



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 11/18	A1	(11) 国際公開番号 WO98/26016 (43) 国際公開日 1998年6月18日(18.06.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04480 (22) 国際出願日 1997年12月8日(08.12.97) (30) 優先権データ 特願平8/328754 1996年12月9日(09.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒140 東京都品川区東大井五丁目23番37号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 宮本 勝(MIYAMOTO, Masaru)[JP/JP] 〒232 神奈川県横浜市南区井土ヶ谷下町13-8-207 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 藤本博光, 外(FUJIMOTO, Hiromitsu et al.) 〒100 東京都千代田区永田町二丁目14番2号 山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: WATER-BASED BALLPOINT INK COMPOSITION (54)発明の名称 ボールペン用水性インキ組成物 (57) Abstract A water-based ballpoint ink composition which comprises an alkali-swellable and associable thickener comprising a polymer having carboxyl and hydrophobic groups, a pigment, a polar solvent comprising water, a pH regulator, and other additive. It suffers no pigment sedimentation and has long-term stability. It can be used in the reservoir of a ballpoint having a simple, direct ink-supply structure comparable to that of an oil-based ballpoint.		

(57) 要約

カルボキシル基および疎水基を有するポリマーからなるアルカリ膨潤会合性増粘剤、顔料、水を含む極性溶剤、pH調整剤、およびその他添加剤から構成されるボールペン用水性インキ組成物で、顔料自体の沈降のない長期安定性のある水性インキ組成物であり、油性ボールペン並みの簡易直液式インキ供給構造のボールペンに貯留が可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	JP	日本	PL	ポーランド		
CI	コートジボアール	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KG	キルギス	RO	ルーマニア		
CN	中国	KR	韓国	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SI	スロベニア		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SK	スロヴァキア		
EE	エストニア	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		
ES	スペイン						

明 細 書

ボールペン用水性インキ組成物

技術分野

本発明は、ボールペン用水性顔料インキ組成物に関する。更に詳しくはインキ吸蔵体や誘導芯を使用しないで、小径のインキ収納管にインキを直接貯留してペン先に供給する構造からなる直液式ボールペンに用いる水性顔料インキ組成物に関するものである。

背景技術

ボールペン用インキとしては、溶剤が水や水溶性溶媒からなりインキ粘度が10 mPa・s以下である低粘度の水性インキと、多価アルコール・セルソルブなどの溶媒からなり、インキ粘度が1000～20000 mPa・sである油性インキが一般的である。

油性インキを使用するボールペンは、小径のインキ収納管を通しペン先のボールに付着したインキがボールの回転によって紙面に転写され、その転写された分だけのインキが収納管を通してペン先に供給される構造になっている。

水性インキを使用するボールペンは、細かい繊維を固めた中継誘導芯の毛細管作用によってボール面や紙面へインキが供給される構造になっている。

前記したボールペン用の水性インキおよび油性インキは、それぞれ優れた長所を有している反面いろいろな問題点がある。

例えば、水性インキは粘性が低いのでインキ供給は毛細管作用の原理を利用しているが、そのためにボールペン先端部と紙が接触さえすればその接点に毛管作用が働き、インキが供給されて筆圧をあまり加えなくても紙面に良好な筆跡をつくり出すことができ、線割れ、かすれ、ボテなどの発生が起こり難くなってい

る。その反面、紙面にインキが転写後も毛細管作用が働き筆記描線が滲み易く、インキ収納管に直接インキを貯留すると振動や衝撃でインキが洩れ出し、ボールへの供給量が不安定になるので、細かい繊維で固めた中継誘導芯を有した複雑な構造が必要となり、また、ボールペン中のインキ残量が確認しにくいという問題がある。

一方、油性インキは粘性が高いため小径のインキ収納管に直接インキを貯留できてボールペンの構造が簡素化できること、インキ収納管に透明な材質を使用することでインキ残量の確認が可能となり、また紙面に転写されたインキも滲まない特徴がある。その反面、回転したボールと接触した紙面のみにインキが転写するためにボールの回転が不安定な挙動を呈すると、線割れやかすれの発生がし易くなり、また紙面にインキが浸透しにくいため未転写のインキによって汚れが生じるボテが発生し易いなどの問題がある。

