

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月6日(06.08.2020)



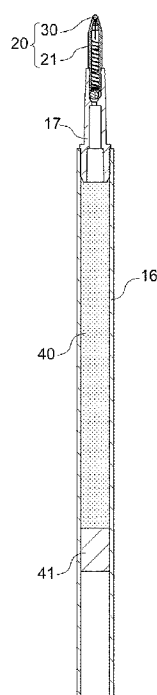
(10) 国際公開番号

WO 2020/158097 A1

- (51) 国際特許分類:
B43K 7/01 (2006.01) *C09D 11/18* (2006.01)
B43K 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/043699
- (22) 国際出願日: 2019年11月7日(07.11.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-014425 2019年1月30日(30.01.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱鉛筆株式会社
(**MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED**)
[JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井5丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大山 節(**OOYAMA, Misao**); 〒1408537
東京都品川区東大井5丁目2番3号
三菱鉛筆株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所
(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: WATER-BASED BALLPOINT PEN

(54) 発明の名称: 水性ボールペン



(57) Abstract: A water-based ballpoint pen 10 which is characterized by comprising: a ballpoint pen tip 20 that has a writing ball 30 which is formed from a mixture that contains chromium, molybdenum, a hard phase component which is composed of at least one substance that is selected from the group consisting of titanium carbide, titanium carbonitride and titanium nitride, and a binder phase component which is composed of at least one substance that is selected from the group consisting of cobalt and nickel; and an aqueous ink composition 40 which has a shear thinning viscosity index of 0.6 or less, while containing a gelling agent.

(57) 要約: 炭化チタン、炭窒化チタン及び窒化チタンからなる群のうちの少なくとも1つからなる硬質相成分、コバルト及びニッケルからなる群のうちの少なくとも1つからなる結合相成分、クロム、並びにモリブデン、を含有する混合物からなる筆記ボール30を有するボールペントップ20と、ゲル化剤を含有するとともに、剪断減粘指数が0.6以下である水性インク組成物40と、を備えることを特徴とする水性ボールペン10。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：水性ボールペン

技術分野

[0001] 本発明は、硬質相成分及び結合相成分を有する筆記ボールを備えた水性ボールペンに関する。

背景技術

[0002] ボールペンのボールを構成する材質として、実開昭52-106235号公報、特開2002-19366号公報及び特開2015-51571号公報のように、超硬合金やセラミックなどが広く知られている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] タングステンカーバイドを主体とした超硬合金から構成されるボールを用いたボールペンは広く知られている。また、これらのボールがボールペンの性能に与える影響も広く知られている。

[0004] また、主にチタンのような金属の炭化物や窒化物など硬質化合物の粉末を金属の結合材と混合して焼結した複合材料である、いわゆるサーメットと称される材質からなるボールを用いたボールペンでは、筆記をすることで、ボールを保持するボールペンチップのボール受座にチタン成分が堆積し、それにより引っかかり感のような筆記感の悪化がもたらされることがある。

[0005] 本開示の実施態様では、上記したようなサーメットを材質とする筆記ボールを用いた水性ボールペンにおいて、筆記によるチタン成分のボール受座への堆積の防止を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決すべく、本開示の第1の態様に係る水性ボールペンは、炭化チタン、炭窒化チタン及び窒化チタンからなる群のうちの少なくとも1つからなる硬質相成分、

コバルト及びニッケルからなる群のうちの少なくとも1つからなる結合相

成分、

クロム、並びに

モリブデン、

を含有する混合物からなる筆記ボールを有するボールペンチップと、

ゲル化剤を含有するとともに、剪断減粘指数が0.6以下である水性インク組成物と、

を備える。

[0007] また、本開示の第2の態様に係る水性ボールペンは、上記第1の態様の特徵に加え、前記ゲル化剤が多糖類である。

[0008] さらに、本開示の第3の態様に係る水性ボールペンは、上記第2の態様の特徵に加え、前記多糖類が、キサンタンガム、サクシノグリカン、ダイユータンガム及び酸化セルロースからなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である。

発明の効果

[0009] 上記のように構成されているので、本開示の実施態様は、いわゆるサーメットと称される材質で形成される筆記ボールを用いた水性ボールペンにおいて、筆記によるチタン成分がボール受座へ堆積することを防止することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施の形態に係る水性ボールペンを側面図で示す。

[図2]図1の水性ボールペンに用いられるリフィルを断面図で示す。

[図3]図2のリフィルに用いられるボールペンチップの先端付近を拡大断面図で示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の各実施形態を、図面を参照しつつ説明する。なお、各図に記された符号のうち、複数の図面において共通するものについては、以下の各図の説明において記述がない場合であっても同じ技術的意義を有するものである。また、各図面においては、図面の上側が先端側であり、図面の下側

