



(10) 授权公告号 CN 113646389 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 21

(21) 申请号 202080025038.8

(22) 申请日 2020.03.24

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113646389 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(30) 优先权数据  
2019-063278 2019.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/013006 2020.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/196517 JA 2020.10.01

(73) 专利权人 三菱铅笔株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 羽贺久人

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.  
C09B 69/02 (2006.01)  
C09D 11/17 (2006.01)  
B43K 7/00 (2006.01)  
B43K 8/02 (2006.01)  
C09B 67/46 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2017214540 A, 2017.12.07  
JP 2018002860 A, 2018.01.11  
JP 2018035204 A, 2018.03.08  
JP 2018119061 A, 2018.08.02  
WO 2017204259 A1, 2017.11.30  
WO 2018042818 A1, 2018.03.08

审查员 马晓婧

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

书写工具用水性墨组合物

(57) 摘要

提供一种使用了显色性优异的着色树脂颗粒的适用于签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的书写工具用水性墨组合物。本发明的书写工具用水性墨组合物的特征在于,含有着色树脂颗粒,所述着色树脂颗粒被作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料着色。

1. 一种书写工具用水性墨组合物, 其特征在于, 含有着色树脂颗粒, 所述着色树脂颗粒包含丙烯酸系树脂颗粒、且被作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料着色,

所述丙烯酸系树脂颗粒包含至少酯单体与含羧基的乙烯基单体的聚合物,

所述含羧基的乙烯基单体是在水中的溶解度为10质量%以下的含羧基的乙烯基单体,

所述酯单体是丙烯酸或甲基丙烯酸与碳数为2~18的直链醇或环状醇的酯单体。

2. 根据权利要求1所述的书写工具用水性墨组合物, 其中, 在构成所述丙烯酸系树脂颗粒的聚合物的单体成分中, 所述含羧基的乙烯基单体和所述酯单体的总含量为60质量%以上。

3. 根据权利要求1所述的书写工具用水性墨组合物, 其中, 在构成所述丙烯酸系树脂颗粒的聚合物的单体成分中, 所述含羧基的乙烯基单体的含量为40质量%以上, 所述酯单体的含量为20质量%以上。

4. 根据权利要求1所述的书写工具用水性墨组合物, 其中, 在构成所述丙烯酸系树脂颗粒的聚合物的单体成分中, 还包含1~25质量%的二环戊(烯)基(甲基)丙烯酸酯单体。

5. 一种书写工具, 其特征在于, 搭载权利要求1至4中任一项所述的书写工具用水性墨组合物。

## 书写工具用水性墨组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用显色性优异的着色树脂颗粒的适用于签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的书写工具用水性墨组合物。

### 背景技术

[0002] 公知以往用染料对具有特定聚合物构成的树脂乳液进行染色并用作着色材料,也称为类似颜料。

[0003] 例如,已知下述书写工具用水性墨组合物等,其特征在于,其至少含有用可染色树脂乳液的染料进行染色而得到的着色树脂乳液,所述着色树脂乳液用聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚进行染色(例如,参见本申请的专利文献1)。

[0004] 但是,在制造专利文献1中所述的着色树脂颗粒时,没有公开或认识到使用具有酸性染料与碱性染料的结构成盐染料的着色树脂颗粒。

[0005] 着色树脂颗粒可以通过各种染料着色,但存在如下技术问题:可以混入颗粒中的量根据染料种类而存在上限。整体倾向现在是酸性染料的上限的量较低。因此现状是,即使是显色性能优异的酸性染料,将其用作着色树脂颗粒的着色剂时,也有可能无法充分发挥其特性,需要显色性更优异的着色树脂颗粒。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2017-2121号公报(权利要求书、实施例等)

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 本发明是鉴于上述现有技术的技术问题以及现状等,为了克服这些而完成的,其目的在于提供使用显色性优异的着色树脂颗粒的适用于签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的书写工具用水性墨组合物、搭载了该书写工具用水性墨组合物的书写工具。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人针对上述以往的技术问题等进行了深入研究,结果发现,使用具有酸性染料与碱性染料的结构成盐染料,则不降低显色良好的酸性染料的特性,能够得到上述目标书写工具用水性墨组合物,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明的书写工具用水性墨组合物的特征在于,含有着色树脂颗粒,所述着色树脂颗粒被作为酸性染料与碱性染料成盐体的成盐染料着色。

[0014] 本发明的书写工具的特征在于,搭载了上述书写工具用水性墨组合物。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明,提供一种显色性优异的适用于签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的书写工具用水性墨组合物,以及搭载了书写工具用水性墨组合物的书写工具。

