

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6571496号
(P6571496)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int. Cl. F I
C09D 11/16 (2014.01) C O 9 D 11/16
B43K 7/00 (2006.01) B 4 3 K 7/00

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-222217 (P2015-222217)	(73) 特許権者	000005957
(22) 出願日	平成27年11月12日 (2015.11.12)		三菱鉛筆株式会社
(65) 公開番号	特開2017-88771 (P2017-88771A)		東京都品川区東大井5-23-37
(43) 公開日	平成29年5月25日 (2017.5.25)	(74) 代理人	100112335
審査請求日	平成30年8月29日 (2018.8.29)		弁理士 藤本 英介
		(74) 代理人	100101144
			弁理士 神田 正義
		(74) 代理人	100101694
			弁理士 宮尾 明茂
		(74) 代理人	100124774
			弁理士 馬場 信幸
		(72) 発明者	西島 千裕
			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

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】

水に不溶若しくは難溶性液体成分を乳化した筆記具用インク組成物であって、酸化セルロースを含むことを特徴とする筆記具用水性インク組成物。

【請求項2】

前記水に不溶若しくは難溶性液体成分が色材を含有することを特徴とする請求項1に記載の筆記具用水性インク組成物。

【請求項3】

3.83 sec^{-1} における粘度が $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、かつ、粘性指数 n 値が 0.5 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の筆記具用水性インク組成物。

10

【請求項4】

3.83 sec^{-1} における粘度が $1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項3に記載の筆記具用水性インク組成物。

【請求項5】

請求項1～4の何れか一つに記載の筆記具用水性インク組成物を搭載したことを特徴とする筆記具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、筆記具用水性インク組成物に関し、具体的には、水に不溶若しくは難溶性液

20

体成分を乳化した水中油滴型（O/W）エマルションの状態に含まれる筆記具用水性インク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来において、水に不溶若しくは難溶な液体成分を水中に乳化分散した水中油滴型（O/W）エマルションの状態に含まれる筆記具用水性インク組成物として、例えば、有機溶剤中に少なくとも着色材としての染料を溶解させた油性溶液から成る油性相及び少なくとも水を含む水性相から得られる水中油滴（O/W）型エマルションから成る水性ボールペン用インク組成物（例えば、特許文献1参照）や、着色剤としての油溶性染料と該染料を溶解し20における水100gへの溶解度が5g以下の有機溶剤とから少なくともなる油性インキ成分と、乳化剤成分と、増粘剤としてのセルロース、水とから少なくともなり、前記油性インキ成分が水中に乳化分散されたボールペン用O/W型エマルションインキ組成物（例えば、特許文献2参照）が知られている。

10

【0003】

しかしながら、上記特許文献1、2に記載される水中油滴（O/W）型エマルションからなる水性ボールペン用インク組成物などは、高剪断領域の粘度が高いと、インク成分が紙面に浸透せず表面に残りやすくなる。また、油性相（O相）は、揮発性が低い成分で構成されるため紙表面付近にとどまると描線乾燥性が低下するものとなる。これを防止するためにインク粘度を低く設定すると、油性成分の浸透により裏抜けが発生しやすく、また乳化安定性、ひいては保存安定性も低下するなどの課題がある。

20

このような水中油滴（O/W）型エマルションの状態に含まれる筆記具用水性インク組成物にあっては、理想的なレオロジー特性として、高剪断領域では粘度が低下しやすく、また剪断応力が取り除かれたときに素早く粘度が回復する〔粘性指数n値（擬塑性を表す指標）が低い〕ことである。

【0004】

一方、筆記具用インク組成物に用いられる剪断減粘性を示す増粘剤の中で、セルロース由来の天然系増粘剤としては、セルロースそのものを物理的に微細に加工したもので知られており、粉末セルロース、カルボキシメチルセルロース、発酵セルロース（バクテリアセルロース）、酸化セルロースなどが知られている。

