

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-189802

(P2019-189802A)

(43) 公開日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/03 (2014.01)	C09D 11/03	2C350
C09D 17/00 (2006.01)	C09D 17/00	4J037
C09D 11/16 (2014.01)	C09D 11/16	4J039
B43K 8/02 (2006.01)	B43K 8/02 100	
B43K 7/01 (2006.01)	B43K 7/01	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-86803 (P2018-86803)	(71) 出願人	303022891
(22) 出願日	平成30年4月27日 (2018.4.27)		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
		(74) 代理人	100091982
			弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和
		(74) 代理人	100105153
			弁理士 朝倉 悟
		(74) 代理人	100187159
			弁理士 前川 英明
		(74) 代理人	100206265
			弁理士 遠藤 逸子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 着色樹脂粒子分散体およびその製造方法、ならびにその着色樹脂粒子分散体を含んでなる筆記具
 用水性インキ組成物および筆記具

(57) 【要約】

【課題】分散安定性に優れた着色樹脂粒子分散体、ならびに分散安定性に優れ、良好な筆跡が得られる筆記具用水性インキ組成物、ならびにその製造方法の提供。

【解決手段】スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と、着色剤と、特定の分散剤と、水と、を含んでなる着色樹脂粒子分散体、およびそれを含んでなる筆記具用水性インキ組成物。このインキ組成物は筆記具に用いることができる。また、その分散体は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子またはスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子分散液と、特定の分散剤と、水との混合液に、着色剤、着色剤水溶液、または着色剤水性分散液を添加し、分散処理をすることで製造する。

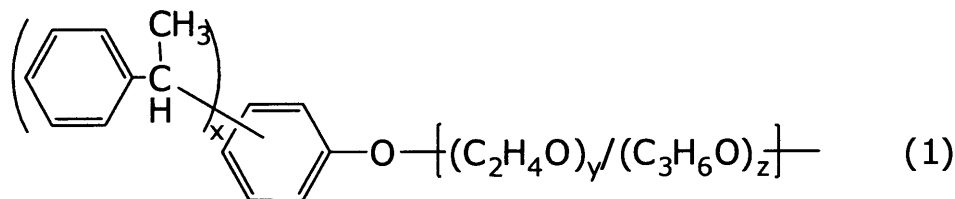
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と、
着色剤と、
式 (1) で示される基 R^1 を有する分散剤と、

【化 1】



10

(式中、

x は、1～5の整数であり、

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ はエチレンオキシド基、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ はプロピレンオキシド基であり、

ここで、前記エチレンオキシド基および前記プロピレンオキシド基は、それぞれブロックを形成していても、ランダムに配列されていてもよく、

y および z は、それぞれ、エチレンオキシド付加モル数およびプロピレンオキシド付加モル数であり、 $y \geq 1$ かつ $z \geq 0$ である)

20

水と、

を含んでなる、着色樹脂粒子分散体。

【請求項 2】

前記分散剤において、 x が 1～3 であり、 z が 0 である、請求項 1 に記載の分散体。

【請求項 3】

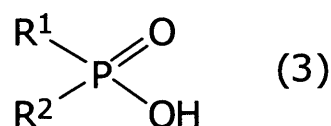
前記分散剤が式 (2) で示されるものである、請求項 1 または 2 に記載の分散体。



【請求項 4】

前記分散剤が式 (3) で示されるものである、請求項 1 または 2 に記載の分散体。

【化 2】



30

(式中、 R^2 は、OH または R^1 である)

【請求項 5】

前記分散剤の含有量が、前記分散体の総質量を基準として 0.1～10 質量% である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の分散体。

【請求項 6】

40

前記スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子が、極性基を有していないものである、請求項 1～5 に記載の分散体。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の分散体を含んでなる、筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 8】

前記インキ組成物が、さらに多糖類を含んでなる、請求項 7 に記載のインキ組成物。

【請求項 9】

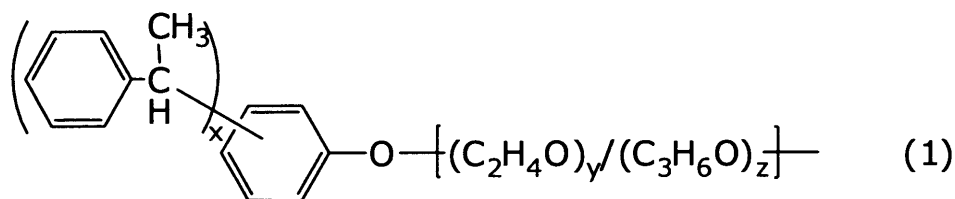
前記インキ組成物が、前記着色剤または前記着色剤とは別の着色剤をさらに含んでなる、請求項 7 または 8 に記載のインキ組成物。

50

【請求項 10】

スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と、
着色剤と、
式(1)で示される基 R^1 を有する分散剤と、

【化 3】



10

(式中、

x は、1～5の整数であり、

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ はエチレンオキシド基、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ はプロピレンオキシド基であり、

ここで、前記エチレンオキシド基および前記プロピレンオキシド基は、それぞれブロックを形成していても、ランダムに配列されていてもよく、

y および z は、それぞれ、エチレンオキシド付加モル数およびプロピレンオキシド付加モル数であり、 $y \geq 1$ かつ $z \geq 0$ である)

水と、

20

を含んでなる、筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 11】

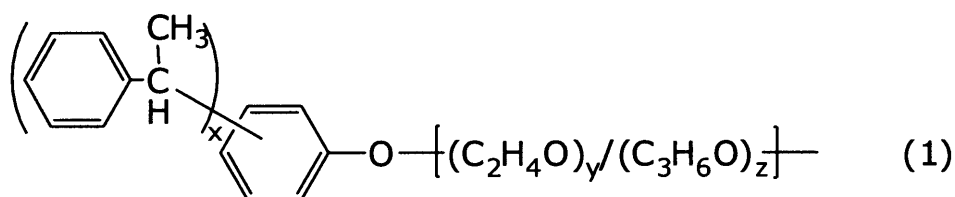
請求項 7～10 のいずれか一項に記載のインキ組成物を収容してなる、筆記具。

【請求項 12】

スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子またはスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子分散液と、

式(1)で示される基 R^1 を有する分散剤と、

【化 4】



30

(式中、

x は、1～5の整数であり、

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ はエチレンオキシド基、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ はプロピレンオキシド基であり、

ここで、前記エチレンオキシド基および前記プロピレンオキシド基は、それぞれブロックを形成していても、ランダムに配列されていてもよく、

40

y および z は、それぞれ、エチレンオキシド付加モル数およびプロピレンオキシド付加モル数であり、 $y \geq 1$ かつ $z \geq 0$ である)

水と、

を含んでなる混合液中に、

着色剤、着色剤水溶液、または着色剤水性分散液を

添加し、分散処理することを含んでなる、着色樹脂粒子分散体の製造方法。

【請求項 13】

加温条件下に分散処理を行う、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の着色樹脂粒子分散体の製造方法を含んでなる、インキ組

50

成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色樹脂粒子分散体、それを含んでなる筆記具用水性インキ組成物、ならびにそれを用いた筆記具に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、筆記具用水性インキ組成物には、高い耐水性や耐光性が望まれており、それら特性を向上させるために顔料を用いたインキ組成物が提案されている。

10

【0003】

しかしながら、顔料はインキ組成物の主溶媒である水に不溶なため、均一に分散させて安定な状態にさせておかなければ、凝集、沈降が起こり易く、インキ組成物の発色性が低下したり、ペン先からのインキ吐出量が低下して線とびやかすれが生じたり、さらには筆記不能になるなど、筆記具用水性インキ組成物として十分な性能を得ることができなくなる場合がある。

【0004】

そこで、顔料の分散性を改良するため、インキ組成物中に各種分散剤を添加したインキ組成物が多数提案されている。

【0005】

20

例えば、特許文献1には、N-ビニルピロリドンあるいはその誘導体とアルケン化合物を共重合して得られる高分子化合物を分散剤として含んでなるインキ組成物が、特許文献2には、カルボキシル基含有化合物のアルカリ塩を分散剤として含んでなるインキ組成物が提案されている。

【0006】

しかしながら、これらの分散剤は分散性改良効果を発揮するものの十分とはいえないことがある。この結果、分散剤の添加量が少ないと、線とびやかすれが十分に解決できないことがあり、良好な分散効果を得ることを目的に多量の分散剤を添加すると、インキ組成物の粘度が過度に高くなってしまい、書き味が劣ってしまったり、経時保存後にはインキ組成物の成分が凝集、分離が生じてしまうことがあった。このため、これらの分散剤を用いる場合にはさらなる改良の余地があった。

30

【0007】

また、近年、多彩な色彩を表現できるように、インキ組成物にはカラーバリエーションが望まれている。そのようなニーズに応えるためには異なる種類の顔料を揃えることが必要となり、さらにそれぞれの顔料について、その分散安定性を調整するためには大きな労力が必要となる。そこで、そのような負荷を低減するため、顔料や染料で樹脂粒子を着色させた着色樹脂粒子を用いたインキ組成物が提案されている。このようなインキ組成物には、顔料に変えて着色樹脂粒子を用いたものとなる。着色樹脂粒子は、樹脂粒子に対して着色剤で着色したものであるので、従来用いられていた顔料と比較して比重が小さく、また分散剤の選定に当たっては、樹脂粒子の種類が同じであれば同様の分散剤を用いることができるので分散剤の選定を容易にできるという利点がある。しかしながら、本発明者らの検討によれば、このような着色樹脂粒子は、着色時に樹脂粒子同士が凝集してしまう、所望の色に均一に着色することが困難である、また、インキ組成物に用いた際、インキ組成物調製時には良好な分散安定性を示しているものの経時後、凝集沈降などが生じてしまう、などの問題がおこることがあり、改良の余地があった。