## 具体实施方式

[0017] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0018] 本发明的书写工具用水性墨组合物的特征在于,含有着色树脂颗粒,所述着色树脂颗粒被作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料着色。

[0019] <成盐染料>

[0020] 本发明中使用的作为酸性染料与碱性染料的成盐体(成盐化合物)的成盐染料是使酸性染料与碱性染料反应而得到的化合物,是不降低作为原料物质即显色良好的酸性染料的特性的、具有酸性染料和碱性染料这两者优异的分光特性和色彩纯度的染料。另外,其具有可以通过酸性染料和碱性染料的组合来进行成盐体的分光调整这样的优点。

[0021] 此外,在本发明中,不同于作为酸性染料的衍生物的具有磺酸根、羧酸根等酸性基团的酸性染料的无机盐、酸性染料与含氮化合物的盐、酸性染料的磺酰胺体等酰胺化合物,酸性染料与碱性染料的成盐体是通过染料离子为阴离子性的酸性染料与染料离子为阳离子性的碱性染料的化学(成盐)反应得到的化合物,因此结构极其刚直、具有化学稳定性。

[0022] 因此,将包含酸性染料与碱性染料的成盐体化合物的成盐染料用作着色树脂颗粒的着色材料时,与使用染料之间的混合物的情况不同,由于其作为化学稳定的化合物发挥作用,因此不会损害酸性染料和碱性染料各自具有的优异的分光特性和色彩纯度,并且能够获得具有优异显色性、亮度的着色树脂颗粒。

[0023] 另外,由于结构稳定,因此显示出耐热性、耐光性优异的分光特性。并且,具有酸性染料和碱性染料各自优异的分光特性和色彩纯度,而不会降低作为成盐反应的起始物质的、显色良好的酸性染料的特性,因此可以通过改变成盐反应的起始物质的组合来任意地进行分光调整。进而,通过成为成盐化合物来赋予耐水性等,因此在含水的溶剂中的分散性变得优异。

[0024] 本发明中使用的酸性染料是在染料分子中具有磺酸基、羧基等酸性基团或其盐的结构的水溶性染料。

[0025] 在酸性染料中,有些被归类为直接染料,直接染料在酸性染料中是分子量大、具有平面结构的染料,直接染料与碱性染料的成盐化合物的耐热性特别优异,通过适当选择用于着色树脂颗粒的树脂颗粒的单体种类等,使得显色性、耐热性优异。

[0026] 作为可以使用的直接染料,例如可以使用:偶氮系染料、噻唑系染料、蒽醌系染料、恶嗪系染料、酞菁系染料等。以下,用颜色指数(C.I.)编号列出可使用的染料。

[0027] 作为偶氮系染料,例如可列举出:C.I.Direct Yellow 2,33,34,35,39,50,69,70,71,86,93,94,95,98,102,109,129,136,141;

[0028] C.I.Direct Orange 41,46,56,61,64,70,96,97,106,107;

[0029] C.I.Direct Red 79,82,83,84,97,98,99,106,107,172,173,176,177,179,181,182,204,207,211,213,218,221,222,232,233,243,246,250;

[0030] C.I.Direct Violet 47,52,54,60,65,66,79,80,81,82,84,89,90,93,95,96,103,104;

[0031] C.I.Direct Blue 51,57,71,81,84,85,90,93,94,95,98,100,101,113,149,150,153,160,162,163,164,166,167,170,172,188,192,193,194,196,198,200,207,209,210,212,213,214,222,228,229,237,238,242,243,244,245,247,248,250,251,252,256,257,

259,260,268,274,275;

[0032] C.I.Direct Green 27,34,37,65,67,68,69,72,77,79,82等。作为噻唑系染料,可列举出:C.I.Direct Yellow 54。

[0033] 作为恶嗪系染料,可列举出:C.I.Direct Blue 97,99,106,107,108,109,190,293等。

[0034] 作为蒽醌系染料,可列举出:C.I.Direct Blue 77。

[0035] 作为酞菁系染料,可列举出:C.I.Direct Blue 86,87,189,199等。

[0036] 作为其它的直接染料,可列举出:C.I.Direct Yellow 38,43,47,58,68,108,138; C.I.Direct Orange 34,39,50,52,57,65,68; C.I.Direct Red 91,92,96,105,184,220,234,241; C.I.Direct Violet 59; C.I.Direct Blue 80,114,115,117,119,137,155,156,158,159,161,171,173; C.I.Direct Green 25,31,32,63,66等。

