

(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2007-246721

(P2007-246721A)

(43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/18 (2006.01)</b>	C09D 11/18	2C350
<b>C09D 17/00 (2006.01)</b>	C09D 17/00	4J037
<b>B43K 7/00 (2006.01)</b>	B43K 7/00	4J039

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-73038 (P2006-73038)	(71) 出願人	000111890
(22) 出願日	平成18年3月16日 (2006.3.16)		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	小野 義明
			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 KF03 KF05 NA11 NA19
			4J037 AA04 AA10 AA18 AA22 CB04
			CB07 CB17 CB28 CC11 CC13
			CC15 CC17 DD24 DD27 EE28
			EE46 FF23
			4J039 BC07 BC09 BC12 BC13 BC36
			BE02 BE12 CA03 EA41 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、初期及び経時後の書き出しが良好であると共に、筆跡のかすれを生じることなく、安定した筆記性能を持続させることができ、継続して良好な筆跡を形成でき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。

【解決手段】 着色剤と、水と、水溶性有機溶剤と、剪断減粘性付与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1～20重量%であり、且つ、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重量%含有してな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。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

着色剤と、水と、水溶性有機溶剤と、剪断減粘性付与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 1 ~ 20 重量%であり、且つ、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 重量%含有してなるボールペン用水性インキ組成物。

**【請求項 2】**

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 90 ~ 100 重量%含有してなる請求項 1 記載のボールペン用水性インキ組成物。

**【請求項 3】**

前記溶解度パラメーターが 8 ~ 11 の水溶性有機溶剤は、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から選ばれる請求項 1 又は 2 記載のボールペン用水性インキ組成物。

**【請求項 4】**

前記剪断減粘性付与剤が多糖類である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のボールペン用水性インキ組成物。

**【請求項 5】**

前記剪断減粘性付与剤がキサンタンガム、ウェランガム、サクシノグリカンから選ばれる請求項 4 記載のボールペン用水性インキ組成物。

**【請求項 6】**

前記着色剤が染料である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のボールペン用水性インキ組成物。

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至 6 のいずれか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 8】**

請求項 1 乃至 6 のいずれか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。

**【請求項 9】**

ボールペン用水性インキ組成物後端面にインキ消費に伴って追従するインキ逆流防止体を配設してなる請求項 7 又は 8 記載のボールペン。

**【請求項 10】**

キャップを備えてなる請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載のボールペン

**【請求項 11】**

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のボールペン用水性インキ組成物をボールペンレフィル内に収容してなり、出沒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沒するキャップレスボールペン。

**【請求項 12】**

ボールペン用水性インキ組成物の後端面にインキ消費に伴って追従するインキ逆流防止体を配設してなる請求項 11 記載のキャップレスボールペン。

**【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。更に詳細には、ペン先における耐ドライアップ性能に優れた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】**

10

20

30

40

50

近年、ボールペンに収容されるインキ組成物は、環境問題や人体に対する安全性を配慮して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（例えば、特許文献1参照）。

しかし、前記剪断減粘性付与剤は耐ドライアップ性能を阻害することがあり、水溶性有機溶剤等の湿潤剤や尿素等の固体湿潤剤といった添加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るとしても、乾燥防止効果は不十分であり、しかも、インキ粘度が上昇してかすれ等の筆記不良を生じ易くなる。

具体的には、尿素を過度に添加すると、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、固形分が前記筆記先端部に析出する、所謂、花咲き現象を生じて見栄えが悪くなると共にかすれ等を生じる。更に、水溶性有機溶剤や尿素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などの弊害を生じ易くなる。

前述のように、インキ組成物の耐ドライアップ性を向上させる手段は多々存在するものの、筆跡のかすれや垂れ下がり等のボールペンに要求される他の性能の低下をもたらすことがあった。

更に、非筆記時に筆記先端部（ボールペンチップ）が常に大気中に開放された状態のキャップを要しない構成のボールペン（キャップレスボールペン）に使用する場合、耐ドライアップ性能は重要な要件となる。

【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、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。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、着色剤と、水と、水溶性有機溶剤と、剪断減粘性付与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1～20重量%であり、且つ、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重量%含有してな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90～100重量%含有してなること、前記溶解度パラメーターが8～11の水溶性有機溶剤は、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から選ばれること、前記剪断減粘性付与剤が多糖類であること、前記剪断減粘性付与剤がキサンタンガム、ウェランガム、サクシノグリカンから選ばれること、前記着色剤が染料であ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ル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キャップレスボールペン等を要件とする。