上記特許文献2は、油性インキ成分が水中に乳化分散されたボールペン用O/W型エマルションインキ組成物にあって、増粘剤としてセルロースを用いるものであるが、上述の如く、裏抜けが発生しやすく、乳化安定性を含む保存安定性の他、描線乾燥性も低下するなどの課題があるのが現状である。

30

【0005】

他方、酸化セルロースを用いた水性インク組成物としては、例えば、特定物性となる酸化セルロース（セルロース繊維）と、着色剤及び隠蔽剤の少なくとも一つと、水とを含有することを特徴とする水性インク組成物（例えば、特許文献3参照）や、酸化セルロースを0.05～1.5質量%含有し、Cassonの式で導かれる極限粘度値が10mPa・s以下であることを特徴とする筆記具用水性インク組成物（例えば、特許文献4参照）などが知られている。

40

【0006】

しかしながら、上記特許文献3及び4の酸化セルロースを含有する水性インク組成物は、従来の増粘・ゲル化剤よりも優れたものであるが、酸化セルロースを、O/W型エマルションインク組成物に利用できること、また、それを利用した場合の作用機構等についての記載や示唆等はないものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-292872号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【特許文献2】特開2014-47249号公報（特許請求の範囲、実施例等）

50

【特許文献3】特開2013-181167号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【特許文献4】特開2015-67722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】

【0008】

本発明は、上記従来技術の課題及び現状に鑑み、これを解消しようとするものであり、高剪断領域では粘度が低下しやすく、また剪断が取り除かれたときに素早く粘度が回復し、しかも、裏抜け性もなく、描線乾燥性、保存安定性に優れた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】

【0009】

本発明者は、上記従来の課題等に鑑み、鋭意研究を行った結果、水に不溶若しくは難溶な液体成分を乳化した筆記具用インク組成物であって、特定の成分を含むことにより、上記目的の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。

【0010】

すなわち、本発明は、次の(1)～(5)に存する。

(1) 水に不溶若しくは難溶な液体成分を乳化した筆記具用インク組成物であって、酸化セルロースを含むことを特徴とする筆記具用水性インク組成物。

(2) 前記水に不溶若しくは難溶な液体成分が色材を含有することを特徴とする上記(1)に記載の筆記具用水性インク組成物。

(3) 3.83 sec^{-1} における粘度が $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、かつ、粘性指数 n 値が 0.5 以下であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の筆記具用水性インク組成物。

(4) 3.83 sec^{-1} における粘度が $1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする上記(1)～(3)の何れか一つに記載の筆記具用水性インク組成物。

(5) 上記(1)～(4)の何れか一つに記載の筆記具用水性インク組成物を搭載したことを特徴とする筆記具。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高剪断領域では粘度が低下しやすく、また、剪断応力が取り除かれたときに素早く粘度が回復し、しかも、裏抜け性もなく、描線乾燥性、保存安定性に優れた筆記具用水性インク組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明の筆記具用水性インク組成物は、水に不溶若しくは難溶な液体成分を乳化した水性インク組成物であって、酸化セルロースを含むことを特徴とするものである。

本発明の水に不溶若しくは難溶な液体成分を乳化した水性インク組成物は、水に不溶若しくは難溶な液体成分となる油滴（油性溶液）が水（水性溶液）に分散している水中油滴型の構成を有する。以下に、本発明の筆記具用水性インク組成物の各成分を詳細に説明する。

【0013】

水に不溶若しくは難溶な液体成分

本発明に用いる水に不溶若しくは難溶な液体成分としては、例えば、ベンジルアルコール、ベンジルグリコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、アルキルスルホン酸フェニルエステル、フタル酸ブチル、フタル酸エチルヘキシル、フタル酸トリデシル、トリメリット酸エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブ

10

20

30

40

50

ロピレングリコールジベンゾエート、トリメリット酸トリ 2 - エチルヘキシル、キシレン、トルエン、スクワランオイル、シリコンオイルなどのオイル系液体等が挙げられる。

特に、これらの中で、作業性、乳化安定性の点から、好ましくは、ベンジルアルコール、ベンジルグリコール、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジベンゾエート、トリメリット酸トリ 2 - エチルヘキシル、アルキルスルホン酸フェニルエステルが望ましい。

