

(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2014-140982

(P2014-140982A)

(43) 公開日 平成26年8月7日(2014.8.7)

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

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-9621 (P2013-9621)	(71) 出願人	303022891 株式会社パイロットコーポレーション 東京都中央区京橋二丁目6番21号
(22) 出願日	平成25年1月22日 (2013.1.22)	(72) 発明者	大野 貴史 神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株 株式会社パイロットコーポレーション内
		(72) 発明者	秋山 和彦 神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株 株式会社パイロットコーポレーション内
		(72) 発明者	鈴木 展子 神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株 株式会社パイロットコーポレーション内
		Fターム(参考)	2C350 GA03 HA09 HA10 KF01 NA01 NA19 NA21 NC44 4J039 AE11 BA06 BC56 BD04 BE01 BE22 BE23 CA06 GA27

(54) 【発明の名称】 水性ボールペン

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、筆跡が金属光沢性に優れ、ボール座の摩耗を抑制した水性ボールペンを提供することである。

【解決手段】本発明は、インキ収容筒の先端部にボール径0.5mm以下のボールを回転自在に抱持したボールペンチップを直接又はチップホルダーを介して装着し、前記インキ収容筒の内部に少なくとも、水、金属粉顔料、剪断減粘性付与剤を含有し、前記金属粉顔料がインキ組成物全量に対し0.1~10.0質量%であり、20℃環境下において剪断速度0.001(sec⁻¹)でインキ粘度が1000~5000(Pa・s)である水性ボールペン用インキ組成物を直接収容してなる水性ボールペンレフィルを軸筒内に配設してなる水性ボールペンであって、前記ボールの軸方向の移動量が30~50μmであり、20℃環境下において100mあたりのインキ消費量が100~250(mg/100m)であることを特徴とする水性ボールペン。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インキ収容筒の先端部にボール径 0.5 mm 以下のボールを回転自在に抱持したボールペンチップを直接又はチップホルダーを介して装着し、前記インキ収容筒の内部に少なくとも、水、金属粉顔料、剪断減粘性付与剤を含有し、前記金属粉顔料がインキ組成物全量に対し 0.1 ~ 10.0 質量%であり、20 環境下において剪断速度 $0.001 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ でインキ粘度が $1000 \sim 5000 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$ である水性ボールペン用インキ組成物を直接収容してなる水性ボールペンレフィルを軸筒内に配設してなる水性ボールペンであって、前記ボールの軸方向の移動量が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、20 環境下において 100 m あたりのインキ消費量が $100 \sim 250 \text{ (mg / 100 m)}$ であることを特徴とする水性ボールペン。

10

【請求項 2】

前記金属粉顔料の表面に形成した分子膜の表面張力を $A \text{ (mN/m)}$ 、前記水性ボールペン用インキ組成物の表面張力を $B \text{ (mN/m)}$ とした場合、 $A > B$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性ボールペン。

【請求項 3】

前記金属粉顔料のアスペクト比が 10 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水性ボールペン。

【請求項 4】

前記水性ボールペン用インキ組成物に界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の水性ボールペン。

20

【請求項 5】

前記水性ボールペン用インキ組成物の pH が 20 環境下において 7 ~ 10 であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の水性ボールペン。

【請求項 6】

前記水性ボールペンが、前記水性ボールペンレフィルを軸筒内に摺動自在に配設し、前記ボールペンチップのチップ先端部を前記軸筒先端部から出没可能とした出没式の水性ボールペンであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の水性ボールペン。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性ボールペンに関し、さらに詳細としては、筆跡が金属光沢性に優れ、ボール座の摩耗を抑制した水性ボールペンに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、金属光沢性を有する水性ボールペンに関しては、アルミニウム粉などの金属粉顔料を用いて、良好な金属光沢性を有する筆跡を得ていた。

【0003】

こうした先行技術として、アルミニウム粉を用いたものとしては、特開平 8 - 151547 号公報「水性金属光沢色インキ」、金属粉に着色顔料を吸着させてなる着色メタリック顔料を用いたものとしては、WO 98 / 40441 号公報「金属光沢を有する直詰め水性ボールペン用インキ」、フレーク状ガラスが金属などで被覆された構造からなるガラスフレーク顔料を用いたものとして、特開 2001 - 262014 号公報「光輝性水性インキ組成物」が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】「特開平 8 - 151547 号公報」

