



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 041**

51 Int. Cl.:
C09D 11/18 (2006.01)
B43K 7/02 (2006.01)
B43K 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03797716 .2**
96 Fecha de presentación : **19.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1544265**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

54 Título: **Composición de tinta a base de aceite para bolígrafo y bolígrafo que usa tinta a base de aceite.**

30 Prioridad: **20.09.2002 JP 2002-275807**
20.09.2002 JP 2002-275816

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2009

73 Titular/es: **mitsubishi pencil Co., Ltd.**
23-37, Higashi Ohi 5-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 140-8537, JP

72 Inventor/es: **Ichikawa, Shuji y**
Shoji, Miyuki

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 327 041 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 a base de aceite para bolígrafo y bolígrafo que usa tinta a base de aceite.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo y a un bolígrafo a base de aceite. Más específicamente, ella se refiere a una composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo que tiene un tacto suave y liso al escribir y una penetración rápida de la tinta en una superficie de papel de escribir, y que es capaz de suprimir el goteo del punto (formación de borrones por deposición) de la tinta en una punta de la pluma durante la escritura y un goteo concomitante de la tinta sobre la superficie del papel (formación de borrones en la línea de trazo) tanto como sea posible. Ella se refiere también a una composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo que tiene un tacto suave al escribir, y un excelente comportamiento en la mejora de la estabilidad, en la propiedad de coloración y en la estabilidad de dispersión de un pigmento. Ella se refiere además a un bolígrafo que usa la composición de tinta a base de aceite y que tiene un mecanismo de prevención del reflujo montado sobre el mismo.

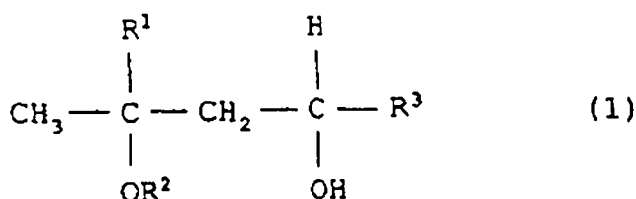
Técnica anterior

Hasta el momento, en los bolígrafos a base de aceite, para la supresión de un denominado fenómeno de corrimiento en el cual una tinta se derrama a partir del extremo superior de una punta, el goteo del punto en la punta o el fenómeno de formación de borrones de contaminación de la superficie del papel debido a una estructura sencilla del mismo, los problemas se resolvían mediante el método de controlar la viscosidad de la tinta en aproximadamente 10.000 mPa·s, restringir el mecanismo de descarga de la tinta a la vista del diseño estructural tal como el diámetro interior de un tubo que contiene la tinta, la holgura en la punta de la pluma, etc., la adición de partículas de cargas inorgánicas a la tinta por medio de lo cual se proporcionaba tixotropía a la misma, o mediante la adición de un cierto polímero para proporcionar un determinado efecto sobre la descarga de la tinta. Sin embargo, en lo que se refiere a los componentes que comprenden disolventes mixtos tales como compuestos aromáticos de menos volatilidad del tipo de éter de glicol y compuestos aromáticos de tipo alcohol que se utilizan usualmente para el disolvente de la tinta, no se ha conseguido ningún progreso digno de mención diferente al de los procedimientos descritos anteriormente.

El documento EP 1 277812 A1 describe una composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo que incluye una resina de butiral como un dispersante y un agente para el control de la viscosidad para los pigmentos orgánicos. El contenido de la resina es de 5 a 30% en peso. El documento JP 2001152069 A proporciona una tinta a base de aceite que comprende $C_nH_{2n} + 1OC_3H_6OH$ ($n = 1-3$) como un disolvente principal, un disolvente que tiene una presión de vapor más baja que la del disolvente principal y un poli(vinil butiral) de peso molecular elevado como una resina.

A la vista de lo expuesto anteriormente, un objeto del primer aspecto de la presente invención es proporcionar una composición de tinta para un bolígrafo que permite la supresión del fenómeno de formación de borrones mediante el control de la volatilidad del disolvente de la tinta para impedir un secado excesivo sobre la superficie de la bola y la supresión del fenómeno de formación de borrones mediante el control de la fuerza de cohesión interna de la tinta.

Además, en los bolígrafos a base de aceite disponibles comercialmente descritos anteriormente, el disolvente comprende una mezcla de 2-fenoxietanol y alcohol bencílico, y un bolígrafo a base de aceite que usa, como el disolvente principal, un disolvente representado por la fórmula química estructural (1):



en la que R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno independientemente H ó CH_3 no ha estado todavía disponible comercialmente.

Mientras que se busca un tacto de escritura suave, una rápida penetración de la tinta en la superficie de escribir, una buena propiedad de secado en la punta de la pluma, etc., el presente inventor ha estudiado composiciones de tinta que usan, como un disolvente principal, un disolvente de la fórmula química estructural (1) (referencia a la Solicitud de Patente Japonesa N° Hei 12-232004 que no había sido puesta a consulta pública en el momento de la presentación de la Solicitud de Patente Japonesa N° 2002-275807, como la base para reivindicar la prioridad de la presente Solicitud, el documento JP 2001152069 A, el documento US 5 980 624 A, el documento WO 01/74956 A, el documento JP 2002201398 A, el documento JP 2002012806 A y el documento JP 2002097401 A).

Además, en los bolígrafos a base de aceite convencionales, como es difícil el uso de un pigmento en el bolígrafo a base de aceite, la estabilidad a la luz se aseguraba usualmente mediante el uso, por ejemplo, de un colorante que

ES 2 327 041 T3

contiene metal con el fin de mejorar la estabilidad a la luz. Sin embargo, un pigmento es excelente con vistas a la mejora de la estabilidad.

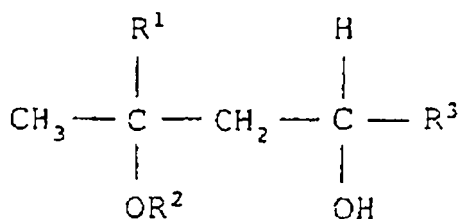
Además, en los bolígrafos a base de aceite convencionales, como se usa una tinta de alta viscosidad, no se ha adoptado, para proporcionar una estructura de reflujo, un empujador de la tinta para impedir el reflujo, o proporcionar un mecanismo de prevención del reflujo en una parte de la conexión que conecta una punta y un tubo que contiene la tinta con el fin de impedir el reflujo.

El presente inventor ha conseguido la idea de que, en el bolígrafo a base de aceite que utiliza la composición de tinta que usa el disolvente de la fórmula química estructural (1) como un disolvente principal, la capacidad de flujo del disolvente sea elevada y el aire tienda a penetrar indebidamente desde la punta de la pluma y dé lugar a desventajas es necesario montar un mecanismo de prevención del reflujo. Además, con la intención de usar un pigmento para la mejora de la estabilidad a la luz, el inventor ha realizado un estudio para proporcionar una composición de tinta a base de aceite favorable a la estabilidad, la propiedad de coloración y la estabilidad de dispersión del pigmento, en un bolígrafo a base de aceite que mantiene una composición de tinta que usa el disolvente de la fórmula química estructural (1) como un disolvente principal, y un mecanismo de prevención del reflujo.

En el segundo aspecto, se pretende que la invención proporcione una composición de tinta a base de aceite para su uso en un bolígrafo que tiene un tacto suave al escribir y un excelente comportamiento en la mejora de la estabilidad, en la propiedad de coloración y en la estabilidad de dispersión de un pigmento y que tiene un mecanismo de prevención del reflujo en el mismo, diferente del método convencional, y un bolígrafo a base de aceite que tiene un mecanismo de prevención del reflujo y que usa la composición de tinta a base de aceite descrita anteriormente.

