

(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2010-77337

(P2010-77337A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/18 (2006.01)	C09D 11/18	2C350
B43K 7/00 (2006.01)	B43K 7/00	4J039
B43K 7/12 (2006.01)	B43K 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-249964 (P2008-249964)	(71) 出願人	000111890
(22) 出願日	平成20年9月29日 (2008.9.29)		パイロットインキ株式会社
			愛知県名古屋市昭和区緑町3-17
		(72) 発明者	北岡 伸之
			愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地
			パイロットインキ株式会社内
		(72) 発明者	中村 尚嗣
			愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地
			パイロットインキ株式会社内
		(72) 発明者	五島 いつ香
			愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地
			パイロットインキ株式会社内
		Fターム(参考)	2C350 GA03 NA10 NA11 NA21
			4J039 AE07 BC07 BC33 BC50 BC51
			BC55 BE01 BE12 BE22 CA03
			CA06 EA41 EA42 GA27

(54) 【発明の名称】 ボールペン用水性インキ組成物及びそれを収容したボールペン

(57) 【要約】

【課題】 インキ中の水分が蒸発してもインキ粘度が過度に上昇することなく、よって、耐ドライアップ性能に優れ、筆跡のかすれや垂れ下がりといった不具合を生じることがないと共に、安定したインキ吐出性を示すボールペン用水性インキ組成物及びそれを収容したボールペンを提供する。

【解決手段】 着色剤と、水と、剪断減粘性付与剤と、増粘抑制剤としてポリオキシエチレン基を有する界面活性剤と、硫黄系極圧剤とから少なくともなり、インキ組成物中に水溶性有機溶剤を含有しないボールペン用水性インキ組成物及びそれを収容したボールペン。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色剤と、水と、剪断減粘性付与剤と、増粘抑制剤としてポリオキシエチレン基を有する界面活性剤と、硫黄系極圧剤とから少なくともなり、インキ組成物中に水溶性有機溶剤を含有しないボールペン用水性インキ組成物。

【請求項 2】

着色剤と、水と、水溶性有機溶剤と、剪断減粘性付与剤と、増粘抑制剤としてポリオキシエチレン基を有する界面活性剤と、硫黄系極圧剤とから少なくともなり、前記水溶性有機溶剤がインキ組成物中 10 質量 % 以下であるボールペン用水性インキ組成物。

【請求項 3】

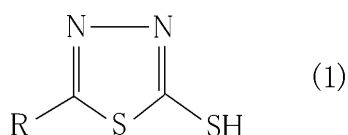
10

前記水溶性有機溶剤全量中に溶解度パラメーターが 8 ~ 11 の水溶性有機溶剤を 80 ~ 100 質量 % 含有してなる請求項 2 記載のボールペン用水性インキ組成物。

【請求項 4】

前記硫黄系極圧剤が一般式 (1) のメルカプトチアジアゾール誘導体、

【化 1】

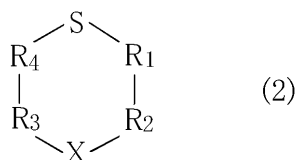


20

(式中 R は CH_3 、 NH_2 のいずれかを示す。)

一般式 (2) のチアン誘導体、

【化 2】

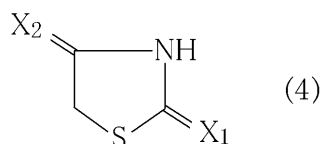
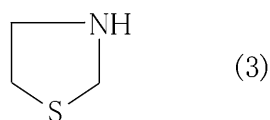


[式中 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は CH_2 、 CHOH 、 $\text{C}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CCH}_3(\text{OH})$ のいずれかを示し、X は N 又は S を示す。]

30

一般式 (3) 及び一般式 (4) のチアゾリジン化合物、

【化 3】



40

[式 (4) 中の X_1 、 X_2 は O、S のいずれかを示す。]

2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、一般式 (5) のチオアミドから選ばれる請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のボールペン用水性インキ組成物。



(式中 R は CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを示す。)

【請求項 5】

イオン性物質を含有してなり、インキ中のイオン性物質の含有量がインキ組成物全量に対し 1 質量 % 以上である請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のボールペン用水性インキ組成物。

【請求項 6】

50

前記イオン性物質がインキ中で解離して形成される陽イオンが一価陽イオンである請求項 5 記載のボールペン用水性インキ組成物。

【請求項 7】

前記一価陽イオンがアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンから選ばれる請求項 6 記載のボールペン用水性インキ組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のボールペン用水性インキ組成物を内蔵したボールペンレフィルを軸筒内に収容したボールペン。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のボールペン用水性インキ組成物を軸筒内に内蔵したボールペン。

10

【請求項 10】

キャップを備えてなる請求項 8 又は 9 記載のボールペン

【請求項 11】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のボールペン用水性インキ組成物を、ボールを抱持したボールペンチップを備えたボールペンレフィル内に収容してなり、出没機構の作動によって前記ボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出没するボールペン。

【請求項 12】

軸筒内にボールを抱持したボールペンチップを備えた複数本のボールペンレフィルを収容してなり、出没機構の作動によっていずれかのボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出没する請求項 11 記載のボールペン。

20

【請求項 13】

前記ボールの直径が 0.5 mm 未満である請求項 12 記載のボールペン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はボールペン用水性インキ組成物及びそれを収容したボールペンに関する。

【背景技術】

【0002】

30

従来、ボールペンに収容されるインキ組成物は水を主溶剤とした水性インキ組成物が汎用され、そのうち、剪断減粘性を有するインキ組成物は、低粘度水性ボールペンの筆跡が滲む欠点を解消できるものである。

前記インキ組成物に剪断減粘性を付与する物質（剪断減粘性付与剤）としては、キサンタンガム等の多糖類が挙げられるものの、前記剪断減粘性付与剤は耐ドライアップ性能やインキ吐出性能を阻害することがある（例えば、特許文献 1 参照）。

そこで、水溶性有機溶剤等の湿潤剤や尿素等の固体湿潤剤を併用して耐ドライアップ性能を向上させる試みがなされとしても、尿素を多量に添加すると、筆記先端部から水分が蒸発して水溶性有機溶剤の濃度が上昇し、固形分が筆記先端部に析出してかすれを生じたり、水溶性有機溶剤を多量に添加すると、多湿環境下で筆記先端部を下向きに放置した際、垂れ下がりが発生する等、他の筆記性能を十分に満足させるものではなく、安定したインキ吐出性能を向上させることはできなかった。