【 0 0 1 4 】

上記水に不溶若しくは難溶な液体成分を含む油性相は、色材を少なくとも含有することが好ましい。

本発明に用いることができる色材としては、上述した水に不溶若しくは難溶な液体成分に溶解するものであれば特に限定されず、例えば、一般的な油性インク組成物に使用されているいずれの染料も使用することができる。

用いることができる染料としては、通常の染料インク組成物に用いられる直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染・酸性媒染染料、酒精溶性染料、アゾイック染料、硫化・硫化建染染料、建染染料、分散染料、油溶染料、食用染料、金属錯塩染料、造塩染料、樹脂に染料を染着した染料等の中から任意のものを使用することができる。これらの中で、上記水に不溶若しくは難溶な液体成分に溶解しやすい造塩染料等のアルコール可溶染料、油溶染料等が、溶解性、乳化物の安定性の面から好ましい。

具体的に用いることができる造塩染料としては、例えば、バリファーストカラー（オリエント化学工業社製）、アイゼンスピロン染料、アイゼン S O T 染料（保土谷化学工業社製）等が挙げられる。

これらの色材の含有量は、油性相側インク（油性溶液成分）総量の 3 0 ~ 7 0 質量%（以下、単に「%」という）の範囲となることが好ましく、特に好ましくは、インク総量の 4 0 ~ 6 0 % の範囲である。

【 0 0 1 5 】

本発明の筆記具用水性インク組成物を調製するための油性相には、粘度を調整するため、樹脂を用いることができる。前記油性溶液の粘度は、乳化剤を含まない状態で 2 5 、剪断速度 $3 . 8 3 \cdot 10^3$ において 1 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a \cdot s が好ましい。

この粘度が、1 0 0 0 m P a \cdot s 未満であると、筆記にガリツキ感が生じる上、乳化物の安定性に難があり、一方、1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a \cdot s を超えると重い筆感となり、ボールペンのインク組成物としては好ましくない。2 5 、剪断速度 $3 . 8 3 \cdot 10^3$ において 3 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 m P a \cdot s の範囲が特に好ましい。

【 0 0 1 6 】

用いることができる樹脂としては、例えば、ケトン樹脂、スルホアミド樹脂、マレイン酸樹脂、エステルガム、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ロジン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂等の天然及び合成樹脂の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【 0 0 1 7 】

前記油性溶液の色材及びその他の添加物の量は、固形分濃度として全油性溶液の質量基準で 3 0 ~ 7 0 % であることが好ましい。固形分濃度が、3 0 % 未満であると、着色力に難があり、7 0 % を超えると染料の溶解が困難となり、筆記具用インク組成物としては好ましくない。固形分濃度が 4 0 % ~ 6 0 % の範囲が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

一方、本発明における水性相は水（精製水、イオン交換水、蒸留水、純水など）を溶剤とする水溶液である。

また、水性相には、低温時でのインキ凍結防止や、ペン先でのインキ乾燥防止などを目的とする添加剤を含むことができ、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1 , 3 - ブチレングリコール、チオジエチレングリコール、グリセリン等のグリコール類や、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メチルエーテルなど

10

20

30

40

50

が挙げられ、単独或いは混合して使用することができる。その使用量は、水性相の質量基準で、0～50%、好ましくは0～30%である。50%以上添加すると乳化物の安定性に不具合を起こす。

【0019】

本発明において、上記水性相に上述の油性溶液と混合して、安定なエマルションを形成するために乳化剤を用いることが好ましい。

用いることができる乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル等の多環フェニル型非イオン界面活性剤及びその硫酸塩等のイオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のアルキルフェノール型非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキル(C10～C18)エステル等の直鎖炭化水素型非イオン性界面活性剤、ソルビタン誘導体等が挙げられる。

これらの中で、乳化のしやすさ、安定性の面から、好ましくは、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテルの使用が望ましい。

