



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105189668 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201480025866.6

(22)申请日 2014.04.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105189668 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据

2013-097403 2013.05.07 JP

2013-122167 2013.06.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/061386 2014.04.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/181683 JA 2014.11.13

(73)专利权人 三菱铅笔株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 市川秀寿

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C09D 11/17(2014.01)

C09D 11/18(2006.01)

审查员 贺丽娜

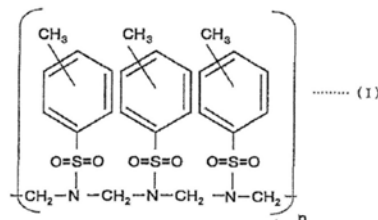
权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

书写工具用墨组合物和着色材料

(57)摘要

提供一种书写工具用墨组合物和着色材料，所述墨组合物显示出着色材料在墨溶剂中的良好的溶解性、不易引起描线的渗出和洇色、并具有改进的耐水性。所述着色材料的实例包括通过将选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种添加至由式(I)表示的化合物而获得的材料。墨组合物的特征在于包含着色材料。

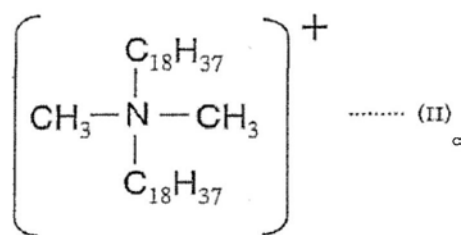


1. 一种书写工具用墨组合物,其包含一种着色材料,所述着色材料通过甲醛和甲苯磺酰胺的共缩聚反应并添加选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料制备而成,所述选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料在甲醛和甲苯磺酰胺的聚合反应中被加入,并经历脱水缩合,然后冷却并固化反应产物,所述着色材料的重均分子量为300~3000,

所述隐色染料为螺吡喃类或荧烷类;

所述加酸显色染料为商品名为“Aizen Spilon”商购可得的各种染料或由下式(II)表示的二甲基二硬脂铵盐的阳离子和酸性染料构成的加酸显色染料;

所述光致变色化合物为1,2-双[2-甲基苯并[b]噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟-1-环戊烯或1,2-双(2,4-二甲基-5-苯基-3-噻吩基)-3,3,4,4,5,5-六氟-1-环戊烯;



2. 根据权利要求1所述的书写工具用墨组合物,其中根据所述共缩聚反应得到的化合物和所述隐色染料的质量比落在1:0.01~1:1的范围内。

3. 根据权利要求1所述的书写工具用墨组合物,其中根据所述共缩聚反应得到的化合物和所述加酸显色染料的质量比落在1:0.1~1:2的范围内。

4. 根据权利要求1所述的书写工具用墨组合物,其中根据所述共缩聚反应得到的化合物和所述光致变色化合物的质量比落在1:0.001~1:0.1的范围内。

5. 一种装有根据权利要求1~4任一项所述的墨组合物的书写工具。

6. 一种含有根据权利要求1中所述的着色材料的书写工具用墨组合物,其进一步含有表面活性剂,且所述墨的溶剂为包含选自醇和乙二醇醚的至少一种的有机溶剂。

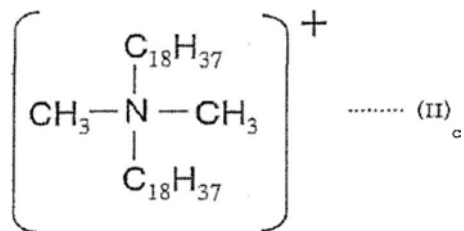
7. 根据权利要求6所述的书写工具用墨组合物,其中所述醇为多元醇。

8. 一种着色材料,其通过甲醛和甲苯磺酰胺的共缩聚反应并添加选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料制备而成,所述选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料在甲醛和甲苯磺酰胺的聚合反应中被加入,并经历脱水缩合,然后冷却并固化反应产物,所述着色材料的重均分子量为300~3000,

所述隐色染料为螺吡喃类或荧烷类;

所述加酸显色染料为商品名为“Aizen Spilon”商购可得的各种染料或由下式(II)表示的二甲基二硬脂铵盐的阳离子和酸性染料构成的加酸显色染料;

所述光致变色化合物为1,2-双[2-甲基苯并[b]噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟-1-环戊烯或1,2-双(2,4-二甲基-5-苯基-3-噻吩基)-3,3,4,4,5,5-六氟-1-环戊烯;



9. 根据权利要求8所述的着色材料,其中根据所述共缩聚反应得到的化合物和所述隐色染料的质量比落在1:0.01~1:1的范围内。

10. 根据权利要求8所述的着色材料,其中根据所述共缩聚反应得到的化合物和所述加酸显色染料的质量比落在1:0.1~1:2的范围内。

11. 根据权利要求8所述的着色材料,其中根据所述共缩聚反应得到的化合物和所述光致变色化合物的质量比落在1:0.001~1:0.1的范围内。

书写工具用墨组合物和着色材料

技术领域

[0001] 本发明涉及书写工具用墨组合物和着色材料,更具体地涉及具有着色材料在墨溶剂中的良好的溶解性、并且不易于引起书写描线(written line)的渗出和洇色(feathering)以及耐水性改进的书写工具用墨组合物,和用于制备所述书写工具用墨组合物的着色材料。

