

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6563731号
(P6563731)

(45) 発行日 令和1年8月21日(2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日(2019.8.2)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 D 11/17 (2014.01) C O 9 D 11/17

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-155221 (P2015-155221)	(73) 特許権者	000005957 三菱鉛筆株式会社 東京都品川区東大井5-23-37
(22) 出願日	平成27年8月5日(2015.8.5)	(74) 代理人	100112335 弁理士 藤本 英介
(65) 公開番号	特開2016-196623 (P2016-196623A)	(74) 代理人	100101144 弁理士 神田 正義
(43) 公開日	平成28年11月24日(2016.11.24)	(74) 代理人	100101694 弁理士 官尾 明茂
審査請求日	平成30年6月4日(2018.6.4)	(74) 代理人	100124774 弁理士 馬場 信幸
(31) 優先権主張番号	特願2015-77779 (P2015-77779)	(72) 発明者	羽賀 久人 神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番1 2号 三菱鉛筆株式会社 横浜事業所内
(32) 優先日	平成27年4月6日(2015.4.6)		
(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】 筆記具用水性インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマー(A)と、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2~18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマー(B)と、塩基性染料又は油溶性染料とで構成される着色樹脂微粒子が水に分散されている水性インク用着色樹脂微粒子の分散液と、水溶性有機溶媒と、水とを含有することを特徴とする筆記具用水性インク組成物。

【請求項2】

前記水性インク用着色樹脂微粒子を構成するポリマー成分のうち、前記カルボキシル基含有ビニルモノマー(A)と、前記エステルモノマー(B)の合計含有量が60質量%以上であることを特徴とする請求項1記載の筆記具用水性インク組成物。

10

【請求項3】

前記カルボキシル基含有ビニルモノマー(A)の含有量が、40質量%以上であり、前記エステルモノマー(B)の含有量が、20質量%以上であることを特徴とする請求項2記載の筆記具用水性インク組成物。

【請求項4】

更に、ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)を有することを特徴とする請求項1~3の何れか1項記載の筆記具用水性インク組成物。

【請求項5】

前記水性インク用着色樹脂微粒子を構成するポリマー成分のうち、前記ジシクロペンタ

20

(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)の含有量が1~25質量%であることを特徴とする請求項4記載の筆記具用水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させる性質を有する水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、これを用いたサインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具に好適な筆記具用水性インク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、特定のポリマー構成を有する樹脂エマルジョンを染料で染色して、疑似顔料とも呼ばれる色材として利用することが知られている。

【0003】

例えば、1)重合性界面活性剤の存在下で水溶性塩基性染料が溶解された酸性官能基を有するビニルモノマーを乳化重合して調製された水性インク用着色樹脂微粒子水性分散液(例えば、特許文献1参照)、2)重合性界面活性剤の存在下でビニルモノマーを乳化重合してえられる乳化重合液に水溶性染料を溶解した液を加熱処理してなるインク用着色樹脂微粒子水性分散液(例えば、特許文献2参照)、3)水溶性塩基性染料を溶解した酸性官能基を有するビニルモノマーとシアノ基を有するビニルモノマーを含む混合ビニルモノマーを重合性界面活性剤の存在下で乳化共重合してなる着色樹脂微粒子水性分散液(例え 20
ば、特許文献3参照)、4)染料で染色された、シアノ基含有ビニルモノマー(A)、及び、特定式に示されるビニルモノマー(B)及びビニルモノマー(C)の一方または両方を構成モノマーとして含む共重合体からなる樹脂粒子を含有することを特徴とする水性インク(例えば、特許文献4参照)が知られている。

【0004】

しかしながら、上記特許文献1~4に記載の各色材は、発色性、耐候性、安定性などに優れた効果を発揮するものの、それ以外の機能を付加するという知見は存在しないものである。

