



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107429092 A

(43)申请公布日 2017. 12. 01

(21)申请号 201680019809.6

(22)申请日 2016.03.31

(30)优先权数据

2015-077779 2015.04.06 JP

2015-155221 2015.08.05 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/060603 2016.03.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/163291 JA 2016.10.13

(71)申请人 三菱铅笔株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 羽贺久人 岩佐敦

(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.

G09D 11/16(2014.01)

G09B 67/46(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

水性墨用着色树脂细颗粒的分散液、及使用
其制备的书写工具用水性墨组合物

(57)摘要

提供:水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,
其具有除了着色剂功能如显色性、耐候性和稳定
性之外的改进描线干燥性的性质;和提供书写工
具用水性墨组合物,其使用水性墨用着色树脂细
颗粒的分散液。水性墨用着色树脂细颗粒的分散
液的特征在于通过将着色树脂细颗粒分散在水
中来获得,所述着色树脂颗粒由至少(A)含有羧
基作为酸性官能团并且在水中的溶解度为10质
量%以下的乙烯基单体,(B)丙烯酸或甲基丙烯
酸与具有2-18个碳原子的直链或环状醇的酯单
体,和碱性染料或油溶性染料构成。另外,所述书
写工具用水性墨组合物的特征在于包含:具有上
述组成的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液;水
溶性有机溶剂;和水。

1. 一种水性墨用着色树脂细颗粒的分散液, 其中将至少包括在水中的溶解度为10质量%以下的含有羧基作为酸性官能团的乙烯基单体(A)、丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯单体(B)、和碱性染料或油溶性染料的着色树脂细颗粒分散在水中。

2. 根据权利要求1所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液, 其中含有羧基的乙烯基单体(A)和所述酯单体(B)的总含量在构成所述水性墨用着色树脂细颗粒的聚合物组分中为60质量%以上。

3. 根据权利要求2所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液, 其中所述含有羧基的乙烯基单体(A)的含量为40质量%以上, 和所述酯单体(B)的含量为20质量%以上。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液, 其中所述树脂细颗粒进一步包括(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体(C)。

5. 根据权利要求4所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液, 其中所述(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体(C)的含量在构成所述水性墨用着色树脂细颗粒的聚合物组分中为1至25质量%。

6. 一种书写工具用水性墨组合物, 其含有根据权利要求1至5任一项所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液、水溶性有机溶剂和水。

水性墨用着色树脂细颗粒的分散液、及使用其制备的书写工具用水性墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其具有除了着色剂的性能如显色性(color developability)、耐候性和稳定性以外的改进描线干燥性(drying property of the drawn lines)的性质,和一种书写工具用水性墨组合物,其通过使用所述分散液来制备并适用于书写工具如毡尖笔(felt-tip pens)、标记笔和圆珠笔。

背景技术

[0002] 迄今为止,已知具有使用染料着色的特定聚合物组成的树脂乳液被用作称为疑似颜料的着色剂。

[0003] 已知,例如,1)一种水性墨用着色树脂细颗粒水性分散液,其通过在聚合性表面活性剂的存在下将水溶性碱性染料溶解在具有酸性官能团的乙烯基单体中和所述乙烯基单体的乳液聚合来制备(参照例如专利文献1),2)一种墨用着色树脂细颗粒水性分散液,其通过以下来制备:乙烯基单体在聚合性表面活性剂的存在下的乳液聚合来获得乳液聚合液,并将水溶性染料溶解在所得的聚合液然后将由此制备的所述液加热处理(参照例如专利文献2),3)一种着色树脂细颗粒水性分散液,其通过含有其中溶解有水溶性碱性染料的具有酸性官能团的乙烯基单体、和具有氰基的乙烯基单体的混合乙烯基单体在聚合性表面活性剂的存在下的乳液共聚来制备(参照例如专利文献3),和4)一种水性墨,其特征在于含有包括以下共聚物的树脂颗粒,所述共聚物含有使用染料着色的含有氰基的乙烯基单体(A)、和由特定式表示的乙烯基单体(B)和乙烯基单体(C)之一或两者作为构成单体(参照例如专利文献4)。

