

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7514667号
(P7514667)

(45)発行日 令和6年7月11日(2024.7.11)

(24)登録日 令和6年7月3日(2024.7.3)

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 D 11/16 (2014.01) C 0 9 D 11/16
B 4 3 K 1/12 (2006.01) B 4 3 K 1/12 B

請求項の数 7 (全21頁)

(21)出願番号	特願2020-110522(P2020-110522)	(73)特許権者	303022891 株式会社パイロットコーポレーション 東京都中央区京橋二丁目6番21号
(22)出願日	令和2年6月26日(2020.6.26)	(74)代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(65)公開番号	特開2021-6627(P2021-6627A)	(74)代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟
(43)公開日	令和3年1月21日(2021.1.21)	(74)代理人	100187159 弁理士 前川 英明
審査請求日	令和5年4月17日(2023.4.17)	(74)代理人	100206265 弁理士 遠藤 逸子
(31)優先権主張番号	特願2019-119553(P2019-119553)	(72)発明者	中村 尚嗣 東京都中央区京橋二丁目6番21号 株 会社パイロットコーポレーション内
(32)優先日	令和1年6月27日(2019.6.27)	審査官	河村 明希乃
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 筆記具用水性インキ組成物、およびそれを用いた筆記具

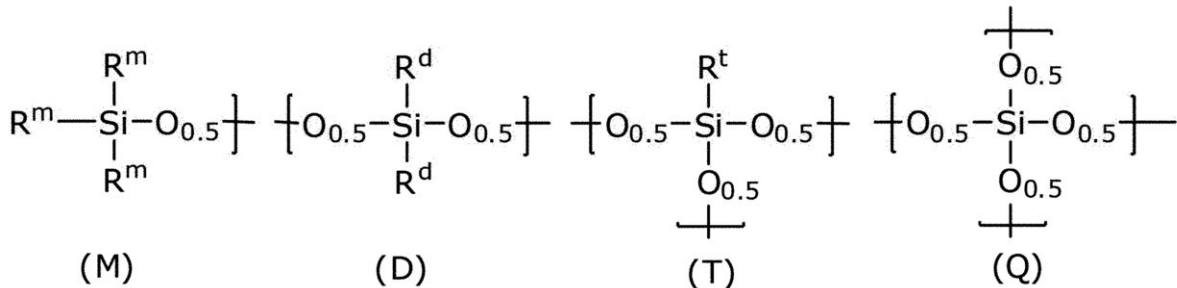
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

スチレン系樹脂粒子を色材で着色させた着色樹脂粒子と、シリコーンと、水と、を含んでなる筆記具用水性インキ組成物であって、

前記シリコーンが、以下の式(M)、(D)、(T)および(Q)で示される構成単位からなる群から選択される構成単位を含んでなり、

【化1】



10

(ここで、

R^mは、それぞれ独立に、C₁-₁₀の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはC₆-₁₅のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基ま

20

たはカルボキシ基によって置換されていてもよく、

R^d は、それぞれ独立に、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよく、かつ

R^t は、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよい)、

前記シリコンが前記組成物中に均一に分散されており、かつ

前記筆記具用水性インキ組成物の pH 値が 7 未満である、筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 2】

前記シリコンの含有率が、前記筆記具用水性インキ組成物の総質量を基準として、0.1 質量% ~ 30 質量% である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記シリコンが、シリコンレジンまたはシリコンオイルである、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記シリコンが、式 (T) で表される構成単位または式 (Q) で表される構成単位を含んでなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物を収容してなる、筆記具。

【請求項 7】

マーキングペンである請求項 6 に記載の筆記具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、筆記具用水性インキ組成物、およびそれを用いた筆記具に関するものである。

【背景技術】

【0002】

筆記具用インキ組成物は、通常的生活環境下で利用されることから、得られる筆跡は、水滴や汗などに触れる可能性が高い。このため、筆跡が水滴や汗により、滲んでしまったり、薄くなってしまったり、さらに酷くなると、消失してしまうことがあり、筆記具用インキ組成物において、筆跡の耐水性の向上は解決すべき課題である。

特に、溶媒に水を用いた水性インキ組成物により得られる筆跡は、水滴や汗などによる影響が出やすく、筆跡の耐水性の向上は、溶媒に有機溶剤を用いたような油性インキ組成物に比べ、より強く求められている。

そこで、上記課題を解決するため、着色剤に高分子染料や顔料を用いることや、耐水性付与剤として、アクリル系樹脂やウレタン系樹脂などの各種樹脂剤を添加することが提案されている。(特許文献 1、2 など)

特許文献 1 に記載のインキ組成物は、高分子染料を用いており、ある程度、筆跡の耐水性は向上するものの、十分に満足できるものではない上、筆跡の発色性が劣ってしまうなどの課題が生じる。

特許文献 2 に記載のインキ組成物は、顔料とアクリル系樹脂を含んでなるものであるが、筆跡の耐水性を向上させることはできるものの、顔料の種類によっては、顔料が凝集してしまい、インキの追従不良が起こって、筆跡がかすれたり、中抜けしたり、さらには、筆記不能となって筆跡が得られないことや、また、着色剤が変色して所望の色で発色良く筆跡が得られないことがあるなど、満足な筆記性能が得られ難いことがあった。

特に、染料などの色材で樹脂粒子を着色させた着色樹脂粒子を用いた場合、耐水性の向

10

20

30

40

50

上を図ると、用いる添加剤の影響を受け、上述のように筆記性能に不具合が生じやすい傾向にある。しかしながら、着色樹脂粒子は、一般的な色彩をはじめ、蛍光色など、多彩な色彩を発色良く表現できるものであり、有効に用いられる。よって、着色樹脂粒子を用いた筆記具用水性インキ組成物において、筆記性能に優れながらも、筆跡耐水性を向上させることは、解決すべき大きな課題である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特許2043996号

【文献】特開昭58-080368号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、上記のような課題を解決するもので、筆跡耐水性に優れ、筆記性能、経時安定性にも優れた筆記具用水性インキ組成物を提供することであり、さらに、それを用いた筆記具を提供することである。

【課題を解決するための手段】

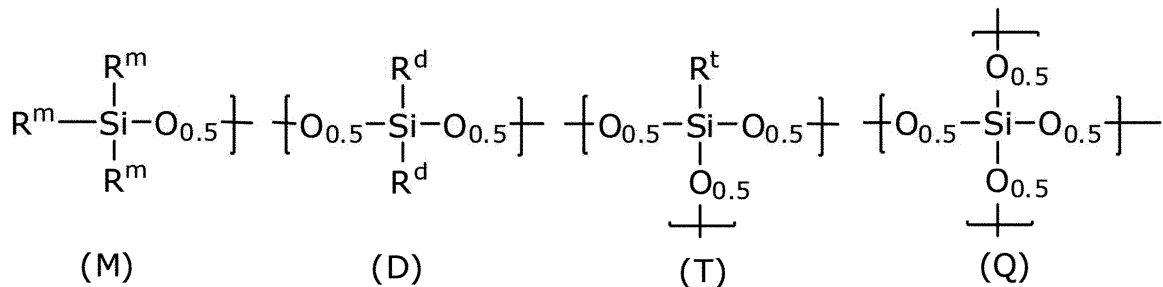
【0005】

本発明による筆記具用水性インキ組成物は、着色樹脂粒子と、シリコンと、水と、を含んでなり、

20

前記シリコンが、以下の式(M)、(D)、(T)および(Q)で示される構成単位からなる群から選択される構成単位を含んでなり、

【化1】



30

(ここで、

R^m は、それぞれ独立に、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよく、

R^d は、それぞれ独立に、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよく、かつ

40

R^t は、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよい)、

前記シリコンが前記組成物中に均一に分散されている。

【0006】

本発明による筆記具は、上記の筆記具用水性インキ組成物を収容してなる。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、得られた筆跡に水滴が付着したり、筆跡が水中に浸漬してしまっても、筆跡が滲んだり、消失したりすることがなく、優れた筆跡耐水性を奏しつつ、さらに、