背景技术

[0002] 至今为止已有各种着色材料用于书写工具用墨组合物。

[0003] 已知例如,1) 油性圆珠笔用黑色墨组合物,其特征在于使用主要包含碱性染料作为着色剂的加酸显色染料(halochromic dye)(参考例如专利文献1),2) 圆珠笔用油性墨组合物,其通过使用包含作为隐色染料的供电子性着色有机化合物、电子接受性化合物、和控制上述着色反应的反应介质的可逆热变色性组合物而制备(参考例如专利文献2),和3) 非消除性墨组合物,其用于通过使用光致变色化合物作为颜料而制备的书写工具(参考例如专利文献3)。

[0004] 然而,当上述加酸显色染料、隐色染料和光致变色化合物用作书写工具用墨组合物的着色材料时,其中涉及到它们在墨的溶剂中溶解性仍不足和引起描线的洇色和渗出(描线的移行)、以及在某种情况下耐水性不充分高的问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:JP-A H08-134393(权利要求和实施例等)

[0008] 专利文献2:JP-A 2009-292935(权利要求和实施例等)

[0009] 专利文献3:JP-A 2004-530037(权利要求和实施例等)

发明内容

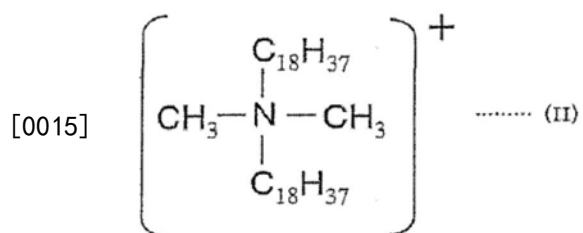
[0010] 本发明意欲解决上述常规技术问题,本发明的目的在于提供一种书写工具用墨组合物和着色材料,所述书写工具用墨组合物具有着色材料在墨溶剂中的良好溶解性、并且不易于引起书写描线的渗出和洇色、以及耐水性得以改进。

[0011] 本发明人为解决上述常规问题而反复进行的深入研究发现,达到上述目的的书写工具用墨组合物和着色材料通过使用将选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种添加至特定化合物而获得的着色材料来获得,本发明人由此完成了本发明。

[0012] 即,本发明存在于下述(1)~(11)项。

[0013] (1) 一种书写工具用墨组合物,其包含一种着色材料,所述着色材料通过甲醛和甲苯磺酰胺共缩聚反应并添加选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料制备而成,所述选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料在甲醛和甲苯磺酰胺的聚合过程中被加入,并经历脱水缩合,然后冷却并固化反应产物,所述着色染料的重均分子量为300~3000。

[0014] (2) 根据上述 (1) 项所述的书写工具用墨组合物, 其中加酸显色染料由下式 (II) 表示的二甲基二硬脂铵盐的阳离子和酸性染料构成:



[0016] (3) 根据上述 (1) 项所述的书写工具用墨组合物, 其中包含于着色材料的由式 (I) 表示的化合物和隐色染料的质量比落在1:0.01~1的范围内。

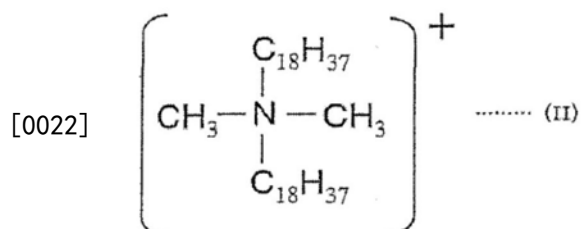
[0017] (4) 根据上述 (1) 或 (2) 项所述的书写工具用墨组合物, 其中包含于着色材料的由式 (I) 表示的化合物和加酸显色染料的质量比落在1:0.1~2的范围内。

[0018] (5) 根据上述 (1) 项所述的书写工具用墨组合物, 其中包含于着色材料的由式 (I) 表示的化合物和光致变色化合物的质量比落在1:0.001~0.1的范围内。

[0019] (6) 一种装有根据上述 (1) ~ (5) 项的任一项所述的墨组合物的书写工具。

[0020] (7) 一种着色材料, 其通过甲醛和甲苯磺酰胺共缩聚反应的过程中添加选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料制备而成, 所述选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料在甲醛和甲苯磺酰胺的聚合反应中被加入, 并经历脱水缩合, 然后冷却并固化反应产物, 所述着色染料的重均分子量为300~3000。

[0021] (8) 根据上述 (7) 项所述的着色材料, 其中加酸显色染料由下式 (II) 表示的二甲基二硬脂铵盐的阳离子和酸性染料构成:



[0023] (9) 根据上述 (7) 项所述的着色材料, 其中包含于着色材料的由式 (I) 表示的化合物和隐色染料的质量比落在1:0.01~1的范围内。

[0024] (10) 根据上述 (7) 或 (8) 项所述的着色材料, 其中包含于着色材料的由式 (I) 表示的化合物和加酸显色染料的质量比落在1:0.1~2的范围内。

[0025] (11) 根据上述 (7) 项所述的着色材料, 其中包含于着色材料的由式 (I) 表示的化合物和光致变色化合物的质量比落在1:0.001~0.1的范围内。

[0026] 根据本发明, 提供一种书写工具用墨组合物和着色材料, 所述书写工具用墨组合物具有着色材料在墨溶剂中的良好溶解性、并且不易于引起书写描线的渗出和润色、以及耐水性得以改进。此外, 在所得着色材料中, 染料与树脂一体化, 因此, 在含有大量固成分的条件下制备书写工具用墨时, 可确保共混的自由度。