[0037] 作为直接染料以外的酸性染料,可以使用偶氮系染料、咕吨系染料、酞菁系染料、蒽醌系染料、喹啉系染料、吡嗪系染料、靛蓝系染料等。

[0038] 作为偶氮系染料,例如可列举出:C.I.Acid Red 1,3,4,6,8,11,12,14,18,26,27,33,37,53,57,88,106,108,111,114,131,137,138,151,154,158,159,173,184,186,215,257,266,296,337;

[0039] C.I.Acid Orange 7,10,12,19,20,22,28,30,52,56,74,127;

[0040] C.I.Acid Violet 11,56,58;

[0041] C.I.Acid Yellow 1,6,6C,17,18,23,25,36,38,42,44,54,59,72,78,151;

[0042] C.I.Acid Brown 2,4,13,248;

[0043] C.I.Acid Blue 92,102,113,117等。

[0044] 作为咕吨系染料,可列举出:C.I.Acid Red 50,51,52,87等。

[0045] 作为酞菁系染料,可列举出:C.I.Acid Blue 249。

[0046] 作为蒽醌系染料,可列举出:C.I.Acid Red 82,92; C.I.Acid Violet 41,42,43; C.I.Acid Blue 14,22,25,40,45,78,80,127,129,145,167,230; C.I.Acid Green 25,27等。

[0047] 作为喹啉系染料,可列举出:C.I.Acid Yellow 3。

[0048] 作为吡嗪系染料,可列举出:C.I.Acid Blue 59,102等。

[0049] 作为靛蓝系染料,可列举出:C.I.Acid Blue 74。

[0050] 作为其它染料,可列举出:C.I.Acid Violet 49; C.I.Acid Brown 19; C.I.Acid Blue 7,9,74,112,126,167; C.I.Acid Green 9等。

[0051] 本发明中使用的碱性染料是在分子中具有氨基、亚氨基等碱性基团或其盐的结构并且在水溶液中变成阳离子的染料。

[0052] 作为可以使用的碱性染料,例如可列举出:二芳基甲烷和三芳基甲烷系染料;吡嗪系(包括苯胺黑)、恶嗪系、噻嗪系等醌亚胺系染料;咕吨系染料;三唑偶氮系染料;噻唑偶氮系染料;苯并噻唑偶氮系染料;偶氮系染料;聚甲川系、偶氮甲川系、氮杂甲川系等次甲基系染料;蒽醌系染料;酞菁系染料;吡啶系染料、罗丹明系染料、三芳基甲烷系染料等碱性染料等中的至少一种,优选水溶性的碱性染料。

[0053] 作为可以使用的具体的黄色碱性染料的例子,可列举出:C.I.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COLOR INDEX中记载的染料。另外,作为市售的黄色碱性染料,可以举出AIZEN CATHILON YELLOW GPLH、Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学工业公司制造的商品名)等。

[0054] 作为橙色碱性染料的例子,可列举出:C.I.Basic Orange 1,2,7,14,15,21,22,23,24,25,30,32,33,34等COLOR INDEX中记载的染料。

[0055] 作为红色碱性染料的例子,可列举出:C.I.碱性红(Basic Red)-1、-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COLOR INDEX中记载的染料。另外,作为市售的红色碱性染料,可列举出:AIZEN CATHILON RED BLH、AIZEN CATHILON RED RH等(以上为保土谷化学工业公司制造的商品名)、Diacryl Supra Brilliant Red 2G等(三菱化学公司制造的商品名)、Sumiacryl Red B(住友化学公司制造的商品名)等。

[0056] 作为紫色碱性染料的例子,可列举出:C.I.Basic Violet 1,2,3,4,5,6,7,8,10,11,11:1,12,13,14,15,16,18,21,23,24,25,26,27,28,29,33,39等COLOR INDEX中记载的染料。

[0057] 作为蓝色碱性染料的例子,可列举出:C.I.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COLOR INDEX中记载的染料。另外,作为市售的蓝色碱性染料,可列举出AIZEN CATHILON TURQUOISE BLUE LH(保土谷化学工业公司制造的商品名)等。

[0058] 作为绿色碱性染料的例子,可列举出:C.I.Basic Green 1,4,6,10等COLOR INDEX中记载的染料。另外,作为市售的绿色碱性染料,可列举出:Diacryl Supra Brilliant Green 2GL(三菱化学公司制造的商品名)等。

