



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101605858 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200780045714. 2

(22) 申请日 2007. 12. 03

(30) 优先权数据

0610787 2006. 12. 11 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2007/052433 2007. 12. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02008/074956 FR 2008. 06. 26

(73) 专利权人 毕克有限公司

地址 法国克利希

(72) 发明人 卡琳·贝斯奥特 乔斯·杜伊兹

伯纳德·福雷纳

(74) 专利代理机构 上海天协和诚知识产权代理

事务所 31216

代理人 张恒康

(51) Int. Cl.

*C09D 10/00* (2006. 01)

*C09K 11/06* (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0075419 A1, 2005. 04. 07, 1-24.

CN 1483065 A, 2004. 03. 17, 权利要求 1-8.

US 5478382 A, 1995. 12. 26, 权利要求 1-37.

审查员 段然

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种具有干燥指示剂的修正液

(57) 摘要

本发明涉及一种具有一颜色干燥指示剂的修正液,该修正液包含 (a) 用作一荧光染料的 8- 羟基 -1,3,6- 茈三磺酸三钠, (b) 一用于所述荧光染料的良溶剂,其沸点小于或等于 100℃,并且优选地能与用于所述荧光染料的所述良溶剂 (b) 相混合的一用于所述荧光染料的不良溶剂 (c)。

1. 一种具有一有色干燥指示剂的修正液,包含
  - (a) 用作荧光染料的 8- 羟基 -1,3,6- 茈三磺酸三钠,以及
  - (b) 一种用于所述荧光染料的良溶剂,在所述良溶剂中所述荧光染料的溶解度在 20℃ 时至少等于 0.1g/1,所述良溶剂具有一个低于或等于 100℃ 的沸点,以及
  - (c) 一种用于所述荧光染料的不良溶剂,在该不良溶剂中所述荧光染料的溶解度在 20℃ 时小于或等于 0.01g/1,该不良溶剂与用于所述荧光染料的所述良溶剂 (b) 是可混合的。
2. 根据权利要求 1 所述的修正液,其特征在于,和所述修正液的总重量相比较,所述荧光染料的浓度按重量计算在 0.01% 和 1% 之间。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的修正液,其特征在于,所述良溶剂是水。
4. 根据权利要求 1 所述的修正液,其特征在于,所述不良溶剂从 C<sub>4-6</sub> 亚烷基二醇, C<sub>2-4</sub> 低级醇和 二氧杂环乙烷中挑选。
5. 根据权利要求 1 所述的修正液,其特征在于,所述良溶剂与所述不良溶剂的重量比例在 99/1 和 80/20 之间。
6. 根据权利要求 2 所述的修正液,其特征在于,所述修正液具有一个在 7 和 11 之间的 pH 值。
7. 根据权利要求 2 所述的修正液,其特征在于,和所述修正液的总重量相比较,所述荧光染料的浓度按重量计算在 0.1% 和 0.5% 之间。
8. 根据权利要求 5 所述的修正液,其特征在于,所述良溶剂与所述不良溶剂的重量比例在 98/2 和 90/10 之间。

## 一种具有干燥指示剂的修正液

[0001] 本发明涉及一种包含一用作干燥指示剂的荧光染料的修正液。

[0002] 市场上可以得到水基或挥发性有机溶剂基修正液,用于遮掩书写错误,然后根据所想在这些错误之上、所述干燥修正薄层上面书写。尽管由于水基修正液更加无害化而通常是首选的,然而它们与溶剂基修正液相比时具有一个缺点,即比溶剂基修正液干燥起来慢得多。在所述薄层可以在其上书写而不会被破坏之前通常需要几十秒钟。一个匆忙的、并且没有获得所述干燥进程的提示的使用者,容易过早地试图在所述遮掩薄层上书写。

