

(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2005-290198

(P2005-290198A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷
C09D 10/00F I
C09D 10/00テーマコード (参考)
4J038

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2004-106937 (P2004-106937)
(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)(71) 出願人 000005511
ぺんてる株式会社
東京都中央区日本橋小網町7番2号
(72) 発明者 大貫 幸子
埼玉県草加市吉町4-1-8 ペンてる株
式会社草加工場内
Fターム(参考) 4J038 CC022 CC061 CG001 CG012 CG142
CJ031 HA166 MA08 MA10

(54) 【発明の名称】 水性修正液

(57) 【要約】

【目的】 油性インキによる筆跡の中の染料が、この筆跡を覆った修正液の塗布跡の表面に溶出して浮き出るのを抑制した修正液を提供する。

【構成】 酸化チタンや酸化亜鉛などの隠蔽材と、最低造膜温度が40℃以上のスチレンアクリル系共重合物のエマルジョンを少なくとも含み、これと結合材、定着材などの水溶性樹脂を水に分散又は溶解した水性修正液。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水と、修正液全体に対して 35 重量%以上の隠蔽材と、最低造膜温度が 40℃以上のスチレンアクリル系共重合物のエマルジョンとを少なくとも含む水性修正液。

【請求項 2】

前記隠蔽材として酸化チタンが修正液全体の 20 重量%以上含有されている請求項 1 に記載の水性修正液。

【請求項 3】

前記最低造膜温度が 40℃以上のスチレンアクリル系共重合物のエマルジョンが修正液全体の 5 重量%以上である請求項 1 又は請求項 2 に記載の水性修正液。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性修正液に関するものであり、更に詳細には隠蔽した油性インキの筆跡が塗膜表面上に浮き出てくる事を防止した水性修正液に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、筆記具の筆跡や、タイプライターの印刷跡、乾式複写機による複写像などを隠蔽修正するものとして修正液が用いられている。この修正液には、溶剤として有機溶剤を用いている油性修正液と、水を用いている水性修正液とがある。

20

油性修正液は水性インキの筆跡を溶解せず、かつ塗膜の乾燥時間を速くするためにトルエン、キシレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン等の低沸点の有機溶剤を使用しているが、有機溶剤の臭気の問題などから、水性修正液に対する市場の要望が強くなりつつある。

【0003】

水性修正液は、油性修正液に溶解する油性インキの筆跡や、タイプライター等の印刷跡、乾式複写機による複写像などを隠蔽し修正することができ、隠蔽材と、水と、水溶性の結合材を主成分としている。隠蔽材は誤字などを隠蔽するためのものであり、屈折率 2.0 以上の高屈折率の顔料、酸化チタンが主に、使用されている。結合材は隠蔽材を紙やフィルムに固定し、塗膜を形成するもので、各種水溶性樹脂やエマルジョン等が使用されている（特許文献 1）。

30

【特許文献 1】特開 2000-313828

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところが、この水性修正液は、染料を用いた油性インキの筆跡を隠蔽するために使用した場合、筆跡中の染料が溶解して隠蔽した筆跡が塗膜の表面上に浮き出てしまうという問題が有った。

これは、最低造膜温度が低いスチレンアクリル系共重合物のエマルジョンでは、塗布膜が乾燥する過程で、インキ中の溶媒が蒸発して相が液から膜に変化していく時にまだ残っている溶媒中に染料が入り込む。更に溶媒の蒸発が進み樹脂被膜を形成したときに被膜中に染料が残り、塗膜表面上に浮き出てしまうことによるものと推察される。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

即ち、本発明は、水と、修正液全体に対して 35 重量%以上の隠蔽材と、最低造膜温度が 40℃以上のスチレンアクリル系共重合物のエマルジョンとを少なくとも含む水性修正液を要旨とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明の水性修正液が、何故、隠蔽した筆跡が塗膜表面上に浮き出てくる事を防止する

50

かは定かではないが、次のように推察される。

最低造膜温度が40℃以上のスチレンアクリル系共重合物のエマルジョンはポリマー粒子が染料を吸着しにくく、またポリマー粒子同士の接触後に融着が進行しないまま樹脂被膜を形成するので、被膜中に染料が残ることがなく、塗膜表面上に浮き出てくる現象を阻止すると推察される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下詳細に説明する。