40

【特許文献 1】特開昭 59 - 74175 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は前記したボールペンに適用されるインキ組成物の問題点を解消するものであって、即ち、種々の筆記性能を阻害することなく、安定したインキ吐出性を有すると共に、耐ドライアップ性を満足するボールペン用水性インキ組成物及びそれを収容したボールペンを提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

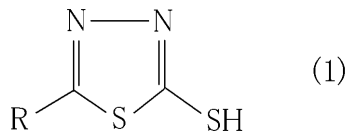
【0004】

本発明は、着色剤と、水と、剪断減粘性付与剤と、増粘抑制剤としてポリオキシエチレン基を有する界面活性剤と、硫黄系極圧剤とから少なくともなり、インキ組成物中に水溶性有機溶剤を含有しないボールペン用水性インキ組成物、或いは、着色剤と、水と、水溶性有機溶剤と、剪断減粘性付与剤と、増粘抑制剤としてポリオキシエチレン基を有する界面活性剤と、硫黄系極圧剤とから少なくともなり、前記水溶性有機溶剤がインキ組成物中10質量%以下であるボールペン用水性インキ組成物を要件とする。

更には、前記硫黄系極圧剤が一般式(1)のメルカプトチアジアゾール誘導体、

【化1】

10

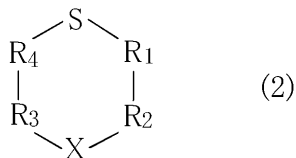


(式中RはCH₃、NH₂のいずれかを示す。)

一般式(2)のチアン誘導体、

【化2】

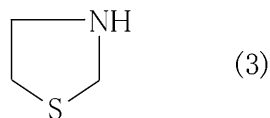
20



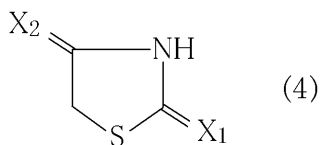
[式中R₁~R₄はCH₂、CHOH、C(OH)₂、CCH₃(OH)のいずれかを示し、XはN又はSを示す。]

一般式(3)及び一般式(4)のチアゾリジン化合物、

【化3】



30



[式(4)中のX₁、X₂はO、Sのいずれかを示す。]

2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、一般式(5)のチオアミドから選ばれること、



(式中RはCH₃、C₂H₅のいずれかを示す。)

40

イオン性物質を含有してなり、インキ中のイオン性物質の含有量がインキ組成物全量に対し1質量%以上であること、前記イオン性物質がインキ中で解離して形成される陽イオンが一価陽イオンであること、前記一価陽イオンがアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンから選ばれること等を要件とする。

更には、前記ボールペン用水性インキ組成物を内蔵したボールペンレフィンを軸筒内に収容したボールペン、前記ボールペン用水性インキ組成物を軸筒内に内蔵したボールペン、前記ボールペン用水性インキ組成物を、ボールを抱持したボールペンチップを備えたボールペンレフィ内に収容してなり、出没機構の作動によって前記ボールペンレフィンの筆記先端部が軸筒前端開口部から出没するボールペン等を要件とする。

【発明の効果】

50

【 0 0 0 5 】

本発明は、インキ中の水分が蒸発してもインキ粘度が過度に上昇することなく、よって、耐ドライアップ性能に優れ、筆跡のかすれや垂れ下がりといった不具合を生じることがないと共に、初期及び経時後のインキ吐出性が良好なボールペン用水性インキ組成物及びそれを収容したボールペンが得られる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 6 】

前記増粘抑制剤として用いられる界面活性剤はポリオキシエチレン基を分子内に有するものであればノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤のいずれを用いることも可能であるが、汎用性、入手性の観点からノニオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤が好ましい。

前記ノニオン系界面活性剤はエーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型があり、エーテル型としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレン水素添加ステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンミツロウ誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル等が挙げられ、エーテルエステル型としては、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル等が挙げられ、エステル型としてはポリエチレングリコール脂肪酸エステル等、含窒素型としては、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。

前記アニオン系界面活性剤はカルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩があり、カルボン酸塩としてはポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩等が挙げられ、スルホン酸塩としてはポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二塩等が挙げられ、硫酸エステル塩としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、第2高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等が挙げられ、リン酸エステル塩としてはポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等が挙げられる。

更に、前記界面活性剤としてポリオキシエチレン基を分子内に有するフッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤を用いることもできる。

前記界面活性剤はHLBが5以上、好ましくは8以上、より好ましくは10以上のものが好適に用いられる。HLBが5未満ではインキ組成物中に均一に溶解又は分散し難く、所望の増粘抑制効果を発現でき難くなる。また、ポリオキシエチレン基の含有数が多い程増粘抑制効果が大きくなる傾向があり、ポリオキシエチレン基を10以上含有するものが好ましく、20以上含有するものがより好ましい。

前記増粘抑制剤はインキ全量に対して0.1～20質量%、好ましくは0.5～15質量%、より好ましくは1～10質量%の範囲で用いられる。0.1質量%より少ないと耐ドライアップ性の効果が少なく、20質量%より多いと初期からインキ中で剪断減粘性付与剤が膨潤不良状態となり、所望のインキ粘度を示し難い。

【 0 0 0 7 】

本発明のボールペン用水性インキ組成物は、前記増粘抑制剤が配合されるため、水溶性有機溶剤の添加による積極的な耐ドライアップ防止性能の向上は必要なく、水溶性有機溶剤を添加しない、或いは、汎用の水溶性有機溶剤を少量、即ち、0を超え、且つ、10質量%以下(0質量%<水溶性有機溶剤の添加量 10質量%)、好ましくは5質量%以下の水溶性有機溶剤が添加された系で有効な増粘抑制機能を発現できる。