具体实施方式

[0027] 以下将详细解释本发明的实施方案。

[0028] 根据本发明的书写工具用墨组合物的特征在于,其包含一种着色材料,所述着色材料通过甲醛和甲苯磺酰胺缩聚反应的过程中添加选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料制备而成,所述选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种染料在甲醛和甲苯磺酰胺的聚合反应中被加入,并经历脱水缩合,然后冷却并固化反应产物,所述着色材料的重均分子量为300~3000。

[0029] [隐色染料]

[0030] 不应当特别限制用于本发明的隐色染料,只要其为供电子性染料并充当着色剂即可。具体地,考虑到获得具有优良的显色特性的墨,可单独(一种)使用或以其两种或更多种的混合物(下文中仅称作“至少一种”)使用至今为止已公知的化合物,如三苯基甲烷类、螺吡喃类、茋烷类、二苯基甲烷类、若丹明内酰胺类、吲哚基苯并呋喃酮(indolyl phthalide)类、和隐色金胺类化合物等。

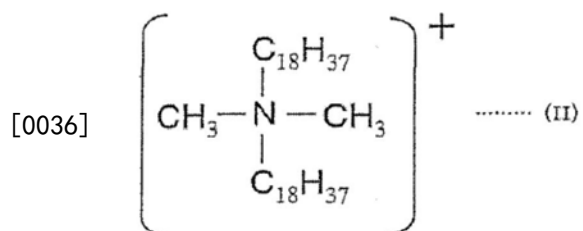
[0031] 具体地,隐色染料包括6-(二甲氨基)-3,3-双[4-(二甲氨基)苯基]-1(3H)-异苯并呋喃酮、3,3-双(对-二甲氨基苯基)-6二甲氨基苯并呋喃酮、3-(4-二乙氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)苯并呋喃酮、3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂苯并呋喃酮、1,3-二甲基-6-二乙氨基茋烷、2-氯-3-甲基-6-二甲氨基茋烷、3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基茋烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-苯胺基茋烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-二甲代苯氨基茋烷、2-(2-氯苯胺基)-6-二丁氨基茋烷、3,6-二甲氧基茋烷、3,6-二-正丁氧基茋烷、1,2-苯并-6-二乙氨基茋烷、1,2-苯并-6-二丁氨基茋烷、1,2-苯并-6-乙基异戊氨基茋烷、2-甲基-6-(N-对-甲苯基-N-乙氨基)茋烷、2-(N-苯基-N-甲氨基)-6-(N-对-甲苯基-N-乙氨基)茋烷、2-(3'-三氟甲基苯胺基)-6-二乙氨基茋烷、3-氯-6-环己氨基茋烷、2-甲基-6-环己氨基茋烷、3-二(正丁基)氨基-6-甲氧基-7-苯胺基茋烷、3,6-双(二苯氨基)茋烷、3-甲氧基-4-十二烷氧基苯乙烯基喹啉等,并且可使用它们的至少一种。

[0032] 此外,还可使用显黄色至红色的吡啶类化合物、喹啉类化合物、和双喹啉类化合物等。

[0033] 上述隐色染料具有内酯骨架、吡啶骨架、喹啉骨架、和双喹啉骨架等,并且通过打开上述骨架(环)来显色。

[0034] [加酸显色染料]

[0035] 用于本发明的加酸显色染料包括例如,碱性染料和酸性染料的加酸显色染料、碱性染料和酸性化合物的加酸显色染料、酸性染料和碱性化合物的加酸显色染料、由下式(II)表示的二甲基二硬脂铵盐的阳离子和酸性染料构成的加酸显色染料的至少一种:



[0037] 具体地,能够使用的为1)由分子结构中具有碱性基团如氨基的碱性染料与分子结构中具有酸性基团如磺酸基团和羧酸基团的酸性染料形成的加酸显色染料,2)通过将酸性化合物的共轭碱与分子结构中具有碱性基团的上述碱性染料的碱性基团结合而可能形成盐来获得的加酸显色染料,3)通过将碱性化合物的共轭酸与分子结构中具有酸性基团如磺

酸基团和羧酸基团的酸性染料的酸性基团结合而可能形成盐来获得的加酸显色染料,和4)通过由上述式(II)表示的二甲基二硬脂铵盐的阳离子和酸性染料构成的加酸显色染料。

[0038] 可用于上述1)~3)的加酸显色染料包括以商品名“VALIFAST COLORS”商购可得的各种染料,例如VALIFAST蓝1631、VAL1 FAST蓝1603、VALIFAST蓝1621、VALIFAST红1308、VALIFAST红1320、VALIFAST红1355、VALIFAST红1362、VALIFAST紫1701、VALIFAST紫1704、VALIFAST紫1731、VALIFAST黄1101、VALIFAST黄1109、和VALIFAST黄1151(上述全部由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造),和以商品名“Aizen Spilon”商购可得的各种染料,例如Aizen Spilon紫C-RH、Aizen Spilon红C-RH、Aizen Spilon黄C-GHN、SBN黄543、SBN黄530、Aizen Spilon红C-GH、Aizen Spilon红C-BH、和Aizen Spilon黄CGNH(上述全部由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)的至少一种。