Descripción de la invención

Para conseguir los objetos descritos anteriormente, se ha encontrado que la composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con la invención puede resolver los problemas mediante una tinta a base de aceite para un bolígrafo que comprende al menos un pigmento, una resina y un disolvente representado por la fórmula química estructural (1) siguiente:



en la que R¹, R² y R³ representan cada uno independientemente H ó CH₃, y que tiene una presión de vapor a 25°C de 0,001 mm de Hg o más elevada como un disolvente principal que representa un 50% o más del disolvente total, comprendiendo dicha tinta además desde 0,01 a 1,5% en peso de un poli(vinilbutiral) de un grado de polimerización elevado con un grado de polimerización de 900 (peso molecular teórico de 60.000) o más, comprendiendo dicha tinta además un producto de neutralización de un éster de fosfato como un aditivo.

El disolvente de la tinta a base de aceite para un bolígrafo está representado por la fórmula química estructural (1) que puede representar un 70% en peso o más del disolvente total.

El colorante de la composición de tinta a base de aceite puede ser un pigmento o un pigmento y un colorante usados en combinación.

[4] La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [3] descrito anteriormente, en la que, en el caso de (a) descrito anteriormente, se usa poli(vinilbutiral) con un grado de polimerización de 900 (peso molecular teórico de 60.000) o inferior como un dispersante del pigmento.

[5] La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con [4] descrito anteriormente, en la que se usa poli(vinilbutiral) con un grado de polimerización de 200 ó más y 500 ó inferior (peso molecular teórico desde 10.000 a 30.000) como dicho dispersante del pigmento.

[6] La composición de tinta a base de aceite para su uso en un bolígrafo de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [5] descrito anteriormente, en la que un producto de neutralización de un éster de fosfato está contenido como un aditivo.

[7] La composición de tinta a base de aceite para su uso en un bolígrafo de acuerdo con [1] anterior, en la que en el caso de (b) descrito anteriormente, el poli(vinilbutiral) tiene un peso molecular medio desde 10.000 a 30.000.

ES 2 327 041 T3

[8] La composición de tinta a base de aceite para su uso en un bolígrafo de acuerdo con [1] ó [7] descritos anteriormente, que tiene una viscosidad de la tinta a 25°C desde 500 a 3.000 mPa·s.

5 [9] El bolígrafo a base de aceite que comprende dicha composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo como se establece en uno cualquiera de [1] a [8], y un mecanismo de prevención del reflujo proporcionado en una parte de la conexión que conecta una punta y un tubo que contiene la tinta.

10 [10] El bolígrafo a base de aceite de acuerdo con [9] descrito anteriormente, en el que se proporciona además un empujador de la tinta en una parte del extremo trasero de la tinta de un tubo que contiene la tinta para impedir la evaporación de la tinta y el reflujo de la misma.

Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 es una vista en sección transversal esquemática que muestra un ejemplo de un bolígrafo que monta un mecanismo para la prevención del reflujo en el mismo.

Descripción de las realizaciones preferidas de la invención

20 Como el disolvente principal (50% en peso o más del disolvente total) usado para la composición de la presente invención, se utiliza un disolvente. Estos disolventes representados por la fórmula química estructural (1) incluyen, por ejemplo, 1,3-butanodiol, 3-metoxi-1-butanol, y 3-metil-3-metoxi-1-butanol.

25 Entre los disolventes descritos anteriormente, se prefieren particularmente los ésteres de glicol de 2 a 7 átomos de carbono el efecto de los cuales es, particularmente, reconocible fácilmente. Además, desde el punto de vista de la seguridad, la toxicidad por vía oral, etc., se usan preferiblemente disolventes orgánicos distintos de los derivados del etilenglicol, etc.

30 Adicionalmente, además de los disolventes descritos anteriormente, se pueden añadir también los disolventes que se muestran a continuación. En este caso, se añaden preferiblemente otros disolventes, en un caso de adición de una mezcla de éster de fosfato y un compuesto del tipo amina a ser descrito más adelante, dentro de un intervalo tal que no impida estéricamente la solubilidad de la misma, y la función de evaporación.

35 Ejemplos de ellos son los derivados de los alcoholes polihidroxilados e incluyen también los derivados del tipo de ácido graso sorbitán, del tipo de ácido graso sacarosa, y del tipo de ácido graso propilenglicol.

40 Los disolventes del tipo éster incluyen, por ejemplo, diversos ésteres tales como el acetato del éter metílico del propilenglicol, diacetato de propilenglicol, acetato de 3-metil-3-metoxibutilo, acetato del éter etílico del propilenglicol, acetato del éter etílico del etilenglicol, formiato de butilo, formiato de isobutilo, formiato de isoamilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de isopropilo, acetato de isobutilo, acetato de isoamilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, propionato de isobutilo, propionato de isoamilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo, isobutirato de metilo, isobutirato de etilo, isobutirato de propilo, valeriato de metilo, valeriato de etilo, valeriato de propilo, isovaleriato de metilo, isovaleriato de etilo, isovaleriato de propilo, acetato de trimetilmetilo, acetato de trimetiletilo, acetato de trimetilpropilo, caproato de metilo, caproato de etilo, caproato de propilo, caprilato de metilo, caprilato de etilo, caprilato de propilo, laurato de metilo, laurato de etilo, oleato de metilo, oleato de etilo, caprilato triglicérido, citrato acetato de tributilo, oxiestearato de octilo, monolicinorato de propilenglicol, 2-hidroxiisobutirato de metilo y acetato de 3-metoxibutilo.

50 Además, los disolventes del tipo diéter o diéster que no tengan grupos hidroxilo en la molécula incluyen específicamente, por ejemplo, éter dietílico del etilenglicol, éter dibutílico del etilenglicol, éter dietílico del dietilenglicol, éter dibutílico del dietilenglicol, éter dimetílico del dietilenglicol y éter dimetílico del dipropilenglicol.

55 El colorante usado en la tinta a base de aceite para un bolígrafo de la presente invención se usa preferiblemente, aunque no está restringido, en la forma de un pigmento o de un pigmento y un colorante usados en combinación. El uso del pigmento puede proporcionar una excelente estabilidad. Como el pigmento se pueden usar negro de carbono, y los pigmentos orgánicos tales como los del tipo de la ftalocianina, del tipo azo que incluyen los del tipo azo insolubles tales como monoazo, diazo, azo condensados y azo quelatos y del tipo azo solubles tales como los del tipo azo menos solubles y del tipo azo solubles, del tipo de la quinacridona, del tipo del dicetopirrol o pirrol, del tipo treno, del tipo dioxadina y del tipo isoindolinona.

60 Particularmente, en lo que respecta al negro de carbono, se deben usar aquellos con una superficie específica determinada tan pequeña como sea posible. Se prefieren los que tienen un valor de 100 m²/g o inferior según se mide mediante el método BET. Específicamente, ellos incluyen el negro de carbono fabricado por Mitsubishi Kasei tales como los N° 33, N° 32, N° 30, N° 25 y CF9, el negro de carbono fabricado por Cabot Co tal como REGAL (400R, 500R, 330R, y 300R), ELFTEX (8, 12), y STERLING R, el negro de carbono fabricado por Degussa Co, tal como Printex (45, 40, 300, 30, 3, 35, 25, 200, A, y G), y SB (250, 200) y el negro de carbono fabricado por Columbian Co. tal como RAVEN (1040, 1035, 1020, 1000, 890, 690H, 850, 500, 450, 420, 410, H20, 22, 16, y 14).

Además, como el pigmento, se prefieren los que son menos solubles en el disolvente orgánico y que tienen un tamaño medio de grano después de su dispersión de 30 nm a 700 nm. En lo que se refiere a la cantidad de mezcla del pigmento, ellos se pueden mezclar opcionalmente, dentro de un intervalo desde 0,5 a 25% en peso y, preferiblemente, desde 0,5 a 20% en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta.

