



(21) 申請案號：107137681

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 25 日

(51) Int. Cl. : C09D11/18 (2006.01)

C09D11/30 (2014.01)

(30) 優先權：2017/10/25 日本

2017-206526

2018/06/28 日本

2018-122890

(71) 申請人：日商百樂股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA PILOT CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：戶塚太郎 TOZUKA, TARO (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 41 頁

(54) 名稱

水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆

(57) 摘要

本發明提供一種於記錄時筆跡亦不易滲漏、不產生模糊或斷墨而獲得良好之筆跡、墨水組合物之保存穩定性優異的水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆。

本發明提供一種包含水、著色劑、及具有特定結構之共聚物而成之水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種水性原子筆用墨水組合物及水性原子筆。更詳細而言，關於一種記錄性能優異之水性原子筆用墨水組合物及水性原子筆。

【先前技術】

【0002】

先前，揭示有將交聯型丙烯酸聚合物用作剪切減黏性賦予劑之水性原子筆用墨水組合物(例如專利文獻1~3)。

此種墨水於不施加剪切應力之靜置時為高黏度，穩定地保持於機構內，於記錄時因藉由鋼珠之高速旋轉所產生之高剪切力而使鋼珠附近之墨水低黏度化，結果墨水自鋼珠與鋼珠收容部之間隙流出而轉印至紙面。一旦轉印至紙面之墨水自剪切力中釋放，則再次成為高黏度狀態，可改善作為先前之水性墨水組合物之缺點的筆跡之滲漏之產生。又，藉由上述之剪切減黏性，而無需保持墨水之所謂填充棉，可使墨水使用至最後，或無需調節墨水流量之流量調節構件(例如，梳齒狀構件等墨水暫時保留構件)，故而具有可獲得簡單結構之記錄用具等大量優點，因此可廣泛地應用。

【0003】

然而，期待進一步改善抑制轉印於紙面後之滲漏產生之效果。又，若使用先前作為剪切減黏性賦予劑所熟知之交聯型丙烯酸聚合物，則交聯部進行化學鍵結，故而可提高靜置時之墨水黏度，但於因剪切力而低黏度

化時，因交聯部之影響而無法使墨水黏度低於特定值，故而於作為記錄用水性墨水組合物而用於記錄用具時，有產生筆跡模糊或筆跡變得斷續之所謂斷墨之情況，期待改善。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利特開2000-136340號公報

[專利文獻2]日本專利特開2001-64559號公報

[專利文獻3]日本專利特開2002-294132號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

本發明提供一種水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆，該水性原子筆用墨水組合物於記錄時筆跡亦不易滲漏，不產生模糊或斷墨，可獲得良好之筆跡，墨水組合物之保存穩定性優異，進一步提高筆跡乾燥性，書寫感良好。

[解決問題之技術手段]

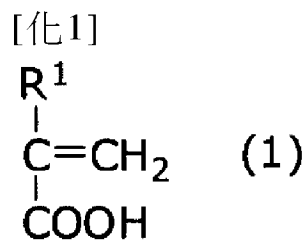
【0006】

本發明者為了解決課題而努力研究，結果發現：藉由製成包含水、著色劑、及特定之共聚物而成之水性原子筆用墨水組合物，可解決課題，從而完成本發明。

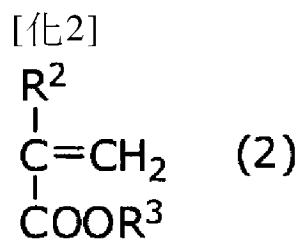
即，本發明之水性原子筆用墨水組合物係包含
水、

著色劑、及

使下述式(1)所表示之單體與下述式(2)所表示之單體共聚所獲得之共聚物而成者：



(式中， R^1 為氫或甲基)



(式中， R^2 為氫或甲基，且 R^3 為碳數1~5之直鏈或具有側鏈之烷基)。

又，本發明之水性原子筆係具備上述之水性原子筆用墨水組合物而成者。

[發明之效果]

【0007】

根據本發明，藉由使用具有特定結構之共聚物，而於施加剪切應力時，墨水黏度與先前相比降低，無筆跡模糊、或產生斷墨之情況，可保持良好之筆跡。另一方面，上述共聚物可藉由使烷基藉由分子間力而產生可逆性之物理結合，而將靜止時之墨水黏度保持得較高，發揮筆跡不易滲漏、墨水之保存穩定性提高等優異之效果。

進而，藉由含有特定之界面活性劑，而實現如下等優異之效果：因

對紙面之滲透性提高故而筆跡乾燥性提高，且潤滑性提高，藉此書寫感變得良好。

【實施方式】

【0008】

<水性原子筆用墨水組合物>

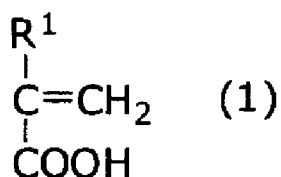
本發明之水性原子筆用墨水組合物(以下，視情況表示為「墨水組合物」)係包含水、著色劑、及特定之共聚物而成。

【0009】

<共聚物>

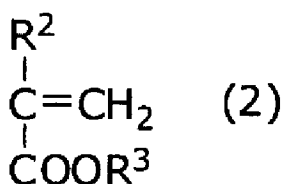
本發明之墨水組合物係包含使下述式(1)所表示之單體與下述式(2)所表示之單體共聚所獲得之共聚物(以下，有時簡稱為共聚物)而成。

[化3]



(式中，R¹為氫或甲基)

[化4]



(式中，R²為氫或甲基，且R³為碳數1~5之直鏈或具有側鏈之烷基)

【0010】

於本發明中，使用具有特定結構之共聚物。該共聚物可作為剪切減黏性賦予劑而發揮功能。本發明中所使用之共聚物具有羧酸基與羧酸酯。本發明之具有特定結構之共聚物中，羧酸酯之碳數1~5之烷基為疏水基，

故而藉由於墨水組合物中藉由疏水基間之分子間力帶來之烷基之凝聚，而產生可逆性之物理結合並形成網狀結構、即如鍵結點般發揮作用。因此，靜止時之黏度提高。並且，若施加剪切則如鍵結點般發揮作用之部分之物理結合發生解離，藉此墨水黏度降低。如上所述，藉由烷基之凝聚與解離之可逆作用，而靜止時與記錄時之黏度梯度與先前相比增大，故而可兼具良好之穩定性與記錄性。即，於將墨水組合物用於原子筆時，與先前相比記錄時之黏度亦降低，故而不產生模糊、斷墨等，可實現良好之記錄。又，相對於記錄時之黏度靜止時之墨水黏度與先前相比提高，故而記錄後之墨水恢復至靜置黏度而抑制筆跡之滲漏。進而於將顏料等固形物用於墨水組合物時，可穩定地保持分散，故而可防止顏料等之沈澱。結果墨水之保存穩定性提高。另一方面，先前之交聯型丙烯酸由於交聯部進行不可逆之化學鍵結，故而形成網狀結構而靜止時之墨水黏度提高，但於施加剪切時亦無交聯部之鍵結斷開之情況，故而與使用本案發明中所使用之共聚物之情形相比，施加剪切時之墨水黏度提高。因此，於將墨水組合物用於原子筆時，有其筆跡模糊、或斷墨等對筆跡產生影響之情況。藉由使用本案發明之墨水組合物，可解決先前之課題。

【0011】

本發明中所使用之共聚物係使式(1)所表示之單體與式(2)所表示之單體共聚所獲得之共聚物，為(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物。於本發明中，(甲基)丙烯酸表示包含丙烯酸與甲基丙烯酸兩者。具體而言，可列舉：丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-甲基丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-

丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸-丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-丙烯酸酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酯共聚物等。本發明中所使用之共聚物可使用無規、嵌段等之共聚物。該等共聚物可單獨使用，或使用兩種以上。

【0012】

又，共聚物之 R^3 係碳數1~5之直鏈或具有側鏈之烷基，但若碳數大於5，則烷基之立體阻礙增大，烷基彼此之凝聚力降低。又，若碳數大於5，則烷基之疏水性增大，故而有於一部分容易產生分離或沈澱等而不均勻化之情形。因此，有墨水組合物中之穩定性變差之傾向。若碳數為1~5之範圍，則烷基彼此之凝聚力高度發揮作用，進行物理結合而形成分子間之網狀結構，故而較佳。進而，若烷基為直鏈，則與具有側鏈之烷基相比，立體阻礙減小，故而較佳。尤其於 R^3 為碳數1之甲基、碳數2之乙基之情形時，疏水力不大，故而可將烷基於分子中之導入量設計得相對多。藉由增加烷基之導入量，可配置大量烷基彼此之物理結合點，可獲得進一步提高靜置時黏度、降低剪切時黏度等效果，故而尤佳。