水性インク用等として、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、更なる機能を有する水性インク用着色樹脂微粒子などが切望されているのが現状である。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-259337号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献2】特開平10-77435号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献3】特開平10-77436号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献4】特開2001-181544号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の現状等に鑑み、これを解消しようとするものであり、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させる性質を有する水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、これを用いたサインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具に好適な筆記具用水性インク組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記従来課題等に鑑み、鋭意研究を行った結果、少なくとも、酸性官能基として水への溶解度が特定値以下のカルボキシル基含有ビニルモノマー(A)と、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数が特定範囲となる直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマー(B)と、塩基性染料又は油溶性染料とで構成される着色樹脂微粒子が水 50

に分散されている分散液とすることなどにより、上記目的の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液、これを用いた筆記具用水性インク組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0008】

すなわち、本発明は、次の(1)～(6)に存する。

(1) 少なくとも、酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマー(A)と、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2～18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマー(B)と、塩基性染料又は油溶性染料とで構成される着色樹脂微粒子が水に分散されていることを特徴とする水性インク用着色樹脂微粒子の分散液。

10

(2) 前記水性インク用着色樹脂微粒子を構成するポリマー成分のうち、前記カルボキシル基含有ビニルモノマー(A)と、前記エステルモノマー(B)の合計含有量が60質量%以上であることを特徴とする上記(1)記載の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液。

(3) 前記カルボキシル基含有ビニルモノマー(A)の含有量が、40質量%以上であり、前記エステルモノマー(B)の含有量が、20質量%以上であることを特徴とする上記(2)記載の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液。

(4) 更に、ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)を有することを特徴とする上記(1)～(3)の何れか1項記載の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液。

20

(5) 前記水性インク用着色樹脂微粒子を構成するポリマー成分のうち、前記ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)の含有量が1～25質量%であることを特徴とする上記(4)記載の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液。

(6) 上記(1)～(5)の何れか1項記載の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液と、水溶性有機溶剤と、水とを含有することを特徴とする筆記具用水性インク組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させる性質を有する水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、これを用いたサインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具に最適な筆記具用水性インク組成物が提供される。

30

更に、ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)を用いたものでは、上記効果と共に、水分が揮発したとしても安定性が損なわれにくい水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、筆記具用水性インク組成物が得られることとなる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液は、少なくとも、酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマー(A)と、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2～18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマー(B)と、塩基性染料又は油溶性染料とで構成される着色樹脂微粒子が水に分散されていることを特徴とするものである。

40

【0011】

本発明に用いる(A)成分となる酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマーは、発色モノマーとなるものであり、水への溶解度が10質量%以下であり、カルボキシル基の酸性官能基を有するビニルモノマーであれば特に制限はなく、例えば、例えば、コハク酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルSA、水への溶解度：1.86質量%〕、マレイン酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルML、水への溶解度：9.17質量%〕、フタル酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン

50

(株)製、アクリルエステルPA、水への溶解度：0.08質量%)、ヘキサヒドロフタル酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルHH、水への溶解度：3.40質量%)〕などの少なくとも1種(各単独又は二種以上の混合、以下同様)が挙げられる。

特に好ましくは、十分な発色性を付与する点から、フタル酸-2-メタクリロイルオキシエチルの使用が望ましい。

【0012】

本発明において、水への溶解度が10質量%以下となるカルボキシル基含有ビニルモノマーを用いると、(B)成分との混合モノマー中の酸性モノマーの割合を高めることができ、従って、塩基性染料又は油溶性染料のビニルモノマーへ混和できる量が非常に多くなり、その結果、色の濃い発色性に優れる着色樹脂微粒子を得ることができる。

なお、水への溶解度が10質量%超過のもの、また、カルボキシル基以外のスルホン基などの酸性官能基のみを有するビニルモノマーを主成分として使用するものでは、本発明の効果を発揮できないものとなる。

【0013】

本発明に用いる(B)成分となるアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2~18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマーは、骨格モノマーとなるものであり、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2~18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルであり、具体的には、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル等の少なくとも1種を好適に示すことができる。なお、上記「(メタ)アクリル酸」の表記は、「アクリル酸及び/又はメタクリル酸」を表す。

特に好ましくは、描線乾燥性を更に向上させる(メタ)アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシルの使用が望ましい。

用いる(B)成分は、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2~18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマーであるので、(メタ)アクリル酸メチルでは、本発明の効果を発揮できないものである。