50

所望の色彩で、カスレや中抜けなどなく、発色鮮明性に優れた筆跡が得られるなど、優れた筆記性能も奏することができ、さらには経時後も良好な筆跡が得られるなど経時安定性にも優れた筆記具用水性インキ組成物および、それを用いた筆記具を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本明細書において、配合を示す「部」、「%」、「比」などは特に断らない限り質量基準であり、含有率とは、インキ組成物の質量を基準としたときの構成成分の質量%である。

【0009】

<筆記具用水性インキ組成物>

本発明による筆記具用水性インキ組成物（以下、場合により、インキ組成物と表す）は、特定の構造を有するシリコーンと、着色樹脂粒子と、水と、を含んでなる。シリコーンは、組成物中で、均一に分散されており、インキ組成物のpH値が7未満である。

着色剤として着色樹脂粒子と、耐水性付与剤として特定の構造を有し、分散状態のシリコーンと、を用いて、さらにインキ組成物のpH値を7未満とすることで、着色樹脂粒子の凝集、変色が抑制され、追従不良が生じることなく、カスレや中抜けのない良好な筆跡が得られる上、発色鮮明な筆跡が得られるなど優れた筆記性能を奏する。さらには、得られる筆跡に水滴が付着したり、筆跡が水中に浸漬されても、着色剤の流出が抑制され、筆跡が滲んだり、薄くなったり、消失することなどがなく、優れた筆跡耐水性を奏することができる。さらには、経時後も優れた筆記性能を維持することが可能であり、優れた経時安定性も奏することができる。

以下、本発明のインキ組成物における構成成分について、詳細に説明する。

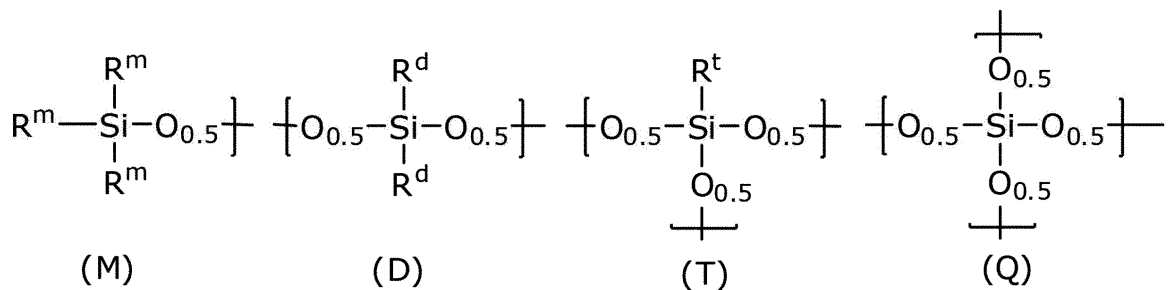
【0010】

<シリコーン>

本発明のインキ組成物は、シリコーンを含んでなる。

本発明に用いられるシリコーンは、以下の式（M）、（D）、（T）および（Q）で示される構成単位からなる群から選択される構成単位を含んでなる。以下、（M）で示される構成単位を（M）単位ということがある。他の構成単位についても同様である。

【化2】



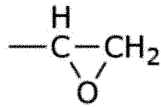
ここで、

R^m は、それぞれ独立に、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよく、

R^d は、それぞれ独立に、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよく、かつ

R^t は、 C_{1-10} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-15} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよい。

ここで、本発明において、エポキシ基とは、以下の基：
【化 3】



のことをいい、カルボキシ基とは、 $-\text{COOH}$ のことをいう。

本発明において、アリール基は、例えばトリル基のようなアルキル置換された基も含む。

【0011】

本発明に用いられるシリコーンは、(M)、(D)、(T)および(Q)単位以外の構成単位を含むことができるが、シリコーン中の全ての構成単位数を基準として、(M)、(D)、(T)および(Q)以外の構成単位数は、30%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。(M)、(D)、(T)および(Q)単位以外の構成単位を全く含まない、つまり、本発明に用いられるシリコーンが、(M)、(D)、(T)および(Q)単位からなることも、本発明の好適な一態様である。

【0012】

本発明に用いられるシリコーンは、直鎖の構造を有していても、分岐構造を有していてもよい。

直鎖構造を有するシリコーンの中では、(D)単位を約2000以下程度主鎖に有するシリコーンオイルであることが好適な一態様である。本発明において、シリコーンオイルは、(T)単位および(Q)単位を含まないものとする。シリコーンオイルは、常温(20)で液体であり、表面張力の低いものである。シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーン、ジエチルシリコーン等のアルキルシリコーン；フェニル基を有するフェニルシリコーン；エポキシ基を有するエポキシシリコーン；アミノ基を有するアミノシリコーンが挙げられる。

【0013】

分岐構造を有するシリコーンの中では、三次元架橋型構造を有する、シリコーンレジンは別の好適な一態様である。本発明において、シリコーンレジンは、(T)単位または(Q)単位を有すればよく、(D)単位は、有していてもいなくてもよい。シリコーンレジンは、常温で、固体である。

シリコーンレジンの好ましい一態様においては、(T)単位を含み、より好ましくは、シリコーンレジン中の全ての構成単位を基準として、(T)単位の比率が最も多い、つまり(T)単位が主成分である。

R^t は、好ましくは、 C_{1-5} の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または C_{6-10} のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよく、より好ましくは、メチル基またはフェニル基である。

【0014】

シリコーンレジンの別の好ましい一態様として、(M)単位と、(Q)単位とを含み、(D)単位と(T)単位とを含まないシリコーンレジン(以下、MQレジンということがある)が挙げられる。MQレジンは、(M)、(Q)、(D)、(T)単位以外の構成単位を有していてもよく、MQレジン中の全ての構成単位数を基準として、(M)、(D)、(T)および(Q)以外の構成単位数は、30%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、最も好ましくは、0%、つまり、MQレジンが(M)単位および(Q)単位からなるものである。

【0015】

MQレジンは、(Q)単位に対する(M)単位のモル比((M)単位/(Q)単位)が0.5~1.5であることが好ましい。

上記数値の範囲内であれば、優れた経時安定性、筆記性能を維持しながらも、筆跡耐水

10

20

30

40

50

性を向上しやすい。

【0016】

MQレジジンにおいて、

(M)単位中のR^mは、それぞれ独立に、C₁₋₁₀の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはC₆₋₁₅のアリール基であり、前記アルキル基および前記アリール基は、アミノ基、エポキシ基またはカルボキシ基によって置換されていてもよいが、好ましくは非置換である。R^mとして、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などが挙げられるが、これらのうちより好ましいものは、C₁₋₅の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはフェニル基であり、さらに好ましくは、C₁₋₅の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。特に、水性インキ中で安定して存在しやすく、優れた経時安定性が得られ、筆記性能、筆跡耐水性の更なる向上を考慮すると、メチル基であることが最も好ましい。

10

【0017】

MQレジジンは、下記式：



(ここで、a：1~3、b：0.5~8)

で示されるものも好適な一態様である。

【0018】

本発明に用いられるシリコーンは、組成物中に均一に分散されており、好ましくは、シリコーンは、水媒体中に乳化分散されている。具体的には、本発明に用いられるシリコーンは、組成物中で溶解せずに粒子状で存在し、筆記時に、水が蒸発して粒子同士が結着し造膜するものである。

シリコーンの平均粒子径は、好ましくは0.01~2.0 μmであり、より好ましくは0.05~1.5 μmである。

ここで、本発明において、シリコーンの平均粒子径とは、レーザー回折法により測定される体積基準の平均粒子径である。シリコーンの平均粒子径は、前記した含量の平均粒子径と同様の方法により測定することができる。

【0019】

組成物中のシリコーンは、筆記時に撥水性に優れた被膜を形成することが可能であり、耐水性付与剤として効果的に働き、得られる筆跡に耐水性を付与することができる。

これは、インキ組成物中のシリコーンにより、得られる筆跡の表面に撥水性を有する被膜が形成され、該被膜により、着色樹脂粒子と水との接触を防ぐことができるためと推測する。