[0059] 作为棕色碱性染料的例子,可列举出:C.I.Basic Brown 1,2,4,5,7,11,12,13,15的COLOR INDEX中记载的染料。另外,作为市售的棕色碱性染料,可列举出:Janus Brown R(日本化学公司制造的商品名)、AIZEN CATHILON BROWN GH(保土谷化学工业公司制造的商品名)等。

[0060] 作为黑色碱性染料的例子,可列举出:C.I.Basic Black1,2,3,7,8等COLOR INDEX中记载的染料或者苯胺黑系碱性染料。

[0061] 在本发明中,作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料的制造方法,可以应用公知的方法。例如,分别准备酸性染料水溶液和碱性染料水溶液,将它们混合搅拌后,进行成盐体的过滤,将回收的析出物干燥从而得到规定的成盐染料。

[0062] 另外,在制造着色树脂颗粒时,也可以通过混合酸性染料和碱性染料来连续地进行成盐体的制备和着色树脂颗粒的合成。

[0063] 在本发明中,包含直接染料与碱性染料的成盐化合物的成盐染料可以单独使用,也可以组合使用包含2种以上的成盐化合物的成盐染料。

[0064] 另外,在本发明中,也可以使用作为酸性染料与碱性染料的成盐体的市售品的成盐染料,进一步,也可以使用利用市售的酸性染料与碱性染料合成的成盐染料。

[0065] 市售品中,可列举出:Orient Chemical Industries公司制造的VALIFAST RED 1308(C.I.Acid Yellow 23与C.I.Basic Red 1的成盐体)、VALIFAST RED1320(C.I.Acid

Yellow 42与C.I.Basic Red 1的成盐体)、VALIFAST RED 1355、VALIFAST RED 1388(都是C.I.Acid Yellow 23与C.I.Basic Red 1的成盐体)、VALIFAST GREEN 1501:(C.I.Acid Yellow 42与C.I.Basic Blue 1的成盐体)、VALIFAST VIOLET 1701(C.I.Acid Yellow 42与C.I.Basic Violet 1的成盐体)、VALIFAST VIOLET 1704(C.I.Acid Yellow 36与C.I.Basic Violet 1的成盐体)、合成市售品而成的成盐染料(Water Yellow 6C(Orient Chemical Industries制:C.I.Acid Yellow 6C)与Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学公司制、碱性染料)的成盐染料)、C.I.Acid Blue 9与Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学公司制)的成盐染料、C.I.Acid Blue 9与C.I.Basic Violet 1的成盐染料等。

[0066] <着色树脂颗粒>

[0067] 在本发明中,着色树脂颗粒是树脂颗粒被作为上述酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料着色的树脂颗粒,例如可列举出:丙烯酸系树脂颗粒、醋酸乙烯酯系树脂颗粒、氨基甲酸酯系树脂颗粒、苯乙烯-丁二烯系树脂颗粒、苯乙烯丙烯腈系树脂颗粒被作为上述酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料着色的树脂颗粒,它们可列举出由各丙烯酸系、醋酸乙烯酯系、氨基甲酸酯系、苯乙烯-丁二烯系、苯乙烯丙烯腈系原料单体的至少一种以及作为上述酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料构成的各种着色树脂颗粒,优选的是,从进一步稳定化染色过程、浓度高、经时稳定性、上述成盐染料引起的显色性优异的角度出发,期望为丙烯酸系着色树脂颗粒。

[0068] 作为这种被成盐染料着色的丙烯酸系着色树脂颗粒,例如至少可列举出:由含有羧基作为酸性官能团的、在水中的溶解度为10质量%以下的乙烯基单体、丙烯酸或甲基丙烯酸与碳数2~18的直链或环状醇的酯单体、以及上述作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料构成的着色树脂颗粒。

[0069] 对于可以使用的、含有羧基作为酸性官能团的、在水中的溶解度为10质量%以下的乙烯基单体,只要是显色单体、在水中的溶解度为10质量%以下、并且具有羧基的酸性官能团的乙烯基单体就没有特别限制,例如可列举出:2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯[三菱丽阳株式会社制、丙烯酸酯SA、在水中的溶解度:1.86质量%]、2-甲基丙烯酰氧基乙基马来酸酯[三菱丽阳株式会社制、丙烯酸酯ML、在水中的溶解度:9.17质量%]、2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯[三菱丽阳株式会社制、丙烯酸酯PA、在水中的溶解度:0.08质量%]、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯[三菱丽阳株式会社制、丙烯酸酯HH、在水中的溶解度:3.40质量%]等中的至少1种。特别优选的是,从赋予与作为上述酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料的相容性、更充分的显色性的角度出发,优选使用2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯。

