

(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2017-2121

(P2017-2121A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/17 (2014.01)	C09D 11/17	4 J 0 3 9
C09B 67/02 (2006.01)	C09B 67/02 A	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-114552 (P2015-114552)	(71) 出願人	000005957
(22) 出願日	平成27年6月5日 (2015.6.5)		三菱鉛筆株式会社
			東京都品川区大井一丁目28番1号
		(74) 代理人	100112335
			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	羽賀 久人
			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
		Fターム(参考)	4J039 AD10 BC20 BE02 BE22 CA06
			EA44 GA26 GA27

(54) 【発明の名称】 筆記具用水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】染色過程を安定化させ、濃度が高く、経時安定性にも優れる着色樹脂エマルションを含有する筆記具用水性インク組成物を提供する。

【解決手段】樹脂エマルションを染色可能な染料により染色を行った着色樹脂エマルションを少なくとも含む筆記具用水性インク組成物であって、前記着色樹脂エマルションはポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを用いて染色を行ったことを特徴とする筆記具用水性インク組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

樹脂エマルジョンを染色可能な染料により染色を行った着色樹脂エマルジョンを少なくとも含む筆記具用水性インク組成物であって、前記着色樹脂エマルジョンはポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを用いて染色を行ったことを特徴とする筆記具用水性インク組成物。

【請求項 2】

ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルは、HLB 値が 12 ~ 18 であることを特徴とする請求項 1 記載の筆記具用水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、染色過程を安定化させ、濃度が高く、経時安定性にも優れる着色樹脂エマルジョンを含有する筆記具用水性インク組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来より、特定のポリマー構成を有する樹脂エマルジョンを染料で染色して、疑似顔料とも呼ばれる色材として利用することが知られている。

【0003】

この疑似顔料を作製する方法としては、例えば、1) 重合性界面活性剤の存在下で水性塩基性染料が溶解された酸性官能基を有するビニルモノマーを乳化重合して調製された水性インキ用着色樹脂微粒子水性分散液（例えば、特許文献 1 参照）、2) 重合性界面活性剤の存在下でビニルモノマーを乳化重合してえられる乳化重合液に水性染料を溶解した液を加熱処理してなるインキ用着色樹脂微粒子水性分散液（例えば、特許文献 2 参照）、3) 水性塩基性染料を溶解した酸性官能基を有するビニルモノマーとシアノ基を有するビニルモノマーを含む混合ビニルモノマーを重合性界面活性剤の存在下で乳化共重合してなる着色樹脂微粒子水性分散液（例えば、特許文献 3 参照）、4) 染料で染色された、シアノ基含有ビニルモノマー（A）、及び、特定式に示されるビニルモノマー（B）及びビニルモノマー（C）の一方または両方を構成モノマーとして含む共重合体からなる樹脂粒子を含有することを特徴とする水性インキ（例えば、特許文献 4 参照）が知られている。

【0004】

上記特許文献 1 ~ 4 などに記載される着色樹脂エマルジョンから構成される各色材（疑似顔料）を作製する方法等において、ポリマー合成時に染料を添加する方法と、予め合成した樹脂エマルジョンに染料を添加する方法が挙げられているが、後者の方法においては、染料と樹脂エマルジョンの特定基との反応性が高いため、染色時に凝集がしばしば発生したり、樹脂エマルジョン表面付近のみが染色され十分な濃度が得られないなどの課題があるのが現状である。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開平 10 - 259337 号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【特許文献 2】特開平 10 - 77435 号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【特許文献 3】特開平 10 - 77436 号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【特許文献 4】特開 2001 - 181544 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】****【0006】**

本発明は、上記従来技術の課題・現状等に鑑み、これを解消しようとするものであり、染色過程を安定化させ、濃度が高く、経時安定性にも優れる着色樹脂エマルジョンを含有

10

20

30

40

50

する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】

【0007】

本発明者は、上記従来課題等に鑑み、鋭意研究を行った結果、樹脂エマルション、及びこの樹脂エマルションを染色可能な染料により染色を行った着色樹脂エマルションを少なくとも含む筆記具用水性インク組成物において、前記着色樹脂エマルションは樹脂エマルションに対して特定の成分を用いて染色を行うことなどにより、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。