[0039] 可用于上述4)的加酸显色染料的酸性染料包括例如,C.I.酸性黑1、C.I.酸性黑2、C.I.酸性黑24、C.I.酸性黑26、C.I.酸性黑31、C.I.酸性黑52、C.I.酸性黑107、C.I.酸性黑109、C.I.酸性黑110、C.I.酸性黑119和C.I.酸性黑154,C.I.酸性黄7、C.I.酸性黄17、C.I.酸性黄19、C.I.酸性黄23、C.I.酸性黄25、C.I.酸性黄29、C.I.酸性黄38、C.I.酸性黄42、C.I.酸性黄49、C.I.酸性黄61、C.I.酸性黄72、C.I.酸性黄78、C.I.酸性黄110、C.I.酸性黄127、C.I.酸性黄135、C.I.酸性黄141和C.I.酸性黄142,C.I.酸性红8、C.I.酸性红9、C.I.酸性红14、C.I.酸性红18、C.I.酸性红26、C.I.酸性红27、C.I.酸性红35、C.I.酸性红37、C.I.酸性红51、C.I.酸性红52、C.I.酸性红57、C.I.酸性红82、C.I.酸性红87、C.I.酸性红92、C.I.酸性红94、C.I.酸性红115、C.I.酸性红129、C.I.酸性红131、C.I.酸性红186、C.I.酸性红249、C.I.酸性红254、C.I.酸性红265和C.I.酸性红276,C.I.酸性紫17和C.I.酸性紫18,C.I.酸性蓝1、C.I.酸性蓝7、C.I.酸性蓝9、C.I.酸性蓝22、C.I.酸性蓝23、C.I.酸性蓝25、C.I.酸性蓝40、C.I.酸性蓝41、C.I.酸性蓝43、C.I.酸性蓝62、C.I.酸性蓝78、C.I.酸性蓝83、C.I.酸性蓝90、C.I.酸性蓝93、C.I.酸性蓝103、C.I.酸性蓝112、C.I.酸性蓝113和C.I.酸性蓝158,和C.I.酸性绿3、C.I.酸性绿9、C.I.酸性绿16、C.I.酸性绿25和C.I.酸性绿27等。

[0040] 用于上述4)的加酸显色染料可按下述方式获得。

[0041] 例如,将二甲基二硬脂铵盐添加至水(精制水、蒸馏水、和纯净水等;以下同样)中,并将其在室温条件下搅拌并溶解以制备溶液1。另一方面,将上述酸性染料添加至水中,并逐滴添加NaOH水溶液,必要时,控制溶液的pH至碱性侧,接着将其在室温条件下搅拌并溶解以制备溶液2。在搅拌的同时将溶解1添加至上述制备的溶液2,然后逐滴添加酸性水溶液如盐酸水溶液至其中以控制溶液的pH至酸性侧。然后,过滤溶液,并进一步用水和/或溶剂洗涤由此获得的物质并干燥,从而可获得加酸显色染料。

[0042] 上述各二甲基二硬脂铵盐和酸性染料的添加量根据基于其离子价的当量来决定。即,当酸性染料为1价的阴离子时,添加1当量的二甲基二硬脂铵盐的阳离子,当酸性染料为2价的阴离子时,添加2当量的二甲基二硬脂铵盐的阳离子。但是,考虑反应性,在某种情况下,以大于上述理论值的量添加其它化合物。

[0043] 上述1)~4)的加酸显色染料中,特别优选使用4)的加酸显色染料。

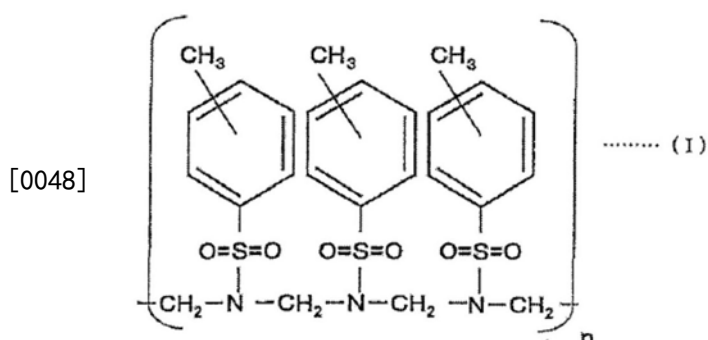
[0044] [光致变色化合物]

[0045] 用于本发明的光致变色化合物为具有其中通过光显色和通过光或热褪色的光致

变色性的化合物,并且至今为止可使用通用化合物。其包括例如,2,3-双(2,4,5-三甲基-3-噻吩基)马来酸酐、2,3-双(2,4,5-三甲基-3-噻吩基)马来酰亚胺、顺式-1,2-二氰基-1,2-双(2,4,5-三甲基-3-噻吩基)乙烯、1,2-双[2-甲基苯并[b]噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟-1-环戊烯、1,2-双(2,4-二甲基-5-苯基-3-噻吩基)-3,3,4,4,5,5-六氟-1-环戊烯、螺[1-(2-羟乙基)-3,3-二甲基吲哚啉-6'-硝基苯并二氢吡喃](1-(2-hydroxyethyl)3,3-dimethylindolino-6'-nitrobenzopyrilospiran)、螺[1,3,3-三甲基吲哚啉苯并二氢吡喃]、螺[1,3,3-三甲基吲哚啉-6'-硝基苯并二氢吡喃]、螺[1,3,3-三甲基吲哚啉-6'-溴代苯并二氢吡喃]、螺[1,3,3-三甲基吲哚啉-8'-甲氧基苯并二氢吡喃]、螺[1,3,3-三甲基吲哚啉-β-萘并二氢吡喃]、1,3,3-三甲基吲哚啉萘并螺嗪、2,3-二氢-2-螺-4'-[8'-氨基亚萘基-1'-(4'H)-酮]吡啶(perimidine)(包括邻位形式)、2,3-二氢-2-螺-7'-[8'-亚氨基-7',8'-二氢亚萘基-1'-胺]吡啶、偶氮苯、3,3'-二苯基-3H-萘并[2,1-b]吡喃、2,5-降冰片二烯、和硫靛等的至少一种。