このような問題点を解決するための対策案が最近いくつか報告されている。例えば、特開昭54-98826では、滲みやインキの漏れだしの問題点を検討し、ゲル化剤（ベンジルソルビトールおよびベンジリデンキシリトールまたはこの誘導体）と水溶性糊剤を添加し、インキにチクソトロピー性を与えたボールペン用水性インキを提供している。また、特開昭57-49678では架橋型アクリル酸樹脂で、米国特許第4545818号ではキサンタンガムで増粘化したボールペン用水性インキを提供しているが、線割性やボテによる汚れの問題があり、十分に満足できるものではない。

また、米国特許第4671691号では、油性ボールペンのような簡易直液式ペンの筒体に水性インキを貯留することが示され、水分散性ゴムまたは樹脂を添加して剪断減粘性物性を与え、その減粘指数の範囲が0.01から0.6である水性インキと粘弾性フロアーとからなるボールペンを開示している。しかし、剪断を受けたインキの流動性や、時間的粘性回復が遅いために、筆記時のインキの追従性が悪くて描線のカスレが発生し、筆記直後にインキが漏れだす欠点があ

り、十分に満足できるものではない。

また、特開平6-346014では、アルカリ増粘型エマルジョンからなる増粘剤でチクソトロピー性を付与させたボールペン用水性インキを示しているが、アルカリ増粘剤中のカルボキシル基の膨潤作用のみでの粘度の増加だけでは顔料の沈降作用を防止できず、ペン先の回転ボール周りのインキの漏れだし、インキに長期保存性がないなどの問題があり、十分に満足できるものではない。

本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決することであり、筆記時のインキの追従性がよく、線割れ、耐水性の不足、ボテなどによる描線の汚れに関係する従来の欠点が解決された、筆記直後の回転ボール周りのインキの漏れだしがなく、顔料自体の沈降のない長期間安定な水性インキ組成物であって、インキ収納管に直接インキを貯留してペン先に供給する構造のボールペン、いわゆる油性インキ用ボールペン並みの簡易直液式インキ供給構造のボールペンに充填が可能な水性インキ組成物を提供することである。

発明の開示

本発明者は、前記課題を解決するため研究を行った結果、増粘剤分子中の立体的障害抵抗のみの単独増粘作用ではなく、分子内に疎水基と親水基を有した増粘剤で、増粘剤分子中の親水基が水和膨張することによる立体的障害抵抗粘性と、増粘剤分子内の疎水基や親水基がインキ組成物中の成分と会合吸着して増粘化する増粘剤を使用することにより、顔料の分散性が長期間安定に保たれ、筆記時のインキ追従性や描線品位が優れ、回転ボール周りでインキの漏れだしを起こさない、簡易直液式インキ供給構造のボールペンに貯留可能な水性インキを完成するに至った。

本発明のボールペン用水性インキ組成物は、親水基としてのカルボキシル基および疎水基を有するポリマーからなるアルカリ膨潤会合性増粘剤、顔料、水を含む極性溶剤、pH調整剤およびその他添加剤から構成される。好ましくは、前記

アルカリ膨潤会合性増粘剤がインキ組成物中に0.1～8重量%（ポリマー成分）含まれ、水を含む極性溶剤中のアルカリ領域で可溶膨潤して顔料粒子表面と会合することにより、インキ粘度を増加してなるボールペン用水性インキ組成物である。さらに好ましくは、顔料粒子表面を顔料表面処理剤で表面処理を施してなるボールペン用水性インキ組成物である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のインキ組成物に用いるアルカリ膨潤会合性増粘剤は、二つの増粘作用をもつ。第一の増粘作用は水あるいは水と極性溶剤との混合物中でのアルカリ領域のみで溶解し、分子中のカルボキシル基などの親水基が水和膨張して、溶液中での立体的障害抵抗となり、粘性が上昇する作用である。第二の増粘作用は分子中の疎水基と親水基が、インキ中の成分たとえば顔料、溶剤、界面活性剤と会合吸着してネットワーク状の集合体を形成し、粘性が上昇する作用である。第一のアルカリ膨潤による本増粘剤の増粘作用は、剪断力が加わると粘性が低下する擬塑性流体のインキを提供することができる。そして筆記時には剪断力が加わるのでインキの粘性は低下し、インキの追従性は良くなり、線割れの無い描線を得ることができる。また、本増粘剤のアルカリ領域のみで可溶性性質は、ほとんどが酸性領域にある水道水や雨水に対して不溶性のために描線に耐水性を与えることになる。