が後端側である。

[0012] (1) 外観

図1は、第1実施形態に係る水性ボールペン10の側面図である。この水性ボールペン10は、後端に尾栓12が装着されている軸筒11の先端に、クリップ14を備えたキャップ13が装着された外観を呈している。

[0013] 図2は、図1の水性ボールペン10の軸筒11の内部に装着されるリフィル15の断面図である。リフィル15は、水性インク組成物40を収容する長軸円筒状のインク収容管16の先端に、継手17を介してボールペンチップ20が装着された構造を有する。ボールペンチップ20は、先端が先細に形成されたホルダー21の最先端に筆記ボール30が装着された構造を有する。水性インク組成物40の後端には、水性インク組成物40がリフィル15の後端から流出するのを防止するために、グリース状のフォロワー41が注入されている。このフォロワー41は、筆記によって水性インク組成物40が消費されていくのに伴い、先端方向へ追従していく。

[0014] 図3に、ボールペンチップ20先端付近の拡大断面図を示す。ボールペンチップ20は、円筒状の胴体部の先端が先細に縮径するように形成されたテーパ部27を有するホルダー21と、ホルダー21の内部に抱持される球状の筆記ボール30から構成されている。ホルダー21は、ボールペンチップ20の後端から穿孔されたバック孔28と、ホルダー21の先端付近の内周を切削して拡げて形成したボールハウス22と、ボールハウス22とバック孔28とを貫通するインク誘導孔26と、ボールハウス22の内周面先端とテーパ部27の先端とに挟まれた部位で、かつ、筆記ボール30の中心方向への塑性変形によってかしめられたカシメ部23から構成されている。ボールペンチップ20はさらに、ボールハウス22の底部に設けられ、かつ、インク誘導孔26の周囲に形成されたボール受座24と、ボール受座24とインク誘導孔26とを連絡するようにインク誘導孔26の周囲4箇所等に等配されたインク溝25とを有している。なお、インク溝25は水性インク組成物40の粘度等に応じて幅や数を変えてもよい。

[0015] ホルダー 21 の組み立ての際は、その先端からボールハウス 22 に、筆記ボール 30 を挿入する。そして、筆記ボール 30 の上部を後端方向に押圧することによって、ボール受座 24 を筆記ボール 30 の外形に沿って変形させる。その後、テーパ部 27 の先端にテーパ状のローラーを用いてかしめ加工を施してカシメ部 23 を設けることでホルダー 21 が形成される。

[0016] このホルダー 21 は、ビッカース硬度が 200～420 程度のステンレスから形成されている。ホルダー 21 の材料は、他に洋白、真鍮、又は黄銅などの金属や樹脂を用いて形成することもできるが、ビッカース硬度は 170～450 であることが望ましい。

[0017] さらに、ホルダー 21 は本実施の形態では、中実の線材からの切削加工にて形成されているが、線材からの切削加工に限定されず、たとえば中空状のパイプ材を塑性加工にて形成されてもよい。

[0018] (2) 筆記ボール 30

本実施形態の筆記ボール 30 は、主成分として炭化チタン (TiC)、炭窒化チタン (TiCN) 及び窒化チタン (TiN) からなる群のうちの少なくとも 1 つからなる硬質相成分と、コバルト (Co) 及びニッケル (Ni) からなる群のうちの少なくとも 1 つからなる結合相成分と、クロム (Cr) と、モリブデン (Mo) と、を含有する混合物からなる。この混合物は、いわゆるサーメットと称されるものである。ここで、上記にて言及されている金属元素に関しては、単体であっても、化合物であってもいずれでもよい。

[0019] 硬質相成分が筆記ボール 30 の全体に占める割合は 70 質量%以上であることが望ましい。なお、上記した以外の成分として前記混合物に炭化タングステン (WC) が含有される場合、その含有量は 15 質量%以下であることが望ましい。

[0020] そして、前記した硬質相成分、結合相成分、クロム及びモリブデンの材料粉末、並びにそれ以外の成分がある場合にはその成分の材料粉末を粉碎混合した混合物を、略球状に形成した後、焼結して球体に形成する。そして、得られた球体を、一定間隔に保持した 2 枚の砥石の間でダイヤモンドパウダー

とともに転がし、ボール表面 31 を鏡面に仕上げることで、筆記ボール 30 が形成される。このボール表面 31 のビッカース硬度 (Hv) は 1,600 ~ 2,000 である。