【0014】

本発明に用いる塩基性染料としては、例えば、ジ及びトリアリールメタン系染料；アジン系(ニグロシンを含む)、オキサジン系、チアジン系等のキノンイミン系染料；キサンテン系染料；トリアゾールアゾ系染料；チアゾールアゾ系染料；ベンゾチアゾールアゾ系染料；アゾ系染料；ポリメチン系、アゾメチン系、アザメチン系等のメチン系染料；アントラキノ系染料；フタロシアニン系染料等の塩基性染料などの少なくとも1種が挙げられ、好ましくは、水溶性の塩基性染料が望ましい。

用いることができる具体的な黄色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックイエロー(Basic Yellow)-1、-2、-9、-11、-12、-13、-14、-15、-19、-21、-23、-24、-25、-28、-29、-32、-33、-34、-35、-36、-40、-41、-51、-63、-73、-80等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。また、市販されている黄色塩基性染料としては、AIZEN CATHILON YELLOW GPLH(保土谷化学工業社製の商品名)等が挙げられる。

橙色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックオレンジ(Basic Orange)-1、-2、-7、-14、-15、-21、-22、-23、-24、-25、-30、-32、-33、-34等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

赤色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックレッド(Basic Red)-1

10

20

30

40

50

、 - 2、 - 3、 - 4、 - 8、 - 9、 - 12、 - 13、 - 14、 - 15、 - 16、 - 17、
 - 18、 - 22、 - 23、 - 24、 - 25、 - 26、 - 27、 - 29、 - 30、 - 32、
 - 34、 - 35、 - 36、 - 37、 - 38、 - 39、 - 40、 - 41、 - 42、 - 43、
 - 46、 - 49、 - 50、 - 51、 - 52、 - 53等のCOLOR INDEXに記載さ
 れている染料が挙げられる。また、市販されている赤色塩基性染料としては、AIZEN
 CATHILON RED BLH、AIZEN CATHILON RED RHな
 ど(以上、保土谷化学工業社製の商品名)、Diacyrl Supra Brill
 iant Red 2Gなど(三菱化学社製の商品名)、Sumiacryl Red B
 (住友化学社製の商品名)等が挙げられる。

【0015】

紫色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックバイオレット(Basic Vio
 let) - 1、 - 2、 - 3、 - 4、 - 5、 - 6、 - 7、 - 8、 - 10、 - 11、 - 11:
 1、 - 12、 - 13、 - 14、 - 15、 - 16、 - 18、 - 21、 - 23、 - 24、 - 2
 5、 - 26、 - 27、 - 28、 - 29、 - 33、 - 39等のCOLOR INDEXに記
 載されている染料が挙げられる。

青色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブルー(Basic Blue) -
 1、 - 2、 - 3、 - 5、 - 6、 - 7、 - 8、 - 9、 - 15、 - 18、 - 19、 - 20、 -
 21、 - 22、 - 24、 - 25、 - 26、 - 28、 - 29、 - 33、 - 35、 - 37、 -
 40、 - 41、 - 42、 - 44、 - 45、 - 46、 - 47、 - 49、 - 50、 - 53、 -
 54、 - 58、 - 59、 - 60、 - 62、 - 63、 - 64、 - 65、 - 66、 - 67、 -
 68、 - 69、 - 70、 - 71、 - 75、 - 77、 - 78、 - 79、 - 82、 - 83、 -
 87、 - 88、等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。また、
 市販されている青色塩基性染料としては、AIZEN CATHILON TURQUO
 ISE BLUE LH(保土谷化学工業社製の商品名)等が挙げられる。

緑色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックグリーン(Basic Green
) - 1、 - 4、 - 6、 - 10等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げら
 れる。また、市販されている緑色塩基性染料としては、Diacyrl Supra B
 rilliant Green 2GL(三菱化学社製の商品名)等が挙げられる。

茶色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブラウン(Basic Brown
) - 1、 - 2、 - 4、 - 5、 - 7、 - 11、 - 12、 - 13、 - 15のCOLOR IN
 DEXに記載されている染料が挙げられる。また、市販されている茶色塩基性染料として
 は、Janus Brown R(日本化学社製の商品名)、AIZEN CATHIL
 ON BROWN GH(保土谷化学工業社製の商品名)等が挙げられる。