【0008】

すなわち、本発明は、次の(1)及び(2)に存する。

(1) 樹脂エマルションを染色可能な染料により染色を行った着色樹脂エマルションを少なくとも含む筆記具用水性インク組成物であって、前記着色樹脂エマルションはポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを用いて染色を行ったことを特徴とする筆記具用水性インク組成物。

(2) ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルは、HLB値が12～18であることを特徴とする上記(1)記載の筆記具用水性インク組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、染色過程を安定化させ、濃度が高く、経時安定性にも優れる着色樹脂エマルションを含有するサインペンやマーキングペン、ボール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提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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、樹脂エマルションを染色可能な染料により染色を行った着色樹脂エマルションを少なくとも含む筆記具用水性インク組成物であって、前記着色樹脂エマルションはポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを用いて染色を行ったことを特徴とするものである。

【0011】

本発明に用いる樹脂エマルションとしては、例えば、アクリル系の樹脂エマルション、酢酸ビニル系の樹脂エマルション、ウレタン系の樹脂エマルション、スチレン-ブタジエン系の樹脂エマルション、スチレンアクリロニトリル系の樹脂エマルションなどが挙げられる。

これらの樹脂エマルションは、予め合成で得た樹脂エマルション、または、市販品があれば市販の各樹脂エマルションを用いることができる。

好ましくは、染色過程を更に安定化させ、濃度が高く、経時安定性にも優れる着色樹脂エマルションを得る点から、アクリル系の樹脂エマルションであり、特に好ましくは、酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマー〔(A)成分〕と、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2～18の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマー〔(B)成分〕から構成されるアクリル系の樹脂エマルションの使用が望ましい。

【0012】

用いることができる酸性官能基として水への溶解度が10質量%以下のカルボキシル基含有ビニルモノマー〔(A)成分〕は、発色モノマーとなるものであり、水への溶解度が10質量%以下であり、カルボキシル基の酸性官能基を有するビニルモノマーであれば特に制限はなく、例えば、例えば、コハク酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルSA、水への溶解度：1.86質量%〕、マレイン酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルML、水への溶解度：9.17質量%〕、フタル酸-2-メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン(株)製、アクリルエステルPA、水への溶解度：0.08質量%〕、ヘキサヒドロフ

10

20

30

40

50

タル酸 - 2 - メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン（株）製、アクリルエステル H、水への溶解度：3.40 質量％）などの少なくとも 1 種（各単独又は二種以上の混合、以下同様）が挙げられる。特に好ましくは、十分な発色性を付与する点から、フタル酸 - 2 - メタクリロイルオキシエチルの使用が望ましい。

上記水への溶解度が 10 質量％以下となるカルボキシル基含有ビニルモノマーを用いると、（B）成分との混合モノマー中の酸性モノマーの割合を高めることができ、従って、染色の際に、染料のビニルモノマーへ混和できる量が非常に多くなり、その結果、色の濃い発色性に優れる着色樹脂エマルションを得ることができる。

【0013】

用いることができるアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数 2 ～ 18 の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルモノマー〔（B）成分〕は、骨格モノマーとなるものであり、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数 2 ～ 18 の直鎖若しくは環状アルコールとのエステルであり、具体的には、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸 n - ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 t - ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸 2 - エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸パルミチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニル等の少なくとも 1 種を好適に示すことができる。なお、上記「（メタ）アクリル酸」の表記は、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」を表す。

特に好ましくは、描線乾燥性を更に向上させる（メタ）アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシルの使用が望ましい。

【0014】

上記（A）成分、（B）成分から構成されるアクリル系の樹脂エマルションは、上記（A）成分、（B）成分の各モノマーを含む混合モノマーに対して、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などの重合開始剤として、また還元剤を更に併用した重合開始剤とし、更に必要に応じて重合性界面活性剤を用いて乳化重合することなどにより製造することができる。

上記乳化重合の際には、上記（A）成分、（B）成分以外に、他の疎水性ビニルモノマーを混合して乳化重合を行ってもよい。疎水性ビニルモノマーとしては、特に制限することはなく、例えば、スチレン、メチルスチレンなどのスチレン類などが挙げられる。また、該乳化重合において、エポキシ基、ヒドロキシメチルアミド基、イソシアネート基などの反応性架橋基を有するモノマーや 2 つ以上のビニル基を有する多官能性モノマーを配合して架橋してもよい。