【発明の効果】

【0005】

本発明は、前記剪断減粘性付与剤と特定の水溶性有機溶剤の併用により、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

10

20

30

40

50

れ、初期及び経時後の書き出しが良好であると共に、筆跡のかすれを生じることなく、安定した筆記性能を持続させることができ、良好な筆跡を形成可能なボールペン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】

【0006】

本発明は、溶剤として水の他に水溶性有機溶剤をインキ組成物全量中1～20重量%含んでなり、且つ、水溶性有機溶剤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重量%、好ましくは90～100重量%含有する。

水溶性有機溶剤中の溶解度パラメーターが8～11の水溶性有機溶剤が80重量%未満では耐ドライアップ性の効果を十分に発現し難くなる。

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。

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t-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t-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。

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

10

20

30

40

50

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。

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、 $\epsilon$ -カプロラクタム等が挙げられる。

なお、前記溶解度パラメーターが8~11の水溶性有機溶剤と共に、他の有機溶剤を併用して用いることもできるが、水溶性有機溶剤全量中20重量%未満、好ましくは10重量%未満である。

本発明のボールペン用水性インキ組成物は、前記した溶解度パラメーターが8~11の水溶性有機溶剤を配合するため、他の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、従って、他の水溶性有機溶剤を添加しない、或いは、ごく少量が添加された系で有効な増粘抑制機能を発現できる。

なお、剪断減粘性付与剤と前記水溶性有機溶剤を含有するインキ組成物において、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 MD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以下であるとボールペンに収容して実用に供した際、耐ドライアップ性能に優れ、初期及び経時後の書き出しが良好であると共に、安定した筆記性能を持続させることができる。

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。

#### 【0007】

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。

#### 【0008】

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。

#### 【0009】

直接染料としては、

10

20

30

40

50

コンゴレッド (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)、  
 ダイレクトディープブラック 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。

#### 【0010】

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、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、

10

C. I. Pigment Blue 15:3B [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。

20

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。

#### 【0011】

30

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。

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。

40

#### 【0012】

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。

#### 【0013】

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

50

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、金属石鹼、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、エチレンオキサイド付加型カチオン活性剤、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、 $\alpha$ -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、インキの浸透性を向上させるフッ素系界面活性剤やノニオン系、アニオン系、カチオン系の界面活性剤、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。

10

20

30

40

50

#### 【0014】

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。

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型回転粘度計による100rpmにおけるインキ粘度が20~200mPa·s(25℃)を示し、且つ、剪断減粘性指数が0.1~0.8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。

#### 【0015】

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、ローカストピ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10万~15万の重合体、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8~12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0.1~20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溶解度パラメーターが8~11の水溶性有機溶剤を併用することにより、インキ中の水分が減少した際、剪断減粘性付与剤は半膨潤状態となり、その結果、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。

【0016】

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体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、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。

【0017】

本発明のボールペン用水性インキ組成物には、10糖以上の糖類を40重量%以上含んでなる糖混合物を含有させることができ、耐ドライアップ性能と共にインキの垂れ下がり防止性能を満足させることができる。

単糖や二糖は乾燥皮膜の形成が充分ではなく、吸水性が高いためにボールペンに適用した場合、筆記先端部を下向きで放置すると垂れ下がりが発生しやすい。また、3糖～8糖程度では、単糖や二糖に比べて吸水性は低くなるが、十分な垂れ下がり防止性能を得るには至らない。

前記糖類は分子量が大きくなるに従い吸湿性が低くなり、乾燥皮膜を形成し易くなることから、10糖以上の糖類を用いることによりキャップオフ性能を維持したままインキの垂れ下がり防止できる。

前記10糖以上の糖類としては、澱粉の酵素分解等によって得られる澱粉糖化物、又は、澱粉糖化物の末端基を還元した還元澱粉糖化物を用いることができる。

なお、澱粉を分解していくと、様々な重合度の糖類が生成するため、10糖以上の糖類のみを完全に単離することは技術的に困難であり、製造コストもかかってしまう。そこで9糖以下の糖類が存在する糖混合物において、前記10糖以上の糖類を40重量%以上含有することにより、前記性能を十分に発現させることができる。

前記糖混合物はインキ組成物全量に対して0.5～10.0重量%、好ましくは1.0～8.0重量%の範囲で配合される。0.5重量%未満では垂れ下がり防止効果が得られ難く、10.0重量%を超えるとインキの粘度が上昇して泣き出しやボテを生じたり、筆記時のインキ追従性を損なうことがある。