Los pigmentos que se pueden usar en la presente invención se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más de los mismos. Además, también, una dispersión que usa un pigmento inorgánico, colorante, etc. se puede añadir también opcionalmente dentro de un límite tal que no dé lugar a efectos no deseados sobre la estabilidad de la dispersión. Además, ellos incluyen también las emulsiones de resina obtenidas mediante la polimerización de estireno, ácido acrílico, éster de acrilato, ácido metacrílico, éster de metacrilato, acrilonitrilo y un monómero olefínico, las emulsiones de resina hueca que se hinchan totalmente en la tinta en la forma indefinida, o los pigmentos orgánicos multicolores que comprenden partículas de resina teñida obtenida mediante el teñido de la emulsión *per se* con un colorante.

En un caso en el que el material de coloración usado en la invención es un pigmento, se pueden usar varios métodos conocidos hasta la fecha para la preparación de una composición de tinta dispersada con un pigmento. Por ejemplo, ella se puede obtener fácilmente mediante la mezcla de cada uno de los ingredientes, y a continuación agitar bajo mezcla mediante un agitador tal como un dispositivo para disolver, o mediante mezcla y pulverización mediante un molino de bolas, molino de rodillo, molino de perlas, molino de arena, molino de husillo, etc. y a continuación separar las partículas gruesas, las materias sin disolver y las materias sólidas introducidas indebidamente de los pigmentos mediante una separación con centrífuga o por filtración.

En lo que se refiere a los colorantes usados en combinación con el pigmento descrito anteriormente, se pueden usar cualquiera de los mismos que no tengan una restricción en particular siempre y cuando no destruyan el sistema de dispersión. En lo que respecta a los colorantes, se pueden usar cualesquiera de los colorantes directos, colorantes ácidos, colorantes básicos, colorantes con mordiente, colorantes con mordiente ácidos, colorantes solubles en alcohol, colorantes azoicos, colorantes tina sulfuro/sulfuro, colorantes tina, colorantes en dispersión, colorantes solubles en aceite, colorantes para su uso en alimentación, colorantes de sal compleja de metal, los cuales se usan para el teñido usual de las composiciones de tinta o colorantes orgánicos e inorgánicos los cuales se usan para el pigmento usual de las composiciones de tinta. La cantidad de mezcla se selecciona dentro de un intervalo desde 1 a 50% en peso basado en la cantidad total de la composición.

Se usan resinas para la composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de la presente invención. Las resinas se usan en la composición de tinta a base de aceite para controlar la viscosidad o para mejorar la propiedad de abrasión de la punta de la pluma. Además, en un caso de uso del pigmento, se usa también como un dispersante de la misma. Dichas resinas incluyen las resinas representadas típicamente, por ejemplo, por la resina de cetona, resina de estireno, resina de estireno-compuesto acrílico, resina de terpeno-fenol, resina de ácido maleico modificada con colofonia, resina de alquifenol, resina fenólica, resina de estireno-ácido maleico, resina del tipo de la colofonia, resina acrílica, resina del tipo de urea formaldehído, resina del tipo de ácido maleico, resina del tipo de ciclohexanona, poli(vinilbutiral) y poli(vinilpirrolidona).

La cantidad de mezcla de la resina es, preferiblemente, desde 1 a 30% en peso, y más preferiblemente, desde 1 a 20% en peso. En un caso en el que la cantidad de mezcla sea inferior al 1% en peso, esto hace difícil el control de la viscosidad y de la abrasión en la punta de la pluma. En un caso en el que ella exceda del 30% en peso, no se pueden mezclar materias primas distintas de la resina o ello da lugar a un efecto no deseado sobre el tacto de la escritura.

En un caso de uso del pigmento como el material colorante para la composición de tinta de la invención, en lo que se refiere a los dispersantes a usar, aquellos capaces de dispersar los pigmentos se pueden seleccionar de las resinas descritas anteriormente y se pueden usar, y pueden ser un agente de activación o un oligómero, independientemente del tipo del mismo siempre y cuando pueda cumplir el propósito. El agente dispersante específico puede incluir, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), poli(vinilpirrolidona), poli(vinilbutiral), poli(éter vinílico), copolímero de estireno/ácido maleico, resina de cetona, hidroxietilcelulosa, o derivados de la misma, resinas sintéticas, tales como el copolímero de estireno/ácido acrílico, aductos de PO/EO (aductos de óxido de propileno/óxido de etileno), y oligómeros de tipo amina de poliésteres. Sin embargo, el poli(vinilbutiral) se usa de manera particularmente adecuada en la presente invención y se puede usar adecuadamente poli(vinilbutiral) de un peso molecular teórico particularmente desde 10.000 a 30.000 con un grado de polimerización de 200 ó más y de 500 ó menos. La cantidad de adición es diferente dependiendo de las características y de la cantidad de adición del pigmento que se usa y está dentro de un intervalo desde 0,01 a 10% en peso.

Además, en la composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de la presente invención, se usa esencialmente un poli(vinilbutiral) de un elevado grado de polimerización con un grado de polimerización de 900 (peso molecular teórico: 60.000) o más. Esta es una materia prima para el control de la fuerza de cohesión interna de la tinta y la adición de la misma tiene un efecto de captar o recoger el borrón que se produce debido al exceso de tinta durante la transferencia mediante la fuerza de cohesión interna también a una tinta de baja viscosidad de 500 a 3.000 mPa·s que contiene el colorante y la resina. El grado de polimerización del poli(vinilbutiral) de elevado grado de polimerización que proporciona dicho efecto es de 900 ó más y el efecto no se muestra en su totalidad en un caso en el que él es inferior al grado descrito anteriormente. El grado de polimerización es, preferiblemente, de 1.300 ó más y, más preferiblemente, de 1.500 ó más. Además, es también posible usar aquellos con diferentes grados de polimerización en combinación. En la composición de tinta de la presente invención, la cantidad de adición del poli(vinilbutiral) de

ES 2 327 041 T3

5 elevado grado de polimerización debería ser una cantidad extremadamente pequeña tal como 0,01 a 1,5% en peso basado en la composición de tinta. El efecto de captar o recoger la tinta en exceso con respecto al fenómeno de formación de borrones descrito anteriormente no se proporciona en un caso en el que la cantidad de adición sea inferior a 0,01% en peso. Por otra parte, cuando la misma es más elevada del 1,5% en peso, la viscosidad se incrementa
10 excesivamente para dar lugar a efectos no deseados sobre las materias primas. Puesto que la formación de la fuerza de cohesión interna varía dependiendo del disolvente usado, el grado de reducción del fenómeno de formación de borrones se puede cambiar algunas veces mediante la selección de un disolvente auxiliar que depende del disolvente principal mediante el control del estado disuelto del mismo.

10 El poli(vinilbutiral) que se usa en este aspecto en la presente invención incluye, por ejemplo, la serie S-LEC fabricada por Sekisui Chemical Co. o la serie de butiral Denka fabricada por Denka Co., e incluye, específicamente, BH-3, BH-6, BH-A, BH-S, BX-1, BX-3, y BX-5.

15 Además, en la composición de tinta de la presente invención, se usa un éster de fosfato para separar fácilmente los coágulos de tinta seca en la periferia de una bola. Particularmente, mientras que los coágulos de tinta seca se tienden a formar en la periferia de la bola debido a la resina, el material de color y los otros ingredientes, la adición del éster de fosfato proporciona el efecto de hacer que los coágulos de tinta secos se puedan separar fácilmente. Además, el poli(vinilbutiral) de elevado grado de polimerización tiene un efecto de hacer que la superficie de la bola esté menos humedecida por la fuerza de cohesión interna de la misma y él coopera con el éster de fosfato.