50

【特許文献2】「W O 9 8 / 4 0 4 4 1号公報」

【特許文献3】「特開2001-262014号公報」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1、2のように、アルミニウム粉や着色メタリック顔料を用いたものは、ある程度の金属光沢性は得られるが十分ではなく、所望する金属光沢性が得られず、金属粉顔料の添加量を増やす試みをしたが、長期間の経時において、顔料沈降が発生する問題や、また、特許文献3のように、ガラスフレーク顔料を用いたものは、金属光沢性は良好となるが、金属などで被覆されているため、ボール座の摩耗による筆記不良の問題を抱えていた。

10

【0006】

特に、ボール径が0.5mm以下の水性ボールペンにおいて、従来のインキ消費量が少なくなるように抑えるため、金属粉顔料の量も少なく、筆跡幅も狭く、所望の金属光沢性が得られづらい。さらにボール径が0.5mm以下である小径ボールを用いると、同一距離の筆記をする場合にボールの直径が小さいほどボールの回転数が多くなるので、ボール座の摩耗が激しく、筆記不良の原因となり、小径ボールにすると新たな課題が発生する。そこで、本発明では、ボール径が0.5mm以下の水性ボールペンにおいて、上記の課題を解決するものとする。

【0007】

20

本発明の目的は、ボール径が0.5mm以下の水性ボールペンにおいて、筆跡が金属光沢性に優れ、ボール座の摩耗を抑制した水性ボールペンを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記課題を解決するために、

「1. インキ収容筒の先端部にボール径0.5mm以下のボールを回転自在に抱持したボールペンチップを直接又はチップホルダーを介して装着し、前記インキ収容筒の内部に少なくとも、水、金属粉顔料、剪断減粘性付与剤を含有し、前記金属粉顔料がインキ組成物全量に対し0.1~10.0質量%であり、20℃環境下において剪断速度0.001(sec^{-1})でインキ粘度が1000~5000($\text{Pa}\cdot\text{s}$)である水性ボールペン用インキ組成物を直接収容してなる水性ボールペンレフィルを軸筒内に配設してなる水性ボールペンであって、前記ボールの軸方向の移動量が30~50 μm であり、20℃環境下において100mあたりのインキ消費量が100~250($\text{mg}/100\text{m}$)であることを特徴とする水性ボールペン。

30

2. 前記金属粉顔料の表面に形成した分子膜の表面張力をA(mN/m)、前記水性ボールペン用インキ組成物の表面張力をB(mN/m)とした場合、A<Bであることを特徴とする第1項に記載の水性ボールペン。

3. 前記金属粉顔料のアスペクト比が1~50であることを特徴とする第1項または第2項に記載の水性ボールペン。

4. 前記水性ボールペン用インキ組成物に界面活性剤を含有することを特徴とする第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の水性ボールペン。

40

5. 前記水性ボールペン用インキ組成物のpHが20℃環境下において7~10であることを特徴とする第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の水性ボールペン。

6. 前記水性ボールペンが、前記水性ボールペンレフィルを軸筒内に摺動自在に配設し、前記ボールペンチップのチップ先端部を前記軸筒先端部から出沒可能とした出沒式の水性ボールペンであることを特徴とする第1項ないし第5項のいずれか1項に記載の水性ボールペン。」である。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、ボール径が0.5mm以下の水性ボールペンにおいて、筆跡が金属光沢性に

50

優れ、ボール座の摩耗を抑制して良好な筆跡である水性ボールペンを提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の第1の特徴は、ボール径0.5mm以下の水性ボールペンで、少なくとも水、金属粉顔料、剪断減粘性付与剤を含有し、金属粉顔料がインキ組成物全量に対し0.1~10.0質量%であり、20℃環境下において剪断速度0.001(sec⁻¹)でインキ粘度が1000~5000(Pa·s)である水性ボールペン用インキ組成物を用いることである。

【0011】

本発明では、着色剤としては、金属粉顔料を用いるが、金属粉顔料はインキ組成物全量に対し0.1~10.0質量%とするが、これは、0.1質量%未満だと所望の金属光沢性が得られづらく、10.0質量%を越えると、ボール座の摩耗を抑制がしづらいためである。より好ましくは、インキ組成物全量に対し1.0~5.0質量%であり、これは、1.0質量%以上だと、金属光沢性が得られやすく、5.0質量%以下だと、よりボール座の摩耗を抑制しやすいためである。