40

【0008】

また、着色樹脂粒子を着色剤として用いたインキ組成物は、一般に固形分含有率が高くなる。この結果、インキ流動性が低くなり、筆跡かすれなどが生じることもあった。このため、分散性に併せてインキ流動性も改良することが望まれていた。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平8-176488号公報

【特許文献2】特開2004-018675号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、分散安定性に優れた着色樹脂粒子分散体およびその製造方法を提供するものである。また、本発明は、分散安定性に優れ、良好な筆跡が得られる筆記具用水性インキ組成物を提供するものであり、さらに、それを用いた筆記具を提供するものである。

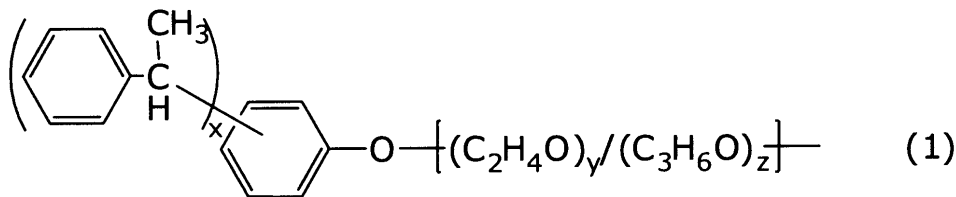
10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明による着色樹脂粒子分散体は、
スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子と、
着色剤と、
式(1)で示される基 R^1 を有する分散剤と、

【化1】



20

(式中、

x は、1～5の整数であり、

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ はエチレンオキシド基、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ はプロピレンオキシド基であり、

ここで、前記エチレンオキシド基および前記プロピレンオキシド基は、それぞれブロックを形成していても、ランダムに配列されていてもよく、

y および z は、それぞれ、エチレンオキシド付加モル数およびプロピレンオキシド付加モル数であり、 $y \geq 1$ かつ $z \geq 0$ である)

30

水と、

を含んでなることを特徴とするものである。

【0012】

本発明による筆記具用水性インキ組成物は、上記の着色樹脂粒子分散体を含んでなることを特徴とするものである。

【0013】

また、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ことを特徴とするものである。

【0014】

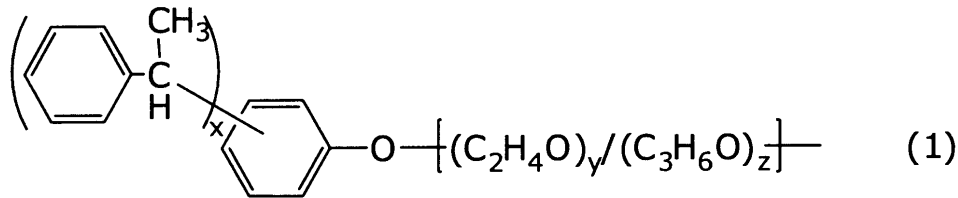
40

さらに本発明による着色樹脂粒子分散体の製造方法は、

スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子またはスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子分散液と、

式(1)で示される基 R^1 を有する分散剤と、

【化 2】



(式中、

x は、1～5の整数であり、

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ はエチレンオキシド基、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ はプロピレンオキシド基であり、

ここで、前記エチレンオキシド基および前記プロピレンオキシド基は、それぞれブロックを形成していても、ランダムに配列されていてもよく、

y および z は、それぞれ、エチレンオキシド付加モル数およびプロピレンオキシド付加モル数であり、 $y \geq 1$ かつ $z \geq 0$ である)

水と、

を含んでなる混合液中に、

着色剤、着色剤水溶液、または着色剤水性分散液を

添加し、分散処理することを含んでなることを特徴とするものである。

【0015】

また、本発明によるインキ組成物の製造方法は、前記の着色樹脂粒子分散体の製造方法を含んでなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、分散安定性に優れた着色樹脂粒子分散体を提供することができる。本発明によれば、分散安定性に優れ、インキ流動性や発色性が良好で、線とびや筆跡かすれが改善された良好な筆跡が得られるなど筆記性能に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。さらに、本発明による筆記具用水性インキ組成物は、調製直後の分散安定性だけでなく、経時後の分散安定性にも優れており、長時間保存した後でのかすれが少ない。そして、このようなインキ組成物を透明なインキ収容体に収容した際には、インキ収容体からインキ組成物の色がムラなく視認されるので、品質的に優れる。また、様々な着色を施した着色樹脂粒子を用いて、様々なカラーバリエーションを備えた筆記具群を実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

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。

【0018】

<着色樹脂粒子分散体>

本発明による着色樹脂粒子分散体（以下、分散体ということがある）は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と、着色剤と、特定の分散剤と、水とを含んでなるものである。

ここで、本発明において、分散体とは、樹脂粒子が液状の分散媒に分散された分散液を指す。分散体の用途は特に限定されないが、本発明による分散体は、筆記具用水性インキ組成物（以下、インキ組成物ということがある）に用いられることが好ましい。なお、分散体自体がそのままでも水性インキ組成物として使用可能な場合もある。

【0019】

以下に、本発明による分散体に用いられる成分について、説明する。

【0020】

スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子

10

20

30

40

50

スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子は、耐アルカリ性、耐酸性、耐熱性に優れていることから、添加剤などの各種成分を含む分散体においても安定に存在しやすく、また、熱環境にも影響を受け難いため経時安定性に優れた分散体を好適に得ることができる。また、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子は着色剤とともに用いることで分散体の色彩を多彩にまた、発色良好に調整することができる。よって、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を用いることにより、発色性、経時安定性に優れた分散体を得ることができる。

なお、着色剤を用いずスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子単独で、分散体やそれを含んでなるインキ組成物に配合すると、白色性をもたらし効果も有しており、着色助剤として用いることができる。

【0021】

スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子は、スチレンとアクリロニトリルを単量体として共重合させて得られる樹脂粒子である。スチレンとアクリロニトリルの配合比は特に限定されないが、一般的にはスチレン10～90モル%、アクリロニトリル90～10モル%の割合で配合させる。なお、スチレンおよびアクリロニトリル以外の単量体は、本発明の効果を損なわない範囲で組み合わせることができる。

【0022】

本発明に用いられるスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子は、極性基を有していないものであることが好ましく、特に、表面に極性基を有していないものであることが好ましい。

具体的には、本発明におけるスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の樹脂を構成する分子の繰り返し単位のうち、極性基を有する繰り返し単位の割合が30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下であることが好ましく、さらには、ゼロであるものが好ましい。

これは、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の樹脂を構成する分子の繰り返し単位のうち極性基を有する繰り返し単位の割合が上記のような範囲であれば、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の表面に存在し得る極性基を一定以下に抑えることが可能となり、これにより、後述する分散剤の分散効果が、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の表面に存在する極性基により、阻害されることなく効果的に得ることができ、優れた分散安定性を有する分散体を得ることができるためと考える。

なお、発明において極性基とは、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基等のイオン性基を指す。一方で、本発明においては、非イオン性基（例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シアノ基等）は、極性基に含めないこととする。さらに、本発明において、割合がゼロであるとは、各種測定装置によって検出できない、検出限界以下であることを意味する。

【0023】

また、後述の通り、本発明で用いられる分散剤は、1つの分子内に複数の芳香環を有している。このスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子も芳香環を有しており、本発明で用いられる分散剤との間に、強い相互作用が生じるため、分散体の更に良好な分散安定性へ寄与するものと考えられる。

【0024】

本発明におけるスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子は、従来公知の任意の方法で得ることができるが、分散体の発色性、分散安定性、さらに筆記具に用いた場合のペン先からのインキ吐出性を考慮すると、均一な粒子が得られやすい、スチレンとアクリロニトリルとの乳化重合により得られる樹脂粒子であることが好ましく、さらには、予め水などの分散媒に分散された状態のスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子分散液を用いることが好ましい。スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子分散液は、市販品を用いることも可能である。

【0025】

また、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の大きさは特に限定されないが、分散性を維持し、また筆記具に使用したときの線とびやカスレを防ぐためには、粒子径が小さいこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、高い発色性を得るためには平均粒子径が大きいことが好ましい。このような観点から、体積基準平均粒子径は0.05～10 μmであることが好ましい。

【0026】

本発明の分散体における、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の含有率は、分散体の総質量を基準として、20～60質量%であることが好ましく、30～50質量%であることがより好ましい。スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の含有率が上記数値範囲内であれば、分散体をインキ組成物に用いた場合に、良好な発色性をもたらすと同時に、良好な経時安定性をもたらすことができる。

【0027】

着色剤

着色剤は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子とともに分散体の色彩を調整するものである。この着色剤は、分散体中で独立して色彩に寄与する他、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子との組み合わせによって調整された発色をしたり、分散体中でスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子に吸着または浸透して、着色された粒子を形成することもある。

本発明に用いられる着色剤はスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を着色することに用いられることが好ましく、具体的には、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子が着色剤に吸着または浸透された状態にあることが好ましい。このような状態で用いる場合、着色剤とスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子をそれぞれ個別に用いる場合に比べて、耐水性が向上する効果が期待できる。また、分散剤の分散効果が効率良く得られ、分散安定性に優れた分散体を得ることができるからである。

【0028】

このような着色剤としては、任意の染料または顔料が用いられ、特に制限されるものではない。

【0029】

染料としては、特に制限されるものではないが、例えば、酸性染料、塩基性染料、直接染料、分散染料、油溶性染料、反応性染料、含金染料、食用色素及び各種造塩タイプ染料等が挙げられる。

【0030】

顔料としては、特に制限されるものではなく、例えば、無機、有機、加工顔料などが挙げられるが、具体的にはカーボンブラック、アニリンブラック、群青、黄鉛、酸化チタン、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、さらには、アルミ顔料、パール顔料、マイクロカプセル顔料等が挙げられる。尚、顔料は予め、顔料分散剤を用いて媒体に分散された水分散顔料製品などを用いてもよい。