20 El éster de fosfato comprende usualmente un monoéster, un diéster y una pequeña cantidad de triéster de ácido fórfico y la estructura de éster del mismo es principalmente un tipo de agente tensioactivo que incluye dos clases de tipos aromáticos y alifáticos. En lo que se refiere al grupo alquilo capaz de formar el éster de fosfato, se introducen los grupos alquilo obtenidos a partir de los alcoholes superiores naturales y sintéticos, etc. Se usan unos ésteres de fosfato que tienen un grupo alquilo de 10 a 20 átomos de carbono y 0 a 50 cadenas de de polioxietileno. Particularmente, se prefiere un
25 éster de fosfato que tiene un grupo alquilo de 15 a 20 átomos de carbono y desde 0 a 4 cadenas de polioxietileno.

30 Para la neutralización del éster de fosfato, se prefiere usar como una mezcla con un material de tipo amina. En lo que se refiere al material de tipo amina para la neutralización, se prefiere neutralizar con un compuesto de tipo amina tal como una alcanolamina, polioxietilentalquilamina, agente tensioactivo anfotérico y un material del tipo de amina alifática.

35 En lo que se refiere a la cantidad de adición del éster de fosfato y del compuesto de tipo amina, ellos se añaden preferiblemente como una mezcla para la neutralización en una cantidad desde 0,01% en peso a 15% en peso de la composición de tinta, y, más preferiblemente, desde 0,1 a 10% en peso. Además, ella es particularmente preferible, desde 0,1 a 8% en peso. En un caso en el que esa cantidad sea inferior a 0,01% en peso, la tinta se coagula sobre la superficie de la bola y no se puede separar fácilmente. Además, si ella se mezcla en exceso del 15% en peso, tiende a dar lugar a desventajas tales como la de ser repelida excesivamente desde la bola lo que tiende a dar lugar a la rotura de las línea de trazo con vista a la calidad del trazo.

40 Además, en la presente invención, se puede mezclar opcionalmente un agente anti-corrosión, un agente anti-moho, un agente tensioactivo, un lubricante y un agente humectante, etc. capaces de su compatibilización con la tinta sin que de lugar a efectos no deseados de los mismos. En particular, se puede usar adecuadamente un ácido graso o un producto semejante como el lubricante. Además, se puede mezclar también un disolvente no volátil, etc. compatible
45 con el disolvente principal, como el aditivo de supresión del secado, dentro de un intervalo que no de lugar a efectos no deseados sobre las propiedades de los productos.

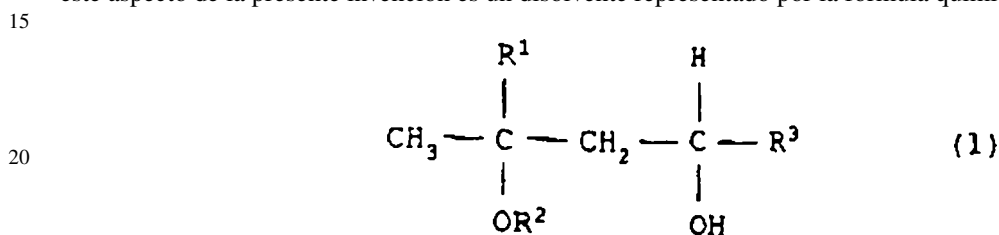
50 En el caso de usar la composición de tinta de la presente invención para un bolígrafo, se prefiere proporcionar un empujador de la tinta en el extremo trasero del bolígrafo. Cuando el disolvente usado es volátil, el empujador de la tinta se añade para la prevención de la evaporación, la prevención de la absorción de humedad y la prevención del derrame de la tinta.

55 Es necesario que el empujador de la tinta sea menos permeable y de menos capacidad de difusión que el disolvente usado para la tinta, y un fluido no volátil o menos volátil, y específicamente, se pueden usar como la base del mismo aceites y grasas del tipo no silicona que no tengan básicamente compatibilidad con el disolvente descrito en las reivindicaciones tales como polibuteno o parafina líquida. En el caso de que la viscosidad del material sea baja, se usa preferiblemente un agente potenciador de la viscosidad o un agente de gelificación. Específicamente, se incluyen jabones metálicos, bentonitas, amidas de ácidos grasos, aceites de ricino hidrogenados, partículas finas de metal que contienen óxido de titanio, sílice o alúmina o celulosas y elastómeros.

60 La razón para proporcionar dichos efectos reside en la característica de la composición de la tinta y el fenómeno de la formación de borrones no se desarrolla como en el caso usual mediante el control de la viscosidad de la tinta en aproximadamente 10.000 mPa·s, restringiendo el mecanismo de descarga de la tinta mediante el diseño estructural tal como para el diámetro interior del tubo que contiene la tinta o la holgura de la punta de la pluma, proporcionando
65 tixotropía mediante la adición de partículas de carga inorgánicas a la tinta, o mediante la adición de una poli(vinilpirrolidona) de peso molecular elevado. En particular, no se puede usar una poli(vinilpirrolidona) de peso molecular elevado debido a que la adición de la poli(vinilpirrolidona) de peso molecular elevado al disolvente principal altamente higroscópico da lugar a una violenta absorción de humedad bajo una temperatura elevada y una humedad elevada

para incrementar notablemente el contenido en agua de la tinta al tiempo que se reduce también la viscosidad. Como resultado, el corrimiento de una tinta desde el extremo superior de la punta induce el goteo de la tinta depositada en una línea de escritura, lo que deteriora la calidad de la línea de trazo. Además, a medida que continúa el incremento del contenido en agua, se produce también la deposición de las materias primas de la tinta lo que da lugar al incremento de la desventaja para su comportamiento. Como el polímero que no da lugar a una absorción de humedad como la de la poli(vinilpirrolidona) y que mejora la fuerza de cohesión interna, se usa en la presente invención un poli(vinilbutiral) de elevado grado de polimerización. En particular, aquellos que tienen un bajo grado de butilación en la molécula, y que tienen una mayor cantidad de grupos hidroxilo y un grado de polimerización más elevado tienden a incrementar el efecto de supresión del fenómeno de la formación de borrones. De lo anterior, se deduce que es posible proporcionar una composición de tinta a base de aceite para su uso en un bolígrafo que restringe el desarrollo del fenómeno de la formación de borrones de manera notable mediante el uso de un poli(vinilbutiral) de grado de polimerización elevado.

El disolvente principal en el disolvente usado para la composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo en este aspecto de la presente invención es un disolvente representado por la fórmula química estructural (1):



en la que R^1 , R^2 , y R^3 representan cada uno independientemente H ó CH_3 , e incluye, específicamente, 1,3-butanodiol, 3-metoxi-1-butanol, 3-metil-3-metoxi-1-butanol, etc. Mediante el uso del disolvente descrito anteriormente, es posible proporcionar un tacto de escritura suave. El disolvente principal representa un 50% en peso ó más basado en el disolvente total y se puede usar opcionalmente en un 70% en peso o más, más aún, 80% en peso o más y, particularmente, 90% en peso o más.

Además, como un disolvente auxiliar, son adecuados los disolventes seleccionados de alcoholes, alcoholes polihidroxilados, y éteres de glicoles con una presión de vapor a 25°C de 0,001 mm de Hg.

Los ejemplos específicos de disolventes que se pueden usar como el disolvente auxiliar son idénticos a los descritos en el primer aspecto de la presente invención.

