

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 601**

51 Int. Cl.:

C09D 11/17 (2014.01)

B43K 7/00 (2006.01)

B43K 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2017 PCT/JP2017/022003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2018 WO18042818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2017 E 17845829 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022 EP 3505577**

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

30 Prioridad:

29.08.2016 JP 2016166619

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

08.03.2023

73 Titular/es:

**MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED
(100.0%)**

**23-37, Higashi Ohi 5-chome, Shinagawa-ku
Tokyo 140-8537, JP**

72 Inventor/es:

**MIYOSHI, KANA;
OGURA, KOUSUKE y
HIRAYAMA, AKIKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 935 601 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura

Campo

La presente invención se refiere a una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura.

5 Antecedentes

Los tintes y pigmentos se conocen como los componentes colorantes de las tintas acuosas para el uso en instrumentos de escritura tales como rotuladores acuosos y bolígrafos acuosos.

10 Las tintas que utilizan un tinte tienen la desventaja de que, dado que la tinta es hidrosoluble, los caracteres y líneas escritos pueden volverse borrosos o pueden borrarse debido al sudor o al agua, por lo que los caracteres o líneas escritos se vuelven ilegibles. La llamada "resistencia al agua" de tales tintas es inferior. Además, dado que el propio tinte es inferior en resistencia a la luz, existe el problema de que los caracteres y las líneas pueden cambiar durante un largo período de tiempo. Las tintas que utilizan un pigmento no tienen problemas con respecto a la resistencia al agua y la resistencia a la luz, pero difieren en material, tamaño, gravedad específica y similares según el tipo de pigmento, lo que genera el problema de que es necesario un proceso de dispersión diferente para cada pigmento. En particular, cuando se mezclan y tonifican pigmentos de diferentes tonalidades para obtener una tonalidad deseada, la estabilidad de la tinta a menudo se ve afectada debido a las diferencias en las propiedades de los pigmentos. Para solucionar este problema se han propuesto diversas tintas coloreadas con resina o microencapsuladas mediante un colorante o pigmento.

20 El documento de patente 1 describe una composición de tinta para instrumentos de escritura que comprende un pigmento que no decolora y un vehículo. El documento de patente 1 describe que las microcápsulas que contienen un tinte o pigmento en una membrana de la pared de las microcápsulas se usan como pigmento que no decolora.

25 El documento de patente 2 describe una tinta de pigmento de tono de color blanco a base de agua para un bolígrafo que comprende óxido de titanio, un colorante complementario que comprende un pigmento o un pseudopigmento obtenido al teñir partículas de resina con un tinte, una emulsión de resina, un espesante, agua, un disolvente polar y otros aditivos, donde el pigmento tiene un diámetro medio de partícula de 100 nm o más; el pseudopigmento tiene un diámetro medio de partícula de 200 nm o más.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: JP2010-150331A.

30 Documento de patente 2: EP 0960916 A1.

Resumen

Problema a resolver mediante la invención

35 Aunque la composición de tinta que comprende las microcápsulas descritas en la bibliografía de patentes 1 tiene ventajas como la resistencia al agua y la resistencia a la luz, es difícil obtener la saturación deseada y, como resultado, el grado de libertad en los tonos alcanzables es limitado.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar una composición de tinta para instrumentos de escritura con la que se pueda obtener fácilmente la saturación deseada.

Medios para solucionar el problema

40 Los presentes inventores han descubierto como resultado de una investigación rigurosa que los problemas antes mencionados pueden resolverse por los siguientes medios, y han completado la presente invención. Específicamente, la presente invención proporciona una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura según el conjunto de reivindicaciones adjuntas.

Efectos de la invención

45 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de tinta para instrumentos de escritura con la que se puede obtener fácilmente una saturación deseada.

Descripción de las realizaciones

Composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura

La composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención comprende microesferas coloreadas que comprenden agua, una matriz compuesta por un polímero y un tinte insoluble en agua, y microesferas no coloreadas.

5 Los presentes inventores han descubierto que se puede obtener fácilmente una saturación deseada configurando la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura como se describió anteriormente. Aunque no se desea limitarse por la teoría, se cree que la razón de esto se debe a que al incluir microesferas no coloreadas en la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura, (1) las microesferas no coloreadas bloquean los espacios entre las fibras en la superficie del papel y, como resultado, es menos probable que las microesferas coloreadas se asienten entre las fibras de la superficie del papel, y (2) las microesferas no coloreadas cubren la superficie del papel, por lo que se puede prevenir la reflexión de la luz visible por parte del papel.

10 El valor de saturación C^*a^*b de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención en el sistema de color L^*a^*b según la norma JIS Z8781 puede ser del 140 % o más, del 170 % o más, o del 200 % o más del valor de saturación C^*a^*b de una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura igual pero que no comprende microesferas no coloreadas. El valor de saturación C^*ab está representado por la siguiente fórmula usando el valor a^* y el valor b^* de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención.

Fórmula 1

$$C^*ab = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

El valor C^*ab de la saturación se puede medir, por ejemplo, en las siguientes condiciones:

20 Espectrofotómetro (SC-T(P), Suga Testing Machines Company)

Condiciones ópticas: Iluminación difusa recibida a 8°, método d8 (excluye la reflexión especular)

Fuente de luz: Lámpara halógena de 12V y 50W

Condiciones colorimétricas: Iluminante D65, campo de visión de 10°

Área de medición: 5φ (promedio de medición en tres ubicaciones)

25 Obsérvese que "igual pero que no comprende microesferas no coloreadas" significa reemplazar la cantidad de microesferas no coloreadas por agua.

