201625751

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201625751 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：104131270 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl.： *C09D11/16 (2014.01)* *B43K7/01 (2006.01)*

(30)優先權：2014/09/25 日本 2014-195539

(71)申請人：三菱鉛筆股份有限公司 (日本) MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：西島千裕 NISHIJIMA, CHIHIRO (JP)；坂根範子 SAKANE, NORIKO (JP)；竹內容治 TAKEUCHI, YOJI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

書寫工具用水性墨水組成物

(57)摘要

本發明提供一種書寫工具用水性墨水組成物，其相較於如黃原膠之以往之增黏・凝膠化劑，係即使低黏度亦粒子之保存安定性、經時書寫性、追隨性及描線品質優異。

作為上述書寫工具用水性墨水組成物，舉例為具有下列特徵者：含有 0.05~1.5 質量%之氧化纖維素，以 Casson 之式所導出之臨界黏度值為 16mPa・s 以下，剪切速度 $3.83s^{-1}$ 下之黏度值為 100~3000mPa・s，且剪切速度 $383s^{-1}$ 下之黏度值為 10~40mPa・s。

201625751

發明摘要

※申請案號：104131270

C09D 11/16 (2014.01)

※申請日：104年09月22日　　※IPC分類：B43K 7/01 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

書寫工具用水性墨水組成物

【中文】

本發明提供一種書寫工具用水性墨水組成物，其相較於如黃原膠之以往之增黏・凝膠化劑，係即使低黏度亦粒子之保存安定性、經時書寫性、追隨性及描線品質優異。

作為上述書寫工具用水性墨水組成物，舉例為具有下列特徵者：含有0.05~1.5質量%之氧化纖維素，以Casson之式所導出之臨界黏度值為16mPa・s以下，剪切速度3.83s^{-1}下之黏度值為100~3000mPa・s，且剪切速度383s^{-1}下之黏度值為10~40mPa・s。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】(中文/英文)

書寫工具用水性墨水組成物

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種書寫工具用水性墨水組成物，其相較於如顯示剪切減黏性之黃原膠之以往之增黏・凝膠化劑，係即使低黏度顏料等粒子之保存安定性、經時書寫性、追隨性及描線品質優異。

【先前技術】

[0002] 過去以來，書寫工具用墨水組成物中所用之顯示剪切減黏性之增黏・凝膠化劑已知有天然系、化學修飾天然物之半合成系、由石油化學原料化學合成之合成系者。

例如，天然系中，已知有特徵為含有 0.20~0.45 重量%黃原膠之水性原子筆用墨水組成物（例如參考專利文獻 1），於半合成系已知有特徵為含有化學修飾纖維素且醚化度 1.5 以上之羧甲基纖維素鈉等之鹼金屬鹽或銨鹽之水性墨水組成物（例如參考專利文獻 2），於合成系已知有含有聚醚系、胺基甲酸酯改質聚醚系、聚胺基塑料（polyaminoplastol）醚系而成之原子筆用水性墨水組成物（參考專利文獻 3）等。

[0003] 然而，該等專利文獻 1~3 中揭示之各增黏・凝膠化劑等為了發揮顏料等粒子之保存安定性而必須以大量含於組成物中，現階段有損及書寫感或流動性等等之課題。

[0004] 另一方面，作為源自纖維素之天然系增黏劑等，已知有將纖維素本身物理性微細加工者，已知有粉末纖維素、發酵纖維素（細菌纖維素）等。作為利用該等纖維素之水性墨水組成物，已知有例如以至少含有水、著色劑、發酵纖維素所成為特徵之水性原子筆用墨水組成物（例如參考專利文獻 4）。

然而，上述專利文獻 4 之水性原子筆用墨水組成物中之發酵纖維素系由纖細纖維性粒子所成者，藉由於筆尖形成柔軟之樹脂皮膜（纖維素纖維之皮膜）而提高速乾性能者，墨水黏度之調整等係進而併用剪切減黏性賦予劑（黃原膠）者，係與本發明於包含纖維素物性、其作用機制之技術思想不同者。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0005]

專利文獻 1：日本特開昭 59-74175 號公報（申請專利範圍、實施例等）

專利文獻 2：日本特開昭 62-124170 號公報（申請專利範圍、實施例等）

專利文獻 3：日本特開 2002-235025 號公報（申請專

利範圍、實施例等）

專利文獻 4：日本特開 2013-91730 號公報（申請專利範圍、實施例等）

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0006] 本發明人係鑑於上述先前技術之課題而進行積極研究之結果，基於對安全性或環境之考量，由於天然系之增黏・凝膠化劑有較佳之傾向，故提出藉由使用作成天然系之特定物性之增黏・凝膠化劑，而即使低黏度亦粒子之保存安定性、經時書寫性及描線品質優異之書寫工具用水性墨水組成物作為本發明之前案（日本特願 2013-203137）。

針對該書寫工具用水性墨水組成物進而重複進行實驗等，進一步檢討後，目的在於提供即使臨界黏度值超過 10 亦不會發生線斷且可維持描線品質，而且與前案同樣，即使低黏度顏料等粒子之保存安定性、經時書寫性等優異之書寫工具用水性墨水組成物。

〔用以解決課題之手段〕

[0007] 於前案中本發明人等雖考慮到臨界黏度對線斷造成影響之要因，但發現若進一步將臨界黏度之範圍與剪切速度 $3.83s^{-1}$ 及 $383s^{-1}$ 下之各黏度值分別設於一定範圍內，則可獲得即使臨界黏度值超過 10 亦不會發生線斷