【0031】

尚、染料として具体的には、C. I. アシッドレッド18、C. I. アシッドレッド51、C. I. アシッドレッド52、C. I. アシッドレッド87、C. I. アシッドレッド92、C. I. アシッドレッド289、C. I. アシッドオレンジ10、C. I. アシッドイエロー3、C. I. アシッドイエロー7、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー42、C. I. アシッドグリーン3、C. I. アシッドグリーン16、C. I. アシッドブルー1、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー22、C. I. アシッドブルー90、C. I. アシッドブルー239、C. I. アシッドブルー248、C. I. アシッドバオレット15、C. I. アシッドバイオレット49、C. I. アシッドブラック1、C. I. アシッドブラック2などの酸性染料、C. I. ベーシックレッド1：1、C. I. ベーシックイエロー28、C. I. ベーシックイエロー40、C. I. ベーシックオレンジ2、C. I. ベーシックオレンジ14、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックブルー7、C. I. ベーシックブルー9、C. I. ベーシックブルー26、C. I. ベーシックバイオレット15、C. I. ベーシックバイオレット11：1、C. I. ベーシックバイオレット1、C. I. ベーシックバイオレット3、C

． I． ベーシックバイオレット 10、などの塩基性染料、C． I． ダイレクトレッド 28、C． I． ダイレクトイエロー 44、C． I． ダイレクトブルー 86、C． I． ダイレクトブルー 87、C． I． ダイレクトバイオレット 51、C． I． ダイレクトブラック 19 などの直接染料、C． I． ディスパースイエロー 82、C． I． ディスパースイエロー 3、C． I． ディスパースイエロー 54、C． I． ディスパーズレッド 191、C． I． ディスパーズレッド 60、C． I． ディスパーズバイオレット 57 などの分散染料、C． I． フードイエロー 3、C． I． フードブラック 2 などの食用色素などが挙げられる。

【0032】

さらに、後述の通り、本発明で用いられる分散剤は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子が着色剤で着色される際にも効果的に働き、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の凝集を抑制し、均一にムラなく着色させ、分散体の分散安定性と発色性をさらに向上させる効果を有するが、この分散剤の効果を考慮すると、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を着色させる染料としては、塩基性染料を用いることが好ましい。

【0033】

さらに、塩基性染料の中でも、キサンテン系、トリアリール骨格の塩基性染料、アゾ骨格の塩基性染料が好ましい。

【0034】

本発明の分散体における着色剤の含有率は、分散体の総質量を基準として、0.1～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることが好ましい。特に、本発明においては前述の通り、着色剤はスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を着色することに用いられることが好ましく、この場合の着色剤の含有率は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子への着色性を考慮すると、分散体の総質量を基準として、0.1～3質量%であることがより好ましい。

【0035】

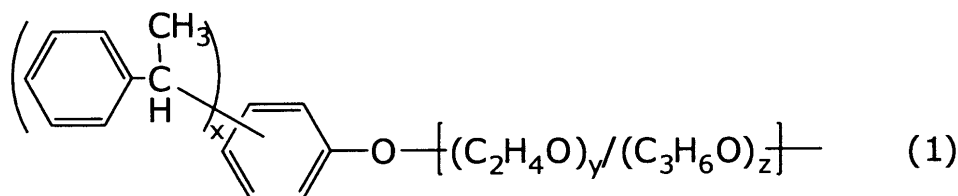
なお、分散体を含んでなるインキ組成物の色彩を調整するために、分散体の調製に用いた着色剤を、分散体を含んでなるインキ組成物にさらに添加することもできる。また、色彩の調整などを目的として、異なる色彩を有する着色剤をさらに添加することができる。また、分散体を含んでなるインキ組成物に、さらに未着色のスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を組み合わせることもできる。

【0036】

基 R¹ を有する分散剤

本発明に用いられる特定の分散剤は、式 (1) で示される基 R¹ を有する分散剤である。

【化 3】



式中、

x は、1～5 の整数であり、好ましくは 1～3 の整数である。

C₂H₄O はエチレンオキシド基、C₃H₆O はプロピレンオキシド基であり、

ここで、エチレンオキシド基およびプロピレンオキシド基は、それぞれブロックを形成していても、ランダムに配列されていてもよい。

y および z は、それぞれ、エチレンオキシド付加モル数およびプロピレンオキシド付加モル数であり、y ≥ 1 かつ z ≥ 0 である。好ましくは、z = 0 である。

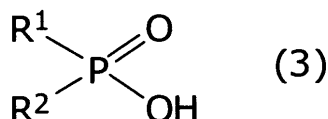
【0037】

基 R¹ を有する分散剤としては、例えば、式 (2) で示されるポリオキシアルキレンフ

フェニルエーテル型、式(3)で示されるポリオキシアルキレンフェニルエーテルリン酸エステル型、およびポリオキシアルキレンフェニルエーテル硫酸エステル型が挙げられる。本発明において、リン酸エステル型や硫酸エステル型の場合、塩基で中和されていてよく、例えば、ナトリウム塩やカリウム塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などが挙げられる。



【化4】



10

式中、 R^2 は、OHまたは R^1 であり、 R^1 は、前記したとおりである。

【0038】

具体的には、ポリオキシアルキレンアリアルエーテル型としては、例えば「エマルゲンA-60」「エマルゲンA-500」（花王株式会社）、「ノイゲンEA-87」、「ノイゲンEA-137」、「ノイゲンEA-157」、「ノイゲンEA-167」、「ノイゲンEA-177」、「ノイゲンEA-197D」、「ノイゲンEA-207D」（第一工業製薬株式会社）が挙げられる。

ポリオキシアルキレンアリアルエーテルリン酸エステル型としては、プライサーFAL（第一工業製薬株式会社）が挙げられる。

20

【0039】

基 R^1 を有する分散剤の分子量は特に限定されないが、分子量が200～20,000であることが好ましい。

【0040】

また、式(2)で表される分散剤のHLB値については、10～19が好ましい。これは、HLB値が上記範囲であると、流動性、分散安定性が改良される傾向にあるためである。さらに、分散剤の水または水溶性有機溶剤への溶解性とスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子へ安定して吸着することで優れた分散安定性が得られ、本発明による効果を長期間安定して発揮しやすいことを考慮すると、HLB値が10～16であることがより好ましく、12～14であることが特に好ましい。

30

【0041】

なお、式(2)で表される分散剤のHLB値は、グリフィン法から算出される値であり、下記式によって算出される。

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

【0042】

本発明による分散体において、基 R^1 を有する分散剤は、主溶媒である水に不溶な状態で存在し得る成分を均一に分散させることができるものであるが、特に、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子に対し、優れた分散効果を発揮する。

40

【0043】

さらに、本発明者らの検討によれば、基 R^1 を有する分散剤はスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子が着色剤で着色される際に効果的に働く。特に、着色前のスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の凝集を抑制し、さらには、得られる着色樹脂粒子の凝集を抑制し、分散体に優れた分散安定性をもたらすことができるという効果があることがわかった。さらに、基 R^1 を有する分散剤はスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子を着色剤で均一に着色させる効果も有しているため、得られた分散体および分散体を含んでなるインキ組成物は、発色性に優れたものとなることもわかった。よって、本発明においては、基 R^1 を有する分散剤は、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の着色および分散に用いることは、極めて効果的であり、分散体および分散体を含んでなるインキ組成物に良好な発

50

色性、分散安定性をもたらすことができる。

【0044】

また、本発明者らの検討によれば、基 R¹ を有する分散剤を用いることにより、優れた分散安定性が得られることから、本発明による分散体を含んでなるインキ組成物では、インキ流動性が改良され、筆記時のかすれが改善されることもわかった。基 R¹ を有する分散剤を含まないインキ組成物は、経時後に筆記に用いるとかすれを生じることがあるが、本発明による分散体を含んでなるインキ組成物ではそのようなかすれが改善される。これは、基 R¹ を有する分散剤がスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の表面に作用し、粒子同士の接触抵抗を低減することによって、分散体または分散体を含んでなるインキ組成物の流動性（インキ流動性）が改善され、かすれが低減されるものと考えられる。このような効果は、一般的に使用される無機顔料やフタロシアニンプルーやキナクリドンレッドなどの有機顔料と基 R¹ を有する分散剤とを併用した場合に比べて、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と基 R¹ を有する分散剤とを併用した場合に顕著である。

10

【0045】

これは、理論に拘束されることを望むものではないが、以下のように推測される。基 R¹ を有する分散剤は、アルキレンオキシド基と、複数の芳香環とを有し、一つの分子内に親水性部位と疎水性部位を有するものである。疎水性部位は、顔料、無機粒子、樹脂粒子などの表面に吸着して、顔料などが凝集することを抑制することができる。特に、基 R¹ に含まれる芳香環部分は、顔料や、とりわけフェニル基を有するスチレンーアクリル樹脂粒子などとの間に相互作用を生じさせるため、吸着性に優れ、分散安定性に寄与するものと考えられる。本発明においては、樹脂粒子が芳香環を有しており、本発明で用いられる分散剤との間に、強い相互作用が生じるため、更に良好な分散安定性が得られると考えられる。

20

【0046】

本発明の分散体における、基 R¹ を有する分散剤の含有率は、分散体の総質量を基準として、0.1～10質量%であることが好ましい。基 R¹ を有する分散剤の含有率が0.1質量%以上であれば、基 R¹ を有する分散剤の分散剤としての効果を得ることができ、優れた分散安定性を得ることができ、10質量%以下であれば、基 R¹ を有する分散剤がもつ起泡性の特徴から生じる分散体中の残留気泡を防ぎ、さらに基 R¹ を有する分散剤由来の析出物の発生を抑制することができる。さらに、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を着色させる際、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子との凝集を抑制し、均一に着色させることを考慮すると、0.1～5質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることが特に好ましい。