また、水溶性有機溶剤全量が従来のインキ組成物よりも少ないため、該水溶性有機溶剤の吸水性によって筆記先端部にインキが溜まり(垂れ下がり)、良好な筆跡の形成を損な

10

20

30

40

50

ったり、誤って衣類を汚染する不具合を防止することもできる。

水溶性有機溶剤を含有する系においては、前記水溶性有機溶剤全量中に溶解度パラメーターが 8 ~ 11、好ましくは 8 ~ 10 の水溶性有機溶剤を 80 ~ 100 質量%、好ましくは 90 ~ 100 質量%含有することにより、耐ドライアップ性の効果を更に向上させることができる。

前記溶解度パラメーターが 8 ~ 11 の水溶性有機溶剤としては、ブチルアルコール、総炭素数 5 又は 6 の多価アルコール類、総炭素数 4 ~ 13 のグリコールエーテル類、炭素数 5 ~ 9 のグリコールアセテート類、炭素数 5 ~ 10 のグリコールモノエーテルアセテート類、炭素数 5 ~ 10 のヒドロキシカルボン酸エステル類、炭素数 4 ~ 12 のカルボン酸アミド類等が好適に用いられる。

10

以下に好適な溶解度パラメーターが 8 ~ 11 の水溶性有機溶剤を例示する。

前記多価アルコール類としては炭素数 5 又は 6 の水酸基を 2 個有するジオール類が好適であり、1, 2 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 2 - ヘキサジオール、ヘキシレングリコール (2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール)、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールが挙げられる。

前記グリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノセ - ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ 2 - エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ 2 - エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノセ - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、3 - メトキシブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール等が挙げられる。

20

30

グリコールアセテート類としては、ジエチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート等が挙げられる。

グリコールモノエーテルアセテート類としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブチルアセテート等が挙げられる。

40

ヒドロキシカルボン酸エステル類としては乳酸エステルが好適であり、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル等が挙げられる。

カルボン酸アミド類としては、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセ

50

トアミド、N - ビニル - 2 - ピロリドン、N - シクロヘキシル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドンのオリゴマー、 ϵ - カプロラクタム等が挙げられる。

【0008】

前記増粘抑制剤は、尿素のように高湿度下で空気中の水分を吸水して垂れ下がりやボタ落ちを生じることなく、しかも、筆記先端部から水分が蒸発した際、インキ粘度が著しく上昇することなく、筆跡のかすれを生じたり、筆記不能になることを防止できる。

本発明においては、インキ中に剪断減粘性付与剤と増粘抑制剤を含有する系において、インキ全量中から水が40重量%蒸発した時の粘度/初期のインキ粘度(E型粘度計、1rpm、20で測定)で示される数値(x)が2以下、好ましくは0.01以上、2以下である水性インキ組成物が用いられる。

10

前記数値が2を越えるとインキ中の水が40重量%蒸発した時の粘度と初期のインキ粘度の変化が大きく、よって、粘度上昇によりかすれや筆記不能を生じ易くなる。

【0009】

前記着色剤は、水性媒体に溶解もしくは分散可能な染料及び顔料が全て使用可能であり、その具体例を以下に例示する。

酸性染料としては、

ニューコクシン(C.I.16255)、
タートラジン(C.I.19140)、
アシッドブルーブラック10B(C.I.20470)、
ギニアグリーン(C.I.42085)、
ブリリアントブルーFCF(C.I.42090)、
アシッドバイオレット6BN(C.I.43525)、
ソルブルブルー(C.I.42755)、
ナフタレングリーン(C.I.44025)、
エオシン(C.I.45380)、
フロキシシン(C.I.45410)、
エリスロシン(C.I.45430)、
ニグロシン(C.I.50420)、
アシッドフラビン(C.I.56205)等が用いられる。

20

【0010】

塩基性染料としては、

クリソイジン(C.I.11270)、
メチルバイオレットFN(C.I.42535)、
クリスタルバイオレット(C.I.42555)、
マラカイトグリーン(C.I.42000)、
ビクトリアブルーFB(C.I.44045)、
ローダミンB(C.I.45170)、
アクリジンオレンジNS(C.I.46005)、
メチレンブルーB(C.I.52015)等が用いられる。

30

【0011】

直接染料としては、

コンゴーレッド(C.I.22120)、
ダイレクトスカイブルー5B(C.I.24400)、
バイオレットBB(C.I.27905)、
ダイレクトディーブブラックEX(C.I.30235)、
カヤラスブラックGコンク(C.I.35225)、
ダイレクトファストブラックG(C.I.35255)、
フタロシアニンブルー(C.I.74180)等が用いられる。

40

【0012】

前記顔料としては、カーボンブラック、群青などの無機顔料や銅フタロシアニンブルー

50

、ベンジジンイエロー等の有機顔料の他、既に界面活性剤や水溶性樹脂を用いて微細に安定的に水媒体中に分散された水分散顔料製品等が用いられ、例えば、界面活性剤を用いた水分散顔料としては、

C . I . Pigment Blue 15 : 3 B [商品名 : Sandye Super Blue GLL、顔料分22%、山陽色素(株)製]、

C . I . Pigment Red 146 [商品名 : Sandye Super Pink FBL、顔料分24%、山陽色素(株)製]、

C . I . Pigment Yellow 81 [商品名 : TC Yellow FG、顔料分約30%、大日精化工業(株)製]、

C . I . Pigment Red 220 / 166 [商品名 : TC Red FG、顔料分約35%、大日精化工業(株)製]等を挙げることができる。 10

また、水溶性樹脂を用いた水分散顔料としては、

C . I . Pigment Black 7 [商品名 : WA color Black A250、顔料分15%、大日精化工業(株)製]、

C . I . Pigment Green 7 [商品名 : WA - S color Green、顔料分8%、大日精化工業(株)製]、

C . I . Pigment Violet 23 [商品名 : マイクロピグモ WMVT - 5、顔料分20%、オリエント化学工業(株)製]、

C . I . Pigment Yellow 83 [商品名 : エマコールNSイエロー4618、顔料分30%、山陽色素(株)製]が挙げられる。 20

【0013】

蛍光顔料としては、各種蛍光染料を樹脂マトリックス中に固溶体化した合成樹脂微細粒子状の蛍光顔料が使用できる。その他、パール顔料、金属粉顔料、蓄光性顔料、二酸化チタン、シリカ、炭酸カルシウム等の白色顔料、熱変色性組成物を内包したカプセル顔料、香料や香料を内包したカプセル顔料等を例示できる。

