

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月22日(22.12.2022)



(10) 国際公開番号

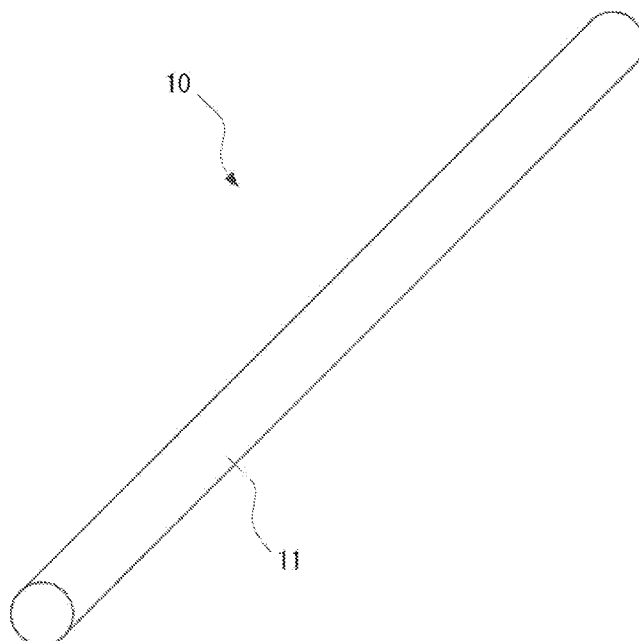
WO 2022/264643 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 13/00 (2006.01) *B43K 19/18* (2006.01)
B43K 19/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/016268
- (22) 国際出願日: 2022年3月30日(30.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-101630 2021年6月18日(18.06.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱鉛筆株式会社
(**MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED**)
[JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井5丁目2番37号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村田 達哉 (**MURATA, Tatsuya**);
〒3758501 群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社 群馬工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: NON-BAKED PENCIL LEAD AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 非焼成鉛筆芯及び非焼成鉛筆芯の製造方法

[図1]



(57) Abstract: This non-baked pencil lead comprises a water soluble polymer, a crosslinking agent, and a powder, and is characterized in that the water soluble polymer is selected from the group consisting of carboxymethylcellulose salts, starches, polyvinyl alcohols, and xanthan gums, and that the crosslinking agent is selected from the group consisting of acids, polyamide epoxies, polyacrylamides, titanium alkoxides, and glyoxals.

[続葉有]



WO 2022/264643 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 水溶性高分子と、架橋剤と、粉体とを含む非焼成鉛筆芯であって、前記水溶性高分子はカルボキシメチルセルロース塩、澱粉、ポリビニルアルコール及びキサンタンガムから成る群から選ばれ、前記架橋剤は酸、ポリアミドエポキシ、ポリアクリルアミド、チタンアルコキシド及びグリオキサールから成る群から選ばれることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：非焼成鉛筆芯及び非焼成鉛筆芯の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非焼成鉛筆芯及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、焼成鉛筆芯は、黒鉛と粘土を混練して芯を形成し、1,000℃付近の高温で粘土を焼結させて、芯体を得たのち、その芯体に生じた細孔にオイル等を含浸させて製造するのが一般的である。このような焼成鉛筆芯は、含浸させたオイルにより黒鉛が紙面に定着し、消しゴムによる消去性が良好なので、広く使用されている（たとえば、特開2007-138031号公報）。しかし、焼成鉛筆芯は結合材の粘土を焼結させるために1,000℃付近の加熱が必要であり、エネルギーがかかる。

[0003] また、従来の非焼成鉛筆芯は、ワックス又は樹脂を結合材としており、各種無機系又は有機系顔料と混練し、押出成形機などにより芯状に成形後、必要に応じて乾燥処理を施すなどして製造される（たとえば、特開2012-52109号公報）。このような非焼成鉛筆芯は結合材がワックス又は樹脂であり、強度に乏しいことがある。したがって、先端を尖らせた場合、筆記時に十分な先端強度は得られないことがある。また、消しゴムによる消去性はほとんどない。

[0004] 一方、結合材にカルボキシメチルセルロース塩を用いることによって、非焼成鉛筆芯が高湿度下においても書き味及び着色性を損なうことなく、吸湿による芯の膨張が生じなくなるとの技術もある（特開平11-335617号公報）。しかしながら、吸湿による強度低下が生じやすいという問題があった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本願の各実施態様は、従来の方法では得られなかった、先端を尖らせても

