

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6559480号  
(P6559480)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/17 (2014.01)  
B 4 3 K 8/02 (2006.01)C O 9 D 11/17  
B 4 3 K 8/02 1 0 0

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-129001 (P2015-129001)  
 (22) 出願日 平成27年6月26日 (2015.6.26)  
 (65) 公開番号 特開2017-14315 (P2017-14315A)  
 (43) 公開日 平成29年1月19日 (2017.1.19)  
 審査請求日 平成30年3月19日 (2018.3.19)

(73) 特許権者 303022891  
 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 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁  
 (74) 代理人 100187159  
 弁理士 前川 英明  
 (74) 代理人 100187207  
 弁理士 末盛 崇明  
 (72) 発明者 鈴木 展子  
 神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株  
 式会社パイロットコーポレーション内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 筆記具用水性インキ組成物、およびそれを用いた筆記具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光輝性顔料粒子と、ポリオレフィン樹脂粒子と、弾性重合体と、水溶性アクリルポリマ  
ーと、溶媒と、を含んでなり、

2 0 における粘性指数  $n$  が、 $0.7 \sim 1.0$  であり、

前記弾性重合体が、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $1 \sim 70$  である、スチレン - ブタジエ  
ンエラストマー、またはアクリル系エラストマーであることを特徴とする、筆記具用水性  
インキ組成物。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン樹脂粒子の含有量が、前記筆記具用水性インキ組成物の総質量を基  
 準として  $0.01 \sim 10$  質量%である、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記光輝性顔料粒子の平均粒子径が、 $1 \mu m \sim 30 \mu m$  である、請求項 1 または 2 に記  
 載の組成物。

【請求項 4】

ポリオレフィン樹脂粒子の平均粒子径が、 $0.1 \mu m \sim 35 \mu m$  である、請求項 1 ~ 3  
 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記光輝性顔料粒子のアスペクト比が、 $1 \sim 100$  である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一  
 項に記載の組成物。

20

## 【請求項 6】

前記光輝性顔料粒子に対する、前記ポリオレフィン樹脂粒子の配合比が、質量基準で 0.01 ~ 0.5 倍である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 7】

セルロース誘導体を更に含んでなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 8】

構造中にアセチレン結合を有する界面活性剤を更に含んでなる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記光輝性顔料粒子は、金属顔料粒子がシリカ被覆されたものである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

10

## 【請求項 10】

前記金属顔料粒子表面のシリカ被覆量が、前記金属顔料粒子 100 質量部に対して 3 ~ 20 質量部である、請求項 9 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記金属顔料粒子が、アルミニウム顔料粒子である、請求項 9 または 10 に記載の組成物。

## 【請求項 12】

粘度が、20、剪断速度  $380 \text{ sec}^{-1}$ 、回転速度  $100 \text{ rpm}$  で  $1 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

20

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物を収容してなることを特徴とする、筆記具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、筆記具用水性インキ組成物、およびそれを用いた筆記具に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

30

従来、光輝性を有する筆記線を残すことができる筆記具用水性インキ組成物として、アルミニウムなどの金属粉末、ゲル化剤および球状樹脂粒子を含むインキ組成物が知られている（例えば特許文献 1 参照）。

## 【0003】

その他にも、類似の筆記具用水性インキ組成物として、特許文献 2 には、水、水溶性溶剤およびケイ酸塩で被覆した金属顔料を含むインキ組成物が開示され、特許文献 3 には、金属粉顔料、着色剤、水、水溶性有機溶剤、天然多糖類およびセルロース誘導体を含むインキ組成物が開示されている。

## 【0004】

しかしながら、上記したような従来のインキ組成物を用いて形成させた筆記線は耐擦性が低く、摩擦により、筆記線が剥がれてしまうという可能性があり、改良の余地があった。このような観点から、特許文献 4 には、筆記線の固着性を向上させるためにアクリル酸エステルを含有させたインキ組成物が提案されているが、このインキ組成物を用いて形成させた筆記線であっても耐擦性が十分とは言えなかった。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2010 - 126715 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 231553 号公報

【特許文献 3】特許第 3774546 号公報

50

【特許文献4】特開2013-124360号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者は、今般、光輝性顔料粒子を含んでなる水性インキ組成物に特定の成分を配合することにより、この水性インキ組成物を用いたマーカーなどにより形成させた筆記線に対し、高い滑性を付与することができ、その結果、筆記線の耐擦性をも改良することができるとの知見を得た。

【0007】

本発明はこのような知見に基づくものであり、その目的は、筆記線に高い滑性および耐擦性を形成することのできる筆記具用水性インキ組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明による筆記具用水性インキ組成物は、光輝性顔料粒子と、ポリオレフィン樹脂粒子と、溶媒と、を含んでなり、20における粘性指数 $n$ が、0.7～1.0であることを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明による筆記具は、上記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。

【発明の効果】

20

【0010】

本発明によれば、水性インキ組成物を用いて形成される筆記線へ高い滑性を付与することができ、高い耐擦性を有する筆記線を実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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る。

【0012】

(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(以下、場合により、「水性インキ組成物」と表す。)は、光輝性顔料粒子と、ポリオレフィン樹脂粒子と、溶媒と、を含んでなる。