【0015】

上記アクリル系の樹脂エマルションを構成するポリマー成分のうち、上記（A）成分と、上記（B）成分の各モノマーの合計含有量は、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させる点から、ポリマー構成中 60 質量％以上であることが好ましく、更に好ましくは、70 質量％以上～100 質量％が望ましい。特に好ましくは、上記（A）成分のモノマーの含有量は、40 質量％以上であり、上記（B）成分のモノマー（B）の含有量が、20 質量％以上であることが望ましい。

また、上記必要に応じて用いることができる重合性界面活性剤としては、上記乳化重合に通常用いられる重合性界面活性剤であれば特に制限はないが、例えば、重合性界面活性剤としては、アニオン系またはノニオン系の重合性界面活性剤であり、アデカ（株）製のアデカリアソープ NE - 10、同 NE - 20、同 NE - 30、同 NE - 40、同 SE - 10N、花王（株）製のラテムル S - 180、同 S - 180A、同 S - 120A、三洋化成工業（株）製のエレミノール JS - 20 などの少なくとも 1 種が挙げられる。これらの重合性界面活性剤の使用量は、上記モノマー全量に対して、0 ～ 50 質量％、好ましくは、0.1 ～ 50 質量％が望ましい。

【0016】

本発明において、着色樹脂エマルションは、上述の予め合成等で得た樹脂エマルションを染料で染色する際にポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを用いて染色を行うものである。

用いることができる染料としては、予め合成等で得た樹脂エマルションを染色可能とする染料であれば特に限定されず、上述の用いる樹脂エマルション種ごとに好適な各種の染料を選択して用いることができる。

好ましくは、着色性、製造性、樹脂エマルションとの相性などの点から、塩基性染料、油溶性染料の使用が望ましい。

用いることができる塩基性染料としては、例えば、ジ及びトリアリールメタン系染料；アジン系（ニグロシンを含む）、オキサジン系、チアジン系等のキノンイミン系染料；キサンテン系染料；トリアゾールアゾ系染料；チアゾールアゾ系染料；ベンゾチアゾールアゾ系染料；アゾ系染料；ポリメチン系、アゾメチン系、アザメチン系等のメチン系染料；アントラキノ系染料；フタロシアニン系染料等の塩基性染料などの少なくとも1種が挙げられ、好ましくは、水溶性の塩基性染料が望ましい。

【0017】

用いることができる具体的な黄色塩基性染料の例としては、C . I . ベーシックイエロー（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等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。また、市販されている黄色塩基性染料としては、AIZEN CATHILON YELLOW GPLH（保土谷化学社製の商品名）等が挙げられる。

橙色塩基性染料の例としては、C . I . ベーシックオレンジ（Basic Orange）- 1、- 2、- 7、- 14、- 15、- 21、- 22、- 23、- 24、- 25、- 30、- 32、- 33、- 34等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

赤色塩基性染料の例としては、C . I . ベーシックレッド（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、- 70等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。また、市販されている赤色塩基性染料としては、AIZEN CATHILON RED BLH、AIZEN CATHILON RED RHなど（以上、保土谷化学社製の商品名）、Diacyrl Supra Brilliant Red 2Gなど（三菱化学社製の商品名）、Sumiacryl Red B（住友化学社製の商品名）等が挙げられる。

【0018】

紫色塩基性染料の例としては、C . I . ベーシックバイオレット（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等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。

青色塩基性染料の例としては、C . I . ベーシックブルー（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、等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。また、市販されている青色塩基性染料としては、AIZEN CATHILON TURQUO

ISE BLUE LH (保土谷化学社製の商品名)等が挙げられる。

緑色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックグリーン(Basic Green)-1、-4、-6、-10等のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。また、市販されている緑色塩基性染料としては、Diacyrl Supra Brilliant Green 2GL(三菱化学社製の商品名)等が挙げられる。

茶色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブラウン(Basic Brown)-1、-2、-4、-5、-7、-11、-12、-13、-15のCOLOR INDEXに記載されている染料が挙げられる。また、市販されている茶色塩基性染料としては、Janus Brown R(日本化学社製の商品名)、AIZEN CATHILON BROWN GH(保土谷化学社製の商品名)等が挙げられる。

10

黒色塩基性染料の例としては、C.I.ベーシックブラック(Basic Black)-1、-2、-3、-7、-8等のCOLOR INDEXに記載されている染料或いはニグロシン系塩基性染料が挙げられる。