【0013】

又，使式(1)所表示之單體與式(2)所表示之單體共聚所獲得之共聚物之羧酸與羧酸酯之比以莫耳比計為1：0.05~1：10，更佳為1：0.1~1：5，進而較佳為1：0.3~1：3。若羧酸酯之比過小，則烷基之物理結合效果變得不充分，有增黏性或靜置時與剪切時之黏度梯度減小之傾向，若羧酸酯之比過大，則共聚物之疏水性增大，故而有產生一部分之分離或沈澱之虞。若為該範圍，則可兼具較高之靜置黏度與較低之剪切時黏度，故而尤佳。

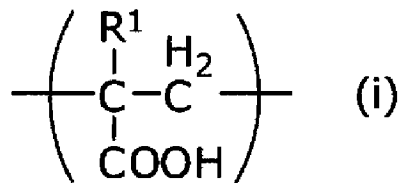
【0014】

又，使式(1)所表示之單體與式(2)所表示之單體共聚所獲得之共聚物亦可為使源自丙烯酸之單體、即丙烯酸或其酯、與源自甲基丙烯酸之單體、即甲基丙烯酸或其酯進行共聚所獲得之共聚物。於此種情形時，源自丙烯酸之重複單元與源自甲基丙烯酸之重複單元之比以莫耳比計，較佳為1：0.01～1：5，更佳為1：0.05～1：2，尤佳為1：0.1～1：1.5。若源自甲基丙烯酸之重複單元之比過大，則共聚物之疏水性增大，故而有產生一部分之分離或沈澱之虞。若為該範圍，則可兼具較高之靜置黏度與較低之剪切時黏度，故而尤佳。

【0015】

再者，使式(1)所表示之單體與式(2)所表示之單體共聚所獲得之共聚物係包含以下之式(i)：

[化5]

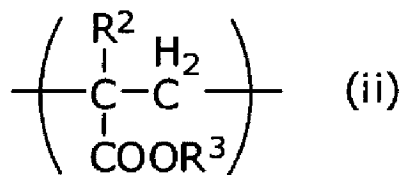


(式中， R^1 為氫或甲基)

所表示之重複單元、及

以下之式(ii)：

[化6]



(式中，

R^2 為氫或甲基，且

R^3 為碳數1~5之直鏈或具有側鏈之烷基)

所表示之重複單元

而成。

【0016】

又，式(i)之重複單元與式(ii)之重複單元之數之比以個數比計為1：0.05~1：10，更佳為1：0.1~1：5，進而較佳為1：0.3~1：3。若式(ii)之重複單元之比過小，則烷基之物理結合效果變得不充分，有增黏性或靜置時與剪切時之黏度梯度減小之傾向，若羧酸酯之比過大，則共聚物之疏水性增大，故而有產生一部分之分離或沈澱之虞。若為該範圍，則可兼具較高之靜置黏度與較低之剪切時黏度，故而尤佳。

【0017】

再者，共聚之條件並無特別限定，可適宜應用公知之聚合條件。例如，可藉由使各單體溶解於溶劑中後，於該溶液中添加聚合起始劑，並於加熱條件下反應而聚合。

【0018】

本發明中所使用之共聚物之質量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為5,000以上，進而較佳為20,000以上。若小於上述範圍，則有難以表現充分之黏度之虞。又，較佳為1,000,000以下，更佳為700,000以下，進而較佳為600,000以下。若大於上述範圍，則有高剪切時之黏度變得過高之虞。此處，所謂質量平均分子量，係指聚苯乙烯換算質量平均分子量，可以聚苯乙烯作為基準並藉由凝膠滲透層析法而測定。

【0019】

作為本發明中所使用之共聚物之調配量，可相對於墨水組合物總質

量，於0.01~10質量%之範圍內使用。較佳為0.05~5質量%之範圍，進而較佳為0.1~2質量%之範圍。若大於該範圍，則靜置時之黏度提高，墨水組合物之分散穩定性提高，進而筆跡不滲漏，但有剪切時之墨水黏度稍稍增高之傾向，可見記錄性能稍稍降低之傾向。若小於該範圍，則剪切時之墨水黏度降低，無筆跡模糊、或產生斷墨之情況，但可見筆跡滲漏之傾向。若為上述範圍，則一面保持墨水組合物之分散穩定性，一面於記錄時不產生模糊或斷墨，無筆跡滲漏之情況，可獲得優異之墨水穩定性與記錄性能，故而較佳。

【0020】

<交聯劑>

本發明之墨水組合物可使用交聯劑。本發明中所使用之所謂交聯劑，係指可與本發明中所使用之共聚物形成可逆性之物理交聯之化合物，其可與本發明中所使用之共聚物之酯之烷基表現凡得瓦分子間凝聚力。交聯劑係如下之化合物：墨水組合物處於靜止狀態時，交聯劑可與本發明中所使用之共聚物之烷基藉由物理結合而形成交聯點，與本發明中所使用之共聚物利用交聯劑形成牢固之網狀結構，於對墨水組合物施加剪切力時，交聯點之物理結合輕鬆地斷開。

【0021】

交聯劑係烷基如上所述般與本發明中所使用之共聚物之烷基形成物理交聯，故而與單獨使用本發明中所使用之共聚物時相比，亦可獲得交聯點之增加、或對本發明中所使用之共聚物之烷基補全分子間距離或分子密度之效果，因此，可進而形成牢固之網狀結構。因此，包含本發明中所使用之共聚物與交聯劑而成之墨水組合物與單獨使用本發明中所使用之共聚

物之情形相比，可進一步提高靜置時之墨水黏度。進而，交聯點為物理結合，故而於施加剪切時，各物理結合斷開，墨水組合物之黏度降低，與先前之交聯型丙烯酸等剪切減黏性賦予劑、或單獨使用本發明中所使用之共聚物之墨水組合物相比，成為較低之黏度，結果可進一步增大靜置時與剪切時之黏度梯度。又，本發明中所使用之共聚物即便為少量，亦可獲得表現較高之黏度等效果。結果，墨水組合物之保存穩定性提高，用於水性原子筆時記錄性提高等作為墨水組合物之性能提高。

【0022】

作為本發明中所使用之交聯劑，具體而言，可列舉：烷基改性葡萄糖、聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、烷基改性聚環氧乙烷、苯基改性聚環氧乙烷、苯基烷基改性聚環氧乙烷等。交聯劑使用包含烷基之高分子化合物、低分子化合物之任一種均可獲得效果，但使用低分子化合物時有剪切時之黏度更低之傾向，可增大靜置時與剪切時之黏度梯度，故而較佳。作為烷基，可使用碳數1~30，較佳為1~22，更佳為1~18。尤其於烷基之碳數相同之情形時，若使用立體阻礙較少之化合物，則其效果增大，故而較佳。

【0023】

<著色劑>

作為本發明中可使用之著色劑，有染料、顏料等，並無特別限定，可適宜選擇而使用。

【0024】

作為本發明中可使用之染料，只要可溶解或分散於水性介質中，則並無特別限制。例如可列舉：酸性染料、鹼性染料、反應性染料、直接染

料、分散染料及食用色素等各種染料，該等可單獨使用，或將兩種以上組合而使用。染料之添加量相對於墨水組合物之總質量，較佳為0.1~10質量%，更佳為0.1~5質量%。

【0025】

具體而言，作為酸性染料，可列舉：C.I.酸性紅18、C.I.酸性紅51、C.I.酸性紅52、C.I.酸性紅87、C.I.酸性紅92、C.I.酸性紅289、C.I.酸性橙10、C.I.酸性黃3、C.I.酸性黃7、C.I.酸性黃23、C.I.酸性黃42、C.I.酸性綠3、C.I.酸性綠16、C.I.酸性藍1、C.I.酸性藍9、C.I.酸性藍22、C.I.酸性藍90、C.I.酸性藍239、C.I.酸性藍248、C.I.酸性紫15、C.I.酸性紫49、C.I.酸性黑1、C.I.酸性黑2，作為鹼性染料，可列舉：C.I.鹼性橙2、C.I.鹼性橙14、C.I.鹼性綠4、C.I.鹼性藍9、C.I.鹼性藍26、C.I.鹼性紫1、C.I.鹼性紫3、C.I.鹼性紫10，作為直接染料，可列舉：C.I.直接紅28、C.I.直接黃44、C.I.直接藍86、C.I.直接藍87、C.I.直接紫51、C.I.直接黑19，作為食用色素，可列舉：C.I.食用黃3、C.I.食用黑2等。