前記金属光沢顔料としては、アルミニウムや真鍮等の金属光沢顔料、芯物質として天然雲母、合成雲母、ガラス片、アルミナ、透明性フィルム片の表面を酸化チタン等の金属酸化物で被覆した金属光沢顔料(パール顔料)、透明又は着色透明フィルムに金属蒸着膜を形成した金属光沢顔料、透明性樹脂層を複数積層した虹彩性フィルムを細かく裁断した虹彩性を有する金属光沢顔料が例示できる。 30

前記着色剤は一種又は二種以上を適宜混合して使用することができ、インキ組成中1~25重量%、好ましくは2~15重量%の範囲で用いられる。

【0014】

また、着色剤として顔料を用いた場合、必要に応じて顔料分散剤を添加できる。前記顔料分散剤としてはアニオン、ノニオン等の界面活性剤、ポリアクリル酸、スチレンアクリル酸等のアニオン性高分子、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の非イオン性高分子等が用いられる。

【0015】

インキ組成物の剪断減粘性とは静止状態あるいは応力の低い時は著しく高粘度で流動し難い性質を有し、応力が増大すると低粘度化して良流動性を示すレオロジー特性を言うものであり、チクソトロピー性あるいは擬似可塑性とも呼ばれる液性を意味している。よって、インキ組成物は筆記時の高剪断応力下においては三次元構造が一時的に破壊されインキの粘度が低下し、筆記先端部のインキは筆記に適した低粘度インキとなり、紙面に転移される。非筆記時にはインキの粘度が高くなり、インキの漏出を防止したり、インキの分離、逆流を防ぐことができる。又、インキ物性を経時的に安定に保つことができる。 40

特に、筆記先端部にボールを抱持したボールペンは、筆記時の高剪断応力下においてはボール近傍のインキが筆記に適した低粘度となり、ボールとボールハウスの間隙を毛細管力によって移動して紙面に転移されるインキ特性が必要であり、また、非筆記時には、ボール近傍も含めてすべてのインキの粘度が高くなり、インキの漏出を防止したり、インキの分離、逆流を防止する必要がある、E型粘度計による100rpmにおけるインキ粘度 50

が $20 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25) を示し、且つ、剪断減粘性指数が $0.1 \sim 0.8$ を示すインキ組成物が好適である。

尚、剪断減粘性指数 n は実験式 $T = K j^n$ (T : 剪断応力値、 j : 剪断速度、 K は計算された定数) に数値をあてはめることにより得られる。

【0016】

前記剪断減粘性付与剤としては、水に可溶乃至分散性の物質が効果的であり、キサンタンガム、ウェランガム、構成単糖がグルコースとガラクトースの有機酸修飾ヘテロ多糖体であるサクシノグリカン (平均分子量約 100 乃至 800 万)、高分子成分がグルコース、グルクロン酸、フコース、ラムノースから構成されたガム、グアーガム、ローカストビーンガム及びその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸アルキルエステル類、メタクリル酸のアルキルエステルを主成分とする分子量 10 万 $\sim$ 15 万の重合体、グルコマンナン、寒天やカラゲニン等の海藻より抽出されるゲル化能を有する増粘多糖類、ベンジリデンソルビトール及びベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体、架橋性アクリル酸重合体、無機質微粒子、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル・ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸アミド等の HLB 値が $8 \sim 12$ のノニオン系界面活性剤、ジアルキル又はジアルケニルスルホコハク酸の塩類等を例示でき、単独或いは混合して使用することができる。

前記剪断減粘性付与剤は、インキ組成物中 $0.1 \sim 20$ 重量 % の範囲で用いることができる。

前記剪断減粘性付与剤と増粘抑制剤の併用系において、インキ中の水分が少なくなると、前記剪断減粘性付与剤は半膨潤状態となり、見かけ上、インキ粘度は殆ど上昇しない。

なお、前記剪断減粘性付与剤としては、キサンタンガム、ウェランガム、サクシノグリカンが好適に用いられ、インキの安定性に優れる。

【0017】

前記剪断減粘性付与剤と増粘抑制剤を含む系において、イオン性物質を含有させることにより、初期及び経時後も持続して耐ドライアップ性能を維持することができる。

前記インキ中のイオン性物質の含有量は、インキ組成物全量に対し 1 質量 % 以上、好ましくは 2 質量 % 以上、より好ましくは 3 質量 % 以上である。

前記イオン性物質は、インキ組成物中でイオン化して陽イオンと陰イオンを生ずるが、 2 価以上の陽イオンはインキ組成物中の他の成分と反応して不溶性塩を形成し易く、それによって筆記時にかすれ等を生じることもあるため、イオン性物質はイオン化して一価陽イオンを生じる物質が筆記性能を維持しつつ、経時後の耐ドライアップ性能を維持する効果に優れ、好適に用いられる。

なお、一価陽イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンや、モノアルキルアンモニウムイオン、ジアルキルアンモニウムイオン、トリアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン等の脂肪族アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、アニリニウムイオン等の芳香族アンモニウムイオンが挙げられ、アルカリ金属イオンが好適である。

前記イオン性物質を以下に示す。

無機塩類としては、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、炭酸塩等が挙げられ、具体的には、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、メタリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等を例示できる。前記無機塩のうち、インキ組成物の pH に影響を与えない中性無機塩が好適であり、ハロゲン化アルカリが挙げられる。

10

20

30

40

50

有機塩類としては低分子量の各種有機酸の塩類や界面活性剤、水溶性樹脂、水溶性染料等が挙げられる。

低分子量の有機酸の塩類としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられる。

前記カルボン酸塩としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、安息香酸、p - ブチル安息香酸、p - フェニル安息香酸等の置換安息香酸類、 α - ナフタレン酢酸、シュウ酸、コハク酸、ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメシン酸、乳酸、りんご酸、グリコール酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシイソ酪酸、酒石酸、メバロン酸、クエン酸、イソクエン酸、ソルビン酸等から得られるカルボン酸塩が挙げられる。