[0004] 上述专利文献1至4中记载的各着色材料在显色性、耐候性、稳定性等方面具有优良的效果,但是其中不存在除了上述效果以外的其它性能的信息。

[0005] 现有情况强烈需要具有诸如显色性、耐候性、稳定性等着色材料性能并且除此之外还具有更多性能的水性墨用着色树脂细颗粒。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利申请特开平10-259337号公报(权利要求书、实施例和其它)

[0009] 专利文献2:日本专利申请特开平10-77435号公报(权利要求书、实施例和其它)

[0010] 专利文献3:日本专利申请特开平10-77436号公报(权利要求书、实施例和其它)

[0011] 专利文献4:日本专利申请特开2001-181544号公报(权利要求书、实施例和其它)

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 鉴于上述常规技术的问题,本发明试图解决问题,其目的在于提供一种水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其具有除了着色剂的性能如显色性、耐候性和稳定性以外的改

进描线干燥性的性质,还提供一种书写工具用水性墨组合物,其通过使用所述分散液来制备并适用于书写工具如毡尖笔、标记笔和圆珠笔。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 鉴于上述常规问题,本发明人重复进行的深入研究已经发现,符合上述目的的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,以及使用所述分散液制备的书写工具用水性墨组合物通过施加以下分散液来获得:其中将至少包括在水中的溶解度为特定值以下的含有羧基作为酸性官能团的乙烯基单体(A)、丙烯酸或甲基丙烯酸与具有在特定范围内的碳数的直链或环状醇的酯单体(B)、和碱性染料或油溶性染料的着色树脂细颗粒分散在水中。因此,本发明已经完成。

[0016] 即,本发明在以下项(1)至(6)中。

[0017] (1)一种水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其中将至少包括在水中的溶解度为10质量%以下的含有羧基作为酸性官能团的乙烯基单体(A)、丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯单体(B)、和碱性染料或油溶性染料的着色树脂细颗粒分散在水中。

[0018] (2)如上述(1)所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其中,含有羧基的乙烯基单体(A)和酯单体(B)的总含量在构成所述水性墨用着色树脂细颗粒的聚合物组分中为60质量%以上,

[0019] (3)如上述(2)所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其中含有羧基的乙烯基单体(A)的含量为40质量%以上,酯单体(B)的含量为20质量%以上。

[0020] (4)如上述(1)至(3)中任一项所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其中所述树脂细颗粒还包括(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体(C)。

[0021] (5)如上述(4)所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其中(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体(C)的含量在构成所述水性墨用着色树脂细颗粒的聚合物组分中为1至25质量%。

[0022] (6)一种书写工具用水性墨组合物,其包含如上述(1)至(5)中任一项所述的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液、水溶性有机溶剂和水。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,提供一种水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,其具有除了着色剂的性能如显色性、耐候性和稳定性以外的改进描线干燥性的性质,和一种书写工具用水性墨组合物,其通过使用所述分散液来制备并适用于书写工具如毡尖笔、标记笔和圆珠笔。

[0025] 此外,将(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体(C)用于分散液,可提供具有上述效果、并且即使在水分挥发时也不太容易损伤稳定性的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液和书写工具用水性墨组合物。

具体实施方式

[0026] 本发明的实施方案将在下面详细说明。

[0027] 根据本发明的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液的特征在于,将至少包括在水中的溶解度为10质量%以下的含有羧基作为酸性官能团的乙烯基单体(A)、丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯单体(B)、和碱性染料或油溶性染料的着色

树脂细颗粒分散在水中。

[0028] 在本发明中使用的作为组分(A)的在水中的溶解度为10质量%以下的含有羧基作为酸性官能团的乙烯基单体为着色单体,并且不具体限定着色单体,只要着色单体为在水中的溶解度为10质量%以下的、含有羧基的酸性官能团的乙烯基单体即可。着色单体包括例如,2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯[Acryl Ester SA,在水中的溶解度:1.86质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造]、2-甲基丙烯酰氧基乙基马来酸酯[Acryl Ester ML,在水中的溶解度:9.17质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造]、2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯[Acryl Ester PA,在水中的溶解度:0.08质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造]、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯[Acryl Ester HH,在水中的溶解度:3.40质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造]等中的至少一种(各自单独、或其两种或更多种的混合物;以下同样适用)。

[0029] 从提供具有令人满意的显色性的乳液的观点出发,特别优选使用2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯。