30

【0013】

本発明による水性インキ組成物の20における粘性指数 $n$ は、0.7～1.0である。ここで、粘性指数 $n$ は、 $S = D^n$ で示される粘性式中の $n$ を指す。なお、 $S$ は剪断応力( $\text{dyn/cm}^2 = 0.1\text{Pa}$ )、 $D$ は剪断速度( $\text{s}^{-1}$ )、 $n$ は粘性係数を示す。粘性指数 $n$ は、E型回転粘度計(DV-II+Pro、コーン型ローターCPE-42、ブルックフィールド社製)を用いてインキ粘度を測定して、算出することができる。水性インキ組成物の粘性指数 $n$ は、より好ましくは0.80～1.00であり、さらに好ましくは0.85～0.98である。水性インキ組成物の粘性指数 $n$ が上記数値範囲内であれば、マーカーなどの筆記具に使用した場合のインキ吐出性を向上させることができ、特にフ

40

【0014】

20、剪断速度 $380\text{sec}^{-1}$ 、回転速度 $100\text{rpm}$ における水性インキ組成物の粘度は、 $1\sim50\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $3\sim30\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。水性インキ組成物の粘度が上記数値範囲内であれば、マーカーなどの筆記具に使用した場合のインキ吐出性を向上させることができる。特にフィルムなどの非浸透性の記録媒体に対する筆記性の向上を考慮すると、 $5\sim15\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。なお、粘度の測定はE型回転粘度計(ブルックフィールド社製)を用いて行うことができる。

【0015】

50

水性インキ組成物のpHは、6.0～10.0であることが好ましく、7.0～9.0であることがより好ましい。水性インキ組成物のpHが上記数値範囲内であれば、光輝性顔料粒子が金属顔料粒子である場合であっても、金属顔料粒子が腐食してしまったり、分散性が低下してしまったりすることを防止することができる。本発明において、pHの値は、例えばIM-40S型pHメーター（東亜ディーケーケー株式会社製）により20にて測定することができる。

#### 【0016】

（光輝性顔料粒子）

光輝性顔料粒子としては、一般に金属顔料粒子が用いられる。金属顔料粒子の材料としては、特に限定されないが、アルミニウム、真鍮、ステンレス鋼、ブロンズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化アルミニウムおよびこれらの合金などが挙げられる。これらの中でも、比重が小さく、光輝性顔料粒子の沈降およびそれに伴うハードケーキ化ならびに再分散性の低下を防止することができることから、アルミニウムが好ましい。なお、金属顔料粒子に限定されず、マイカ、パールマイカなどの無機材料を用いることもできる。

#### 【0017】

顔料粒子の形状は、任意に選択できるが、光をより拡散し、光輝性を向上させることができるため針状、板状または方形であることが好ましい。

#### 【0018】

光輝性顔料粒子は、シリカ、リン酸塩、モリブデン、またはケイ酸塩などの被覆材により被覆された上記金属顔料粒子であることが好ましい。金属顔料粒子がシリカなどの被覆材により被覆されていることにより、水性インキ組成物中の光輝性顔料粒子が経時的に沈降し、ハードケーキ化してしまうのを防止することができる。上記被覆の中でも、溶媒との反応性が低く安定性が高いという点からは、シリカ被覆が好ましく、また、コストを抑えることができるという点からは、リン酸塩被覆およびモリブデン被覆が好ましい。

#### 【0019】

上記シリカなどによる金属顔料粒子の被覆量、すなわち金属顔料粒子の質量100質量部に対するシリカ等の被覆材の質量の割合は、3～20質量部であることが好ましく、11～20重量部であることがより好ましい。被覆量が上記数値範囲内であれば、金属顔料粒子の光輝性を損なうことなく、水性インキ組成物のハードケーキ化を十分に防止することができる。

#### 【0020】

光輝性顔料粒子の平均粒子径は、1 $\mu$ m～30 $\mu$ mであることが好ましく、3 $\mu$ m～20 $\mu$ mであることがより好ましく、3 $\mu$ m～10 $\mu$ mであることがさらに好ましい。光輝性顔料粒子の平均粒子径が上記数値範囲内であれば、水性インキ組成物、およびそれを用いて形成された筆記線の光輝性を維持することができるとともに、光輝性顔料粒子が水性インキ組成物中において沈降した場合であっても、その再分散性を向上させることができる。また、平均粒子径が上記数値範囲内の光輝性顔料粒子を含む水性インキ組成物をマーカーなどの筆記具に使用した場合、インキ吐出性を向上させることができる。なお、光輝性顔料粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定機（商品名「Microtrac HRA9320-X100」、日機装株式会社）を用いてレーザー回折法で測定される粒度分布の体積累積50%時の粒子径（D50）により測定することができる。本明細書では、光輝性顔料粒子の「平均粒子径」とは、特に断りのない限り、体積基準の平均粒径のことを指すものとする。

#### 【0021】

光輝性顔料粒子の平均粒子径をD $\mu$ m、平均厚みをd $\mu$ m、とした場合、光輝性顔料粒子のアスペクト比（D/d）は、1～100であることが好ましく、10～50であることがより好ましい。光輝性顔料粒子のアスペクト比（D/d）が上記数値範囲内であれば、金属顔料粒子の高い光輝性を与え、ペン先でのインキ詰まりを抑制しやすいためである。

#### 【0022】

水性インキ組成物における光輝性顔料粒子の含有量は、水性インキ組成物の総質量を基準として、1～15質量%であることが好ましく、2～8質量%であることがより好ましい。光輝性顔料粒子の含有量が上記数値範囲内であれば、インキ吐出性の低下を防止することができるとともに、水性インキ組成物、およびそれを用いて形成させた筆記線の光輝性を維持することができる。

#### 【0023】

(ポリオレフィン樹脂粒子)