30 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de la presente invención también puede contener al menos dos tipos de microesferas coloreadas. En este caso, la matriz de un tipo de microesferas coloreadas y la matriz de otro tipo de microesferas coloreadas preferentemente están compuestas del mismo tipo de polímero. Además, el tinte insoluble en agua de un tipo de microesferas coloreadas y el tinte insoluble en agua de otro tipo de microesferas coloreadas pueden ser diferentes. En la presente memoria descriptiva, "mismo tipo de polímero" significa que los monómeros que constituyen los polímeros son iguales.

35 Como resultado de componer las matrices de las microesferas coloreadas con el mismo tipo de polímero, los parámetros tales como el material, el tamaño y la gravedad específica de las microesferas coloreadas se pueden alinear sustancialmente en la misma medida, lo que facilita la dispersión uniforme de las microesferas coloreadas en la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura y, como resultado, permite obtener fácilmente el tono deseado mezclando colores.

40 La proporción de contenido de microesferas coloreadas en la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de la presente invención puede ser del 5 % en masa o más, 7 % en masa o más o 10 % en masa o más, y puede ser del 45 % en masa o menos, 40 % en masa o menos o 35 % en masa o menos. Si la proporción de contenido de microesferas es inferior al 5 % en masa, la fuerza del color puede ser insuficiente, mientras que, si la proporción de contenido de microesferas supera el 45 % en masa, puede disminuir la fluidez de la tinta.

45 El contenido de microesferas no coloreadas en la composición acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención puede ser del 1 % en masa o más, 3 % en masa o más, o 5 % en masa o más, y puede ser del 25 % en masa o menos, 20 % en masa o menos, o 15 % en masa o menos. La saturación de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención se puede ajustar ajustando esta proporción de contenido.

Lo siguiente proporciona una explicación de cada componente de la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de la presente invención.

Agua

50 El agua puede ser agua desionizada o agua destilada y similares.

Microesferas coloreadas

Cada una de las microesferas coloreadas incluye una matriz y un colorante insoluble en agua. Además, las microesferas coloreadas pueden incluir una resina que tiene un grupo OH.

5 La proporción de contenido de tinte insoluble en agua en las microesferas coloreadas puede ser del 10 % en masa o más, 20 % en masa o más o 30 % en masa o más, y puede ser del 45 % en masa o menos, 40 % en masa o menos o 35 % en masa o menos. Esta proporción de contenido puede calcularse según la fórmula: $(\text{partes en masa de colorante insoluble en agua}) / \{(\text{partes en masa de colorante insoluble en agua}) + (\text{partes en masa de polímero})\} \times 100$.

10 Es preferible hacer que el diámetro medio de partícula de las microesferas coloreadas, medido mediante difracción láser, sea de 0,3 µm o más, 0,5 µm o más o 1,0 µm o más desde el punto de vista de la expresión de una fuerza de color deseada y de la prevención de un fenómeno que hace que las líneas dibujadas se vuelvan brillantes y los colores aparezcan débilmente en el reverso del papel, mientras que es preferible hacer que el diámetro medio de las partículas sea de 3,0 µm o menos, 2,5 µm o menos o 2,0 µm o menos desde el punto de vista de no provocar que la escritura se vuelva borrosa. El diámetro medio de partícula al que se hace referencia en la presente memoria es el valor de D50 calculado mediante difracción láser basándose en el volumen.

15 Matriz

La matriz está compuesta por un polímero.

Polímero

El polímero que compone las matrices puede ser, por ejemplo, un polímero epoxi, un polímero de melamina, un polímero acrílico, un polímero de uretano, un polímero de urea o una combinación de los mismos.

20 Tinte insoluble en agua

El tinte insoluble en agua es un tinte que es insoluble en agua a temperatura normal, aunque se puede usar un tinte formador de sales, un tinte disperso o un tinte liposoluble, por ejemplo, se usa preferiblemente un tinte formador de sales desde el punto de vista de la cromogenicidad.

25 Los ejemplos de colorantes formadores de sales que se pueden usar incluyen colorantes que tienen una estructura química basada en azo, basada en azo con complejo metálico, basada en antraquinona o basada en ftalocianina metálica como Valifast® Black 1807, Valifast® Blue 2620, Valifast® Brown 2402, Valifast® Green 1501, Valifast® Orange 2210, Valifast® Pink 2310, Valifast® Red 1355, Valifast® Violeta 1701 o Valifast® Yellow 1101 vendidos por Orient Chemical Industries Company.

30 Los ejemplos de tintes dispersos que se pueden usar incluyen al menos un tipo de tinte seleccionado de C.I. Disperse Yellow 198, C.I. Disperse Yellow 42, C.I. Disperse Red 92, C.I. Disperse Violet 26, C.I. Disperse Violet 35, C.I. Disperse Blue 60 y C.I. Disperse Blue 87.