これらの乳化剤の含有量は、油性溶液の質量基準で5～150%であることが好ましく、10～100%であることが最も好ましい。

【0020】

上記乳化剤以外に、本発明の効果を損なわない範囲で水性相側には筆記具用水性インク組成物に通常使用される各種の添加剤、例えば、分散剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、潤滑剤、保湿剤等の他、カーボンプラックなどの顔料、スチレンアクリル樹脂などの水溶性樹脂などを含有することができる。

【0021】

<酸化セルロース>

本発明に用いる酸化セルロースは、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース[(C₆H₁₀O₅)_n:多数のグルコース分子がグリコシド結合により直鎖状に重合した天然高分子]を構成するグルコースの水酸基(-OH基)の一部がアルデヒド基(-CHO)およびカルボキシル基(-COOH基)の少なくとも一つの官能基で変性したものであれば特に限定されず、例えば、上記グルコースの少なくともC6位の水酸基(-OH基)を酸化しアルデヒド基(-CHO)およびカルボキシル基(-COOH基)に変性したものが挙げられる。

【0022】

本発明に用いる酸化セルロースは、I型結晶構造を有する天然物由来のセルロース固体原料を表面酸化し、ナノサイズにまで微細化した繊維である。一般に、原料となる、天然物由来のセルロースは、ほぼ例外なくマイクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーが多束化して高次構造を取っているため、そのままでは容易にはナノサイズにまで微細化して分散させることができないものである。本発明の酸化セルロースでは、セルロース繊維の水酸基の一部を酸化しアルデヒド基およびカルボキシル基を導入し、マイクロフィブリル間の強い凝集力の原動となっている表面間の水素結合を弱めて、分散処理し、ナノサイズにまで微細化したものである。

【0023】

本発明では、上記物性の酸化セルロースを用いることで、本発明の効果を発揮できるものであり、好ましくは、酸化セルロースの数平均繊維径が2～150nmとなるものが望ましい。

分散安定性の点から、更に好ましくは、数平均繊維径が3～80nmとなるものが望ましい。この酸化セルロースの数平均繊維径を2nm以上とすることにより、分散媒体としての機能を発揮せしめ、逆に数平均繊維径を150nm以下とすることにより、セルロース繊維そのものの分散安定性を更に向上させることができる。

本発明において、上記数平均繊維径は、例えば、次のようにして測定することができる

10

20

30

40

50

。すなわち、セルロース繊維に水を加え希釈した試料を分散処理し、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、得られた画像から、数平均繊維径を測定算出することができる。

また、上記特定のセルロース繊維を構成するセルロースが、天然物由来のI型結晶構造を有することは、例えば、広角X線回折像測定により得られる回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と、 $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2つの位置に典型的なピークを持つことから同定することができる。

【0024】

本発明に用いる酸化セルロースの製造は、例えば、天然セルロースを原料とし、水中においてN-オキシル化合物を酸化触媒とし、共酸化剤を作用させることにより該天然セルロースを酸化して反応物繊維を得る酸化反応工程、不純物を除去して水を含浸させた反応物繊維を得る精製工程、および水を含浸させた反応物繊維を溶媒に分散させる分散工程の少なくとも3つの工程により得ることができる。

【0025】

上記酸化反応工程では、水中に天然セルロースを分散させた分散液を調製する。ここで、天然セルロースは、植物、動物、バクテリア産生ゲル等のセルロースの生合成系から単離した精製セルロースを意味する。より具体的には、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリターやコットンリントのような綿系パルプ、麦わらパルプやバガスパルプ等の非木材系パルプ、BC、ホヤから単離されるセルロース、海草から単離されるセルロースなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。天然セルロースは好ましくは、叩解等の表面積を高める処理を施すと、反応効率を高めることができ、生産性を高めることができる。さらに、天然セルロースとして、単離、精製の後、ネバードライで保存していたものを使用するとマイクロフィブリルの集束体が膨潤し易い状態であるため、やはり反応効率を高め、微細化処理後の数平均繊維径を小さくすることができ、好ましい。

反応における天然セルロースの分散媒は水であり、反応水溶液中の天然セルロース濃度は、試薬の十分な拡散が可能な濃度であれば任意であるが、通常、反応水溶液の重量に対して約5%以下である。