十分な筆記時の強度があり、吸湿による劣化が少なく、消去性を有するとともに、筆記描線の濃度向上と、定着性の向上とを両立させた非焼成鉛筆芯を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本願の第1態様の非焼成鉛筆芯は、水溶性高分子と、架橋剤と、粉体とを含み、前記水溶性高分子はカルボキシメチルセルロース塩、澱粉、ポリビニルアルコール及びキサンタンガムから成る群から選ばれ、前記架橋剤は酸、ポリアミドエポキシ、ポリアクリルアミド、チタンアルコキシド及びグリオキサルから成る群から選ばれることを特徴とする。
- [0007] 本願の第2態様の非焼成鉛筆芯は、前記水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース塩であり、前記架橋剤が酸であることを特徴とする。
- [0008] 本願の第3態様の非焼成鉛筆芯は、第2態様の構成に加え、前記酸は、有機酸であることを特徴とする。
- [0009] 本願の第4態様の非焼成鉛筆芯は、第3態様の構成に加え、前記有機酸は、高分子酸であることを特徴とする。
- [0010] 本願の第5態様の非焼成鉛筆芯は、第1態様から第4態様までのいずれかの構成に加え、前記粉体は、体質材及び顔料のうち少なくとも一方であることを特徴とする。
- [0011] 本願の第6態様の非焼成鉛筆芯は、第1態様から第5態様までのいずれかの構成に加え、さらにセルロースを含むことを特徴とする。
- [0012] 本願の第7態様の非焼成鉛筆芯は、第1態様から第6態様までのいずれかの構成に加え、成形後の芯体は多孔質であることを特徴とする。
- [0013] 本願の第8態様の非焼成鉛筆芯の製造方法は、水溶性高分子と、架橋剤と、粉体との混合物を調製する工程、及び、前記混合物を芯体へ成形する工程を含み、前記成形する工程において、前記水溶性高分子と、前記架橋剤とを反応させて架橋させることを特徴とする。
- [0014] 本願の第9態様の非焼成鉛筆芯の製造方法は、第8態様の構成に加え、前記水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース塩であり、前記架橋剤が酸で

あることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本願の各実施態様は、上記のように構成されているので、従来の方法では得られなかった、先端を尖らせても十分な筆記時の強度があり、吸湿による劣化が少なく、消去性を有するとともに、筆記描線の濃度向上と、定着性の向上とを両立させた非焼成鉛筆芯を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施形態の非焼成鉛筆芯の外観を模式的に示す斜視図である。

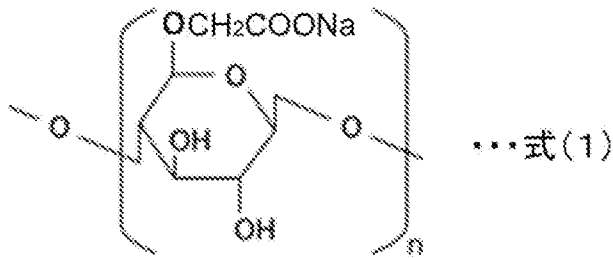
発明を実施するための形態

[0017] 本願の実施形態の非焼成鉛筆芯は、水溶性高分子と、架橋剤と、粉体とを含み、前記水溶性高分子はカルボキシメチルセルロース塩、澱粉、ポリビニルアルコール及びキサントガムから成る群から選ばれ、前記架橋剤は酸、ポリアミドエポキシ、ポリアクリルアミド、チタンアルコキシド及びグリオキサールから成る群から選ばれる。望ましくは、前記水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース塩であり、前記架橋剤が酸である。

[0018] カルボキシメチルセルロース塩とは、セルロースの誘導体であって、セルロースの骨格を構成するグルコピラノースモノマーのヒドロキシ基の一部において、水素（-H）がカルボキシメチル基（-CH₂COOH）で置換されたカルボキシメチルセルロースにおいて、このカルボキシメチル基の末端の水素イオンが金属イオンで置換されたものをいう。この金属イオンとしては、たとえば、ナトリウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。たとえば、下記式（1）の構造式で表されるカルボキシメチルセルロースナトリウムがカルボキシメチルセルロース塩の例としてあげられる。

[0019]

[化1]



[0020] 酸は、有機酸又は無機酸のいずれでもよい。カルボキシメチルセルロースナトリウムのナトリウムイオンが酸で置換されることで、酸型カルボキシメチルセルロースとなり不溶化し吸湿が抑制される。