第二の会合性による本増粘剤の増粘作用は、顔料粒子と増粘剤とがネットワーク状の集合体を形成することによるもので、インキ中の顔料自体の沈降が長期間抑制されること、剪断力を受けて低下したインキ粘度が早期に回復して非チクソトロピー流体となることにより、筆記直後の回転ボール周りのインキ漏れだしがなくなり、ボテ汚れの無い描線が得られることになる。

この二つの増粘作用を兼ね備えることで長期保存の可能な本発明のボールペン用水性インキを実現し、筒体にインキを直接貯留してペン先の回転ボールにイン

キを供給する構造の油性ボールペンのような簡易直液式ボールペンに水性インキを貯留しても、回転ボール周りからのインキの漏れだしがなく、筆記性が良好で、優れた描線が得られる。

本発明のアルカリ膨潤会合性増粘剤は、カルボキシル基および疎水基を有するポリマーからなる。疎水基としては、たとえば鎖状および環状の炭化水素基、芳香族炭化水素基、ハロゲン化アルキル基、オルガノシリコン基—SiR₃、フッ化炭素基—C_nF_{2n+1}などを挙げることができる。

具体的なポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸共重合体、ポリメタクリル酸共重合体などが挙げられる。市販品としては、ローム&ハース製の“プライマルTT-935”、“プライマルTT-950”、“プライマルTT-615”、“RM-825”があげられる。

これらのアルカリ膨潤会合性増粘剤の含有量は、インキ組成物中ポリマー成分で0.1～8重量%、好ましくは0.1～2.0重量%の範囲である。

アルカリ膨潤会合性増粘剤でも、疎水基の少ないローム&ハース製の“RM-4”、“RM-5”は、会合性がほとんどなく、上記の増粘作用を備えているものでない。

本発明のインキ組成物に用いる着色剤成分は、特に制限はなく、通常水性インキに適用される顔料が用いられる。具体的には、カーボンプラック、酸化鉄、酸化チタン、金属粉末などの無機顔料、アゾ系、アントラキノン系、縮合ポリアゾ系、チオインジゴ系、金属錯塩、フタロシアニン系、ペリノン・ペリレン系、ジオキサジン系、キナクリドン系などの有機顔料、乳化重合によって得られたポリマー粒子自身を白色顔料とするもの、ポリマー粒子を蛍光染料や染料で染着した染着疑似顔料や染着疑似水性顔料分散体などがあげられる。

これらの顔料は、それぞれ単独でもよいし2種類以上を組み合わせてもよく、その含有量は全インキ組成物中に通常3～50重量%好ましくは5～30重量%の範囲である。

これらの顔料粒子の表面に疎水基と親水基が存在する場合は、アルカリ膨潤会合性増粘剤との会合性吸着によって、ネットワーク状の集合体を形成することができて、増粘効果を促進することができる。好ましい顔料の粒子径は500nm以下である。

顔料自体の表面の官能基での会合性吸着が小さい場合は、顔料表面に顔料表面処理剤を吸着させ、それらの官能基とアルカリ膨潤会合性増粘剤との会合吸着によって増粘効果を促進することができる。

その顔料表面処理剤としては、水溶性高分子や界面活性剤を挙げることができる。水溶性高分子としては、ポリアクリル酸樹脂、スチレン・アクリル酸樹脂、スチレン・マレイン酸樹脂、ポリビニールアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン・ポリエチレングリコール共重合体、アルギン酸、セルロースなど、界面活性剤としては、多価アルコールの脂肪酸エステル、糖の高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、アルキル燐酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、高級脂肪酸アミドのアルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤があげられる。

これらの顔料表面処理剤は、それぞれ単独でもよいし、2種類以上を組み合わせてもよく、その含有量は、インキ組成物中に0.1～5.0重量%が好ましいが、その範囲を規定するものではない。

本発明のインキ組成物は、水を含む極性溶剤を用いるが、主溶剤として水が用いられ、その他の極性溶剤としては水に相溶性のある極性基を有したすべての溶剤が使用できる。例えば、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、ポリ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、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカービトール、エチルカービトール、グリセリン、ポリグリセリン、ピロリドン、トリエタノールアミンなどを使用することができ、これらから選んだ1種または2種類以上を組み合わせ用いることができ