ポリオレフィン樹脂粒子の材料としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ならびにそれらの混合物が挙げられる。ポリエチレンを用いる場合には、低密度ポリエチレン、直鎖状低分子ポリエチレン、高密度ポリエチレン、変性ポリエチレン、変性高密度ポリエチレンなどを用いることができる。これらのポリオレフィンの分子量は特に限定されないが、例えば重量平均分子量が500～10000であるポリオレフィンが好ましく、重量平均分子量が3000～8000であることがさらに好ましい。ポリオレフィン樹脂粒子の重量平均分子量が上記数値範囲内であれば、この水性インキ組成物をマーカーなどの筆記具に用いて筆記を行った場合に、形成される筆記線に対し、より高い滑性と、それに伴う高い耐擦性を付与することができる。ポリオレフィン樹脂粒子は、必要に応じてポリオレフィン以外の材料を含んでいてもよい。

#### 【0024】

ポリオレフィン樹脂粒子の形状は、特に限定されず、球状、針状、板状、方形など任意の形状をとることができるが、球状形状であると、摩擦抵抗が小さくなる傾向にあることから、より高い滑性を筆記線に付与しやすいため、球状であることが好ましい。

#### 【0025】

ポリオレフィン樹脂粒子の平均粒子径は、0.1μm～35μmであることが好ましい。ポリオレフィン樹脂粒子の平均粒子径が上記数値範囲内であれば、この水性インキ組成物をマーカーなどの筆記具に用いて筆記を行った場合に、形成される筆記線に対し、より高い滑性と、それに伴う高い耐擦性を付与することができる。また、高い耐擦性を付与しつつ、水性インキ組成物および、その筆記線の光輝性も維持するという観点からは、0.1～20μmであることがより好ましく、0.5μm～10μmであることがさらに好ましく、0.5μm～5μmであることが特に好ましい。ポリオレフィン樹脂粒子の平均粒子径は、コールターカウンター法により測定することができる。

#### 【0026】

水性インキ組成物におけるポリオレフィン樹脂粒子の含有量は、水性インキ組成物の総質量を基準として、0.01～10質量%であることが好ましく、0.1～2質量%であることがより好ましく、0.1～1.5質量%であることがさらに好ましい。ポリオレフィン樹脂粒子の含有量が上記数値範囲内であれば、インキ吐出性および水性インキ組成物、およびそれを用いて形成された筆記線の光輝性を維持することができるとともに、筆記線に対し、より高い滑性を付与することができる。

#### 【0027】

また、光輝性顔料粒子に対する、ポリオレフィン樹脂粒子の配合比は、質量基準で0.01～1.0倍であることが好ましく、0.05～0.5倍であることがより好ましい。配合比が上記数値範囲内であれば、水性インキ組成物、およびそれを用いて形成された筆記線の光輝性を維持することができるとともに、筆記線に対し、さらに高い滑性を付与することができる。

#### 【0028】

(溶媒)

溶媒としては、水、および水と有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。水としては、イオン交換水、蒸留水および水道水などの慣用の水を用いることができる。また、水と有機溶剤との混合溶媒を用いる場合、有機溶剤としては、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、グリセリン、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、ミネラルスピリットな

10

20

30

40

50

どを用いることができる。なお、有機溶剤の含有率は、溶媒の総質量に対して、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

【0029】

水性インキ組成物における溶媒の含有量は、水性インキ組成物の総質量を基準として、20～90質量%であることが好ましく、30～80質量%であることがより好ましい。溶媒の含有量は、上記数値範囲内であれば、前記水性インキ組成物の安定性を保つことができるとともに、良好な筆記性能を得ることができる。

【0030】

(凝集コントロール剤)

水性インキ組成物は、凝集コントロール剤を含んでなることが好ましい。凝集コントロール剤は、水性インキ組成物のハードケーキ化を防止し、再分散性を向上させることができる。凝集コントロール剤としては、例えば、弾性重合体や、セルロース誘導体などを用いることができ、これらの中から2種以上を併用することが特に好ましい。

【0031】

(弾性重合体)

水性インキ組成物に弾性重合体を含有させることにより、水性インキ組成物の再分散性を向上させることができる。また弾性重合体は、水性インキ組成物の定着性を向上させ、これを用いて形成される筆記線の耐擦性をさらに向上させることもできる。

【0032】

本発明において弾性重合体とは、固体状態である時に弾性を有する重合体をいう。このような重合体としては、スチレンと、ブタジエン、イソプレン、エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、ビニルイソプレンなどのオレフィンなどと、から成るスチレン・オレフィン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、アクリル系エラストマー、スチレン・アクリル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、酢酸ビニル系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、フッ素系エラストマーなどのエラストマー類、天然ゴム、シリコンゴムなどの合成ゴム類、アイオノマー樹脂などのエチレン系樹脂などが挙げられる。これらのうちスチレン・ブタジエンエラストマー、アクリル系エラストマーが好ましく用いられる。弾力性を有する筆記線にして、筆記した記録媒体を折り曲げるなどしても、筆記線割れを抑制しやすい(曲げ強度)効果も付与できるため、スチレン・ブタジエンエラストマーを用いることがさらに好ましい。弾性重合体の分子量は特に限定されず、目的とする水性インキ組成物の物性に応じて、例えば重量平均分子量が1,000以上であるものが好ましい。また、一方で重量平均分子量は1,000,000以下であるものを用いることができる。

【0033】

弾性重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、1～70であることが好ましく、2～60であることがより好ましく、さらには、2～20であることが好ましい。弾性重合体のガラス転移温度が上記数値範囲内であれば、水性インキ組成物およびそれを用いて形成された筆記線の光輝性と、筆記線の耐擦性を向上させることができる。なお、弾性重合体のT<sub>g</sub>は、示差走査熱量測定により求めることができる。