[0070] 使用上述在水中的溶解度为10质量%以下的含羧基的乙烯基单体时,可以提高与上述酯单体的混合单体中的酸性单体的比例,由此,作为上述酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料可与乙烯基单体混合的量非常大,其结果,可以得到成盐染料引起的颜色浓厚的显色性更优异的着色树脂颗粒。

[0071] 上述丙烯酸或甲基丙烯酸与碳数2~18的直链或环状醇的酯单体为骨架单体,是丙烯酸或甲基丙烯酸与碳数2~18的直链或环状醇的酯,具体而言,可以适合地示出:(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯

酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二酯等中的至少一种。需要说明的是,上述“(甲基)丙烯酸”的标记表示“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”。

[0072] 特别优选的是使用进一步提高描线干燥性的(甲基)丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸环己酯。

[0073] 对于上述被成盐染料着色的丙烯酸系着色树脂颗粒的制造,至少可以通过将由含有羧基作为酸性官能团的、在水中的溶解度为10质量%以下的乙烯基单体、上述丙烯酸或甲基丙烯酸与碳数2~18的直链或环状醇的酯单体、以及作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料构成的着色树脂颗粒分散在水中而得到水分散体,对该水分散体进行干燥等来制造。另外,也可以用上述着色树脂颗粒的水分散体作为本发明的书写工具用水性墨组合物。

[0074] 作为具体的上述制造方法,例如可以如下地制造:将上述作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料溶解在包含上述含有羧基作为酸性官能团的、在水中的溶解度为10质量%以下的乙烯基单体、以及上述丙烯酸或甲基丙烯酸与碳数2~18的直链或环状醇的酯单体的混合单体中,将过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢等作为聚合引发剂,或者进一步并用还原剂的聚合引发剂,进一步根据需要使用聚合性表面活性剂进行乳液聚合等。另外,上述染色与聚合同时进行,但也可以在聚合后将上述成盐染料溶解并进行染色。

[0075] 在上述乳液聚合时,也可以在上述含羧基的乙烯基单体成分、上述丙烯酸或甲基丙烯酸与碳数2~18的直链或环状醇的酯中进一步混合二环戊(烯)基(甲基)丙烯酸酯单体并进行乳液聚合。这是因为,进一步混合上述二环戊(烯)基(甲基)丙烯酸酯单体并进行乳液聚合而成的聚合物即使分散液中的水分挥发也不易损害稳定性,能够得到稳定性更优异的着色树脂颗粒的分散液、书写工具用水性墨组合物。

[0076] 需要说明的是,二环戊(烯)基(甲基)丙烯酸酯单体包括丙烯酸二环戊酯单体、丙烯酸二环戊烯酯、甲基丙烯酸二环戊酯单体、甲基丙烯酸二环戊烯酯单体。

[0077] 另外,在上述乳液聚合时,除了上述各成分之外,也可以混合其它疏水性乙烯基单体并进行乳液聚合。作为可使用的疏水性乙烯基单体没有特别限制,例如可列举出:苯乙烯、甲基苯乙烯等苯乙烯类等。另外,在该乳液聚合中,可以配混具有环氧基、羟甲基酰胺基、异氰酸酯基等反应性交联基团的单体、具有两个以上乙烯基的多官能性单体进行交联。

[0078] 在本发明中,对于构成所述着色树脂颗粒的聚合物成分中上述含羧基的乙烯基单体与上述酯单体的总含量,在显色性、耐候性、稳定性等作为着色材料的功能的基础上,从提高描线干燥性的角度出发,优选在聚合物构成中为60质量%以上,更优选为70质量%以上~100质量%。特别优选上述含羧基的乙烯基单体的含量为40质量%以上,上述酯单体的含量为20质量%以上。

[0079] 在构成上述着色树脂颗粒的聚合物成分中进一步使用前述二环戊(烯)基(甲基)丙烯酸酯单体时,从稳定性、进一步提高墨性能的角度出发,其含量为1~25质量%,更优选为5~15质量%。

[0080] 在本发明中,从显色性、耐候性、稳定性等作为着色材料的功能的角度出发,上述成盐染料的含量相对于单体总量优选设为0.2~50质量%,更优选设为0.5~10质量%。