[0003] 已知的实践是添加干燥指示剂或可视指示剂到纸品混合物里,该纸品混合物的使用包含一段应用后的干燥时间,例如修正液。

[0004] 被用在修正液中的所述干燥指示剂意图使使用者可视地评估所述混合物充分干燥的时刻,即由所述修正液形成的所述薄层能接受新的书写而不会有被破坏的危险所需的时刻。

[0005] 干燥指示剂是有色的并且因此在应用所述混合物时对所述使用者是可见的,当所述混合物干燥时所述干燥指示剂逐渐褪色而理想地变得完全无色。

[0006] 因此,专利申请 US 2005/0 075 419 描述了一种包含一用作干燥指示剂的有色 PH 指示剂的水基修正液。所述修正液还包含一种挥发性酸或一种挥发性基,这些挥发性酸或挥发性基的蒸发导致一个所述修正薄层的 PH 值的变化并因此而导致所述 PH 指示剂的脱色。

[0007] 包含一用作干燥指示剂的有色 PH 指示剂的混合物存在的问题在于精确调节所述脱色时间以适应所述混合物的所述实际干燥时间方面。具体地,当所述混合物的 PH 值变化得太快并且所述指示剂在所述混合物完全干燥之前被脱色时,所述使用者被误导且过早地在所述薄层上书写将导致该薄层被破坏。相反地,当所述 PH 值的变化和所述指示剂的脱色直到所述混合物完全干燥后的某一时间才发生时,所述使用者没必要地耽搁了书写的时刻并且因此浪费了时间。

[0008] 修正液的一薄层的干燥时间取决于几个因素,例如:

[0009] - 所述溶剂的蒸发(挥发)率,

[0010] - 所述溶剂渗透进所述纸的速度,该速度实质上取决于所述液体的表面张力、所述液体的黏性和所述载体的表面能,以及

[0011] - 所述薄层的形成速度。

[0012] 在其研究以解决精确调节所述干燥时间适应所述脱色时间的问题为目标的背景下,本申请人发现通过在一个互相可混合溶剂系统中使用某些荧光染料可以非常精细地调节所述荧光染料的所述脱色时间,该系统由至少一种用于所述染料的“良”溶剂和至少一种用于所述染料的“不良”溶剂构成。

[0013] 因此,本发明的一个主题是一种具有一有色干燥指示剂的修正液,包含:

[0014] (a) 用作荧光染料的 8-羟基-1,3,6-芘三磺酸三钠(sodium 8-hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonate),以及

[0015] (b) 一种用于所述荧光染料的良溶剂,优选地,该良溶剂具有一个低于或等于

100℃的沸点,以及,优选地

[0016] (c) 一种用于所述荧光染料的不利溶剂,该不利溶剂与用于所述荧光染料的所述良溶剂 (b) 是可混合的。

[0017] 8-羟基-1,3,6-吡三磺酸三钠,又称溶剂绿 7 (Solvent Green 7) 或吡喃素 (pyranine, CAS 6358-69-6, Color Index No. 59040), 是一种被美国食品及药品管理局 (FDA) 核准用作化妆品混合物的染料的黄绿色染料。这种染料未被包含在有色 PH 指示剂中。具体地,在整个 PH 值范围内该染料具有一种荧光发射,这种荧光发射的特性很缓慢地渐变以使它们能充当 PH 指示剂。

[0018] 因此这种染料在本发明的所述混合物中充当一种干燥指示剂的能力与它的质子化 (protonation) 或脱质子化 (deprotonation) 状态没有联系,但是,其中与它的溶剂化显色有联系,该溶剂化显色与在所述混合物的所述溶剂混合物中的该染料的溶剂化状态有关。

[0019] 具体地,本申请人发现溶解在一种如下所阐述的“良”溶剂中的 8-羟基-1,3,6-吡三磺酸三钠,其特征在于高荧光强度,当所述良溶剂与一种用于所述染料的、如下所阐述的“不良”溶剂以某一比例混合时该荧光强度会减弱。