【0019】

用いることができる油溶性染料としては、一般に市販されているモノアゾ、ジスアゾ、金属錯塩型モノアゾ、アントラキノ、フタロシアニン、トリアリールメタン等が挙げられる。また、酸・塩基性染料等の官能基を疎水基で置換した造塩タイプ油溶性染料も使用することができる。

黄色系としては、C.I.ソルベントイエロー29、82、114、116；オレンジ系としては、C.I.ソルベントオレンジ67；赤色系としては、C.I.ソルベントレッド122、146；青色系としては、C.I.ソルベントブルー5、36、44、49、63、70、83、105、111；黒色系としては、C.I.ソルベントブラック3、7、27、29；等がそれぞれ挙げられる。

20

具体的な市販油溶性染料としては、青染料SBNブルー701(保土谷化学工業社製)、青染料オイルブルー613、650(オリエント化学工業社製)、赤染料SOC-1-0100(オリエント化学工業社製)、オイルブラック860(オリエント化学工業社製)等を挙げることができる。

【0020】

用いるポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルは、樹脂エマルジョンに染料で染色する際の凝集を抑制して、万遍なく樹脂エマルジョン全体に染料を染色せしめる機能を発揮せしめる成分となるものである。

30

用いることができるポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルとしては、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ジスチレン化フェニルエーテル又はポリオキシエチレントリスチレン化フェニルエーテル等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用してもよい。中でも、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルが好ましい。

これにより、樹脂エマルジョンへの着色特性を高めるとともに、優れた染色性能を発揮するものとなる。

【0021】

また、これらのポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルのHLB値は、好ましくは、12~18であり、更に好ましくは、13~16である。

40

なお、本発明における「HLB値」は、川上法[HLB値=7+11.7log(MW/MO)、MW:親水部分の分子量、MO:親油部分の分子量]から求めることができる。

具体的に用いることができるポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルとしては、市販のノイゲンEA-137(HLB値:13.0)、EA-157(HLB値:14.3)、EA-167(HLB値:14.8)、EA-177(HLB値:15.6)、EA-197D(HLB値:17.5)等(以上、第一工業製薬社製)、エマルゲンA-60(HLB値:12.8)、エマルゲンA-90(HLB値:14.5)、エマルゲンA-500(HLB値:18.0)等(以上、花王社製)などが挙げられる。

50

【 0 0 2 2 】

本発明において、着色樹脂エマルションは、上述の予め合成等で得た樹脂エマルションに対して、上記塩基性染料等の染料、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを溶媒（水：蒸留水、イオン交換水、精製水、純水等）に溶解した溶解液を用いて染色を行うことにより得ることができる。染色の際の温度などは、20～90、常圧下で行うことができる。また、染料、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルの使用量は、樹脂種、染料種等により変動するものであるが、溶解液全量中に、染料で0.1～10.0質量%、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルで0.5～15.0質量%である。

【 0 0 2 3 】

また、本発明において、上記着色樹脂エマルションは、用いる樹脂エマルションの使用量を調整して樹脂固形分として20～50質量%に調製された着色樹脂微粒子が水に分散されている着色樹脂微粒子の分散液として得ることが好ましい。

得られる着色樹脂微粒子エマルションは、染色過程を安定化させ、濃度が高く、経時安定性にも優れる着色樹脂エマルションとなるものであり、更に、上記（A）成分、（B）成分から構成されるアクリル系の樹脂エマルションを染色した着色樹脂微粒子エマルションでは、発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、従来にない描線乾燥性を向上させる性質を有するものとなり、サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具に好適な筆記具用水性インク組成物の色材として有用となるものである。

【 0 0 2 4 】

また、本発明において、得られる着色樹脂エマルションの平均粒子径は、予め重合するものを用いるものでは、各モノマー種、含有量、重合の際の重合条件等により変動するものであり、また、市販品では好ましい平均粒子径の樹脂エマルションを使用して染色した着色樹脂エマルションを用いるものであるが、好ましくは、0.05～1.0μm、特に好ましくは、0.06～0.8μmとなるものが望ましく、この平均粒子径のものでは、サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具のペン芯において目詰まりすることなく、また、更に、保存安定性などに優れたものとなる。なお、本発明で規定する「平均粒子径」は、粒度分布測定装置〔FPAR1000（大塚電子製）〕にて、測定したD50の値である。

【 0 0 2 5 】

本発明の筆記具用水性インク組成物は、少なくとも、上記構成の着色樹脂エマルションを含有するものであり、好ましくは、更に、水溶性有機溶剤と、水とを含有することが望ましい。