よって、本発明に用いられるシリコーンを含んでなる本発明のインキ組成物は、得られる筆跡に水滴が付着したり、筆跡が水中に浸漬されても、着色樹脂粒子の流出が抑制され、筆跡が滲んだり、薄くなったり、消失することなどなく、優れた筆跡耐水性を奏することができる。シリコーンがシリコーンレジジンである場合、形成された被膜により、着色剤としての着色樹脂粒子が被筆記面にしっかり定着され、筆跡により優れた撥水性を付与することができるため、好ましい。

40

また、シリコーンの形成する被膜は、筆跡の発色性に影響を与え難い。このため、本発明のインキ組成物は、耐水性に優れたながらも、発色鮮明な筆跡を残すことができる。

また、本発明に用いられるシリコーンは、着色樹脂粒子に対して安定的である。このため、着色樹脂粒子が凝集したり、変色したりすることが抑制される。また、インキ組成物のpH値を7未満に調整することにより、経時的にも凝集、変色を抑制することができる。

よって、本発明のインキ組成物は、凝集物によって、追従不良が生じることがなく、カスレや中抜けのない良好な筆跡が得られるとともに、得られた筆跡は、所望の色彩で、発色鮮明性に優れた状態であるなど、優れた筆跡性能も奏することができる。そして、この優れた筆記性能を長期にわたって維持することが可能となり、優れたインキ経時安定性も

50

奏することができる。

【0020】

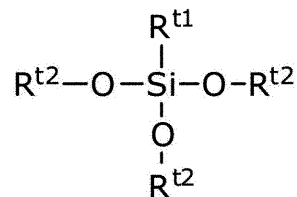
本発明によるインキ組成物を製造する際に、シリコーンは、水中に（必要に応じて分散剤を用いて）分散された分散体、例えばエマルジョンの状態、添加されていてもよい。シリコーンが、エマルジョンの状態、インキ組成物に添加されることも好ましい形態である。シリコーンエマルジョンとしては、シリコーンオイルを水媒体中に乳化分散させたもの（シリコーンオイルエマルジョン）または、シリコーンレジン水媒体中に乳化分散させたもの（シリコーンレジンエマルジョン）であれば特に限定されないが、本発明においては、より筆跡耐水性を向上しやすい傾向にある、シリコーンレジンエマルジョンを用いることが好ましい。さらには、シリコーンレジンエマルジョンの中でも、MQレジンのエマルジョンを用いることも好適な一態様である。

10

【0021】

本発明において、シリコーンレジンエマルジョンを用いる場合には、シランモノマーをさらに含んでなることが好ましく、経時安定性が向上し、耐水性、発色鮮明性に特に優れた筆跡を得ることができる。シランモノマーとしては、好ましくは、以下の式で示される化合物があげられる。

【化4】



20

ここで、

R^{t1} は、 C_{1-10} の直鎖または分岐のアルキル基であり、好ましくは C_{5-10} の直鎖または分岐のアルキル基であり、より好ましくは C_{5-10} の直鎖のアルキル基であり、

R^{t2} は、それぞれ独立に、 C_{1-5} の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、好ましくは C_{1-3} の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、さらに好ましくは、メチル基またはエチル基である。

30

【0022】

また、MQレジンのエマルジョンを用いる場合には、シリコーンオイルをさらに含んでなることが好ましい。理由は定かではないが、シリコーンオイルを含んでなることで、MQレジンは水性インキ中でさらに安定的に存在しやすくなり、MQレジンの被膜を筆跡表面により薄く均一に形成することが可能となり、耐水性、発色鮮明性に優れた筆跡を得ることができるためである。

シリコーンオイルは、動粘度が $1\text{ cSt} \sim 1000\text{ cSt}$ であるものが好ましく、さらには、 $1\text{ cSt} \sim 100\text{ cSt}$ であるものが好ましい。

さらに、本発明においては、該シリコーンオイルにMQレジンを溶解させた後、水に乳化分散させた状態のMQレジンのエマルジョンを用いることは、経時安定性が向上し、耐水性、発色鮮明性に特に優れた筆跡を得ることができるため、好適であり、効果的である。

40

【0023】

また、本発明において、シリコーンは、分散剤を用いて、シリコーンオイルやシリコーンレジン媒体中に分散させたもの、好ましくは水媒体中に乳化分散させたものが好ましい。これは、シリコーンが、インキ中でより安定に存在することが可能となり、被膜形成性を良好でき、優れた筆跡耐水性が得られやすいためである。さらに経時安定性も向上することができる。

分散剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好適に用いられる。その他の添加剤に悪影響を及ぼし難く、さらにシリコーンエマルジョンによる撥水被膜形成にも影響を与え難い傾向にある、ノニオン性界面活性剤を用いることが特に好ましい。

50

よって、ノニオン性のシリコーンエマルジョンを用いることが本発明において、特に好ましい。

【0024】

シリコーンエマルジョンの市販品の一例としては、下記の通りである。

シリコーンオイルエマルジョンとしては、KM-9771（アミノ基含有シリコーンオイルのエマルジョン、不揮発分33質量%、ノニオン性、信越化学工業（株）製）、FZ4634EX（アミノ変性オイルのエマルジョン、不揮発分43質量%、ノニオン性、東レ・ダウコーニング（株）製）等が挙げられる。

シリコーンレジンエマルジョンとしては、TEGO Phobe 1659（変性ポリシロキサレジンのエマルジョン、有効成分55質量%、EVONIC社製）、TEGO Phobe 6600（ポリシロキサン樹脂のエマルジョン、シラン配合、有効成分50質量%、EVONIC社製）、KM-9717（MQレジンエマルジョン、不揮発分60質量%、有効成分20質量%、アニオン性、低粘度シリコーン含有、信越化学工業（株）製）、X-52-8005（MQレジンエマルジョン、不揮発分58質量%、ノニオン性、低粘度シリコーン含有、信越化学工業（株）製）、R-2701（MQレジンエマルジョン、有効成分40質量%、アニオン性、旭化成ワッカーシリコーン（株）製）等が挙げられる。

10

【0025】

本発明のインキ組成物において、シリコーンをシリコーン分散体として配合する場合、シリコーンエマルジョンの含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.1質量%～50質量%であることが好ましく、0.5質量%～30質量%であることが好ましい。上記数値範囲内であれば、シリコーンエマルジョンが形成する被膜により、筆跡に十分な耐水性を付与しながらも、発色性に優れた筆跡が得られるなど、優れた筆跡耐水性と筆記性能を奏することができ、さらに、優れた経時安定性も得られる。

20

尚、シリコーンエマルジョンは、1種または、2種以上の混合物として使用することも可能である。

【0026】

また、本発明のインキ組成物における、シリコーンの含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.01質量%～30質量%であることが好ましく、より優れた筆跡耐水性と筆記性能を奏することができる。さらに、優れた経時安定性も得られる。

30

これは、0.01質量%以上であれば、筆跡の表面上にシリコーンの被膜が形成され、筆跡に十分な耐水性が付与することができ、30質量%以下であれば、シリコーンが、インキ中で安定に存在しやすくなり、優れた経時安定性が得られやすい上、形成される被膜の厚みを適度に保つことができ、発色鮮明に優れた筆跡が得られるためである。

筆跡耐水性の更なる向上を考慮すれば、0.02質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。

また、インキ組成物の粘度を低く抑え、優れたインキ吐出性を維持して良好な筆跡を残すことも考慮すると、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましく、15質量%以下であることが特に好ましく、10質量%以下であることが最も好ましく、6質量%以下であることが特段に好ましい。

40

【0027】

また、シランモノマーを更に含んでなる場合には、シランモノマーとシリコーンの総含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.05質量%～25質量%であることが好ましく、0.1質量%～20質量%であることがより好ましく、0.2質量%～15質量%であることが最も好ましく、より優れた筆跡耐水性と筆記性能を奏することができる。