[0021] (3) 水性インク組成物 40

本実施形態の水性インク組成物 40 は、ゲル化剤を含有するとともに、剪断減粘指数が 0.6 以下である、いわゆるゲルインクである。

[0022] ゲル化剤としては、一般的に増粘剤として使用される物質であれば概ね使用可能である。そのような増粘剤としては、たとえば、カルボキシビニルポリマー又はアクリルポリマーなどが挙げられるが、キサンタンガム、サクシノグリカン、ダイユータンガム、酸化セルロース、グァーガム、カラギーナン、ペクチン、又はセルロース誘導体のような多糖類であることがより望ましい。

[0023] 水性インク組成物 40 の成分としてのゲル化剤は、ボール受座 24 に膜のような状態で存在することで、筆記ボール 30 の成分であるチタンの堆積が防止されるものと推察される。とりわけ、上記したような多糖類はボール受座 24 における膜が、多糖類以外の増粘剤に比べて厚くなるために、チタンの堆積がより効果的に防止されるものと推察される。

[0024] ゲル化剤の添加量については、ゲル化剤の種類により区々であるが、最終的な剪断減粘指数が 0.6 以下となるような量が水性インク組成物 40 に添加される。ここで、剪断減粘指数とは、水性インク組成物 40 におけるずり速度を D (sec^{-1}) としたときのずり応力を τ (mPa) とし、その際の見かけ粘度を η (mPa $\cdot$ sec) としたときに、下記式 1 における n として表される値である。

[0025] $\tau = \eta D^n$ (式 1)

[0026] ここで、上記式 1 において、 $n = 1$ である流体は、ずり応力がずり速度に比例する、いわゆるニュートン流体と称されるものである。本実施形態の水性インク組成物 40 はこの n が 0.6 以下であり、いわゆる擬塑性流体に相当するものである。

[0027] 剪断減粘指数 n の算出方法としては、以下の方法が挙げられる。たとえば、回転粘度計を用いて、任意の2通り以上のずり速度 D (s e c^{-1}) におけるずり応力 τ (m P a) を測定し、それらの対数を二次元平面上にプロットして得られる回帰直線としてのグラフの傾きが、上記式 1 を変形した下記式 2 における n として求められる。