黒色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブラック(Basic Black
) - 1、 - 2、 - 3、 - 7、 - 8等のCOLOR INDEXに記載されている染料或い
 はニグロシン系塩基性染料が挙げられる。

【0016】

本発明に用いる油溶性染料としては、一般に市販されているモノアゾ、ジスアゾ、金属
 錯塩型モノアゾ、アントラキノン、フタロシアニン、トリアリールメタン等が挙げられる
 。また、酸・塩基性染料等の官能基を疎水基で置換した造塩タイプ油溶性染料も使用する
 ことができる。

黄色系としては、C.I.ソルベントイエロー114、116；オレンジ系としては、
 C.I.ソルベントオレンジ67；赤色系としては、C.I.ソルベントレッド122、
 146；青色系としては、C.I.ソルベントブルー5、36、44、63、70、83
 、105、111；黒色系としては、C.I.ソルベントブラック3、7、27、29；
 等がそれぞれ挙げられる。

具体的な市販油溶性染料としては、青染料SBNブルー701(保土谷化学工業社製)
 、青染料オイルブルー650(オリエント化学工業社製)、赤染料SOC-1-0100
 (オリエント化学工業社製)、オイルブラック860(オリエント化学工業社製)等を挙
 げることができる。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の水溶性インク用着色樹脂微粒子の分散液は、少なくとも、上記(A)成分の酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマーと、上記(B)成分のアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2~18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマーと、塩基性染料又は油溶性染料とで構成される着色樹脂微粒子が水に分散されているものであり、その製造としては、例えば、上記(A)成分の酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマーと、上記(B)成分のアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2~18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマーとを含む混合モノマーに塩基性染料又は油溶性染料を溶解し、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などを重合開始剤として、また還元剤を更に併用した重合開始剤とし、更に必要に応じて重合性界面活性剤を用いて乳化重合することなどにより製造することができる。また、上記染色は重合と同時にを行ったが、重合後に塩基性染料又は油溶性染料を溶解して染色を行っても良い。

10

【0018】

本発明において、上記乳化重合の際には、上記(A)成分、(B)成分に、更に(C)成分として、ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマーを混合して乳化重合を行ってもよい。上記(C)成分として、ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマーを更に、混合して乳化重合したもののポリマーは、分散液中の水分が揮発したとしても安定性が損なわれにくく、更に安定性に優れた水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、筆記具用水性インク組成物が得られるものとなるからである。

20

なお、ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマーには、ジシクロペンタニルアクリレートモノマー、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレートモノマー、ジシクロペンテニルメタクリレートを含むものである。

また、本発明において、上記乳化重合の際には、上記(A)成分、(B)成分、更に用いる(C)成分以外に、他の疎水性ビニルモノマーを混合して乳化重合を行ってもよい。用いることができる疎水性ビニルモノマーとしては、特に制限することはなく、例えば、スチレン、メチルスチレンなどのスチレン類などが挙げられる。また、該乳化重合において、エポキシ基、ヒドロキシメチルアミド基、イソシアネート基などの反応性架橋基を有するモノマーや2つ以上のビニル基を有する多官能性モノマーを配合して架橋してもよい。

30

【0019】

本発明において、前記水性インク用着色樹脂微粒子を構成するポリマー成分のうち、上記(A)成分のカルボキシル基含有ビニルモノマーと、上記(B)成分のエステルモノマーの合計含有量は、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させ本発明の効果を更に発揮せしめる点から、ポリマー構成中60質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは、70質量%以上~100質量%が望ましい。

特に好ましくは、上記(A)成分のカルボキシル基含有ビニルモノマーの含有量は、40質量%以上であり、上記(B)成分のエステルモノマー(B)の含有量が、20質量%以上であることが望ましい。

40

上記水性インク用着色樹脂微粒子を構成するポリマー成分のうち、更に、前記ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)を用いる場合は、安定性の点、インク性能の更なる向上の点から、その含有量は1~2.5質量%、更に好ましくは、5~15質量%であることが望ましい。