[0030] 在本发明中,在水中的溶解度为10质量%以下的含有羧基的乙烯基单体的使用能够提高酸性单体在与组分(B)的混合单体中的比例,因此可以与乙烯基单体混合的碱性染料或油溶性染料的数量增加很多,从而能够获得颜色浓烈且显色性优良的着色树脂细颗粒。

[0031] 通过使用在水中的溶解度超过10质量%的含有羧基的乙烯基单体制备的乳液,或通过使用其作为主要组分制备的乳液,仅具有除羧基以外的酸性官能团如砷基的乙烯基单体不能够使本发明发挥作用。

[0032] 在本发明中使用的作为组分(B)的丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯单体为骨架单体(frame monomer),并且酯单体为丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯。具体地,酯单体可以适当地由下述中的至少一种代表:(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丙酯,(甲基)丙烯酸异丙酯,(甲基)丙烯酸正丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸叔丁酯,(甲基)丙烯酸己酯,(甲基)丙烯酸环己酯,(甲基)丙烯酸辛酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸棕榈酯,(甲基)丙烯酸硬脂酯,和(甲基)丙烯酸山萘酯等。上述“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯”。

[0033] 从进一步改进描线干燥性的观点出发,特别优选使用(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、和(甲基)丙烯酸环己酯。

[0034] 所用组分(B)为丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯单体,因此本发明的效果无法由(甲基)丙烯酸甲酯发挥。

[0035] 本发明中使用的碱性染料包括例如至少一种碱性染料如二芳基甲烷和三芳基甲烷染料;醌亚胺染料如吡嗪染料(包括苯胺黑),噁嗪染料和噻嗪染料;咕吨染料;三唑偶氮染料;噻唑偶氮染料;苯并噻唑偶氮染料;偶氮染料;次甲基染料如聚甲炔染料、偶氮甲碱染料和氮杂酮染料;蒽醌染料;和酞菁染料等,优选水溶性碱性染料。

[0036] 可以使用的黄色碱性染料的具体实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性黄-1,-2,-9,-11,-12,-13,-14,-15,-19,-21,-23,-24,-25,-28,-29,-32,-33,-34,-35,-36,-40,-41,-51,-63,-73和-80。此外,商购的黄色碱性染料包括AIZEN CATHILON YELLOW GPLH(商品名,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0037] 橙色碱性染料的实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性橙-1,-2,-7,-14,-15,-21,-22,-23,-24,-25,-30,-32,-33和34。

[0038] 红色碱性染料的实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性红-1,-2,-3,-4,-8,-9,-12,-13,-14,-15,-16,-17,-18,-22,-23,-24,-25,-26,-27,-29,-30,-32,-34,-35,-36,-37,-38,-39,-40,-41,-42,-43,-46,-49,-50,-51,-52和-53。此外,商购的红色碱性染料包括AIZEN CATHILON RED BLH和AIZEN CATHILON RED RH等(以上均为商品名,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造),Diacryl Supra Brilliant Red 2G等(商品名,Mitsubishi Chemical Corporation制造),Sumiacryl Red B(商品名,Sumitomo Chemical Corporation制造)等。

[0039] 紫色碱性染料的实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性紫-1,-2,-3,-4,-5,-6,-7,-8,-10,-11,-11:1,-12,-13,-14,-15,-16,-18,-21,-23,-24,-25,-26,-27,-28,-29,-33和-39。

[0040] 蓝色碱性染料的实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性蓝-1,-2,-3,-5,-6,-7,-8,-9,-15,-18,-19,-20,-21,-22,-24,-25,-26,-28,-29,-33,-35,-37,-40,-41,-42,-44,-45,-46,-47,-49,-50,-53,-54,-58,-59,-60,-62,-63,-64,-65,-66,-67,-68,-69,-70,-71,-75,-77,-78,-79,-82,-83,-87和-88。此外,商购的蓝色碱性染料包括AIZEN CATHILON TURQUOISE BLUE LH(商品名,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0041] 绿色碱性染料的实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性绿-1,-4,-6和-10。此外,商购的绿色碱性染料包括Diacryl Supra Brilliant Green2GL(商品名,Mitsubishi Chemical Corporation制造)等。