10

前記スルホン酸塩としては、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸類、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、p - トルエンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸、1 - ナフタレンスルホン酸、2 - ナフタレンスルホン酸、1, 5 - ナフタレンスルホン酸ジスルホン酸等のナフタレンジスルホン酸、1 - ナフトール - 3 - スルホン酸等のナフトールスルホン酸、1 - ナフトール - 2, 5 - ジスルホン酸等のナフトールジスルホン酸、4 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 2, 7 - ナフタレンスルホン酸のアミノナフトールスルホン酸等の芳香族スルホン酸から得られるスルホン酸塩が挙げられる。

前記硫酸エステル塩としては、モノヘキシル硫酸、モノオクチル硫酸、モノデシル硫酸、モノドデシル硫酸等から得られる塩類が挙げられる。

20

前記リン酸エステル塩としては、モノラウリルリン酸、モノステアリルリン酸、モノデシルリン酸、モノイソデシルリン酸等から得られる塩類が挙げられる。

これらの塩類は塩としてインキ中に添加することができるが、インキを調製する際に前記カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル、リン酸エステル等の有機酸に水酸化アルカリやアンモニア水や各種アミン等を加えて中和し、インキ中で直接、塩を形成してもよい。

前記界面活性剤には非イオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤があり、イオン性界面活性剤が本発明のイオン性物質として有効である。前記イオン性界面活性剤として、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられるが、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が好ましく、より好ましくはインキ組成物はアルカリ性に調整されることが多いことや種類の多様性等の点からアニオン性界面活性剤が用いられる。

30

前記アニオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等があり、カルボン酸塩としては脂肪酸石鹸、N - アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、高分子ポリカルボン酸塩等が挙げられる。スルホン酸塩としてはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル二塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二塩、アルキルスルホ酢酸塩、 α - オレフィンスルホン酸塩、N - アシル - N - メチルタウリン塩、ジメチル - 5 - スルホイソフタレートナトリウム塩等が挙げられる。硫酸エステル塩としては硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアマイドの硫酸エステル塩等が挙げられる。リン酸エステル塩としてはポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。

40

カチオン性界面活性剤としては脂肪族アミン塩、脂肪族第4級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としてはカルボキシベタイン型両性界面活性剤、アミノカルボン酸塩、

50

イミダゾリウムベタイン、レシチン、アルキルアミノオキサイド等が挙げられる。

水溶性樹脂としては分子中にイオン性基を有するものが有効であり、カルボキシメチルセルロース等のカルボキシル基を有するセルロース誘導体の塩類、アルギン酸塩、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合樹脂やスルホン酸-アクリル酸共重合樹脂等のアクリル酸共重合樹脂の塩類、エチレン-マレイン酸共重合樹脂等のマレイン酸共重合樹脂の塩類等が挙げられる。

水溶性染料もイオン性基を有するものであれば、本発明のイオン性物質として有効であり、具体的には酸性染料、直接染料、塩基性染料が挙げられるが、インキ組成物はアルカリ性に調整されることが多いことや種類の多様性等の点で酸性染料及び直接染料がより好ましい。

10

前記染料としては、前記各種染料を用いることができる。

なお、前記染料を着色剤として用いる系において、筆跡濃度の低い淡色のインキ組成物や白色顔料との併用によるパステル調のインキ組成物は染料の含有量が少なく、十分な増粘抑制作用が得られないことがあるため、他のイオン性物質を併用することができる。

前記イオン性物質は増粘抑制剤と共にインキ組成物に添加されることにより増粘抑制効果が発現させるものであり、インキ中のイオン性物質の含有量がインキ組成物全量に対し1質量%以上であることが必要であり、インキ組成物全量に対し2～15質量%の範囲、好ましくは3～10質量%の範囲が実用的な範囲である。

15質量%を超えると、初期のインキ粘度が十分ではなく（高い数値を示さず）、よって、顔料を用いた系では顔料の分散安定性を損なったり、筆跡に滲みを生じたり、垂れ下がりを生じ易くなるといった不具合を生じる。

20

また、2種類以上のイオン性物質を併用することもできる。

【0018】

前記硫黄系極圧剤としては、一般式(1)のメルカプトチアジアゾール誘導体、一般式(2)のチアン誘導体、一般式(3)及び一般式(4)のチアゾリジン化合物、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、一般式(5)のチオアミドが挙げられる。

前記メルカプトチアジアゾール誘導体としては、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-メチル-1,3,4-チアジアゾールを例示でき、前記チアン誘導体としては、1,4-ジチアン、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ジチアン、2,5-ジヒドロキシ-2,5-ジメチル-1,4-ジチアン、1,4-チアザンを例示でき、前記チアゾリジン化合物としては、チアゾリジン、2,4-チアゾリジンジオン、ロダニンを例示でき、チオアミドとしては、チオアセトアミド、チオプロピオンアミドを例示できる。

30

なお、前記硫黄系極圧剤として、より好ましくは2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールが用いられる。

前記硫黄系極圧剤をインキ組成物中に添加することにより、初期及び経時後も良好且つ安定したインキ吐出性を維持することができる。

【0019】

上記成分以外に、必要に応じて炭酸ナトリウム、燐酸ナトリウム、酢酸ソーダ等の無機塩類、水溶性のアミン化合物等の有機塩基性化合物等のpH調整剤、ベンゾトリアゾール及びその誘導体、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、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、チオ硫酸ナトリウム、サポニン等の防錆剤、石炭酸、1,2-ベンズチアゾリン-3-オンのナトリウム塩、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、パラオキシ安息香酸プロピル、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン等の防腐剤或いは防黴剤、金属石鹸、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、燐酸系活性剤、チオカルバミン酸塩、ジメチルジチオカルバミン酸塩等の潤滑剤、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、 α -トコフェロール、カテキン、カテキン誘導体、合成ポリフェノール、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩、亜硫酸塩、スルホキシル酸塩、亜ジチオン酸塩、チオ硫酸塩、二酸化チオ尿素、ホルムアミジンスルフィン酸、グルタチオン等の酸化防止剤、尿素、ノニオン系

40

50

界面活性剤、ソルビット、マンニット、ショ糖、ぶどう糖、還元デンプン加水分解物、ピロリン酸ナトリウム等の湿潤剤、ジメチルポリシロキサン等の消泡剤、分散剤等を使用してもよい。