【0020】

本発明において、上記塩基性染料又は油溶性染料の含有量は、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能の点から、モノマー全量に対して、好ましくは、0.2~50質量%、更に好ましくは、0.5~10質量%とすることが望ましい。

【0021】

上記必要に応じて用いることができる重合性界面活性剤としては、上記乳化重合に通常用いられる重合性界面活性剤であれば特に制限はないが、例えば、重合性界面活性剤とし

50

ては、アニオン系またはノニオン系の重合性界面活性剤であり、アデカ（株）製のアデカリアソープNE-10、同NE-20、同NE-30、同NE-40、同SE-10N、花王（株）製のラテムルS-180、同S-180A、同S-120A、三洋化成工業（株）製のエレミノールJS-20などの少なくとも1種が挙げられる。これらの重合性界面活性剤の使用量は、上記モノマー全量に対して、0～50質量%、好ましくは、0.1～50質量%が望ましい。

【0022】

本発明において、上記好ましい態様、具体的には、少なくとも、上記(A)成分のカルボキシル基含有ビニルモノマー40質量%以上と、上記(B)成分のエステルモノマー20質量%以上とを含む混合モノマーに、上述の如く塩基性染料又は油溶性染料を溶解し、乳化重合することにより、または、少なくとも、上記(A)成分と(B)成分との重合後に塩基性染料又は油溶性染料を溶解して染色することにより、樹脂固形分として20～50質量%の着色樹脂微粒子が水に分散されている水性インク用着色樹脂微粒子の分散液が得られることとなる。

得られる上記着色樹脂微粒子の分散液は、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、従来にない描線乾燥性を向上させる性質を有するものとなり、サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具に好適な筆記具用水性インク組成物の色材として有用となるものである。

更に、前記ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)を用いる場合、すなわち、上記上記(A)成分のカルボキシル基含有ビニルモノマーと、上記(B)成分のエステルモノマーと、当該(C)成分のジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマーとを含む混合モノマーに、上述の如く、塩基性染料又は油溶性染料を溶解し、乳化重合することにより、または、少なくとも、上記(A)成分と(B)成分と(C)成分の重合後に塩基性染料又は油溶性染料を溶解して染色することにより、樹脂固形分として20～50質量%の着色樹脂微粒子が水に分散されている水性インク用着色樹脂微粒子の分散液が得られることとなる。この(C)成分を更に重合した着色樹脂微粒子が水に分散され分散液は、上記発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、従来にない描線乾燥性を向上させる性質と共に、水分が揮発したとしても安定性が損なわれにくい水性インク用着色樹脂微粒子の分散液が得られることとなる。

また、本発明において、得られる水性インク用着色樹脂微粒子の分散液における着色樹脂微粒子の平均粒子径は、各モノマー種、含有量、重合の際の重合条件等により変動するものであるが、0.8μm以下となるものであり、サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具のペン芯において目詰まりすることなく、また、保存安定性などに優れたものとなる。なお、本発明で規定する「平均粒子径」は、粒度分布測定装置〔FPAR1000(大塚電子製)〕にて、測定したD50の値である。

【0023】

本発明の筆記具用水性インク組成物は、上記構成の着色樹脂微粒子の分散液と、水溶性有機溶剤と、水とを含有することを特徴とするものである。

用いることができる水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル1,3-ブタンジオール、2メチルペンタン-2,4-ジオール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、1,2,3-ヘキサントリオールなどのアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、グリセロール、ジグリセロール、トリグリセロールなどのグリセロール類、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールの低級アルキルエーテル、

N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダリジノンなどの少なくとも1種が挙げられる。

【0024】

その他にも、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドなどのアミド類、アセトンなどのケトン類などの水溶性溶剤を混合することもできる。

これらの水溶性有機溶剤の含有量は、サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具種により変動するものであり、インク組成物全量に対して、1 ~ 40質量%、描線乾燥性を更に向上させる点から、10質量%以下としたインク組成に対して特に有効であり、より好ましくは、3 ~ 8質量%とすることが望ましい。