且可維持描線品質，而且與前案同樣，即使低黏度顏料等之粒子之保存安定性、經時書寫性等優異，而且追隨性亦優異之上述目的之書寫工具用水性墨水組成物，因而至於完成本發明。

[0008] 亦即，本發明存在有如下之（1）~（3）。

（1）一種書寫工具用水性墨水組成物，其特徵係含有 0.05~1.5 質量%之氧化纖維素，以 Casson 之式所導出之臨界黏度值為 16mPa・s 以下，剪切速度 $3.83s^{-1}$ 下之黏度值為 100~3000mPa・s，且剪切速度 $383s^{-1}$ 時之黏度值為 10~40mPa・s。

（2）如上述（1）之書寫工具用水性墨水組成物，其中前述氧化纖維素之數平均纖維徑為 2~150nm。

（3）一種書寫工具，其特徵係搭載如上述（1）或（2）之書寫工具用水性墨水組成物。

〔發明效果〕

[0009] 依據本發明，提供一種相較於如黃原膠之以往之增黏・凝膠化劑，係即使低黏度粒子保存安定性、經時書寫性、追隨性及描線品質優異之書寫工具用水性墨水組成物。

【圖式簡單說明】

[0010] 圖 1 係顯示本發明（實施例 1~7）所用之氧化纖維素分散液與比較例 1、2、4 及 6 所用之黃原膠水溶液

之剪切速度與黏度之關係之特性圖。

【實施方式】

[0011] 以下，詳細說明本發明之實施形態。

本發明之書寫工具用水性墨水組成物之特徵係含有0.05~1.5質量%之氧化纖維素，以Casson之式所導出之臨界黏度值為16mPa・s以下，剪切速度3.83s^{-1}時之黏度值為100~3000mPa・s，且剪切速度383s^{-1}下之黏度值為10~40mPa・s。

[0012]

<氧化纖維素>

本發明所用之氧化纖維素係具有纖維素I型結晶構造，並且構成纖維素[$(C_6H_{10}O_5)_n$：多數之β葡萄糖分子係藉由糖苷鍵聚合為直鏈狀之天然高分子]之β葡萄糖之C6位之羥基（-OH基）被氧化而改質為醛基（-CHO）及羧基（-COOH基）者。

[0013] 本發明所用之氧化纖維素係將具有I型結晶構造之源自天然物之纖維素固體原料表面氧化，並微細化至奈米尺寸之纖維。一般，成為原料之源自天然物之纖維素由於幾乎無例外地係採取稱為微纖絲（microfibril）之奈米纖維經多束化而成之高次構造，故無法直接容易地微細化至奈米尺寸使分散。本發明之氧化纖維素係使纖維素纖維之羥基之一部分氧化而導入醛基及羧基，使微纖絲間之成為強力凝集力之原動力之表面間氫鍵減弱，而進行分

散處理並微細化至奈米尺寸者。

[0014] 本發明中，藉由使用上述物性之氧化纖維素，可發揮本發明效果者，較好期望數平均纖維徑為2~150nm者。

基於分散安定性之方面，更好期望數平均纖維徑為3~80nm者。藉由使該氧化纖維素之數平均纖維徑為2nm以上，可發揮作為分散介質之功能，相反地，藉由使數平均纖維徑為150nm以下，可更提高纖維素纖維本身之分散安定性。

本發明中，上述數平均纖維徑可例如如下述般測定。亦即，將水添加於纖維素纖維中使予以稀釋之試料分散處理，澆注於親水化處理過之碳膜被覆格柵上，以透過型電子顯微鏡（TEM）觀察其，自所得圖像，可測定算出數平均纖維徑。

又，所謂構成上述特定之纖維素纖維之纖維素具有源自天然物之I型結晶構造可根據例如由廣角X射線繞射像測定獲得之繞射輪廓中，於2θ=14~17°附近及2θ=22~23°附近之2個位置具有典型波峰而鑑定。

[0015] 本發明所用之氧化纖維素之製造可藉由至少3個下述步驟而獲得：例如將天然纖維素作為原料，於水中將N-氧基化合物作為氧化觸媒，藉由作用共氧化劑而使該天然纖維素氧化獲得反應物纖維之氧化反應步驟，去除雜質而獲得含浸水之反應物纖維之純化步驟，以及使含浸水之反應物纖維分散於溶劑中之分散步驟。

[0016] 上述氧化反應步驟係將天然纖維素分散於水中調製分散液。此處，天然纖維素意指自植物、動物、細菌產生凝膠等纖維素之生合成系單離之純化纖維素。更具體而言，係將針葉樹系紙漿、闊葉樹系紙漿、如棉短絨（cotton linter）或棉絨（cotton lint）之棉系紙漿、麥稈紙漿或蔗渣紙漿等非木材系紙漿、BC、自海鞘單離之纖維素、自海草單離之纖維素等，但不限定於該等。較好為天然纖維素，若施以打漿（beating）等之提高表面積之處理，則可提高反應效率，且可提高生產性。再者，作為天然纖維素，若使用單離、純化後以從未乾下保存者，則由於微纖絲之集束體為易膨潤狀態，還是可提高反應效率，可使微細化處理後之數平均纖維徑減小，故較佳。

反應中之天然纖維素之分散介質為水，反應水溶液中之天然纖維素濃度只要為可使試藥充分擴散之濃度則可為任意，但通常相對於反應水溶液之重量約為 5%以下。

[0017] 又，可作為纖維素之氧化觸媒使用之 N-氧基化合物有眾多報告（「Cellulose」Vol. 10, 2003 年，第 335~341 頁中之由 I. Shibata 及 A. Isogai 提出之標題「使用 TEMPO 衍生物之纖維素觸媒氧化：氧化生成物之 HPSEC 及 NMR 分析」），但尤其是 TEMPO（2,2,6,6-四甲基-1-哌啶-N-氧基）、4-乙醯胺-TEMPO、4-羧基-TEMPO 及 4-磷醯氧基-TEMPO 就水中常溫之反應速度而言係較好。該等 N-氧基化合物之添加為觸媒量即以足夠，較好為 0.1~4mmol/L，更好為 0.2~2mmol/L 之範圍添