【0028】

<着色樹脂粒子>

本発明において、着色剤として着色樹脂粒子を用いる。着色樹脂粒子は、各種樹脂粒子を染料などの色材で着色して得られるものである。着色樹脂粒子を用いることにより、多

50

彩な色彩を、発色良く表現できる筆跡を得ることができる。

しかしその一方で、着色樹脂粒子は、他の添加剤の影響を受けて、凝集してしまったり、変色して所望の色彩を表現できなくなってしまうたりと、優れた筆跡性能、さらには経時安定性が得難いものでもある。

しかし、本発明に用いられるシリコーンは、着色樹脂粒子に対して安定的であり、着色樹脂粒子が凝集、変色することなく、優れた耐水性を付与できる。このため、シリコーンと、着色樹脂粒子を用いた本発明のインキ組成物では、多彩な色彩を発色良く表現できるとともに、カスレや中抜けがない良好な筆跡を、優れた耐水性を有するものとして残すことができ、それを経時的に維持できる。

また、着色樹脂粒子は球状粒子であり、さらにその集合体は、一般顔料に比べて均質的な集合体である。このため、着色樹脂粒子により形成される筆跡表面上に、シリコーンによる被膜がより均一に形成しやすい。よって、着色樹脂粒子とシリコーンを用いた本発明のインキ組成物は、得られる筆跡の発色鮮明性を損なうことなく、筆跡に優れた耐水性を付与できることも大きな特徴である。

また、着色樹脂粒子の中でも、蛍光染料を用いて着色させた着色樹脂粒子（蛍光性着色樹脂粒子）は、下地を隠蔽することのない蛍光性を有する筆跡を発色良く残すことができる。このため、マーキングペン用インキ組成物の着色剤として好適に用いることができ、有用である。しかし、該蛍光性着色樹脂粒子は、さらに添加剤の影響を受けて、凝集や変色が起こりやすい傾向にある。しかし、シリコーンは、この蛍光性着色樹脂粒子においても安定的であることから、蛍光性着色樹脂粒子の凝集や変色を起こし難く、さらに、蛍光発色性を阻害することなく良好な撥水被膜を筆跡表面に形成することができる。よって、本発明において、蛍光性着色樹脂粒子を用いることは、優れた筆跡耐水性と筆記性能が得られるため、効果的である。

【0029】

着色樹脂粒子は、従来公知のものが利用可能であるが、具体的には、アミノ系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの樹脂粒子を染料などの色材で着色させたものが挙げられる。中でも、シリコーンとの相性が良く、優れた経時安定性が得られやすい、スチレン系樹脂粒子を色材で着色させたものが好適であり、さらには、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子を色材で着色させたものがより好適に用いられる。

また、着色樹脂粒子に用いられる色材としては、樹脂粒子を着色することが可能であれば限定されるものではない。基材の樹脂粒子に応じて従来公知の染料、顔料を適宜使用可能であるが、より良好な発色性が得られやすい、染料を用いることが好ましく、塩基性染料、酸性染料、直接染料、分散染料、およびソルベント染料などを用いることができる。

前述の通り、本発明において、蛍光性着色樹脂粒子は好適に用いることができるが、この場合、樹脂粒子を着色する色材としては、蛍光染料を用いることが好ましい。具体的には、キサンテン骨格、トリアリール骨格、またはアゾ骨格を有する塩基性染料、または分散染料が挙げられる。これらのうち、より筆跡の視認性が高いことから、キサンテン骨格、またはアゾ骨格を有する塩基性染料が好ましい。このような蛍光染料としては、ダイレクトイエロー85、ベーシックイエロー1、同40、ベーシックレッド1、同1:1、ベーシックバイオレット10、同11:1、アシッドイエロー7、アシッドレッド92、アシッドブルー9、ディスパースイエロー82、同121などが挙げられる。

【0030】

尚、着色樹脂粒子を含む市販品の一例としては、具体的には、シンロイヒカラーシリーズ（シンロイヒ（株）製）、ルミコールシリーズ（日本蛍光化学（株）製）、LMシリーズ（富士色素（株）製）、エポカラーシリーズ（（株）日本触媒製）などが挙げられる。

【0031】

また、着色樹脂粒子の平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることがより好ましい。着色樹脂粒子の平均粒子径が上記数値範囲内であれば、発色鮮明な筆跡が得られやすく、また、着色樹脂粒子の分散安定性を良好

10

20

30

40

50

としやすいためである。なお、着色樹脂粒子の平均粒子径は、例えば、動的光散乱式（DLS）粒子径分布測定装置（商品名：ナノトラックNANO-flex、マイクロトラック・ベル（株）製）を用いて、標準試料や他の測定方法を用いてキャリブレーションした数値を基に、動的光散乱法で測定される粒度分布の体積累積50%時の粒子径（D50）により測定することができる。

尚、本明細書では、着色樹脂粒子の「平均粒子径」とは、特に断りのない限り、体積基準の平均粒子径のことを指すものとする。

【0032】

本発明のインキ組成物における着色樹脂粒子の含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.1質量%～50質量%とすることが好ましく、1質量%～30質量%であることがより好ましく、5質量%～20質量%であることがさらに好ましい。着色樹脂粒子の含有率が上記数値範囲内であれば、インキ吐出性が低下することなく、インキ組成物およびそれを用いて形成した筆跡の発色鮮明性を良好に維持することができる。

10

【0033】

また、本発明において、着色樹脂粒子の含有量に対する、シリコンの総含有量の比（シリコン/着色樹脂粒子）は、0.005～2.0であることが好ましく、0.01～1.5であることがより好ましく、0.01～1.0であることがさらに好ましく、筆跡耐水性に優れ、発色鮮明な筆跡が得られる。

【0034】

<水>

水としては、特に制限はなく、例えば、水道水、イオン交換水、限外ろ過水または蒸留水などを用いることができる。

20

【0035】

<その他の添加剤>

本発明のインキ組成物は、必要に応じて任意の添加剤を含むことができる。好適に用いることができる添加剤について説明すると以下の通りである。

【0036】

本発明においては、水溶性有機溶剤を更に含んでなることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、従来の筆記具用水性インキ組成物に用いられるものを使用することができる。

例えば、(i)エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、またはグリセリンなどのグリコール類、(ii)メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、t-ブタノール、プロパギルアルコール、アシルアルコール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートやその他の高級アルコールなどのアルコール類、および(iii)エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、3-メトキシブタノール、または3-メトキシ-3-メチルブタノールなどのグリコールエーテル類などが挙げられる。これらを1種または、2種以上の混合物として使用することが可能である。

30

【0037】

本発明において、前記水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコール溶剤を用いることが好ましい。これは、シリコンの撥水被膜形成能を阻害することなく、多価アルコール溶剤の吸湿効果をインキ組成物に付与することができ、ペン先からのインキ中の水分蒸発を効果的に抑制できるためである。

40

よって、暫く、ペン先が大気に晒された状態にあっても、書き出しからスムーズにインキが吐出され、均一な筆跡を残すことができるなど、書き出し性能にも優れたものとなる。

【0038】

本発明においては、多価アルコール溶剤の中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、グリセリンの中から1種以上を選択して用いることが好ましく、優れた筆跡耐水性を維持しつつ、書き出し性能の向上も考慮すると、グリセリンを用いることがより好ましい。

50

【 0 0 3 9 】

前記水溶性有機溶剤の含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.1質量%～40質量%であることが好ましい。

優れた筆跡耐水性を維持ししつつ書き出し性能と筆跡乾燥性をバランス良く向上させることを考慮すると、0.5質量%～40質量%であることが好ましく、0.5質量%～15質量%であることがより好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、本発明のインキ組成物は、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物を含んでなることが好ましい。

脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物を用いることで、シリコーンエマルジョンの撥水被膜形成を阻害することなく、インキ組成物の紙面浸透性を向上させ、紙面に形成された筆跡の乾燥性を良化できる。

よって、本発明において、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物を更を含んでなることで、筆跡耐水性と筆跡乾燥性に優れたものとなり、さらに、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物は、インキ組成物に含まれる着色樹脂粒子に吸着して、着色樹脂粒子同士が凝集することも抑制できるため、経時安定性を良化し、安定したインキ流動性も奏することができる。