隠蔽材は、酸化チタンや酸化亜鉛などの隠蔽性の高い顔料が用いられる。修正液として必要な隠蔽性を得るためには、少なくとも隠蔽材の一部として酸化チタンを修正液全量に対して20%以上使用することが好ましい。酸化チタンの使用量が20重量%未満であると修正液の隠蔽性が小さい為である。酸化チタンは、ルチル型、アナターゼ型などの各種の酸化チタンが使用できる。市販のものとしては、タイトーンSR-1、同R-650、同R-3L、同R-310、同A-110、同A-150、同R-5N（以上、堺化学工業（株）製）、タイペークR-550、同R-580、同R-930、同A-100、同A-220（以上、石原産業（株）製）、クロノスKR-310、同KR-380、同KR-480、同KA-10、同KA-20、同KA-30（以上、チタン工業（株）製）などの未処理酸化チタンや、バイエルR-FD-1、同R-FD-2、同R-FB-1、同R-FB-3、同R-KB-3、同R-CK-20（以上、ドイツ国、バイエル社製）、タイペークR-630、同R-615、同R-830（以上、石原産業（株）製）、タイピュアR-900、同R-901（以上、デュポン・ジャパン・リミテッド社製）などの有機処理した酸化チタンが挙げられる。これらの酸化チタンは、1種又は2種以上混合して使用することができる。また、紙などの筆記面と色調を合わせる為に着色顔料を併用したり、シリカ粉、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウム、樹脂球などの体質顔料を併用したりすることができる。

【0008】

スチレンアクリル系共重合物のエマルジョンは、スチレンを必須成分として、アクリル酸、メタアクリル酸などの不飽和カルボン酸またはそのアルキルエステル等のモノマー群より1種又は2種以上を選択して、適合量を混合し、従来公知の乳化重合法により共重合して得ることができる。必要に応じて乳化剤や分子調整剤などの公知の添加剤が使用される。このように共重合して得られるエマルジョンの最低造膜温度は40℃以上であることが好ましい。最低造膜温度が40℃未満であるときは、隠蔽した油性ボールペン筆跡が、塗膜表面上に浮き出ること防止するには十分ではない。スチレンアクリルエマルジョンは、市販品としても容易に入手することができる。具体的には、ジョンクリルJ-537（最低造膜温度42℃）、同J-538（最低造膜温度50℃以上）、同J-631（最低造膜温度50℃以上）、同J-790（最低造膜温度50℃以上）、同J-780（最低造膜温度50℃以上）、同J-7610（最低造膜温度50℃以上）、（以上、ジョンソンポリマー（株）製）、モビニール749J（最低造膜温度60℃）、同970（最低造膜温度100℃以上）、同972（最低造膜温度100℃以上）、（以上、ヘキスト合成（株）製）等が挙げられる。これらスチレンアクリル系共重合物のエマルジョンの配合量は、インキ全量に対して5重量%以上であることが好ましい。5%重量未満では隠蔽した油性ボールペン筆跡が、塗膜表面上に浮き出ること防止するには十分ではない。

【0009】

水は主溶剤として使用する。必要に応じて水溶性有機溶剤を用いてもよい。水溶性有機溶剤の具体例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのグリコール類やエチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は単独もしくは2種以上併用して使用可能である。

【0010】

結合材は、塗膜の定着性や強度の向上及び酸化チタンなど隠蔽材の分散安定剤として使用されるが、水溶性樹脂が挙げられる。水溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸、（メ