用いることができる水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル1,3-ブタンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、1,2,3-ヘキサントリオールなどのアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、グリセロール、ジグリセロール、トリグリセロールなどのグリセロール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールの低級アルキルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダリジノンなどの少なくとも1種が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

その他にも、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ヘキシルア

10

20

30

40

50

ルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドなどのアミド類、アセトンなどのケトン類などの水溶性溶剤を混合することもできる。

これらの水溶性有機溶剤の含有量は、サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具種により変動するものであり、インク組成物全量に対して、1～40質量%、描線乾燥性を更に向上させる点から、10質量%以下としたインク組成に対して特に有効であり、より好ましくは、3～8質量%とすることが望ましい。

【0027】

また、水（水道水、精製水、イオン交換水、蒸留水、純水など）の含有量は、インク組成物全量に対して30～90質量%が好ましく、より好ましくは40～60質量%である。

10

【0028】

本発明の筆記具用水性インク組成物では、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて防腐剤もしくは防黴剤、pH調整剤、消泡剤などを適宜選択して使用することができる。

例えば、pH調整剤として、アンモニア、尿素、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなど炭酸やリン酸のアルカリ金属塩、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの少なくとも1種が挙げられる。

防腐剤もしくは防黴剤として、フェノール、ナトリウムオマジン、ペンタクロロフェノールナトリウム、1,2-ベンズイソチアゾリン3-オン、2,3,5,6-テトラクロロ-4（メチルフォニル）ピリジン、安息香酸やソルビン酸やデヒドロ酢酸のアルカリ金属塩、ベンズイミダゾール系化合物などの少なくとも1種が挙げられる。

20

潤滑剤としてリン酸エステル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリアルキレングリコール誘導体、脂肪酸アルカリ塩、ノニオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのフッ素系界面活性剤、ジメチルポリシロキサンなどのポリエチレングリコール付加物などのポリエーテル変性シリコンなどの少なくとも1種が挙げられる。

【0029】

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、樹脂エマルジョンを染色可能な染料により染色を行った着色樹脂エマルジョンを少なくとも含む筆記具用水性インク組成物であって、前記着色樹脂エマルジョンはポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを用いて染色を行ったものを用いることにより、染色過程を安定化させ、濃度が高く、経時安定性にも優れるサインペンやマーキングペン、ボール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こととなる。

30

また、着色樹脂エマルジョンとして、上記（A）成分、（B）成分から構成されるアクリル系の樹脂エマルジョンを用いて染色を行った着色樹脂エマルジョンを含有する筆記具用水性インク組成物では、更に発色性、耐候性、安定性などの色材としての機能に加えて、描線乾燥性を向上させる性質を有する筆記具用水性インク組成物が得られるものとなる。

40

【実施例】

【0030】

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。

【0031】

〔実施例1～6及び比較例1～2〕

下記調製法により実施例1～6及び比較例1～2の着色樹脂微粒子エマルジョンを含む各筆記具用インク組成物を調製した。

【0032】

（実施例1）

50

着色樹脂微粒子エマルションの調製

２リットルのフラスコに、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー投入用１０００ｍｌ分液漏斗を取り付け、温水槽にセットし、蒸留水５００ｇ、重合性界面活性剤〔アデカ社製、「アデカリアソープＳＥ－１０Ｎ」〕５０ｇおよび過硫酸アンモニウム３ｇを仕込んで、窒素ガスを導入しながら、内温を５０℃まで昇温した。

【００３３】

一方、（Ａ）成分としてフタル酸－２－メタクリロイルオキシエチル〔三菱レイヨン（株）製、アクリルエステルＰＡ、水への溶解度：０．０８質量％〕３００ｇ、（Ｂ）成分としてメタクリル酸ｎ－ブチル２００ｇからなる混合モノマー５００ｇを調製した。

この調製液を上記分液漏斗から温度５０℃付近に保った上記フラスコ内に攪拌下で３時間にわたって添加し、乳化重合を行った。さらに５時間熟成して重合を終了し、樹脂エマルションを得た。