30

【0047】

なお、本発明による分散体は、基 R¹ を有する分散剤以外の分散剤を含んでいてもよい。このような分散剤は任意に選択することができる。ただし、本発明においては従来の分散剤よりも優れた特性を基 R¹ を有する分散剤を用いることによって達成していることから、その含有率は低いことが好ましい。例えば、従来分散体に配合する分散剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンアリールエーテルなど、ノニルフェノール骨格を有する分散剤が用いられていたが、このような従来の分散剤の含有率が、分散体の総質量を基準として、1質量%以下であることが好ましく、0.2質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以下であることが特に好ましく、含有率がゼロであることが最も好ましい。昨今、ノニルフェノール骨格を有する分散剤は、添加量が少ない方が安全性が高い傾向にあることがわかってきたため、本発明による分散体はより高い安全性をも実現していることとなる。なお、本発明において、含有率がゼロであるとは、各種測定装置によって検出できない、検出限界以下であることを意味する。

40

【0048】

水

水としては、特に制限なく、例えば、イオン交換水、蒸留水、および水道水などの慣用

50

の水を用いることができる。

【0049】

その他の添加剤

本発明による分散体は、必要に応じて任意の添加剤を含むことができる。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。

【0050】

本発明による分散体は、防腐剤をさらに含んでなることが好ましい。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-ベンゾイソチアゾリン-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-オンなどが挙げられる。

10

【0051】

本発明による分散体は、pH調整剤をさらに含んでなることが好ましい。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、乳酸およびクエン酸などが挙げられる。本発明において、基R¹を有する分散剤との相性、さらに分散体の経時安定性を考慮すれば、塩基性有機化合物を用いることが好ましく、より考慮すれば、弱塩基性であるトリエタノールアミンを用いることが好ましい。これらのpH調整剤は単独又は2種以上混合して使用してもかまわない。

20

【0052】

本発明による分散体は、水溶性有機溶剤をさらに含んでなることが好ましい。分散体の調整時に、予め水溶性有機溶剤を含んでなることは水溶性有機溶剤による分散媒の比重調整や着色樹脂粒子表面の濡れ性改善により沈降防止や分散安定性の向上が期待できるため効果的である。用いることができる水溶性有機溶剤は、多価アルコール類、グリコールエーテル類などが挙げられるが、それらの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類を選択して用いることが好ましい。

【0053】

<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は、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子と、着色剤と、特定の分散剤と、水とを含んでなるものである。各成分については、上記分散体として用いられる場合と、基本的に同一であり、同様の効果を奏する。本発明において、筆記具用水性インキ組成物は、前記した分散体を含むことは必須としておらず、それぞれの成分を含むことだけを必須とし、その構成により優れた分散安定性などを示す。

30

【0054】

スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子と着色剤の組み合わせで色彩を調整している場合、群青、酸化鉄などの無機顔料や、フタロシアニブルーやキナクリドンレッドなどの有機顔料を用いた場合と同等な発色を達成するためには、より多量の着色剤が必要になるのが一般的である。このため本発明によるインキ組成物において、すぐれた発色性を達成するためには、スチレン-アクリロニトリル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、5~35質量%であることがさらに好ましく、15~25質量%であることが特に好ましい。

40

【0055】

インキ組成物の製造に際しては、あらかじめ着色樹脂粒子分散体を製造し、これを用いてインキ組成物を調製することが、分散の均一性、分散安定性その他物性的にも工程的にも好ましい。

よって、本発明によるインキ組成物は、分散体を含んでなることが好ましい。この場合に、本発明によるインキ組成物中の分散体の含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、20~80質量%であることが好ましく、より好ましくは30~60%である。

【0056】

50

本発明によるインキ組成物は、必要に応じて任意の添加剤を含むことができる。任意の添加剤としては、上記の分散体のところで、例示した防腐剤、pH調整剤および水溶性有機溶剤も同様に含むことができる。上記以外の任意の添加剤を説明すると、以下の通りである。

【0057】

好ましい添加剤としては多糖類を挙げることができる。多糖類は、種々の効果をもたらすが、主に、後述するように、インキ粘度の調整、剪断減粘性の付与、耐ドライアップ性能向上などの効果をもたらす。具体的には、デキストリン、キサンタンガム、ウェランガム、サクシノグリカン、グアーガム、ローカストビーンガム、 λ -カラギーナン、セルロース誘導体、ダイユータンガム等が挙げられる。

10

【0058】

本発明によるインキ組成物は、インキ粘度調整剤を含んでなることが好ましい。これは、本発明によるインキ組成物を筆記具に用いた場合、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子などの沈降防止や、均一で良好な分散状態を維持しやすくする効果が期待できるためである。また、特にボールペンに用いる場合には、インキ粘度調整剤としては、剪断減粘性付与剤を用いることが好ましい。これは、剪断減粘性付与剤を用いることで、インキ組成物の静置時の粘度を高く保ち、均一で良好な分散状態を維持しやすく、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子などの沈降を防ぎながらも、筆記時には、チップ先端のボールの回転による剪断力をインキ組成物にあたえ、インキ組成物の粘度を低下させ、良好なインキ吐出性をもたらす、にじみなどなく、発色良好な筆跡を得ることができるためである。

20

【0059】

剪断減粘性付与剤としては、架橋型アクリル酸重合体や、キサンタンガム、ウェランガム、サクシノグリカン、グアーガム、ローカストビーンガム、 λ -カラギーナン、セルロース誘導体、ダイユータンガムなどの多糖類や、会合型増粘剤が挙げられる。これらのうち、多糖類を用いることが好ましく、さらには、本発明によるインキ組成物をボールペンに用いる場合には、優れた分散安定性と良好な筆跡が得られやすい、キサンタンガムまたはサクシノグリカンを用いることが好ましく、特にサクシノグリカンを用いることが好ましい。これらの剪断減粘性付与剤は、単独又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0060】

尚、本発明において、インキ粘度調整剤を含んでなる場合、本発明のインキ組成物のインキ粘度は、20℃環境下、剪断速度 1.92 sec^{-1} で、500～5,000 mPa・sであることが好ましく、インキ粘度が上記数値範囲内であれば、インキ流動性、分散安定性に優れ、良好なインキ吐出性を有し、筆跡のカスレ、にじみなどない良好な筆跡を得ることができる。特に、着色剤で着色されたスチレン-アクリロニトリル着色樹脂粒子の分散性、インキ組成物のペン先からの良好なインキ吐出性を考慮すると、インキ粘度は1,000～3,000 mPa・sであることがより好ましい。

30

【0061】

また、本発明のインキ組成物は、デキストリンを含んでなることが好ましい。インキ組成物がスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子や顔料などの主溶媒である水に不溶な状態で存在し得る成分を含んでなる場合、そのインキを収容する筆記具のペン先などで水が蒸発し、インキが乾燥固化してインキ流路などが詰まってしまうことがある。このような現象が起きると、インキ吐出性に影響が出て、その筆記具はインキの残量はあるものの、再び筆記できなくなることがある。このため、耐ドライアップ性能を向上させることが好ましい。よって、例えばボールペンのチップ先端における耐ドライアップ性能の向上も考慮する必要がある。デキストリンは、ペン先に被膜を形成してその被膜によってインキ中の溶媒の蒸発を防ぐ効果を持つ。このため、デキストリンを用いることは、耐ドライアップ性能に優れたインキ組成物を得ることができるため効果的である。特に、良好な発色性を得られやすくするために、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の含有率が高い場合は、インキ中の総固形分含有率も高くなり、チップ先端における耐ドライアップ性能が低下する傾向にあるため、デキストリンを用いることが好ましい。尚、デキストリンは、数個の α

40

50

ーグルコースが、グリコシド結合によって重合した物質の総称で、食物繊維の一種であり、デンプンの加水分解などにより得られる。

【0062】

デキストリンの質量平均分子量については、5,000～120,000であることが好ましい。120,000以上であると、ペン先に形成される被膜が硬く、ドライアップ時の書き出しにおいて、筆跡がカスレやすくなる傾向がある。一方、5,000未満だと、経時的な分散安定性を向上させる程度の粘度変化を与えにくく、さらにデキストリンの吸湿性が高くなりやすく、ペン先に生ずる被膜が柔らかく、ペン先で安定して維持しにくく、インキ中の溶媒の蒸発が抑制しにくい傾向にある。上記効果の向上をさらに考慮すると、質量平均分子量が、20,000～100,000であるデキストリンを用いることが好ましい。

10

【0063】

デキストリンの含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.1～5質量%が好ましい。これは、0.1質量%より少ないと、耐ドライアップ性能の向上効果が十分得られない傾向にあり、5質量%を越えると、インキ中で溶解しづらい傾向があるためである。よりインキ中の溶解安定性を考慮すれば、0.1～3質量%が好ましく、より耐ドライアップ性能の向上を考慮すれば、1～3質量%が最も好ましい。

【0064】

よって、本発明によるインキ組成物を筆記具に用いる場合には、多糖類を含んでいることが好ましく、特に2種類以上の多糖類を含んでなることがより好ましく、優れた分散安定性と耐ドライアップ性能を得ることができる。特に、本発明のインキ組成物をボールペンで用いる場合、サクシノグリカンまたはキサンタンガムと、デキストリンとを含んでなることが好ましく、サクシノグリカンとデキストリンとを含んでなることが特に好ましい。

20

【0065】

また、耐ドライアップ性能を向上させるために、インキ組成物に水溶性有機溶剤を添加することが好ましい。用いることができる水溶性有機溶剤は、多価アルコール類、グリコールエーテル類などが挙げられるが、それらの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類を選択して用いることが好ましい。これは、これらの溶剤は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と分散媒の比重差を低減し、濡れ性を向上させ、分散体の分散助剤として寄与するとともに、多価アルコール類の吸湿効果をインキ組成物に付与することができ、耐ドライアップ性能を向上できるためである。