10

【0025】

また、水（水道水、精製水、イオン交換水、蒸留水、純水など）の含有量は、インク組成物全量に対して30 ~ 90質量%が好ましく、より好ましくは40 ~ 60質量%である。

【0026】

本発明の筆記具用水性インク組成物では、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて防腐剤もしくは防黴剤、pH調整剤、消泡剤などを適宜選択して使用することができる。

20

例えば、pH調整剤として、アンモニア、尿素、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなど炭酸やリン酸のアルカリ金属塩、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの少なくとも1種が挙げられる。

防腐剤もしくは防黴剤として、フェノール、ナトリウムオマジン、ペンタクロロフェノールナトリウム、1, 2 - ベンズイソチアゾリン3 - オン、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 (メチルフォニル) ピリジン、安息香酸やソルビン酸やデヒドロ酢酸のアルカリ金属塩、ベンズイミダゾール系化合物などの少なくとも1種が挙げられる。

潤滑剤としてリン酸エステル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリアルキレングリコール誘導体、脂肪酸アルカリ塩、ノニオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのフッ素系界面活性剤、ジメチルポリシロキサンのポリエチレングリコール付加物などのポリエーテル変性シリコンなどの少なくとも1種が挙げられる。

30

【0027】

このように構成される本発明の筆記具用水性インク組成物では、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させる性質を有する水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を含有するので、サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具に好適な筆記具用水性インク組成物が得られることとなる。

更に、ジシクロペンタ(テ)ニル(メタ)アクリレートモノマー(C)を用いたものでは、上記発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、従来にない描線乾燥性を向上させる性質に加えて水分が揮発したとしても安定性が損なわれにくい筆記具用水性インク組成物が得られることとなる。

40

【実施例】

【0028】

次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例等に限定されるものではない。

【0029】

〔実施例1 ~ 17及び比較例1 ~ 4〕

下記調製法により実施例1 ~ 17及び比較例1 ~ 4の各水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を調製した。

50

(実施例1)

2リットルのフラスコに、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー投入用1000ml分液漏斗を取り付け、温水槽にセットし、蒸留水500g、重合性界面活性剤〔アデカ社製、「アデカリアソープSE-10N」〕50gおよび過硫酸アンモニウム3gを仕込んで、窒素ガスを導入しながら、内温を50℃まで昇温した。

【0030】

一方、(A)成分としてフタル酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルPA、水への溶解度:0.08質量%〕300g、(B)成分としてメタクリル酸n-ブチル200gからなる混合モノマー500gに、水溶性塩基性染料〔保土谷化学工業社製、「AIZEN CATHILON RED BLH 200%」〕40gを混合した液を調製した。

この調製液を上記分液漏斗から温度50℃付近に保った上記フラスコ内に攪拌下で3時間にわたって添加し、乳化重合を行った。さらに5時間熟成して重合を終了し、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0031】

(実施例2)

上記実施例1において、(B)成分としてアクリル酸n-ブチル150gを用いた以外は、上記実施例1と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0032】

(実施例3)

上記実施例1において、(B)成分としてメタクリル酸ラウリル150gを用いた以外は、上記実施例1と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0033】

(実施例4)

上記実施例1において、(B)成分としてアクリル酸ミリスチル150gを用いた以外は、上記実施例1と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0034】

(実施例5)

上記実施例1において、(B)成分としてメタクリル酸シクロヘキシル150gを用いた以外は、上記実施例1と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0035】

(実施例6)

上記実施例1において、(A)成分としてコハク酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルSA、水への溶解度:1.86質量%〕200gを用いた以外は、上記実施例1と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0036】

(実施例7)

上記実施例6において、(B)成分としてアクリル酸ミリスチル150gを用いた以外は、上記実施例6と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0037】

(実施例8)

上記実施例6において、(B)成分としてメタクリル酸シクロヘキシル150gを用いた以外は、上記実施例6と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0038】

(実施例9)

上記実施例2において、(A)成分としてヘキサヒドロフタル酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルHH、水への溶解度:3.40質量%〕200gを用いた以外は、上記実施例2と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

10

20

30

40

50

【0039】

(実施例10)