【００３４】

上記樹脂エマルション５００ｇに対し、水（イオン交換水）１１０ｇ、塩基性染料〔水溶性塩基性染料：保土谷化学工業社製、「ＡＩＺＥＮ　ＣＡＴＨＩＬＯＮ　ＲＥＤ　ＢＬＨ　２００％」〕１０ｇ、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル〔エマルゲンＡ－９０、ＨＬＢ値：１４．５、花王社製〕４０ｇから構成される溶解液を攪拌しながら添加して２時間かけて染色を完了して着色樹脂エマルションを得た。この着色樹脂エマルションは、平均粒子径は０．１μｍであり、樹脂固形分も１０～５０質量％の範囲内であった。

【００３５】

筆記具用水性インク組成物の調製

上記で得られた着色樹脂エマルション（分散液）を用いて下記に示す配合処方にしたがって、常法により筆記具用水性インク組成物を調製した。

配合組成：

着色樹脂エマルション（分散液）	５０質量％
pH調整剤（トリエタノールアミン）	１質量％
水溶性有機溶剤（エチレングリコール）	２５質量％
イオン交換水	２４質量％

【００３６】

（実施例２）

着色樹脂エマルションの調製、筆記具用水性インク組成物の調製

樹脂エマルションとして、ウルトラゾールＢ－６００（アクリル系の樹脂エマルション、アイカ工業社製）７５ｇに対し、水（イオン交換水）１５ｇ、塩基性染料〔水溶性塩基性染料：保土谷化学工業社製、「ＡＩＺＥＮ　ＣＡＴＨＩＬＯＮ　ＲＥＤ　ＢＬＨ　２００％」〕４ｇ、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル（エマルゲンＡ－９０）６ｇから構成される溶解液を攪拌しながら添加して２時間かけて染色を完了して着色樹脂微粒子エマルションを得た。この着色樹脂エマルションは、平均粒子径は０．１μｍであり、樹脂固形分も１０～５０質量％の範囲内であった。

上記実施例１の着色樹脂エマルションに代えて上記で得た着色樹脂微粒子エマルション（分散液）を用いた以外は実施例１と同じ配合処方にしたがって、常法により筆記具用水性インク組成物を調製した。

【００３７】

（実施例３）

着色樹脂エマルションの調製、筆記具用水性インク組成物の調製

上記実施例１の樹脂エマルションの調製において、（Ｂ）成分としてアクリル酸ｎ－ブチル１５０ｇを用いた以外は、上記実施例１と同様にして、樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションを用いて上記実施例１と同様にして、着色樹脂エマルション、筆記具用水性インク組成物を調製した。上記着色樹脂エマルションは、平均粒子径は０．１μｍであり、樹脂固形分も１０～５０質量％の範囲内であった。

【 0 0 3 8 】

(実施例 4)

着色樹脂エマルションの調製、筆記具用水性インク組成物の調製

樹脂エマルションとして、ウルトラゾール B - 6 0 0 (アクリル系の樹脂エマルション、アイカ工業社製) 7 5 g に対し、水 (イオン交換水) 1 5 g、塩基性染料〔水溶性塩基性染料：保土谷化学工業社製、「 A I Z E N C A T H I L O N R E D B L H 2 0 0 % 〕 4 g、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル〔エマルゲン A - 6 0、H L B 値：1 2 . 8、花王社製〕 6 g から構成される溶解液を攪拌しながら添加して 2 時間かけて染色を完了して着色樹脂微粒子エマルションを得た。この着色樹脂エマルションは、平均粒子径は 0 . 1 μ m であり、樹脂固形分も 1 0 ~ 5 0 質量 % の範囲内であった。

上記実施例 1 の着色樹脂エマルションに代えて上記で得た着色樹脂微粒子エマルション (分散液) を用いた以外は実施例 1 と同じ配合処方にしたがって、常法により筆記具用水性インク組成物を調製した。

10

【 0 0 3 9 】

(実施例 5)

着色樹脂エマルションの調製、筆記具用水性インク組成物の調製

樹脂エマルションとして、ウルトラゾール B - 6 0 0 (アクリル系の樹脂エマルション、アイカ工業社製) 7 5 g に対し、水 (イオン交換水) 1 5 g、塩基性染料〔水溶性塩基性染料：保土谷化学工業社製、「 A I Z E N C A T H I L O N R E D B L H 2 0 0 % 〕 4 g、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル〔エマルゲン A - 5 0 0、H L B 値：1 8 . 0、花王社製〕 6 g から構成される溶解液を攪拌しながら添加して 2 時間かけて染色を完了して着色樹脂微粒子エマルションを得た。この着色樹脂エマルションは、平均粒子径は 0 . 1 μ m であり、樹脂固形分も 1 0 ~ 5 0 質量 % の範囲内であった。