【0026】

作為本發明中可使用之顏料，可列舉無機、有機、加工顏料等，具體而言，可列舉：碳黑、苯胺黑、群青、鉻黃、氧化鈦、氧化鐵、酞菁系、偶氮系、喹吡啶酮系、喹啉酮系、三苯基甲烷系、芘系、芘系、二噁吩系、鋁顏料、珍珠顏料、螢光顏料、蓄光顏料、補色顏料等。此外，亦可使用：將作為著色樹脂粒子體之使顏料分散於介質中而成之著色體藉由公知之微膠囊化法等而內包或固溶化於包含樹脂壁膜形成物質之殼體中而成的微膠囊顏料、液晶類、可逆熱變色性組合物、內包有光致變色材料等功能性材料之微膠囊顏料。進而，亦可使用將顏料利用透明、半透明之

樹脂等被覆而成之著色樹脂粒子等、或將著色樹脂粒子或無色樹脂粒子利用顏料或染料著色而成者等。該等染料及顏料亦可單獨使用，或將兩種以上組合而使用。含量相對於墨水組合物總量，較佳為1質量%～20質量%。如上所述，於本發明中，於使用顏料作為著色劑時，可穩定地保持分散，故而可防止顏料等之沈澱等，可獲得尤其高之效果。

又，先前，顏料於墨水組合物中分散，故而有與染料系相比對紙面之滲透性容易變差之傾向，難以提高筆跡乾燥性。然而，於本發明中，藉由使用下述之界面活性劑，而即便於使用顏料作為著色劑之情形時，亦可提高筆跡乾燥性。進而，顏料之耐水性、耐光性優異，可獲得良好之顯色。根據以上情況，作為著色劑，較佳為使用顏料。

【0027】

<水>

作為水，並無特別限制，例如可使用離子交換水、超過濾水或蒸餾水等。

【0028】

<其他>

本發明之墨水組合物亦可於無損本發明之性能之範圍內，為了提高墨水物性或功能，而含有水溶性有機溶劑、pH值調整劑、保濕劑、防銹劑、防腐劑、增黏劑、其他剪切減黏性賦予劑等各種添加劑。

【0029】

進而，亦可添加提高溶劑之滲透性之氟系界面活性劑或非離子、陰離子、陽離子系界面活性劑、二甲基聚矽氧烷等消泡劑。

【0030】

藉由使用於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑、或聚矽氧系界面活性劑作為界面活性劑，可提高筆跡乾燥性。藉由與本案發明中所使用之共聚物併用，可呈現更佳之效果。即，藉由使用本發明中所使用之共聚物，而於記錄時墨水組合物之剪切時黏度與先前之交聯型丙烯酸聚合物相比低黏度化，故而與先前相比，可使墨水組合物迅速地滲透至紙纖維(紙面)中。進而可認為，藉由具有乙炔鍵之界面活性劑、或聚矽氧系界面活性劑，利用下述之滲透促進效果，而呈現與本發明中所使用之共聚物之效果之協同效應，進一步提高對紙面之滲透性。結果，墨水組合物中之上述成分使墨水組合物之黏度降低、發揮提高滲透性之作用，成為筆跡乾燥性較高者。

【0031】

<於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑>

本發明之墨水組合物中所使用之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑係環氧乙烷加成莫耳數較佳為10以下。

所謂環氧乙烷加成莫耳數為10以下之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑，係指加成有環氧乙烷之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑，且界面活性劑之環氧乙烷加成莫耳數為10以下。例如可列舉：環氧乙烷加成莫耳數為10以下之乙炔二醇系界面活性劑或環氧乙烷加成莫耳數為10以下之乙炔醇系界面活性劑等。

該環氧乙烷加成莫耳數為10以下之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑可明顯提高對紙面之滲透性。因此，包含於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑而成之墨水組合物可迅速地滲透至紙中，因此，成為所獲得之筆跡完全乾燥為止之時間縮短、可防止紙面或筆跡本身摩擦而污染之情況的筆跡乾燥性優異者。尤其，藉由併用本發明中所使用之共聚物、與環氧乙烷加

成莫耳數為10以下之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑，可進一步獲得筆跡乾燥性提高之效果，故而有效。

【0032】

其理由雖未確定，但可認為原因在於：環氧乙烷加成莫耳數為10以下之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑顯示用以發揮滲透效果之較佳之疏水性與親水性之平衡。

為了於記錄後使墨水組合物對紙面迅速地滲透，必須較佳地控制記錄後之墨水組合物之表面張力。為了瞬間控制伴隨記錄動作之表面張力、所謂之動態表面張力而獲得對紙面之迅速滲透性，重要的是界面活性劑分子於墨水中之舉動。為了於動態條件下界面活性劑分子於氣液界面迅速地排列，瞬間並且有效地控制表面張力，可使用特定結構之界面活性劑，故而可獲得筆跡乾燥性優異之墨水組合物。

若於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之親水性過高，則於墨水組合物中之溶解性過度提高，有難以迅速實現界面活性劑分子於氣液界面之排列，難以提高對紙面之滲透性之傾向。相反地，若於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之疏水性過高，則於墨水組合物中之溶解性過度降低，不僅難以提高對紙面之滲透性，亦有因分離等導致之於墨水組合物中之穩定性較差之傾向。

環氧乙烷加成莫耳數為10以下之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑可較佳地保持親水性與疏水性之平衡，故而若使用該界面活性劑，則活性劑分子適當地排列於氣液界面，故而墨水組合物之表面張力得到控制，墨水組合物對紙之滲透性提高。因此，推測包含環氧乙烷加成莫耳數為10以下之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑而成之墨水組合物對紙面之滲透性

提高，可獲得優異之筆跡乾燥性。

【0033】

又，環氧乙烷加成莫耳數為10以下之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑提高筆跡乾燥性，同時兼具帶來平滑之書寫感等提高書寫感之效果。其原因在於：藉由墨水組合物包含上述於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑而成，而原子筆具有之鋼珠與原子筆尖梢之間之潤滑性提高，且可抑制鋼珠座之磨耗。

再者，包含於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑而成之本發明之墨水組合物可包含其他潤滑劑，尤其於潤滑劑中較佳為與下述之磷酸酯系界面活性劑併用。

【0034】

再者，於本發明中，於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之環氧乙烷加成莫耳數較佳為10以下，其原因在於：若環氧乙烷加成莫耳數超過10，則親水性過度升高，而溶解性提高，有損害界面活性劑於界面之迅速排列之傾向，有筆跡乾燥性之提高受到限定之傾向。進而，若考慮藉由上述於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑帶來之效果提高，則環氧乙烷加成莫耳數較佳為8以下。進而環氧乙烷加成莫耳數較佳為4以上。若環氧乙烷加成莫耳數為4以上，則可防止溶解性下降，成為難以於墨水組合物中穩定地存在之狀態而界面活性劑之效果之經時穩定性降低。

【0035】

又，本發明中所使用之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑亦可進而加成環氧丙烷。若考慮進一步之筆跡乾燥性提高或墨水組合物經時穩定性，則於本發明中，較佳為選擇加成有環氧乙烷與進而加成有環氧丙烷之

於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑而使用。其原因在於：於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑加成有環氧乙烷與環氧丙烷兩者之情形時，進而較佳地保持疏水性與親水性之平衡。

如上所述，為了於結構中具有乙炔鍵而獲得界面活性劑之效果，較佳為適當地保持該親水性與疏水性之平衡。

加成有環氧乙烷與環氧丙烷兩者之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑進而容易較佳地保持親水性與疏水性之平衡，故而若使用該界面活性劑，則於墨水組合物中非常穩定，並且活性劑分子於氣液界面迅速地排列。因此，墨水組合物之表面張力被迅速地控制，墨水組合物對紙之滲透性容易迅速提高。因此，於本發明中，藉由使用加成有環氧乙烷與進而加成有環氧丙烷之於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑，而可提供筆跡乾燥性進一步提高、又墨水經時穩定性亦優異之墨水組合物，故而較佳。