$$[0028] \quad \log \tau = \log \eta + n \log D \quad (\text{式 } 2)$$

実施例

[0029] (1) 筆記ボール

下記の組成による5種類の筆記ボールを、前記した方法にて製造した。

[0030] (1-1) ボール1

以下の組成の混合物を、前記した方法にて筆記ボールとして形成したものをボール1とした。

T i C N (硬質相成分) : 70 質量%

N i : (結合相成分) 12 質量%

C r₃C₂ : 6 質量%

M o₂C : 12 質量%

なお、このボール1は、後述の実施例1、5及び6並びに比較例1、5及び6で使用した。

[0031] (1-2) ボール2

以下の組成の混合物を、前記した方法にて筆記ボールとして形成したものをボール2とした。

T i C N (硬質相成分) : 85 質量%

N i (結合相成分) : 8 質量%

C r₃C₂ : 3 質量%

M o : 4 質量%

なお、このボール2は、後述の実施例2及び比較例2で使用した。

[0032] (1-3) ボール3

以下の組成の混合物を、前記した方法にて筆記ボールとして形成したもの

をボール 3 とした。

T i N（硬質相成分）：85 質量%

N i（結合相成分）：8 質量%

C r₃C₂：3 質量%

M o：4 質量%

なお、このボール 3 は、後述の実施例 3 及び比較例 3 で使用した。

[0033]（1－4）ボール 4

以下の組成の混合物を、前記した方法にて筆記ボールとして形成したものをボール 4 とした。

T i C N（硬質相成分）：85 質量%

C o（結合相成分）：8 質量%

C r₃C₂：3 質量%

M o：4 質量%

なお、このボール 4 は、後述の実施例 4 及び比較例 4 で使用した。

[0034]（2）成分

下記の各実施例及び比較例において、各組成に示す成分として、ゲル化剤以外は下記の製品又は物質を使用した。

顔料：F U J I R E D 2510（富士色素）

顔料分散剤：J o n c r y l 60（B A S F J A P A N）

p H調整剤：トリエタノールアミン

防腐剤：バイオデン S（大和化学工業）

防錆剤：ベンゾトリアゾール

潤滑剤：R S－610（東邦化学工業）

水溶性有機溶剤：プロピレングリコール

水：イオン交換水

[0035]（3）ゲル化剤

各実施例及び比較例において使用したゲル化剤は、以下のとおりである。

キサンタンガム：ケルザン A R（三晶）

サクシノグリカン：レオザン（ソルベイ日華）

ダイユータンガム：KELCO-VIS DGF（KELCO）

酸化セルロース：レオクリスタ C-2SP（第一工業製薬）

カルボキシビニルポリマー：ハイビスワコー104（富士フィルム和光純薬）

アクリルポリマー：TT-615（ロームアンドハース）

[0036] （４）共通成分の組成

実施例１～５及び比較例１～５における共通成分の組成は以下のとおりである。

顔料：８．０質量％

顔料分散剤：６．０質量％

pH調整剤：１．４質量％

防腐剤：０．２質量％

防錆剤：０．３質量％

潤滑剤：０．２質量％

水溶性有機溶剤：１５．０質量％

共通成分合計：３１．１質量％

[0037] （５）実施例

各実施例の水性インク組成物の組成は、以下のとおりであった。

[0038] （５－１）実施例１

共通成分：３１．１質量％

ゲル化剤（キサントガム）：０．４質量％

水：６８．５質量％

[0039] （５－２）実施例２

共通成分：３１．１質量％

ゲル化剤（サクシノグリカン）：０．３８質量％

水：６８．５２質量％

[0040] （５－３）実施例３

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（ダイユータンガム）：0.3質量%

水：68.6質量%

[0041] (5-4) 実施例4

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（酸化セルロース）：1.0質量%

水：67.9質量%

[0042] (5-5) 実施例5

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（カルボキシビニルポリマー）：0.34質量%

水：68.56質量%

[0043] (5-6) 実施例6

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（アクリルポリマー）：1.5質量%

水：67.4質量%

[0044] (6) 比較例

各比較例の水性インク組成物の組成は、以下のとおりであった。

[0045] (6-1) 比較例1

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（キサンタンガム）：0.1質量%

水：68.8質量%

[0046] (6-2) 比較例2

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（サクシノグリカン）：0.05質量%

水：68.85質量%

[0047] (6-3) 比較例3

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（ダイユータンガム）：0.02質量%

水：68.88質量%

[0048] (6-4) 比較例4

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（酸化セルロース）：0.25質量%

水：68.65質量%

[0049] (6-5) 比較例5

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（カルボキシビニルポリマー）：0.12質量%

水：68.78質量%

[0050] (6-6) 比較例6

共通成分：31.1質量%

ゲル化剤（アクリルポリマー）：0.6質量%

水：68.3質量%

[0051] (7) 剪断減粘性指数

剪断減粘性指数（ n ）は、E型回転粘度計（VISCOMETER RE 215、東機産業）を用いて、下記の条件にて測定した。

コーン角：1° 34' × R24

測定モード：スロープ測定

回転速度（ずり速度）：1 rpm (3.83 sec^{-1}) ~ 100 rpm (383 sec^{-1})

上昇時間設定：56 sec

測定温度：25℃

[0052] (8) 評価方法及び評価基準

上記した各種筆記ボールを装着したボールペンチップと、上記した各実施例又は比較例の水性インク組成物を収容したリフィルとを備えた、各実施例及び比較例に係る水性ボールペンを調整した。これらの水性ボールペンにつき、JIS S6054-2000の規定に基づき機械筆記を400m行った後、ボールペンチップのボール受座を実体顕微鏡下で観察し、以下の基準

にてチタン粒子の堆積を評価した。

A：チタン粒子の堆積は認められなかった。

B：チタン粒子の堆積が一部において認められた。

C：チタン粒子の堆積が全体的に認められた。

[0053] (9) 結果

上記評価方法による結果を、各実施例及び比較例の概要とともに下記表 1 に示す。

[0054] [表1]

実施例／ 比較例	水性インク組成物			筆記ボール	評価
	ゲル化剤	含有量 (質量%)	剪断減粘指数 (n)		
実施例1	キサンタンガム	0.4	0.31	ボール1	A
実施例2	サクシノグリカン	0.38	0.36	ボール2	A
実施例3	ダイユータンガム	0.3	0.40	ボール3	A
実施例4	酸化セルロース	1	0.45	ボール4	A
実施例5	カルボキシビニルポリマー	0.34	0.53	ボール1	B
実施例6	アクリルポリマー	1.5	0.58	ボール1	B
比較例1	キサンタンガム	0.1	0.68	ボール1	C
比較例2	サクシノグリカン	0.05	0.82	ボール2	C
比較例3	ダイユータンガム	0.02	0.77	ボール3	C
比較例4	酸化セルロース	0.25	0.89	ボール4	C
比較例5	カルボキシビニルポリマー	0.12	0.90	ボール1	C
比較例6	アクリルポリマー	0.6	0.74	ボール1	C

[0055] (9-1) 実施例1 及び比較例1

実施例1の水性ボールペンでは、ゲル化剤としてキサンタンガムを0.4質量%含有することで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.31と0.6以下であった。この水性インク組成物を収容し、筆記ボールとしてボール1を使用した実施例1の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がAと極めて優れていた。

[0056] 一方、比較例1の水性ボールペンでは、同じゲル化剤の含有量が実施例1より少ない0.1質量%であったことで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.68と0.6を上回った。この水性インク組成物を収容し、実