[0046] [着色材料]

[0047] 本发明的着色材料通过将选自上述各隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种添加至由下式(I)表示的化合物来获得:



[0049] 上述由式(I)表示的化合物为通过将甲醛添加至对甲苯磺酰胺,并将其加热使其进行缩合反应而获得的磺酸树脂。对位(p-位)化合物为主组分(对位化合物较多,超过50质量%),邻位(o-位)化合物可混合在化合物中。此外,其可为通过添加适当量的交联剂如苯并胍胺至上述化合物中来获得,而且添加上述交联剂可发挥经时的劣化抑制效果。式(I)中数n为正数并且控制在上述着色材料的优选重均分子量的范围内。

[0050] 本发明的着色材料的重均分子量落在优选300~3000的范围内。如果着色材料的重均分子量小于300,坚牢性如耐水性趋于降低,另一方面,如果其超过3000,则粘度增加,所以其不是优选的。重均分子量进一步优选落在500~2000、更优选500~1000的范围内。本发明(包括后述实施例)中,重均分子量由GPC(凝胶渗透色谱)测量,其值为聚苯乙烯换算值。

[0051] 着色材料的实际生产中,其可通过例如如下来获得:1)在通过将甲醛与对-甲苯磺酰胺混合并将其加热以使其进行缩合反应而获得的由上述式(I)表示的磺酸树脂的缩合步骤中,添加选自上述各隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种以终止脱水缩合,然后冷却并固化反应产物来获得,和可通过2)将选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种添加至由式(I)表示的上述生产的化合物(磺酸树脂)、加热的同时将其混合或必要时将其混合,然后冷却并固化混合物来获得。

[0052] 本发明的着色材料中,当使用隐色染料时,包含于着色材料的由式(I)表示的化合物和隐色染料的质量比落在优选1:0.01~1、进一步优选1:0.01~0.5的范围内。

[0053] 而且,当使用加酸显色染料时,包含于着色材料的由式(I)表示的化合物和加酸显色染料的质量比落在优选1:0.1~2、进一步优选1:0.2~1.2的范围内。

[0054] 进一步地,当使用光致变色化合物时,包含于着色材料的由式(I)表示的化合物和光致变色化合物的质量比落在优选1:0.001~0.1、进一步优选1:0.01~0.1的范围内。

[0055] 如果隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物与由式(I)表示的化合物的各自的质量比小于各自的下限值(0.01,0.1,0.001),则无法获得充分高的颜色浓度。另一方面,如果各质量比超过各自的上限值(1,2,0.1),在溶剂中的溶解度下降导致易于发生沉淀,因此这是不优选的。

[0056] 本发明的着色材料通过将选自上述各隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物添加至由式(I)表示的化合物(磺酸树脂)来获得。将隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物与磺酰胺结合并与树脂一体化,染料未溶出,未损坏由隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物本身赋予的机能,并且显示出在其为墨溶剂的有机溶剂中的良好溶解性。其使墨对外部环境的影响不太敏感,并且当着色材料用于书写工具用墨时,着色材料防止书写描线上的渗出和洇色的发生。而且,在所得着色材料中,染料与树脂一体化,因此在其含有大量固成分的条件下制备书写工具用墨时,可确保共混的自由度。此外,可扩大当设定其量时所设定的自由度,可实现生产时负荷的减少和由隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物显色的各色多样化的增加。

[0057] <书写工具用墨组合物>

[0058] 根据本发明的书写工具用墨组合物的特征在于,其包含通过将选自各自具有上述构成的隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种添加至由式(I)表示的化合物而获得的着色材料,并且其可优选用作如油性圆珠笔和记号笔等的书写工具用墨组合物。

[0059] 着色材料的含量根据书写工具(圆珠笔、记号笔和毡尖笔等)的用途而变化,并且基于墨组合物的总量优选0.1~30质量%(下方中仅称作%)、进一步优选0.5~25%。

[0060] 如果着色材料的含量小于0.1%,着色力和显色力变得令人不满意,并且另一方面,如果其超过30%,易于发生模糊(blurring)。因此,二者都不是优选的。

[0061] 根据本发明的书写工具用墨组合物中,可使用除了上述着色材料以外至今为止已使用的各种有机溶剂。选自醇类溶剂、多元醇类溶剂和乙二醇类溶剂的溶剂可列为优选的溶剂。

[0062] 醇类溶剂为具有两个以上的碳原子的脂族醇,并且具体地,其包括乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、异戊醇、仲戊醇、3-戊醇、叔戊醇、正己醇、甲基戊醇、2-乙基丁醇、正庚醇、2-庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-辛醇、2-乙基己醇、3,5,5-三甲基己醇、壬醇、正癸醇、十一烷醇、三甲基壬醇、十四烷醇、十七烷醇、环己醇、2-甲基环己醇、苄醇、2-苯氧基乙醇和许多其它高级醇等。

[0063] 多元醇类溶剂包括分子中具有两个以上碳原子和两个以上羟基的多元醇,如乙二醇、二甘醇、3-甲基-1,3-丁二醇、三甘醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、己二醇和辛二醇等。