Más aún, además de los disolventes descritos anteriormente, se han descrito también en relación con el primer aspecto de la presente invención, los derivados de los alcoholes polihidroxilados, del tipo de ácido graso sorbitán, del tipo de ácido graso superior poliglicerina, del tipo de ácido graso sacarosa, y del tipo de ácido graso propilenglicol mencionados como ejemplos de los otros disolventes que se pueden añadir dentro de un intervalo que no impida estéricamente la solubilidad con la mezcla del éster de fosfato y del compuesto de tipo amina y el comportamiento de volatilización.

La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo en relación con un aspecto de la presente invención tiene la característica de usar un pigmento como un colorante. Esto es más adecuado en relación con la seguridad y la estabilidad en comparación con los colorantes convencionales que contienen metal usados en los bolígrafos a base de aceite. El pigmento se puede usar solo o se puede usar en forma de combinación de un pigmento y un colorante, y en particular, con relación a la propiedad de coloración.

El pigmento a usar y el colorante a usar en combinación con el pigmento pueden ser idénticos a los descritos en relación con el primer aspecto de la presente invención.

En lo que se refiere a los pigmentos, se prefieren usar los menos solubles en el disolvente de la fórmula química estructural (1) y que tengan un tamaño medio de grano después de su dispersión desde 30 nm a 700 nm. En lo que respecta a la cantidad del pigmento, se puede mezclar, opcionalmente, dentro de un intervalo de 0,5 a 25% en peso, y preferiblemente, desde 0,5 a 20% en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta.

Además, mientras que la estabilidad llega a ser excelente mediante el uso del pigmento, se prefiere usar el colorante en combinación para mejorar la propiedad de coloración. Sin embargo, el colorante a usar en combinación con el pigmento en la composición de tinta a base de aceite como el segundo aspecto de la presente invención es preferiblemente un colorante que es estable cuando una disolución del 50% en el disolvente representado por la fórmula química estructural (1) se deja a 0°C durante tres días y puede tener una viscosidad de 2.000 mPa·s o inferior.

Por cierto, se ha encontrado que, para la preparación de una dispersión de pigmento con el disolvente que comprende el disolvente representado por la fórmula química estructural (1) como un disolvente principal en relación con el segundo aspecto de la presente invención, el poli(vinilbutiral) que tiene una baja higroscopicidad es excelente para la estabilidad y adecuado para el dispersante del pigmento puesto que el disolvente de la fórmula química estructural (1) es altamente higroscópico. Esto se debe a que el uso de una poli(vinilpirrolidona), poli(alcohol vinílico) o poli(éter

ES 2 327 041 T3

vinílico) altamente higroscópicos puede dar lugar a una desventaja al incrementar la higroscopicidad de la tinta total o dar lugar a una deposición violenta de la tinta en la superficie del papel debida a la reducción de la viscosidad. Otros dispersantes del pigmento, por ejemplo, copolímero de estireno-ácido maleico, resina de cetona, hidroxietilcelulosa o derivados de la misma, copolímero de estireno-ácido acrílico, etc. no son adecuados puesto que tienden a ser inestables en el disolvente a usar en vista de la estabilidad de la dispersión del pigmento y dar lugar a cierta desventaja tal como la aparición de la cohesión o la precipitación del pigmento. Esto es, en la tinta para bolígrafo a base de aceite en este aspecto, sólo el poli(vinilbutiral) se usa esencialmente como el dispersante del pigmento. En lo que se refiere a otras resinas si no dan lugar a una interacción con la resina de butiral, ellas se pueden usar opcionalmente.

Además, en el caso de usar un disolvente que comprenda el disolvente de la fórmula química estructural (1) como el disolvente principal y que esté provisto de un mecanismo de prevención del reflujo a la conexión en el bolígrafo a base de aceite de la presente invención, si la viscosidad a 25°C es de 6.000 mPa·s o más como en los bolígrafos a base de aceite convencionales, la bola de prevención del reflujo en la conexión es extremadamente difícil de mover, lo que da lugar a ciertas desventajas durante la escritura y se ha encontrado que la dispersión del pigmento es necesaria para proporcionar una viscosidad baja. Con el fin de que la bola de prevención del reflujo en la conexión se mueva fácilmente y se pueda usar de manera adecuada, se ha encontrado que la viscosidad a 25°C debe ser de 3.000 mPa·s ó inferior, y la viscosidad preferida (25°C) es desde 500 a 3.000 mPa·s. En el caso de que sea inferior a 500 mPa·s, la tinta tiende a la formación de borrones en la superficie del papel y no se puede proporcionar un comportamiento satisfactorio.

Como se describió anteriormente, con el fin de no incrementar la viscosidad pero mejorar la capacidad de dispersión del pigmento, se ha encontrado que el peso molecular medio del poli(vinilbutiral) es preferiblemente relativamente bajo como desde 10.000 a 30.000. Aún cuando no es restrictivo, cuando se usa como el dispersante un poli(vinilbutiral) de un tipo que tiene un grado de polimerización medio o más elevado (peso molecular medio de 30.000 ó más), la dependencia de la concentración se incrementa en el pigmento orgánico y permanece también una cierta preocupación en relación con la estabilidad. Además, la dispersión del pigmento que usa un dispersante de grado de polimerización medio o más elevado tiende a incrementar la viscosidad excesivamente y ella excede del intervalo de viscosidad descrito anteriormente sobre la formulación en la tinta. De acuerdo con esto, es adecuado un poli(vinilbutiral) con un peso molecular medio de hasta 10.000 a 30.000.

El poli(vinilbutiral) usado en relación con este aspecto de la presente invención incluye, por ejemplo, la serie S-LEC B fabricada por Sekisui Chemical Co. y la serie Denkabutiral fabricada por Denka Co. y, específicamente, BL-1, BL-2, BL-2H, BL-S, BL-SH, BX-10 y BX-L.

En lo que se refiere a la cantidad de adición del poli(vinilbutiral), está preferiblemente dispersado mediante la adición como la cantidad de dispersante desde 20 a 60% en peso basada en la cantidad del pigmento y, es más preferiblemente, desde 25 a 50% en peso. El pigmento se usa en una concentración dentro de un intervalo de uso con relación a su comportamiento. A medida que se incrementa la concentración del pigmento, ella puede exceder posiblemente del intervalo de viscosidad determinado previamente también en un caso de formulación de la tinta. Por el contrario, en un caso en el que la concentración del pigmento sea excesivamente baja, ello da lugar a un problema en la estabilidad y da lugar a dificultades en la estabilidad a la luz o en aspectos semejantes.

En la composición de tinta a base de aceite en relación con el segundo aspecto de la presente invención, mientras que se usa poli(vinilbutiral) como el dispersante del pigmento y el agente de fijación, se pueden usar también otros dispersantes en combinación dentro de un intervalo que no deteriore el propósito de la presente invención.

Se prefiere que la bola de prevención del reflujo usada para el mecanismo de prevención del reflujo tenga una densidad más elevada de tal manera que se pueda mover fácilmente, una bola de metal, en particular, se prefiere una bola fabricada de SUS y, además, se prefiere más una bola fabricada de un material de metal superduro o de carburo de densidad adicionalmente más elevada.

En el bolígrafo a base de aceite que usa la composición de tinta a base de aceite en relación con el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona preferiblemente un mecanismo de prevención del reflujo en una parte de la conexión que conecta una punta y un tubo que contiene la tinta. Como se ha descrito anteriormente, en el caso de usar el disolvente de la fórmula química estructural (1) con un propósito de obtener un tacto de escritura suave, puesto que se ha encontrado la desventaja debida a la penetración indebida de aire, se proporciona el mecanismo de prevención del reflujo para la prevención de la penetración indebida de aire.