[0020] 本申请人还发现当使用的所述良溶剂是水时,一种从用于所述荧光染料的不利溶剂中选择的有机溶剂的添加,被所述溶剂相渗透进所述纸载体的速度的变化反映出来,所述修正液被应用于所述纸载体上,所述变化通常是一种加速,并且所述渗透速度的这种加速依次对所述薄层的所述干燥速度和所述染料的所述脱色速度有影响。

[0021] 因此出现了将所述荧光染料溶解在包含这两种类型溶剂的一混合物的一溶剂相中的想法,以便改变所述染料的溶解状态和 / 或渗透进所述纸载体的速度以力图调节所述荧光染料的所述脱色时间恰好适应修正液的所述薄层的干燥时间。本申请人因此发现一种对良溶剂和不不利溶剂的明智选择以实现它们的挥发性和它们对所述染料的溶解能力这样一种功能,但是首要的是,所述良溶剂和不不利溶剂在本发明的所述混合物中的各自比例的变化,使得非常精细地调节所述荧光染料的所述脱色时间适应所述沉积薄层的所述实际干燥时间成为可能。

[0022] 尽管上述说明指出根据本发明的一种“不良”溶剂在本发明的所述混合物中的出现是所述修正液的一个必要的技术特征,但是本领域的技术人员会理解,在某些特殊情况下,当仅有益于所述荧光染料的所述良溶剂的蒸发就会导致其脱色与所述混合物的所述干燥时间协调一致时,添加一种不利溶剂是多余的。因此一种不利溶剂在具有一种良溶剂的混合物中的出现通常确实是所希望的,但只不过构成了本发明的所述混合物的一个优选的可选特征。

[0023] 在本专利申请中,所述术语“良溶剂”是指一种溶剂,在该溶剂中所述荧光染料的溶解度在 20℃时至少等于 0.1g/l。所述术语“不利溶剂”是指有机溶剂,在该溶剂中所述荧光染料的溶解度在 20℃时小于或等于 0.01g/l。

[0024] 如上文所指出的,所述良溶剂具有一个低于或等于 100℃的沸点。当然,优选地,该良溶剂为水,其被选择是因为其完全无害化及其很低的成本。特别优选地,是软化水。所述沸点的上限 (100℃) 仅由所述混合物的所述干燥时间所决定。如果超出 100℃的沸点,构成所述混合物的多数部分的所述良溶剂将花费过长的时间来蒸发,这将导致所述薄层的所

述干燥时间的一个不希望有的延长。

[0025] 所述不良溶剂与所述荧光染料的良溶剂必须是可混合的。该良溶剂和不良溶剂不必是在所有的比例时都互相可混合,但是至少在应用之前和干燥步骤中针对所述修正液的所述良溶剂和所述不良溶剂的比例,它们的可混合性必须被确保。

[0026] 优选地,可提及的不良溶剂的实施例包含 C<sub>4-6</sub> 亚烷基二醇 (C<sub>4-6</sub> alkylene glycols) 如丁二醇和己二醇, C<sub>2-4</sub> 低级醇 (C<sub>2-4</sub> lower alcohols) 如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇,以及二氧杂环己烷 (dioxane)。

[0027] 如上文所述,通过添加相对少量的、大约仅仅一点点百分比的一种或更多种不良溶剂,所述荧光染料的所述脱色时间可被调节到适应本发明的所述混合物的所述干燥时间。优选地,在本发明的所述混合物中的所述良溶剂和所述不良溶剂的重量比在 99/1 和 80/20 之间并且特别是在 98/2 和 90/10 之间。