[0064] 以上列出的溶剂中,特别优选的溶剂为具有2~7个碳原子的乙二醇醚。而且,考虑到安全性和经口毒性等,优选使用除乙二醇衍生物等以外的有机溶剂。其实例包括多元醇衍生物并且还包括山梨糖醇脂肪酸类、聚甘油高级脂肪酸类、蔗糖脂肪酸类、和丙二醇脂肪酸类等的衍生物。

[0065] 乙二醇醚类溶剂包括甲基异丙基醚、乙醚、乙基丙醚、乙基丁醚、异丙醚、丁醚、己醚、2-乙基己醚、乙二醇一己醚、乙二醇一苯醚、乙二醇一-2-乙基丁醚、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一丁醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二乙二醇一丁醚、三乙二醇一丁醚、四乙二醇一丁醚、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、丙二醇一丙醚、丙二醇一丁醚、丙二醇苯醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇一甲醚、二丙二醇一乙醚、二丙二醇一丙醚、二丙二醇一丁醚、三丙二醇一甲醚、三丙二醇一丁醚、和四丙二醇一丁醚等。

[0066] 除了上述溶剂以外,还可使用酯类溶剂。酯类溶剂包括例如,各种酯如丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸异戊酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丁酯、丙酸异戊酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、异丁酸丙酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、异戊酸甲酯、异戊酸乙酯、异戊酸丙酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、三甲基乙酸丙酯、己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、辛酸丙酯、月桂酸甲酯、月桂酸乙酯、油酸甲酯、油酸乙酯、辛酸甘油三酯、柠檬酸乙酰基三丁酯、含氧硬脂酸辛酯、丙二醇单蓖麻醇酸酯、2-羟基异丁酸甲酯、和3-甲氧基丁基乙酸酯等。

[0067] 此外,分子中不具有羟基的二醚和二酯包括,具体地,乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、和二丙二醇二甲醚等。

[0068] 上述溶剂的含量根据书写工具的用途和所包含的染料种类等而变化,并且基于墨组合物的总量优选20~97%,进一步优选30~95%。

[0069] 根据本发明的书写工具用墨组合物中,可使用各种树脂。出于提高墨的固定性和防止描线的偏移、并且除此以外改进着色材料作为分散剂的功能、控制粘度和促进着色材料的溶解的目的,添加这些树脂。至今为止用于油性圆珠笔用墨的任何树脂可用作树脂。

[0070] 可用于根据本发明的书写工具用墨组合物的树脂包括例如,由还可用作着色材料的分散剂的酮树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、萜烯酚树脂(terpene phenol resins)、松香改性的马来酸树脂、松香酚树脂、烷基酚树脂、酚类树脂、苯乙烯马来酸树脂、松香类树脂、丙烯酰类树脂、脲醛类树脂、马来酸类树脂、环己酮类树脂、聚乙烯醇缩丁醛、和聚乙烯吡咯烷酮等表示的树脂。

[0071] 考虑到粘度控制和书写感觉,上述树脂的含量优选0.5~35%,进一步优选1.0~20%。

[0072] 除了上述组分以外,本发明中,必要时可以以适当量进一步添加与墨相容而对墨不发挥不利效果的各种添加剂,例如防锈剂、防霉剂、表面活性剂、润滑剂和润湿剂等。此外,当隐色染料用于着色材料时,可使用适当量的其为具有使隐色染料显色的能力的组分的显色剂。

[0073] 根据本发明的书写工具用墨组合物可通过采用至今为止已知的方法来生产。例

如,通过共混预定量的各组分如除着色材料以外的上述各有机溶剂和树脂等,并将其经由搅拌装备如均质混合机和分散机等搅拌和混合。此外,必要时通过过滤和离心分离可除去墨组合物中包含的粗颗粒。

[0074] 将由此构成的书写工具用墨组合物装入在书写尖端部装备有纤维尖头、毡头或塑料尖头的记号笔和在书写尖端部装备有圆珠笔尖头的圆珠笔。

[0075] 书写工具用墨组合物和书写工具中,制备包含通过将选自隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物的至少一种添加至由式(I)表示的化合物而获得的着色材料的油性墨,并装入书写工具如圆珠笔和记号笔等,并将装有上述墨的书写工具在纸面上描绘线条。因此,可获得耐水性和耐渗出性优良的描线。

[0076] 实施例

[0077] 接下来,参考实施例和比较例进一步详细地解释本发明,但是本发明不应当限制于下述实施例。

[0078] [着色材料的生产:生产例1~10]

[0079] 根据下述生产例1~10使用隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物生产着色材料。全部实施例中隐色染料、加酸显色染料和光致变色化合物以粉末形态使用。

[0080] (生产例1:着色材料A-1的生产)

[0081] 在97℃下将甲苯磺酰胺72g和甲醛水溶液(38%)24g混合并搅拌2小时,将其为隐色染料并显黑色的3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷4g添加至上述溶液中。进一步地,在150~160℃下加热溶液1小时以使其进行共缩合。在真空下干燥反应产物从而除去水分,然后将由此获得的产物压碎成粉末以生产着色材料A-1。将甲苯磺酰胺和甲醛以按摩尔计为3:2的比(以下同样)添加。此外,树脂(对甲苯磺酰胺+甲醛的树脂;以下同样)和隐色染料的质量比为1:0.05。

[0082] (生产例2:着色材料A-2的生产)

[0083] 除了在生产例1中使用其为显蓝色的隐色染料的氯-3',6'-双二苯氨基荧烷4g代替其为隐色染料的3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷以外,按与上述生产例1相同的方式生产着色材料A-2。树脂和隐色染料的质量比为1:0.05。