加於反應水溶液中。

[0018] 作為共氧化劑，次鹵酸或其鹽、亞鹵酸或其鹽、過鹵酸或其鹽、過氧化氫及過有機酸等可使用於本發明，但較好為鹼金屬次鹵酸鹽例如次氯酸鈉或次溴酸鈉。使用次氯酸鈉時，就反應速度而言，較好在溴化鹼金屬例如溴化鈉存在下進行反應。該溴化鹼金屬之添加量相對於N-氧基化合物約為 1~40 倍莫耳量，較好為約 10~20 倍莫耳量。一般共氧化劑之添加量較好在相對於天然纖維素 1g 為約 0.5~8mmol 之範圍內選擇，反應約 5~120 分鐘，最長 240 分鐘內即可完成。

反應水溶液之 pH 較好維持在約 8~11 之範圍。水溶液之溫度在約 4~40℃內可任意，反應可在室溫進行，並無需要特別的溫度控制。

[0019] 純化步驟中，將未反應之次氯酸或各種副產物等反應漿料中所含之反應物纖維與水以外之化合物除去至系外，但反應物纖維通常於該階段由於並非零散地分散至奈米纖維單位，故藉由通常之純化法，亦即重複水洗及過濾，即可作成高純度（99 質量%以上）之反應物纖維與水之分散體。該純化步驟中之純化方法只要為可利用如離心脫水之方法（例如連續式傾析器）之可達成上述目的之裝置，則任何裝置均可利用。

如此獲得之反應物纖維之水分散體係於扭絞狀態作為固體成分（纖維素）濃度計在於大約 10 質量%~50 質量%之範圍內。於隨後之步驟，朝奈米纖維分散時，若比 50

質量%為高之固體成分濃度，則由於分散時需要極高之能量故不佳。

[0020] 再者，本發明中，藉由將於上述純化步驟所得之含浸水之反應物纖維（水分散體）分散於溶劑中並施以分散處理，可獲得氧化纖維素之分散體，使該分散體乾燥可作成所用之氧化纖維素。

此處，作為分散介質之溶劑通常較佳為水，但水以外亦可依據目的使用於水中可溶之醇類（甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、甲基溶纖素、乙基溶纖素、乙二醇、丙三醇等）、醚類（乙二醇二甲醚、1,4-二噁烷、四氫呋喃等）、酮類（丙酮、甲基乙基酮）或N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞碸等。且，亦可較佳地使用該等之混合物。再者，上述之反應物纖維之分散體藉由溶劑稀釋、分散時，逐次少量添加溶劑而分散而嘗試階段分散時，可有效率地獲得奈米纖維等級之纖維之分散體之情況。基於操作上之問題，可使分散步驟後之狀態成為具有黏性之分散液或凝膠狀之狀態之方式選擇分散條件。所用之氧化纖維素亦可為上述氧化纖維素之分散體。

[0021]

<書寫工具用水性墨水組成物>

本發明之書寫工具用水性墨水組成物係以含有上述氧化纖維素為特徵者，可供於例如作為水性原子筆等之書寫工具用墨水組成物使用。

本發明中，上述氧化纖維素之含量（固體成分量）相對於書寫工具用水性墨水組成物中（全量），為 0.05~1.5 質量%（以下簡稱為「%」），較佳宜為 0.1~1.0%。

該氧化纖維素之含量未達 0.05%時，無法獲得充分之增黏作用，有發生顏料等之固體成分之經時沉降之情況，另一方面，超過 1.5%時，由於臨界黏度變高，故有發生書寫描線之線斷現象或墨水噴出不良之情況而不佳。

[0022] 本發明之書寫工具用水性墨水組成物中，除了上述氧化纖維素以外，亦至少含有著色劑、水溶性溶劑。

作為可使用之著色劑，舉例有顏料及/或水溶性染料。顏料種類並未特別限制，可使用以往水性原子筆等書寫工具用中所慣用之無機系及有機系顏料中之任意者。

[0023] 作為無機系顏料，舉例有例如碳黑或金屬粉等。

又，作為有機系顏料，舉例有例如偶氮色澱、不溶性偶氮顏料、螯合劑偶氮顏料、酞青顏料、苝及苝酮顏料、蒽醌顏料、喹吖啶酮顏料、染料色澱、硝基顏料、亞硝基顏料等。具體而言，可使用酞青藍（C.I. 74160）、酞青綠（C.I. 74260）、漢薩黃（Hansa yellow）3G（C.I. 11670）、雙偶氮黃（disazo yellow）GR（C.I. 21100）、永久紅 4R（C.I. 12335）、亮洋紅 6B（C.I. 15850）、喹吖啶酮紅（C.I. 46500）等。