【 0 0 4 1 】

本発明のインキ組成物に用いられる脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物は、上述のように、筆跡乾燥性や着色剤の安定性を良好とするものであるが、ポリアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、またはブチレンオキサイド等から形成される物質が挙げられ、単一種のアルキレンオキサイド基から形成されていても良く、また複数種のアルキレンオキサイド基から形成されていても良く、重合度に限りはない。

さらに、ポリアルキレンオキサイドが複数種のアルキレンオキサイド基から形成されている場合には、ポリアルキレンオキサイドはランダム重合体、交互重合体、またはブロック重合体であっても良い。

【 0 0 4 2 】

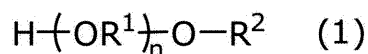
また、脂肪族アルコールとしては、多様な構造を有する物質を挙げることが可能であり、例えば、直鎖構造または分岐構造を有するアルコールや、飽和アルコールまたは不飽和アルコールなどでも良く、単価アルコール、多価アルコールでも良いが、前記脂肪族アルコールとしては、特に、8～15の炭素数を有する脂肪族アルコールが好ましい。

また、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物として、より好ましくは10～16のHLB値を有する、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物である。

特に好ましくは、前記炭素数を有する脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物であって、さらに前記HLB値を有する物質の中でも、下記式(1)または式(2)で示される構造を有する物質である。

【 0 0 4 3 】

【化5】



ここで、 R^1 はアルキレン基を示し、 R^2 は脂肪族炭化水素基を示す。 n は2以上の整数である。 R^2 の脂肪族炭化水素基が有する炭素数は8～15である。

【 0 0 4 4 】

10

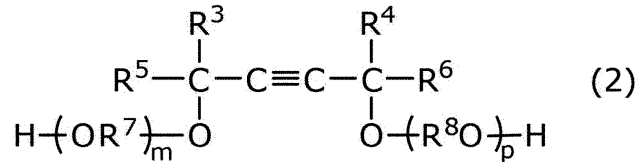
20

30

40

50

【化6】



ここで、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は脂肪族炭化水素基を示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^8$ はアルキレン基を示す。 m 、 p は0以上の整数を示し、 m 、 p の双方が0の場合を含まない。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ の脂肪族炭化水素基に含まれる炭素数の総和は4～11である。

10

【0045】

脂肪族アルコールの炭素数を上記範囲とすることで、インキ組成物の紙面浸透性をさらに良化させることができる上、筆記時のインキ滲みを抑制することが容易となり、さらに脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物のHLB値を10～16の範囲とすることで、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物の溶解安定性を良好とすることが容易となる。

このような物質の中でも、前記式(1)、式(2)の構造を有する物質は、シリコーンエマルジョンとの相性も良く、筆跡に耐水性を付与しながら、インキ組成物の紙面浸透性を向上でき、さらに、インキ滲みの抑制にも優れていることから、好適に用いられる。さらに、式(1)の構造を有する物質は溶解安定性が特に優れているため、本発明のインキ組成物により好適に用いられる。

20

なお、前記HLB値はグリフィン法に基づく数値であり、下記の式(3)によって算出される値をいう。グリフィン法によるHLB値は、0～20の範囲内の値を示し、数値が大きい程、化合物が親水性であることを示す。

HLB値 = $20 \times (\text{親水基の質量}\%) = 20 \times (\text{親水基の式量の総和} / \text{界面活性剤の分子量}) \cdots (3)$

【0046】

式(1)に示される、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、炭素数9～11の脂肪族単価アルコールのポリエチレンオキサイド付加物として、商品名：サンニックDE-70(HLB値：13.2)、同ID-60(HLB値：12.5)、同ID-70(HLB値13.2)、以上、三洋化成(株)製を挙げることができる。また、イソデシルアルコールのポリオキシエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイド付加物として、商品名：ノイゲンLF-80X(HLB値：13.9)、第一工業製薬(株)製も挙げることができる。

30

また、式(2)に示される、脂肪族アルコールが脂肪族多価アルコールである、脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドとアセチレングリコールとから成る、商品名：オルフィンE1010(アセチレングリコールの炭素数14、HLB値：13～14、日信化学工業(株)製)や、商品名：アセチレノールE-100(アセチレングリコールの炭素数14、HLB値13～14、川研ファインケミカル(株)製)を挙げることができる。

40

本発明に用いられる脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物はこれらに限られるものではない。

【0047】

本発明における脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物の含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.1質量%～10質量%とすることが好ましく、0.2質量%～5質量%とすることがより好ましい。特に好ましくは、0.25質量%～2質量%である。

脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物の含有率を上記数値範囲内とすると、筆跡の乾燥性を良好とすることができる。また、インキ塗布部上に筆記した際には、

50

インキ塗布部の着色剤が筆跡へ遊離することを抑制しやすくなる。

【0048】

本発明のインキ組成物において、シリコーンの合計質量/脂肪族アルコールのポリアルキレンオキサイド付加物の合計質量の比が、0.3~2.5であることが好ましく、0.4~2.0であることがより好ましく、0.5~1.0であることがさらに好ましい。上記範囲内であることで、筆跡乾燥性を良好とすることができる。

【0049】

また、本発明のインキ組成物は、インキ物性や機能を向上させる目的で、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、キレート剤などの各種添加剤を含んでいてもよい。

【0050】

pH調整剤としては、アンモニア、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの塩基性無機化合物、酢酸ナトリウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの塩基性有機化合物、乳酸、酢酸およびクエン酸などが挙げられる。

【0051】

防腐剤としては、フェノール、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、パラオキシ安息香酸プロピル、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、オルトフェニルフェノールまたはその塩などが挙げられる。

【0052】

防錆剤としては、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、チオ硫酸ナトリウム、サポニン、またはジアルキルチオ尿素などが挙げられる。

【0053】

キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸(HIDA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントリアミン六酢酸(TTHA)およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩などが挙げられる。

【0054】

また、本発明において、水溶性有機溶剤以外の保湿剤を更に含んでいても良い。例えば、尿素、ソルビット、デキストリン、トリメチルグリシンなどのN,N,N-トリアルキルアミノ酸、ヒアルロン酸類などが挙げられ、好適に用いることができる。

【0055】

さらには、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤やアセチレン結合を構造中に有した界面活性剤、フッ素系界面活性剤なども添加することができる。

これらは、インキ貯蔵体やインキ流量調節体への濡れ性を向上させるため、スムーズなインキ吐出により、良好な筆跡を得ることができる。

また、消泡剤を添加することもできる。また、リン酸エステル系界面活性剤や脂肪酸などの潤滑剤も添加することができる。

また、本発明においては、剪断減粘性付与剤を添加し、インキに適当な粘性を与えて実用に供することができる。用いられる剪断減粘性付与剤は従来公知のものから適宜選択することができる。その具体例としては、キサンタンガム、サクシノグリカン、カラギーナン等の多糖類、ポリアクリル酸、架橋型ポリアクリル酸、会合性ウレタンなどの合成高分子非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤等が挙げられ、1種または、2種以上の混合物として使用することが可能である。

【0056】

10

20

30

40

50

本発明によるインキ組成物のpH値は、7未満である。インキ組成物の液性が酸性であることで、着色樹脂粒子の変色や凝集が抑制され、着色樹脂粒子がもたらす所望の色彩で、発色鮮明性に優れた筆跡を、さらには、カスレや中抜けのない良好な筆跡を初期はもちろんのこと、経時においても安定して残すことができる。また、インキ組成物のpH値が7未満でも、本発明に用いられるシリコーンは、耐水性付与剤として十分に働くことから、得られる筆跡に優れた耐水性を付与できる。よって、インキ組成物が、pH値が7未満であることで、優れた筆跡性能と優れた筆跡耐水性の両性能を十分に得ることができる。さらには、優れた経時安定性も得ることができる。

また、特に、蛍光性着色樹脂粒子では、インキ組成物のpH値が酸性側にあると、蛍光性着色樹脂粒子の変色や凝集を効果的に抑制できる。このため、本発明において蛍光性着色樹脂粒子を用いる場合には、pH値が6.5以下であることが、上記効果を顕著に得ることができるため、好ましい。