【0036】

關於環氧乙烷加成莫耳數與環氧丙烷加成莫耳數之比，若考慮較佳地保持於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之疏水性與親水性之平衡，進一步提高筆跡乾燥性，則較佳為環氧乙烷加成莫耳數：環氧丙烷加成莫耳數 = 1 : 1 ~ 5 : 1。

【0037】

又，若考慮於氣液界面之排列性，則環氧乙烷加成莫耳數與環氧丙烷加成莫耳數之合計較佳為10以下。若加成莫耳數過多，則界面活性劑分子變得過長，而有容易於在氣液界面排列時產生立體阻礙之傾向，但若加成莫耳數之合計為10以下，則可獲得較佳地保持界面活性劑之疏水性與親水性之平衡、且亦考慮於氣液界面之排列時之立體阻礙之影響的效果，故

而尤佳。

進而，若考慮筆跡乾燥性之提高、或墨水組合物之經時穩定性，則更佳為使用環氧乙烷加成莫耳數為5且環氧丙烷加成莫耳數為2之上述於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑。

【0038】

又，於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之HLB值較佳為3~14，更佳為6~12，尤佳為7~9。若於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之HLB值為3以上，則可不溶解殘留於作為溶劑之水中而穩定地存在，可初期及經時地獲得效果，故而較佳，若為14以下，則容易成為藉由疏水性而容易排列於氣液界面附近之狀態，可少量且瞬間地獲得筆跡乾燥性之提高等界面活性劑發揮之效果，故而較佳。

【0039】

關於在結構中具有乙炔鍵之界面活性劑，例如可列舉：乙炔醇系界面活性劑、及乙炔二醇系界面活性劑等，但若考慮提高對紙面之滲透性，容易提高筆跡乾燥性，則較佳為使用乙炔二醇系界面活性劑。

【0040】

作為於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之具體例，可列舉：Olfine系列(日信化學工業股份有限公司製造)、Surfynol系列、Dynol系列等(均為AIR PRODUCTS JAPAN股份有限公司製造)。

【0041】

<聚矽氧系界面活性劑>

關於聚矽氧系界面活性劑，藉由取得與結構內之Si骨架、環氧丙烷等疏水基、或環氧乙烷等親水基之平衡並使之較佳，而於墨水組合物中穩

定，並且活性劑分子容易於氣液界面迅速排列，故而於記錄時迅速地控制墨水組合物之表面張力而滲透性提高，可容易獲得兼具筆跡乾燥性與墨水組合物之經時穩定性之優異之墨水組合物。於聚矽氧系界面活性劑中，質量平均分子量較佳為500~3000。其原因在於：關於上述之界面活性劑於氣液界面之排列性，若質量平均分子量超過3000，則聚矽氧系界面活性劑之分子過度增大，而有於氣液界面之排列變慢之傾向，故而有筆跡乾燥性不充分之情形。另一方面，若質量平均分子量為3000以下，則聚矽氧系界面活性劑之分子相對減小，因此有活性劑分子於氣液界面之排列迅速地完成之傾向，容易提高筆跡乾燥性。又，其原因在於：若質量平均分子量未達500，則難以獲得所需之筆跡乾燥性。若進一步考慮上述效果，則質量平均分子量較佳為500~3000，更佳為質量平均分子量為500~2000，若進一步考慮，則質量平均分子量較佳為1000~2000。

【0042】

又，聚矽氧系界面活性劑兼具提高筆跡乾燥性，同時帶來平滑之書寫感等提高書寫感之效果。其原因在於：藉由墨水組合物包含聚矽氧系界面活性劑而成，而原子筆具有之鋼珠與原子筆尖梢之間之潤滑性提高，且可抑制鋼珠座之磨耗。

再者，包含聚矽氧系界面活性劑而成之本發明之墨水組合物可包含其他潤滑劑，尤其於潤滑劑中，較佳為與下述之磷酸酯系界面活性劑併用。

【0043】

關於聚矽氧系界面活性劑之溶解度參數(以下SP值)，若考慮筆跡乾燥性，則SP值較佳為8~13，若進一步考慮，則SP值較佳為9~12，SP值

進而尤佳為10~11。作為溶劑之主成分之水之SP值為23.4，若聚矽氧系界面活性劑之SP值過度接近，則於溶解狀態下穩定化，故而有於氣液界面之活性劑分子之排列難以迅速完成之傾向。若SP值為上述之範圍，則活性劑分子容易於氣液界面迅速地排列，亦可獲得於墨水組合物中之穩定性，故而較佳。

【0044】

關於聚矽氧系界面活性劑，具體而言，可列舉：SILFACE系列(日信化學工業股份有限公司製造)、BYK系列(BYK-Chemie股份有限公司製造)、Silsoft Spread系列、Coatosil系列(均為Momentive Performance Materials公司製造)等。該等亦可單獨使用，或將兩種以上混合而使用。

【0045】

又，關於在結構中具有乙炔鍵之界面活性劑、或聚矽氧系界面活性劑之總含量，相對於墨水組合物總質量，更佳為0.01~3.0質量%。其原因在於：若上述於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑、或聚矽氧系界面活性劑之總含量未達0.01質量%，則難以獲得所需之筆跡乾燥性，若超過3.0質量%，則容易對墨水組合物之經時穩定性產生影響。進而，若進一步考慮，則較佳為0.05~2.0質量%，尤佳為0.1~1.5質量%。

【0046】

又，考慮水之溶解穩定性、防止水分蒸發乾燥等，使用水溶性溶劑。作為水溶性有機溶劑，可列舉：(i)乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、或甘油等二醇類，(ii)甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、丙炔醇、烯丙醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、乙二醇單甲醚乙酸酯或其他高級醇等醇類，及(iii)乙二醇單甲醚、乙二醇單

乙醚、3-甲氧基丁醇、或3-甲氧基-3-甲基丁醇等二醇醚類等。該等亦可單獨使用，或將兩種以上混合而使用。

水溶性有機溶劑之添加量相對於墨水組合物，較佳為0.1～25質量%，更佳為5～20質量%。

【0047】

進而，關於水溶性溶劑，較佳為使用與於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑及聚矽氧系界面活性劑之SP值為不同SP值之水溶性溶劑。其原因在於：若水溶性溶劑之SP值、與聚矽氧系界面活性劑之SP值過度接近，則於溶解狀態下穩定化，故而有活性劑分子於氣液界面之排列難以迅速完成之傾向。因此，若使用與聚矽氧系界面活性劑之SP值為不同SP值之水溶性溶劑，則活性劑分子容易於氣液界面迅速地排列，亦可獲得於墨水組合物中之穩定性，故而較佳。因此，若考慮於墨水組合物中之穩定性，則聚矽氧系界面活性劑之SP值、與水溶性溶劑之SP值之差較佳為1以上，若進一步考慮，則較佳為3以上。

【0048】

作為pH值調整劑，可列舉：氨、碳酸鈉、磷酸鈉、氫氧化鈉、乙酸钠等無機鹽類，三乙醇胺或二乙醇胺等水溶性之胺化合物等有機鹼性化合物，乳酸及檸檬酸等。pH值調整劑之添加量相對於墨水組合物，較佳為0.1～25質量%，更佳為5～20質量%。

【0049】

作為保濕劑，除水溶性有機溶劑以外，可列舉：脲、或山梨糖醇等。保濕劑之添加量相對於墨水組合物，較佳為0.1～10質量%，更佳為0.1～5質量%。

【0050】

作為防銹劑，可列舉：苯并三唑及其衍生物、甲苯并三唑、亞硝酸二環己基銨、二異丙基銨氮化物、硫代硫酸鈉、皂苷、或二烷基硫脲等。

【0051】

作為防腐劑，可列舉：2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮、2-甲基-4,5-三亞甲基-4-異噻唑啉-3-酮、N-(正丁基)-1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-吡啶硫醇-1-氧化鈉、3-碘-2-丙炔基丁基胺基甲酸酯苯甲酸鈉、苯并三唑及苯酚等。

【0052】

又，作為水溶性樹脂，可使用丙烯酸系樹脂、醇酸樹脂、纖維素衍生物、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯醇等。進而，作為樹脂乳液，可添加包含丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、苯乙烯-丁二烯系樹脂、聚酯系樹脂、乙酸乙烯酯系樹脂等之乳液。