施例 1 と同じ筆記ボールを使用した比較例 1 の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価が C と実施例 1 より劣っていた。

[0057] なお、実施例 1 及び比較例 1 で使用されたボール 1 は、硬質相成分として TiCN を 70 質量%、及び、結合相成分として Ni を 12 質量%それぞれ含有するものである。そして、同じゲル化剤の含有量が少ない以外は実施例 1 と同条件の比較例 1 の水性ボールペンで評価が実施例 1 よりも劣っていた。このことから、ゲル化剤としてのキサンタンガムの含有量を多くして剪断減粘指数 (n) を 0.6 以下にすることにより、硬質相成分であるチタン粒子のボール受座への堆積が防止されていることが明らかに認められた。

[0058] (9-2) 実施例 2 及び比較例 2

実施例 2 の水性ボールペンでは、ゲル化剤としてサクシノグリカン を 0.38 質量%含有することで、水性インク組成物の剪断減粘指数 (n) は 0.36 と 0.6 以下であった。この水性インク組成物を収容し、筆記ボールとしてボール 2 を使用した実施例 2 の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価が A と極めて優れていた。

[0059] 一方、比較例 2 の水性ボールペンでは、同じゲル化剤の含有量が実施例 2 より少ない 0.05 質量%であったことで、水性インク組成物の剪断減粘指数 (n) は 0.82 と 0.6 を上回った。この水性インク組成物を収容し、実施例 2 と同じ筆記ボールを使用した比較例 2 の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価が C と実施例 2 より劣っていた。

[0060] なお、実施例 2 及び比較例 2 で使用されたボール 2 は、硬質相成分として TiCN を 85 質量%、及び、結合相成分として Ni を 8 質量%それぞれ含有するものである。そして、同じゲル化剤の含有量が少ない以外は実施例 2 と同条件の比較例 2 の水性ボールペンで評価が実施例 2 よりも劣っていた。このことから、ゲル化剤としてのサクシノグリカンの含有量を多くして剪断減粘指数 (n) を 0.6 以下にすることにより、硬質相成分であるチタン粒子のボール受座への堆積が防止されていることが明らかに認められた。

[0061] (9-3) 実施例 3 及び比較例 3

実施例3の水性ボールペンでは、ゲル化剤としてダイユータンガムを0.3質量%含有することで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.40と0.6以下であった。この水性インク組成物を収容し、筆記ボールとしてボール3を使用した実施例3の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がAと極めて優れていた。

[0062] 一方、比較例3の水性ボールペンでは、同じゲル化剤の含有量が実施例3より少ない0.02質量%であったことで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.77と0.6を上回った。この水性インク組成物を収容し、実施例3と同じ筆記ボールを使用した比較例3の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がCと実施例3より劣っていた。

[0063] なお、実施例3及び比較例3で使用されたボール3は、硬質相成分としてTiNを85質量%、及び、結合相成分としてNiを8質量%それぞれ含有するものである。そして、同じゲル化剤の含有量が少ない以外は実施例3と同条件の比較例3の水性ボールペンで評価が実施例3よりも劣っていた。このことから、ゲル化剤としてのダイユータンガムの含有量を多くして剪断減粘指数(n)を0.6以下にすることにより、硬質相成分であるチタン粒子のボール受座への堆積が防止されていることが明らかに認められた。

[0064] (9-4) 実施例4及び比較例4

実施例4の水性ボールペンでは、ゲル化剤として酸化セルロースを1質量%含有することで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.45と0.6以下であった。この水性インク組成物を収容し、筆記ボールとしてボール4を使用した実施例4の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がAと極めて優れていた。

[0065] 一方、比較例4の水性ボールペンでは、同じゲル化剤の含有量が実施例4より少ない0.25質量%であったことで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.89と0.6を上回った。この水性インク組成物を収容し、実施例4と同じ筆記ボールを使用した比較例4の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がCと実施例4より劣っていた。

[0066] なお、実施例4及び比較例4で使用されたボール4は、硬質相成分としてTiCNを85質量%、及び、結合相成分としてCoを8質量%それぞれ含有するものである。そして、同じゲル化剤の含有量が少ない以外は実施例4と同条件の比較例4の水性ボールペンで評価が実施例4よりも劣っていた。このことから、ゲル化剤としての酸化セルロースの含有量を多くして剪断減粘指数(n)を0.6以下にすることにより、硬質相成分であるチタン粒子のボール受座への堆積が防止されていることが明らかに認められた。

[0067] (9-5) 実施例5及び比較例5

実施例5の水性ボールペンでは、ゲル化剤としてカルボキシビニルポリマーを0.34質量%含有することで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.53と0.6以下であった。この水性インク組成物を収容し、筆記ボールとしてボール1を使用した実施例5の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がBと優れていた。