【0034】

水性インキ組成物における弾性重合体の含有量は、水性インキ組成物の総質量を基準として、0.1～10.0質量%であることが好ましく、0.1～5.0質量%であることがより好ましい。

【0035】

(セルロース誘導体)

セルロース誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロースおよびそれらの塩などが挙げられる。これらのうちカルボキシメチルセルロースは、光輝性顔料粒子のハードケーキ化ならびに再分散性の低下を防止することができるので好ましい。これは、カルボキシメチルセルロース

10

20

30

40

50

に含まれるカルボキシ基が、光輝性顔料粒子に吸着しやすく、光輝性顔料粒子同士の凝集を阻害することが理由であると考えられる。さらに、カルボキシメチルセルロースは、水性インキ組成物中での溶解性が良好でもあるため好ましい。

【0036】

水性インキ組成物におけるセルロース誘導体の含有量は、水性インキ組成物の総質量を基準として、0.1～10.0質量%であることが好ましく、0.5～5.0質量%であることがより好ましい。

【0037】

(水溶性アクリルポリマー)

水性インキ組成物は、水溶性アクリルポリマーを含んでなることが好ましい。本発明において水溶性アクリルポリマーとは、繰り返し単位にアクリル酸またはメタクリル酸を含み、側鎖に水溶性基を有するものである。この水溶性基は、アクリル酸またはメタクリル酸に由来するカルボキシ基であっても、またそれ以外の水溶性基であってもよい。水性インキ組成物に水溶性アクリルポリマーを含有させることにより、水性インキ組成物の定着性を向上させ、これを用いて形成される筆記線の耐擦性をさらに向上させることができる。さらに、水溶性アクリルポリマーがカルボキシ基を有することが好ましい。このような水溶性アクリルポリマーは、光輝性顔料粒子に吸着して光輝性顔料粒子同士の凝集を阻害するので、それらのハードケーキ化ならびに再分散性の低下を防止することができるためである。特に、上記した凝集コントロール剤と水溶性アクリルポリマーを併用することで、その効果が強く発現するので好ましい。

【0038】

水溶性アクリルポリマーとしては、水溶性アクリル樹脂、および水溶性スチレン-アクリル樹脂などを用いることができる。これらのポリマーの分子量は特に限定されないが、例えば重量平均分子量が1000～100000であるものが好ましい。

【0039】

水性インキ組成物における水溶性アクリルポリマーの含有量は、水性インキ組成物の総質量を基準として、0.1～7質量%であることが好ましく、0.3～5質量%であることがより好ましい。

【0040】

(アセチレン結合を有する界面活性剤)

水性インキ組成物は、アセチレン結合を有する界面活性剤を含んでなることが好ましい。水性インキ組成物にこのような界面活性剤を含有させることにより、表面張力を下げて、フィルムなど非浸透性の記録媒体に対する水性インキ組成物のぬれ性を改善し、該非浸透性の記録媒体に対する筆記性を向上することができる。界面活性剤の中でも、アセチレン結合を有する界面活性剤は、非常に安定性が高く、ぬれ性の改善効果を持続的に発揮することができる。

【0041】

上記のような界面活性剤をしては、例えば、アセチレンアルコール系界面活性剤、およびアセチレングリコール系界面活性剤等が挙げられる。特に、アセチレングリコール系界面活性剤は、筆記後の筆記線の揮発性、すなわち乾燥性に優れることで、短時間で耐擦性を付与することができるため、好ましい。

【0042】

水性インキ組成物におけるアセチレン結合を有する界面活性剤の含有量は、水性インキ組成物の総質量を基準として、0.01～2質量%であることが好ましく、0.1～1質量%であることがより好ましく、0.1～0.8質量%であることがより好ましい。

【0043】

(補色顔料)

水性インキ組成物は、得られる筆記線の色彩を調整するため、補色顔料を含んでいてもよい。補色顔料は、特に限定されず、赤、青、黄、緑、白、黒など様々な色の顔料を用いることができる。補色顔料としては、例えば、SP4359、SP5658およびSP9

10

20

30

40

50

604（富士色素株式会社製）などが挙げられる。

【0044】

水性インキ組成物における補色顔料の含有量は、水性インキ組成物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、1～5質量%であることがより好ましい。

【0045】

（その他）

また、水性インキ組成物は、必要に応じて、防菌剤、防錆剤、pH調整剤、気泡抑制剤、気泡吸収剤、剪断減粘性付与剤および粘度調整剤などを含んでいてもよい。

【0046】

（水性インキ組成物の製造方法）

本発明の筆記具用水性インキ組成物は、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。

【0047】

（筆記具）

本発明の水性インキ組成物は、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芯またはボールペンチップなどをペン先としたマーカーやボールペン、金属製のペン先を用いた万年筆などの筆記具に用いることができる。その中でも、フィルムなど非浸透性の記録媒体に対する筆記性を良好にするには、ペン芯が繊維チップ、フェルトチップであることが好ましい。特に、マーカーに用いることが好ましい。また、前記ペン芯の気孔率は、50～80%とすることが好ましい。前記ペン芯の気孔率が上記数値範囲内であれば、前記光輝性顔料粒子の目詰まりがなく、適切なインキ吐出量および筆記線に光輝性を維持することができる。

【0048】

本発明の筆記具は、水性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、水性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。

【0049】

本発明の筆記具は特に限定されず、ペン先を覆うキャップを備えたキャップ式筆記具であってもよく、ペン先を軸筒内に収容可能な出沒式筆記具であってもよい。前記出沒式筆記具のペン先の出沒機構は、ロック式、回転式およびスライド式などが挙げられる。