[0084] (生产例3:着色材料A-3的生产)

[0085] 除了在生产例1中使用其为光致变色化合物的螺[1,3,3-三甲基吲哚啉苯并二氢吡喃]0.4g代替其为隐色染料的3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷以外,按与上述生产例1相同的方式生产着色材料A-3(色相:蓝色)。树脂和光致变色化合物的质量比为1:0.005。

[0086] (生产例4:着色材料A-4的生产)

[0087] 除了在生产例3中使用其为不同的光致变色化合物的1,2-双(2,4-二甲基-5-苯基-3-噻吩基)-3,3,4,4,5,5-六氟-1-环戊烯0.4g代替其为光致变色化合物的螺[1,3,3-三甲基吲哚啉苯并二氢吡喃]以外,按与上述生产例3相同的方式生产着色材料A-4(色相:蓝色)。树脂和光致变色化合物的质量比为1:0.05。

[0088] (生产例5:着色材料A-5的生产)

[0089] 除了在生产例1中使用其为加酸显色染料的Sphion黄C-GNH(Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制)97g代替其为隐色染料的3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷以外,按与上述生产例1相同的方式生产着色材料A-5(色相:黄色)。树脂和加酸显色染料的质量比为1:1.2。

[0090] (生产例6:着色材料A-6的生产)

[0091] 除了在生产例5中使用其为显紫色的加酸显色染料的Spilon紫C-RH (Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制) 49g代替其为加酸显色染料的Spilon黄C-GNH以外,按与上述生产例5相同的方式生产着色材料A-6。树脂和加酸显色染料的质量比为1:0.6。

[0092] (生产例7:着色材料A-7的生产)

[0093] 除了在生产例5中使用其为显紫色的加酸显色染料的VALIFAST紫1701 (Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制) 16g代替其为加酸显色染料的Spilon黄C-GNH以外,按与上述生产例5相同的方式生产着色材料A-7。树脂和加酸显色染料的质量比为1:0.2。

[0094] (生产例8~10:着色材料A-8至A-10的生产)

[0095] 通过使用由上述式(II)表示的二甲基二硬脂铵盐的阳离子和酸性染料构成的加酸显色染料来生产着色材料。

[0096] (加酸显色染料1的生产)

[0097] 所有使用的加酸显色染料通过下述生产步骤来生产。

[0098] 溶液1:将本发明的二甲基二硬脂铵盐20g添加至蒸馏水100g并在室温条件下通过搅拌溶解。溶液2:将C.I.酸性红52 10g添加至蒸馏水100g,并逐滴添加NaOH水溶液,必要时控制pH至碱性侧,接着在室温条件下通过搅拌溶解。

[0099] 搅拌的同时将溶液1添加至溶液2之后,将18%盐酸水溶液逐滴添加至其中以控制pH至酸性侧,然后过滤溶液。进一步地,用水和溶剂洗涤过滤的物质然后干燥,从而获得加酸显色染料1。

[0100] (加酸显色染料2的生产)

[0101] 除了在加酸显色染料1的生产中使用C.I.酸性紫17 13g来代替其为酸性染料的C.I.酸性红52以外,按与上述加酸显色染料1的生产相同的方式生产加酸显色染料2。

[0102] (加酸显色染料3的生产)

[0103] 除了在加酸显色染料1的生产中使用C.I.酸性蓝9 9.1g来代替其为酸性染料的C.I.酸性红52以外,按与上述加酸显色染料1的生产相同的方式生产加酸显色染料3。

[0104] (生产例8:着色材料A-8的生产)

[0105] 在97℃下将甲苯磺酰胺72g和甲醛水溶液(38%) 24g混合并搅拌2小时,并将由上述二甲基二硬脂铵盐的阳离子和其为酸性染料的C.I.酸性红52构成的加酸显色染料1 41g添加至上述溶液中。进一步地,在150~160℃下加热溶液1小时以使其进行共缩合。在真空下干燥反应产物以除去水分,然后将由此获得的产物压碎成粉末以生产着色材料A-8。将甲苯磺酰胺和甲醛以按摩尔计为3:2的比(以下同样)添加。此外,树脂(对甲苯磺酰胺+甲醛的树脂;以下同样)和加酸显色染料的质量比为1:0.5。

[0106] (生产例9:着色材料A-9的生产)

[0107] 除了在生产例8中使用加酸显色染料2 24g来代替加酸显色染料1以外,按与上述生产例8相同的方式生产着色材料A-9。树脂和加酸显色染料的质量比为1:0.3。

[0108] (生产例10:着色材料A-10的生产)

[0109] 除了在生产例8中使用加酸显色染料3 56g来代替加酸显色染料1以外,按与上述生产例8相同的方式生产着色材料A-10。树脂和加酸显色染料的质量比为1:0.7。

[0110] (实施例1~9和比较例1~9)

[0111] (墨的配方)

[0112] 按如下表1和表2所示的共混配方通过常规方法制备各油性圆珠笔用墨组合物。通过使用生产例1~7生产的着色材料而制备的圆珠笔用墨组合物的共混配方如表1(实施例1~6和比较例1~6)所示,通过使用生产例8~10生产的着色材料而制备的圆珠笔用墨组合物的共混配方如表2(实施例7~9和比较例7~9)所示。

[0113] (圆珠笔的制备)