[0081] 作为可根据上述需要使用的聚合性表面活性剂,只要是上述乳液聚合中通常使用



的聚合性表面活性剂就没有特别限定,例如,作为聚合性表面活性剂,为阴离子系或者非离子系的聚合性表面活性剂,可列举出:株式会社ADEKA制的ADEKA REASOAP NE-10、ADEKA REASOAP NE-20、ADEKA REASOAP NE-30、ADEKA REASOAP NE-40、ADEKA REASOAP SE-10N、花王株式会社制的LATEMUL S-180、LATEMUL S-180A、LATEMUL S-120A、三洋化成工业株式会社制的Elemiol JS-20等中的至少1种。这些聚合性表面活性剂的用量相对于上述单体总量为0~50质量%,优选为0.1~50质量%。

[0082] 对于上述优选实施方式,具体而言,至少通过将如上所述的成盐染料溶解在包含40质量%以上的上述含羧基的乙烯基单体和20质量%以上的上述酯单体的混合单体中进行乳液聚合;或者至少通过在上述聚合后溶解成盐染料并进行染色,从而将以树脂固体成分计为20~50质量%的着色树脂颗粒分散在水中,得到着色树脂颗粒的分散液,通过对其进行干燥处理等从而得到着色树脂颗粒。需要说明的是,用于书写工具用水性墨组合物时,可以直接使用上述得到的着色树脂颗粒的分散液。

[0083] 需要说明的是,上面对丙烯酸系着色树脂颗粒进行了详细说明,但即使是乙酸乙烯酯系着色树脂颗粒、氨基甲酸酯系着色树脂颗粒、苯乙烯-丁二烯系着色树脂颗粒、苯乙烯丙烯腈系着色树脂颗粒,也可以制造由各单体原料和上述作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料构成的各着色树脂颗粒。

[0084] 所得到的上述着色树脂颗粒具有前所未有的显色性优异的性质,可用作适于签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的书写工具用水性墨组合物的着色材料。

[0085] 另外,在本发明中,所得着色树脂颗粒的平均粒径会根据各单体种类、含量、聚合时的聚合条件等变动,但是为1 $\mu$ m以下,签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的笔芯中不会发生堵塞。需要说明的是,在本发明中,“平均粒径”是指,用激光衍射法测定的按照体积基准计算出的粒径分布的体积累积50%时的粒径(D50)的值。在此,通过激光衍射法测定平均粒径,例如可以使用日机装株式会社的粒径分布分析装置HRA9320-X100来进行。

[0086] <书写工具用水性墨组合物>

[0087] 本发明的书写工具用水性墨组合物含有上述构成的被作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料着色的着色树脂颗粒,优选进一步含有水溶性有机溶剂和水。

[0088] 着色树脂颗粒的含量根据签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的种类而变动,相对于墨组合物的总量,以树脂固体成分量计优选设为0.1~30.0质量%,更优选设为0.5~20.0质量%。

[0089] 作为可使用的的水溶性有机溶剂,例如可列举出:乙二醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、2,5-己二醇、3-甲基1,3-丁二醇、2-甲基戊烷-2,4-二醇、3-甲基戊烷-1,3,5-三醇、1,2,3-己三醇等亚烷基二醇类、聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇类、甘油、二甘油、三甘油等甘油类、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单正丁醚等乙二醇的低级烷基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等中的至少1种。

[0090] 此外,也可以混合例如:甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇、己醇、辛醇、壬醇、癸醇、苯甲醇等醇类、二甲基甲酰胺、二乙基乙酰胺等胺类、丙酮等酮类等水溶性溶剂。

[0091] 这些水溶性有机溶剂的含量会根据签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的种类而变动,相对于墨组合物的总量为1~40质量%,从进一步提高描线干燥性的角度出发,对于设为10质量%以下的墨组成特别有效,更优选设为3~8质量%。

[0092] 另外,水(自来水、纯净水、离子交换水、蒸馏水、纯水等)的含量相对于墨组合物的总量优选为30~90质量%,更优选为40~60质量%。

[0093] 在本发明的书写工具用水性墨组合物中,根据书写工具的种类以及根据需要,可以在不损害本发明的效果的范围内,适当选择防腐剂或防霉剂、pH调节剂、消泡剂、分散剂等并使用。

[0094] 作为pH调节剂,例如可列举出:氨、尿素、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氨甲基丙醇、三聚磷酸钠、碳酸钠等碳酸、磷酸的碱金属盐、氢氧化钠等碱金属的氢氧化物等中的至少一种。

[0095] 作为防腐剂或防霉剂,可列举出:苯酚、奥麦丁钠、五氯苯酚钠、1,2-苯并异噻唑啉3-酮、2,3,5,6-四氯-4(甲磺酰基)吡啶、苯甲酸或山梨酸或脱氢乙酸的碱金属盐、苯并咪唑系化合物等中的至少一种。