[0042] 棕色碱性染料的实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性棕-1,-2,-4,-5,-7,-11,-12,-13和-15。此外,商购的棕色碱性染料包括Janus Brown R(商品名,Nippon Chemical Co.,Ltd.制造),AIZEN CATHILON BROWN GH(商品名,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0043] 黑色碱性染料的实例包括COLOR INDEX中所述的染料,如C.I.碱性黑-1,-2,-3,-7和-8,或苯胺黑碱性染料。

[0044] 本发明中使用的油溶性染料包括商购的单偶氮,双偶氮,金属复合型单偶氮,蒽醌,酞菁,和三芳基甲烷等。此外,也可以使用通过用疏水性基团取代酸性和碱性染料的官能团而获得的加酸显色的油溶性染料(halochromic oil-soluble dyes)。

[0045] 黄色油溶性染料分别包括C.I.溶剂黄114和116;橙色油溶性染料包括C.I.溶剂橙67;红色油溶性染料包括C.I.溶剂红122和146;蓝色油溶性染料包括C.I.溶剂蓝5,36,44,63,70,83,105和111;黑色油溶性染料包括C.I.溶剂黑3,7,27和29等。

[0046] 具体的油溶性染料包括Blue Dye SBN Blue 701(Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造),Blue Dye Oil Blue 650(Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造),Red Dye SOC-1-0100(Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造),Oil Black860(Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)等。

[0047] 根据本发明的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液中,将至少包括作为在水中的溶解度为10质量%以下的含有羧基作为酸性官能团的乙烯基单体作为上述组分(A)、和丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯单体作为上述组分(B)、以及碱

性染料或油溶性染料的着色树脂细颗粒分散在水中。着色树脂细颗粒的分散液可以例如通过以下来生产：将碱性染料或油溶性染料溶解在包括含羧基作为酸性官能团的乙烯基单体作为上述组分(A) (其在水中溶解度为10质量%以下) 和酯单体作为上述组分(B) (其为丙烯酸或甲基丙烯酸与具有2至18个碳原子的直链或环状醇的酯单体来) 的混合单体中, 并将混合单体与聚合引发剂如过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢和通过与还原剂组合使用得到的聚合引发剂, 以及必要的话进一步使用聚合性表面活性剂来乳液聚合。在这种情况下上述染色与聚合同时进行, 但染色可以在通过溶解碱性染料或油溶性染料的聚合后进行。

[0048] 在本发明中进行的上述乳液聚合中, 可以将(甲基) 丙烯酸二环戊(烯) 酯单体作为组分(C) 与上述各组分(A) 和组分(B) 进一步混合以进行乳液聚合。这是因为通过进一步混合作为组分(C) 的(甲基) 丙烯酸二环戊(烯) 酯单体的乳液聚合得到的聚合物即使在分散液中的水分挥发时也不太容易损伤稳定性, 并且得到稳定性更优良的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液和书写工具用水性组合物。

[0049] (甲基) 丙烯酸二环戊(烯) 酯单体包括丙烯酸二环戊酯单体, 丙烯酸二环戊烯酯单体, 甲基丙烯酸二环戊酯单体和甲基丙烯酸二环戊烯酯单体。

[0050] 在本发明中进行的上述乳液聚合中, 除了上述各组分(A)、成分(B) 和成分(C) 之外, 还可以混合另外的疏水性乙烯基单体, 进行乳液聚合。不特别限定可以使用的疏水性乙烯基单体, 疏水性乙烯基单体包括例如苯乙烯类如苯乙烯和甲基苯乙烯。在上述乳液聚合中, 具有反应性交联基团如环氧基、羟甲基酰胺基和异氰酸酯基的单体和具有两个或多个乙烯基的多官能单体可以共混以进行交联。

[0051] 在本发明中, 从改进除了着色剂的性能如显色性、耐候性和稳定性以外的描线干燥性以进一步发挥本发明的效果的观点, 构成上述水性墨用着色树脂细颗粒的聚合物组分中组分(A) 的含有羧基的乙烯基单体和组分(B) 的酯单体的总含量相对于构成的聚合物优选占60质量%以上, 更优选为70质量%以上至100质量%。

[0052] 特别优选组分(A) 的含有羧基的的乙烯基单体的含量为40质量%以上, 组分(B) 的酯单体的含量为20质量%以上。

[0053] 当使用组分(C) 的(甲基) 丙烯酸二环戊(烯) 酯单体时, 从改进稳定性和进一步提高墨性能的观点出发, 在构成上述水性墨用着色树脂细颗粒的聚合物组分中的(甲基) 丙烯酸二环戊(烯) 酯单体的含量优选为1至25质量%, 更优选为5至15质量%。