タ) アクリル酸エステル、スチレンより選択されるモノマーの共重合体等がある。前記モノマーは、樹脂の硬度付与成分モノマー又は可塑性付与成分モノマーとして用いられ、これに、架橋・官能付与成分モノマーとしてマレイン酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等を用いることもある。このようにして得たアクリル系樹脂をジエタノールアミン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ剤により中和し、水溶性化している。このような樹脂の具体例としては、ジョンクリルJ61J(スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体の30.5重量%アンモニア水溶液)、同J62(スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体の34重量%アンモニア水溶液)、同J-683(スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体)、同J-679(スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体)(以上、ジョンソンポリマー(株)製)、ジュリマーAT-210((メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体の30重量%アンモニア水溶液)、同AT-510((メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体の30重量%アンモニア水溶液)、同AT515((メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体の30%アンモニア水溶液)(以上、日本純薬(株)製)などが挙げられる。

【0011】

尚、上記した成分の他に、インキの粘度を調整するために粘度調整剤を添加することができる。例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン等の水溶性合成高分子物質や、種子多糖類のグァーガム、ローカストビーンガム及びその誘導体、微生物系のザンサンガム、ウェランガム、ラムザンガム、海藻多糖類のカラーギナン、アルギン酸及びその誘導体、樹脂多糖類のタラガントガム、セルロース系樹脂、ピロリドン系樹脂などの樹脂を使用することができる。これらの粘度調節材は一種若しくは二種以上を混合して使用することもできる。

【0012】

更に従来使用されている各種添加剤を用いることもできる。酸化チタンの分散安定性のための分散剤や沈降防止剤や、塗膜の硬さを調整する為に可塑剤や、塗布性能を良好ならしめる為にフロー向上剤やレベリング剤を適宜添加することもできる。その他、保湿剤、消泡剤、防腐剤、防錆剤を適宜使用することもできる。

【0013】

本発明の水性修正液を製造するに際しては、従来知られている種々の方法が採用できるが、例えば、上記各成分を配合し、ターボミキサー、ヘンシェルミキサー等の攪拌機により攪拌混合することによって、又、ボールミル、ダイノミル、サンドグラインダー、スピードラインミル、ロールミル等の分散機により混合粉碎することによって容易に得られる。

【実施例】

【0014】

以下、実施例に基づき更に詳細に説明する。

【0015】

実施例1

チタニックスJR-800(二酸化チタン、テイカ(株)製)	35.0重量部
水	15.0重量部
ジョンクリル61J(水溶性スチレンアクリル樹脂、ジョンソンポリマー(株)製)	10.0重量部
ジョンクリル790(スチレンアクリルエマルジョン、最低造膜温度50℃以上、ジョンソンポリマー(株)製)	5.0重量部
PO-10(糖アルコール、東和化成工業(株)製)	15.0重量部
ケルザンAR3重量%水溶液(キサントガム、三晶(株)製)	20.0重量部

上記各成分ケルザンAR3重量%水溶液を除く上記各成分をボールミルにて24時間分散した後、ケルザンAR3重量%水溶液を加え、ターボミキサーで10分攪拌して水性修

正液を得た。

【0016】

実施例 2

チタニックス JR-300 (二酸化チタン、テイカ (株) 製)	25.0 重量部	
ルミコール NKW-75 (白色樹脂粒子、固形分 53.0 重量部、日本蛍光化学 (株) 製)	40.0 重量部	
水	10.0 重量部	
ジョンクリル 537 (スチレンアクリルエマルジョン、最低造膜温度 42℃、ジョンソンポリマー (株) 製)	15.0 重量部	
PO-30 (糖アルコール 70 重量%水溶液、東和化成工業 (株) 製)	10.0 重量部	10
上記各成分をプロペラ型攪拌機で混合し、水性修正液を得た。		

【0017】

実施例 3

タイピュア R900 (酸化チタン、デュポン・ジャパン・リミテッド社製)	50.0 重量部	
水	15.0 重量部	
モビニール 749J (スチレンアクリルエマルジョン、最低造膜温度 60℃、ヘキスト合成 (株) 製)	10.0 重量部	
PO-20 (糖アルコール 70 重量%水溶液、東和化成工業 (株) 製)	25.0 重量部	20
上記各成分をボールミルにて分散混合して、水性修正液を得た。		

【0018】

実施例 4

チタニックス JR-805 (二酸化チタン、テイカ (株) 製)	45.0 重量部	
水	25.0 重量部	
モビニール 970 (スチレンアクリルエマルジョン、最低造膜温度 100℃以上、ヘキスト合成 (株) 製)	20.0 重量部	
PO-10 (前述)	10.0 重量部	
上記各成分をプロペラ型攪拌機で混合し、水性修正液を得た。		

