小化沉降,并且也不堵塞尖端以使得墨水从毛细作用标记器的分配被打断。

[0039] 一般来说,颜料粒子的最大尺寸受以下限制:颜料粒子需要穿过多孔尖端中的毛细通道和毛细作用标记器的纤维储集器,并且颜料粒子需要形成不会随时间推移而沉降的稳定悬浮液。通常选择颜料粒子的最小尺寸以限制粒子穿透预期衬底材料的间隙,因为此类穿透可能减弱预期的装饰效果。

[0040] 典型地,以墨水组合物的总重量计,金属颜料是以约5wt%到约40wt%、约7.5wt%到约35wt%、约10wt%到约30wt%、约12.5wt%到约25wt%、约20wt%、约5wt%到约30wt%、约5wt%到约25wt%、约5wt%到约20wt%、约5wt%到约15wt%和/或约10wt%的量包括于墨水组合物中。

[0041] 溶剂

[0042] 金属墨水组合物中包括极性溶剂以溶解树脂组分并且提供用于分散的金属颜料的连续相媒剂。

[0043] 出人意料地并且出乎意料地,即使当极性溶剂用作金属墨水组合物中的主要溶剂时,根据本发明的金属墨水组合物也被从装载有金属颜料的标记器递送到衬底,所述金属颜料包含用包含极性分子的涂料封装的金属粒子。因此,可以避免在金属墨水组合物中使用腐蚀性非极性溶剂,从而有利地允许用于装载有金属墨水组合物的标记器的标记器组件由较不昂贵的热塑性塑料,如聚丙烯和聚乙烯制成。

[0044] 一般来说,极性溶剂包含有机溶剂。极性溶剂通常不含有实质性量的水,例如溶剂通常含有小于约10wt%的水、优选地小于约5wt%的水、更优选地小于约1wt%的水并且甚至更优选地小于0.1wt%的水。另外,尽管可以包括芳香族化合物例如以增强所选树脂组分的溶解度,但墨水组合物通常不含有实质性量的芳香族化合物,例如,墨水组合物通常含有小于约5wt%芳香族化合物、更优选地小于约1wt%芳香族化合物并且甚至更优选地小于0.1wt%芳香族化合物。

[0045] 合适的极性溶剂包括极性质子和极性非质子溶剂。以墨水组合物的总重量计,极性溶剂通常以约30wt%到约95wt%、约40wt%到约90wt%和/或更优选地约55wt%到约85wt%的量存在。

[0046] 在一个方面中,极性溶剂包含极性质子溶剂,例如一或多种醇溶剂。合适的醇溶剂包括一或多种C1到C15醇,如C2到C10醇和/或C2到C5醇。醇溶剂可以是直链醇、支链醇、环状

醇或前述的混合物。代表性醇溶剂包括(但不限于)乙醇、丙醇(例如,异丙醇和/或正丙醇)、丁醇(例如,异丁醇和/或正丁醇)、戊醇(例如,异戊醇和/或正戊醇)、己醇以及其混合物。其它合适的质子溶剂包括单烷基化聚醚,如二丙二醇单醚。

[0047] 在一个方面中,溶剂包含极性非质子溶剂。代表性非质子极性溶剂包括(但不限于)二甲亚砜、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基吗啉、碳酸丙二酯、碳酸亚乙酯、乙腈、酯(如乙酸乙酯)、酮(如甲基异丁基酮(MIBK)和丙酮)、四氢呋喃、环己酮、甲苯以及其混合物。也涵盖了极性质子与极性非质子溶剂(包括上文特定提及的极性质子与极性非质子溶剂)的组合。

[0048] 标记器组件

[0049] 标记器包括安置在壳体或筒中的墨水储集器。墨水储集器与多孔尖端流体连通。所述筒典型地由柱塞密封,其有助于将墨水储集器保持在适当位置。

[0050] 典型地,墨水储集器和尖端以使得墨水组合物可以经由由于墨水储集器与尖端流体连通产生的迁移而从墨水储集器转移到尖端的方式相对于彼此安置。墨水组合物通常通过毛细作用在储集器内移动,即,墨水组合物通常通过毛细作用从储集器远端移动到靠近尖端的储集器端。类似地,墨水组合物通常通过毛细作用在尖端内移动,即,墨水组合物通常通过毛细作用从靠近储集器的尖端部分移动到施加到衬底以做出书写标记的尖端部分。墨水储集器和尖端的装载和加注可以分别有利地在约0°F到约77°F的宽温度范围内进行。

[0051] 根据一个优选实施例,墨水储集器是棉芯型储集器,并且纤维尖端与其连续(即,永久性)接触。在一个实施例中,耦合区提供金属墨水组合物从储集器迁移到尖端的较大表面积(相对于尖端的大小)。储集器上的耦合区与尖端的对应最大直径通常至少约相同、比其大至少约1.5倍和/或大至少约2倍。

[0052] 适用于递送含有金属颜料粒子的墨水组合物的毛细作用标记器包含墨水储集器,所述墨水储集器具有相对开放结构。供用于根据本发明的标记器的合适的储集器优选具有小于约0.50g/cc、更优选小于约0.25g/cc并且最优选小于约0.10g/cc的储集器纤维密度。