[0054] 在本发明中, 考虑到着色剂的性能如显色性、耐候性和稳定性, 碱性染料或油溶性染料的含量相对于单体的总量优选为0.2至50质量%, 更优选为0.5至10质量%。

[0055] 不特别限定必要时使用的聚合性表面活性剂, 只要所述表面活性剂为通常用于上述乳液聚合中的聚合性表面活性剂即可, 并且聚合性表面活性剂为例如阴离子系或非离子系表面活性剂, 并包括ADECA CORPORATION制造的ADECA REASOAP NE-10、NE-20、NE-30、NE-40和SE-10N, Kao Corporation制造的LATEMUL S-180、S-180A和S-120A, Sanyo Chemical Industries, Ltd., 制造的ELEMNOL JS-20等中的至少一种。

[0056] 上述聚合性表面活性剂的使用量相对于单体的总量为0至50质量%, 优选为0.1至50质量%。

[0057] 在本发明中, 其中具有20至50质量%的树脂固形分的着色树脂细颗粒分散在水中的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液由上述优选实施方案得到, 具体地说, 通过如上所述

将碱性染料或油溶性染料溶解在至少包括40质量%以上的上述组分(A)的含有羧基的乙烯基单体和20质量%以上的上述组分(B)的酯单体的混合单体中并乳液聚合所述混合单体,或者在至少组分(A)和组分(B)的聚合之后将碱性染料或油溶性染料溶解在聚合物中以染色聚合物。

[0058] 为上述着色树脂细颗粒的所得分散液提供除了着色材料的性能如显色性、耐候性和稳定性之外的迄今为止还没有观察到的改进描线干燥性的性质,着色树脂细颗粒的分散液作为适用于书写工具如毡尖笔、标记笔和圆珠笔的水性墨组合物用着色剂是有用的。

[0059] 此外,当使用上述(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体(C)时,即其中基于树脂固形份的20至50质量%的着色树脂细颗粒分散在水中的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液如上所述来获得,通过将碱性染料或油溶性染料溶解在包括上述组分(A)的含有羧基的乙烯基单体、上述组分(B)的酯单体、和上述组分(C)的(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体的混合单体中并乳液聚合所述混合单体,或者在至少组分(A)、组分(B)和组分(C)的聚合之后将碱性染料或油溶性染料溶解在聚合物中以染色聚合物。其中与上述组分(C)进一步聚合的着色树脂细颗粒分散在水中的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液提供有除了着色剂的性能如显色性、耐候性和稳定性之外的迄今为止还没有观察到的改进描线干燥性的性质,和即使水分挥发时分散液的稳定性也不易受损的性质。

[0060] 此外,在本发明中,水性墨用着色树脂颗粒的所得分散液中的着色树脂细颗粒的平均粒径根据各单体的种类,含量,聚合中的聚合条件等而变化。平均粒径为0.8 μ m以下,墨组合物不会引起诸如毡尖笔、标记笔和圆珠笔等书写工具的笔芯(pen feed)中的堵塞,并且保存稳定性优良。本发明规定的“平均粒径”为通过粒度分布测量装置[Otsuka Electronics Co.,Ltd.制造的FPA1000]测量的D50的值。

[0061] 根据本发明的书写工具用水性墨组合物的特征在于含有具有上述构成的着色树脂细颗粒的分散液、水溶性有机溶剂和水。

[0062] 可以使用的水溶性有机溶剂包括例如下述的至少一种:亚烷基二醇类如乙二醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、2,5-己二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-甲基戊烷-2,4-二醇、3-甲基戊烷-1,3,5-三醇、和1,2,3-己三醇,聚亚烷基二醇类如聚乙二醇和聚丙二醇,甘油类如甘油、双甘油和三甘油,二醇的低级烷基醚如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚和二甘醇单正丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-亚胺咪唑酮(1,3-dimethyl-2-imidazolinone,1,3-ジメチルー2-イミダリジノン)等。

[0063] 除此之外、还可以混合例如醇类如甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇、己醇、辛醇、壬醇、癸醇和苄醇,酰胺类如二甲基甲酰胺和二乙基乙酰胺,酮类如丙酮。