【0050】

また、筆記具におけるインキ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、（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、水性インキ組成物をペン先に供給する機構、（2）櫛溝状のインキ流量調節部材を備え、これを介在させ、水性インキ組成物をペン先に供給する機構、（3）弁機構によるインキ流量調節部材を備え、水性インキ組成物をペン先に供給する機構、および（4）ペン先を具備したインキ収容体または軸筒より、水性インキ組成物を直接、ペン先に供給する機構などを挙げることができる。

【0051】

一実施形態において、筆記具は、マーカーであり、ペン先は、特に限定されず、例えば、繊維チップ、フェルトチップまたはプラスチックチップなどであってよく、さらに、その形状は、砲弾型、チゼル型または筆ペン型などであってよい。

【0052】

一実施形態において、筆記具は、ボールペンであり、インキ逆流防止体を備えてなることが好ましい。

【実施例】

【0053】

10

20

30

40

50



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。

#### 【0054】

(実施例101)

下記原材料および配合量にて、25 で20分間、攪拌機を用いて、混合、溶解することにより、筆記具用水性インキ組成物を得た。得られた水性インキ組成物の粘度をE型回転粘度計(DV-II+Pro、コーン型ローターCPE-42、ブルックフィールド社製)により測定し、その粘度を元に粘性指数を算出した。具体的には、20、剪断速度380 sec<sup>-1</sup>(回転速度100 rpm)における粘度は9.54 mPa・sであり、剪断速度456 sec<sup>-1</sup>(回転速度120 rpm)における粘度は9.39 mPa・sであった。これらの粘度から粘性指数は0.91と算出された。さらに、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にて水性インキ組成物のpHを測定した結果、pHは7.9であった。

また、実施例101の光輝性顔料粒子に対する、前記ポリオレフィン樹脂粒子の配合比が、質量基準で0.10倍であった。

・光輝性顔料粒子 12 質量%  
(シリカ被覆板状アルミニウム粒子、平均粒子径: 7 μm、アスペクト比: 25、シリカ被覆量: 14 質量部、固形分: 40%、東洋アルミ株式会社製、商品名: EMR-D6390)

・ポリオレフィン樹脂粒子 0.5 質量% 20  
(変性ポリエチレン、平均粒子径: 8 μm、固形分: 100%、株式会社テツタニ製、商品名: CERAFLOUR929)

・弾性重合体 7.5 質量%  
(スチレン-ブタジエンエラストマー、固形分: 46%、Tg: 5、旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名: L-1924)

・セルロース誘導体 1.75 質量%  
(カルボキシメチルセルロース、固形分: 100%、エーテル化度: 0.70~0.80、第一工業製薬株式会社製、商品名: セロゲン5A)

・水溶性アクリルポリマー 3 質量% 30  
(固形分: 30%、富士色素株式会社製、商品名: A-29 NH3)

・界面活性剤 0.5 質量%  
(アセチレングリコール系界面活性剤、日信化学工業株式会社製、商品名: オルフィンEXP4200)

・防菌剤 0.5 質量%  
(ロンザジャパン株式会社製、商品名: プロキセルXL-2)

・水道水 74.25 質量%

#### 【0055】

(実施例102~105、比較例101~104)

実施例101に対して、配合する成分の種類や添加量を表1に示したとおりに変更して、実施例102~105、比較例101~104のインキ組成物を得た。これらの例で使用した材料の詳細は以下の通りである。

<ポリオレフィン樹脂粒子>

CERAFLOUR950(変性高密度ポリエチレン、平均粒子径: 9 μm、固形分: 100%、株式会社テツタニ製)

AQUAMAT272(変性ポリエチレン、平均粒子径: 30 μm、固形分: 55%、株式会社テツタニ製)

ケミパールW400(低分子ポリエチレン、球状粒子、重量平均分子量: 7000、平均粒子径: 4 μm、固形分: 40%、三井化学株式会社製)

ケミパールW401(低分子ポリエチレン、球状粒子、重量平均分子量: 6000、平均粒子径: 1 μm、固形分: 40%、三井化学株式会社製)

10

20

30

40

50

## &lt; 水溶性アクリルポリマー &gt;

ジョンクリル 60 J ( B A S F ジャパン株式会社製 )

ジョンクリル 70 J ( B A S F ジャパン株式会社製 )

## 【 0 0 5 6 】

( 比較例 1 0 5 )

実施例 1 0 1 に対して、配合する成分の種類や添加量を下記のとおりに変更して、比較例 1 0 5 のインキ組成物を得た。20、剪断速度  $380 \text{ sec}^{-1}$  ( 回転速度  $100 \text{ rpm}$  ) にて、水性インキ組成物の粘度を測定した結果、粘度は  $57.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であった。また、20、剪断速度  $456 \text{ sec}^{-1}$  ( 回転速度  $120 \text{ rpm}$  ) にて、水性インキ組成物の粘度を測定した結果、粘度は  $52.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であった。また、粘性指数は 0.56 であった。なお、比較例 1 0 5 のインキ組成物を用いて、後述する耐擦性試験 ( ポリプロピレン製シートに対する筆記 ) を行ったところ、筆記線が定着せず、実用上不可能なものであった。

・ 光輝性顔料粒子

3.9 質量%

( 東洋アルミ株式会社製、商品名 : E M R - D 6 3 9 0 )

・ 補色顔料 1

17.3 質量%

( 固形分 : 50%、日本蛍光株式会社製、商品名 : ルミコール N K W 2 3 1 7 G )