【0053】

又，藉由提高潤滑性，使鋼珠之旋轉平滑，藉此提高書寫感，容易抑制鋼珠座之磨耗，故而較佳為使用潤滑劑。作為潤滑劑，可列舉：脂肪酸、烷基苯磺酸、磷酸酯、胺基酸、N-醯基胺基酸、脂肪族醯胺環氧烷加成物、類萜酸衍生物、及該等之鹽等。更具體而言，可列舉：油酸、硬脂酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、蓖麻油酸、十二烷基苯磺酸、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、聚氧乙烯烷基苯醚磷酸酯、丙胺酸、甘胺酸、離胺酸、蘇胺酸、絲胺酸、脯胺酸、肌胺酸、N-醯基肌胺酸、聚氧乙烯脂肪醯胺及該等之鹽等。尤佳為使用磷酸酯。其原因在於：藉由磷酸基進行金屬吸附，而進一步提高潤滑性，提高書寫感，容易抑制鋼珠座之磨耗。作為磷酸酯之

種類，可列舉：苯乙烯酚系、壬基酚系等芳香族系磷酸酯、月桂醇系、十三烷基醇系、辛基酚系、己醇系等脂肪族系磷酸酯等。其中，若具有苯基骨架，則藉由立體阻礙而容易對潤滑性產生影響，故而使用脂肪族系磷酸酯系界面活性劑較佳。上述潤滑劑亦可單獨使用，或將兩種以上混合而使用。

【0054】

於本發明之墨水組合物中，可使用有機樹脂粒子。若使用有機樹脂粒子，則可抑制墨水之滴落。作為本發明中可使用之有機樹脂粒子，可列舉：聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂等烯烴系樹脂粒子、或三聚氰胺-甲醛樹脂、苯并胍胺-甲醛樹脂、苯并胍胺-三聚氰胺-甲醛樹脂、脲甲醛樹脂、尼龍樹脂等在化學結構中包含氮原子之含氮樹脂粒子、或丙烯酸系樹脂粒子、苯乙烯系樹脂粒子、環氧樹脂粒子、胺基甲酸酯樹脂粒子、纖維素樹脂粒子等。該等有機樹脂粒子亦可單獨使用，或將兩種以上組合而使用。

【0055】

有機樹脂粒子中，較佳為使用烯烴系樹脂粒子、含氮樹脂粒子。推測其原因在於：烯烴系樹脂粒子為烴化合物，且無極性，故而於水中容易產生凝聚，藉由該凝聚結構與上述共聚物相互結合，而一面進一步抑制墨水滴漏，一面容易形成如不產生墨水流出量不足等不良情況之最佳化之凝聚結構。進而，烯烴系樹脂粒子之熔融溫度較高，故而即便於高溫環境下亦容易穩定地存在，於處於高壓環境之情形時，具有容易變形而難以改性之特徵，可較佳地用作墨水添加劑。

【0056】

作為烯烴系樹脂粒子之材料，可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等

聚烯烴、以及該等之混合物。該等中，若考慮抑制墨水滴漏或提高書寫感，則較佳為使用聚乙烯，具體而言，可列舉：低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、低分子聚乙烯、改性聚乙烯、改性高密度聚乙烯等。其中，若考慮抑制墨水滴漏效果，則較佳為低密度聚乙烯、低分子聚乙烯、改性聚乙烯，尤其是低密度聚乙烯與其他種類之聚乙烯相比熔點較低，具有柔軟之性質，故而聚乙烯粒子容易密接，難以產生粒子間之隙間，難以產生墨水滴漏，故而較佳為低密度聚乙烯，進而，低密度聚乙烯柔軟，故而可較佳地用於提高書寫感等。烯烴系樹脂粒子亦可視需要包含聚烯烴以外之材料。

【0057】

於含氮樹脂粒子中，較佳為具有胺基或亞胺基，其原因在於：若具有胺基及或亞胺基，則容易長期獲得穩定之凝聚結構，容易抑制墨水滴漏。再者，作為具有胺基、亞胺基之官能基之含氮樹脂粒子，可列舉包含三級胺、四級胺等者。

進而，於具有胺基或亞胺基之氮樹脂粒子中，較佳為使用具有化學鍵結而成之三維交聯結構之含氮樹脂粒子。其原因在於：若具有化學鍵結而成之三維交聯結構，則強度、耐熱性、耐溶劑性等尤其優異，故而於水性墨水中不吸濕等而較穩定，故而經時穩定性優異，因此較佳。進而，其原因在於：藉由含氮樹脂粒子本身之穩定性、與含氮樹脂粒子間之相互之氮鍵結性，而容易獲得長期凝聚結構，容易穩定地抑制墨水滴漏。尤其於具有交聯結構之含氮樹脂粒子中，三聚氰胺-甲醛樹脂、苯并胍胺-甲醛樹脂、苯并胍胺-三聚氰胺-甲醛樹脂等具有雜環結構之樹脂粒子由於難以進一步吸濕而穩定，故而較佳。

關於具有交聯結構之含氮樹脂粒子，具體而言，可列舉：三聚氰胺-甲醛樹脂、苯并胍胺-甲醛樹脂、苯并胍胺-三聚氰胺-甲醛樹脂、脲甲醛樹脂等胺基樹脂粒子。又，關於具有醯胺鍵之含氮樹脂粒子，可列舉：尼龍6、尼龍12等尼龍樹脂或聚碳酸酯系聚胺基甲酸酯樹脂、聚醚系聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯系聚胺基甲酸酯樹脂、胺基甲酸酯脲樹脂等胺基甲酸酯樹脂粒子等。

【0058】

關於有機樹脂粒子之形狀，可使用球狀、或異形之形狀者等，若考慮降低摩擦阻力，則較佳為球狀樹脂粒子。此處所謂之球狀樹脂粒子，並不限定於真球狀，亦可為大致球狀之樹脂粒子、或大致橢圓球狀之樹脂粒子等。

【0059】

又，關於有機樹脂粒子之含量，相對於墨水組合物總量，更佳為0.01～10.0質量%。其原因在於：若有機樹脂粒子之含量未達0.01質量%，則難以抑制墨水滴漏，若超過10.0質量%，則凝聚結構容易增強，容易對書寫感或乾透性能產生影響。進而，若進一步考慮，則較佳為0.02～5.0質量%，尤佳為0.03～1.0，最佳為0.05～0.5質量%。

【0060】

又，本發明之墨水組合物可包含糊精。

其原因在於：藉由墨水組合物包含糊精而成，而於原子筆之筆尖之墨水乾燥時，形成皮膜，故而可獲得抑制自鋼珠與尖梢頂端之內壁之間之隙間之墨水滴漏，或提高筆尖之乾透性能之效果。尤其併用有機樹脂粒子與糊精於抑制墨水滴漏方面更加有效。

【0061】

關於糊精之質量平均分子量，更佳為5000～120000。其原因在於：若糊精之質量平均分子量超過120000，則形成於筆尖之皮膜較硬，有於乾透時之書寫時筆跡容易模糊之傾向，另一方面，若質量平均分子量未達5000，則吸濕性容易提高，於筆尖產生之皮膜容易變得柔軟，有難以充分獲得抑制墨水滴漏之效果之傾向。進而，若質量平均分子量小於20000，則有皮膜容易變薄之傾向，故而質量平均分子量尤佳為20000～120000。

【0062】

糊精之含量較佳為以墨水組合物之總質量作為基準為0.1～5質量%。其原因在於：若少於0.1質量%，則有無法充分獲得抑制墨水滴漏或提高筆尖之乾透性能之效果之傾向，若超過5質量%，則有難以於墨水組合物中溶解之傾向。若進一步對墨水中之溶解性進行考慮，則較佳為0.1～3質量%，若進一步對抑制墨水滴漏或提高乾透性能進行考慮，則尤佳為1～3質量%。

【0063】

又，本發明之墨水組合物可將由上述之式(1)及(2)所獲得之共聚物以外之丙烯酸聚合物等先前公知之剪切減黏性賦予劑用作其他剪切減黏性賦予劑。但是，其他剪切減黏性賦予劑之墨水穩定性或記錄特性之改良效果較小，故而於本發明中以特定之共聚物之質量作為基準，較佳為50質量%以下，更佳為30質量%以下，尤佳為10質量%以下。

【0064】

本發明之墨水組合物之黏度梯度可以20℃下之黏性指數 n 表示。此處，黏性指數 n 係指以 $S = \alpha Dn$ 表示之黏性式中之 n 。再者， S 表示剪切應力