Los ejemplos de tintes liposolubles que se pueden usar incluyen Oil Black 860, Oil Blue 613, Oil Brown BB, Oil Green 530, Oil Orange 201, Oil Pink 312, Oil Red 5B, Oil Scarlet 318 y Oil Yellow 105 vendidos por Orient Chemical Industries Company.

35 Resina

En la matriz se incluye una resina que tiene un grupo OH. Esta resina se puede disolver en los disolventes orgánicos que se describen a continuación con respecto al método para producir la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura. Además, esta resina puede ser una resina que tenga un peso molecular de 400 o más, 500 o más, 600 o más o 1000 o más.

40 Los ejemplos de resinas que tienen un grupo OH incluyen resinas de terpeno-fenol, resinas de fenol colofonia, resinas de alquifanol, resinas de fenol novolaca, resinas de cresol novolaca, resinas de butiral, resinas de poli(alcohol vinílico), resinas de xileno modificadas con poliol, resinas de xileno modificadas con óxido de etileno, resinas de ácido maleico, resinas acrílicas modificadas con grupos hidroxilo, resinas acrílicas de estireno modificadas con grupos hidroxilo, resinas acrílicas modificadas con carboxilo y resinas acrílicas de estireno modificadas con carboxilo, etc.

45 Entre las resinas anteriores que tienen un grupo OH, las resinas que tienen un grupo OH fenólico tales como las resinas de terpeno-fenol, las resinas de fenol colofonia, las resinas de alquifanol y las resinas de fenol novolaca, etc., son preferibles desde el punto de vista del aumento de la saturación de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura.

50 Entre las resinas que tienen un grupo OH fenólico, se utilizan preferentemente las resinas de terpeno-fenol desde el punto de vista del aumento de la saturación de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura. "Resinas de terpeno-fenol" significa copolímeros de terpeno y fenol. "Terpeno" se refiere a un grupo de compuestos que tienen una estructura en la que están unidas una pluralidad de unidades de isopreno. Los ejemplos de los mismos incluyen

monoterpeno (C₁₀), sesquiterpeno (C₁₅), diterpeno (C₂₀), sesterterpeno (C₂₅), triterpeno (C₃₀) y tetraterpeno (C₄₀), etc. Además, el fenol puede ser un fenol sin sustituir o un fenol sustituido con alquilo.

5 El índice de hidroxilo de la resina que tiene un grupo OH es preferentemente de 50 KOHmg/g o más, 100 KOHmg/g o más, o 120 KOHmg/g o más, y 250 KOHmg/g o menos, 200 KOHmg/g o menos, o 180 KOHmg/g o menos desde el punto de vista de la retención satisfactoria de la resina en las microesferas. "Índice de hidroxilo" significa el número de miligramos (mg) de hidróxido de potasio equivalente a los grupos hidroxilo en una muestra de 1 g.

Microesferas no coloreadas

"Microesferas no coloreadas" significa microesferas que no están coloreadas, es decir, que no incluyen un tinte o pigmento.

10 Por ejemplo, las microesferas que incluyen una matriz compuesta por un polímero, partículas inorgánicas transparentes, etc., pueden usarse como microesferas no coloreadas. Los polímeros descritos anteriormente para las microesferas coloreadas, polímeros de olefina o combinaciones de los mismos pueden usarse como polímero.

15 Las microesferas no coloreadas pueden ser microesferas huecas o sólidas. Sin embargo, las microesferas sólidas son preferibles desde el punto de vista de aumentar adecuadamente la saturación de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención.

20 El polímero que constituye la matriz de las microesferas no coloreadas y el polímero que constituye la matriz de las microesferas coloreadas son preferiblemente polímeros de la misma calidad. "Polímero de la misma calidad" significa, por ejemplo, que cuando la matriz de las microesferas coloreadas está constituida por un polímero de uretano, la matriz de las microesferas no coloreadas también está constituida por un polímero de uretano. No siempre es necesario que estos polímeros de uretano sean del mismo tipo de polímero.

25 Entre las microesferas no coloreadas compuestas de polímeros de la misma calidad, el uso de una microesfera no coloreada compuesta de materiales del mismo tipo que la microesfera coloreada, excepto porque no incluye un tinte insoluble en agua, es preferible desde el punto de vista de mejorar adecuadamente la saturación de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención. Además, mediante el uso de tales microesferas no coloreadas, las microesferas coloreadas y las microesferas no coloreadas se fabrican para tener casi el mismo material, tamaño, gravedad específica y similares, por lo que la dispersión uniforme de las microesferas en la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura es sencilla. Como resultado, se puede obtener fácilmente la tonalidad deseada mediante la mezcla de colores. En particular, cuando las microesferas coloreadas incluyen una resina que tiene un grupo OH, desde el punto de vista del aumento de la saturación de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura, es preferible que las microesferas no coloreadas también incluyan una resina que tiene un grupo OH del mismo tipo.

35 Desde el punto de vista del aumento adecuado de la saturación de la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente solicitud, es preferible que el diámetro medio de las partículas de las microesferas no coloreadas, medido mediante un método de difracción láser, sea de 0,5 µm o más, 1,0 µm o más, o 1,5 µm o más, y preferiblemente 5,0 µm o menos, 4,5 µm o menos, o 4,0 µm o menos desde el punto de vista de evitar la precipitación de las partículas y la inhibición de la fluidez de la tinta. El diámetro medio de partícula es el valor de D50 calculado por referencia de volumen en el método de difracción láser.