[0028] 优选地,根据本发明的所述混合物有一个基本 PH 值,有利地在 7 和 11 之间,并且进一步优选地是在 7.5 和 10 之间。在这个 PH 值范围内,所述荧光染料的荧光强度特别高,并且所述被应用的薄层在干燥时的脱色可以容易地被人眼观测到。该 PH 值可以通过添加任一基来调节,而不必是一种挥发性基。可提及的所述基的实施例包含氨 (ammonia)、三乙醇胺 (triethanolamine) 和 2-氨基-1-甲基丙醇 (2-amino-1-methylpropanol) (AMP)。根据本发明的所述混合物的 PH 值通过一种适当的缓冲剂可被选择性地固定。

[0029] 优选地,本发明的所述修正液中的所述荧光染料的浓度按重量计算与所述混合物的总重量相比在 0.01% 和 1% 之间,并且特别是在 0.1% 和 0.5% 之间。

[0030] 除上述荧光染料和溶剂相之外,本发明的所述修正液包含一种或更多种通常被用在这类混合物中的辅助剂,该辅助剂从如下材料中选择,例如形成薄层的高分子材料、填充剂、不透明颜料优选地是白颜料如二氧化钛、荧光增白剂、染料、防冻剂如甘油、表面活性剂和保鲜剂。

## 实施例

[0031] 混合物 A (不具有不良溶剂)

[0032] 按重量计算占 0.15% 的溶剂绿 7 被添加到一种标准修正液 (液基) 中,该溶剂绿 7 以 Jaune Pyracide G 的名称被 Colorey 公司销售,该标准修正液具有下述成分:

|        |                          |       |
|--------|--------------------------|-------|
| [0033] | 蒸馏水                      | 10%   |
| [0034] | 树脂 (丙烯酸胶乳 35% 固体)        | 25%   |
| [0035] | 二氧化钛 (TiO <sub>2</sub> ) | 37%   |
| [0036] | 碳酸钙 (CaCO <sub>3</sub> ) | 13%   |
| [0037] | qs 基 PH                  | 8-8.5 |
| [0038] | 其它添加剂                    | 12%   |

[0039] (保鲜剂、防沫剂、表面活性剂、荧光增白剂)

[0040] 一种大约 75 微米厚度的薄层被应用于使用手工刷浆的标准型纸张 (Baumgartner paper ISO 12757)。该薄层在 20°C 温度时可以干燥,而且经过一段时间之后可以用圆珠笔在所述干燥薄层上书写 (等于干燥时间),该时间然后被记录。

[0041] 所述荧光染料的脱色时间通过视觉评估或选择比色法 (L\*a\*b\* 系统) 来估计。

[0042] 因此,对于混合物 A,一个大约为 1 分钟的所述薄层的干燥时间和一个大约为 3 分钟的脱色时间被确定。该结果令人不满意,因为如果使用者等到所述薄层已完全脱色后才在其上书写,他没必要地浪费了大约 2 分钟。

[0043] 混合物 B 和 C(具有不良溶剂)

[0044] 4.00%的己二醇(混合物 B)和 4.00%的正丙醇(混合物 C)被分别添加到包含 99.85%的液基和 0.15%的溶剂绿 7 的混合物 A 中。

[0045] 当这两种混合物的所述干燥时间和所述脱色时间在和混合物 A 一样的情况下被测量时,得到下述结果:

[0046] 混合物 B:

[0047] 干燥时间:1 分钟

[0048] 脱色时间:1 分 10 秒种

[0049] 混合物 C:

[0050] 干燥时间:50 秒钟

[0051] 脱色时间:1 分 10 秒钟

[0052] 可以发现,对这两种混合物来说,所述干燥时间和所述脱色时间之间的差距,与在摒除了辅助溶剂(“不良”溶剂)的混合物 A 中观察到的差距相比,被大大地减小了。此外,还可以观察到,往所述水基混合物中添加少量(4%)的己二醇(沸点为 197°C)没有增加最终混合物的所述干燥时间。另一方面,添加仅仅 4%的一种相对水来说更加易挥发的不良溶剂(正丙醇,沸点为 97°C),有利于减少大约 20%的所述水基剂型(混合物 C)的干燥时间。