【0018】

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、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、パ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0.3～1.0mm、より好ましくは0.3～0.7mm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が用いられる。

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

10

20

30

40

50

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キャップレスボールペンに収容する場合、キャップレスボールペンの構造、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、ボールペンレフィルの筆記先端部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にすることにより、ボールペンレフィルの筆記先端部を軸筒前端開口部から出没させる構成を例示できる。

10

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レフィルの筆記先端部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レフィルの筆記先端部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、ボールペンレフィルの筆記先端部を軸筒前端開口部から出没させる構成を例示できる。

前記キャップレス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キャップレスボールペンであってもよい。

20

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。

#### 【0019】

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もできる。

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、 $\alpha$ -オレフィン、 $\beta$ -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。

30

#### 【0020】

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。

40

#### 【実施例】

##### 【0021】

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。

表中の数値は重量%を示し、溶剤名の後に記載した括弧内の数値は溶解度パラメーター(SP値)である。

##### 【0022】

【表 1】

原料	注	実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
黒色染料水溶液	(1)		30.0	30.0				
赤色染料	(2)				3.0	3.0	3.0	3.0
青色顔料分散体	(3)	20.0						
石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
潤滑剤	(4)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
キサントガム	(5)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エチレングリコールモノn-ブチルエーテル (9.8)		10.0						
エチレングリコールモノベンジルエーテル (10.8)					5.0			
ジエチレングリコールモノn-ヘキシルエーテル (9.7)			5.0					
プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル (8.9)				5.0				
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (9.2)						10.0		
乳酸ブチル (9.8)							5.0	
N,N-ジエチルアセトアミド (9.9)								10.0
水		69.0	64.0	64.0	91.0	86.0	91.0	86.0

10

20

【 0 0 2 3 】

【表 2】

原料	注	比較例					
		1	2	3	4	5	6
黒色染料水溶液	(1)		30.0	30.0			
赤色染料	(2)				3.0	3.0	3.0
青色顔料分散体	(3)	20.0					
石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
潤滑剤	(4)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
キサントガム	(5)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
グリセリン (16.5)		10.0					
エチレングリコール (14.5)			10.0				
ジエチレングリコール (12.1)				10.0			
N-メチル-2-ピロリドン (11.2)					10.0		
エチレングリコールモノメチルエーテル (11.6)						10.0	
1,3-ブタンジオール (12.8)							10.0
水		69.0	59.0	59.0	86.0	86.0	86.0

30

40

【 0 0 2 4 】

表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

( 1 ) オリエント化学工業 ( 株 ) 製、商品名：ウォーターブラック 1 0 0 - L、染料分 2 0 %

50

(2) アイゼン(株)製、商品名：フロキシシ

(3) 山陽色素(株)製、商品名：Sandy Super Blue GLL、顔料分22%

(4) ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのエタノールアミン塩、第一工業製薬(株)製、商品名：プライサーフM208B

(5) 三晶(株)製、商品名：ケルザン

【0025】

各実施例及び比較例で示した配合物を60で加温しながら、1時間ミキサーにて攪拌した後、冷却して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。

【0026】

ボールペンの作製

前記実施例1乃至3、比較例1乃至3のインキ組成物を直径0.5mm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。

【0027】

キャップレスボールペンの作製

前記実施例4乃至7、比較例4乃至6のインキ組成物を直径0.4mm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、キャップレスボールペンを得た。

なお、前記キャップレスボールペンは、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、軸筒後端部に設けられた出没機構(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。

【0028】

耐ドライアップ試験

前記のようにして得たボールペン及びキャップレスボールペンを倒立状態(筆記先端部が下向き)で25、60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、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。

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40重量%蒸発した時の粘度/初期のインキ粘度(E MD型粘度計、1rpm、20で測定)〕と耐ドライアップ試験結果を以下の表に示す。

【0029】

【表3】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
x 値	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
耐ドライアップ試験	○	◎	◎	○	○	◎	○

【0030】

10

20

30

40

【表 4】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
x 値	2.8	2.5	2.7	5.2	2.9	3.0
耐ドライアップ試験	×	×	×	×	×	×

## 【 0 0 3 1 】

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

：均一でかすれのない良好な筆跡が得られる。

：かすれのない筆跡が得られる。

×：筆跡にかすれが見られる。