Otros componentes

40 La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de la presente invención también puede contener varios aditivos tales como un inhibidor de la corrosión, conservante, ajustador de pH, lubricante, humectante, resina o espesante tal como un polisacárido natural.

Instrumento de escritura

45 El instrumento de escritura de la presente invención comprende al menos un depósito de tinta, una pieza de escritura y una pieza de sujeción. La composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura de la presente invención se almacena en este depósito de tinta. El instrumento de escritura de la presente invención puede ser un rotulador o un bolígrafo.

50 En la presente descripción, un "rotulador" se refiere a un rotulador que tiene un mecanismo por el cual la tinta almacenada en el depósito de tinta se suministra a una pieza de escritura de plástico mediante un fenómeno de capilaridad, e incluye los rotuladores denominados "rotuladores marcadores" por una persona de experiencia habitual en la técnica. Además, en la presente descripción, un "bolígrafo" se refiere a un bolígrafo que tiene un mecanismo por el cual la tinta almacenada en el depósito de tinta sale del depósito de tinta mediante la rotación de una bola dispuesta en la pieza de escritura.

Depósito de tinta

El depósito de tinta almacena la composición de tinta acuosa antes mencionada para un instrumento de escritura.

Cualquier depósito de tinta arbitrario puede usarse como depósito de tinta siempre que sea capaz de almacenar la tinta y suministrar la tinta a la pieza de escritura.

Pieza de escritura

- 5 La pieza de escritura puede estar compuesta de cualquier material arbitrario que corresponde a la aplicación del instrumento de escritura. En el caso de que el instrumento de escritura de la presente invención sea un rotulador, los ejemplos de la pieza de escritura incluyen aquellos que tienen un núcleo de fibra o un núcleo de plástico. En el caso de que el instrumento de escritura de la presente invención sea un bolígrafo, la pieza de escritura puede ser una pieza de escritura que comprende una punta de bolígrafo en la punta de la misma.

Método para producir una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura

- 10 El método para producir la composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura de la presente invención puede incluir una etapa de producción de microesferas coloreadas, una etapa de preparación de microesferas no coloreadas y una etapa de preparación de una composición de tinta.

Etapa de producción de microesferas coloreadas: método de polimerización en emulsión

- 15 La etapa de producción de microesferas coloreadas usando la polimerización en emulsión comprende producir una fase oleosa, producir una fase acuosa y mezclar la fase oleosa y la fase acuosa para emulsionar la fase oleosa y luego polimerizar los componentes de la fase oleosa.

Fase oleosa

La fase oleosa contiene un disolvente orgánico, un tinte insoluble en agua y un monómero o prepolímero. Puede contener múltiples tipos de disolventes orgánicos.

- 20 Esta fase oleosa se puede producir calentando el disolvente orgánico a una temperatura prescrita y añadiéndole el tinte insoluble en agua mientras se agita, seguido de la adición del monómero o prepolímero y añadiendo opcionalmente otro disolvente orgánico.

Disolvente orgánico

- 25 La solubilidad del disolvente orgánico en agua a 25 °C puede ser de 0,1 g/100 g o más, 1 g/100 g o más, 3 g/100 g o más o 5 g/100 g o más, y puede ser de 40 g/100 g o menos, 35 g/100 g o menos, 30 g/100 g o menos o 25 g/100 g o menos.

- 30 Esta solubilidad es preferiblemente de 0,1 g/100 g o más, 1 g/100 g o más, 3 g/100 g o más o 5 g/100 g o más desde el punto de vista de la dispersión favorable del tinte, y es preferiblemente de 15 g/100 g o menos, 14 g/100 g o menos, 13 g/100 g o menos o 10 g/100 g o menos desde el punto de vista de la inhibición de la precipitación del tinte y la resina y para la obtención de una circularidad favorable.

Los disolventes orgánicos tales como fenilglicol, alcohol bencílico, éter monobencílico de etilenglicol o acetato de etilo se pueden utilizar como disolventes orgánicos que tienen una solubilidad que satisface los intervalos anteriormente mencionados.

- 35 Además, también se puede utilizar como disolvente orgánico un disolvente orgánico que tenga una solubilidad en agua a 25 °C inferior a 0,1 g/100 g. Los ejemplos de tales disolventes incluyen éster fenílico de ácido alquilsulfónico, ftalato de etilhexilo, ftalato de tridecilo, trimelitato de etilhexilo, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol y resina de xileno líquida.

Tinte insoluble en agua

- 40 Puede usarse un tinte insoluble en agua enumerado como ejemplo en relación con las microesferas coloreadas como tinte insoluble en agua.

Monómero o prepolímero

- 45 Varios tipos de monómeros o polímeros se seleccionan adecuadamente para el monómero o prepolímero que compone el polímero correspondiente al objetivo particular. Los ejemplos de monómeros o prepolímeros que se pueden usar incluyen monómeros o prepolímeros de melamina, monómeros o prepolímeros epoxídicos, monómeros o prepolímeros acrílicos y monómeros o prepolímeros de isocianato.

Los ejemplos de monómeros o prepolímeros de melamina que se pueden usar incluyen melamina, cianurato de melamina, etilendimelamina y metilolmelamina.

Los ejemplos de monómeros o prepolímeros epoxi que se pueden usar incluyen alil glicidil éter y prepolímero de bisfenol A-epiclorhidrina.