上記実施例9において、(B)成分としてメタクリル酸シクロヘキシル150gを用いた以外は、上記実施例9と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0040】

(実施例11)

上記実施例3において、(A)成分としてマレイン酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルML、水への溶解度：9.17質量%〕150gを用いた以外は、上記実施例3と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

10

【0041】

(実施例12)

上記実施例1において、水溶性塩基性染料〔保土谷化学工業社製、「AIZEN CATHILON RED BLH 200%」〕40gに代え、油溶性染料として、オリエント化学工業社製・VALIFAST BLACK 3830を用いて、上記実施例1と同様にして水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0042】

(実施例13)

上記実施例1において、水溶性塩基性染料〔保土谷化学工業社製、「AIZEN CATHILON RED BLH 200%」〕40gを添加せず、重合後に該水溶性塩基性染料を添加して、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

20

【0043】

(実施例14)

2リットルのフラスコに、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー投入用1000ml分液漏斗を取り付け、温水槽にセットし、蒸留水420g、重合性界面活性剤〔アデカ社製、「アデカリアソープSE-10N」〕50gおよび過硫酸アンモニウム3gを仕込んで、窒素ガスを導入しながら、内温を50℃まで昇温した。

【0044】

一方、(A)成分としてフタル酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルPA、水への溶解度：0.08質量%〕300g、(B)成分として、メタクリル酸n-ブチル200g、(C)成分として、ジシクロペンタニルメタクリレート80gからなる混合モノマー580gに、水溶性塩基性染料〔保土谷化学工業(株)製、「AIZEN CATHILON RED BLH 200%」〕40gを混合した液を調製した。

30

この調製液を上記分液漏斗から温度50℃付近に保った上記フラスコ内に攪拌下で3時間にわたって添加し、乳化重合を行った。さらに5時間熟成して重合を終了し、水性インク用着色微粒子の分散液を得た。

【0045】

(実施例15)

上記実施例14において、水溶性塩基性染料〔保土谷化学工業(株)製、「AIZEN CATHILON RED BLH 200%」〕40gに代え、油溶性染料として、オリエント化学工業(株)製VALIFAST BLACK 3830を用いて、上記実施例14と同様にして水性インク用着色微粒子の分散液を得た。

40

【0046】

(実施例16)

上記実施例14において、ジシクロペンタニルメタクリレートに代え、ジシクロペンタニルアクリレートを用いて、上記実施例14と同様にして水性インク用着色微粒子の分散液を得た。

【0047】

(実施例17)

50

上記実施例 16 において、水溶性塩基性染料〔保土谷化学工業（株）製、「AIZEN CATHILON RED BLH 200%」〕40g に代え、油溶性染料として、オリエント化学工業（株）製 VALIFAST BLACK 3830 を用いて、上記実施例 14 と同様にして水性インク用着色微粒子の分散液を得た。

【0048】

（比較例 1）

上記実施例 1 において、（B）成分としてメタクリル酸メチル 150g を用いた以外は、上記実施例 1 と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0049】

（比較例 2）

上記実施例 6 において、（B）成分としてメタクリル酸メチル 150g を用いた以外は、上記実施例 6 と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0050】

（比較例 3）

上記実施例 9 において、（B）成分としてメタクリル酸メチル 150g を用いた以外は、上記実施例 9 と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0051】

（比較例 4）

上記実施例 11 において、（B）成分としてメタクリル酸メチル 150g を用いた以外は、上記実施例 11 と同様にして、水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を得た。

【0052】

（筆記具用水性インク組成物の調製）

上記実施例 1～17 及び比較例 1～4 で得られた各水性インク用着色樹脂微粒子の分散液を用いて下記に示す配合処方にしたがって、常法により各筆記具用水性インク組成物を調製した。

各水性インク用着色樹脂微粒子の分散液は、平均粒子径は 0.05～0.30 μm の範囲であり、樹脂固形分も 10～50 質量% の範囲内であった。

（配合組成）

各水性インク用着色樹脂微粒子の分散液	50 質量%
pH 調整剤（トリエタノールアミン）	1 質量%
水溶性有機溶剤（エチレングリコール）	5 質量%
イオン交換水	44 質量%