10

さらに、筆跡耐水性、筆記性能、経時安定性をバランス良く向上させるとともに、インキの安全性をも考慮すると、pH値は3.0~6.5がより好ましく、4.0~6.5であることがより好ましく、特には5.0~6.3であることがより好ましい。

なお、本発明において、pH値は、例えばD-51型pHメーター（（株）堀場製作所製）により20にて測定することができる。

【0057】

本発明によるインキ組成物の粘度は、使用される筆記具に適切な粘度に設定することが可能であるが、本発明のインキ組成物を、マーキングペンに用いる場合、粘度は、1mPa・s~20mPa・sであることが好ましく、2mPa・s~10mPa・sであることがより好ましく、シリコーンと、着色樹脂粒子を含んでなる本発明のインキ組成物は、上述のような粘度範囲である低粘度インキにも、容易に調整可能である。

20

インキ組成物の粘度が上記数値範囲内であれば、マーキングペンに使用した場合のインキ吐出性を適度に良好とすることができるため、発色性に優れながらも、カスレや中抜けなどない良好な筆跡が得られるとともに、筆跡乾燥性をも良好とすることが容易となる上、紙面の裏抜けを抑制することも容易となる。

なお、インキ組成物の粘度は、B型回転粘度計（東京計器（株）製、BLアダプター使用）を用いて、20、回転数30rpmの条件下で測定することができる。

【0058】

30

また、インキ組成物の表面張力は、20環境下において、25mN/m~45mN/mが好ましい。表面張力が上記数値範囲内であれば、インキ組成物の紙面浸透性を良好としつつ、筆跡の滲みや紙面への裏抜けを抑制することが容易となると共に、筆跡耐水性を向上させることができる。さらに、インキ組成物のぬれ性を改善し、筆跡中のカスレや中抜けの発生抑えるなどとして、筆記性能を向上させることができる。筆跡乾燥性、筆記性能をより考慮すれば、インキ組成物の表面張力は、30mN/m~40mN/mが好ましい。

なお、表面張力は、20環境下において、協和界面科学（株）製の表面張力計測器を用い、白金プレートを用いて、垂直平板法によって測定して求められる。

【0059】

40

<インキ組成物の製造方法>

本発明によるインキ組成物は、従来知られている任意の方法により製造することができる。具体的には、前記各成分を必要量配合し、マグネットホットスターラー、プロペラ攪拌機、ホモジナイザー攪拌機、ホモディスペー、ホモミキサー、遊星式攪拌機などの各種攪拌機やビーズミルなどの各種分散機などにて混合し、製造することができる。

【0060】

<筆記具>

本発明の筆記具用水性インキ組成物を充填する筆記具自体の構造、形状は特に限定されるものではなく、従来から汎用のものが適用でき、繊維チップ、フェルトチップ、多孔質チップ、プラスチックチップなどのペン芯をペン先としたマーキングペン（サインペン）

50

や、ボールペンチップなどをペン先としたボールペン、さらに、金属製のペン先を用いた万年筆など、各種筆記具に用いることができる。

【0061】

筆記具のペン先の材質としては、ボールペンや万年筆では、超硬合金、ステンレス、金などの金属や炭化珪素などのセラミックスが例示でき、マーキングペン（サインペン）では、ポリエステル、ナイロン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリルなどの合成樹脂が例示できる。

【0062】

シリコーンを含んでなる本発明のインキ組成物は、特に、マーキングペン（サインペン）に好適に用いられる。マーキングペンは、大事な箇所に目印を付けるために用いられる可能性が高く、その筆跡が水滴などで、滲んだり、薄くなったり、失われたりすることは問題である。よって、優れた筆跡耐水性を有する本発明のインキ組成物は、マーキングペンに有効に利用可能である。さらには、蛍光インキを用いたマーキングペンは、上述のように利用される可能性が高いことから、特に、優れた耐水性が求められる。このため、本発明において、蛍光性着色樹脂粒子を用いて、蛍光インキに調整し、マーキングペンに用いることは特に効果的である。

尚、マーキングペンに用いる場合、そのペン先は、上述のように、繊維チップ、フェルトチップ、多孔質チップ、プラスチックチップなどのペン芯が挙げられるが、中でも、繊維束を樹脂で結着させてなる繊維チップまたはポリプロピレン等の樹脂粒子を融着させてなる多孔質チップのペン芯を用いることが好ましい。なお、ペン芯の形状は、砲弾型、チゼル型または筆ペン型などであってよい。

【0063】

前記ペン芯は細孔からなる空隙を含んでいるが、その細孔径は、着色樹脂粒子が通過できる程度の気孔径であれば任意に設定することが可能であり、空隙率は、繊維チップの場合は55%～75%とすることが好ましく、多孔質チップの場合は30%～50%とすることが好ましい。インキ組成物の吐出性をより考慮すれば、ペン芯の空隙率は、繊維チップの場合は60%～70%とすることがより好ましく、多孔質チップの場合は40%～50%とすることがより好ましい。前記ペン芯の空隙率が上記数値範囲内であれば、前記着色樹脂粒子の目詰まりがなく、適切なインキ吐出量を維持することができる。

【0064】

また、本発明のインキ組成物を用いることができる筆記具としては、インキ組成物を直に充填する構成のものであってもよく、インキ組成物を充填することのできる、インキ収容体またはインキ吸蔵体を備えるものであってもよい。また、前記インキ収容体またはインキ吸蔵体が、筆記具本体に着脱自在に交換可能な構造をもつインキカートリッジ式筆記具およびコンバーター式筆記具であってもよい。

また、インキ組成物を直に充填する構成の筆記具や、インキ収容体を備える筆記具で、さらに、着色樹脂粒子を再分散させるためにインキ収容体にインキを攪拌する攪拌ボールなどの攪拌体を内蔵することが好ましい。前記攪拌体の形状としては、球状体、棒状体などが挙げられる。攪拌体の材質は特に限定されるものではないが、具体例として、金属、セラミック、樹脂、および硝子などを挙げることができる。

また、インキ組成物を充填することのできるインキ吸蔵体を備えるものである場合は、インキ吸蔵体は、撚り合わせた繊維を用いてなる繊維集束体が好ましい。

【0065】

前記繊維集束体としては、前記ペン芯と同様に細孔からなる空隙を含んでおり、その細孔径は、着色樹脂粒子が通過できる程度の細孔径であれば任意に設定することが可能である。一方、繊維集束体の空隙率はペン先へのインキ供給性を考慮すると、85%～95%であることが好ましく、87%～92%であることがより好ましい。

【0066】

また、インキ供給機構についても特に限定されるものではなく、例えば、(1)繊維束などからなるインキ誘導芯をインキ流量調節部材として備え、インキ組成物をペン先に供

10

20

30

40

50

給する機構、(2) 溝状のインキ流量調節部材を備え、これを介在させ、インキ組成物をペン先に供給する機構、(3) 弁機構によるインキ流量調節部材を備え、インキ組成物をペン先に供給する機構、(4) ペン先を具備したインキ収容体または軸筒より、インキ組成物を直接、ペン先に供給する機構などを挙げることができる。

【0067】

また、本発明のインキ組成物は、ペン先を覆うキャップを備えたキャップ式筆記具や、ノック式、回転式およびスライド式などの軸筒内にペン先を収容可能な出没式筆記具にも用いることができる。

【0068】

本発明のインキ組成物を収容する筆記具は、前記したペン先、インキ充填機構、およびインキ供給機構の中から各部材を適宜選択して構成することが可能であるが、安定したインキ吐出量を維持できることを考慮すると、前記繊維チップまたは多孔質チップを用いたペン先と前記繊維集束体をインキ吸蔵体に用いたインキ充填機構とを備え、該ペン先と該インキ吸蔵体とが該インキ吸蔵体に吸蔵されたインキ組成物を該ペン先に供給可能に接続された、中詰式マーキングペンであることが好ましい。