[0021] 本実施形態における粉体は、体質材及び顔料のうち少なくとも一方である。

[0022] 体質材としては、従来の非焼成鉛筆芯に使用されているものであれば、特に限定されるものではなく、いずれも使用することができる。たとえば、窒化ホウ素、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等の白色系体質材や、固形描画材の色相によっては、有色系の体質材も使用することができ、当然これら数種類の混合物も使用できる。特に、好ましくは、その物性、形状から窒化ホウ素、カオリン、タルクが挙げられる。

[0023] 顔料としては、たとえば、酸化チタン、鉄黒、カーボンブラック、紺青、群青、青色1号、弁柄、黄酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、青色2号、青色404号、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、DPPレッド、黄色4号、黄色5号、緑色3号等の顔料等が挙げられ、これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

[0024] 本実施形態における酸は、無機酸又は有機酸のいずれでもよいが、有機酸であることがより望ましい。

[0025] 有機酸は、酸性を示す有機化合物の総称であり、その多くは、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、アクリル酸等のカルボン酸である。本態様

での有機酸としてはこのカルボン酸のうち、炭化水素鎖に二重結合を1つ以上有する、アクリル酸等の不飽和カルボン酸が好ましい。

[0026] 上記の有機酸は、高分子酸であることが望ましい。すなわち、この高分子酸は、上記の有機酸のうち、複数分子の不飽和カルボン酸モノマーが、二重結合部分で重合化したものである。たとえば、アクリル酸 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) が重合化して分子量が25000程度となった下記式2の構造式で表されるポリアクリル酸が挙げられる。

[0027] $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n \cdots$ 式(2)

[0028] ここで、高分子酸の分子量については特に限定はないが、5000以上、1000000以下であることが望ましい。分子量が5000以上であることにより、カルボキシメチルセルロース酸塩を構成する個々のモノマーのナトリウムイオンが酸で置換される際、ポリマー同士が多数の箇所では架橋されることになり、結合の安定性が向上する。一方、分子量が1000000以下であることにより、粉体との混合が容易となる。

[0029] 上記の非焼成鉛筆芯は、下記の製造方法により製造することができる。すなわち、カルボキシメチルセルロース塩と、酸と、粉体との混合物を調製する工程、及び、前記混合物を芯体へ成形する工程を含み、前記成形する工程において、前記カルボキシメチルセルロース塩と、前記酸とを反応させて架橋させる。

[0030] たとえば、カルボキシメチルセルロース塩と、酸と、粉体とを混練して混合物を調製する。このとき必要に応じて溶剤を添加することもできる。調製により得られた混合物をプランジャー型、又はスクリュウ型押し出し機で鉛筆芯の形状に押し出し成形する。なお、溶剤を用いている場合は、その後その溶剤を乾燥(約40℃、24時間)除去する。この成形により、図1に示すような、略円筒形状の芯体11を有する非焼成鉛筆芯10が得られる。成形後の芯体は、粉体の微視的構造に由来する細孔を有する多孔質である。この細孔は、そのままであってもよいが、60~80℃で12時間加熱後、必要に応じて油脂類及び/又はワックス類を含浸させることとしてもよい。溶

剤としては、メタノール、エタノールなど低級アルコール又は水などを用いる。

[0031] この油脂類としては、常温で液状の油状物、たとえば、流動パラフィン、スピンドル油、シリコーン油、 α オレフィンオリゴマー、スクワラン等を好適に用いることができる。これらのうちでは、特にシリコーン油が良好で、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、環状ジメチルシリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、メチルスチリル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル等が例示される。

[0032] 上記の他、補助結合材として、ポリビニルアルコール、メチルセルロースなどの各種水溶性の有機高分子結合材を使用することもできる。また、上記の各成分の他、さらにセルロースを含むこととしてもよい。

[0033] 上記のような製造方法により、少なくともカルボキシメチルセルロース塩と、酸と、粉体とを混練、成形して成る非焼成鉛筆芯とすることによって、強度の吸湿劣化を抑えて、消去性を有する非焼成鉛筆芯を製造される。加えて、筆記描線の濃度向上と、定着性の向上とを両立できる。

実施例

[0034] 以下、各実施例及比較例を説明する。なお、以下の各実施例及び各比較例では、黒鉛としてCSP（日本黒鉛）を、また、タルクとしてハイミクロンHE5（竹原化学工業）を使用した。

[0035] [A] 実施例1～実施例9

(1) 原材料

実施例1～実施例9並びに比較例1及び比較例2の非焼成鉛筆芯の原材料は、以下の組成とした。

[0036] (1-1) 実施例1

実施例1の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを14質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF20LC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は8質量%