【0053】

得られた各筆記具用水性インク組成物（全量 100 質量%）について、下記方法により筆記具としてマーキングペンを作製し、下記各評価方法により、安定性、描線乾燥性（筆記用紙、教科書）、水分揮発時における安定性について評価した。

下記表 1 に実施例 1～17 及び比較例 1～4 の各評価結果を示す。

【0054】

（筆記具：マーキングペンの作製）

マーキングペン〔三菱鉛筆株式会社製、商品名：プロパス・ウインド PUS-102 T、ペン先、太：PE 樹脂、細：PET 繊維〕に上記実施例 1～17 及び比較例 1～4 で製造した各インク組成物を装填してマーキングペンを作製した。

【0055】

（安定性の評価方法）

上記で得た実施例 1～17 及び比較例 1～4 で調製した各インク組成物をガラス製バイアル瓶に充填し蓋を閉め、50 の環境下に保存し、一定期間後に、バイアル瓶内のインクに凝集や沈降が見られない期間を「安定性が維持されている期間」とし、下記評価基準で評価した。

評価基準：

：3ヶ月以上

10

20

30

40

50

- : 1ヶ月以上3ヶ月未満
- : 2週間以上1ヶ月未満
- × : 2週間未満

【0056】

(描線乾燥性の評価方法)

上記で得た実施例1～17及び比較例1～4で製造した各インク組成物を装填してマーカーペンを用いて、筆記用紙及び教科書の無地部(諸説日本史・山川出版・2013年発行版、以下同様)に手書きで長さ約25cmの線を描いた。一定時間ごとに筆記線直角方向に指サック(コクヨ株式会社製、事務用指サック・メク-2)を装着した指で軽く擦り、筆記線が擦りとられたり延びたりしなくなった最短の時間を「筆記線の乾燥時間」とし、下記評価基準で評価した。

10

評価基準:

- : 3秒以内
- : 5秒以内
- : 10秒以内
- × : 20秒未満
- ×× : 20秒以上

【0057】

(水分揮発時における安定性の評価方法)

上記で得た実施例1～17及び比較例1～4で調製した各分散液をガラス製シャーレに充填し、元の重量の30%となるまで水分を揮発させ、揮発前後の分散液(25)の剪断速度 191.5 s e c^{-1} における粘度をViscometer TV-25(東機産業社製)で測定した。

20

【0058】

【表 1】

	実 施 例																比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4
安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
水分揮発 前後の 粘度値 (mPa·s)	7.5	5.5	6.7	8.1	7.5	9.3	9.9	10.1	8.7	10.7	13.4	50.8	41.9	10.6	11.2	9.7	11.1	29.3	30.4	32.1	33.5
	56.3	50.1	50.8	60.9	57.3	69.8	75.6	78.6	69.0	87.1	123.1	388.2	323.7	37.1	39.4	35.8	38.7	205.0	214.2	227.1	238.2
描線乾燥性	◎	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x x	x x	x x
教科書	◎	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x x	x x	x x

10

20

30

40

上記表 1 を考察すると、本発明範囲となる実施例 1 ~ 13 は、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させる性質を有する水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、並びに、筆記具に好適な筆記具用水性インク組成物となることが判った。更に、実施例 14 ~ 17 では、上記実施例 1 ~ 13 の効果と共に、水分が揮発したとしても安定性が損なわれにくい水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、並びに、筆記具に好適な筆記具用水性インク組成物となることが判った。

これに対して、本発明の範囲外となる比較例 1 ~ 4 では、本発明の効果を発揮できないことが判る。

【産業上の利用可能性】

【0060】

サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具などに好適な水性インク用着色樹脂微粒子の分散液、これを用いた筆記具用水性インク組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩佐 敦

神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12号 三菱鉛筆株式会社 横浜事業所内

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開2002-356602(JP,A)
特開2004-075818(JP,A)
国際公開第2004/092285(WO,A1)
特開平10-259337(JP,A)
特開2002-053788(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/

C09B 67/46

CAplus/REGISTRY(STN)