El mecanismo de prevención del reflujo montado sobre el bolígrafo a base de aceite en relación con el segundo aspecto (eficaz también para el primer aspecto) de la presente invención puede ser un mecanismo de prevención del reflujo conocido en los bolígrafos acuosos convencionales y en los bolígrafos de tinta en gel. La Figura 1 muestra un ejemplo de un mecanismo de prevención del reflujo típico, en el que un mecanismo de prevención del reflujo que comprende una bola de prevención del reflujo 6 y los asientos de la bola 7, y 8 formados en una parte de la conexión 5 que conecta una punta 1 que contiene una bola para la prevención del reflujo 2 fabricada de un metal o de un material superduro (carburo cementado) en el extremo superior y un tubo que contiene la tinta 4 que contiene una composición de tinta 3.

La composición de tinta a base de aceite en relación con el segundo aspecto de la presente invención se usa para el bolígrafo a base de aceite que monta el mecanismo de prevención del reflujo y que está constituido de tal manera que pueda impedir la penetración indebida de aire desde la punta de la pluma.

ES 2 327 041 T3

En el caso de usar la composición de tinta a base de aceite de la presente invención en un bolígrafo, se prefiere además proporcionar un empujador de la tinta en el extremo trasero del bolígrafo. Como el disolvente de la fórmula química estructural (1) a usar es volátil, el empujador de la tinta se añade para impedir la evaporación, impedir la absorción de humedad e impedir la humectación de la tinta. El empujador de la tinta puede ser de los descritos en el primer aspecto de la presente invención.

También la resina usada en la composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo en relación con este aspecto de la presente invención puede ser de las descritas para el primer aspecto de la presente invención.

Además, en la invención, agentes anti-corrosión, agentes anti-mohos, agentes tensioactivos, lubricantes, agentes humectantes etc. que sean compatibles con la tinta y sin efectos no deseados sobre la misma se pueden mezclar opcionalmente de la misma manera que en el primer aspecto de la presente invención.

Ejemplos

La invención se describe adicionalmente de manera específica por vía de Ejemplos pero la invención no está restringida por los Ejemplos.

En lo que se refiere al producto de neutralización del éster de fosfato usado para la preparación de la tinta, se usaron un éster de fosfato y un compuesto de amina preparados cada uno como disolución del 2% del disolvente principal y se efectuó una valoración por neutralización para obtener un punto de neutralización de los dos compuestos. Mediante la mezcla de los dos compuestos en un valor previamente determinado basado en la relación de neutralización, se obtuvo un producto de neutralización del éster de fosfato.

Los ingredientes usados en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos siguientes son los que se describen a continuación.

YP90L: resina de terpeno-fenol

Spiro Violet C-RH: colorante soluble en disolución alcohólica a base de violeta de metilo

Spiro Yellow C-GNH: colorante amarillo soluble en disolución alcohólica

Printex N° 35: Negro de carbono fabricado por Degussa Co.

Hilac 11OH: Resina soluble en alcohol

Spiro Blue C-RH: colorante azul soluble en disolución alcohólica

Chromophthal Blue-A-3R: pigmento de indatreno

Chromophthal Violet B: Violeta de dioxadina (pigmento)

Poli(vinilpirrolidona) K-90: resina de poli(vinilpirrolidona)

Los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4 son como se muestran a continuación. Las cantidades de mezcla que se indican más adelante son sobre una base en peso.

Ejemplo 1

Negro de carbono N° 25 (fabricado por Mitsubishi Kasei)	10%
Poli(vinilbutiral) BL-S (grado de polimerización: 350, peso molecular teórico: 23.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	5%
YP90L (fabricado por Yasuhara Chemical)	8%
Poli(vinilbutiral) BH-3 (grado de polimerización: 1700, peso molecular teórico: 110.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	0,5%
Éster de fosfato: Brisurf A208B	1,47%
Compuesto tipo amina: poli(oxietilenaquilamina) (AMIET105)	1,03%
3-metoxibutanol	5%
3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	69,0%

ES 2 327 041 T3

Ejemplo 2

	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	8%
5	Spiron Yellow C-GNH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	5%
	Printex N° 35 (fabricado por Degussa Co.)	8%
10	Poli(vinilbutiral) BL-1 (grado de polimerización: 300, peso molecular teórico: 19.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	4%
	Poli(vinilbutiral) BH-3 (grado de polimerización: 1700, peso molecular teórico: 110.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	0,6%
15	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
	Éster de fosfato: Phosphanol LB-400	1,46%
	Compuesto tipo amina: Poli(oxietilenaquilamina (TAMNO-5)	1,04%
20	3-metoxibutanol	4,4%
	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	55,5%

25 Ejemplo 3

	Spiron Blue C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	8%
	Spiron Violet C-GNH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	4%
30	Chromophtal Blue BL-1 (fabricado por Ciba Geigy Co.)	8%
	Poli(vinilbutiral) BL-1 (grado de polimerización: 300, peso molecular teórico: 19.000) (Sekisui Chemical)	4%
35	Poli(vinilbutiral) BH-S (grado de polimerización: 1.000, peso molecular teórico: 66.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	0,5%
	Poli(vinilbutiral) BH-3 (grado de polimerización: 1700, peso molecular teórico: 110.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	0,6%
40	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	8%
	Éster de fosfato: PRISERF A208B	1,47%
45	Compuesto tipo amina: Poli(oxietilenaquilamina (AMIET105)	1,03%
	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	64,4%

50 Ejemplo 4

	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	10%
	Chromophtal Blue B (fabricado por Ciba Geigy Co.)	5%
55	Poli(vinilbutiral) BL-S (grado de polimerización: 350, peso molecular teórico: 23.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	3%
	Poli(vinilbutiral) BH-S (grado de polimerización: 1.700, peso molecular teórico: 110.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	0,7%
60	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
	Éster de fosfato: Phosphanol LB-400	1,46%
	Compuesto tipo amina: Poli(oxietilenaquilamina) (TAMNO-5)	1,04%
65	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	66,8%

ES 2 327 041 T3

Ejemplo Comparativo 1

	Negro de carbono N° 25 (Mitsubishi Chemical)	10%
5	Poli(vinilbutiral) BL-S (grado de polimerización: 350, peso molecular teórico: 23.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	5%
	YP90L (fabricado por Yasuhara Chemical)	8%
10	Éster de fosfato: PRISERF A208B	1,47%
	Compuesto tipo amina: poli(oxietilenaalquilamina) (AMIET105)	1,03%
	3-metoxibutanol	5%
15	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	69,5%

Ejemplo Comparativo 2

20	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	8%
	Spiron Yellow C-GNH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	5%
25	Printex N° 35 (fabricado por Degussa Co.)	8%
	Poli(vinilbutiral) BL-1 (grado de polimerización: 300, peso molecular teórico: 19.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	4%
30	Poli(vinilbutiral) BL-S (grado de polimerización: 350, peso molecular teórico: 23.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	0,6%
	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
35	Éster de fosfato: Phosphanol LB-400	1,46%
	Compuesto tipo amina: Poli(oxietilenaalquilamina) (TAMNO-5)	1,04%
	3-metoxibutanol	4,4%
40	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	55,5%

Ejemplo Comparativo 3

45	Spiron Blue C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	8%
	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	4%
50	Chromophthal Blue A-3R (fabricado por Ciba Geigy Co.)	8%
	Poli(vinilbutiral) BL-1 (grado de polimerización: 300, peso molecular teórico: 19.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	4%
55	Poli(vinilpirrolidona) (fabricado por ISP Co.)	0,5%
	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	8%
60	Éster de fosfato: PRISERF A208B	1,47%
	Compuesto tipo amina: Poli(oxietilenaalquilamina) (AMIET105)	1,03%
	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	65,0%
65		

ES 2 327 041 T3

Ejemplo Comparativo 4

	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	10%
5	Chromophtal Blue B (fabricado por Ciba Geigy Co.)	5%
	Poli(vinilbutiral) BL-S (grado de polimerización: 350, peso molecular teórico: 23.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	3%
10	Poli(vinilbutiral) BM-S (grado de polimerización: 800, peso molecular teórico: 53.000) (fabricado por Sekisui Chemical)	0,7%
	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
15	Éster de fosfato: Phosphanol LB-400	1,46%
	Compuesto tipo amina: Poli(oxietilentalquilamina) (TAMNO-5)	1,04%
	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	66,8%

20 Las tintas obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos según se describió anteriormente se llenaron y se efectuaron los ensayos de evaluación siguientes.