る。また、その含有量は、インキ組成中5～50重量%好ましくは10～30重量%である。

その他の添加剤として、潤滑剤としては顔料の表面処理剤にも用いられる多価アルコールの脂肪酸エステル、糖の高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、アルキル燐酸エステルなどのノニオン系や、高級脂肪酸アミドのアルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩などのアニオン系、ポリアルキレングリコールの誘導体やフッ素系界面活性剤、ポリエーテル変性シリコンなどがあげられる。

防錆剤としてはベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、サポニン類など、pH調整剤としてはアンモニア、尿素、トリエターノールアミン、アミノメチルプロパノール、水酸化ナトリウムなど、防腐剤もしくは防燻剤としてはフェノール、ナトリウムオマジン、安息香酸ナトリウム、ベンズイミダゾール系化合物などがあげられる。

本発明のボールペン用水性顔料インキ組成物の製造方法は、顔料の分散工程、インキ化工程、増粘化工程の3工程から構成される。

顔料分散工程は、顔料、表面処理剤、溶剤、水、添加剤などからなり、ビーズミル、ボールミル、3本ロール、高速ミキサーなどの分散機を使用し、十分分散した後、遠心分離や濾過を行い、粗大粒子を除去して顔料の水性分散体を得る。

乳化重合したポリマー粒子を顔料として使用する場合は、適当な濃度に希釈したり、染料で染着した後、遠心分離や濾過を行い、同様な顔料の水性分散体を得ることができる。

顔料自体の分散状態や表面処理剤の種類や含有量は、後の増粘工程で、会合性増粘作用が変化する可能性があるために注意する必要がある。例えば、前記のように顔料粒子径を500nm以下にするなどである。

インキ化工程は、顔料の水性分散体とボールペン用水性インキに必要な残りの成分や水を、アルカリ膨潤増粘作用や会合性増粘作用に必要な調整剤を加え、均

一になるまで攪拌機で十分に混合する。

増粘化工程は、増粘剤を水や極性溶剤で溶解および希釈し、インキ化工程で作製した水性顔料インキに添加し、均一になるまで攪拌機で十分に混合する。最後にもう一度、遠心分離や濾過により、粗大な固形物を取り除くことが好ましい。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

実施例や比較例で得られたインキ組成物はつぎの方法で試験を行った。

(顔料の初期粒径) :

インキ調製後1週間以内に光子相関法によりN I C O M P 370 (野崎産業製) を使用して、平均粒子径 (μm) を測定した。

(顔料の6カ月後の粒径) :

インキ調製後室温にて6ヶ月間放置した後、初期と同様な方法で粒径 (μm) を測定した。

(インキの粘性) :

EMD型粘度計 (東機産業製) を使用し、25℃において1rpmの粘度値 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) を測定した。

(耐インキ漏れ性) :

インキを中継芯のない内径3.5mm、長さ100mmのポリプロピレン製インキ収納管と0.5mmのボール径を有するステンレス製ペン先からなるリフィールに充填した。このリフィールをペン先部を下向きにして室温下で24時間放置した後、ペン先部のボール周りインキ漏れだし状態を目視でつぎの基準で判定した。

◎ : ペン先部のボール周りのインキ漏れが全くない

○ : " わずかにある

△ : " 少しあり

× : " 非常に多い

(筆記性) :

上記と同様なペン体を作製し、手で速書筆記し、得られた描線のインキ切れや線割れの有無をつぎの基準で目視で判定した。

◎ : インキ切れや線割れが全くない

○ : " わずかにある

△ : " 少しある

× : " 非常に多い

実施例 1 ～ 4

(顔料分散工程)

カーボンブラック 8.0 重量部、顔料表面処理剤としてスチレン-マレイン酸 30% 水溶液 6.0 重量部、極性溶剤としてプロピレングリコール 5.0 重量部および水 30.8 重量部、および pH 調整剤としてアミノメチルプロパノール 0.2 重量部をディゾルバーを使用して十分分散混合した後、濾過を行い、粗大粒子を除去して pH 9.0 の顔料の水性分散体を得る。

(インキ化工程)

上記の工程で得られた顔料の水性分散体に、調整剤としてリン酸エステル 0.5 重量部、極性溶剤としてプロピレングリコール 15.0 重量部、水 {28.0 重量部 (実施例 2, 4) または 31.0 重量部 (実施例 1, 3)}、pH 調整剤としてアミノメチルプロパノール 0.1 重量部、防錆・防燻剤 0.4 重量部を加え、均一になるまで攪拌機で十分に混合して pH 9.0 のインキ原液を得る。