Los ejemplos de monómeros o prepolímeros acrílicos que se pueden usar incluyen ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo.

- 5 Los ejemplos de monómeros o prepolímeros de isocianato que se pueden usar incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolieno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona y prepolímeros de isocianato.

Fase acuosa

La fase acuosa se puede producir mezclando agua y un dispersante. Los ejemplos de dispersantes que se pueden usar incluyen, pero sin limitación, poli(alcohol vinílico).

- 10 Etapa de emulsificación y polimerización

La etapa de emulsificación y después polimerización de los componentes de la fase oleosa puede llevarse a cabo añadiendo la fase oleosa a la fase acuosa y emulsionándolas y mezclándolas usando un homogeneizador, etc. mientras se calienta a una temperatura prescrita.

{Otras etapas}

- 15 La etapa de producción de microesferas coloreadas también puede incluir otras etapas tales como una etapa para clasificar las microesferas coloreadas.

Preparación de microesferas no coloreadas

- 20 La preparación de microesferas no coloreadas se puede realizar preparando microesferas no coloreadas comercialmente disponibles o produciendo microesferas no coloreadas mediante un método opcional. En particular, es preferible producir las microesferas no coloreadas mediante el mismo método que se describe para las microesferas coloreadas, excepto que no se usa un tinte insoluble en agua.

Preparación de la composición de tinta

- 25 La preparación de la composición de tinta se puede llevar a cabo de acuerdo con un método convencionalmente conocido mientras se mezclan las microesferas coloreadas y no coloreadas resultantes y otros componentes que componen la composición de tinta acuosa para un instrumento de escritura usando un agitador tal como un dispersor.

Ejemplos

La presente invención se describirá específicamente usando los Ejemplos y los Ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita por ello.

Producción de una composición de tinta acuosa

- 30 Producción de microesferas coloreadas

Microesferas coloreadas A

Producción de una disolución en fase oleosa

- 35 2.4 partes en masa de un tinte liposoluble negro (Valifast Blue 2620, vendido por Orient Chemical Industries Company) como tinte insoluble en agua y 1,0 partes en masa de una resina de terpeno-fenol (YS Polystar-K125, vendido por Yasuhara Chemical Co., Ltd.) se añadieron a 9,6 partes en masa de alcohol bencílico como disolvente orgánico mientras se calentaba a 60 °C y se disolvieron suficientemente. A continuación, se añadieron 7,6 partes en masa de diisocianato de hexametileno modificado con biuret (D-165N, vendido por Mitsui Chemical Company) como prepolímero para producir una disolución en fase oleosa.

Producción de una disolución en fase acuosa

- 40 Se disolvieron 15 partes en masa de poli(alcohol vinílico) (PVA-205, vendido por Kuraray Company) como dispersante en 200 partes en masa de agua destilada mientras se calentaba a 60 °C para producir una disolución en fase acuosa.

Polimerización en emulsión

- 45 La disolución de la fase oleosa se añadió a la disolución de la fase acuosa a 60 °C y la mezcla se emulsionó y mezcló agitando con un homogeneizador durante 6 horas para completar la polimerización. La dispersión obtenida se centrifugó para recoger las microesferas, con lo que se obtuvieron microesferas A coloreadas. El diámetro medio de partícula de las microesferas A coloreadas fue de 1,0 µm. Los componentes de la materia prima de la microesfera A coloreada se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Microesferas B coloreadas

Las microesferas B coloreadas se obtuvieron de la misma manera que las microesferas A coloreadas, excepto porque las 2,4 partes en masa de tinte insoluble en agua (Valifast Blue 2620, vendido por Orient Chemical Industries Company) se cambiaron por 2,8 partes en masa de tinte insoluble en agua (Oil Pink 312, vendido por Orient Chemical Industries Company), las 9,6 partes en masa de alcohol bencílico se cambiaron por 11,5 partes en masa de éter monobencílico de etilenglicol, las 1,0 partes en masa de resina de terpeno-fenol (YS Polystar-K125, vendida por Yasuhara Chemical Company) se cambiaron por 0,8 partes en masa de resina de terpeno-fenol (YS Polystar-K140, vendida por Yasuhara Chemical Company), y las 7,6 partes en masa de diisocianato de hexametileno modificado con biuret (D-165N, vendido por Mitsui Chemical Company) se cambiaron por 7,2 partes en masa de un diisocianato de 1,5-pentano modificado con isocianurato (D-370N, vendido por Mitsui Chemical Company). El diámetro medio de partícula de las microesferas B coloreadas fue de 1,0 μm . Los componentes de la materia prima de las microesferas B coloreadas se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Microesferas C coloreadas

Las microesferas C coloreadas se obtuvieron de la misma manera que las microesferas A coloreadas, excepto porque las 2,4 partes en masa de tinte insoluble en agua (Valifast Blue 2620, vendido por Orient Chemical Industries Company) se cambiaron por 4,0 partes en masa de tinte insoluble en agua (OSPI Yellow RY, vendido por Orient Chemical Industries Company), las 9,6 partes en masa de alcohol bencílico se cambiaron por 16,0 partes en masa de fenilglicol, las 1,0 partes en masa de resina terpeno-fenol (YS Polystar-K125, fabricada por Yasuhara Chemical Company) se cambiaron por 1,2 partes en masa de resina de terpeno-fenol (YS Polystar-N125, fabricada por Yasuhara Chemical Company), y las 7,6 partes en masa de diisocianato de hexametileno modificado con biuret (D-165N, vendido por Mitsui Chemical Company) se cambiaron por 8,4 partes en masa de un diisocianato de xilileno modificado con aducto de TMP (D-110N, vendido por Mitsui Chemical Company). El diámetro medio de partícula de las microesferas C coloreadas fue de 1,0 μm . Los componentes de la materia prima de las microesferas C coloreadas se resumen en la Tabla 1 a continuación.