[0068] 一方、比較例5の水性ボールペンでは、同じゲル化剤の含有量が実施例5より少ない0.12質量%であったことで、水性インク組成物の剪断減粘指数(n)は0.90と0.6を上回った。この水性インク組成物を収容し、実施例5と同じ筆記ボールを使用した比較例5の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がCと実施例5より劣っていた。

[0069] なお、実施例5及び比較例5で使用されたボール1は、硬質相成分としてTiCNを70質量%、及び、結合相成分としてNiを12質量%それぞれ含有するものである。そして、同じゲル化剤の含有量が少ない以外は実施例5と同条件の比較例5の水性ボールペンで評価が実施例5よりも劣っていた。このことから、ゲル化剤としてのカルボキシビニルポリマーの含有量を多くして剪断減粘指数(n)を0.6以下にすることにより、硬質相成分であるチタン粒子のボール受座への堆積が軽減されていることが明らかに認められた。

[0070] (9-6) 実施例6及び比較例6

実施例6の水性ボールペンでは、ゲル化剤としてアクリルポリマーを1.

5質量%含有することで、水性インク組成物の剪断減粘指数（ n ）は0.58と0.6以下であった。この水性インク組成物を収容し、筆記ボールとしてボール1を使用した実施例6の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がBと優れていた。

[0071] 一方、比較例6の水性ボールペンでは、同じゲル化剤の含有量が実施例6より少ない0.6質量%であったことで、水性インク組成物の剪断減粘指数（ n ）は0.74と0.6を上回った。この水性インク組成物を収容し、実施例6と同じ筆記ボールを使用した比較例6の水性ボールペンでは、チタン粒子の堆積に関する評価がCと実施例6より劣っていた。

[0072] なお、実施例6及び比較例6で使用されたボール1は、硬質相成分としてTiCNを70質量%、及び、結合相成分としてNiを12質量%それぞれ含有するものである。そして、同じゲル化剤の含有量が少ない以外は実施例6と同条件の比較例6の水性ボールペンで評価が実施例6よりも劣っていた。このことから、ゲル化剤としてのアクリルポリマーの含有量を多くして剪断減粘指数（ n ）を0.6以下にすることにより、硬質相成分であるチタン粒子のボール受座への堆積が軽減されていることが明らかに認められた。

[0073] （9-7）ゲル化剤の種類

なお、実施例1、実施例2、実施例3及び実施例4の水性インク組成物において使用されたゲル化剤はそれぞれ、キサンタンガム、サクシノグリカン、ダイユータンガム及び酸化セルロースであり、これらはいずれも多糖類である。一方、実施例5及び実施例6の水性インク組成物において使用されたゲル化剤はそれぞれ、カルボキシビニルポリマー及びアクリルポリマーであり、これらはいずれも多糖類ではない。そして、上記表1より、水性インク組成物のゲル化剤として多糖類を用いた実施例1～4の評価はAと、ゲル化剤として多糖類以外を用いた実施例5及び6の評価Bを上回った。このことにより、ゲル化剤としては、多糖類がより優れていると推察される。

産業上の利用可能性

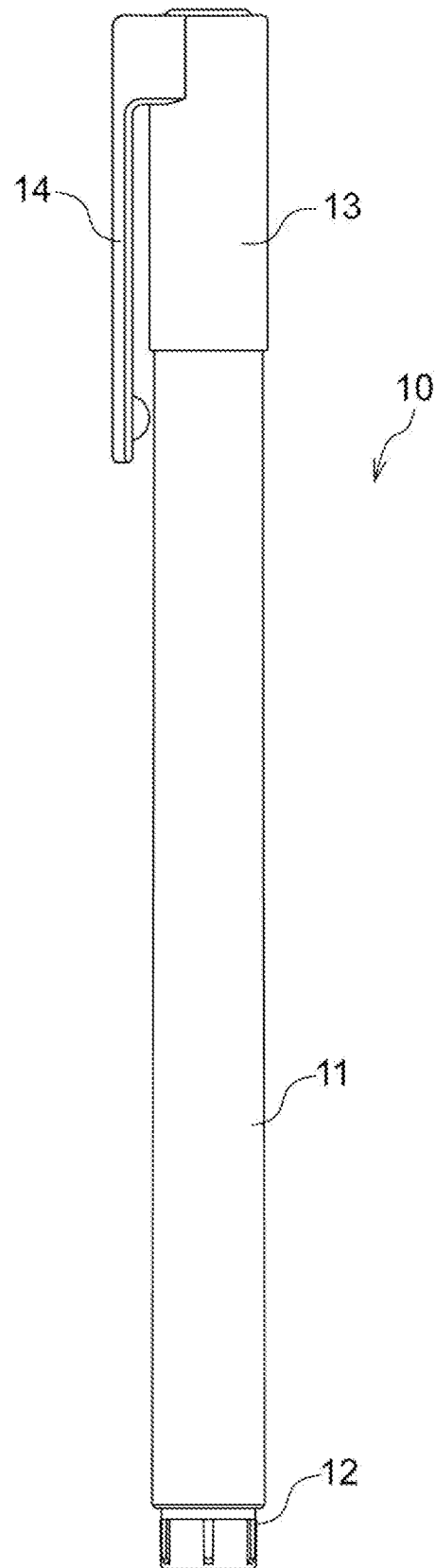
[0074] 本発明は、硬質相成分及び結合相成分を有する筆記ボールを備えたゲルイ