とした。また、酸としてのポリアクリル酸（アクアリックHL-415、日本触媒）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。なお、サンローズF20LCの25℃における1%粘性は150~250 mPa・mで、エーテル化度は0.55~0.65であった。

[0037] (1-2) 実施例2

実施例2の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを14質量%とした。また、全体量に対するカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF10MC、日本製紙）の、含有量は8質量%とした。また、全体量に対する酸としてのポリアクリル酸（アクアリックHL-415、日本触媒）の、含有量は8質量%とした。なお、サンローズF10MCの25℃における1%粘性は50~150 mPa・mで、エーテル化度は0.65~0.75であった。

[0038] (1-3) 実施例3

実施例3の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを14質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。また、酸としてのポリアクリル酸（アクアリックHL-415、日本触媒）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。なお、サンローズF30MCの25℃における1%粘性は250~350 mPa・mで、エーテル化度は0.65~0.75であった。

[0039] (1-4) 実施例4

実施例4の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを14質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF120MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。また、酸としてのポリアクリル酸（アクアリックHL-415、日本触媒）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。なお、サンローズF120MCの25℃における1%粘性は850~1,200 mPa・mで、エーテル化度は0.65~0.75であった。

[0040] (1-5) 実施例5

実施例5の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを14質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF20HC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。また、酸としてのポリアクリル酸（アクアリックHL-415、日本触媒）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。なお、サンローズF20HCの25℃における1%粘性は150~250 mPa・mで、エーテル化度は0.80~1.00であった。

[0041] (1-6) 実施例6

実施例6の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを14質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。また、酸としてのポリアクリル酸（アクアリックAS-58、日本触媒）の、全体量に対する含有量は8質量%とした。

[0042] (1-7) 実施例7

実施例7の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを20質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は5質量%とした。また、酸としてのクエン酸の、全体量に対する含有量は5質量%とした。

[0043] (1-8) 実施例8

実施例8の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを20質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は5質量%とした。また、酸としてのシュウ酸の、全体量に対する含有量は5質量%とした。

[0044] (1-9) 実施例9

実施例9の全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タ

ルクを20質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は5質量%とした。また、酸としての塩酸の、全体量に対する含有量は5質量%とした。

[0045] (1-10) 比較例1

全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを22質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は5質量%とした。なお、比較例1では、酸は含有させなかった。

[0046] (1-11) 比較例2

全体量に対する粉体の含有量は、黒鉛を70質量%、及び、タルクを14質量%とした。また、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）の、全体量に対する含有量は5質量%とした。なお、比較例2では、酸の代わりにポリアクリル酸ナトリウム（アクアリックDL-522）を用い、その全体量に対する含有量は8質量%とした。

[0047] (2) 非焼成鉛筆芯の製造

上記の実施例1～実施例9並びに比較例1及び比較例2の各々の原材料を混練した後、プランジャー型、又はスクリー型押出機で鉛筆芯の形状に押し出し成形し、非焼成鉛筆芯を得た。

[0048] (3) 曲げ強度測定

上記の実施例1～実施例9並びに比較例1及び比較例2のそれぞれの非焼成鉛筆芯について、曲げ強度を測定した。具体的には、各非焼成鉛筆芯について、23℃の温度下、支点間40mmで3点曲げ強度を測定し、折損した際の圧力（単位：MPa）を求めた。測定は、製造直後と、製造から72時間、温度35℃及び湿度80%の環境下に放置した後との2回行った。その結果を、下記表1に示す。なお、下記表1中の「強度低下率」は、製造直後の曲げ強度をXとし、製造3日後の曲げ強度をYとしたとき、下記式（3）で算出される数値Z（%）である。

[0049] $Z = (X - Y) / X \times 100 \dots$ 式(3)

[0050] [表1]

実施例／ 比較例	曲げ強度(MPa)		強度低下率 (%)
	製造直後	製造3日後	
実施例1	39.8	28.9	27.4
実施例2	48.0	38.2	20.5
実施例3	44.8	35.6	20.6
実施例4	42.5	37.3	12.2
実施例5	34.3	31.9	7.0
実施例6	36.6	27.6	24.5
実施例7	17.0	10.6	37.6
実施例8	21.3	16.5	22.7
実施例9	15.0	12.0	20.1
比較例1	35.0	14.8	57.7
比較例2	33.8	5.6	83.5

[0051] まず、原材料として酸を含まない比較例1では、強度低下率が57.7%と、製造直後の曲げ強度の半分を下回る結果となった。また、原材料として酸の代わりに塩（ポリアクリル酸ナトリウム）を使用した比較例2ではさらに強度低下率が83.5%と、曲げ強度の低下が顕著であった。