25 1) *Evaluación del fenómeno de formación de borrones (evaluación funcional)*

Una pluma se inclinó a 60° a 25°C y 65% de RH (humedad relativa) y se efectuó una escritura lineal a lo largo de una escala de manera continua durante tres veces y se observó el grado de la tinta depositada sobre la punta de la pluma.

30 Fina con menos deposición de tinta: AA

Alguna contaminación con deposición de tinta: BB

35 Notable contaminación con mucha deposición de tinta: CC

40 El bolígrafo usado para el ensayo tenía un tubo de polipropileno de 1,60 mm de diámetro interior y una punta de acero inoxidable (bola fabricada de una aleación de metal o de carburo superdura de 1,0 mm de diámetro. Además, después de su llenado, se efectuó la evaluación siguiente después de 10 minutos bajo la condición de 25°C y 65% de RH.

2) *Evaluación del fenómeno de formación de borrones envejecido bajo una elevada humedad (evaluación sensorial)*

45 Un cuerpo de pluma se dejó horizontalmente en un baño a temperatura elevada a 50°C y 80% de RH durante dos semanas y, después de retirar el mismo y de dejarlo durante 1 día bajo la condición de 25°C y 65% de RH, la pluma se fijó a 60°, se aplicó una carga de 200 g y el papel en contacto con la misma se movió a una velocidad de 4,5 m/min y se observó la línea de trazo manuscrita.

50 Fina con menos mancha de tinta en la línea de trazo manuscrita: aa

Relativamente fina con alguna mancha de tinta en la línea manuscrita: bb

No fina con mucha mancha de tinta en la línea manuscrita: cc

55 Sucia con mucha mancha de tinta en la línea manuscrita: dd

60 El bolígrafo usado para el ensayo tenía un tubo de polipropileno de 1,60 mm de diámetro interior y una punta de acero inoxidable (bola fabricada de una aleación superdura de 1,0 mm de diámetro). Además, después de su llenado, se efectuó la evaluación siguiente después de 30 minutos bajo la condición de 25°C y 60% de RH.

65

ES 2 327 041 T3

TABLA 1

Resultado de la evaluación

	Ejemplos				Ejemplos Comparativos			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Evaluación 1)	AA	AA	AA	AA	CC	CC	CC	CC
Evaluación 2)	aa	aa	aa	aa	cc	cc	dd	cc

Como resulta evidente a partir de los resultados descritos anteriormente, se encontró que las composiciones de tinta de los Ejemplos 1 a 4 dentro del alcance de la invención eran excelentes en la supresión del goteo del punto (formación de borrones por deposición) de la tinta en la punta de la pluma debido al goteo manuscrito y acompañante (formación de borrones en la línea de trazo) de la tinta en la superficie del papel tanto como era posible, en comparación con las composiciones de tinta de los Ejemplos Comparativos 1 a 4 que estaban fuera del alcance de la invención.

Los ingredientes usados para los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos siguientes son como se describen a continuación.

Poli(vinilbutiral) BL-1: poli(vinilbutiral) de peso molecular teórico: 19.000

Poli(vinilbutiral) BL-S: poli(vinilbutiral) de peso molecular teórico: 23.000

Poli(vinilbutiral) BM-1: Poli(vinilbutiral) de peso molecular teórico: 40.000

YP90L: resina de terpeno-fenol

Spiron Violet C-RH: colorante soluble en disolución alcohólica a base de violeta de metilo

Spiron Yellow C-GNH: colorante amarillo soluble en disolución alcohólica

Printex N° 35: Negro de carbono (pigmento)

Hilac 11OH: Resina soluble en alcohol

Chromophthal Blue-A-3R: Indatreno (pigmento)

Chromophthal Violet B: Violeta de dioxadina (pigmento)

Poli(vinilpirrolidona) K-90: resina de poli(vinilpirrolidona)

Aerosil R-972: partícula fina de sílice

P-105: Resina de terpeno

La viscosidad que se describe más adelante se midió mediante un viscosímetro tipo E, a un valor EMD de 10 rpm, usando un cono regular.

Los Ejemplos 11 a 15 y los Ejemplos Comparativos 11 a 14 son como se describe a continuación

Ejemplo 11

Viscosidad a 25°C: 500 mPa·s

Negro de carbono N° 25 (fabricado por Mitsubishi Chemical)	10%
Poli(vinilbutiral) BL-S (fabricado por Sekisui Chemical)	5%
YP90L (fabricado por Yasuhara Chemical)	10%
3-metoxibutanol	5%
3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	70%

ES 2 327 041 T3

Ejemplo 12

Viscosidad a 25°C: 1100 mPa·s

5	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	8%
	Spiron Yellow C-GNH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	5%
10	Printex N° 35 (fabricado por Degussa Co.)	8%
	Poli(vinilbutiral) BL-1 (fabricado por Sekisui Chemical)	4%
	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
15	3-metoxibutanol	10%
	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	53%

20

Ejemplo 13

Viscosidad a 25°C: 1300 mPa·s

25	Spiron Blue C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	8%
	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	4%
30	Chromophthal Blue A-3R (fabricado por Ciba Geigy Co.)	8%
	Poli(vinilbutiral) BL-1 (fabricado por Sekisui Chemical)	4%
	Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	8%
35	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	68%

40 Ejemplo 14

Viscosidad a 25°C: 1300 mPa·s

45	Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	10%
	Chromophthal Blue B (fabricado por Ciba Geigy Co.)	5%
	Poli(vinilbutiral) BL-5 (fabricado por Sekisui Chemical)	3%
50	Hilac 110H (fabricado por HULUSE)	12%
	3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	70%

55

Ejemplo 15

Viscosidad a 25°C: 900 mPa·s

60	Spiron Red C-GH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	10%
	DPP Red BP (fabricado por Ciba Geigy Co.)	5%
65	Poli(vinilbutiral) BL-1 (fabricado por Sekisui Chemical)	3%

ES 2 327 041 T3

Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	70%

5

Ejemplo Comparativo 11

Sin pigmento

10

Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	10%
Poli(vinilbutiral) BL-S (fabricado por Sekisui Chemical)	5%
15 YP90L (fabricado por Yasuhara Chemical)	10%
3-metoxibutanol	5%
20 3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	70%

20

Ejemplo Comparativo 12

25 *Como dispersante se usa PVP que tiene una elevada higroscopicidad, e incrementa la formación de borrones*

Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	10%
30 Chromophthal Violet B (fabricado por Ciba Geigy Co.)	5%
Poli(vinilpirrolidona) K-30 (fabricado por ISP Co.)	3%
Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
35 3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	70%

35

Ejemplo Comparativo 13

40 *El dispersante es una resina no dispersable distinta al PVB*

Spiron Violet C-RH (fabricado por Hodogaya Chemical Industry)	10%
45 Chromophthal Violet B (fabricado por Ciba Geigy Co.)	5%
Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	3%
Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
50 3-metoxi, 3-metilo, 1-butanol	70%

50

Ejemplo Comparativo 14

55 *No tiene la fórmula química estructural (1)*

Printex N° 35 (fabricado por Degussa Co.)	15%
60 Poli(vinilbutiral) BL-1 (fabricado por Sekisui Chemical)	8%
Hilac 110H (fabricado por Hitachi Chemical)	12%
Poli(propilenglicol) (peso molecular: 400)	40%
65 Poli(propilenglicol) (peso molecular: 1.000)	25%

65

ES 2 327 041 T3

Las tintas obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos descritos anteriormente se llenaron y se efectuaron los ensayos de evaluación siguientes.