且，亦可使用由苯乙烯或丙烯酸樹脂之粒子構成之塑

膠顏料。再者，內部有空隙之中空樹脂粒子亦可使用作為白色顏料，或亦可使用以顯色性、分散性優異之後述鹼性染料染色之樹脂粒子（擬似顏料）等。

[0024] 作為水溶性染料，亦可使用直接染料、酸性染料、食用染料、鹼性染料之任一種。

作為直接染料，舉例有例如 C.I. 直接黑 17、C.I. 直接黑 19、C.I. 直接黑 22、C.I. 直接黑 32、C.I. 直接黑 38、C.I. 直接黑 51、C.I. 直接黑 71、C.I. 直接黃 4、C.I. 直接黃 26、C.I. 直接黃 44、C.I. 直接黃 50、C.I. 直接紅 1、C.I. 直接紅 4、C.I. 直接紅 23、C.I. 直接紅 31、C.I. 直接紅 37、C.I. 直接紅 39、C.I. 直接紅 75、C.I. 直接紅 80、C.I. 直接紅 81、C.I. 直接紅 83、C.I. 直接紅 225、C.I. 直接紅 226、C.I. 直接紅 227、C.I. 直接藍 1、C.I. 直接藍 15、C.I. 直接藍 71、C.I. 直接藍 86、C.I. 直接藍 106、C.I. 直接藍 119 等。

作為酸性染料，舉例有例如 C.I.酸性黑 1、C.I.酸性黑 2、C.I.酸性黑 24、C.I.酸性黑 26、C.I.酸性黑 31、C.I.酸性黑 52、C.I.酸性黑 107、C.I.酸性黑 109、C.I.酸性黑 110、C.I.酸性黑 119、C.I.酸性黑 154、C.I.酸性黃 7、C.I.酸性黃 17、C.I.酸性黃 19、C.I.酸性黃 23、C.I.酸性黃 25、C.I.酸性黃 29、C.I.酸性黃 38、C.I.酸性黃 42、C.I.酸性黃 49、C.I.酸性黃 61、C.I.酸性黃 72、C.I.酸性黃 78、C.I.酸性黃 110、C.I.酸性黃 127、C.I.酸性黃 135、C.I.酸性黃 141、C.I.酸性黃 142、C.I.酸性紅 8、C.I.酸性紅 9、

C.I.酸性紅 14、C.I.酸性紅 18、C.I.酸性紅 26、C.I.酸性紅 27、C.I.酸性紅 35、C.I.酸性紅 37、C.I.酸性紅 51、C.I.酸性紅 52、C.I.酸性紅 57、C.I.酸性紅 82、C.I.酸性紅 87、C.I.酸性紅 92、C.I.酸性紅 94、C.I.酸性紅 115、C.I.酸性紅 129、C.I.酸性紅 131、C.I.酸性紅 186、C.I.酸性紅 249、C.I.酸性紅 254、C.I.酸性紅 265、C.I.酸性紅 276、C.I.酸性紫 18、C.I.酸性紫 17、C.I.酸性藍 1、C.I.酸性藍 7、C.I.酸性藍 9、C.I.酸性藍 22、C.I.酸性藍 23、C.I.酸性藍 25、C.I.酸性藍 40、C.I.酸性藍 41、C.I.酸性藍 43、C.I.酸性藍 62、C.I.酸性藍 78、C.I.酸性藍 83、C.I.酸性藍 90、C.I.酸性藍 93、C.I.酸性藍 103、C.I.酸性藍 112、C.I.酸性藍 113、C.I.酸性藍 158、C.I.酸性綠 3、C.I.酸性綠 9、C.I.酸性綠 16、C.I.酸性綠 25、C.I.酸性綠 27 等。

作為食用染料，其大部分包含於直接染料或酸性染料中，但作為未被包含者之一例舉例為 C.I.食品黃 3。

作為鹼性染料，舉例為例如 C.I.鹼性黃 1、C.I.鹼性黃 2、C.I.鹼性黃 21、C.I.鹼性橙 2、C.I.鹼性橙 14、C.I.鹼性橙 32、C.I.鹼性紅 1、C.I.鹼性紅 2、C.I.鹼性紅 9、C.I.鹼性紅 14、C.I.鹼性棕 12、C.I.鹼性黑 2、C.I.鹼性黑 8 等。

又，作為由鹼性染料染色之樹脂粒子，舉例有丙烯腈系共聚物之樹脂粒子以鹼性螢光染料染色之螢光顏料等。作為具體之商品名舉例有 SHINLOIHI COLOR SF 系列（SHINLOIHI 股份有限公司）、NKW 及 NKP 系列（日本

螢光化學股份有限公司）等。

[0025] 該等著色劑可個別單獨使用，亦可組合 2 種以上，於書寫工具用水性墨水組成物全量中之含量通常為 0.5~30%，較佳為 1~15%之範圍。

該著色劑之含量未達 0.5%時，著色變弱，有使筆跡之色相變模糊之情況，另一方面含有超過 30%時，有產生書寫不良之情況而不佳。

[0026] 作為可使用之水溶性溶劑，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、3-丁二醇、硫代二乙二醇、丙三醇等之二醇類、或乙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚，可單獨或混合使用。該水溶性溶劑之含量於書寫工具用水性墨水組成物全量中宜為 5~40%。

[0027] 本發明之書寫工具用水性墨水組成物中，除了上述氧化纖維素、著色劑、水溶性溶劑以外，作為其餘部分之溶劑為水（自來水、純化水、蒸餾水、離子交換水、純水等）以外，在不損及本發明效果之範圍內，可適宜含有分散劑、潤滑劑、pH 調整劑、防鏽劑、防腐劑或防菌劑等。

[0028] 作為著色劑使用顏料時，較佳使用分散劑。該分散劑係吸附於顏料表面，提高與水之親和性，使顏料於水中發揮安定地分散之作用者，可使用非離子、陰離子界面活性劑或水溶性樹脂。較佳使用水溶性高分子。