【実施例】

【0069】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0070】

<実施例1>

下記原材料および各配合量にて、室温で1時間攪拌混合して、筆記具用水性インキ組成物を得た。

得られたインキ組成物の粘度をB型回転粘度計(BLアダプター使用、東京計器(株)製)により測定したところ、20での回転速度30rpmにおける粘度は3.9mPa・sであった。

さらに、pHメーター(商品名:D-51、(株)堀場製作所製)を用いて、20にてインキ組成物のpHを測定した結果、pH値は5.8であった。

- ・着色樹脂粒子分散体 50.00質量%
(蛍光性着色樹脂粒子(蛍光イエロー)の30質量%水分散体)
- ・シリコーンエマルジョン(1) 9.00質量%
(変性ポリシロキサン樹脂のエマルジョン(不揮発分55質量%、EVONIC社製))
- ・水溶性有機溶剤 10.00質量%
(グリセリン)
- ・防腐剤 0.10質量%
(4-クロロ-3-メチルフェノール)
- ・水 30.90質量%

【0071】

<実施例2~実施例16、比較例1~比較例4>

実施例2~実施例16、比較例1~比較例4は、インキ組成物に含まれる成分の種類や配合量を表1、表2において表される組成に変更した以外は、実施例1と同じ方法で筆記具用水性インキ組成物を得た。

各インキ組成物の粘度とpH値についても、実施例1と同じ方法で測定した。ただし、比較例2のインキ組成物の粘度は、実施例1の方法では測定上限値を超えたため、B型回転粘度計(BLアダプター使用、東京計器(株)製)を用いて、20で回転速度12rpmの条件で測定した。

【0072】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	材料名	(注)	実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
着色樹脂粒子分散体	蛍光性着色樹脂粒子 (1)	(1)	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
	蛍光性着色樹脂粒子 (2)	(2)										28.38	
高分子染料分散体			(3)										
シリコンエマルジョン	シリコンエマルジョン (1)	(4)	9.0	20.0	1.0	36.5	0.2						
	シリコンエマルジョン (2)	(5)						10				10	
	シリコンエマルジョン (3)	(6)							8.62				
	シリコンエマルジョン (4)	(7)								8.33			
	シリコンエマルジョン (5)	(8)									15.15		
スチレン/アクリル樹脂のエマルジョン			(9)										
脂肪族アルコールのポリアルキレンオキシド付加物 (1)			(10)										
脂肪族アルコールのポリアルキレンオキシド付加物 (2)			(11)										
水溶性有機溶剤	グリセリン		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
酢酸水			(12)										
トリエタノールアミン													
防錆剤	4-クロロ-3-メチルフェノール	(13)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
イオン交換水				30.90	19.90	38.90	3.40	39.70	29.90	31.28	31.57	24.75	51.52
合計				100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
pH値				5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.9	5.9	5.7	6.1
インキ粘度(mPa・S)				3.9	6.5	3.1	16.6	3.2	4.7	3.5	3.8	4.1	3.4
評価	筆跡耐水性		◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	○	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	
	筆記性能 (筆跡発色性)		○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	
	筆記性能 (筆記性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	経時安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	筆跡乾燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

【 0 0 7 3 】

【表 2】

表 2

	材料名	(注)	実施例						比較例				
			11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	
着色樹脂粒子分散体	蛍光性着色樹脂粒子 (1)	(1)	50						50	50		50	
	蛍光性着色樹脂粒子 (2)	(2)		28.38	28.38	28.38	28.38	28.38					
高分子染料分散体			(3)								10		
シリコンエマルジョン	シリコンエマルジョン (1)	(4)											
	シリコンエマルジョン (2)	(5)	10	10	0.5	2.5	1	10				10	
	シリコンエマルジョン (3)	(6)											
	シリコンエマルジョン (4)	(7)											
	シリコンエマルジョン (5)	(8)											
スチレン/アクリル樹脂のエマルジョン			(9)								39.9		
脂肪族アルコールのポリアルキレンオキシド付加物 (1)			(10)	1		0.5	0.5	2.5	0.1				
脂肪族アルコールのポリアルキレンオキシド付加物 (2)			(11)		0.5								
水溶性有機溶剤	グリセリン		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
酢酸水			(12)									1.0	
トリエタノールアミン												1.0	
防錆剤	4-クロロ-3-メチルフェノール	(13)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
イオン交換水				28.90	51.02	60.52	58.52	58.02	51.42	39.90	0.00	78.90	28.90
合計				100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
pH値				5.8	6.1	6.2	6.2	6.2	6.2	5.9	6.7	3.1	7.7
インキ粘度(mPa・S)				5.0	3.5	2.0	2.5	2.7	3.4	3.0	24.3	3.7	5.2
評価	筆跡耐水性		◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	×	-	△	◎
	筆記性能 (筆跡発色性)		○	○	○	○	○	○	○	○	-	×	△
	筆記性能 (筆記性)		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	経時安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	×
	筆跡乾燥性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	-	○

30

40

【 0 0 7 4 】

上記実施例で使用した材料の詳細は以下の通りである。なお、表中の注番号に沿って説明する。

【 0 0 7 5 】

(1) 蛍光性着色樹脂粒子 (蛍光イエロー) の 30 質量%水分散体、平均粒子径: 0.1 μm、商品名: SF-5015、シンロイヒ (株) 製

(2) 蛍光性着色樹脂粒子 (蛍光ピンク) の 37 質量%水分散体、蛍光性着色樹脂粒子 [スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子を蛍光染料で着色したもの]、平均粒子径: 0.1 μm、商品名: ルミコールNKW-3207E、日本蛍光化学 (株) 製

50

(3) 高分子染料の35質量%水分散体、高分子染料〔部分スルホン化線状ポリエステル樹脂(分子量:18,000、水酸基価:4~8、酸価:<5、Tg:65、スルホン酸当量:400~600)と蛍光染料(フラビンC.I.49005)を質量比において1:0.26で水中で反応させた生成物〕

(4) 変性ポリシロキサン樹脂のエマルジョン、不揮発分55質量%、平均粒子径0.23μm、商品名:TEGO Phobe 1659、EVONIC社製

(5) 変性ポリシロキサン樹脂のエマルジョン((M)、(T)、および(Q)単位からなるシリコンレジン、シリコンレジンの含有量30質量%以上50質量%未満)、シランモノマー(n-オクチルトリエトキシシラン)含有、不揮発分50質量%、平均粒子径0.36μm、商品名:TEGO Phobe 6600、EVONIC社製

(6) MQレジンのエマルジョン、低粘度シリコンオイル含有、不揮発分58質量%、ノニオン性、MQレジン〔M単位/Q単位(モル比)=0.5~1.5、R^mはメチル基〕、ポリ(オキシエチレン)=アルキル(炭素数12~15)エーテル含有、平均粒子径0.49μm、商品名:X-52-8005、信越化学工業(株)製

(7) MQレジンのエマルジョン、低粘度シリコンオイル含有、不揮発分60質量%、アニオン性、MQレジン〔M単位/Q単位(モル比)=0.5~1.5、R^mはメチル基〕、(MQレジン)を低粘度シリコンオイル(動粘度6cSt)に溶解させ、アニオン性界面活性剤で水に乳化分散させたもの、MQレジンの含有量20質量%、低粘度シリコンオイルの含有量39質量%)、スルホン酸ナトリウム塩化合物含有、ソルビタン脂肪酸エステル含有、平均粒子径1.42μm、商品名:KM-9717、信越化学工業(株)製

(8) アミノ基含有シリコンオイルのエマルジョン、不揮発分33質量%、ノニオン性、平均粒子径0.085μm、商品名:KM-9771、信越化学工業(株)製

(9) スチレン/アクリル樹脂のエマルジョン、不揮発分50質量%、商品名:モビニールVDM7410、日本合成化学(株)製

(10) イソデシルアルコールのポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイド付加物、HLB値:13.9、商品名:ノイゲンLF-80X、第一工業製薬(株)製

(11) アセチレングリコールのポリエチレンオキサイド付加物、アセチレングリコールの炭素数:14、HLB値:13~14、商品名:オルフィンE1010、日信化学工業(株)製