【0026】

また、セルロースの酸化触媒として使用可能なN-オキシル化合物は数多く報告されている（「Cellulose」Vol. 10、2003年、第335～341ページにおけるI. Shibata及びA. Isogaiによる「TEMPO誘導体を用いたセルロースの触媒酸化：酸化生成物のHPSEC及びNMR分析」と題する記事）が、特にTEMPO（2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシル）、4-アセトアミド-TEMPO、4-カルボキシ-TEMPO、及び4-フォスフォノオキシ-TEMPOは水中常温での反応速度において好ましい。これらN-オキシル化合物の添加は触媒量で十分であり、好ましくは $0.1 \sim 4 \text{ mmol/l}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ mmol/l}$ の範囲で反応水溶液に添加する。

【0027】

共酸化剤として、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、および過有機酸などが本発明において使用可能であるが、好ましくはアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩、例えば、次亜塩素酸ナトリウムや次亜臭素酸ナトリウムである。次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合、臭化アルカリ金属、たとえば臭化ナトリウムの存在下で反応を進めることが反応速度において好ましい。この臭化アルカリ金属の添加量は、N-オキシル化合物に対して約1～40倍モル量、好ましくは約10～20倍モル量である。一般に共酸化剤の添加量は、天然セルロース1gに対して約 $0.5 \sim 8 \text{ mmol}$ の範囲で選択することが好ましく、反応は約5～120分、長くとも240分以内に完了する。

反応水溶液のpHは約8～11の範囲で維持されることが好ましい。水溶液の温度は約4～40において任意であるが、反応は室温で行うことが可能であり、特に温度の制御

10

20

30

40

50

方法、D相乳化方法、PIT乳化方法、機械的な乳化方法を用いることができる。例えば、転相乳化方法においては、本発明の筆記具用水性インク組成物は以下の工程により製造される。

a) 水に不溶若しくは難溶性液体成分中で、少なくとも色材としての染料を含む油性溶液成分を攪拌して、固形分を溶解させる工程、

b) 水性溶液成分に乳化剤、酸化セルロースを加えて攪拌して溶解させる工程、

c) 上記工程a)で得られた油性溶液に、上記工程b)で得られた水性溶液を徐々に添加して油中水滴型エマルジョンを得る工程、

d) 攪拌しながら、さらに水性溶液を添加して相転移を経て水中水滴型エマルジョンを得る工程。

10

【0033】

本発明において、油性溶液と水性溶液との攪拌混合は、例えば、混合攪拌機により各成分を均一に混合する方法や、ボールミル、ビーズミル、ロールミル、ホモミキサー、ディスペー、超音波分散機、高圧ホモジナイザー等の分散機を用いて各成分を分散混合する方法を用いることができる。このとき、油相成分と水性相成分とを同時に攪拌混合あるいは分散混合してもよく、また各成分を順次攪拌混合あるいは分散混合しても構わない。

【0034】

本発明において、得られた筆記具用水性インク組成物は、筆記性の点、インクの安定性の点から、25℃における 3.83 sec^{-1} の粘度が $5.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、かつ粘性指数n値が0.5以下であることが好ましく、更に好ましくは、 $3.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、かつ粘性指数n値が以上0.4以下であることが望ましい。

20

また、 3.83 sec^{-1} における粘度が $1.500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、更に好ましくは、 $800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、特に好ましくは $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが望ましい。

なお、本発明（後述する実施例等も含む）で規定する「粘性指数n値」は、擬塑性を表す指標をいい、ニュートン・オストワルドの粘度式におけるずり速度と見かけ粘度の関係から算出した値である。

これらの各剪断速度における上記粘度値の範囲、粘性指数n値の範囲の調整等は、用いる油性溶液の成分種及びその量、乳化剤種及びその量、酸化セルロースの量、乳化方法等を好適に組み合わせることにより調整することができる。