・ 補色顔料 2

2.5 質量%

( 固形分 : 23%、富士色素株式会社製、商品名 : S P 5 6 8 )

・ 界面活性剤

1.0 質量%

( リン酸エステル、第一工業製薬株式会社製、商品名 : プライサーフ 2 1 3 B )

・ 防菌剤

0.5 質量%

( ロンザジャパン株式会社製、商品名 : プロキセル X L - 2 )

・ 保湿剤

7.2 質量%

( 尿素、和光純薬工業株式会社製 )

・ pH 調整剤

2.7 質量%

( トリエタノールアミン、和光純薬工業株式会社製 )

・ 糖類

1.45 質量%

( デキストリン、三和澱粉工業株式会社製、商品名 : サンデック 70 )

・ ゲル化剤

0.22 質量%

( サクシノグリカン、三晶株式会社製、商品名 : メイポリ )

・ 溶媒

1.5 質量%

( グリセリン、ライオン株式会社製、商品名 : 精製グリセリン D )

・ 水道水

25.73 質量%

## 【 0 0 5 7 】

## &lt; 耐擦性試験 &gt;

ペン先を具備したマーカーのインキ収容体に、実施例 1 0 1 ~ 1 0 5 および比較例 1 0 1 ~ 1 0 4 で得られた水性インキ組成物を充填し、ペン先に水性インキ組成物を染み込ませた。ペン先には、気孔率 65% の砲弾型ポリエステル繊維芯のペン芯を用いた。このマーカーにより、筆記試験用紙及びポリプロピレン製シート上に筆記を行った。この筆記線を 1 日放置後、学振型摩擦堅牢度試験機 ( テスター産業社製 ) を用いて、荷重  $200 \text{ g}$  下・綿布にて 50 往復擦り、擦った後の筆記線を初期の筆記線と比べて、下記基準に従って、耐擦性を評価した。評価結果も表 1 にまとめた。なお、筆記試験用紙として J I S P 3 2 0 1 筆記用紙 A を用いた。

評価の基準は以下の通りとした。

A : 筆記線の剥離がないもの

B : 筆記線の剥離が若干あるものの実用上問題がないもの

C : 筆記線の剥離があるが、実用可能なもの

D : 筆記線の剥離があり、実用上懸念があるもの

E : 筆記線の剥離が多く、実用上非常に懸念があるもの

【 0 0 5 8 】

&lt; 光輝性試験 &gt;

耐擦性試験にて使用したマーカーにより、筆記試験用紙及びポリプロピレン製シート上に筆記を行い、それぞれの筆記線の光輝性を目視により、下記基準に従って、評価した。評価結果も表 1 にまとめた。なお、筆記試験用紙として J I S P 3 2 0 1 筆記用紙 A を用いた。評価の基準は以下の通りとした。

A : 高い金属光沢を有している

B : 金属光沢を有している

C : 金属光沢を有してない

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

表 1	配合物	商品名	実施例101	実施例102	実施例103	実施例104	実施例105	比較例101	比較例102	比較例103	比較例104	
着色剤	光輝性顔料粒子	EMR-D6390	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
		Stapa II Hydrolan 2192										
	青色顔料	SP4359										
		SP5658										
ポリオレフィン樹脂粒子	ポリエチレンワックス	ケミバールW401					1.25					
		ケミバールW400				1.25						
		CERAFLOUR929	0.5									
		CERAFLOUR950		2								
		AQUAMAT272			1							
		L-1924	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
	弾性重合体	ジョンクリル										
		PDX-7341 AE986B										
	水溶性アクリルポリマー	セルローズ誘導体	カルボキシメチルセルロース	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
		アクリル樹脂	スチレンアクリル樹脂	3	3	3	3	3	3	3		
ジョンクリル603										3		
ジョンクリル703											3	
界面活性剤	アセチレングリコール	オルフィンEXP4200	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	アセチレングリコール	ダイノール604										
防曇剤	水連水	1,2-ベンゾイソチアゾール-3-オン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		プロキセルXL-2	74.25	72.75	73.75	73.50	73.50	73.50	74.75	74.75	74.75	
増滑剤	水連水		100.0	100.0	100.0	26.5	26.5	100.0	100.0	100.0	100.0	
			9.54	10.75	10.05	9.41	9.41	9.73	8.94	9.00	9.00	
インキ粘度 (mPa・s) [20℃、剪断速度：380sec-1、回転速度：100rpm]	粘性指数n		9.39	10.67	9.81	9.28	9.55	8.80	8.95	8.88	8.69	
			0.91	0.96	0.87	0.92	0.90	0.91	0.97	0.93	0.99	
インキ粘度 (mPa・s) [20℃、剪断速度：456sec-1、回転速度：120rpm]	粘性指数n		0.10	0.42	0.11	0.10	0.10	-	-	-	-	
光輝性顔料粒子に対する、ポリオレフィン樹脂粒子の配合比	光輝性試験 (筆記試験用紙)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	
			A	A	A	A	A	A	C	C	C	
			A	A	B	A	A	A	A	A	A	
			A	A	A	A	A	A	A	A	A	
耐擦性試験 (ポリプロピレンシート)	光輝性試験 (筆記試験用紙)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	
			A	A	B	A	A	A	A	A	A	
			A	A	A	A	A	A	A	A	A	
			A	A	A	A	A	A	A	A	A	

【 0 0 6 0 】

( 実施例 2 0 1 )