作為潤滑劑，舉例有亦可於顏料之表面處理劑中使用之多元醇之脂肪酸酯、糖之高級脂肪酸酯、聚氧伸烷基高

級脂肪酸酯、烷基磷酸酯等之非離子系、或高級脂肪酸醯胺之烷基磺酸鹽、烷基烯丙基磺酸鹽等之陰離子系、聚烷二醇之衍生物或氟系界面活性劑、聚醚改質聚矽氧等。

[0029] 作為 pH 調整劑，舉例有氨、尿素、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或三聚磷酸鈉、碳酸鈉等之碳酸或磷酸之鹼金屬鹽、氫氧化鈉等之鹼金屬之水合物等。

又，作為防鏽劑舉例有苯并三唑、甲苯三唑、二環己基銨硝酸鹽、皂苷類等，作為防腐劑或防菌劑，舉例有酚、吡硫鈉（omadine sodium）、苯甲酸鈉、苯并咪唑系化合物等。

[0030] 本發明之書寫工具用水性墨水組成物可藉由根據書寫工具用（原子筆用、標示筆用）墨水之用途適宜組合上述氧化纖維素、著色劑、水溶性溶劑、其他各成分，並藉由均質混合機、均質機或分散機等之攪拌機攪拌混合，進而根據需要藉由過濾或離心分離除去墨水組成物中之粗大粒子等而調製書寫工具用水性墨水組成物。

於水性原子筆用時，可藉由將該書寫工具用水性墨水組成物填充至具備有直徑為 0.18~2.0mm 之球之水性原子筆體內而製作。

作為所用之水性原子筆體，只要具備直徑在上述範圍之球者則無特別限定，尤其，期望為將上述水性墨水組成物填充於聚丙烯管之墨水收容管中，並加工成前端具有不鏽鋼筆尖（球為超鋼合金）之再填充之水性原子筆者。

[0031] 再者，本發明中，基於為了成為良好描線品

質，而特別使用黏度高墨水，而防止書寫速度快速時容易發生之線斷現象之方面而言，Casson之式所導出之臨界黏度值必須為16mPa・s以下，宜為更佳為1~10mPa・s。

本發明中之所謂「臨界黏度」為擦寫速度無限大時之黏度值，由下述所示之Casson計算式，算出臨界黏度（$\eta\infty$）。

$$\tau^{1/2} = (\eta\infty)^{1/2} \cdot D^{1/2} + (\tau 0)^{1/2}$$

[式中，τ：擦寫應力（Pa），D：擦寫速度（s^{-1}），$\eta\infty$：臨界黏度（mPa・s），τ0：降伏值（Pa）]。

擦寫應力（τ）可由擦寫速度（D）與黏度之測定值（25℃）算出。τ0（降伏值）為自2點以上之擦寫速度-擦寫應力（測定值）之各平方根作圖而得之1次直線之切片之平方為τ0。且臨界黏度（$\eta\infty$）係作為相對於擦寫速度之平方根（尤其是高擦寫速度區域）之擦寫應力之平方根作圖（Casson作圖）所得之直線之斜率而求出。

藉由使本發明之書寫工具用水性墨水組成物具有上述範圍之臨界黏度，使用黏度高之墨水，即使書寫速度快速時亦可實現良好的描線品質。

本發明中，上述臨界黏度成為16mPa・s以下時，必須使氧化纖維素均一分散。以分散機等簡易攪拌時無法成為充分之均一性，難以使臨界黏度為16mPa・s以下，尤其為10mPa・s以下。為了均一分散，藉由使用可施加強力剪切之珠粒研磨機、均質混合機、均質機、高壓均質機、超音波均質機、高壓濕式無介質微粒化裝置等，將攪

拌條件設定於較佳條件等，可將臨界黏度設為 16mPa・s 以下，尤其是 10mPa・s 以下。

[0032] 進而，本發明中，藉由將上述臨界黏度設為 16mPa・s 以下，同時將剪切速度 $3.83s^{-1}$ 下之黏度值（25℃）設為 100~3000mPa・s，且剪切速度 $383s^{-1}$ 下之黏度值（25℃）設為 10~40mPa・s，可獲得本發明效果之即使低黏度，粒子保存安定性、經時書寫性、追隨性及描線品質優異之書寫工具用水性墨水組成物。

本發明中，不考慮上述之各剪切速度下之各黏度值之範圍時，上述臨界黏度若超過 10mPa・s，則有產生線斷之情況，但即使臨界黏度超過 10mPa・s，藉由將上述之各剪切速度下之各黏度值之範圍設為一定範圍，亦可獲得目的之書寫工具用水性墨水組成物。

[0033] 上述各剪切速度下之各黏度值未達最小值（未達 100mPa・s、未達 10mPa・s）時，經時書寫性變差，另一方面，超過最大值（超過 3000mPa・s、超過 40mPa・s）時，產生描線品質（線斷）而成為不佳者。

又，為了將上述之各剪切速度下之各黏度值之範圍設為一定範圍，藉由適宜組合氧化纖維素或水之各含量等、分散形態等，可調製適宜範圍。

[0034] 本發明之書寫工具用水性墨水組成物之製造方法，可與其他水性墨水組成物之製造方法相比較未特別變化地製造。

亦即，本發明之書寫工具用水性墨水組成物係藉由將

含上述氧化纖維素之各成分以混合機等混合攪拌，尤其使用可施加強力剪切之珠粒研磨機、均質混合機、均質機、高壓均質機、超音波均質機、高壓濕式無介質微粒化裝置等，將攪拌條件設定於較佳條件等，可製造觸變性墨水（例如凝膠墨水水性原子筆用墨水）。

又，本發明之書寫工具用水性墨水組成物之 pH（25℃），基於使用性、安全性、墨水本身之安全性、與墨水收容體之相符性之方面而言，較佳藉由 pH 調整劑等調整至 5~10，更佳宜為 6~9.5。