30

【0066】

また、本発明によるインキ組成物は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子以外の樹脂粒子を含んでなることもできる。

【0067】

本発明に用いられる基 R^1 を有する分散剤は、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の分散安定性を顕著に改良するが、それ以外の樹脂粒子の分散安定性にも寄与する。このため、インキ漏れ抑制や書き味向上など多様な目的で樹脂粒子を添加した場合においても、本発明のインキ組成物は優れた分散安定性を維持することができる。このため、本発明において、さらに樹脂粒子（スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を除く）を含んでなることは、インキ組成物の分散安定性を損なうことなく、各種樹脂粒子により得られる所望な性能をさらに得ることができるため、効果的である。

40

【0068】

樹脂粒子としては、オレフィン系樹脂粒子、アクリル系樹脂粒子、ウレタン系樹脂粒子、スチレンーブタジエン系樹脂粒子、ポリエステル系樹脂粒子、酢酸ビニル系樹脂粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド樹脂粒子などが挙げられる。

基 R^1 を有する分散剤と、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と、着色剤とを含んでなる本発明によるインキ組成物は、分散安定性に特に優れているため、インキ流動性が高

50

くなり、ペン先からインキ漏れが生じる可能性が高い傾向にある。このため、本発明においては、ペン先インキ漏れ抑制効果の高い、オレフィン系樹脂粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド樹脂粒子の樹脂粒子を用いることが好ましい。

【0069】

また、本発明のインキ組成物は、さらにインキ物性や機能を向上させる目的で、防錆剤、キレート剤、保湿剤、浸透剤、潤滑剤などの添加剤を含んでもよい。

【0070】

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。

10

【0071】

保湿剤としては、多価アルコール溶剤の他に、尿素、またはソルビット、また、トリメチルグリシン、トリエチルグリシン、トリプロピルグリシンなどのN, N, N-トリアルキルアミノ酸などがあげられる。

【0072】

さらには、浸透剤、表面張力調整剤として、各種界面活性剤を含んでもいてもよく、ノニオン系、アニオン系、カチオン系界面活性剤などが挙げられる。また、アセチレン結合を構造中に有した界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤なども挙げられる。

【0073】

20

また、本発明によるインキ組成物は、インキ組成物中に存在する金属を封鎖するためのキレート剤を含むことができる。このような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)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)及びそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩などが挙げられる。ここで、例えばボールペンや万年筆などの筆記具においては、インキ組成物が金属に接触するため、インキ組成物中に金属成分が溶出することがある。このような金属イオンは、インキ組成物の安定性を阻害すると考えられ、従来のインキ組成物は一般にキレート剤を含んでいた。しかし、本発明者がさらに鋭意検討した結果、特定の材料を含む本発明によるインキ組成物は、キレート剤の添加量を一定以下とすることで、インキ組成物の経時安定性が特に優れることを見出した。さらに特定のリン酸エステルを用いた場合には、本発明のインキ組成物はキレート剤を含まなくても、金属イオンによる安定性の劣化が認められないという特徴がある。すなわち、本発明によるインキ組成物は、インキ組成物が金属に接触する機会の多いボールペンや万年筆などに用いられた場合でも高い安定性を有する。このため、本発明によるインキ組成物のキレート剤の含有率は、インキ組成物の総質量を基準として、0.5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以下であることがより好ましく、含有率がゼロであることが最も好ましい。

30

40

【0074】

また、本発明のインキ組成物は、さらにリン酸エステル系界面活性剤を含むことができる。なお、式(3)で表される化合物が、このリン酸エステル系界面活性剤として含まれていてもよい。この界面活性剤は、インキ組成物の分散性を改良する効果の他、インキ組成物をボールペンに用いる場合、潤滑剤としても作用する。潤滑剤は、ボールペンが有するボールとボールペンチップの間の潤滑性を向上して、ボールの回転をスムーズにすることで、ボール座の摩耗を抑制し、書き味を向上するものである。本発明において用いられる、リン酸基を有するリン酸エステル系界面活性剤は、リン酸基が金属に吸着しやすい性質にあることから、潤滑性を向上させ、ボール座の摩耗抑制や書き味を向上させやすい。このため、本発明のインキ組成物をボールペンに適用する場合に、特に優れた書き味

50

を実現できる。しかしながら、この界面活性剤は、潤滑性だけでは無く、分散性の改良にも寄与しているため、インキ組成物をボールペン以外の筆記具に利用する場合にも有効に作用する。

【0075】

さらには、リン酸エステル系界面活性剤は表面張力を調整する効果も併せ持つ。このため、特に後述するくし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ような供給機構を有する筆記具において、インキ流量調節部材に対して優れた濡れ性を呈するので好ましい。したがって、本発明によるインキ組成物は、くし溝状のインキ流量調節部材を有する万年筆およびマーカー、サインペン、ボールペン等にも好ましい。

10

【0076】

リン酸エステル系界面活性剤としては、直鎖アルコール系、スチレン化フェノール系、ノニルフェノール系、オクチルフェノール系等のリン酸エステル系界面活性剤が挙げられるが、中でも、直鎖アルコール系、スチレン化フェノール系のリン酸エステル系界面活性剤を用いることが好ましい。

【0077】

本発明においてリン酸エステル系界面活性剤は、HLB値が5～15であることが好ましく、6～13であることが好ましい。また、本発明においてリン酸エステル系界面活性剤が有するアルキル基またはアルキルアシル基の炭素数が6～30であることが好ましく、8～18であることがより好ましく、10～14であることが特に好ましい。これは、特定のHLB値および炭素数をもつ直鎖系のリン酸エステル系界面活性剤は、線とびやかすれなどが改善された良好な筆跡が安定して得られるなど優れた筆記安定性をもたらし、また、本発明に用いられる分散剤とともに分散効果を相乗的に改良し、同時に潤滑効果をもたらすことができるためである。

20

【0078】

なお、本発明においてリン酸エステル系界面活性剤のHLB値とは、リン酸エステル系界面活性剤の原料非イオン性界面活性剤のHLB値を意味するものであり、川上法から算出される値であり、下記式によって算出される。

$$HLB = 7 + 11.7 \log (Mw / Mo)$$
、(Mw；親水基の分子量、Mo；親油基の分子量)

30

【0079】

なお、リン酸エステル系界面活性剤の具体例としては、プライサーフシリーズ（第一工業製薬株式会社）などが挙げられ、直鎖アルコール系のリン酸エステル系界面活性剤としては、プライサーフA212C、同A208B、同A213B、同A208F、同A215C、同A219B、同A208Nが挙げられ、スチレン化フェノール系のリン酸エステル系界面活性剤としては、プライサーフALが挙げられ、ノニルフェノール系としては、プライサーフ207H、同A212E、同A217Eが挙げられ、オクチルフェノール系としては、プライサーフA210Gが挙げられる。なお、本発明による分散剤に使用されている化合物と、同一の化合物が、インキ組成物の潤滑剤として用いられていてもよい。

【0080】

リン酸エステル系界面活性剤を添加する場合、その含有率はインキ組成物の総質量を基準として0.1～2.0質量%が好ましく、0.5～1.5質量%であることがより好ましい。なお、本発明によるインキ組成物は、界面活性剤または潤滑剤としてリン酸エステル系界面活性剤以外の材料を用いることもできる。このような材料としては、リン酸エステル系界面活性剤以外の界面活性剤や脂肪酸が挙げられる。

40

【0081】

脂肪酸の具体例としては、リノール酸やオレイン酸が挙げられ、具体例としては、OSソープ、NSソープ、FR-14、FR-25（花王株式会社）等が挙げられる。

【0082】

また、本発明によるインキ組成物は、基R¹を有する分散剤と、リン酸エステル系界面

50

活性剤と、エチレンジアミン四酢酸のようなキレート剤を特定の範囲内で含有していることが、インキ経時安定性を改良する効果があるため、より好ましい。具体的には、基 R^1 を有する分散剤と、リン酸エステル系界面活性剤と、キレート剤の総含有率が、インキ組成物の総質量を基準として、0.1～10質量%が好ましく、さらに0.1～3質量%であることが好ましい。

【0083】

また、リン酸エステル系界面活性剤に対する、キレート剤の配合比が、質量基準で0以上0.05未満であることが好ましい。

【0084】

また、本発明において、基 R^1 を有する分散剤とリン酸エステル系界面活性剤の合計配合量に対する、キレート剤の配合量の比が低いほうが、インキ組成物を筆記具に用いたときの線とびやかすれが少なくなる傾向にあり好ましい。具体的には、(キレート剤の配合量) / [(基 R^1 を有する分散剤の配合量) + (リン酸エステル系界面活性剤の配合量)] が0.025以下であることが好ましく、0.005以下であることがより好ましく、ゼロであることが最も好ましい。

【0085】

基 R^1 を有する分散剤とリン酸エステル系界面活性剤とキレート剤の総含有率および、リン酸エステル系界面活性剤に対する、キレート剤の配合比が、上記数値範囲内であれば、インキ組成物は良好な安定性を呈し、そのインキ組成物を用いることによって良好な筆跡が得られるので、より好ましい。

【0086】

また、基 R^1 を有する分散剤とリン酸エステル系界面活性剤とキレート剤の総含有率および、基 R^1 を有する分散剤とリン酸エステル系界面活性剤の合計配合量に対する、キレート剤の配合量の比が上記数値範囲内であれば、インキ組成物は特に良好な安定性を呈することから、そのインキ組成物を用いることによって良好な筆跡が得られるため、最も好ましい。