25 Preparación de microesferas no coloreadas

Microesferas A a C no coloreadas

Las microesferas A a C no coloreadas se prepararon de la misma manera que las microesferas A a C coloreadas, excepto porque no se utilizó colorante insoluble en agua. Los diámetros medios de partícula de todas las microesferas A a C no coloreadas fueron de 0,9 μm .

30 Microesferas D no coloreadas

Se usaron partículas acrílicas (Artpearl J-4PY, vendidas por Negami Kogyo Company, diámetro medio de partícula de 2,2 μm) como microesferas D no coloreadas.

Microesferas E no coloreadas

Se usaron partículas de polietileno (Chemipearl W500, vendidas por Mitsui Chemical Company, diámetro de partícula promedio de 2,5 μm) como microesferas E no coloreadas.

Microesferas F no coloreadas

Las microesferas F no coloreadas se produjeron de la misma manera que las microesferas C no coloreadas, excepto porque las partes en masa del poli(alcohol vinílico) (PVA-205, vendido por Kuraray Company) en la disolución en fase acuosa se cambiaron por 45 partes por masa. El diámetro medio de partícula de las microesferas F fue de 0,6 μm .

40 Microesferas G no coloreadas

Se usaron partículas de uretano (MM-120TW, vendidas por Negami Kogyo Company, diámetro medio de partícula de 2,0 μm) como microesferas G no coloreadas.

Microesferas H no coloreadas

Las microesferas H no coloreadas se produjeron de la misma manera que las microesferas B no coloreadas, excepto porque las partes en masa del poli(alcohol vinílico) (PVA-205, vendido por Kuraray Company) en la disolución en fase acuosa se cambiaron por 50 partes en masa. El diámetro medio de partícula de las microesferas H fue de 0,4 μm .

Microesferas I no coloreadas

Se usaron partículas de plástico huecas (SN-1055, Ropaque Company, diámetro medio de partícula de 1,0 μm) como microesferas I no coloreadas.

50

ES 2 935 601 T3

Preparación de la composición de tinta

Ejemplos 1 a 7

5 Como se muestra en detalle en la Tabla 2 a continuación, se produjeron 100 partes en masa de cada una de las composiciones de tinta acuosa de los Ejemplos 1 a 7 utilizando las microesferas coloreadas anteriores (5 partes en masa), las microesferas no coloreadas anteriores (15 partes en masa), propilenglicol (5 partes en masa) como disolvente y agua desionizada (75 partes en masa).

Ejemplos comparativos 1 a 4

10 Como se muestra en detalle en la Tabla 2 a continuación, se produjeron 100 partes en masa de cada una de las composiciones de tinta acuosa de los Ejemplos comparativos 1 a 4 utilizando las microesferas coloreadas anteriores (5 partes en masa), propilenglicol (5 partes en masa) como disolvente y agua desionizada (90 partes en masa).

Ejemplos 8 a 13

15 Como se muestra en detalle en la Tabla 3 a continuación, se produjeron 100 partes en masa de cada una de las composiciones de tinta acuosa de los Ejemplos 8 a 13 utilizando las microesferas coloreadas anteriores (5 partes en masa), las microesferas no coloreadas anteriores (18 partes en masa), propilenglicol (5 partes en masa) como disolvente y agua desionizada (90 partes en masa).

Ejemplo comparativo 5

Como se muestra en detalle en la Tabla 3 a continuación, se produjeron 100 partes en masa de la composición de tinta acuosa del Ejemplo comparativo 5 usando las microesferas B coloreadas (2 partes en masa), propilenglicol (5 partes en masa) como solvente y agua desionizada (93 partes en masa).

20 Producción de una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura, y un instrumento de escritura

Ejemplo 14

25 Como se muestra en detalle en la Tabla 4 a continuación, se produjeron 100 partes en masa de una composición de tinta acuosa para bolígrafos usando microesferas A coloreadas (5 partes en masa), microesferas no coloreadas A (15 partes en masa), goma xantana (Keslan S, vendida por Sanko Company, 0,18 partes en masa), éster de fosfato (Plysurf A219B, vendido por Daiichi Kogyo Company, 0,5 partes en masa), un conservante (Bioden 421, vendido por Daiwa Chemical Industry Company, 0,2 partes en masa), benzotriazol (0,3 partes en masa) como inhibidor de la oxidación, aminometilpropanol (0,1 partes en masa) como ajustador de pH, propilenglicol (15 partes en masa) como disolvente y agua desionizada (63,72 partes en masa).