[0052] これに対し、実施例1～実施例9の非焼成鉛筆芯はいずれも、強度低下率が比較例を下回った。特に実施例5では強度低下率が7.0%と、ほぼ製造直後の曲げ強度を保っていた。

[0053] 上記の結果、実施例1～実施例9では、カルボキシメチルセルロース塩が酸により酸型カルボキシメチルセルロースとなって不溶化するため、空気中の水分との反応が抑制されたものと推測される。さらに、酸として高分子酸を使用した場合（実施例1～実施例5）、酸によるカルボキシメチルセルロース塩の不溶化に加え、高分子の直鎖部分との架橋によっても、酸型カルボキシメチルセルロースの安定化が図られていると推測される。

[0054] [B] 実施例10～実施例18

(4) 原材料

実施例10～実施例18及び比較例3～比較例5の非焼成鉛筆芯の原材料は、以下の組成とした。なお、以下に示す質量%表示は、全体量に対する含有量である。

[0055] (4-1) 実施例10

実施例10は、粉体として黒鉛を60質量%、水溶性高分子として澱粉（NSP-EA、日澱化学。以下同じ）を5質量%及びポリビニルアルコール（PVA-105、クラレ。以下同じ）を5質量%、架橋剤としての高分子有機酸としてポリアクリル酸（アクアリックHL-415、日本触媒。以下同じ）を5質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラック（MA-100、三菱ケミカル。以下同じ）を25質量%含有する組成とした。

[0056] (4-2) 実施例11

実施例11は、粉体として黒鉛を48質量%、水溶性高分子としてポリビニルアルコールを4質量%及びキサンタンガム（エコーガム、五協フード&ケミカル）を4質量%、架橋剤としてポリアクリル酸を4質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを35質量%、金属石鹼としてステアリン酸石鹼（L-I-S-T、日東化成工業。以下同じ）を5質量%含有する組成とした。

[0057] (4-3) 実施例12

実施例12は、粉体として黒鉛を47質量%、水溶性高分子として澱粉を6質量%及びポリビニルアルコールを6質量%、架橋剤としてポリアミドエポキシ（スマレーズレジジン650、田岡化学工業）を6質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを35質量%含有する組成とした。

[0058] (4-4) 実施例13

実施例13は、粉体として黒鉛を45質量%及びタルクを10質量%、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）を3質量%、澱粉を4質量%及びポリビニルアルコー

ルを4質量%、架橋剤としてポリアクリル酸を4質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを30質量%含有する組成とした。

[0059] (4-5) 実施例14

実施例14は、粉体として黒鉛を45質量%及びタルクを10質量%、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）を1質量%、澱粉を4質量%及びポリビニルアルコールを4質量%、架橋剤としてポリアクリル酸を4質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを30質量%、セルロースナノファイバー（TC-02X、日本製紙）を2質量%含有する組成とした。

[0060] (4-6) 実施例15

実施例15は、粉体として黒鉛を45質量%及びタルクを10質量%、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）を1質量%、澱粉を4質量%及びポリビニルアルコールを4質量%、架橋剤としてポリアクリル酸を4質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを30質量%、セルロース粉末（KCフロックW-400G、日本製紙）を2質量%含有する組成とした。

[0061] (4-7) 実施例16

実施例16は、粉体として黒鉛を47質量%、水溶性高分子として澱粉を6質量%及びポリビニルアルコールを6質量%、架橋剤としてポリアクリルアミド（ハーマイドPY、ハリマ化成）を6質量%含有し、他にカーボンブラックを30質量%、金属石鹼としてステアリン酸石鹼を5質量%含有する組成とした。

[0062] (4-8) 実施例17

実施例17は、粉体として黒鉛を50質量%及びタルクを6質量%、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）を2質量%、澱粉を5質量%及びポリビニルアルコールを5質量%、架橋剤としてチタンアルコキシド（オルガチックSTA-10、マツモトファインケミカル）を2質量%含有し、他に顔料としてカーボン

ブラックを30質量%含有する組成とした。

[0063] (4-9) 実施例18

実施例18は、粉体として黒鉛を50質量%及びタルクを6質量%、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）を2質量%、澱粉を5質量%及びポリビニルアルコールを5質量%、架橋剤としてグリオキサール（試薬、富士フィルム和光純薬）を2質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを30質量%含有する組成とした。