($\text{dyn/cm}^2 = 0.1 \text{ Pa}$)， D 表示剪切速度(s^{-1})， α 表示黏性係數。黏性指數 n 可使用E型旋轉黏度計(DV-II + Pro、錐型轉子CPE-42，Brookfield公司製造)測定墨水黏度而算出。

【0065】

<墨水組合物之製造方法>

本發明之墨水組合物可藉由先前所知之任意之方法而製造。具體而言，可將各成分調配必需量，藉由螺旋槳攪拌、勻相分散機、或均質攪拌機等各種攪拌機或珠磨機等各種分散機等進行混合而製造。

[實施例]

【0066】

以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。

【0067】

<實施例1>

根據下述之調配組成及方法，獲得墨水組合物。

(墨水組合物)

碳黑(著色劑)	6.0質量%
二乙二醇(水溶性有機溶劑)	10.0質量%
三乙醇胺(pH值調整劑)	3.0質量%
磷酸酯(月桂醇系潤滑劑)	1.0質量%
苯并三唑(防銹劑)	0.5質量%
1,2-苯并異噻唑啉-3-酮(防腐劑)	0.1質量%
(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物	0.45質量%

(共聚物 羧酸與甲酯之莫耳比1：2.1，

源自丙烯酸之重複單元與源自甲基丙烯酸之重複單元之莫耳比1：0.36，

質量平均分子量49,000)

離子交換水

79.05質量%

【0068】

將著色劑、水、水溶性有機溶劑、pH值調整劑、潤滑劑、防銹劑、防腐劑利用分散機進行加溫攪拌等而製作基礎墨水。其後，一面將上述製作之基礎墨水進行加溫，一面投入共聚物並使用均質攪拌機充分混合攪拌直至成為均勻之狀態，而獲得實施例1之墨水組合物。所獲得之墨水組合物之墨水黏度係使用Brookfield公司製造之DV-II黏度計(CPE-42轉子)於20℃之環境下，於剪切速度 1.92 sec^{-1} (旋轉數0.5 rpm)之條件下測定黏度，結果為2778 mPa·s，於剪切速度 192 sec^{-1} (旋轉數50 rpm)之條件下測定墨水黏度，結果為74 mPa·s。

【0069】

<實施例2～25>

將墨水組合物變更為於表1～3中所表示之組成，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得墨水組合物。

【0070】

<比較例1、2>

將墨水組合物變更為於表3中所表示之組成，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得墨水組合物。

【0071】

[表1]

		實施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
著色劑	碳黑	6	6	6	6	6	6	6	6	6
著色劑	著色樹脂粒子									
	離子交換水	79.05	79.05	79.2	78.97	78.9	78.78	79.15	79.35	79.05
水溶性有機溶劑	乙二醇	10	10	10	10	10	10	10	10	10
pH值調整劑	三乙醇胺	3	3	3	3	3	3	3	3	3
防腐劑	苯并三唑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
潤滑劑	磷酸酯(月桂醇系)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
交聯劑	聚氧乙烯四油酸酯									
共聚物	(1)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物	0.45		0.3	0.53	0.6	0.72	0.35	0.15	0.45
	(2)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物		0.45							
	(3)交聯型丙烯酸聚合物									
	(4)交聯型丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物									
具有乙炔鍵之界面活性劑	(5)加有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：7，HLB：8									
	(6)加有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：6，HLB：12									
	(7)加有環氧乙烷與環氧丙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：5， 環氧丙烷(PO)加成莫耳數：2，HLB：8									
聚矽氧系界面活性劑	(8)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量1500，SP值10									
	(9)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量600									
	(10)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量4000									
有機樹脂粒子	(11)低密度聚乙烯分散體 平均粒徑6 μm，固形物成分40%									0.5
	(12)聚乙烯蠟固體 平均粒徑1 μm，固形物成分46%									
	(13)聚乙烯蠟分散體 平均粒徑2 μm，固形物成分48%									
	(14)三聚氰胺甲醛縮合粒子 平均粒徑0.6 μm，具有胺基									
糊精	(15)糊精 質量平均分子量：100000									1
	(15)糊精 質量平均分子量：30000									
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
墨水黏度 (mPa·s) 20℃	剪切速度1.92 sec-1	2778	2637	333	5027	6554	8461	1114	102	2882
	剪切速度3.84 sec-1	1459	1504	230	2783	3616	4493	890	83	1502
	剪切速度38.4 sec-1	211	215	61	403	640以上	640以上	216	54	228
	剪切速度192 sec-1	74	74	29	128以上	128以上	128以上	90	36	78
n值(192 sec-1/1.92 sec-1)		0.21	0.22	0.47	-	-	-	0.45	0.77	0.22
評價	墨水穩定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	記錄性試驗1	S	S	A	S	S	S	S	B	S
	記錄性試驗2	A	A	A	A	B	B	A	A	A
	筆跡乾燥性	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	書寫性	A	A	A	B	B	B	A	A	A
	墨水滴落試驗	A	A	B	A	A	A	A	B	S
綜合評價		S	S	A	S	A	B	S	B	S

【0072】

[表2]

		實施例								
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
著色劑	碳黑	6	6	6	6	6	6	6	6	6
著色劑	著色樹脂粒子									
	離子交換水	79.05	77.15	76.65	77.15	77.35	77.55	77.35	77.35	77.15
水溶性有機溶劑	二乙二醇	10	10	10	10	10	10	10	10	10
pH值調整劑	三乙醇胺	3	3	3	3	3	3	3	3	3
防腐劑	苯并三唑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
潤滑劑	磷酸酯(月桂醇系)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
交聯劑	聚氧乙烯四油酸酯									
共聚物	(1)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	(2)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物	0.45								
	(3)交聯型丙烯酸聚合物									
	(4)交聯型丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物									
具有乙炔鍵之界面活性劑	(5)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：7，HLB：8							0.3		
	(6)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：6，HLB：12								0.3	
	(7)加成有環氧乙烷與環氧丙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：5， 環氧丙烷(PO)加成莫耳數：2，HLB：8		1	1	0.5	0.3	0.5			
聚矽氧系界面活性劑	(8)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量1500，SP值10									1
	(9)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量600									
	(10)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量4000									
有機樹脂粒子	(11)低密度聚乙烯分散體 平均粒徑6 μm，固形物成分40%	0.5		0.5				0.5	0.5	
	(12)聚乙烯石蠟固體 平均粒徑1 μm，固形物成分46%					0.5				
	(13)聚乙烯石蠟分散體 平均粒徑2 μm，固形物成分48%						0.5			
	(14)三聚氰胺甲醯縮合粒子 平均粒徑0.6 μm，具有胺基				0.5					
糊精	(15)糊精 質量平均分子量：100000		1	1	1	1		1		1
	(15)糊精 質量平均分子量：30000	1					1		1	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
墨水黏度 (mPa·s) 20°C	剪切速度1.92 sec-1	2742	1026	1028	1054	1078	1101	1088	1083	1086
	剪切速度3.84 sec-1	1541	820	821	864	887	883	890	840	867
	剪切速度38.4 sec-1	231	202	202	207	212	216	212	218	211
	剪切速度192 sec-1	78	84	86	86	89	91	89	83	87
n值(192 sec-1/1.92 sec-1)		0.23	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.44	0.45
評價	墨水穩定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	記錄性試驗1	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	記錄性試驗2	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	筆跡乾燥性	B	S+	S+	S+	S+	S+	S	A	S+
	書寫性	A	S	S	S	S	S	S	S	S
	墨水滴落試驗	S	B	S	A	A	A	S	S	B
	綜合評價	S	S	S+	S+	S+	S+	S	S	S

【0073】

[表3]