30 A continuación, una recarga compuesta por un tubo de almacenamiento de tinta de polipropileno (diámetro interior 4,0 mm, longitud 113 mm), una punta de acero inoxidable (bola de carburo cementado, diámetro de la bola 0,5 mm) y una junta que conectaba el tubo de almacenamiento y la punta se rellenó con la composición de tinta acuosa anterior para bolígrafos. A continuación, se cargó detrás de la tinta un seguidor de tinta que comprendía aceite mineral, polibuteno y un elastómero olefínico. El recambio se cargó en el cuerpo de un bolígrafo (Signino UM-100, Mitsubishi Pencil Company), para preparar el bolígrafo acuoso del Ejemplo 14.

35 Ejemplo 15

40 Como se muestra en detalle en la Tabla 4 a continuación, se prepararon 100 partes en masa de una composición de tinta acuosa para rotuladores utilizando las microesferas B coloreadas (5 partes en masa), las microesferas no coloreadas B (15 partes en masa), un conservante (Bioden 421, vendido por Daiwa Chemical Industry Co., Ltd., 0,2 partes en masa), aminometilpropanol (0,1 partes en masa) como ajustador de pH, propilenglicol (3 partes en masa) como disolvente y agua (73,7 partes en masa).

45 A continuación, un cuerpo de bolígrafo PM-120T (nombre de producto "Proky", núcleos de rotulador: núcleo ultrafino (núcleo de resina POM) y núcleo fino y redondo (núcleo de fibra PET), lo mismo es aplicable más adelante en la presente memoria) vendido por Mitsubishi Pencil Company, se llenó con la composición de tinta acuosa anterior para rotuladores para producir el rotulador del Ejemplo 15. La evaluación del rotulador se realizó con el núcleo redondo fino.

Evaluación

Las composiciones de tinta acuosa de los Ejemplos 1 a 13 y los Ejemplos comparativos 1 a 5 así producidas se aplicaron a papel Clark Kent (160 kg de peso) usando una recubridora de barra (RDS 06, Yasuda Seiki Seisakusho Company).

50 Además, utilizando el bolígrafo del Ejemplo 14 y el rotulador del Ejemplo 15 así producidos, se coloreó el interior de un cuadrado que tenía una longitud lateral de 2 cm en papel Clark Kent (peso de 160 kg).

ES 2 935 601 T3

A continuación, se midió el brillo y la saturación de las tintas aplicadas en las siguientes condiciones:

Espectrofotómetro (SC-T (P), Suga Testing Machine Company)

Condiciones ópticas: iluminación difusa recibida a 8°, método d8 (excluye la reflexión especular)

Fuente de luz: lámpara halógena de 12V y 50W

5 Condiciones colorimétricas: Iluminante D65, campo de visión de 10°

Área de medición: 5φ (promedio de medición en tres ubicaciones)

Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 4.

Tabla 1

		Microesferas		
		A	B	C
Tinte (partes en masa)	Azul: Valifast Blue 2620 (Orient Chemical Industries Company)	2,4	-	-
	Rojo: Valifast Red 1355 (Orient Chemical Industries Company)	-	2,8	-
	Amarillo: Valifast Yellow 1101 (Orient Chemical Industries Company)	-	-	4
Disolvente (partes en masa)	Alcohol bencílico	9,6	-	-
	Éter monobencílico de etilenglicol	-	11,5	-
	Fenilglicol	-	-	16
Componente polimérico (partes en masa)	Producto modificado con biuret de diisocianato de hexametileno	7,6	-	-
	Producto modificado con isocianurato de diisocianato de 1,5-pentano	-	7,2	-
	Producto modificado con aducto de TMP de diisocianato de xilileno	-	-	8,4
Resina (partes en masa)	Resina de terpeno-fenol YS Polystar-N125 (índice de OH: 150)	-	-	1,2
	Resina de terpeno-fenol YS Polystar-K125 (índice de OH: 200)	1	-	-
	Resina de terpeno-fenol YS Polystar-K140 (índice de OH: 200)	-	0,8	

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 4		
Contenido (partes en masa)	Microesferas coloreadas	5	5	5	5	5	5	5	5	3,5	1,5	3,5	1,5
	Microesferas no coloreadas	15	15	0	15	0	15	15	0	15	0	0	0
	Disolvente orgánico hidrosoluble	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Agua	75	75	90	75	75	90	75	75	90	75	90	90	90
Detalles de las microesferas coloreadas	Tipo	A	A	A	B	B	C	C	C	A	C	A	C
	Diámetro de partícula (µm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Detalles de las microesferas no coloreadas	Tipo	A	D	-	B	E	C	F	-	A	-	-	-
	Diámetro de partícula (µm)	0,9	2,2	-	0,9	2,5	0,9	0,6	-	0,9	-	-	-
Saturación	48	40	22	76	60	29	70	60	30	50	25	25	25
Brillo	63	66	82	61	66	81	88	89	91	70	80	80	80

* Las microesferas A a C no coloreadas son idénticas a las microesferas A a C, excepto porque no se incluye un tinte en ellas.

Tabla 3

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo comparativo 5
Contenido (partes en masa)	Microesferas coloreadas	2	2	2	2	2	2
	Microesferas no coloreadas	18	18	18	18	18	0
	Disolvente orgánico hidrosoluble	5	5	5	5	5	5
	Agua	90	9	90	90	90	93
Detalles de las microesferas coloreadas	Tipo	B	B	B	B	B	B
	Diámetro de partícula (µm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Detalles de las microesferas no coloreadas	Tipo	B	D	E	G	H	I
	Diámetro de partícula (µm)	0,9	2,2	2,5	2,0	0,4	1,0
Saturación	72	56	55	62	35	55	21
Brillo	65	71	72	70	75	72	83

* Las microesferas B no coloreadas son idénticas a las microesferas B coloreadas, excepto porque no se incluye un tinte en ellas.