20

上記実施例 1 の着色樹脂エマルションに代えて上記で得た着色樹脂微粒子エマルション (分散液) を用いた以外は実施例 1 と同じ配合処方にしたがって、常法により筆記具用水性インク組成物を調製した。

【 0 0 4 0 】

(実施例 6)

着色樹脂エマルションの調製、筆記具用水性インク組成物の調製

上記実施例 1 において、水溶性塩基性染料〔保土谷化学工業 (株) 製、「 A I Z E N C A T H I L O N R E D B L H 2 0 0 % 〕 1 0 g に代え、油溶性染料として、オリエント化学工業 (株) 製 O I L B L U E 6 1 3 を用いて、上記実施例 1 と同様にして、着色樹脂エマルションを調製した後、筆記具用水性インク組成物を調製した。なお、上記油溶性染料で染色した着色樹脂エマルションも、平均粒子径は 0 . 1 μ m であり、樹脂固形分も 1 0 ~ 5 0 質量 % の範囲内であった。

30

【 0 0 4 1 】

(比較例 1)

着色樹脂エマルションの調製、筆記具用水性インク組成物の調製

上記実施例 2 において、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル 6 g を添加せず、着色樹脂エマルションを調製した後、筆記具用水性インク組成物を調製した。

40

【 0 0 4 2 】

(比較例 2)

着色樹脂エマルションの調製、筆記具用水性インク組成物の調製

上記実施例 2 において、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル 6 g に代えてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム (ペレックス S S - L : 花王社製) を 6 g 添加して、着色樹脂エマルションを調製した後、筆記具用水性インク組成物を調製した。

【 0 0 4 3 】

上記で得られた実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の各筆記具用水性インク組成物 (全量 1

50

00質量%)について、下記各評価方法により、水へのブリード性、濃度、安定性について評価した。これらの評価結果を下記表1に示す。

【0044】

(水へのブリード性の評価方法)

上記で得た実施例及び比較例で調製した各筆記具用水性インク組成物を綿棒で筆記用紙へ塗布し、1分間の乾燥後、塗布した描線をイオン交換水に浸し、1時間後の描線濃度を確認した。水へのブリードの程度により染色性を下記評価基準で判断した。

評価基準：

- ：描線の濃度差なし
- ：描線がやや薄くなっている
- ：初期描線の半分程度の濃度
- ×：描線の視認が困難な濃度

10

【0045】

(濃度の評価方法)

また、上記で得た実施例及び比較例で調製した各筆記具用水性インク組成物をバーコーターでキャサリン紙へ塗布し、色の濃度を目視で判断した。各色、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル以外の界面活性剤(アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム)を用いた場合の濃度を「」として判断し、下記評価基準で評価した。

評価基準：

- ：○より濃い
- ：より濃い
- ：ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル以外の界面活性剤を用いた

20

場合の色相濃度

- ×：より薄い

【0046】

(安定性の評価方法)

上記で得た実施例及び比較例で調製した各筆記具用水性インク組成物をガラス製バイアル瓶に充填し蓋を閉め、50の環境下に保存し、一定期間後に、バイアル瓶内のインクに凝集や沈降が見られない期間を「安定性が維持されている期間」とし、下記評価基準で評価した。

30

評価基準：

- ：3ヶ月以上
- ：1ヶ月以上3ヶ月未満
- ：2週間以上1ヶ月未満
- ×：2週間未満

【0047】

【表1】

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
水へのブリード性	○	◎	○	○	○	◎	—	×
濃度	◎	◎	◎	○	○	◎	—	△
安定性	◎	◎	◎	○	○	◎	×	△

40

*比較例1は染色時に凝集が発生。

【0048】

上記表1を考察すると、本発明範囲となる実施例1～6では、染色性に優れ、濃度の高い疑似顔料を得ることができ、更にはこのような疑似顔料を使用した筆記具用水性インク

50

組成物は、経時安定性にも優れていることが確認された。

これに対して、本発明の範囲外となる比較例 1 では、染色時に凝集が発生し、比較例 2 では、本発明の効果を発揮できないことが判明した。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 9 】

サインペンやマーキングペン、ボールペンなどの筆記具などに好適な筆記具用水性インク組成物が得られる。