【0087】

本発明によるインキ組成物のpHは6～10が好ましい。これは、pH値が6未満の酸性側に近づくと、インキ組成物の経時安定性が劣化することがあり、また、本発明のインキ組成物をボールペンや万年筆などに用いた場合にはインキ組成物が接触する金属部材の腐食がおこりやすく、また、pH値が10を超えて強アルカリ側に近づくと、インキ組成物の褪色や変色が起きやすい傾向があり、良好な筆跡が得られ難いためである。また、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子が着色剤で着色され、スチレン-アクリロニトリル着色樹脂粒子として用いられる場合、インキ組成物の経時安定性や、発色良好で線とびやかすれなどが改善された良好な筆跡が得られるなど筆記性の向上を特に考慮すると、pH値は7～9であることが好ましい。なお、本発明において、pH値は、IM-40S型pHメーターを用いて、20℃にて測定した値を示すものである。

【0088】

<分散体の製造方法>

本発明による分散体の調製方法は、特に限定されるものではないが、以下のように調製することができる。スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子またはスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子分散液と、分散剤と、水と、所望により任意の添加剤とを、均一に混合させ、混合液を作製する。ここで用いられるスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子は、乳化重合により得られたものであることが好ましい。上記混合液に、着色剤、着色剤水溶液、または着色剤水性分散液を添加し、分散処理をすることによって製造する。スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の分散液は一般的に入手が容易であり、また分散処理が容易になるので粒子の分散液を用いることが好ましい。なお、粒子の分散液は、水性分散媒を含んでなるものが好ましい。

分散処理は、加温条件下で行うことが好ましい。より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上の温度条件下で行うことが好ましい。温度は分散処理の進行に応じて

変化させることもできる。温度の上限は特に限定されないが、例えば90℃以下で行うことにより、特別な設備なしに分散処理を行うことが可能となる。具体的にはスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を含む混合液を、20～30℃で、プロペラ攪拌機により攪拌しながら、着色剤、着色剤水溶液、または着色剤水性分散液を添加し、均一な混合液とする。その後、徐々に昇温させ、70～80℃で1～24時間攪拌してスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を着色させ、分散体を作製することができる。なお、分散処理にはプロペラ攪拌機、高速剪断攪拌機、ホモジナイザーなどの各種攪拌機を用いることができる。

【0089】

<インキ組成物の製造方法>

本発明によるインキ組成物の調製方法は、特に限定されるものではないが、着色剤と、分散剤と、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子、またはスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子分散液と、水と、必要に応じてその他の成分を添加して、インキ組成物とすることが好ましい。このとき、混合順序は特に限定されない。

また、本発明によるインキ組成物は、あらかじめ調製された分散体と、必要に応じてその他の成分を添加して、調製されることが好ましい。安定状態のスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子に他成分を順次添加することで分散安定性を保ちつつインキ組成物を得ることができ、該インキ組成物の分散安定性はより向上し、筆跡の発色性、ペン先からのインキ吐出性をも向上させることができるため、効果的である。このような方法によれば、インキ組成物の分散安定性および筆跡の発色性をさらに向上させることができるため好ましい。

【0090】

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、プロペラ攪拌、ホモディスパー、またはホモミキサー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。

【0091】

<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の構造、形状は特に限定されるものではなく、従来より汎用なものが適用でき、繊維チップ、フェルトチップ、プラスチックチップまたはボールペンチップなどをペン先としたマーキングペンやボールペン、金属製のペン先を用いた万年筆などの各種筆記具に用いることができる。

【0092】

また、本発明による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、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であってもよい。

【0093】

また、本発明によるインキ組成物を用いることができる筆記具は、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沒式ボールペンが挙げられる。

【0094】

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の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、(機構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給する機構、(機構2) くし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、(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、および(機構4) インキ流量調節部材なしに直接、インキ組成物をペン先に供給する機構などを挙げることができる。

【0095】

本発明による筆記具用水性インキ組成物をボールペンに充填した場合のボールペンの仕様について検討したところ、水性ボールペンの100mあたりのインキ消費量をA (mg)、前記ボール径をB (mm)とした場合、 $150 \leq A/B \leq 500$ の関係とすることが好ましく、 $250 \leq A/B \leq 450$ の関係とすることが好ましい。これは、上記範囲とすることで、ボール径に対して、適正なインキ消費量とすることで、インキ流動性を良好とし、筆跡カスレなどを抑制することで、良好な筆跡が得られやすいためである。

【0096】

なお、インキ消費量については、20℃、筆記用紙JIS P3201筆記用紙上に筆記角度65°、筆記荷重100gの条件にて、筆記速度4m/分の速度で、試験サンプル5本を用いて、らせん筆記試験を行い、その100mあたりのインキ消費量の平均値を、100mあたりのインキ消費量と定義する。また、ボール径については、特に限定されないが、一般に0.1～2.0 (mm)程度のボールを用いる。

10

【0097】

また、ボールペンチップの仕様については、ボールペンチップ中のボールの縦軸方向の移動可能量(クリアランス)を、20～50μmとするのが好ましく、30～45μmとすることが好ましい。これは、上記範囲であれば、インキ吐出量を適切に調整し、線とびやカスレなどを抑制することで、良好な筆跡が得られやすいためであり、さらにクリアランスが上記範囲内であれば、前記の比A/Bも調整しやすい。

ボールペンチップのボールの縦軸方向への移動可能量(クリアランス)とは、ボールがボールペンチップ本体の縦軸方向への移動可能な距離を示す。

20

【実施例】

【0098】

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。

【0099】

<実施例101～110および比較例101～103：分散体>

表1に示す通りに原料を配合して、実施例101～110および比較例101～103の分散体を調整した。なお、表中の組成の数値は、質量%を示す。

調製は、例えば、実施例101の分散体は以下の通りに行った。分散剤と、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の水分散液と、防腐剤と、水溶性有機溶剤と、pH調整剤と、水とを均一に混合させて得られた混合液に、着色剤を均一に溶解させた水溶液を、常温下、攪拌しながら添加させ、均一な混合液とした。その後、徐々に昇温させ、80℃、2時間攪拌してスチレン-アクリロニトリル樹脂粒子を着色させ、分散体を作製した。

30

【0100】

得られた分散体を以下の方法で評価した。得られた結果は、表1に示す通りである。

分散性

実施例101～110および比較例101～103の分散体を、それぞれスライドガラスに採取し、光学顕微鏡を用いて観察し、下記評価基準で、分散体の分散性を評価した。

なお、分散体の粘度は、E型回転粘度計(機種：DV-II+Pro、ローター：CPE-42、ブルックフィールド社製)により、20℃環境下にて剪断速度19.2sec⁻¹(回転数5rpm)の条件にて測定した。

40

A：凝集体が確認されず、均一に分散されていた。

B：凝集体は確認されないが、分散体の増粘が確認された。

C：凝集体が確認された。

分散安定性

実施例101～110および比較例101～103の分散体を、直径15mmの密閉ガラス試験管に入れて、50℃、30日間放置した後、それぞれの分散体をスライドガラスに採取し、光学顕微鏡を用いて観察し、下記評価基準で分散体の分散安定性を評価した。

なお、分散体の粘度は、E型回転粘度計(機種：DV-II+Pro、ローター：CPE-42、ブルックフィールド社製)により、20℃環境下にて剪断速度19.2sec⁻¹(回転数5rpm)の条件にて測定した。

50

E-42、ブルックフィールド社製)により、20℃環境下にて剪断速度19.2 sec-1 (回転数5 rpm)の条件にて測定した。

A:凝集体が確認されず、均一に分散された状態を保っていた。

B:分散体の増粘、または分離等がわずかに確認されたが実用可能なレベルであった。

C:凝集体が確認された。

分散性(総合評価)

A+:分散体として、良好な状態であった。

A:分散体として、実用上問題のないレベルであった。

B:分散体として、使用可能なレベルであった。

C:分散体として、実用不可能なレベルであった。

【0101】

【表1】

表1

		実施例										比較例		
		101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	101	102	103
組成	スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の水分散液	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	分散剤A	2.0												
	分散剤B		2.0											
	分散剤C			2.0										
	分散剤D				2.0									
	分散剤E					2.0								
	分散剤F						2.0							
	分散剤G							2.0						
	分散剤H								2.0					
	分散剤I									2.0				
	分散剤J										2.0			
	分散剤K											2.0		
	分散剤L												2.0	
	着色剤A	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	着色剤B	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	防腐剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	pH調整剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	水溶性有機溶剤A	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	水溶性有機溶剤B	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
評価	分散性(総合評価)	A	A+	A	A	A	A	B	A+	B	A+	C	C	C
	分散性	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	C	C	C
	分散安定性	B	A	B	B	B	B	B	A	B	A	C	C	C

表中、

スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の水分散液:スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子50%水分散液、スチレン-アクリロニトリル樹脂粒子の平均粒子径0.4 μm

分散剤A:ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「ノイゲンEA-87」(第一工業製薬株式会社)、HLB値10.6、

分散剤B:ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「ノイゲンEA-137」

(第一工業製薬株式会社)、H L B 値 1 3 . 0、
 分散剤 C : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「ノイゲン E A - 1 5 7」
 (第一工業製薬株式会社)、H L B 値 1 4 . 3、
 分散剤 D : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「ノイゲン E A - 1 6 7」
 (第一工業製薬株式会社)、H L B 値 1 4 . 8、
 分散剤 E : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「ノイゲン E A - 1 7 7」
 (第一工業製薬株式会社)、H L B 値 1 5 . 6、
 分散剤 F : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「ノイゲン E A - 1 9 7 D」
 (第一工業製薬株式会社)、H L B 値 1 7 . 5、
 分散剤 G : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「ノイゲン E A - 2 0 7 D」
 (第一工業製薬株式会社)、H L B 値 1 8 . 7、
 分散剤 H : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「エマルゲン A - 6 0」
 (花王株式会社)、H L B 値 1 2 . 8、
 分散剤 I : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル「エマルゲン A - 5 0 0」
 (花王株式会社)、H L B 値 1 8 . 0、
 分散剤 J : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステル「プライサーフ A L」
 (第一工業製薬株式会社)、
 分散剤 K : ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル「プライサーフ A 2 1 9 B」
 (第一工業製薬株式会社)、
 分散剤 L : β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、
 着色剤 A : C . I . ベーシックバイオレット 1 1 : 1、
 着色剤 B : C . I . ベーシックレッド 1 : 1、
 防腐剤 : 1 , 2 -ベンゾイソチアゾリン-3-オン、
 p H 調整剤 : トリエタノールアミン、
 水溶性有機溶剤 A : グリセリン
 水溶性有機溶剤 B : エチレングリコール