(増粘化工程)

アルカリ膨潤会合性増粘剤を 10% 水溶液とし、その所定量 (表 1) を、インキ化工程で作製したインキ原液に添加し、均一になるまで攪拌機で十分に混合する。最後にもう一度、濾過により、粗大な固形物を取り除いて粘度の調整されたボールペン用水性インキ組成物を得た。

これらのインキ組成物に対する試験結果を表 1 に示す。

実施例 5～8

実施例 1～4 に準じて表 2 に示す配合で水性インキ組成物を得た。

これらのインキ組成物に対する試験結果を表 2 に示す。

比較例 1～4

アルカリ膨潤会合性増粘剤をキサントガム（比較例 1 および 2）、ポリアク
リル酸（比較例 3）、アルカリ増粘エマルジョン（比較例 4）に変えて、実施例
に準じて表 3 に示す配合で水性インキ組成物を得た。

これらのインキ組成物に対する試験結果を表 3 に示す。

以下に示す表 1～表 3 における注番号を付した成分は下記のとおりである。

- * 1 カーボンブラック MCF-88（三菱化成製）
- * 2 ナフトールレッド フジレッド 2510（富士色素製）
- * 3 燐酸エステル RS-610（東邦化学製）
- * 4 プライマル TT-935（ローム&ハース製）を水で希釈し、ポリマ
ー成分を 10％に調整したもの。
- * 5 プライマル TT-615（ローム&ハース製）を水で希釈し、ポリマ
ー成分を 10％に調整したもの。
- * 6 ケルザン（三晶製）を水で希釈し、ポリマー成分を 10％に調整した
もの。
- * 7 ハイビスワコー 104（和光純薬製）を水で希釈し、ポリマー成分を
10％に調整したもの。
- * 8 プライマル RM-5（ローム&ハース製）を水で希釈し、ポリマー成
分を 10％に調整したもの。

表-1

		実 施 例			
		1	2	3	4
分散工程	カーボンブラック *1	8.0	8.0	8.0	8.0
	スチレン-マレイン酸30%水溶液	6.0	6.0	6.0	6.0
	アミノメチルプロパノール	0.2	0.2	0.2	0.2
	プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
	水	30.8	30.8	30.8	30.8
インキ 工程	燐酸エステル *3	0.5	0.5	0.5	0.5
	アミノメチルプロパノール	0.1	0.1	0.1	0.1
	プロピレングリコール	15.0	15.0	15.0	15.0
	水	31.0	28.0	31.0	28.0
	防錆・防燻剤	0.4	0.4	0.4	0.4
増粘	会合性増粘剤 10%水溶液 *4	3.0	6.0		
	会合性増粘剤 10%水溶液 *5			3.0	6.0
試験項目	顔料初期粒径(μm)	110	122	116	128
	6ヶ月後粒径(μm)	112	123	115	128
	インキの粘性(mPa'S)	115	186	195	326
	耐インキ漏れ性	○	◎	◎	◎
	筆記性	◎	◎	◎	○

表-2

		実 施 例			
		5	6	7	8
分散工程	ナフトールレッド *2	7.0	7.0	7.0	7.0
	磷酸エステル *3			0.5	
	スチレン-マレイン酸30%水溶液	6.0	6.0	6.0	6.0
	アミノメチルプロパノール	0.2	0.2	0.2	0.2
	プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	
	グリセリン				5.0
	水	31.8	31.8	31.8	31.8
インキ化工工程	磷酸エステル *3	0.5	0.5		0.5
	アミノメチルプロパノール	0.1	0.1	0.1	0.1
	プロピレングリコール	15.0	15.0	15.0	
	グリセリン				15.0
	水	30.0	26.0	30.0	28.0
	防錆・防燻剤	0.4	0.4	0.4	0.4
増粘	会合性増粘剤 10%水溶液 *4				6.0
	会合性増粘剤 10%水溶液 *5	4.0	8.0	4.0	
試験項目	顔料初期粒径(μm)	95	115	121	107
	6ヶ月後粒径(μm)	97	115	120	108
	インキの粘性($\text{mPa}\cdot\text{S}$)	218	405	383	211
	耐インキ漏れ性	◎	◎	◎	○
	筆記性	◎	○	○	◎