30

【0035】

本発明の筆記具用水性インク組成物は、上記油性溶液、水性溶液、その他の各成分種を筆記具用（ボールペン用、マーキングペン用）インクの用途に応じて適宜組み合わせ、乳化等により各用途の筆記具用水性インク組成物を調製することができる。

本発明の筆記具用水性インク組成物は、ボールペンチップ、繊維チップ、フェルトチップ、プラスチックチップなどのペン先部を備えたボールペン、マーキングペン等の筆記具に搭載される。

本発明におけるボールペンとしては、上記組成の筆記具用水性インク組成物を直径が $0.18 \sim 2.0 \text{ mm}$ のボールを備えたボールペン用インク収容体（リフィール）に収容すると共に、該インク収容体内に収容された水性インク組成物とは相溶性がなく、かつ、該水性インク組成物に対して比重が小さい物質、例えば、ポリブテン、シリコンオイル、鉱油等がインク追従体として収容されるものが挙げられる。

40

用いる水性ボールペン体として、直径が上記範囲のボールを備えたものであれば、特に限定されず、特に、上記水性インク組成物をポリプロピレンチューブのインク収容管に充填し、先端のステンレスチップ（ボールは超鋼合金）を有するリフィールの水性ボールペンに仕上げたものが望ましい。

なお、ボールペン、マーキングペンの構造は、特に限定されず、例えば、軸筒自体をインク収容体として該軸筒内に上記組成の筆記具用水性インク組成物を充填したコレクター構造（インク保持機構）を備えた直液式のボールペン、マーキングペンであってもよいものである。

50

【0036】

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、乳化（O/W）インクに酸化セルロースを含有することで、従来における課題などを解消し、理想的なレオロジー特性を発揮し、安定化などの本発明の効果を実現することとなる。酸化セルロースを用いることにより、高剪断領域（ 383 s^{-1} ）における粘度値が低く、かつ低い粘性指数 n 値が発現することにある。さらに低剪断領域（ 3.83 s^{-1} ）の粘度を低くしても、同様の性質が発現することとなる。なお、通常のゲルインクでは低剪断領域の粘度を低く設定すると n 値は高くなり、本発明の効果を発現しないものとなる。

本発明の筆記具用水性インク組成物によれば、高剪断領域では粘度が低下しやすく、また、剪断が取り除かれたときに素早く粘度が回復し、しかも、裏抜け性もなく、描線乾燥性、保存安定性に優れた筆記具用水性インク組成物が得られることとなる。

10

【実施例】

【0037】

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。

【0038】

〔実施例 1～5 及び比較例 1～3〕

筆記具用水性インク組成物の調製

下記表 1 の欄に記載の油性溶液成分（水に不溶若しくは難溶性液体成分、色材）を攪拌しながら $50 \sim 60$ の温度に加温して、これらの成分を溶解させた。この油性溶液成分の粘度を下記方法で測定した。

20

一方、これとは別に乳化剤を加えた下記表 1 に記載の水性溶液成分〔水（精製水）、顔料、水溶性樹脂、水溶性溶剤〕を攪拌しながら溶解・分散させた。

次いで、上記油性溶液中に対して上記水性溶液を攪拌しながら徐々に添加することによって、W/O から O/W に転相させて水中油滴型の乳化物を得た。その後、得られた各乳化物に下記表 1 に示す増粘剤（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、下記物性の酸化セルロース）、添加剤（リン酸エステル、トリエタノールアミン）を添加して高圧湿式メディアレス微粒化装置（吉田機械興業社製、ナノヴェイタ）を用いて攪拌条件（剪断力、圧力、攪拌時間）を適宜変動させて各筆記具用水性インク組成物を得た。

30

【0039】

上記油性溶液成分の粘度、実施例 1～5 及び比較例 1～3 で得られた各筆記具用水性インク組成物の室温 1ヶ月後の粘度、粘性指数 n 値を、下記方法で測定した。

E MD 型粘度計（東京計器社製）により、油性溶液成分の粘度にあつては、 25 における剪断速度 3.83 s^{-1} の粘度値、実施例 1～5 及び比較例 1～3 で得られた各筆記具用水性インク組成物にあつては、 25 における剪断速度 3.83 s^{-1} 、並びに、剪断速度 383 s^{-1} の各粘度値を測定した。