[0035] 本發明之書寫工具用水性墨水組成物係搭載於具備原子筆尖、纖維筆尖、毛氈筆尖、塑膠筆尖等之筆尖之原子筆、標示筆等之書寫工具。

作為本發明之原子筆，舉例為將上述組成之書寫工具用水性墨水組成物收容於原子筆用墨水收容體（再填充）中，並且將與該墨水收容體內收容之水性墨水組成物無相溶性，且相對於該水性墨水組成物，比重較小之物質例如聚丁烯、聚矽氧油、礦油等作為墨水追隨體而收容者。

又，原子筆、標示筆之構造並未特別限定，可為例如將軸筒本身作為墨水收容體並於該軸筒內填充上述構成之書寫工具用水性墨水組成物之所具備集合體構造（墨水保持機構）之直液式原子筆、標示筆即可。

[0036] 此種構成之本發明之書寫工具用水性墨水組成物中，所用之氧化纖維素於書寫工具用水性墨水組成物中即使為 0.05~1.5%之低黏度亦顯示高黏性，且由於對纖

維素顯示固有的高觸變指數，故作為書寫工具用水性墨水組成物之增黏・凝膠化劑，而以比以往之微細纖維素或黃原膠更少量即可發揮流變學控制效果，並且藉由將 Casson 之式所導出之臨界黏度值設為 16mPa・s 以下，剪切速度 $3.83s^{-1}$ 下之黏度值（25℃）設為 100~3000mPa・s，且剪切速度 $383s^{-1}$ 時之黏度值（25℃）設為 10~40mPa・s，而可獲得低黏度同時粒子保存安定性、經時書寫性、追隨性及描線品質優異之適用於水性原子筆等之書寫工具之書寫工具用水性墨水組成物。

實施例

[0037] 然後，藉由實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明不限定於下述實施例等。

[0038]

[實施例 1~7 及比較例 1~9]

使成為下述物性之氧化纖維素，藉由示於下述表 1 之調配組成之各書寫工具用水性墨水組成物特定量使用高壓濕式無介質微粒化裝置（吉田機械興業公司製，NanoVater）適宜變更攪拌條件（剪切力、壓力、攪拌時間）以濕式法混合攪拌，並藉由 10μm 之袋過濾器過濾而調製。各書寫工具用水性墨水組成物之 25℃、pH 以 pH 測定計（HORIBA 公司製）測定時，在於 7.9~8.2 之範圍內。

針對上述實施例 1~7 及比較例 1~9 所得之書寫工具用

水性墨水組成物以下述方法測定黏度值。

黏度值測定時，使用於玻璃瓶中於室溫保管 1 個月之各墨水，藉由 EMD 型黏度計（東京計器公司製），測定 25℃時之剪切速度 $3.83s^{-1}$ 及 $383s^{-1}$ 之黏度值。

且，臨界黏度係自上述所示之 Casson 之計算式算出臨界黏度（$\eta\infty$）。具體而言，藉由求出自上述剪切速度 $3.83s^{-1}$ 及 $383s^{-1}$ 之黏度測定開始起 30 秒後之擦寫應力，而算出臨界黏度（$\eta\infty$）。

其次，針對上述實施例 1~7 及比較例 1~9 所得之書寫工具用水性墨水組成物，藉下述方法製作水性原子筆等，以下述評價方法，進行經時安定性、顏料沉降性、追隨性及書寫性（線斷）之評價。

該等結果示於下述表 1。

[0039]

[所用之氧化纖維素]

以乾燥重量相當於 2g 之未乾燥亞硫酸漂白針葉樹紙漿（主要由超過 1000nm 之纖維徑的纖維所成）、0.025g 之 TEMPO 及 0.25g 溴化鈉分散於水 150ml 中後，將 13 重量%次氯酸鈉水溶液對於 1g 紙漿次氯酸鈉之量成為 2.5mmol 之方式添加次氯酸鈉並開始反應，反應中滴加 0.5M 氫氧化鈉水溶液將 pH 保持在 10.5。於 pH 不再變化之時點視為反應結束，反應物以玻璃過濾器過濾後，以充分量之水進行水洗、過濾並重複 5 次，獲得固體成分量 25 質量%之含浸水之反應物纖維。

接著，於該反應物纖維中添加水，作成 2 質量%漿液，以旋轉刀式混合機進行約 5 分鐘之處理。由於隨著處理漿液黏度顯著上升，故逐次添加少量水直至固體成分濃度成為 0.15 質量%，接續混合機之分散處理。對於如此所得之纖維素濃度為 0.15 質量%之氧化纖維素之分散體藉由離心分離去除浮游物後，以水進行濃度調製，獲得纖維素濃度為 0.1 質量%之透明且稍黏稠之氧化纖維素之分散體。使用使該分散體乾燥而得之氧化纖維素。又，表 1 之各實施例等所示之氧化纖維素係將上述製造者以各實施例等之固體成分濃度表示者。

[0040] 上述所得之氧化纖維素之數平均纖維徑藉由下述方法予以確認、測定。

<數平均纖維徑>

氧化纖維素之數平均纖維徑係如下測定。

亦即，使用均質混合機於氧化纖維素中添加水稀釋而成之試料於 12000rpm 分散 15 分鐘後，澆注於經親水化處理過之碳膜被覆格柵上，以透過型電子顯微鏡（TEM）觀察其，自所得圖像測定算出數平均纖維徑。其結果，數平均纖維徑約 140nm。

[0041]