[0064] (4-10) 比較例3

比較例3は、粉体として黒鉛を60質量%及びタルクを10質量%、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（サンローズF30MC、日本製紙）を5質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを25質量%含有する組成とした。

[0065] (4-11) 比較例4

比較例4は、粉体として黒鉛を60質量%及びタルクを10質量%、架橋剤としてカルポリアクリル酸を5質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを25質量%含有する組成とした。

[0066] (4-12) 比較例5

比較例5は、粉体として黒鉛を55質量%及びタルクを10質量%、水溶性高分子として澱粉を5質量%及びポリビニルアルコールを5質量%含有し、他に顔料としてカーボンブラックを25質量%含有する組成とした。

[0067] (5) 非焼成鉛筆芯の製造

上記の実施例10～実施例18及び比較例3～比較例5の各々の原材料を混練した後、プランジャー型、又はスクリュウ型押出機で鉛筆芯の形状に押し出し成形し、非焼成鉛筆芯を得た。

[0068] (6) 曲げ強度測定

上記の実施例10～実施例18及び比較例3～比較例5のそれぞれの非焼成鉛筆芯について、前記(3)と同様に曲げ強度を測定した。その結果を、

下記表 2 に示す。

[0069] [表2]

実施例／ 比較例	曲げ強度 (MPa)		強度低下率 (%)
	製造直後	製造 3 日後	
実施例 1 0	30.8	30.3	1.6
実施例 1 1	44.2	44.1	0.3
実施例 1 2	32.2	29.5	8.5
実施例 1 3	55.5	51.1	7.9
実施例 1 4	30.9	29.5	4.7
実施例 1 5	59.2	58.5	1.2
実施例 1 6	22.8	20.7	9.3
実施例 1 7	24.0	22.1	7.7
実施例 1 8	15.7	14.7	6.1
比較例 3	32.2	15.3	52.5
比較例 4	18.5	6.1	66.9
比較例 5	29.3	20.5	30.0

[0070] まず、原材料として架橋剤を含まない比較例 3 では、強度低下率が 52.5%と、製造直後の曲げ強度の半分を下回る結果となった。同じく架橋剤を含まない比較例 5 でも、強度低下率が 30.0%と、製造直後の曲げ強度の 7 割まで低下するという結果となった。また、原材料として水溶性高分子を含まない比較例 4 では、強度低下率が 66.9%と、製造直後の曲げ強度の 3 割程度まで低下するという結果となった。

[0071] これに対し、実施例 1 0～実施例 1 8 の非焼成鉛筆芯はいずれも、強度低下率が比較例を著しく下回った。特に実施例 5 では強度低下率が 0.3%と、ほぼ製造直後の曲げ強度を保っていた。

[0072] 上記の結果、実施例 1 0～実施例 1 8 では、水溶性高分子が架橋剤により不溶化するため、空気中の水分との反応が抑制され、強度低下も抑制されたと推測される。さらに、酸として高分子有機酸を使用した場合（実施例 1 0

、実施例 1 1 及び実施例 1 3～実施例 1 5)、酸による水溶性高分子の不溶化に加え、高分子の直鎖部分との架橋によっても、水溶性高分子の安定化が図られていると推測される。

[0073] (7) 先端強度

芯先端形状は、芯を角度 $17 \pm 1^\circ$ の円錐状に削った上で、その先端を 0.6 ± 0.1 mm の円錐台とし、先端形状がいびつでないことを確認した。このように先端を整えた鉛筆軸を専用固定治具で 60° に保持した。そして、 10 mm/min の速度で荷重を加え、先端が欠けたときの荷重を測定し先端強度値とした。なお、荷重が 0.7 N 以上急激に減少した場合、芯が欠けたと判断した。

[0074] (8) 機械筆記摩耗量

JIS S 6006 8.7 筆記濃度で規定されたレコード式の機械筆記測定を実施し、非焼成芯の機械筆記摩耗量を算出した。

[0075] (9) 描線濃度

JIS S 6006 8.7 筆記濃度で規定された方法において、測色計を用いて画線筆記描線の濃度を測定した。

[0076] (10) 結果

上記の先端強度、機械筆記摩耗量及び描線濃度の測定結果を、下記表 3 に示す。

[0077]

[表3]