【0012】

また、金属粉顔料を分散安定させるには、剪断減粘性付与剤を含有して、20℃環境下において剪断速度0.001(sec⁻¹)でインキ粘度については、1000~5000(Pa·s)が好ましい。これは、1000(Pa·s)未満だと、金属粉顔料の分散安定性が得られづらく、5000(Pa·s)を越えると、金属粉顔料が筆跡表面に浮かびづらいため、筆跡の金属光沢性が十分に得られづらいためである。また、筆跡の金属光沢性を考慮すれば、インキ粘度は、3000(Pa·s)以下が好ましく、これは20℃環境下において100mあたりのインキ消費量が100~250(mg/100m)であることが好ましいため、そのため、インキ粘度は、1000~3000(Pa·s)がより好ましい。

【0013】

金属粉顔料については、筆跡に良好な金属光沢性が得られれば、アルミニウム粉、真鍮粉、ステンレス鋼粉、ブロンズ粉などの金属光沢性を有する鱗片状の金属粉顔料を少なくとも含んでいれば良く、それらの金属粉顔料に着色剤を吸着した金属粉顔料などでも良い。また、アルミニウム粉などの前記金属粉顔料を界面活性剤、樹脂、溶剤などで加工処理して分散させても良く、ペースト状にした顔料分散体や液体状の金属粉顔料分散体などにしても良い。また、アルミニウム粉などの前記金属粉顔料をワックス、界面活性剤、樹脂などで加工処理をするが、溶剤を含有していない固形状金属粉顔料などにしても良い。

【0014】

また、剪断減粘性付与剤としては、架橋型アクリル酸重合体、キサンタンガム、ウエランガム、サクシノグリカン、グアーガム、ローカストビーンガム、 β -カラギーナン、セルロース誘導体、ダイユータンガム等が挙げられ、これらを含含有することで、顔料分散を安定することができる。これらの剪断減粘性付与剤は、単独又は2種以上組み合わせて使用してもかまわない。

【0015】

本発明の第2の特徴は、ボール径0.5mm以下の水性ボールペンで、前記ボールの軸方向の移動量を30~50 μ mとし、20℃環境下において100mあたりのインキ消費量が100~250(mg/100m)とすることである。

【0016】

前記ボールの軸方向の移動量は30~50 μ mとする必要があるが、30 μ m未満だと、100mあたりのインキ消費量が100(mg/100m)未満になりやすく、筆跡の金属光沢性が十分ではなく、50 μ mを越えると、100mあたりのインキ消費量が250(mg/100m)を越えやすく、筆跡乾燥性が劣りやすいためである。20℃環境下において100mあたりのインキ消費量については、より筆跡の金属光沢性を考慮すれば

10

20

30

40

50

、150～250mgがより好ましい。

なお、インキ消費量については、20環境下で、筆記用紙としてJIS P3201筆記用紙A上に筆記角度65°、筆記荷重100gの条件にて、筆記速度4m/minの速度で、試験サンプル5本用いて、らせん筆記試験を行い、その100mあたりのインキ消費量の平均値を、100mあたりのインキ消費量と定義する。

【0017】

本発明の第3の特徴は、20環境下において、金属粉顔料の表面に形成した分子膜の表面張力をA(mN/m)、水性ボールペン用インキ組成物の表面張力をB(mN/m)とした場合、A<Bであることを特徴とすることである。

【0018】

水性ボールペン用インキ組成物の表面張力B(mN/m)については、20環境下において、20～35(mN/m)が好ましい。これは、20(mN/m)未満だと、筆跡に滲み、紙への裏抜けが発生しやすくなる傾向があり、35(mN/m)を越えると、筆跡乾燥性に影響が出やすくなる傾向があるため、よりその傾向を考慮すれば、23～30(mN/m)が好ましい。なお、表面張力は、20環境下において、協和界面科学株式会社製の表面張力計測器を用い、ガラスプレートを用いて、垂直平板法によって測定して求められる。