(12) 酢酸30質量%水溶液

(13) 商品名:ホクサイドPCMC、北興産業(株)製

上記の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定機(商品名「ナノトラックNANO-flex」、マイクロトラック・ベル株式会社)を用いて動的光散乱法で測定される粒度分布の体積累積50%時の粒子径(D50)である。

【0076】

<試験および評価>

実施例1~実施例16および比較例1~比較例4の筆記具用水性インキ組成物を、ペン先を具備したマーキングペンのインキ吸蔵体に2g充填し、ペン先にインキ組成物をしみこませ、マーキングペンを作製した。

上記マーキングペンは、ペン先には、チゼル型ポリエステル繊維チップ〔(外寸:長さ32mm、直径4mm)、空隙率60%〕のペン芯を用い、インキ吸蔵体には燃系からなる繊維集束体〔(外寸:長さ77mm、直径7.3mm)、空隙率88%〕を用い、ペン先とインキ吸蔵体とを、インキ吸蔵体に吸蔵されたインキ組成物が供給可能になるよう接続した。

得られたマーキングペンを試験用筆記具として、以下の試験および評価を行った。

【0077】

<筆跡耐水性試験>

実施例1~実施例16および比較例1~比較例4のインキ組成物を用いた試験用筆記具を用いて、試験用紙に3cm直線筆記し、1時間放置した後、筆跡が浸漬するように試験用紙をイオン交換水に1時間浸漬した後の筆跡状態を目視により観察し、下記の評価基準

10

20

30

40

50

に従って、筆跡耐水性を評価した。なお、試験用紙は、J I S P 3 2 0 1 に準拠した筆記用紙を用いた。

：筆跡のにじみや濃度の低下が見られなかった。

：着色剤の流出が極僅かに起こり、浸漬液がほんの少し着色したが、筆跡のにじみや濃度の低下は極々わずかであり、実用上全く問題のないレベルであった。

：着色剤の流出が僅かに起こり、浸漬液が少し着色したが、筆跡のにじみや濃度の低下が極わずかであり、実用上問題のないレベルであった。

：着色剤の流出がおこり、浸漬液が着色し、筆跡のにじみや濃度低下が顕著に観察され、実用上懸念が残るレベルであった。

×：筆跡が消失してしまい、視認できなかった。

【0078】

<筆記性能試験（筆跡発色性）>

実施例1～実施例16および比較例1～比較例4のインキ組成物を用いた試験用筆記具を用いて、試験用紙に直線筆記し、得られた筆跡の発色性を目視により観察し、下記の評価基準に従って筆記性能（筆跡発色性）を評価した。なお、試験用紙は、J I S P 3 2 0 1 に準拠した筆記用紙を用いた。

：発色が鮮明である。

：発色が若干、不鮮明であるが、十分視認できる。

×：発色が不鮮明で視認困難であり、実用上問題がある。

【0079】

<筆記性能試験（筆記性）>

実施例1～実施例16および比較例1～比較例4のインキ組成物を用いた試験用筆記具を用いて、試験用紙に直線筆記し、得られた筆跡の状態を目視により観察し、下記の評価基準に従って筆記性能（筆記性）を評価した。なお、試験用紙は、J I S P 3 2 0 1 に準拠した筆記用紙を用いた。

：筆跡にカスレや中抜けが見られなかった。

：筆跡にカスレや中抜けが僅かに確認された。

×：筆跡にカスレや中抜けが顕著に確認された、または、筆記不能であった。

【0080】

<経時安定性試験>

実施例1～実施例16および比較例1～比較例4のインキ組成物を用いた試験用筆記具を、50℃の環境下、72時間静置後、試験用紙に20cm直線筆記を行い、その筆跡の状態を目視により観察し、前記環境下に投入前の試験用筆記具を用いて得られた筆跡と比較し、下記の評価基準に従って経時安定性を評価した。なお、試験用紙は、J I S P 3 2 0 1 に準拠した筆記用紙を用いた。

：筆跡中のカスレや中抜けの発生頻度に差がなかった、また、筆跡の発色性・色調にも変化が見られなかった。

：筆跡中のカスレや中抜けの発生頻度が僅かに増えた、または、筆跡の発色性・色調の変化が僅かに確認された。

×：筆跡中のカスレや中抜けの発生頻度が著しく増えた、または、筆跡の発色性・色調の変化が著しく確認された。

【0081】

<筆跡乾燥性試験>

実施例1～実施例16および比較例1～比較例4のインキ組成物を用いた試験用筆記具を用いて、試験用紙に直線筆記を行い、筆記から3秒後に筆跡を指で擦過した際にインキ組成物の周辺への広がりを目視により観察し、下記の評価基準に従って筆跡乾燥性を評価した。なお、試験用紙は、J I S P 3 2 0 1 に準拠した筆記用紙を用いた。

：筆跡周辺にインキが広がった形跡は確認されない。

：筆跡周辺に僅かにインキが広がった形跡が確認されるが、広がりの程度は軽微である。

：筆跡周辺にインキが広がった形跡が確認されるが、実用上問題ない程度である。

10

20

30

40

50

×：筆跡周辺におけるインキの広がりが顕著である。

実施例 1～10、15 および 16 のインキ組成物を用いた場合の筆跡乾燥性は、上記の評価では、全て○であったが、実施例 15 および 16 のインキ組成物を用いた場合の方が、実施例 1～10 のインキ組成物を用いた場合と比較して、インキの広がりの程度がより軽微であり、より筆跡乾燥性に優れていた。

【0082】

実施例 1～実施例 16 のインキ組成物は、筆跡耐水性、筆記性能（筆跡発色性）、筆記性能（筆記性）、経時安定性のすべてが、良好であった。

また、実施例 11～実施例 14 のインキ組成物は、実施例 1～実施例 10 のインキ組成物に比べ、筆跡乾燥性が優れており、筆跡耐水性、筆記性能（筆跡発色性）、筆記性能（筆記性）、経時安定性に優れながらも、より筆跡乾燥性にも優れているもので、筆記具用水性インキ組成物として、さらには、マーキングペン用インキ組成物として、特に有効なものであることがわかった。

【0083】

一方、比較例 1～比較例 4 のインキ組成物は、着色樹脂粒子と、シリコーンエマルジョンを用いていない、または、インキの pH 値が 7 以上であることから、筆跡耐水性、筆記性能（筆跡発色性）、筆記性能（筆記性）、経時安定性のすべてを満足できるインキ組成物ではなかった。

尚、比較例 2 のインキ組成物は、インキ調整後、すぐに着色剤が凝集してしまい、ペン先への追従不良が起り、筆記不能となって、筆跡が得られなかったため、筆跡耐水性試験、筆記性能試験（筆跡発色性）、筆跡乾燥性試験、経時安定性試験は行わなかった。

【0084】

以上より、シリコーンエマルジョンと、着色樹脂粒子と、水と、を含んでなる筆記具用水性インキ組成物であって、該インキ組成物の pH 値が 7 未満であるインキ組成物は、得られた筆跡に水滴が付着してしまったり、水中に浸漬してしまっても、筆跡が滲んだり、薄くなったり、消失することなどなく、優れた筆跡耐水性を奏しつつ、カスレや中抜けなどなく、所望の色彩で、発色鮮明性に優れた筆跡が得られるなど筆記性能にも優れたものであること、さらには、経時安定性に優れていること、そして、前記筆記具用水性インキ組成物を用いた筆記具は、筆記具としても優れたものであることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明のインキ組成物は、ボールペン、マーキングペン、万年筆、筆ペン、カリグラフィー用のペンなどの各種筆記具に用いることができ、該インキ組成物が収容されてなる筆記具は、耐水性、発色鮮明性に優れ、さらには、カスレや中抜けなどない良好な筆跡をもたらすことができるなど、筆記具として優れたものである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 7 8 4 9 6 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 4 2 7 3 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 8 0 6 4 5 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 6 8 2 4 8 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 1 3 9 5 4 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 1 1 4 4 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 1 1 0 5 1 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 8 1 8 9 9 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 5 4 0 0 2 8 9 (C N , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 5 4
B 4 3 K 1 / 0 0 - 3 1 / 0 0