ンクボールペンに利用可能である。

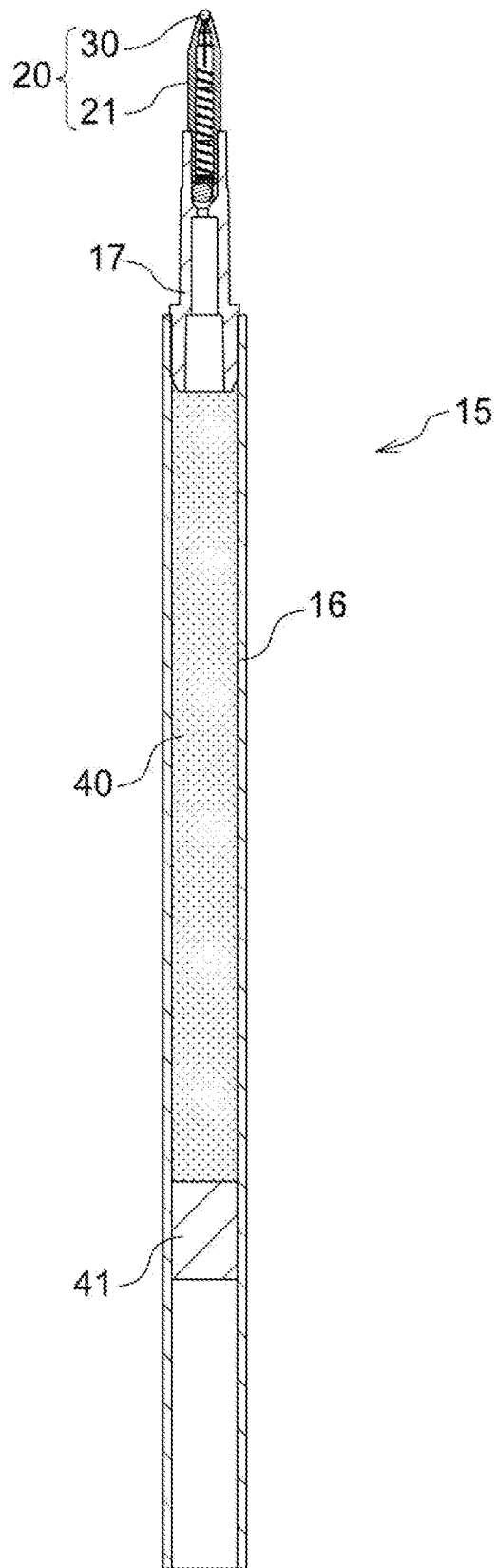
請求の範囲

- [請求項1] 炭化チタン、炭窒化チタン及び窒化チタンからなる群のうちの少なくとも1つからなる硬質相成分、
- コバルト及びニッケルからなる群のうちの少なくとも1つからなる結合相成分、
- クロム、並びに
- モリブデン、
- を含有する混合物からなる筆記ボールを有するボールペンチップと、
- ゲル化剤を含有するとともに、剪断減粘指数が0.6以下である水性インク組成物と、
- を備える水性ボールペン。
- [請求項2] 前記ゲル化剤が多糖類である、請求項1に記載の水性ボールペン。
- [請求項3] 前記多糖類が、キサントガム、サクシノグリカン、ダイユータンガム及び酸化セルロースからなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である、請求項2に記載の水性ボールペン。