【0019】

実施例 5

実施例 1 において、ジョンクリル 790 の代わりにジョンクリル 631 (スチレンアクリルエマルジョン、最低造膜温度 50℃以上、ジョンソンポリマー (株) 製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてインキを得た。

【0020】

比較例 1

実施例 1 において、ジョンクリル 790 の代わりに水を用いた以外は、実施例 1 と同様になしてインキを得た。

【0021】

比較例 2

実施例 1 において、ジョンクリル 790 の代わりにジョンクリル 1535 (スチレンアクリルエマルジョン、最低造膜温度 15℃、ジョンソンポリマー (株) 製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてインキを得た。

【0022】

比較例 3

実施例 1 において、ジョンクリル 790 の代わりにジョンクリル 352 (スチレンアクリルエマルジョン、最低造膜温度 10℃、ジョンソンポリマー (株) 製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてインキを得た。

【0023】

比較例 4

実施例 1 において、ジョンクリル 790 の添加量を 3 重量部にして残りの 2 重量部を水

10

20

30

40

50

にした以外は、実施例1と同様にしてインキを得た。

【0024】

以上、実施例1～5及び比較例1～4で得た水性修正液について、油性インキの浮きを確認した。

油性ボールペンインキを2種（ぺんてる（株）製、BK70用インキ、三菱鉛筆（株）製、VERY楽ボ用インキ）、それぞれを上質紙に金べらでへら引きして、上質紙上に油性ボールペンインキの塗布されている部分と塗布されていない部分とを作成した。これに上記実施例1～5及び比較例1～4の水性修正液を、隙間0.152mmのアプリケーションで、油性ボールペンインキ塗布膜上と、同じ紙の油性ボールペンインキが塗布されていない部分とに、同様にアプリケーションでそれぞれ塗布し、油性ボールペン塗布膜のない修正液塗布膜のY値と、油性ボールペン塗布膜上の修正塗布膜のY値を測定して隠蔽率（＝（油性ボールペン塗布膜のない修正液塗布膜のY値／油性ボールペン塗布膜上の修正塗布膜のY値）×100（％））を算出した。数値が高いほど隠蔽率が高いことを意味する。

また、比較のために、隠蔽率測定紙（JIS K5400）に上記水性修正液を同じアプリケーションを用いて塗布し、同様に隠蔽率を算出した。隠蔽率測定紙は、紙面に黒色の部分と白色の部分とを有するものであり、この隠蔽率はタイプライター等の印刷跡、乾式複写機による複写像等を修正した時の値を意味する。

これらの結果より、比較例のものは、隠蔽率測定紙のような印刷面に塗布すれば問題なく使用できるものであるが、油性ボールペンインキに対しては、油性インキの浮きが発生していることが観察され、隠蔽効果を発揮できていないことがわかる。これに対して本発明の実施例は、いずれの場合においても高隠蔽率を維持していることがわかる。

【0025】

【表1】

	隠蔽率(%)		
	隠蔽率測定紙に 修正液塗膜を 作成した時の 隠蔽率(%)	ぺんてる(株) 製、BK70用イ ンキ塗膜上に、 修正液塗膜を 作成した時の 隠蔽率(%)	三菱鉛筆(株) 製、VERY楽ボ 用インキ塗膜 上に、修正液 塗膜を作成した 時の隠蔽率 (%)
実施例1	96	95	95
実施例2	92	90	89
実施例3	95	94	94
実施例4	98	98	98
実施例5	95	94	94
比較例1	92	64	62
比較例2	93	73	73
比較例3	93	70	69
比較例4	95	75	75

【0026】

以上、詳細に説明したように、本発明に係わる水性修正液は、タイプライター等の印刷跡、乾式複写機による複写像などを隠蔽し修正することはもとより、油性インキの筆跡をも修正可能で、かつ隠蔽した筆跡が塗膜表面上に浮き出ないので、水性修正液として実用上優れた品質を有している。