また、粘性指数 n 値は、ニュートン・オストワルドの粘度式におけるずり速度と見かけ粘度の関係、すなわち、 $s = \mu D^n$

n ：粘性指数、 s ：ずり応力、 μ ：非ニュートン粘性係数、 D ：ずり速度から算出した。

40

【0040】

次に、上記実施例 1～5 及び比較例 1～3 で得られた筆記具用水性インク組成物について、下記方法により水性ボールペンを作製して、下記評価方法により裏抜け性、描線乾燥性、保存安定性の評価を行った。

これらの結果を下記表 1 に示す。

【0041】

〔用いた酸化セルロース〕

乾燥重量で 2 g 相当分の未乾燥の亜硫酸漂白針葉樹パルプ（主に 1000 nm を超える繊維径の繊維から成る）、 0.025 g の TEMPO および 0.25 g の臭化ナトリウム

50

を水150mlに分散させた後、13重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1gのバルブに対して次亜塩素酸ナトリウムの量が2.5mmolとなるように次亜塩素酸ナトリウムを加えて反応を開始した。反応中は0.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10.5に保った。pHに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なし、反応物をガラスフィルターにてろ過した後、十分な量の水による水洗、ろ過を5回繰り返し、固形分量25質量%の水を含浸させた反応物繊維を得た。

次に、該反応物繊維に水を加え、2質量%スラリーとし、回転刃式ミキサーで約5分間の処理を行った。処理に伴って著しくスラリーの粘度が上昇したため、少しずつ水を加えていき固形分濃度が0.15質量%となるまでミキサーによる分散処理を続けた。こうして得られたセルロース濃度が0.15質量%の酸化セルロースの分散体に対して、遠心分離により浮遊物の除去を行った後、水による濃度調製を行ってセルロース濃度が0.1質量%の透明かつやや粘調な酸化セルロースの分散体を得た。この分散体を乾燥させて得られた酸化セルロースを用いた。なお、表1の各実施例等に示した酸化セルロースは、上記で製造したものを各実施例等の固形分濃度で表示したものである。

【0042】

上記で得た酸化セルロースの数平均繊維径は、下記方法により、確認、測定した。

<数平均繊維径>

酸化セルロースの数平均繊維径を、次のようにして測定した。

すなわち、酸化セルロースに水を加え希釈した試料をホモミキサーを用いて12000rpmで15分間分散した後、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、これを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、得られた画像から、数平均繊維径を測定算出した。その結果、数平均繊維径は約140nmであった。

【0043】

<セルロースI型結晶構造の確認>

用いる酸化セルロースがI型結晶構造を有することの確認を次のようにして行った。

すなわち、広角X線回折像測定により得られた回折プロファイルにおいて、2シータ=14~17°付近と、2シータ=22~23°付近の2つの位置に典型的なピークを持つことからI型結晶構造を有することを確認した。

【0044】

(水性ボールペンの作製)

上記で得られた各インク組成物を用いて水性ボールペンを作製した。具体的には、ボールペン〔三菱鉛筆株式会社製、商品名：シグノUM-100〕の軸を使用し、内径4.0mm、長さ113mmポリプロピレン製インク収容管とステンレス製チップ(超硬合金ボール、ボール径0.7mm)及び該収容管と該チップを連結する継手からなるリフィールに上記各水性インクを充填し、インク後端に鉱油を主成分とするインク追従体を装填し、水性ボールペンを作製した。

【0045】

(裏抜け性の評価方法)

ISOに準拠した筆記用紙に5周丸書きし、紙面の裏抜けについて目視で観察して下記評価基準で官能評価した。

評価基準：

- ：裏抜けがない。
- △：若干裏抜け気味だが、使用上問題ない。
- ◇：やや裏抜けが気になる。
- ×：使用に耐えない。

【0046】

(描線乾燥性の評価方法)