[0096] 作为润滑剂,可列举出:磷酸酯类、聚氧乙烯月桂醚等聚亚烷基二醇衍生物、脂肪酸碱盐、非离子系表面活性剂、全氟烷基磷酸酯等氟系表面活性剂、二甲基聚硅氧烷的聚乙二醇加成物等聚醚改性有机硅等中的至少一种。

[0097] 如上所述构成的本发明的书写工具用水性墨组合物中含有显色性优异的被作为酸性染料与碱性染料的成盐体的成盐染料着色的着色树脂颗粒或其分散液,因此能够获得适用于签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具的书写工具用水性墨组合物。

[0098] <书写工具>

[0099] 本发明的书写工具的特征在于,搭载上述构成的书写工具用水性墨组合物。

[0100] 具体而言,上述构成的书写工具用水性墨组合物搭载于具有圆珠笔尖、纤维尖、毡尖、塑料尖等笔尖部的圆珠笔、记号笔等。

[0101] 作为圆珠笔,可列举出:将上述组成的书写工具用水性墨组合物收纳在具有直径0.18~2.0mm的圆珠的圆珠笔用墨收纳体(笔芯)中,并且与收纳在该墨收纳体中的水性墨组合物不具有相容性、且相对于该水性墨组合物来说比重小的物质例如聚丁烯、硅油、矿物油等作为墨追随体被收纳在内的笔。

[0102] 需要说明的是,对于圆珠笔、记号笔的结构没有特别限制,例如,可以是具有如下结构的直液式圆珠笔、记号笔:将笔筒本身作为墨收纳体,在该笔筒中填充上述构成的书写工具用水性墨组合物而成的收集器结构(墨保持机构)。

[0103] 如此构成的书写工具中,由于搭载了上述显色性优异的书写工具用水性墨组合物,因此能够得到显色性优异的、所期望的颜色鲜亮(黄色、红色、蓝色、黑色等)的签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具。

[0104] 实施例

[0105] 接着,通过成盐染料和着色树脂颗粒的制造例、书写工具用水性墨组合物的实施例和比较例来对本发明进行更详细的说明,但本发明不限于下述实施例等。

[0106] (制造例1)

[0107] 在制造下述着色树脂颗粒时,通过混合酸性染料和碱性染料来连续进行成盐体

(成盐染料)的制备和着色树脂颗粒的合成,由此得到着色树脂颗粒1。

[0108] 将搅拌器、回流冷凝器、温度计、氮气导管、用于添加单体的1000ml分液漏斗安装到2升的烧瓶上,置于温水槽中,加入蒸馏水500g、聚合性表面活性剂[株式会社ADEKA制、“ADEKA REASOAP SE-10N”]50g和过硫酸铵3g,一边导入氮气一边将内部温度升温至50℃。

[0109] 另一方面,在由邻苯二甲酸-2-甲基丙烯酰氧基乙酯[三菱丽阳株式会社制、丙烯酸酯PA、在水中的溶解度:0.08质量%]300g、甲基丙烯酸正丁酯200g组成的混合单体500g中,混合作为酸性染料的Water Yellow 6C(Orient Chemical Industries制:Acid yellow 6C)20g、作为碱性染料的Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学株式会社制)25g,制备液体。

[0110] 在搅拌下用3小时将该制备液从上述分液漏斗添加至温度保持在50℃附近的上述烧瓶中,进行乳液聚合。进一步陈化5小时而结束聚合,得到着色树脂颗粒的分散液。

[0111] (制造例2)

[0112] 在上述制造例1中,作为酸性染料,替换为C.I.Acid Blue 9:20g,作为碱性染料,替换为Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学株式会社制)25g,以与上述制造例1相同的方式得到着色树脂颗粒2。

[0113] (制造例3)

[0114] 在上述制造例1中,作为酸性染料替换为C.I.Acid Yellow 42:18g,作为碱性染料替换为C.I.Basic Violet 1:22g,以与上述制造例1相同的方式得到着色树脂颗粒3。

[0115] (制造例4)

[0116] 在上述制造例1中,代替酸性染料(Water Yellow 6C(Orient Chemical Industries制:Acid yellow 6C)20g、碱性染料(Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学株式会社制))25g,作为成盐染料,使用Orient Chemical Industries制造的VALIFAST RED 1308(C.I.Acid Yellow 23与C.I.Basic Red 1的成盐体)45g,以与上述制造例1相同的方式得到着色树脂颗粒4。

[0117] (制造例5)