[0064] 上述水溶性有机溶剂的含量根据诸如毡尖笔、标记笔、圆珠笔等书写工具的种类而变化,基于墨组合物的总量,含量为1至40质量%。其中溶剂含量为10质量%以下的墨组合物在进一步改进描线干燥性方面是特别有效的,其含量更优选控制在3至8质量%。

[0065] 此外,水(自来水、精制水、离子交换水、蒸馏水、净化水等)的含量相对于墨组合物的总量优选为30至90质量%,更优选为40至60质量%。

[0066] 根据本发明的书写工具用水性墨组合物中,如果需要,可以适当地选择和使用防

腐剂或杀真菌剂、pH调节剂和消泡剂等,只要不损害本发明的效果即可。

[0067] pH调节剂包括例如氨,尿素,单乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,氨基甲基丙醇,碳酸和磷酸的碱金属盐如三聚磷酸钠和碳酸钠,碱金属的氢氧化物如氢氧化钠中的至少一种。

[0068] 防腐剂或杀真菌剂包括苯酚,奥麦丁钠(sodium omadine),五氯苯酚钠,1,2-苯并异噻唑啉-3-酮,2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶,苯甲酸、山梨酸和脱氢乙酸的碱金属盐,和苯并咪唑类化合物等中的至少一种。

[0069] 润滑剂包括磷酸酯类,聚亚烷基二醇衍生物如聚氧乙烯月桂基醚,脂肪酸碱金属盐,非离子系表面活性剂,氟系表面活性剂如全氟烷基磷酸酯等,聚醚改性硅氧烷如二甲基聚硅氧烷的聚乙二醇加合物中的至少一种。

[0070] 根据本发明由此构成的书写工具用水性墨组合物包含所述水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,所述水性墨用着色树脂细颗粒的分散液具有除了着色材料的性能如显色性、耐候性和稳定性以外的改进描线干燥性的性质,因此获得适用于书写工具如毡尖笔、标记笔和圆珠笔的书写工具用水性墨组合物。

[0071] 此外,(甲基)丙烯酸二环戊(烯)酯单体(C)的使用,为书写工具用水性墨组合物提供除了着色材料的性能如显色性、耐候性和稳定性和迄今为止还没有观察到的改进描线干燥性的性质之外的即使水分挥发时组合物的稳定性也不易受损的性质。

[0072] 实施例

[0073] 接下来,本发明将参照实施例和比较例进一步详细说明,但本发明不限于以下实施例。

[0074] [实施例1至17和比较例1至4]

[0075] 通过以下生产方法在实施例1至17和比较例1至4中制备了各水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0076] (实施例1)

[0077] 将装备有搅拌器、回流冷凝器、温度计、氮气导入管和用于添加单体的1000ml分液漏斗的2升烧瓶置于热水浴中,并加入500g蒸馏水、50g聚合性表面活性剂(ADECA REASOAP SE-10N,ADECA CORPORATION制造)和3g过硫酸铵,并在引入氮气的同时将其加热至内部温度为50℃。

[0078] 另一方面,将40g水溶性碱性染料(AIZEN CTVTHILON RED BLH200%,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)与包括300g的2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯(Acryl Ester PA,在水中的溶解度:0.08质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造)作为组分(A)和200g甲基丙烯酸正丁酯作为组分(B)的500g混合单体混合以制备溶液。

[0079] 在3小时内将上述制备的溶液在搅拌下从分液漏斗加入保持在约50℃温度的烧瓶中,进行乳液聚合。此外,将溶液老化5小时以终止聚合,得到水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0080] (实施例2)

[0081] 除了在实施例1中,使用150g丙烯酸正丁酯作为组分(B)以外,按与上述实施例1相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0082] (实施例3)

[0083] 除了在实施例1中,使用150g甲基丙烯酸月桂酯作为组分(B)以外,按与上述实施

例1相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0084] (实施例4)

[0085] 除了在实施例1中,使用150g丙烯酸肉豆蔻酯作为组分(B)以外,按与上述实施例1相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0086] (实施例5)

[0087] 除了在实施例1中,使用150g甲基丙烯酸环己酯作为组分(B)以外,按与上述实施例1相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0088] (实施例6)

[0089] 除了在实施例1中,使用200g的2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯(Acryl Ester SA,在水中的溶解度:1.86质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造)作为组分(A)以外,按与上述实施例1相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0090] (实施例7)