10

20

30

40

50

下記原材料および配合量を下記のように変更した以外は実施例 101 と同様にして、筆記具用インキ組成物を得た。また、実施例 101 と同様にして、粘度、粘性指数および pH を測定、算出した結果、粘度は  $9.02 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (剪断速度:  $380 \text{ sec}^{-1}$ 、回転速度:  $120 \text{ rpm}$ )、 $8.80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (剪断速度:  $456 \text{ sec}^{-1}$ 、回転速度:  $120 \text{ rpm}$ )、粘性指数は 0.86、pH は 8.0 であった。

・光輝性顔料粒子	12 質量%	
(板状アルミニウム粒子、東洋アルミ株式会社製、商品名: EMR-D6390)		
・ポリオレフィン樹脂粒子	1 質量%	
(三井化学株式会社製、商品名: ケミパール W401)		
・弾性重合体	7.5 質量%	10
(スチレン-ブタジエンエラストマー、旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名: L-1924)		
・セルロース誘導体	1.75 質量%	
(カルボキシメチルセルロース、第一工業製薬株式会社製、商品名: セロゲン 5A)		
・水溶性アクリルポリマー	3 質量%	
(富士色素株式会社製、商品名: A-29 NH3)		
・界面活性剤	0.5 質量%	
(アセチレングリコール系界面活性剤、日信化学工業株式会社製、商品名: オルフィン EXP4200)		
・防菌剤	0.5 質量%	20
(ロンザジャパン株式会社製、プロキセル XL-2)		
・水道水	73.75 質量%	

#### 【0061】

(実施例 202 ~ 207、比較例 201 ~ 206)

実施例 201 に対して、配合する成分の種類や添加量を表 2 に示した通りに変更して、実施例 202 ~ 207、比較例 201 ~ 206 のインキ組成物を得た。これらの例で使用了材料の詳細は以下の通りである。

#### <補色顔料>

SP4359 (富士色素株式会社製、固形分: 23%)

SP5658 (富士色素株式会社製、固形分: 23%)

#### <弾性重合体>

ジョンクリル PDX-7341 (BASF ジャパン株式会社製、アクリル系エラストマー、 $T_g$ : 15、固形分: 49%)

AE986B (株式会社イーテック社製、アクリル系エラストマー、 $T_g$ : 2、固形分: 35%)

ジョンクリル 352D (BASF ジャパン株式会社製、アクリル系エラストマー、 $T_g$ : 56、固形分: 45%)

#### <界面活性剤>

ダイノール 604 (日信化学工業株式会社製、アセチレングリコール系界面活性剤)

#### <光輝性顔料粒子>

Stapa IL Hydrolan 2192 (エカルト社製、板状アルミニウム粒子、固形分: 40%、平均粒子径:  $15 \mu\text{m}$ 、シリカ被覆量: 4 質量部)

#### 【0062】

#### <耐擦性試験>

ペン先を具備したマーカーのインキ収容体に充填する水性インキ組成物を、実施例 201 ~ 207 および比較例 201 ~ 204 で得られた水性インキ組成物に変更した以外は上記した条件、評価基準と同様にして、耐擦過性を評価した。評価結果を表 2 にまとめた。

#### 【0063】

【表 2】

表 2	配合物	商品名	実施例201	実施例202	実施例203	実施例204	実施例205	実施例206	実施例207	比較例201	比較例202	比較例203	比較例204	比較例205	比較例206	
着色剤	光燐性顔料粒子	EMR-D6390	12	9.6	12	12	12	12		12	12	12	9.6	9.6	9.6	
		Stapa IL Hydrolan 2192								12						
	青色顔料	SP4359		7.6									7.6	7.6	7.6	
		SP5658		0.4									0.4	0.4	0.4	
ポリオレフィン樹脂粒子	ポリエチレンワックス	ケミバー-ルW401	1	1	1	1	1	1	1							
		ケミバー-ルW400														
		CERAFLOUR929														
		CERAFLOUR950														
		AQUAMAT272														
	スチレン-ブタジエンエラストマー	L-1924	7.5	7.5					7.5	7.5	7.5	7.5		7.5	7.5	
		ジョンクリル PDX-7341			7.5											
		AE986B				7.5										
		ジョンクリル352D						7.5								
		セルロース誘導体	カルボキシメチルセルロース	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
水溶性アクリルポリマー	スチレンアクリル樹脂	A-29 NH3	3	3	3	3	3	3	3	3			3			
		ジョンクリル603														
	アセチレングリコール	ジョンクリル703														
		オルフィンEXP4200	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
	粘度調整剤	アセチレングリコール	ダイノール604													
溶媒	水混水	1,2-ベンゾイソシアソール-3-オン	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	
		計	73.75	68.15	73.75	73.75	73.75	73.75	73.75	73.75	74.75	77.75	85.25	69.15	72.15	79.65
		インキ粘度 (mPa・s) [20℃、剪断速度：380sec-1、回転速度：100rpm]	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		インキ粘度 (mPa・s) [20℃、剪断速度：456sec-1、回転速度：120rpm]	9.02	9.22	8.13	8.32	8.24	9.05	8.98	8.94	8.70	6.34	8.99	8.80	6.27	6.24
光燐性顔料粒子に対する、ポリオレフィン樹脂粒子の配合比	粘性指数n		8.80	9.00	7.95	8.16	8.07	8.85	8.77	8.80	8.69	6.34	8.91	8.70	6.24	
			0.86	0.87	0.88	0.89	0.89	0.88	0.88	0.87	0.91	0.99	1.00	0.95	0.94	0.97
			0.08	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	-	-	-	-	-	-
			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験方法 (ポリプロピレンシート)																

【0064】  
(実施例301)