[0118] 在上述制造例4中,作为成盐染料,替换为Orient Chemical Industries制造的VALIFAST RED 1320(C.I.Acid Yellow 42与C.I.Basic Red 1的成盐体)45g,以与上述制造例4相同的方式得到着色树脂颗粒5。

[0119] (制造例6)

[0120] 在上述制造例4中,作为成盐染料,替换为Orient Chemical Industries制造的VALIFAST GREEN 1501(C.I.Acid Yellow 42与C.I.Basic Blue1的成盐体)45g,以与上述制造例4相同的方式得到着色树脂颗粒6。

[0121] (制造例7)

[0122] 在上述制造例4中,作为成盐染料,替换为Orient Chemical Industries制造的VALIFAST VIOLET 1701(C.I.Acid Yellow 42与C.I.Basic Violet 1的成盐体)45g,以与上述制造例4相同的方式得到着色树脂颗粒7。

[0123] (制造例8)

[0124] 在上述制造例4中,作为成盐染料,替换为Orient Chemical Industries制造的VALIFAST VIOLET 1704(C.I.Acid Yellow 36与C.I.Basic Violet 1的成盐体)45g,以与

上述制造例4相同的方式得到着色树脂颗粒8。

[0125] (比较制造例1)

[0126] 在上述制造例1中,不使用碱性染料(Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学株式会社制))25g,使用酸性染料(Water Yellow 6C(Orient Chemical Industries制:Acid yellow 6C)40g,以与上述制造例1相同的方式得到着色树脂颗粒9。

[0127] (比较制造例2)

[0128] 在上述制造例2中,不使用碱性染料(Spillon Yellow C-GNH-new(保土谷化学株式会社制))25g,使用酸性染料C.I.Acid Blue 9 45g,以与上述制造例2相同的方式得到着色树脂颗粒10。

[0129] (比较制造例3)

[0130] 在上述制造例3中,不使用碱性染料(C.I.BasicViolet 1)22g,使用酸性染料C.I.Acid Yellow 42:45g,以与上述制造例3相同的方式得到着色树脂颗粒11。

[0131] (比较制造例4)

[0132] 在上述制造例4中,将成盐染料 (VALIFAST RED 1308) 替换为酸性染料C.I.Acid Yellow 23:45g,以与上述制造例4相同的方式得到着色树脂颗粒12。

[0133] (比较制造例5)

[0134] 在上述制造例8中,将成盐染料 (VALIFAST VIOLET 1704) 替换为酸性染料C.I.Acid Yellow 36:45g,以与上述制造例8相同的方式得到着色树脂颗粒13。

[0135] (实施例1~8和比较例1~5:书写工具用水性墨组合物的制备)

[0136] 使用在上述制造例1~8和比较制造例1~5中得到的各着色树脂颗粒的分散液,按照下述所示的配方,通过常规方法制备各书写工具用水性墨组合物。

[0137] 各水性墨用着色树脂颗粒的分散液的平均粒径为30~500nm的范围,树脂固体成分为30质量%。

[0138] (配混组成)

	各水性墨用着色树脂颗粒的分散液	50质量%
	pH调节剂(三乙醇胺)	1质量%
[0139]	水溶性有机溶剂(乙二醇)	5质量%
	离子交换水	44质量%

[0140] 对于得到的各书写工具用水性墨组合物(总量100质量%),通过下述方法制备作为书写工具的记号笔,并通过下述评价方法评价显色性。

[0141] 将实施例1~8和比较例1~5的各评价结果示于下述表1。

[0142] (书写工具:记号笔的制备)

[0143] 将上述实施例1~8和比较例1~5中制造的各墨组合物装入记号笔[三菱铅笔株式会社制、商品名:PROPUS WINDOW PUS-102T、笔尖、粗:PE树脂、细:PET纤维]制作记号笔。

[0144] (显色性的评价方法)

[0145] 使用上述得到的装入有实施例1~8和比较例1~5中制备的各墨组合物的记号笔,在PPC用纸上进行书写,并根据下述评价标准进行评价。

[0146] 评价标准：

[0147] A:高浓度显色

[0148] B:稍低浓度显色

[0149] C:浓度浅或着色不完全

[0150] [表1]

	实 施 例								比 较 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
[0151] 着色树脂颗粒No. (制造例1~8以及 比较制造例1~5)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
显色性	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C

[0152] 考察上述表1可知,在本发明范围内的实施例1~8与不在本发明范围内的比较例1~5相比,得到显色性优异的书写工具用水性墨组合物。

[0153] 产业上的可利用性

[0154] 能够得到适用于签字笔、记号笔、圆珠笔等书写工具等的书写工具用水性墨组合物。