[0053] 储集器纤维可以由例如聚酯、尼龙以及其混合物的热塑性聚合物制成(其限制条件是所述纤维不可溶于墨水组合物)。储集器内的纤维可以经线性定向或缠结。为了维持墨水储集器的完整性,可以用聚丙烯或高密度聚乙烯的薄片缠绕储集器。出人意料地,尼龙包覆不仅是不必要的,其还可能是不合需要的。在某些情况下,已经发现尼龙包覆例如通过导致标记器泄漏而有害地影响根据本发明的标记器的性能。储集器可以具有任何尺寸,只要所述尺寸足以存储预定量的墨水并且准许将储集器放入所需标记器主体或壳体中。

[0054] 尖端应该具有足够的多孔性以允许金属颜料粒子自由通过所述尖端。尖端还应该防止墨水组合物在尖端被朝下安置时泄漏。尖端的纤维应该与墨水组合物溶剂系统相容(即,不可溶于所述墨水组合物溶剂系统)并且能够保留墨水组合物。合适的尖端纤维可以由例如聚酯、丙烯酸树脂、尼龙以及其组合的热塑性聚合物制成。

[0055] 制备方法和添加剂

[0056] 根据本发明的金属墨水组合物可以通过标准方法来制备。一般来说,使金属颜料分散于溶剂中,使树脂溶解于溶剂中并且可以添加额外溶剂以调节墨水组合物粘度。含有本发明墨水组合物的毛细作用标记器可以接着根据标准加工方法来制备。

[0057] 金属墨水组合物在25°C下的粘度通常是小于约40厘泊(cp)、小于约25cp和/或小

于约10cp,例如,约1cp到约40cp、约1cp到约25cp、约1cp到约10cp、约1.5cp到约5cp,例如是约2cp。然而,以上所提供的范围可以上移或下移,其取决于根据本发明的标记器中所使用的尖端的性质和孔隙率以及墨水储集器的纤维密度。

[0058] 墨水可以任选地含有其它添加剂,例如表面张力改性剂、其它协同树脂、表面活性剂、非挥发性溶剂、共溶剂、分散剂、润湿剂、流变添加剂、杀生物剂以及所属领域中已知的其它添加剂。这些添加剂可以以一定量添加到墨水组合物中使得墨水组合物的总性能在任何方面都不受到不利影响。

[0059] 鉴于以下实例可以更好地理解根据本发明的墨水组合物和书写仪器,所述实例仅打算说明标记器和墨水组合物并且并不意图以任何方式限制其范围。

[0060] 实例

[0061] 金属墨水配制品1到6是通过以所示出的量将表1中所鉴别的成分组合并且混合直到实现均质混合物来制备。接着将所述墨水组合物装载到配备有墨水储集器和多孔尖端的标记器中获得金属标记器。

[0062]

表 1							
组分(wt%)	功能	1	2	3	4	5	6
乙醇, SDA 3C, 经 5% IPA 变性(耐克森(Nexon))	溶剂	85	85	85	85	85	85
阿卡梅特 170 (舒伦克金属颜料股份有限公司)	二氧化硅涂布的铝颜料	10	10	10	10	---	---
肯斯坦特 4117/N 淡金(Pale Gold) (舒伦克金属颜料股份有限公司)	二氧化硅涂布的青铜颜料	---	---	---	---	10	---
梅他格劳斯(METAGLOSS) 1500 (舒伦克金属颜料股份有限公司)	未经涂布的铝颜料(经硬脂酸处理)	---	---	---	---	---	10
虫胶 R-49 (西安阿拉丁生物技术有限公司)	虫胶树脂	5	---	---	---	---	---
庄臣 67 (巴斯夫)	苯乙烯-丙烯酸树脂	---	5	---	---	---	5
维尔酰胺 917 (巴斯夫)	聚酰胺树脂	---	---	5	---	5	---
维里普拉斯 TC(赢创工业集团)	酮-醛缩合树脂	---	---	---	5	---	---
颜色强度		5	5	5	5	5	2

[0063] 含有墨水配制品1到5和比较墨水配制品6的标记器用于在纸上做出书写标记。观察标记器的线条/颜色强度并且以1到5的视觉等级评级,其中评分5意指观察到明亮的不透明银线条并且评分1意指线条几乎不可见。尽管不打算受任何特定理论束缚,但认为比较墨水配制品6的低颜色强度评分是由于在标记器的储集器和/或尖端中的颜料固着,其导致减小的颜料流动、低颜料传递以及具有低不透明度和/或低亮度的书写线条。这一标记器的不可接受的性能示出,用未涂布/未封装颜料代替经涂布的颜料显著影响从标记器递送金属颜料粒子的能力。相比之下,含有墨水配制品1到5的标记器表明,含有根据本发明的墨水组合物的标记器在不产生尖端堵塞迹象的情况下提供金属墨水组合物到衬底的优良的均一递送。