<纖維素 I 型結晶構造之確認>

所用之氧化纖維素具有 I 型結晶構造之確認係如下述般進行。

亦即，由廣角 X 射線繞射像測定獲得之繞射輪廓中，於 2θ=14~17°附近及 2θ=22~23°附近之 2 個位置具有典型波峰而確認具有 I 型結晶構造。

[0042]

（水性原子筆之製作）

使用上述獲得之各墨水組成物製作水性原子筆。具體而言係使用原子筆[三菱鉛筆股份有限公司製，商品名：SIGNO UM-100]之軸，將上述各水性墨水充填至由內徑 4.0mm、長度 113mm 之聚丙烯製墨水收容管與不鏽鋼製筆尖（超硬合金球，球徑 0.7mm）及連結該收容管與該筆尖之接頭所成之再充填品中，於墨水後端裝填將礦物油作為主成分之墨水追蹤體，製作水性原子筆。

[0043]

（經時書寫性之評價方法）

所得之各水性原子筆於 50℃放置 1 週後進行書寫，以下述評價基準進行評價。

評價基準：

◎：書寫時全無問題

○：開始書寫時多少見到模糊不清，但隨後毫不遜色。

△：描線多少模糊不清。描線色淡。

×：無法書寫

[0044]

（耐顏料沉降性之評價方法）

將上述所得之各墨水組成物設於試驗管內，以5000rpm 離心處理 10 分鐘後，將試驗管內墨水分成上下後，展色，以下述評價基準進行評價。

評價基準：

◎：上下完全無濃度差。

○：並排展色時雖有若干差異，但為幾乎看不出之程度。

△：雖有上下差，但保有某程度較濃

×：明顯上部較淡下部較濃。以目視評價描線狀態。

[0045]

[描線品質（線斷）之評價方法]

實施例 1~3、5~7 及比較例 1~5、7~9 係使用上述水性原子筆，且實施例 4 及比較例 6 係填充至修正工具用原子筆、CLN-250（三菱鉛筆公司製），使用各水性原子筆、修正工具用原子筆於筆檢驗用紙上手寫，以下述基準評價書寫時之狀態（線斷）。

評價基準：

◎：完全未見到線斷。

○：觀察到若干線斷，但為不須介意之程度。

×：辨識到清楚線斷。

[0046]

[追隨性之評價方法]

實施例 1~7 及比較例 1~9 係使用上述水性原子筆，且實施例 4 及比較例 6 係填充於修正工具用原子筆、CLN-

250（三菱鉛筆公司製），使用各水性原子筆、修正工具用原子筆根據 ISO 規格於書寫用紙上，徒手以 3 倍速度及 2 倍速度及通常速度書寫，以下述評價基準評價各書寫描線。

評價基準：

◎：以 3 倍速度書寫全然無模糊不清，可順暢地穩定書寫。

○：以通常速度、2 倍速度書寫全然無模糊不清，可順暢地穩定書寫。

△：以 2 倍速度書寫明顯引起線斷。以通常速度可書寫。

×：即使通常之書寫墨水亦未追隨且引起線斷。

[0047]

[表1]

(全量100質量%)

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
顏料	FUJI RED 2510 (富士色素公司製)	8	8	8		8	8	8	8	8	8	8	8		8	8	8
	氧化鈦 KR-380N (鈦工業公司製)				15									15			
顏料分散劑	JONCRYL 61J (BASF JAPAN公司製)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		6	6	6
增黏劑	氧化纖維素	0.19	0.3	0.18	0.35	0.1	0.25	0.32							0.003	1.8	1.3
	黃原膠 KELSAN S (三晶公司製)								0.3	0.37		0.2		0.4			
	HIVISWAKO#105 (和光純藥工業公司製)										0.25						
	羧甲基纖維素 (CMC，SUNROSE F30MC， 日本製紙公司製)												0.8				
潤滑劑	RD-510Y (東邦化學工業公司製)	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	0.5	0.5
防腐劑	BIODEN421 (日本曹達公司製)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
防鏽劑	苯并三唑	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
pH調整劑	三乙醇胺	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
水溶性有機溶劑	丙二醇	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
水	離子交換水	68.41	68.3	68.42	61.25	68.5	68.35	68.28	68.3	68.23	68.35	68.4	67.8	67.2	68.597	66.8	67.3
黏度 (mPa·s)	3.83/s	614	1434	397	2278	164	144	363	602	1370	371	358	102	2151	38	13421	8603
	383/s	18	25	19	39	14	24	24	29	49	55	23	83	64	9	216	154
臨界黏度 (mPa·s)		4	2	7	3	7	16	11	11	13	37	10	81	14	7	13	12
經時書寫性		◎	◎	◎	◎	○	○	◎	×	○	△	×	△	△	×	○	○
耐顏料沉降性		◎	◎	◎	◎	○	○	◎	△	○	△	×	×	○	○	◎	◎
描線品質(線斷)		◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	×	×	◎	×	×	◎	×	×
追隨性		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	△	◎	×	×

[0048] 如由上述表 1 之結果很明瞭，判知本發明之實施例 1~7 之書寫工具用水性墨水組成物保有滿足之經時書寫性，無顏料沉降性，而且追隨性及描線品質優異。

比較例若個別來看，即使比較例 1、2、4 及 6 係使用黃原膠之情況，比較例 3 係使用羧乙烯基聚合物，比較例 5 係使用羧甲基纖維素（CMC）之情況，比較例 7 及 8 係氧化纖維素在本發明含量之範圍外之情況，比較例 9 為氧化纖維素在本發明含量範圍內及臨界黏度值在本發明範圍內之情況，且剪切速度 $3.83s^{-1}$ 及 $383s^{-1}$ 時之各黏度值在本發明範圍外之情況，判知該等情況係無法獲得經時書寫性、顏料沉降性、追隨性及描線品質之任一者均滿足之結果。