又、耐乾燥性を妨げない範疇でアクリル樹脂、スチレンマレイン酸共重合物、デキストリン等の水溶性樹脂を１種又は２種以上添加することもできる。

【００２０】

前記インキ組成物は、ボールペンチップを筆記先端部に装着したボールペンに充填して使用される。

ボールペン自体の構造、形状は特に限定されるものではないが、例えば、インキ組成物を充填したインキ収容管を有し、該インキ収容管はボールを先端部に抱持したボールペンチップに連通しており、さらにインキ組成物の端面にはインキ逆流防止体組成物が密接しているボールペンレフィルを軸筒内に収容したボールペンを例示できる。

更に、インキ組成物を充填した軸筒を有し、該軸筒はボールを先端部に抱持したボールペンチップに連通しており、さらにインキ組成物の端面にはインキ逆流防止体組成物が密接しているボールペンであってもよい。

前記した構造のボールペンはキャップを備えることが好ましい。

ボールペンチップの構造は、汎用の機構が有効であり、金属製のパイプの先端近傍を外方より内方に押圧変形させて形成したボール抱持部にボールを抱持する機構、金属材料のドリル等による切削加工により、チップ部を形成して、ボール抱持部にボールを抱持する機構、バネ体によりボールを前方に付勢させた機構、或いは、金属又はプラスチック製チップ内部に樹脂製のボール受け座を設けた機構を例示できる。

前記ボールは、超硬合金、ステンレス鋼、ルビー、セラミック、樹脂、ゴム等の０．１～３．０ｍｍ径程度のものが適用できるが、好ましくは０．１５～１．５ｍｍ、より好ましくは０．３～１．０ｍｍのものが用いられる。

前記インキ組成物を収容するインキ収容管、或いは、軸筒は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等の熱可塑性樹脂からなる成形体を用いられる。

更に、前記インキ収容管、或いは、軸筒として透明、着色透明、或いは半透明の成形体を用いることにより、インキ色やインキ残量等を確認できる。

また、前記ボールペン用水性インキ組成物を出没式のボールペンに収容する場合、出没式ボールペンの構造、形状は特に限定されるものではなく、ボールペンレフィルに設けられた筆記先端部が外気に晒された状態で軸筒内に収納されており、出没機構の作動によって軸筒開口部から筆記先端部が突出する構造であれば全て用いることができる。

出没機構の操作方法としては、例えば、ロック式、回転式、スライド式等が挙げられる。

前記ロック式は、軸筒後端部や軸筒側面にロック部を有し、該ロック部の押圧により、ボールペンチップを軸筒前端開口部から出没させる構成、或いは、軸筒に設けたクリップ部を押圧することにより、ボールペンチップを軸筒前端開口部から出没させる構成を例示できる。

前記回転式は、軸筒後部に回転部を有し、該回転部を回すことによりボールペンチップを軸筒前端開口部から出没させる構成を例示できる。

前記スライド式は、軸筒側面にスライド部を有し、該スライドを操作することによりボールペンチップを軸筒前端開口部から出没させる構成、或いは、軸筒に設けたクリップ部をスライドさせることにより、ボールペンチップを軸筒前端開口部から出没させる構成を例示できる。

前記出没式ボールペンは軸筒内に複数のボールペンレフィルを収容してなり、出没機構の作動によっていずれかのボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出没する複合タイプの出没式ボールペンであってもよい。

なお、前記ボールペンレフィルを構成するインキ収容管や軸筒は樹脂製であってもよいし、金属製であってもよい。

10

20

30

40

50

前記出沒式のボールペンは軸筒内に複数のボールペンレフィルを収容してなる複合式のボールペンであってもよい。

なお、前記ボールペンレフィルを構成するインキ収容管や軸筒は樹脂製であってもよいし、金属製であってもよい。

ボールペンチップの構造は、従来より汎用の機構が有効であり、金属製のパイプの先端近傍を外面より内方に押圧変形させて形成したボール抱持部にボールを抱持する機構、金属材料のドリル等による切削加工により、チップ部を形成して、ボール抱持部にボールを抱持する機構、バネ体によりボールを前方に付勢させた機構、或いは、金属又はプラスチック製チップ内部に樹脂製のボール受け座を設けた機構を例示できる。

前記ボールは、超硬合金、ステンレス鋼、ルビー、セラミック、樹脂、ゴム等の0.3～3.0mm径程度のものが適用できるが、好ましくは0.3～1.5mm、より好ましくは0.3～1.0mmのものが用いられる。

なお、前記複合タイプの出沒式ボールペンに収容されるボールペンレフィルとしては、0.5mm未満、好ましくは0.4mm未満、より好ましくは0.3mm未満のボールを抱持したボールペンチップを備えたボールレフィルが好適である。

前記複合タイプの出沒式ボールペンにおいて、軸筒の直径は12.5mm以下、好ましくは11.5mm以下、より好ましくは10.5mm以下であることにより、手帳やペンケースへの収容性に優れる。

【0021】

前記インキ収容管又は軸筒に収容したインキの後端にはインキ逆流防止体を充填することとできる。

前記インキ逆流防止体組成物は不揮発性液体又は難揮発性液体からなる。

具体的には、ワセリン、スピンドル油、ヒマシ油、オリーブ油、精製鉱油、流動パラフィン、ポリブテン、 α -オレフィン、 α -オレフィンのオリゴマーまたはコオリゴマー、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル等があげられ、一種又は二種以上を併用することもできる。

【0022】

前記不揮発性液体及び/又は難揮発性液体には、ゲル化剤を添加して好適な粘度まで増粘させることが好ましく、表面を疎水処理したシリカ、表面をメチル化処理した微粒子シリカ、珪酸アルミニウム、膨潤性雲母、疎水処理を施したベントナイトやモンモリロナイトなどの粘土系増粘剤、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属石鹸、トリベンジリデンソルビトール、脂肪酸アמיד、アמיד変性ポリエチレンワックス、水添ひまし油、脂肪酸デキストリン等のデキストリン系化合物、セルロース系化合物を例示できる。