実施例／ 比較例	先端強度 (N)	機械筆記 摩耗量(mm)	描線濃度
実施例 10	5.0	1.67	0.409
実施例 11	5.5	1.73	0.420
実施例 12	5.5	1.76	0.391
実施例 13	6.1	2.29	0.593
実施例 14	4.4	2.17	0.557
実施例 15	6.3	1.96	0.528
実施例 16	4.0	2.57	0.602
実施例 17	3.6	2.67	0.664
実施例 18	3.0	3.04	0.673
比較例 3	4.8	1.52	0.566
比較例 4	2.5	—	—
比較例 5	4.2	1.13	0.235

[0078] 上記表3に示した結果から、各実施例の配合に関して実用上問題のない先端強度、筆記品質及び描線濃度を実現できていることが分かった。

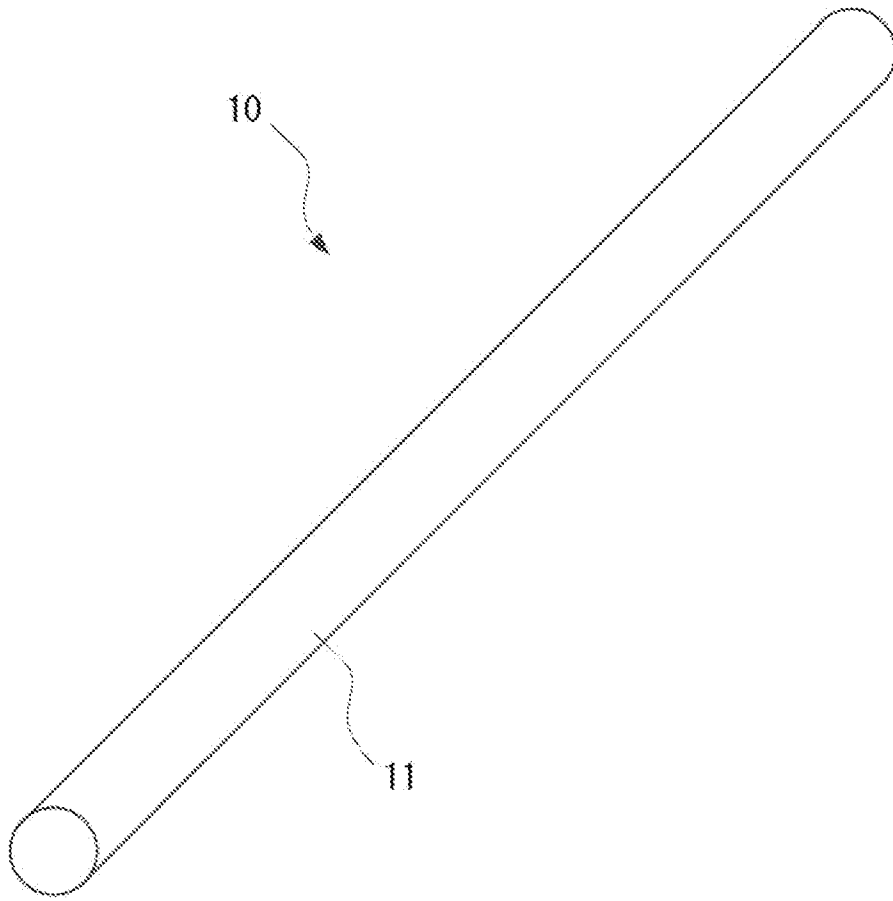
産業上の利用可能性

[0079] 本発明は、非焼成の鉛筆芯として利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性高分子と、架橋剤と、粉体とを含む非焼成鉛筆芯であって、前記水溶性高分子はカルボキシメチルセルロース塩、澱粉、ポリビニルアルコール及びキサンタンガムから成る群から選ばれ、前記架橋剤は酸、ポリアミドエポキシ、ポリアクリルアミド、チタンアルコキシド及びグリオキサルから成る群から選ばれることを特徴とする非焼成鉛筆芯。
- [請求項2] 前記水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース塩であり、前記架橋剤が酸であることを特徴とする請求項1に記載の非焼成鉛筆芯。
- [請求項3] 前記酸は、有機酸であることを特徴とする請求項2に記載の非焼成鉛筆芯。
- [請求項4] 前記有機酸は、高分子酸であることを特徴とする請求項3に記載の非焼成鉛筆芯。
- [請求項5] 前記粉体は、体質材及び顔料のうち少なくとも一方であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載の非焼成鉛筆芯。
- [請求項6] さらにセルロースを含むことを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載の非焼成鉛筆芯。
- [請求項7] 成形後の芯体は多孔質であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか1項に記載の非焼成鉛筆芯。
- [請求項8] 水溶性高分子と、架橋剤と、粉体との混合物を調製する工程、及び、前記混合物を芯体へ成形する工程を含み、前記成形する工程において、前記水溶性高分子と、前記架橋剤とを反応させて架橋させることを特徴とする、非焼成鉛筆芯の製造方法。
- [請求項9] 前記水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース塩であり、前記架橋剤が酸であることを特徴とする請求項8に記載の非焼成鉛筆芯の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/016268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 13/00</i> (2006.01)i; <i>B43K 19/02</i> (2006.01)i; <i>B43K 19/18</i> (2006.01)i FI: C09D13/00; B43K19/02 J; B43K19/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D13/00; B43K19/02; B43K19/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-209506 A (2015.11.24) 24 November 2015 (2015-11-24) claim 1, paragraphs [0011], [0024], [0025], [0034], example 2	1-3, 5, 7-9
Y		6-7
A		4
Y	WO 2020/004390 A1 (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 20 January 2020 (2020-01-20) claim 1, paragraphs [0043]-[0045], [0048], table 1, examples 1-4	6-7
X	CN 108129914 A (UNIVERSITY SHANXXAI SCIENCE & TECHNOLOGY) 08 June 2018 (2018-06-08) claims 1-3, example 2	8
A	JP 5-331406 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 14 December 1993 (1993-12-14) claim 1, paragraphs [0032], [0048]-[0053]	1-9
A	JP 4288618 B2 (JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY) 01 July 2009 (2009-07-01) claim 1, paragraph [0017]	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 June 2022		Date of mailing of the international search report 21 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Invention 1: Claims 1-7