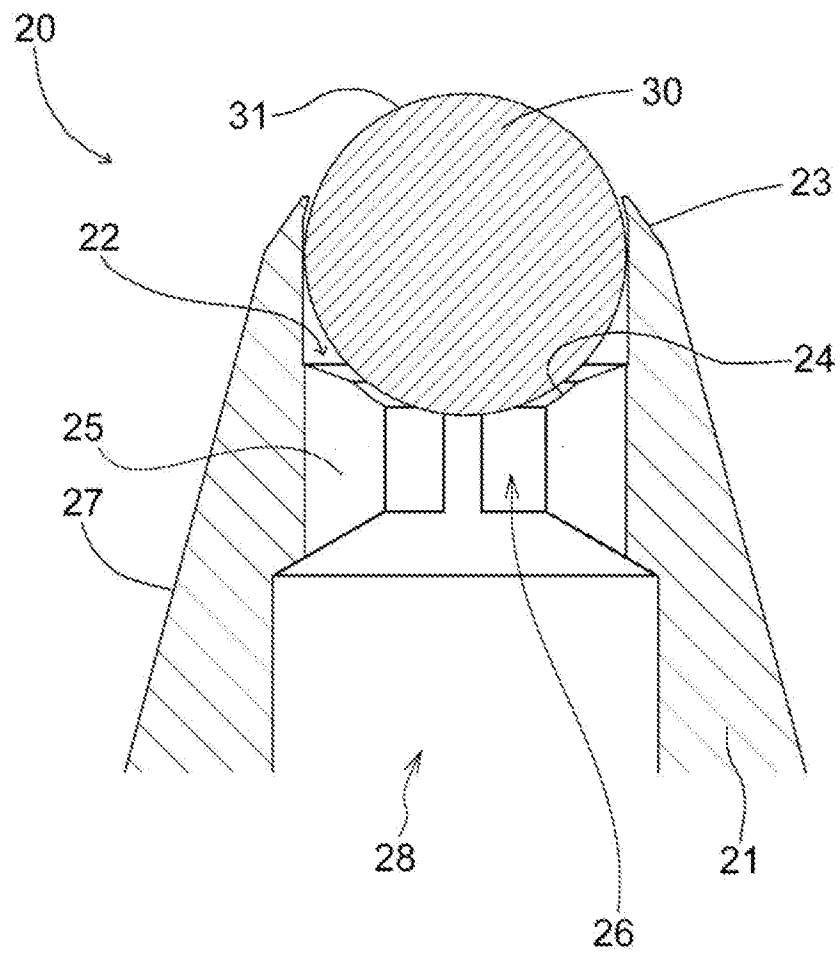
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B43K7/01 (2006.01) i, B43K1/08 (2006.01) i, C09D11/18 (2006.01) i

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. Cl. B43K7/01, B43K1/08, C09D11/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-526974 A (SANDVIK A.B.) 25 December 2001, paragraphs [0001]-[0008] & US 6375707 B1, column 1, line 35 to column 3, line 20 & EP 1042522 A1 & CN 1283236 A & KR 10-2001-0033403 A	1-3
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 11031/1976 (Laid-open No. 106235/1977) (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 12 August 1977, page 1, line 6 to page 2, line 18 (Family: none)	1-3
Y	JP 2006-334861 A (PENTEL CO., LTD.) 14 December 2006, paragraphs [0004], [0005], [0014], [0018]-[0063] (Family: none)	1-3



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 application or patent 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
20.12.2019

Date of mailing of the international search report
07.01.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-501914 A (THE GILLETTE COMPANY) 30 July 1987, page 3, upper left column, line 13 to page 7, upper left column, line 9 & US 4671691 A, column 2, line 10 to column 6, line 40 & WO 86/04345 A1 & CA 1263504 A	1-3
A	US 3746456 A (THE PARKER PEN COMPANY) 17 July 1973 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B43K7/01(2006.01)i, B43K1/08(2006.01)i, C09D11/18(2006.01)i

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.Cl. B43K7/01, B43K1/08, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

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 請求項の番号
Y	JP 2001-526974 A (サンドビック アクティエポラーク) 2001.12.25, [0001]-[0008] & US 6375707 B1, 第1欄第35行-第3欄第20行 & EP 1042522 A1 & CN 1283236 A & KR 10-2001-0033403 A	1-3
Y	日本国実用新案登録出願 51-11031 号(日本国実用新案登録出願公開 52-106235 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム (三菱鉛筆株式会社) 1977.08.12, 第1頁第6行-第 2頁第18行 (ファミリーなし)	1-3

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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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

20.12.2019

国際調査報告の発送日

07.01.2020

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 100-8915

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)

中澤 俊彦

2 C

9 2 2 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 2006-334861 A (ぺんてる株式会社) 2006. 12. 14, [0004]-[0005], [0014], [0018]-[0063] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 62-501914 A (ザ ジレット カンパニー) 1987. 07. 30, 第 3 頁 左上欄第 13 行-第 7 頁左上欄第 9 行 & US 4671691 A, 第 2 欄第 10 行-第 6 欄第 40 行 & WO 86/04345 A1 & CA 1263504 A	1-3
A	US 3746456 A (THE PARKER PEN COMPANY) 1973. 07. 17 (ファミリー なし)	1-3