表-3

		比 較 例			
		1	2	3	4
分散工程	カーボンブラック *1	8.0	8.0		8.0
	ナフトールレッド *2			7.0	
	スチレン-マレイン酸30%水溶液	6.0	6.0	6.0	6.0
	アミノメチルプロパノール	0.2	0.2	0.2	0.2
	プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
	水	30.8	28.8	31.8	18.8
インキ 化学 工程	磷酸エステル *3	0.5	0.5	0.5	0.5
	アミノメチルプロパノール	0.1	0.1	0.1	0.1
	プロピレングリコール	15.0	15.0	15.0	15.0
	水	30.0	28.0	28.0	26.0
	防錆・防燻剤	0.4	0.4	0.4	0.4
増粘	キサンタンガム 10%水溶液 *6	4.0	8.0		
	ポリアクリル酸 10%水溶液 *7			6.0	
	アルカリ増粘エマルジョン *8				20.0
試験 項目	顔料初期粒径(μm)	121	143	117	113
	6ヶ月後粒径(μm)	397	685	264	281
	インキの粘性(mPa's)	301	452	293	196
	耐インキ漏れ性	○	◎	△	×
	筆記性	△	×	△	△

表1～表3の結果から、つぎのようなことが明白である。

実施例で得られたインキ組成物は、長期にわたって顔料粒子の粒径が変わらない、すなわち顔料の凝集増大化がないために沈降が発生せず長期間安定性を保つことができる。また、本発明のインキ組成物はインキ吸蔵体や中継誘導芯のない簡易直液式ボールペン構造のペン体に充填しても、ペン先の回転ボール周りのインキの漏れが発生せず、筆記描線はカスレや線割れが少ない。

産業上の利用可能性

本発明のボールペン用水性インキ組成物は、筆記時のインキの追従性がよく、筆記した描線状態も、濃淡やカスレ、線割れやボテなどによる汚れの発生もなく、耐水性もよく、また顔料自体の沈降のない長期間安定な水性インキ組成物であって、インキ吸蔵体や中継誘導芯のない簡易直液式のボールペンに充填が可能である。

請 求 の 範 囲

1. カルボキシル基および疎水基を有するポリマーからなるアルカリ膨潤会合性増粘剤、顔料、水を含む極性溶剤、pH調整剤を含むボールペン用水性インキ組成物。
2. アルカリ膨潤会合性増粘剤がインキ組成物中に0.1～8重量%（ポリマー成分）含まれ、水を含む極性溶剤中のアルカリ領域で可溶膨潤して顔料粒子表面と会合することによりインキ粘度を増加してなる請求項1記載のボールペン用水性インキ組成物。
3. 顔料粒子表面を顔料表面処理剤で表面処理を施してなる請求項2記載のボールペン用水性インキ組成物。
4. 顔料表面処理剤が水溶性高分子もしくは／および界面活性剤である請求項3記載のボールペン用水性インキ組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C09D11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C09D11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 7-266778, A (Pilot Corp.), October 17, 1995 (17. 10. 95), Claims; page 4, left column, lines 34, 35 & EP, 717090, A2 & TW, 292990, A & US, 5609432, A & CN, 1121874, A	1, 2 3, 4
Y A	JP, 1-301760, A (Pentel Co., Ltd.), December 5, 1989 (05. 12. 89), Claims; page 2, lower right column, line 5 to page 3, upper right column, line 7 (Family: none)	3, 4 1, 2
Y A	JP, 8-73787, A (Seiko Epson Corp.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	3, 4 1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 24, 1997 (24. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

January 13, 1998 (13. 01. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C09D11/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C09D11/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国実用新案掲載公報 1996-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 7-266778, A (株式会社パイロット) 17. 10月. 1995 (17. 10. 95) 特許請求の範囲, 第4頁, 左欄, 第34-35行&EP, 717090, A2&TW, 292990, A&US, 5609432, A&CN, 1121874, A	1, 2 3, 4
Y A	J P, 1-301760, A (べんてる株式会社) 5. 12月. 1989 (05. 12. 89) 特許請求の範囲, 第2頁, 右下欄, 第5行-第3頁, 右上欄, 第7行 (ファミリーなし)	3, 4 1, 2
Y A	J P, 8-73787, A (セイコーエプソン株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 4 1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 12. 97

国際調査報告の発送日

13.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

印

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3458