更に、前記液状のインキ逆流防止体組成物と、固体のインキ逆流防止体を併用することもできる。

【実施例】

【0023】

以下の表にボールペン用水性インキ組成物の配合を示す。

なお、表中の数値は重量%を示す。

【0024】

10

20

30

40

【表 1】

原 料	注	実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
赤色染料	(1)	4.0						
青色染料水溶液	(2)		11.4					
カーボンブラック	(3)			2.0				
青色顔料	(4)				2.0			
可逆熱変色性顔料A						10.0		10.0
可逆熱変色性顔料B							10.0	
ポリビニルピロリドン	(5)			2.0	2.0			
2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアゾール		0.2	2.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
キサンタンガム		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
POE(20)POP(6)テトラデシルエーテル	(6)			3.0		3.0		
モノパルミチン酸POE(20)ソルビタン	(7)				5.0			
POE(40)セチルエーテル	(8)	2.0						
モノステアリン酸ポリエチレングリコール(25EO)	(9)		5.0					
POE(20)フィトステロール	(10)						5.0	
テトラオレイン酸POE(60)ソルビット	(11)							5.0
ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩	(12)			3.0			5.0	5.0
塩化カリウム					3.0			
ヨウ化カリウム						7.0		
潤滑剤	(13)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
トリエタノールアミン		0.7	2.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水		91.8	77.8	86.2	85.2	77.2	77.2	77.2

【 0 0 2 5 】

10

20

30

【表 2】

原 料	注	比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
赤色染料	(1)	4.0						
青色染料水溶液	(2)		11.4					
カーボンブラック	(3)			2.0				
青色顔料	(4)				2.0			
可逆熱変色性顔料 A						10.0		10.0
可逆熱変色性顔料 B							10.0	
ポリビニルピロリドン	(5)			2.0	2.0			
2, 5-ジメチルカプト-1, 3, 4-チフ ジアゾール		0.2		1.0				0.5
キサンタンガム		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
POE(20)POP(6)テトラデシルエーテル	(6)			3.0		3.0		
モノパルミチン酸POE(20)ソルビタン	(7)				5.0			
モノステアリン酸ポリエチレングリコール (25EO)	(9)		5.0					
POE(20)フィトステロール	(10)						5.0	
テトラオレイン酸POE(60)ソルビット	(11)							5.0
ナフタレンスルホン酸ナリニ縮合物の ナトリウム塩	(12)						5.0	
塩化カリウム					3.0			
潤滑剤	(13)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
トリエタノールアミン		0.7	2.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水		93.8	79.8	89.2	85.7	84.7	77.7	82.2

10

20

30

【 0 0 2 6 】

表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

(1) アイゼン (株) 製、商品名：フロキシシ

(2) ダイワ化成 (株) 製、商品名：ブリリアントブルー F C F - L、有効成分 3 5 %

(3) C . I . ピグメントブラック 7

(4) C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3

(5) B A S F 社製、商品名：ルビテック K - 3 0

(6) 日光ケミカルズ (株) 製、商品名：P E N - 4 6 2 0

(7) 日光ケミカルズ (株) 製、商品名：T P - 1 0

(8) 日光ケミカルズ (株) 製、商品名：B C - 4 0 T X

(9) 日光ケミカルズ (株) 製、商品名：M Y S - 2 5

(1 0) 日光ケミカルズ (株) 製、商品名：B P S - 2 0

(1 1) 日光ケミカルズ (株) 製、商品名：G O - 4 6 0

(1 2) 花王 (株) 製、商品名：デモール N

(1 3) 第一工業製薬 (株) 製、商品名：プライサーフ A L

40

【 0 0 2 7 】

表中の可逆熱変色性顔料は以下の方法により調製した。

可逆熱変色性顔料 A の調製

(イ) 電子供与性呈色性有機化合物として 3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - ヘキシルオキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - アザフタ

50

リド 2.0 部、(ロ)電子受容性化合物として 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) n - デカン 8.0 部、(ハ)前記(イ)、(ロ)の呈色反応をコントロールする反応媒体としてラウリン酸 - 4 - ベンジルオキシフェニルエチル 50.0 部からなる可逆熱変色性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族イソシアネートプレポリマー 30.0 部、酢酸エチル 40 部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、加温しながら攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン 2.5 部を攪拌しながら徐々に添加し、更に攪拌を続けて可逆熱変色性顔料の懸濁液を得た。

前記懸濁液から、遠心分離により可逆熱変色性顔料を単離し、青色から無色に変色する可逆熱変色性顔料を得た(固形分: 60%、平均粒子径: 3 μm)。

可逆熱変色性顔料は無色の状態から冷却すると 6 から青色に発色し始めて、- 2 で青色の完全発色状態となり、この状態から加温すると 56 から消色し始めて 70 で無色の完全消色状態となる変色挙動を示した。前記変色挙動は繰返し再現することができた。

前記可逆熱変色性顔料を予め - 2 以下に冷却して完全に発色させて着色剤として用いた。

可逆熱変色性顔料 B の調製

可逆熱変色性組成物の(イ)成分を 2 - (2 - クロロアニリノ) - 6 - ジ - n - ブチルアミノフルオラン 5.0 部、(ロ)成分を 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 5.0 部、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) n - デカン 10.0 部、(ハ)成分をカプリン酸 - 4 - ベンジルオキシフェニルエチル 50.0 部に変更した以外は可逆熱変色性顔料 A と同様の方法により黒色から無色に変色する可逆熱変色性顔料 B を得た(固形分: 60%、平均粒子径: 2 μm)。

可逆熱変色性顔料 B は無色の状態から冷却すると - 14 から黒色に発色し始めて、- 22 で黒色の完全発色状態となり、この状態から加温すると 32 から消色し始めて 58 で無色の完全消色状態となる変色挙動を示した。前記変色挙動は繰返し再現することができた。

前記可逆熱変色性顔料 B を予め - 22 以下に冷却して完全に発色させて着色剤として用いた。

【0028】

各実施例及び比較例で示した配合物を加温しながら攪拌した後、濾過することにより、ボールペン用水性インキ組成物が得られる。

【0029】

キャップ式ボールペンの作製

前記実施例 1、3、5、7 比較例 1、3、5、7 のインキ組成物を直径 0.5 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管に充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