ISOに準拠した筆記用紙に筆記した描線を10秒後にビニール片で擦過し、描線の伸び度合いと汚れを目視で観察して下記評価基準で官能評価した。

評価基準：

10

20

30

40

50

- : 全く伸びず、描線も汚れない。
- : ほとんど伸びず、描線も汚れない。
- : やや描線が伸びる。
- × : 描線が汚れている。

【 0 0 4 7 】

(保存安定性の評価方法)

各水性ボールペンを 5 0 の条件下で 3 ヶ月放置し、筆記性を下記評価基準で官能評価した。

評価基準 :

- : 初期と変化無し。
- : 初期と比較して僅かな変化はあるが、筆記に問題なし。
- : 描線の劣化は観察されるが、筆記可能。
- × : 筆記できない。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
油性溶液成分	*1							
	*2	5	5	5	8	5	5	5
	*3	3	3	3	4	3	3	3
	*1				3			
	*1				1			
	*1	2	2	2		2	2	2
	*3	2	2	2		2	2	2
	*4							
	*5							
		3	3	3	3	3	3	3
油性溶液成分合計	15	15	15	5		15	15	15
水性溶液成分	30	30	30	22	35	30	30	30
	40.0	40.0	40.0	63.6	42.9	40.0	40.0	40.0
	8000	8000	8000	350000	15000	8000	8000	8000
	29.34	29.15	29.5	37.88	13.86	29.6	34.7	34.7
	*6	8	8	8	8	8	8	8
	*7	6	6	6	6	6	6	6
		8	8	8	8	8	8	8
		7	7	7	7	7	7	7
		0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
乳化剤								
添加剤	9	9	9	1	15	9	9	9
	*8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
		0.26	0.45	0.1	0.22			
増粘剤								
全成分合計	100	100	100	100	100	100	105.1	105.1
	621	1226	294	503	589	25	32	45
	23	43	20	21	22	24	29	43
	0.28	0.27	0.42	0.31	0.29	0.98	0.98	0.99
	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	◎
	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	△
	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x
粘度値 (mPa·s)								
評価								

【0049】

上記表1中の*1~*10は下記のとおりである。

- *1: 造植染料、オリエント化学社製
- *2: 造植染料、保士ヶ谷化学社製
- *3: ニカノール HP120、フドー社製

- * 4 : レジン S K、ヒュルス社製
- * 5 : タマノル 5 1 0、荒川化学社製
- * 6 : 赤色有機顔料、富士色素社製
- * 7 : ジョンクリル 6 1 J、B A S F J A P A N 社製
- * 8 : R D - 5 1 0 Y、東邦化学工業社製
- * 9 : S A N H E C、三晶社製
- * 1 0 : サンローズ F 3 0 M、日本製紙社製

【 0 0 5 0 】

上記表 1 の結果から明らかなように、本発明となる実施例 1 ~ 5 の筆記具用水性インク組成物は、本発明の範囲外となる比較例 1 ~ 3 に較べ、裏抜け性がなく、描線乾燥性、保存安定性に優れることが判明した。

10

具体的に実施例及び比較例を考察すると、本発明範囲となる実施例 1 ~ 5 の酸化セルロースを増粘剤として用いた筆記具用水性インク組成物では、高剪断領域では粘度が低下しやすく、また剪断が取り除かれたときに素早く粘度が回復し、しかも、裏抜け性もなく、描線乾燥性、保存安定性に優れていることが確認できる。これに対して、本発明の範囲外となる比較例 1 ~ 3 において、比較例 1 は、増粘剤を含有しない場合であり、比較例 2 は、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースを用いた場合、比較例 3 は増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを用いた場合であり、これらの場合は、裏抜け性、描線乾燥性、保存安定性のすべてを満足できないことが確認できる。

【 産業上の利用可能性 】

20

【 0 0 5 1 】

水性のボールペン、マーキング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。

フロントページの続き

- (72)発明者 坂根 範子
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
- (72)発明者 竹内 容治
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
- (72)発明者 中田 有亮
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
- (72)発明者 小椋 孝介
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 櫛引 智子

(56)参考文献 特開2001-200185(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00

B43K 7/00