Invention 2: Claims 8-9

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/016268

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-209506	A	24 November 2015	US 2017/0051173 A1 claim 7, paragraphs [0140]-[0147], [0163]-[0165], example 10	
				WO 2015/166859 A1	
				EP 3138884 A1	
WO	2020/004390	A1	20 January 2020	US 2021/0371690 A1 claim 1, paragraphs [0071], [0072], [0075], table 1, examples 1-4	
				EP 3812431 A	
				CN 112313295 A	
CN	108129914	A	08 June 2018	(Family: none)	
JP	5-331406	A	14 December 1993	US 5318622 A claim 1, column 6, lines 34-47, examples 1-3	
				EP 573000 A2	
JP	4288618	B2	01 July 2009	US 2008/0070997 A1 claim 1, test example 1, paragraph [0040]	
				GB 2445818 A	
				CN 101157760 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 13/00(2006.01)i; B43K 19/02(2006.01)i; B43K 19/18(2006.01)i FI: C09D13/00; B43K19/02 J; B43K19/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09D13/00; B43K19/02; B43K19/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-209506 A (2015.11.24) 24.11.2015 (2015-11-24) 請求項1、[0011][0024]-[0025][0034]、実施例2	1-3, 5, 7-9
Y		6-7
A		4
Y	WO 2020/004390 A1 (三菱鉛筆株式会社) 20.01.2020 (2020-01-20) 請求項1、[0043]-[0045][0048]、表1、実施例1-4	6-7
X	CN 108129914 A (UNIV. SHANXXAI SCIENCE & TECH) 08.06.2018 (2018-06-08) 請求項1-3、実施例2	8
A	JP 5-331406 A (三菱鉛筆株式会社) 14.12.1993 (1993-12-14) 請求項1、[0032][0048]-[0053]	1-9
A	JP 4288618 B2 (独立行政法人 日本原子力研究開発機構) 01.07.2009 (2009-07-01) 請求項1、[0017]	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 09.06.2022	国際調査報告の発送日 21.06.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 澤村 茂実 4Z 9158 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1－7

（発明2）請求項8－9

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/016268

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-209506	A	24.11.2015	US	2017/0051173	A1	
				Claim 7, [0140]-[0147] [0163]-[0165], Example 10			
				WO	2015/166859	A1	
				EP	3138884	A1	

WO	2020/004390	A1	20.01.2020	US	2021/0371690	A1	
				Claim 1, [0071]-[0072] [0075], TABLE 1, Examples 1-4			
				EP	3812431	A	
				CN	112313295	A	

CN	108129914	A	08.06.2018	(ファミリーなし)			

JP	5-331406	A	14.12.1993	US	5318622	A	
				Claim 1, 第6欄第34-47行, EXAMPLES 1-3			
				EP	573000	A2	

JP	4288618	B2	01.07.2009	US	2008/0070997	A1	
				Claim 1, TEST EXAMPLE 1, [0040]			
				GB	2445818	A	
				CN	101157760	A	