前記ボールペンレフィルを軸筒に組み込み、ボールペンを得た。

なお、前記ボールペンはキャップを備えてなる。

【0030】

出沒式ボールペンの作製

前記実施例 2、4、6 比較例 2、4、6 のインキ組成物を直径 0.5 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管に充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

前記ボールペンレフィルを軸筒内に組み込み、出沒式ボールペンを得た。

なお、前記出沒式ボールペンは、ボールペンレフィルに設けられた筆記先端部が外気に晒された状態で軸筒内に収納されており、軸筒後端面に設けられた出沒機構(ノック機構)の作動によって軸筒開口部から筆記先端部が突出する構造である。

なお、前記可逆熱変色性顔料を着色剤として用いたインキ組成物を収容したボールペン

10

20

30

40

50

を用いて筆記して得られる筆跡は、S E B S 製ゴム等の摩擦具を用いて摩擦することにより消色させることができる。

【 0 0 3 1 】

耐ドライアップ性試験

前記のようにして得たボールペンを倒立状態（筆記先端部が下向き）で 2 5 で 6 0 日間放置した後、筆記を行ない、筆跡の状態を目視により観察した。

なお、キャップ式ボールペンについては、キャップを外した状態で試験を行った。

インキ吐出安定性試験

前記のようにして得たボールペンを 2 5 で 6 0 日間放置した後、J I S S 6 0 5 4 に準じて荷重 1 0 0 g、筆記速度 4 m / 分、筆記角度 7 0 ° の条件で筆記試験機にて筆記を行ない、1 0 0 m あたりのインキ消費量を算出した。

10

【 0 0 3 2 】

前記インキ組成物の各 x 値〔インキ中の水がインキ全量に対して 4 0 重量 % 蒸発した時の粘度 / 初期のインキ粘度（E 型回転粘度計、1 r p m、2 0 で測定）〕と耐ドライアップ性試験結果、インキ吐出安定性試験結果を以下の表に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 3】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
x (20℃)	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.5	0.2
耐ドライアップ性試験	○	○	○	○	○	○	○
インキ吐出安定性試験	○	○	○	○	○	○	○

20

【 0 0 3 4 】

【表 4】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
x (20℃)	2.8	0.1	2.9	0.2	0.1	0.2	2.7
耐ドライアップ性試験	×	○	×	○	○	○	×
インキ吐出安定性試験	○	×	○	×	×	×	○

30

【 0 0 3 5 】

尚、前記表中の判定結果は以下の通り。

耐ドライアップ試験

- ：かすれのない筆跡が得られる。
- ×

40

インキ吐出安定性試験

- ：インキ消費量の最大値と最小値の差が 1 0 m g 以下である。
- ×

【 0 0 3 6 】

出沒式ボールペンの作製

前記実施例 1 及び 2 のインキ組成物を直径 0 . 3 m m のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

前記複数のボールペンレフィルを軸筒（直径 1 0 . 5 m m ）内に組み込み、出沒機構の

50

作動によっていずれかのボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出沒する出沒式ボールペン（複合式ボールペン）を得た。

前記ボールペンを用いて前述の耐ドライアップ試験及びインキ吐出安定性試験を行った結果、耐ドライアップ試験においてははかすれのない筆跡が得られ、インキ吐出安定性試験においてはインキの安定した吐出が認められた。

【 0 0 3 7 】

出沒式ボールペンの作製

前記実施例 3 及び 4 のインキ組成物を直径 0 . 4 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフ

10

ィルを得た。
前記複数のボールペンレフィルを軸筒（直径 1 1 mm）内に組み込み、出沒機構の作動によっていずれかのボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出沒する出沒式ボールペン（複合式ボールペン）を得た。

前記ボールペンを用いて前述の耐ドライアップ試験及びインキ吐出安定性試験を行った結果、耐ドライアップ試験においてははかすれのない筆跡が得られ、インキ吐出安定性試験においてはインキの安定した吐出が認められた。

【 0 0 3 8 】

出沒式ボールペンの作製

前記実施例 1 のインキ組成物を直径 0 . 3 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

20

前記実施例 3 のインキ組成物を直径 0 . 4 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

前記複数のボールペンレフィルを軸筒（直径 1 0 mm）内に組み込み、出沒機構の作動によっていずれかのボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出沒する出沒式ボールペン（複合式ボールペン）を得た。

30

前記ボールペンを用いて前述の耐ドライアップ試験及びインキ吐出安定性試験を行った結果、耐ドライアップ試験においてははかすれのない筆跡が得られ、インキ吐出安定性試験においてはインキの安定した吐出が認められた。

【 0 0 3 9 】

出沒式ボールペンの作製

前記実施例 5 のインキ組成物を直径 0 . 5 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

前記実施例 6 のインキ組成物を直径 0 . 5 mm のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

40

前記複数のボールペンレフィルを軸筒（直径 1 0 mm）内に組み込み、出沒機構の作動によっていずれかのボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出沒する出沒式ボールペン（複合式ボールペン）を得た。

前記ボールペンを用いて前述の耐ドライアップ試験及びインキ吐出安定性試験を行った結果、耐ドライアップ試験においてははかすれのない筆跡が得られ、インキ吐出安定性試験においてはインキの安定した吐出が認められた。

なお、前記筆跡は、S E B S 製ゴム等の摩擦具を用いて摩擦することにより消色させる

50

ことができた。

【 0 0 4 0 】

出沒式ボールペンの作製

前記実施例 6 のインキ組成物を直径 0 . 4 m m のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

前記実施例 7 のインキ組成物を直径 0 . 5 m m のボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたインキ収容管にそれぞれ充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填してボールペンレフィルを得た。

10

前記複数のボールペンレフィルを軸筒（直径 1 0 m m ）内に組み込み、出沒機構の作動によっていずれかのボールペンレフィルの筆記先端部が軸筒前端開口部から出沒する出沒式ボールペン（複合式ボールペン）を得た。

前記ボールペンを用いて前述の耐ドライアップ試験及びインキ吐出安定性試験を行った結果、耐ドライアップ試験においてはかすれのない筆跡が得られ、インキ吐出安定性試験においてはインキの安定した吐出が認められた。

なお、前記筆跡は、S E B S 製ゴム等の摩擦具を用いて摩擦することにより消色させることができた。