[0091] 除了在实施例6中,使用150g丙烯酸肉豆蔻酯作为组分(B)以外,按与上述实施例6相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0092] (实施例8)

[0093] 除了在实施例6中,使用150g甲基丙烯酸环己酯作为组分(B)以外,按与上述实施例6相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0094] (实施例9)

[0095] 除了在实施例2中,使用200g的2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯(Acryl Ester HH,在水中的溶解度:3.40质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造)作为组分(A)以外,按与上述实施例2相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0096] (实施例10)

[0097] 除了在实施例9中,使用150g甲基丙烯酸环己酯作为组分(B)以外,按与上述实施例9相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0098] (实施例11)

[0099] 除了在实施例3中,使用150g的2-甲基丙烯酰氧基乙基马来酸酯(Acryl Ester ML,在水中的溶解度:9.17质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造)作为组分(A)以外,按与上述实施例3相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0100] (实施例12)

[0101] 除了在实施例1中,使用由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造的VALIFAST BLACK 3830作为油溶性染料来代替40g水溶性碱性染料(AIZEN CATHILON RED BLH 200%,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)以外,按与上述实施例1相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0102] (实施例13)

[0103] 在上述实施例1中,不添加40g水溶性碱性染料(AIZEN CATHILON RED BLH 200%,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造),并且在聚合之后添加上述水溶性碱性染料从而获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0104] (实施例14)

[0105] 将装备有搅拌器、回流冷凝器、温度计、氮气导入管和用于添加单体的1000ml分液

漏斗的2升烧瓶置于热水浴中,并加入420g蒸馏水、50g聚合性表面活性剂[ADECA REASOAP SE-10N,ADECA CORPORATION制造]和3g过硫酸铵,并在引入氮气的同时将其加热至内部温度为50℃。

[0106] 另一方面,将40g水溶性碱性染料(AIZEN CTVTHILON RED BLH200%,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)与包括300g的2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯(Acryl Ester PA,在水中的溶解度:0.08质量%,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造)作为组分(A)、200g甲基丙烯酸正丁酯作为组分(B)和80g甲基丙烯酸二环戊酯作为组分(C)的580g混合单体混合以制备溶液。

[0107] 在3小时内将上述制备的溶液在搅拌下从分液漏斗加入保持在约50℃温度的烧瓶中,进行乳液聚合。此外,将溶液老化5小时以终止聚合,得到水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0108] (实施例15)

[0109] 除了在实施例14中,使用由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造的VALIFAST BLACK 3830作为油溶性碱性染料来代替40g水溶性碱性染料(AIZEN CATHILON RED BLH 200%,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)以外,按与上述实施例14相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0110] (实施例16)

[0111] 除了在实施例14中,使用丙烯酸二环戊酯代替甲基丙烯酸二环戊酯以外,按与上述实施例14相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0112] (实施例17)

[0113] 除了在实施例16中,使用由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造的VALIFAST BLACK 3830作为油溶性碱性染料来代替40g水溶性碱性染料(AIZEN CATHILON RED BLH 200%,Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)以外,按与上述实施例16相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0114] (比较例1)

[0115] 除了在实施例1中,使用150g甲基丙烯酸甲酯作为组分(B)以外,按与上述实施例1相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0116] (比较例2)

[0117] 除了在实施例6中,使用150g甲基丙烯酸甲酯作为组分(B)以外,按与上述实施例6相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0118] (比较例3)

[0119] 除了在实施例9中,使用150g甲基丙烯酸甲酯作为组分(B)以外,按与上述实施例9相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0120] (比较例4)

[0121] 除了在实施例11中,使用150g甲基丙烯酸甲酯作为组分(B)以外,按与上述实施例11相同的方法获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液。

[0122] (书写工具用水性墨组合物的制备)

[0123] 使用实施例1至17和比较例1至4中得到的各水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,按照下述的共混组成,通过常规方法制备各书写工具用水性墨组合物。

[0124] 各水性墨用着色树脂细颗粒的分散液的平均粒径在0.05至0.30 μm 的范围内,树脂固形分在10至50质量%的范围内。

[0125] (共混组成)

各水性墨用着色树脂细颗粒的分散液 50质量%

pH调节剂(三乙醇胺) 1质量%

[0126]