5 El bolígrafo usado para los ensayos tenía un tubo de polipropileno de 1,60 mm de diámetro interior y una punta de acero inoxidable (bola fabricada de una aleación superdura de 1,60 mm de diámetro). Además, después del llenado, se efectuó la evaluación siguiente después de 30 minutos bajo la condición de 25°C y 60% de RH. El empujador de la tinta para la prevención de la evaporación de la tinta y la prevención de la absorción de la humedad tenía la formulación siguiente.

10	Aceite de procedimiento Diana	67%
	Aerosil R-972	3%
15	P-105 (resina de terpeno)	30%

Como una conexión del mecanismo para la prevención del reflujo, se utilizó una conexión para un Signo UM-100 fabricado por Mitsubishi Pencil Co. y, además, unida con el tubo usando un tubo de metal.

1) Evaluación de la estabilidad a la luz (evaluación mecánica)

20 La pluma se fijó en un ángulo de 60° a 25°C y 65% de RH y se aplicó con una carga de 200 g, y el papel en contacto con la misma se movió en espiral a una velocidad de 4,5 m/min, la línea de manuscrito se cortó a un tamaño determinado previamente y el juicio se adoptó de acuerdo con las normas siguientes basadas en el grado de decoloración a las 100 h determinado mediante un aparato de medida de la resistencia a la decoloración.

25 Aquellas en las que se podían leer las espirales: AA

Aquellas en las que se podían leer aunque más bien pálidas: BB

30 Aquellas en las que se podían leer a duras penas: CC

2) Evaluación de la estabilidad de la dispersión

35 Se dispersaron los pigmentos y los dispersantes, con una formulación en la que no se añadieron los colorantes y resinas de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos, mediante un agitador de pinturas usando perlas de zirconio de 0,5 Ø como media durante una hora. Posteriormente, se preparó cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos de acuerdo con las formulaciones determinadas previamente. A continuación, después de que se efectuó la dispersión, se observó visualmente el estado en el que quedaban la media a ser separada y la tinta se dejó a una temperatura normal durante 30 minutos. El juicio se estableció a partir de las que mostraban un incremento de la viscosidad y su gelificación.

Las que tienen capacidad de flujo sin problemas en la dispersión: AA

45 Las que son algo malas en la capacidad de flujo: BB

Las gelificadas y sin capacidad de flujo: CC

3) Evaluación de la movilidad de la bola en el mecanismo de prevención del reflujo

50 La pluma se dejó apuntada hacia arriba durante tres días bajo la condición de 25°C y 65% de RH. A continuación, se efectuó la escritura de círculos de manera continua sobre el papel de escribir determinado previamente y se observó cualquier desventaja a la vista del manuscrito.

Las que fueron capaces de escribir de manera continua círculos sin ningún tipo de problemas: AA

55 Las que no fueron capaces de transferir la tinta durante 1 a 2 vueltas en aproximadamente la tercera a quinta vuelta: BB

60 Las que no fueron capaces de transferir la tinta durante 3 ó más vueltas en aproximadamente la tercera a quinta vueltas: CC

65

ES 2 327 041 T3

TABLA 2

Resultado de la evaluación

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Ejemplos					Ejemplos Comparativos			
	Añadido glicerina								
	11	12	13	14	15	11	12	13	14
Evaluación de la estabilidad a la luz	AA	AA	AA	AA	AA	CC	AA	-	AA
Evaluación de la capacidad de dispersión	AA	AA	AA	AA	AA	-	BB	CC	BB
Movilidad de la bola	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	-	CC

Notas) Ejemplo Comparativo 11: No se pudo evaluar la capacidad de dispersión puesto que no estaba presente el pigmento.

Ejemplo Comparativo 13: No se podía formular la tinta ya que era imposible la dispersión del pigmento

Ejemplo Comparativo 14: La dispersión se evaluó como BB ya que la viscosidad era excesivamente elevada tras la dispersión del pigmento.

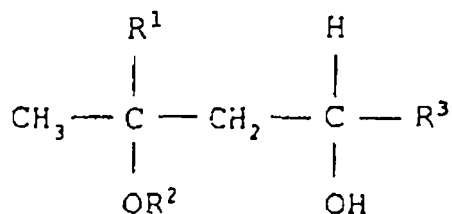
Como resulta evidente a partir del resultado descrito anteriormente, se encontró que las composiciones de tinta de los Ejemplos 11 a 15 dentro del alcance de la invención eran excelentes para la estabilidad a la luz, favorables con respecto a la estabilidad de la dispersión y excelentes en el aseguramiento del mecanismo de prevención del reflujo mediante la mejora del movimiento de la bola en comparación con las composiciones de tinta de los Ejemplos Comparativos 11 a 14 que están fuera del alcance de la invención.

Aplicabilidad industrial

La presente invención proporciona una composición de tinta para su uso en un bolígrafo capaz de suprimir el fenómeno de la formación de borrones mediante el control de la cohesión interna de la tinta, diferente del método existente, una composición de tinta a base de aceite para su uso en bolígrafos que tiene un tacto de escritura suave, excelente en la mejora de la estabilidad, la propiedad de coloración y la estabilidad de la dispersión del pigmento y que tiene un mecanismo de prevención del reflujo en el mismo, así como también un bolígrafo a base de aceite que usa la misma.

REIVINDICACIONES

5 1. Una tinta a base de aceite para un bolígrafo que comprende al menos un pigmento, una resina y un disolvente representado por la siguiente fórmula química estructural (1):



10 en la que R¹, R², y R³ representan cada uno independientemente H ó CH₃, y que tiene una presión de vapor a 25°C de 0,001 mm de Hg o más elevada como un disolvente principal que representa un 50% o más del disolvente total, comprendiendo dicha tinta además desde 0,01 a 1,5% en peso de un poli(vinilbutiral) de grado de polimerización elevado con un grado de polimerización de 900 (peso molecular teórico de 60.000) o más, comprendiendo dicha tinta además un producto para la neutralización de un éster de fosfato como un aditivo.

25 2. La tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho disolvente representado por la fórmula química estructural (1) supone el 70% en peso o más del disolvente total.

3. La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el colorante es un pigmento o un pigmento y un colorante usados en combinación.

30 4. La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que además se usa como un dispersante del pigmento poli(vinilbutiral) con un grado de polimerización de 900 (peso molecular teórico de 60.000) o inferior.

35 5. La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con la reivindicación 4, en la que se usa como dicho dispersante del pigmento poli(vinilbutiral) con un grado de polimerización de 200 ó más y 500 ó menos (peso molecular teórico desde 10.000 a 30.000).

40 6. La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(vinilbutiral) tiene un peso molecular medio desde 10.000 a 30.000.

7. La composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 6, que tiene una viscosidad de la tinta a 25°C desde 500 a 3.000 mPa·s.

45 8. Un bolígrafo a base de aceite que comprende una composición de tinta a base de aceite para un bolígrafo como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un mecanismo para la prevención del reflujo provisto en una parte de la conexión para conectar una punta y un tubo que contiene la tinta.

50 9. El bolígrafo a base de aceite de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se proporciona además un empujador de la tinta en una parte del extremo trasero de la composición de la tinta en el tubo que contiene la tinta para impedir la evaporación de la tinta y su reflujo.

55

60

65

Fig.1