10

20

30

40

50

下記原材料および配合量を下記のように変更した以外は実施例 101 と同様にして、筆記具用インキ組成物を得た。また、実施例 101 と同様にして、粘度、粘性指数および pH を測定、算出した結果、粘度は  $9.02 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (剪断速度:  $380 \text{ sec}^{-1}$ 、回転速度:  $120 \text{ rpm}$ )、 $8.80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (剪断速度:  $456 \text{ sec}^{-1}$ 、回転速度:  $120 \text{ rpm}$ )、粘性指数は 0.86、pH は 8.0 であった。

・光輝性顔料粒子	12 質量%	
(板状アルミニウム粒子、東洋アルミ株式会社製、商品名: EMR-D6390)		
・ポリオレフィン樹脂粒子	1 質量%	
(三井化学株式会社製、商品名: ケミパール W401)		
・弾性重合体	7.5 質量%	10
(スチレン-ブタジエンエラストマー、旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名: L-1924)		
・セルロース誘導体	1.75 質量%	
(カルボキシメチルセルロース、第一工業製薬株式会社製、商品名: セロゲン 5A)		
・水溶性アクリルポリマー	3 質量%	
(富士色素株式会社製、商品名: A-29 NH3)		
・界面活性剤	0.5 質量%	
(アセチレングリコール系界面活性剤、日信化学工業株式会社製、商品名: オルフィン EXP4200)		
・防菌剤	0.5 質量%	20
(ロンザジャパン株式会社製、商品名: プロキセル XL-2)		
・水道水	73.75 質量%	
【0065】		
(実施例 302 ~ 308)		

実施例 301 に対して、配合する成分の種類や添加量を表 3 に示した通りに変更して、実施例 302 ~ 308 のインキ組成物を得た。これらの例で使用した材料の詳細は以下の通りである。

<p>&lt;補色顔料&gt;</p> <p>SP4359 (富士色素株式会社製、固形分: 23%)</p> <p>SP5658 (富士色素株式会社製、固形分: 23%)</p> <p>&lt;弾性重合体&gt;</p> <p>ジョンクリル PDX-7341 (BASF ジャパン株式会社製、アクリル系エラストマー、Tg: 15、固形分: 49%)</p> <p>AE986B (株式会社イーテック社製、アクリル系エラストマー、Tg: 2、固形分: 35%、)</p> <p>【0066】</p> <p>&lt;経時試験&gt;</p> <p>実施例 301 ~ 308 の水性インキ組成物を、直径 15 mm の密閉ガラス試験管に入れて、常温にて 14 日間放置した。その後、一度沈降した各ガラス試験管を上下に振とうして、水性インキ組成物の再分散状態を顕微鏡観察した。下記基準に従って、凝集状態を評価した。得られた評価結果を表 3 にまとめた。評価の基準は以下の通りとした。</p> <p>A: 振とうにより、容易に再分散された</p> <p>B: 振とうにより再分散されるが、時間がかかったもの</p> <p>C: 振とうにより十分に再分散されないもの</p> <p>D: 振とうしても再分散しないもの</p> <p>【0067】</p>	30
	40

【表 3】

表 3	配合物	配合物	実施例301	実施例302	実施例303	実施例304	実施例305	実施例306	実施例307	実施例308
着色剤	光感性顔料粒子	EMR-D6390	12	9.6	12	12	12	12	9.6	9.6
		Stapa IL Hydrolan 2192								
		SP4359		7.6					7.6	7.6
	補色顔料	SP5658		0.4					0.4	0.4
		ケミバーLW401	1	1	1	1	1	1	1	1
		ケミバーLW400								
ポリオレフィン樹脂粒子	ポリエチレンワックス	CERAFLOUR929								
		CERAFLOUR950								
		AQUAMAT272								
凍結コントロール剤	弾性重合体	スチレン-ブタジエンエラストマー	7.5	7.5			7.5		7.5	
		アクリル系エラストマー			7.5					
		カルボキシメチルセルロース	1.75	1.75	1.75	7.5				
水溶性アクリルポリマー	アクリル樹脂	A E986B	3	3	3	3	3	3	3	3
		セロゲンSA						1.75		1.75
		A-29 NH3								
界面活性剤	アセチレングリコール	ジヨソクリル60J								
		ジヨソクリル70J								
		オルフィンEXP4200	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
防曇剤	1,2-ベンゾイソチアゾール-3-オン	ダイノール604	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		プロキセルXL-2	73.75	68.15	73.75	73.75	75.5	81.25	69.9	75.65
		水過水	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
インキ粘度 (mPa・s) [20℃、剪断速度：380sec-1、回転速度：100rpm]	インキ粘度 (mPa・s) [20℃、剪断速度：456sec-1、回転速度：120rpm]	計	9.02	9.22	8.13	8.32	2.13	5.65	2.14	5.89
			8.80	9.00	7.95	8.16	2.13	5.65	2.14	5.87
		粘性指数n	0.86	0.87	0.88	0.89	1.00	1.00	1.00	0.98
光感性顔料粒子に対する、ポリオレフィン樹脂粒子の配合比	経時試験		0.08	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.10	0.10
			A	A	B	B	C	C	C	C

10

20

30

40

---

フロントページの続き

審査官 南 宏樹

(56)参考文献 特開2014-173066(JP,A)  
特開2004-149681(JP,A)  
特開2005-171037(JP,A)  
特開2007-177011(JP,A)  
特開2007-297514(JP,A)  
特開2013-064053(JP,A)  
特開2010-125841(JP,A)  
特開2010-126715(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00

B43K 7/00 - 8/24