Tabla 3

		Ejemplo 14	Ejemplo 15
Contenido (partes en masa)	Microesferas coloreadas	5	5
	Microesferas no coloreadas	15	15
	Espesante	0,18	-
	Éster de fosfato	0,5	-
	Conservante	0,2	0,2
	Inhibidor de la corrosión	0,3	-
	Ajustador de pH	0,1	0,1
	Disolvente orgánico hidrosoluble	15	3
	Agua	63,72	73,7
Detalles de las microesferas coloreadas	Tipo	A	B
	Diámetro de partícula (μm)	1,0	1,0
Detalles de las microesferas no coloreadas	Tipo	A	B
	Diámetro de partícula (μm)	0,9	0,9
Saturación		50	77
Brillo		61	65

5 A partir de la Tabla 2, con referencia a los Ejemplos 1 y 2 y al Ejemplo comparativo 1, en los que se usaron microesferas A coloreadas del mismo color, se puede entender que las composiciones de tinta a base de agua de los Ejemplos 1 y 2, en las que se incluyeron microesferas no coloreadas, tenían un valor de saturación del 150% o más, y, en particular, la composición de tinta acuosa de los Ejemplos 1, en la que se incluyeron las microesferas A no coloreadas, tenían un valor de saturación del 200% o más en comparación con la composición de tinta acuosa del Ejemplo comparativo 1, en la que no se incluyeron microesferas no coloreadas. Además, se puede observar una tendencia similar entre los Ejemplos 3 a 7 y los Ejemplos comparativos 2 a 4 que se muestran en la Tabla 2 y entre los Ejemplos 8 a 13 y el Ejemplo comparativo 5 que se muestran en la Tabla 3.

15 A partir de la Tabla 3, con referencia a los Ejemplos 8 a 11, se puede entender que las composiciones de tinta acuosa de los Ejemplos 8 y 11, en las que las microesferas no coloreadas estaban compuestas por un polímero de uretano que era un polímero de la misma calidad que el de las microesferas coloreadas, logró una alta saturación, y, en particular, el Ejemplo 8 en el que se usaron las microesferas B no coloreadas logró una saturación particularmente alta en comparación con las composiciones de tinta acuosa de los Ejemplos 9 y 10, en las que las microesferas no coloreadas estaban compuestas de un polímero que no era de la misma calidad que las microesferas coloreadas.

20 Con referencia a los Ejemplos 11 y 12, se puede entender que la saturación de la composición de tinta acuosa del Ejemplo 11, en la que el diámetro de partícula de las microesferas no coloreadas estaba en el rango de 0,5 μm a 5,0 μm , fue alta. Además, se puede entender que la saturación de la composición de tinta acuosa del Ejemplo 8, en la que las microesferas no coloreadas eran microesferas sólidas, fue alta en comparación con los Ejemplos 8 y 13.

25 Además, a partir de la Tabla 4, con referencia a los Ejemplos 14 y 15, se puede ver que estas composiciones de tinta acuosa para instrumentos de escritura tenían una saturación y un brillo equivalentes a los de los Ejemplos 1 y 3, en los que se usaron las mismas microesferas y, por lo tanto, la alta saturación debida a las microesferas no coloreadas de las composiciones acuosas de tinta de los Ejemplos 1 a 13 se logra de manera similar mediante estas composiciones acuosas de tinta para instrumentos de escritura.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura, que comprende:
 - agua,
 - 5 microesferas coloreadas, cada una de las cuales comprende una matriz compuesta por un polímero y un tinte insoluble en agua, y
 - microesferas no coloreadas,
 - donde el diámetro medio de partícula de las microesferas coloreadas es de 0,5 a 2,0 μm cuando se mide mediante un método de difracción láser,
 - 10 el diámetro medio de partícula es el valor de D50 calculado por referencia de volumen en el método de difracción láser, y
 - donde el polímero que compone las matrices es un polímero epoxi, polímero de melamina, polímero de uretano, polímero de urea o una combinación de los mismos.
2. La composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura según la reivindicación 1, en la que las microesferas coloreadas comprenden además una resina que tiene un grupo OH.
- 15 3. La composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que las microesferas no coloreadas incluyen una matriz compuesta por un polímero.
4. La composición de tinta acuosa según la reivindicación 3, en la que el polímero que constituye la matriz de las microesferas coloreadas y el polímero que constituye la matriz de las microesferas no coloreadas son polímeros de la misma calidad.
- 20 5. La composición de tinta acuosa para instrumentos de escritura según la reivindicación 4, en la que las microesferas no coloreadas están compuestas del mismo tipo de material que las microesferas coloreadas, excepto porque no se incluye en ellas un colorante insoluble en agua.
6. Un instrumento de escritura,
 - 25 en el que el instrumento de escritura comprende al menos un depósito de tinta, una pieza de escritura y una pieza de agarre, y
 - en el que la composición de tinta acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 se almacena en el depósito de tinta.