[0049]

（試驗例 1）

針對本發明（實施例 1~7）所用之氧化纖維素及比較例 1、2、4 及 6 所用之黃原膠與剪切速度及黏度之關係進行試驗。亦即調製 1%黃原膠水溶液與 0.5%氧化纖維素分散液，使用 EMD 型黏度計（東機產業公司製）測定在剪切速度 $3.83s^{-1}$、$38.3S^{-1}$ 及 $383s^{-1}$ 時之黏度。該等結果示於圖 1。

觀看圖 1 之結果時，氧化纖維素及黃原膠均顯示伴隨剪切速度增加黏度降低之擬塑性流動者，但本發明之氧化纖維素靜置時顯示高黏度，但流動時顯示黏度極端降低之流動特性，判知為行為變化較大。

[0050] 綜合探討上述表 1 及圖 1 之結果時，判知與如黃原膠之以往之增黏・凝膠化劑比較，含有氧化纖維素，Casson 之式所導出之臨界黏度值為 16mPa・s 以下，剪切速度 $3.83s^{-1}$ 下之黏度值（25℃）為 100~ 3000mPa・s，且剪切速度 $383s^{-1}$ 下之黏度值（25℃）為 10~40mPa・s 之書寫工具用水性墨水組成物即使低黏度粒子保存安定性、經時書寫性、追隨性及描線品質優異。

〔產業上之可利用性〕

[0051] 可獲得適用於水性原子筆、標示筆等之書寫工具之書寫工具用水性墨水組成物。

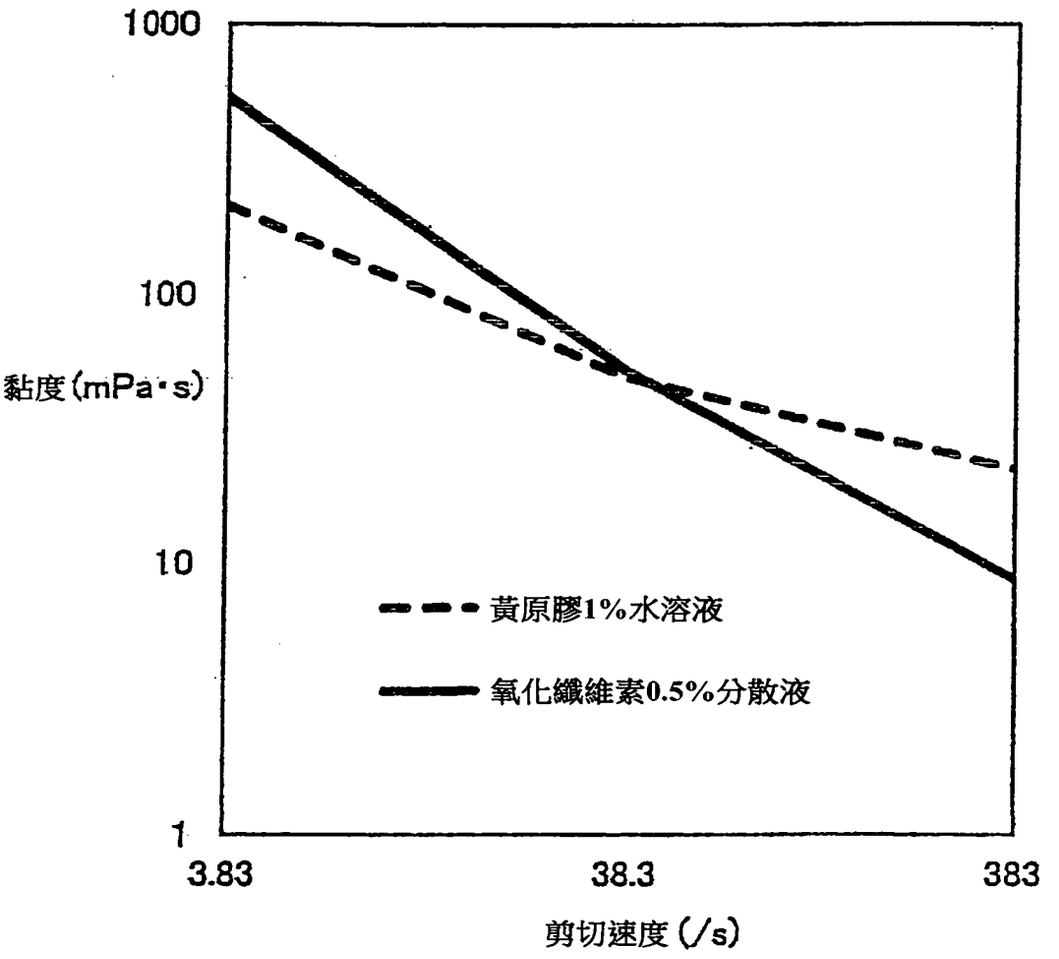
申請專利範圍

1. 一種書寫工具用水性墨水組成物，其特徵係含有0.05~1.5質量%之氧化纖維素，以Casson之式所導出之臨界黏度值為16mPa・s以下，剪切速度3.83s^{-1}下之黏度值為100~3000mPa・s，且剪切速度383s^{-1}時之黏度值為10~40mPa・s。

2. 如請求項1之書寫工具用水性墨水組成物，其中前述氧化纖維素之數平均纖維徑為2~150nm。

3. 一種書寫工具，其特徵係搭載如請求項1或2之書寫工具用水性墨水組成物。

圖式

圖 1

剪切速度 (/s)	黃原膠1% 水溶液	氧化纖維素 0.5%分散液
3.83	213	536
38.3	49	52
383	22.2	8.7