		實施例								比較例	
		19	20	21	22	23	24	25	1	2	
著色劑	碳黑	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
著色劑	著色樹脂粒子										
	離子交換水	76.65	77.35	77.55	77.55	77.35	75.6	75.6	79.05	79.05	
水溶性有機溶劑	二乙二醇	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
pH值調整劑	三乙醇胺	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
防腐劑	苯并三唑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
潤滑劑	磷酸酯(月桂醇系)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
交聯劑	聚氧乙烯四油酸酯						1.8	1.8			
共聚物	(1)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.3				
	(2)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物							0.3			
	(3)交聯型丙烯酸聚合物									0.45	
	(4)交聯型丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物								0.45		
具有乙炔鍵之界面活性劑	(5)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：7，HLB：8										
	(6)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：6，HLB：12										
	(7)加成有環氧乙烷與環氧丙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：5， 環氧丙烷(PO)加成莫耳數：2，HLB：8						0.3	0.3			
聚矽氧系界面活性劑	(8)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量1500，SP值10	1	0.3	0.1							
	(9)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量600				0.3						
	(10)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量4000					0.3					
有機樹脂粒子	(11)低密度聚乙烯分散體 平均粒徑6 μm，固形物成分40%	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5			
	(12)聚乙烯石蠟固體 平均粒徑1 μm，固形物成分46%										
	(13)聚乙烯蠟分散體 平均粒徑2 μm，固形物成分48%		0.5								
	(14)三聚氰胺甲醛縮合粒子 平均粒徑0.6 μm，具有胺基			0.5							
糊精	(15)糊精 質量平均分子量：100000	1			1		1	1			
	(15)糊精 質量平均分子量：30000		1	1		1					
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
墨水黏度 (mPa·s) 20°C	剪切速度1.92 sec-1	1086	1098	1128	1074	1144	553	561	781	1280	
	剪切速度3.84 sec-1	868	871	878	881	893	389	392	531	826	
	剪切速度38.4 sec-1	211	215	214	214	215	99	101	180	230	
	剪切速度192 sec-1	86	88	89	83	87	48	50	97	113	
	n值(192 sec-1/1.92 sec-1)	0.45	0.45	0.45	0.44	0.44	0.47	0.48	0.55	0.47	
評價	墨水穩定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	記錄性試驗1	S	S	S	S	S	S	S	A	A	
	記錄性試驗2	A	A	A	A	A	A	A	B	B	
	筆跡乾燥性	S+	S+	S+	S	A	S+	S+	B	C	
	書寫性	S	S	S	S	S	S	S	B	B	
	墨水滴落試驗	S	A	A	S	S	S	S	B	A	
	綜合評價	S+	S+	S+	S	S	S+	S+	B	B	

(1)(甲基)丙烯酸(甲基)丙烯酸甲酯共聚物

(羧酸與甲酯之莫耳比1：2.1，

源自丙烯酸之重複單元與源自甲基丙烯酸之重複單元之莫耳比1：

0.36)

(2)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物

(羧酸與乙酯之莫耳比1：1，

源自丙烯酸之重複單元與源自甲基丙烯酸之重複單元之莫耳比1：

0.82)

(3)交聯型丙烯酸聚合物(HIVISWAKO 104，和光純藥股份有限公司製造)

(4)交聯型丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物

(Pemulen TR1，Lubrizol公司製造，烷基之碳數10～30)

(5)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑

環氧乙烷(EO)加成莫耳數：7，HLB：8(日信化學工業股份有限公司製造)

(6)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑

環氧乙烷(EO)加成莫耳數：6，HLB：12

(Air Products Japan股份有限公司製造)

(7)加成有環氧乙烷與環氧丙烷之乙炔二醇系界面活性劑

環氧乙烷(EO)加成莫耳數：5，

環氧丙烷(PO)加成莫耳數：2，HLB：8

(Air Products Japan股份有限公司製造)

(8)聚矽氧系界面活性劑，質量平均分子量1500，SP值10

(BYK345，BYK-Chemie股份有限公司製造)

(9)聚矽氧系界面活性劑，質量平均分子量600

(CoatOSil7608，Momentive Performance Materials公司製造)

(10)聚矽氧系界面活性劑，質量平均分子量4000

(CoatOSil7604，Momentive Performance Materials公司製造)

(11)低密度聚乙烯分散體，平均粒徑6 μm ，固形物成分40%

(Chemipearl M200，三井化學股份有限公司製造)

(12)聚乙烯石蠟固體、平均粒徑1 μm 、固形物成分46%

(Nopcomal MS40，San Nopco股份有限公司製造)

(13)聚乙烯蠟分散體，平均粒徑2 μm ，固形物成分48%

(Nopco 1245-M-SN，San Nopco股份有限公司製造)

(14)三聚氰胺甲醛縮合粒子，平均粒徑0.6 μm ，具有胺基

(Epostar S8，日本觸媒股份有限公司製造)

(15)Sundek系列，三和澱粉工業股份有限公司製造

(質量平均分子量：100000)"

【0074】

<實施例26～31>

將墨水組合物變更為於表4中所表示之組成，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得墨水組合物。

【0075】

<比較例3、4>

將墨水組合物變更為於表4中所表示之組成，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得墨水組合物。

【0076】

[表4]

		實施例						比較例	
		26	27	28	29	30	31	3	4
著色劑	碳黑								
著色劑	著色樹脂粒子	10	10	10	10	10	10	10	10
	離子交換水	74.96	73.16	73.16	71.36	73.16	71.36	75.05	75.05
水溶性有機溶劑	二乙二醇	10	10	10	10	10	10	10	10
pH值調整劑	三乙醇胺	3	3	3	3	3	3	3	3
防腐劑	苯并三唑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
潤滑劑	磷酸酯(月桂醇系)	1	1	1	1	1	1	1	1
交聯劑	聚氧乙烯四油酸酯		1.8		1.8		1.8		
共聚物	(1)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物	0.54		0.54		0.54			
	(2)(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物		0.54		0.54		0.54		
	(3)交聯型丙烯酸聚合物								0.45
	(4)交聯型丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物							0.45	
具有乙炔鍵之界面活性劑	(5)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：7，HLB：8								
	(6)加成有環氧乙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：6，HLB：12								
	(7)加成有環氧乙烷與環氧丙烷之乙炔二醇系界面活性劑 環氧乙烷(EO)加成莫耳數：5， 環氧丙烷(PO)加成莫耳數：2，HLB：8			0.3	0.3				
聚矽氧系界面活性劑	(8)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量1500，SP值10					0.3			
	(9)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量600						0.3		
	(10)聚矽氧系界面活性劑 質量平均分子量4000								
有機樹脂粒子	(11)低密度聚乙烯分散體 平均粒徑6 μm，固形物成分40%			0.5	0.5	0.5	0.5		
	(12)聚乙烯石蠟固體 平均粒徑1 μm，固形物成分46%								
	(13)聚乙烯蠟分散體 平均粒徑2 μm，固形物成分48%								
	(14)三聚氰胺甲醛縮合粒子 平均粒徑0.6 μm，具有胺基								
糊精	(15)糊精 質量平均分子量：100000			1	1	1	1		
	(15)糊精 質量平均分子量：30000								
合計		100	100	100	100	100	100	100	100
墨水黏度(mPa·s) 20°C	剪切速度1.92 sec-1	717	1254	702	1211	711	1231	-	-
	剪切速度3.84 sec-1	634	1069	618	1048	624	1055	-	-
	剪切速度38.4 sec-1	224	280	208	282	218	273	-	-
	剪切速度192 sec-1	91	106	87	101	90	103	-	-
n值(192 sec-1/1.92 sec-1)		0.56	0.46	0.55	0.46	0.55	0.46	-	-
評價	墨水穩定性	A	A	A	A	A	A	C (凝聚)	C (凝聚)
	記錄性試驗1	A	S	A	S	A	S	-	-
	記錄性試驗2	A	A	A	A	A	A	-	-
	筆跡乾燥性	B	B	S	S	S	S	-	-
	書寫性	A	A	S	S	S	S	-	-
	墨水滴落試驗	B	A	S	S	S	S	-	-
	綜合評價	B	A	S	S	S	S	C	C

【0077】

墨水穩定性試驗：將實施例1~31、比較例1~4之墨水組合物放入至50 ml螺旋管中，於50°C下經時兩個月，藉由顯微鏡觀察其狀態。

A：看不到著色劑等之凝聚，保持初期狀態，墨水穩定性良好。

B：稍稍看見著色劑等之凝聚，稍稍看到上清液等，墨水穩定性稍差。

C：看見著色劑等之凝聚，無法保持初期之狀態，墨水穩定性較差。

【0078】

將實施例1~31、比較例1、2之墨水組合物填充至墨水收容筒之頂端經由尖梢固持器而具備將鋼珠徑為0.7 mm、鋼珠旋轉自如地被抱持之原子筆尖梢(鋼珠徑：0.7 mm、鋼珠表面之算術平均粗糙度(Ra)：1 nm)之墨水收容筒內(聚丙烯製)而獲得可加注筆芯(1.0 g)，將該可加注筆芯安裝至PILOT CORPORATION股份有限公司製造之凝膠墨水原子筆(商品名：G-2)，進行以下之試驗及評價。