【0102】

<実施例 1 1 1 および 1 1 2 : 分散剤の含有量を変更>

実施例 1 0 2 および 1 1 0 に対して、それぞれ分散剤 B および J の含有量を 2 . 0 から 4 . 0 質量%に変更した以外は、同様にして、実施例 1 1 1 および 1 1 2 の分散体を調製した。得られた分散体の評価結果は、それぞれ実施例 1 0 2 および 1 1 0 と同等であった。

【0103】

<実施例 1 1 3 ~ 1 1 6 : 着色剤を変更>

実施例 1 0 2 および 1 1 0 に対して、着色剤 A 0 . 6 質量%および着色剤 B 0 . 6 質量%を、C . I . ベーシックバイオレット 1 5 1 . 0 質量%に変更した以外は、同様にして、実施例 1 1 3 および 1 1 4 の分散体を調製した。得られた分散体の評価結果は、それぞれ実施例 1 0 2 および 1 1 0 と同等であった。

また、実施例 1 0 2 および 1 1 0 に対して、着色剤 A 0 . 6 質量%および着色剤 B 0 . 6 質量%を、ピグメントブルー 1 5 : 3 1 . 0 質量%に変更した以外は、同様にして、実施例 1 1 5 および 1 1 6 の分散体を調製した。得られた分散体の評価結果は、それぞれ実施例 1 0 2 および 1 1 0 と同等であった。

【0104】

<実施例 2 0 1 ~ 2 1 6 および比較例 2 0 1 ~ 2 0 3 : インキ組成物>

上記で調製した分散体(実施例 1 0 1 ~ 1 1 6 および比較例 1 0 1 ~ 1 0 3)を用いて、表 2 に示す通りに原料を配合して、実施例 2 0 1 ~ 2 1 6 および比較例 2 0 1 ~ 2 0 3 のインキ組成物を調整した。なお、表中の組成の数値は、質量%を示す。

【0105】

例えば実施例 2 0 1 のインキ組成物は、以下の通りに調製した。実施例 1 0 1 の分散体、デキストリン、潤滑剤、防錆剤、防腐剤、p H 調整剤、水溶性有機溶剤、水、をマグネ

ットホットスターラーで加温攪拌などして、ベースインキを作製した。

【0106】

その後、作製したベースインキを加温しながら、インキ粘度調整剤（剪断減粘性付与剤）であるサクシノグリカンを投入して、ホモジナイザー攪拌機を用いて均一な状態となるまで十分に混合攪拌した後、濾紙を用いて濾過を行い、インキ組成物を得た。

【0107】

得られたインキ組成物を以下の通りの方法で評価した。得られた結果は表2のとおりであった。

【0108】

なお、実施例202のインキ組成物をIM-40S型pHメーター（東亜ディーケーケー株式会社製）を用いて、20℃におけるインキ組成物のpH値を測定した結果、pH値は8.2であった。また、インキ組成物の粘度をE型回転粘度計（機種：DV-II+Pro、ローター：CPE-42、ブルックフィールド社製）により、20℃環境下にて剪断速度 1.92 sec^{-1} （回転数0.5rpm）の条件にてインキ粘度を測定したところ、 $1540\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

【0109】

分散安定性試験

実施例201～実施例216、比較例201～203のインキ組成物を直径15mmの密閉ガラス試験管に入れて、50℃、30日間放置した後、それぞれのインキ組成物をスライドガラスに採取し、光学顕微鏡を用いて観察し、下記評価基準でインキ組成物の分散安定性を評価した。評価は表2にまとめたとおりであった。

A：凝集体が確認されず、均一に分散されている良好な状態。

B：凝集体がわずかに確認されたが、実用上問題のないレベルであった。

C：凝集体が確認され、実用上懸念の残るレベルであった。

D：凝集体の沈降が見られた。

【0110】

筆記性能試験

実施例201～実施例216、および比較例201～203のインキ組成物（1.0g）を、直径0.7mmの超硬合金製ボールを回転自在に抱持したボールペンチップ（ボールの縦軸方向の移動量（クリアランス） $30\text{ }\mu\text{m}$ ）を先端に有するインキ収容体の内部に充填させたレフィルを作製し、このレフィルを株式会社パイロットコーポレーション製のゲルインキボールペン（商品名：G-2）に装着し、ボールペンを得た。得られたボールペンを試験用ボールペンとし、以下の筆記性能試験を行った。

【0111】

筆記可能であることを確認した試験用ボールペンを用いて、手書きで、試験用紙（JIS P3201、筆記用紙A）に螺旋状の丸を連続筆記し、得られた筆跡の状況を目視にて確認し、下記評価基準で筆記性能を評価した。結果は表2にまとめたとおりであった。

A+：筆跡は発色良好で線とびやカスレなどない、良好な筆跡が得られた。

A：筆跡に線とびやカスレが極わずかに確認されたが、発色良好な筆跡が得られた。

B：筆跡に線とびやカスレがわずかに確認されたが、発色良好な筆跡が得られた。

C：筆跡に線とびやカスレが確認されたが、実用上問題のないレベルであった。

D：筆跡に線とびやカスレが多数確認されたり、良好な筆跡が得られなかったり、筆記不能となるものが見られた。

【0112】

経時安定性試験

筆記性能試験に用いた試験用ボールペンを、ペン先を下にした状態で、50℃、30日間放置した後、手書きで、試験用紙（JIS P3201、筆記用紙A）に螺旋状の丸を連続筆記し、得られた筆跡の状況を目視にて確認し、下記評価基準で筆記性能を評価した。結果は表2にまとめたとおりであった。

A+：筆跡は発色良好で線とびやカスレなどない、良好な筆跡が得られた。

- A：筆跡に線とびやカスレが極わずかに確認されたが、発色良好な筆跡が得られた。
 B：筆跡に線とびやカスレがわずかに確認されたが、発色良好な筆跡が得られた。
 C：筆跡に線とびやカスレが確認されたが、実用上問題のないレベルであった。
 D：筆跡に線とびやカスレが多数確認されたり、良好な筆跡が得られなかったり、筆記不能となるものが見られた。

【0 1 1 3】

【表 2】

表2

		実施例																比較例		
		201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	1	2	3
組成	実施例101	50.0																		
	実施例102		50.0																	
	実施例103			50.0																
	実施例104				50.0															
	実施例105					50.0														
	実施例106						50.0													
	実施例107							50.0												
	実施例108								50.0											
	実施例109									50.0										
	実施例110										50.0									
	実施例111											50.0								
	実施例112												50.0							
	実施例113													50.0						
	実施例114														50.0					
	実施例115															50.0				
	実施例116																50.0			
	比較例101																	50.0		
	比較例102																		50.0	
	比較例103																			50.0
	デキストリン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	サクシノグリカン	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	潤滑剤A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	潤滑剤B																			1.0
	防錆剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	pH調整剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	水溶性有機溶剤B	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	キレート剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
評価	分散安定性試験	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D
	筆記性能試験	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A	A+	A	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+	C	C	D
	経時安定性試験	A	A+	A	A	A	A	A	A+	A	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+	D	D	D

表中、

デキストリン：デキストリン、質量平均分子量100,000、サンデックシリーズ（三和デンブン工業株式会社）、

サクシノグリカン：サクシノグリカン、三晶株式会社

潤滑剤A：ポリオキシエチレンアルキル（C₁₂、C₁₃）エーテルリン酸エステル「プライサーフA208N」（第一工業製薬株式会社）、HLB値7

潤滑剤B：ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル「プライサーフA21

9 B」(第一工業製薬株式会社)、HLB値16.2

防錆剤：ベンゾトリアゾール

防腐剤：1,2-ベンゾイソチアゾリナー3-オン

pH調整剤：トリエタノールアミン

水溶性有機溶剤B：エチレングリコール

キレート剤：エチレンジアミン四酢酸

【0114】

＜実施例217～222：インキ組成物において多糖類を変更＞

実施例202および210に対して、デキストリンを質量平均分子量が30,000のデキストリン(サンデックシリーズ(三和デンプン工業株式会社))に変更した以外は、同様に、実施例217および218のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例202および210と同等であった。

実施例202および210に対して、サクシノグリカンエキサンタンガム(三晶株式会社)に変更した以外は、同様に、実施例219および220のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例202および210と同等であった。

【0115】

実施例202および210に対して、デキストリンを含まないこと以外は、同様に、実施例221および222のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例202および210と同等であった。

試験用ボールペンのペン先を大気に晒した状態で、50℃、全乾の条件下で1日放置した後、試験用紙に文字(文字の大きさは縦横8mm)を連続筆記し、筆跡が認識できる程度に復帰するまでの文字数を数えたところ、デキストリンを含んでなる実施例202、実施例210のインキ組成物を用いたボールペンは、デキストリンを含まない実施例221および222のインキ組成物を用いたボールペンに比べ、復帰するまでの文字数が少なく、耐ドライアップ性能が優れる傾向にあった。