水溶性有机溶剂(乙二醇) 5质量%

离子交换水 44质量%

[0127] 通过以下方法将所得书写工具用水性墨组合物(总量:100质量%)用于制备标记笔作为书写工具,并通过以下评价方法使用标记笔评价稳定性、描线干燥性(书写用纸、教科书)和水分挥发时的稳定性。

[0128] 实施例1至17和比较例1至4中得到的水性墨组合物的各评价结果如下表1所示。

[0129] (书写工具:标记笔的制备)

[0130] 将标记笔(商品名:PROPUS WINDOW PUS-102T,笔尖,厚:PE树脂,细:PET纤维,Mitsubishi Pencil Co.,Ltd.制造)装填上述实施例1至17和比较例1至4中制备的各墨组合物以制备标记笔。

[0131] (稳定性的评价方法)

[0132] 将装有上述实施例1至17和比较例1至4中制备的各墨组合物的玻璃制小瓶用盖子盖住并在50℃的环境下保存,根据以下评价标准评价在确定时间经过后未观察到瓶内墨凝集或沉降的时间“保持稳定性的时期”。

[0133] 评价标准:

[0134] ◎:3个月以上

[0135] ○:1个月以上且不满3个月

[0136] △:2周以上且不满1个月

[0137] ×:不满2周

[0138] (描线干燥性的评价方法)

[0139] 使用装有上述实施例1至17和比较例1至4中制备的各墨组合物的标记笔在书写用纸和教科书(各种理论日本历史,Yamakawa Shuppansha Ltd.,2013年出版,下同)平纸部分的纸上徒手绘制长度约25cm的线。使用由指套(finger sack)(办公用途指套,Mech-2,由Kokuyo Co.,Ltd.制造)覆盖的手指每隔固定时间沿垂直于描线的方向轻轻地擦除描线,根据下述评价标准来评价描线未被擦除或染色的最短时间(描线的干燥时间)。

[0140] 评价标准:

[0141] ◎:3秒以内

[0142] ○:5秒以内

[0143] △:10秒以内

[0144] ×:不满20秒

[0145] ××:20秒以上

[0146] (水分挥发时稳定性的评价方法)

[0147] 将上述实施例1至17和比较例1至4中制备的各分散液放在玻璃制培养皿上,并将其水分挥发至原始重量的30%,通过粘度计TV-25(Toki Sangyo Co.,Ltd.制造)测量在25℃和191.5秒⁻¹的剪切速率下水分挥发前后分散液的粘度。

[0148] 表1

[0149]

		比较例			
		4	3	2	1
实施例	17	◎	◎	◎	◎
	16	◎	◎	◎	◎
	15	◎	◎	◎	◎
	14	◎	◎	◎	◎
	13	◎	◎	◎	◎
	12	◎	◎	◎	◎
	11	◎	◎	◎	△
	10	◎	◎	◎	○
	9	◎	◎	◎	○
	8	◎	◎	◎	○
	7	◎	◎	◎	△
	6	◎	◎	◎	○
	5	◎	◎	◎	○
	4	◎	◎	△	△
	3	◎	◎	○	○
	2	◎	◎	○	○
	1	◎	◎	◎	◎
	稳定性				
	水分挥发前	7.5	5.5	56.3	56.3
	水分挥发后	7.5	5.5	56.3	56.3
	粘度值 (mPa·s)	7.5	5.5	56.3	56.3
	书写用纸				
	描线干燥性				
	教科书				
	教科用				

[0150] 为了讨论表1所示的结果,已经发现,在本发明范围内的实施例1至13中获得具有除了着色剂的性能如显色性、耐候性和稳定性之外的改进描线干燥性的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,和适合于书写工具的书写工具用水性墨组合物。以外,已经发现,在实施例14至17中获得提供与上述实施例1至13相同效果并且即使水分挥发时稳定性也不大容易受损的水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,和适合于书写工具的书写工具用水性墨组合物。

[0151] 与实施例相反,已经发现本发明的效果无法在本发明的范围之外的比较例1至4中发挥。

[0152] 产业上的可利用性

[0153] 获得水性墨用着色树脂细颗粒的分散液,和通过使用上述分散液来制备的适用于书写工具如毡尖笔、标记等和圆珠笔的书写工具用水性墨组合物。