[0114] 上述获得的各墨组合物用于制备圆珠笔。具体地,使用圆珠笔(商品名:SG-100,由Mitsubishi Pencil Co.,Ltd.制备)的轴将上述各油性墨装入包括具有1.75mm内径和135mm长度的聚丙烯制墨收容管、不锈钢制尖端(超硬合金珠;珠径:0.5mm)和连接收容管和尖端的接头的笔芯,将包括矿物油作为主组分的墨随动体装填在墨后端,从而制备油性圆珠笔。

[0115] 由下述评价方法将实施例1~9和比较例1~9中获得的各圆珠笔用于评价耐水性和耐渗出性。其结果如下表1和表2所示。

[0116] (耐水性的评价方法)

[0117] 使用装有上述获得的各书写工具用墨组合物的书写工具在书写纸上描线。将其上具有描线的纸浸渍在蒸馏水以目视观察24小时后纸的状态,并根据下述评价基准评价它们。

[0118] 评价基准:

[0119] ○:描线未观察到变化

[0120] △:描线观察到轻微润色

[0121] ×:描线的浓度和状态观察到大变化

[0122] (耐渗出性的评价方法)

[0123] 将描绘线条的书写纸夹于纸之间,并放入透明文件夹中,在50℃和60%RH的条件下保管2周。然后,根据下述评价基准目视观察书写纸的背面对其进行评价。

[0124] 评价基准:

[0125] ○:未观察到变化

[0126] △:描线轻微渗出

[0127] ×:许多描线渗出

[0128] [表1]

[0129]

[0130]

[表2]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
		1.5	1.5										
着色材料	A-1												
	A-2		20										
	A-3												
	A-4				20								
	A-5					17	17						
	A-6					33	33						
	A-7					5	5						
	3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧光							0.5					
	氯-3', 6'-双二苯氨基荧光								0.5				
	螺[1, 3, 3-三甲基吡啶并二氢吡喃]									1			
	1, 2-双(2, 4-二甲基-5-苯基-3-噻吩基)-3, 3, 4, 4, 5, 5-六氟-1-环戊烯										1		
	Spilon 黄 C-GNH	注 1										10	10
	Spilon 紫 C-RH	注 2										19.5	19.5
	VALFAST 紫 1701	注 3										2.8	2.8
显色剂	RS-410	1	1					1	1				
树脂	S-LEC BL-S	3	3	3		3	2	3	3			3	2
	S-LEC BH-S	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5	0.5			0.5	
	Hilac 110H	8	8	8		8	10	8	8			8	10
	Midol 10					0.2						0.2	
表面活性剂	丙二醇-甲醚		97.5		80			87.0	98.5		99		
溶剂	苯醇						5						10.2
	2-苯氧基乙醇						28						45.5
	3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇	86.0		68.5		33.3				87.5		56.0	
重均分子量		680	750	710	630	650	720						
评价	耐水性	○	○	○	○	○	○	着色材料不完全溶解, 并存在残渣					
	耐渗出性	○	○	○	○	○	○	着色材料不完全溶解, 并存在残渣					

注 1, 2: 由 Hodogaya Chemical Co., Ltd. 制造的他加显色染料
 注 3: 由 Orient Chemical Industries Co., Ltd. 制造的他加显色染料
 注 4: 由 Toho Chemical Industry Co., Ltd. 制造的磷酸酯
 注 5, 6: 由 Sekisui Chemical Co., Ltd. 制造的丁醛树脂
 注 7: 由 Hitachi Chemical Co., Ltd. 制造的酮树脂
 注 8: 由 Kao Corporation 制造的癸基葡糖苷

[0131]

		(总量: 100 质量%)						
		实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 7	比较例 8	比较例 9	
着色材料	A-8	30						
	A-9		25					
	A-10			30				
	加酸显色染料 1				30			
	加酸显色染料 2					25		
	加酸显色染料 3						30	
树脂	S-LEC BL-S	5	4	3		4	3	
	S-LEC BH-S	6	1	1	1	1	1	
	Hilac 110H	7	5	5	5	5	5	
	Midol 10	8	0.5		0.5			
溶剂	苯醇		43			43		
	2- 苯氧基乙醇		22			22		
	3- 甲氧基-3- 甲基-1- 丁醇	63.5		61	63.5		61	
重均分子量		650	600	700	-	-	-	
评价	耐水性	○	○	○	△	△	△	
	耐渗出性	○	○	○	x	x	x	

注 5, 6: 由 Sekisui Chemical Co., Ltd. 制造的丁醛树脂

注 7: 由 Hitachi Chemical Co., Ltd. 制造的酮树脂

注 8: 由 Kao Corporation 制造的癸基葡萄糖苷

[0132] 由表1和表2所示的结果明显看出,与落在本发明的范围外的比较例1~9生产的书写工具用墨组合物相比,落在本发明的范围内的实施例1~9生产的书写工具用墨组合物的耐水性和耐渗出性优良。

[0133] 与此相反,如表1所示的比较例1~6中生产的墨组合物为包含各用于生产例1~6

的处理之前的隐色染料(比较例1和2)、光致变色化合物(比较例3和4)和加酸显色染料(比较例5和6)的各墨组合物,如表2所示的比较例7~9中生产的墨组合物为包含各用于生产例8~10的处理之前的隐色染料1~3的各墨组合物。在上述情况下,未获得令人满意和充分高的耐水性和耐渗出性。

[0134] 产业上的可利用性

[0135] 使用根据本发明的着色材料制备的书写工具用墨组合物适用于书写工具如圆珠笔和记号笔等。