【0116】

＜実施例223～228：インキ組成物において潤滑剤を変更＞

実施例202および210に対して、潤滑剤Aを、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル「プライサーフA215C」(第一工業製薬株式会社)、HLB値11.5、に変更した以外は、同様に、実施例223および224のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例202および210と同等であった。

実施例202および210に対して、潤滑剤Aを、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステル「プライサーフAL」(第一工業製薬株式会社)、HLB値5.6、に変更した以外は、同様に、実施例225および226のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例202および210と同等であった。

実施例202および210に対して、潤滑剤Aを、上記潤滑剤Bに変更した以外は、同様に、実施例227および228のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例202および210と同等であった。

【0117】

＜実施例229～232：インキ組成物においてさらに樹脂粒子を追加＞

実施例202および210に対して、さらにベンゾグアナミンホルムアルデヒド縮合物(「エポスターM05」、粒子径5μm、株式会社日本触媒製)0.2質量%となるように添加したこと以外は、同様に、実施例229および230のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例202および210と同等であった。

実施例202および210に対して、さらにオレフィン樹脂粒子(「ケミパールM200」、三井化学株式会社)0.2質量%となるように添加したこと以外は、同様に、

実施例 229 および 230 のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例 202 および 210 と同等であった。

さらに、試験用ボールペンの軸筒部分に 40 g の重りを付け、ボールペンチップを吐出させて下向きにし、ボールペンチップのボールがボールペン用陳列ケースの底部に当接させた状態を保ち、20℃、65%RH の環境下に 1 日放置し、ボールペンチップ先端からのインキ漏れ量を測定してインキ漏れ試験を行ったところ、樹脂粒子（スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を除く）を含んでなる実施例 229～232 のインキ組成物を用いたボールペンは、樹脂粒子（スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子を除く）を含んでいないインキ組成物を用いたボールペンに比べ、インキ漏れ量は少なく、実施例 229～232 のインキ組成物を用いたボールペンは、分散安定性、筆記性能、経時安定性に優れ、さらにはペン先からのインキ漏れをも抑制できる優れたボールペンであることがわかった。

10

【0118】

＜実施例 233～236：インキ組成物においてキレート剤を変更＞

実施例 223 よび 224 に対して、キレート剤（エチレンジアミン四酢酸）を 0.01 質量% となるように添加したこと以外は、同様にして、実施例 233 および 234 のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例 223 および 224 と同等であった。

実施例 223 および 224 に対して、キレート剤を含まないこと以外は、同様にして、実施例 235 および 236 のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物の評価結果は、それぞれ実施例 223 および 224 と同等であった。なお、実施例 233 および 234 は、実施例 223 および 224 に比べて、安定なインキ吐出性を有しており、実施例 235 および 236 はさらに安定なインキ吐出性を有していた。

20

【0119】

＜実施例 301：分散体を含まないインキ組成物＞

下記の配合組成および方法により、実施例 301 のインキ組成物を得た。

- ・スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の水分散液（スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子 50% 水分散液、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子の平均粒子径 0.4 μm） 40.0 質量%
- ・ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステル「プライサーフ AL」（第一工業製薬株式会社） 2.0 質量%
- ・着色剤 A：C. I. ベーシックバイオレット 11：1 0.3 質量%
- ・着色剤 B：C. I. ベーシックレッド 1：1 0.3 質量%
- ・デキストリン：質量平均分子量 100,000、サンデックシリーズ（三和デンプン工業株式会社） 1.0 質量%
- ・サクシノグリカン（三晶株式会社） 0.4 質量%
- ・防錆剤：ベンゾトリアゾール 0.5 質量%
- ・防腐剤：1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン 0.105 質量%
- ・pH 調整剤：トリエタノールアミン 2.25 質量%
- ・水溶性有機溶剤：エチレングリコール 13.0 質量%
- ・水溶性有機溶剤：グリセリン 3.0 質量%
- ・水 残部

30

40

【0120】

上記のサクシノグリカン以外の各成分をマグネットホットスターラーで加温攪拌などして、ベースインキを作製した。その後、上記作製したベースインキを加温しながら、サクシノグリカンを投入して、ホモジナイザー攪拌機を用いて均一な状態となるまで十分に混合攪拌した後、濾紙を用いて濾過を行い、インキ組成物を得た。

得られたインキ組成物を上記と同様に評価した。得られた評価結果は、分散安定性試験、筆記性能試験、および経時安定性試験については、いずれも比較例 201～203 に比較すると優れていたが、実施例 226 と比較すると、分散安定性試験は同等、筆記性能試験は同等、経時安定性試験はやや劣るという結果であった。つまり、この予め分散処理を

50

行った分散体を含まないインキ組成物は、経時安定性の評価が、分散体を含んでなるインキ組成物と比較すると、低い結果であった。これは、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子と特定の分散剤との組み合わせによって分散安定性などは改良されるが、着色剤とスチレンーアクリロニトリル樹脂粒子との分散処理が予めされていないことによって、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子に対する着色剤の浸透、吸着が不十分であり、経時的な安定性の改良効果が相対的に小さくなったためと考える。

また、分散体を含まない実施例 301 に対して、分散体を含む実施例 226の方が耐水性に優れていた。これは、上述のように、分散体を含むインキ組成物は、分散処理が予めされていることから、スチレンーアクリロニトリル樹脂粒子に浸透、吸着されていない着色剤が少ないためと考える。しかしながら、実施例 301 は特定の分散剤を含むために、染料を単独で用いた従来のインキ組成物に比べて、良好な耐水性を示すものであった。

10

【0121】

＜実施例 401、402、および比較例 401：マーキングペン用インキ組成物＞

下記の配合組成および方法により実施例 401 のインキ組成物を得た。

- ・実施例 102 の分散体 45.0 質量%
- ・浸透剤：ニッコール PBC-34 1.0 質量%
- ・防腐剤：1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン 0.1 質量%
- ・水溶性有機溶剤：グリセリン 20.0 質量%
- ・水 残部

分散体と、浸透剤と、防腐剤と、水溶性有機溶剤とを添加し、プロペラ攪拌により混合してインキ組成物を得た。得られたインキ組成物を IM-40S 型 pH メーター（東亜ディーケーケー株式会社製）を用いて、20℃におけるインキ組成物の pH 値を測定した結果、pH 値は 8.0 であった。

20

【0122】

実施例 401 に対し、分散体を、実施例 110 の分散体に変更した以外は、同様にして、インキ組成物 402 を得た。

【0123】

実施例 401 の配合組成のうち、分散体を比較例 103 の分散体に変更した以外は、同様にして、比較例 401 のインキ組成物を得た。得られたインキ組成物を IM-40S 型 pH メーター（東亜ディーケーケー株式会社製）を用いて、20℃におけるインキ組成物の pH 値を測定した結果、pH 値は 8.0 であった。

30

【0124】

得られた実施例 401、402、および比較例 401 のインキ組成物を、直径 15 mm の密閉ガラス試験管に入れて、50℃、30日間放置した後、それぞれのインキ組成物をスライドガラスに採取し、光学顕微鏡を用いて観察したところ、実施例 401 および 402 のインキ組成物は、比較例 401 のインキ組成物に比べ、均一に分散されている状態であった。

【0125】

また、実施例 401、402、および比較例 401 のインキ組成物を、ポリエステルスライバーを合成樹脂フィルムで被覆したインキ吸蔵体内に含浸させ、ポリプロピレン樹脂からなる軸筒内に収容し、ホルダーを介して軸筒先端部にポリエステル繊維からなるマーキングペンチップ（チゼル型）を接続状態に組み立て、キャップを装着してマーキングペンを得た。

40

【0126】

得られたマーキングペンを試験用筆記具とし、手書きにて螺旋状の丸を連続筆記し、得られた筆跡の状況を確認したところ、実施例 401 および 402 のインキ組成物を用いた試験用筆記具により得られた筆跡は、比較例 401 のインキ組成物を用いた試験用筆記具により得られた筆跡に比べ、カスレが少なく、発色良好なものであった。また、試験用筆記具を、ペン先を下にした状態で、50℃、30日間放置した後、手書きで、試験用紙（JIS P3201、筆記用紙 A）に螺旋状の丸を連続筆記し、得られた筆跡の状況を目

50

視にて確認したところ、実施例 401 および 402 のインキ組成物を用いた試験用筆記具により得られた筆跡は、比較例 401 のインキ組成物を用いた試験用筆記具により得られた筆跡に比べ、線とびやカスレが少なく、良好なものであった。

【0127】

以上より、本発明によるインキ組成物は、分散安定性に優れており、インキ組成物中の成分が沈降、凝集することなく、均一に分散され、かすれや線とびなどなく発色良好な筆跡をもたらすなど、筆記性能にも優れ、さらに、経時安定性にも優れ、種々な色彩の筆記具に応用しやすいものであることが確認され、さらには、インキ組成物を用いた筆記具は、筆記具として優れたものであることがわかった。

【産業上の利用可能性】

10

【0128】

本発明による分散体を含んでなるインキ組成物は、水性ボールペン等の筆記具に用いることができ、インキ組成物が収容されてなる筆記具は、優れた特性をもたらすことができるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 4 3 K 5/00 (2006.01) B 4 3 K 5/00 1 1 0

(72)発明者 戸 塚 太 郎
東京都中央区京橋二丁目 6 番 2 1 号 株式会社パイロットコーポレーション内

(72)発明者 柴 田 義 博
東京都中央区京橋二丁目 6 番 2 1 号 株式会社パイロットコーポレーション内

F ターム(参考) 2C350 GA01 GA03 GA04 HA01 HA11 HA15 KA01 KA03 KC05 KC11
KD09 KF05 NA19 NA21 NC44
4J037 CB07 DD05
4J039 AD03 AD11 AE07 BC56 BE01 BE02 BE22 BE30 CA06 EA15
EA16 EA17 EA35 EA38 GA27