【0079】

記錄性試驗1：將使用實施例1~31、比較例1、2之墨水組合物之凝膠墨水原子筆以記錄角度65度、記錄速度4 m/min記錄於記錄用紙A，藉由目視觀察此時之筆跡之滲漏狀態。

S：於筆跡未見滲漏，可獲得良好之筆跡。

A：於筆跡看見稍許地滲漏，但可獲得良好之筆跡。

B：於筆跡看見滲漏，但可獲得實用上無問題之筆跡。

C：筆跡之滲漏嚴重，筆跡於實用上有問題。

【0080】

記錄性試驗2：將使用實施例1~31、比較例1、2之墨水組合物之凝膠墨水原子筆以記錄角度65度、記錄速度4 m/min記錄於記錄用紙A，藉由目視觀察此時之筆跡之斷墨狀態。

A：於筆跡未見斷墨，可獲得均勻且良好之筆跡。

B：於筆跡看見斷墨，但可獲得實用上無問題之筆跡。

C：筆跡之斷墨嚴重，筆跡於實用上有問題。

【0081】

筆跡乾燥性能試驗：使用利用實施例1~31、比較例1、2之墨水組合物之凝膠墨水原子筆記錄於記錄用紙A後，每經過一段時間用衛生紙擦拭筆跡，關於該筆跡之狀態，依據下述基準，評價筆跡乾燥性能。

S+：記錄未達3秒、且筆跡乾燥者

S：記錄3秒以上且未達5秒、且筆跡乾燥者

A：記錄5秒以上且未達10秒、且筆跡乾燥者

B：記錄10秒以上且未達20秒、且筆跡乾燥者

C：即便記錄超過20秒筆跡亦不乾燥者

【0082】

書寫感：使用利用實施例1~31、比較例1、2之墨水組合物之凝膠墨水原子筆，進行藉由手寫之官能試驗而評價。

S：極其平滑之書寫感

A：平滑之書寫感

B：雖然感到稍沉重之書寫感，但為實用上無問題之等級

C：沉重、平滑感較差之書寫感

【0083】

墨水滴漏試驗：將使用實施例1~31、比較例1、2之墨水組合物之凝膠墨水原子筆以40 g之鉛垂裝於試驗用水性原子筆之軸筒部分，使原子筆尖梢露出並朝下，使原子筆尖梢之鋼珠抵接於原子筆用陳列盒之底部，保持該狀態，於20°C、65%RH之環境下放置1天，測定自原子筆尖梢頂端之墨水滴漏量。

S：墨水滴漏量未達5 mg者

A：墨水滴漏量為5~15 mg者

B：墨水滴漏量超過15 mg且未達30 mg者

C：墨水滴漏量為30 mg以上者

【0084】

通常，為了抑制墨水滴漏，水性凝膠原子筆之原子筆尖梢具備如下之閥機構：將於原子筆尖梢頂端旋轉自如地被抱持之鋼珠藉由盤簧等彈發構件，直接或經由按壓體而按壓至尖梢頂端緣之內壁，藉由記錄時之按壓力而對尖梢頂端緣之內壁與鋼珠賦予間隙而使墨水流出；較佳為於非使用時尖梢頂端之微少間隙亦封閉。

【0085】

如(表1)~(表3)所示，實施例1~4、7、9~25之墨水組合物係靜置時(剪切速度 1.92 sec^{-1})與高剪切時(剪切速度 192 sec^{-1})之黏度梯度較大且墨水組合物之分散穩定性、記錄性均優異者。又，於實施例5、6中，於筆跡看見一部分斷墨，但關於滲漏，為優異者。於比較例1、2中，與實施例1~3、9~25相比，尤其是高剪切時之黏度較高，於記錄時看見斷墨，記錄性能較差。於(表4)中，實施例26~31之墨水組合物係墨水組合物之分散穩定性、記錄性均優異者，但比較例3、4之墨水組合物係於墨水組合物

中看見凝聚，分散穩定性較差，無法用作水性原子筆用墨水組合物。尤其於使用交聯劑之實施例27、29、31中，與不添加之情形相比，可獲得更高之黏度，黏度梯度較大，具有優異之剪切減黏性。

如上所述而明確，實施例1~31之墨水組合物及使用其之水性原子筆係藉由使用特定之共聚物，而顯示良好之性能。

【0086】

根據(表1)~(表4)之結果，於實施例11~25中，於筆跡乾燥性能試驗中顯示良好之結果。又，於調配有有機微粒子之實施例9、10、12~17、19~25中，於墨水滴漏試驗中顯示良好之結果。進而，於實施例1~3、7~31中，可獲得書寫感為良好等級之性能。

[產業上之可利用性]

【0087】

本發明之水性原子筆用墨水組合物可用作蓋式、按壓式等之原子筆，此外，亦可用作各種標記類等之記錄用具。



201922966

【發明摘要】

【中文發明名稱】

水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆

【中文】

本發明提供一種於記錄時筆跡亦不易滲漏、不產生模糊或斷墨而獲得良好之筆跡、墨水組合物之保存穩定性優異的水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆。

本發明提供一種包含水、著色劑、及具有特定結構之共聚物而成之水性原子筆用墨水組合物及使用其之水性原子筆。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

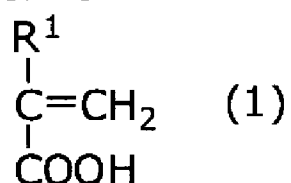
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種水性原子筆用墨水組合物，其係含有水、
著色劑、及

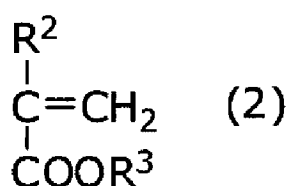
使下述式(1)所表示之單體與下述式(2)所表示之單體共聚所獲得之共
聚物而成；

[化1]



(式中， R^1 為氫或甲基)

[化2]

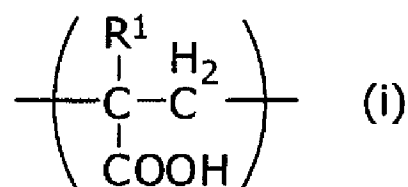


(式中， R^2 為氫或甲基，且 R^3 為碳數1~5之直鏈或具有側鏈之烷
基)。

【第2項】

如請求項1之組合物，其中上述共聚物係包含以下之式(i)：

[化3]

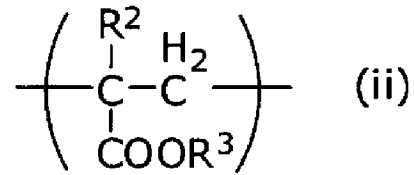


(式中， R^1 為氫或甲基)

所表示之重複單元、及

以下之式(ii)：

[化4]



(式中，

R^2 為氫或甲基，且

R^3 為碳數1~5之直鏈或具有側鏈之烷基)

所表示之重複單元而成。

【第3項】

如請求項1或2之組合物，其中上述 R^3 為甲基或乙基。

【第4項】

如請求項2或3之組合物，其中上述式(i)所表示之重複單元與上述式(ii)所表示之重複單元之比以個數比計為1：0.05~1：10。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之組合物，其中上述共聚物之質量平均分子量為1,000以上且100,000以下。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之組合物，其中上述共聚物之調配量相對於上述組合物總質量為0.01~10質量%。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之組合物，其中上述共聚物為剪切減黏性賦予劑。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之組合物，其係進而包含於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑、或聚矽氧系界面活性劑而成。

【第9項】

如請求項1至8中任一項之組合物，其中上述於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑、或聚矽氧系界面活性劑之調配量相對於上述組合物總質量為0.01~3.0質量%。

【第10項】

如請求項8或9之組合物，其中上述於結構中具有乙炔鍵之界面活性劑之環氧乙烷加成莫耳數為10以下。

【第11項】

如請求項8或9之組合物，其中上述聚矽氧系界面活性劑之質量平均分子量為500~3,000。

【第12項】

如請求項1至11中任一項之組合物，其係進而包含有機樹脂粒子而成。

【第13項】

如請求項1至12中任一項之組合物，其係進而包含糊精而成。

【第14項】

一種水性原子筆，其係具備如請求項1至13中任一項之水性原子筆用墨水組合物而成。