【0019】

また、金属粉顔料については、アルミニウム粉などの金属粉顔料を界面活性剤、樹脂、溶剤などで加工処理をしたものを用いる方が好ましい。特に、前記金属粉顔料を少なくとも界面活性剤で表面処理すると、該界面活性剤が金属粉顔料の表面に吸着して分子膜を形成するが、前記金属粉顔料の表面に形成した該分子膜の表面張力をA(mN/m)、水性ボールペン用インキ組成物の表面張力をB(mN/m)とした場合、A<Bを満足することが好ましい。これは、金属粉顔料の表面に形成した前記分子膜の自己疎液現象によって前記水性ボールペン用インキ組成物との間に接触角が生じ、前記水性ボールペン用インキ組成物の表面張力によって、金属粉顔料がインキ表面に浮かびやすくなり、筆跡の金属光沢性がより優れる傾向があるためである。そのため、本発明のように、ボール径0.5mm以下の水性ボールペンにおいて、従来よりも筆跡幅が狭く、かつ、100mあたりのインキ消費量が100～250(mg/100m)と、従来よりも少なく設定しても、A<Bとすることで、筆跡に金属光沢性を得られやすく、より効果的である。

【0020】

前記した金属粉顔料がインキ表面に浮かびやすくなる傾向は、水性ボールペン用インキ組成物の表面張力B(mN/m)と、前記金属粉顔料の表面に形成した該分子膜の表面張力A(mN/m)との差(B-A)が大きくなる程、好ましくは3以上、より好ましくは5以上とすることが好ましい。但し、水性ボールペン用インキ組成物の表面張力B(mN/m)と、前記金属粉顔料の表面に形成した該分子膜の表面張力A(mN/m)との差が大きくなり過ぎると、金属粉顔料の分散安定性が低下する恐れがあるため、水性ボールペン用インキ組成物の表面張力B(mN/m)と、前記金属粉顔料の表面に形成した該分子膜の表面張力A(mN/m)との差(B-A)は、10以下とすることが好ましい。

【0021】

金属粉顔料の表面に形成した前記分子膜の表面張力A(mN/m)については、金属粉顔料の分散性と、前記した金属光沢性を考慮すれば、水性ボールペン用インキ組成物の表面張力をB(mN/m)以下(A<B)とし、且つ15～30(mN/m)が好ましく、より考慮すれば、20～25(mN/m)が好ましい。特に、チップ先端部の出沒時に生じる衝撃によって、インキが流動しやすい出沒式の水性ボールペンにおいては、金属粉顔料の分散安定性を高めることが望まれており、本発明の効果は特に顕著である。

【0022】

前記金属粉顔料を表面処理で用いる界面活性剤は、ボール座の摩耗抑制を考慮すれば、リン酸エステル系界面活性剤、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチル酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸やそれらの塩、リン酸エステル系界面活性剤が好ましく、よ

10

20

30

40

50

りボール座の摩耗抑制を考慮すれば、リン酸エステル系界面活性剤を用いるのが最も好ましい。

【0023】

また、金属粉顔料の大きさは、平均粒子径が1～30 μm とすることが好ましく、平均粒子径が1 μm よりも小さいと金属光沢性が得られづらい傾向があり、30 μm よりも大きいと、チップ先端部でインキ中の金属粉顔料が詰まりやすく、筆記不良の原因になりやすい傾向があるためである。よりその傾向を考慮し、ボール座の摩耗抑制も考慮すれば、平均粒子径は3～20 μm が好ましく、最も好ましくは、5～15 μm である。

【0024】

また、金属粉顔料については、金属粉顔料の平均粒子径をD(μm)、平均厚みをd(μm)とした場合、アスペクト比(D/d)は、10未満であると、同一平均粒径における個々の金属粉顔料の質量が高くなり、結果的に、同一質量における粒子径方向の面積(リン片状の面積の大きな一方または他方の面)の総和が小さくなるため、筆跡の金属光沢性が低下する傾向があり、さらに、ボールとボール座との間に、金属粉顔料が介在したときの抵抗も大きく、ボール座が摩耗し易い傾向となる。そのため、筆跡の金属光沢性を考慮すれば、10以上が好ましい。また、より良好な筆跡の金属光沢性及びボール座の摩耗抑制を考慮してアスペクト比(D/d)は20以上が好ましく、インキ配合時における金属粉顔料の曲がり等の変形が発生し易くなることを考慮すると、アスペクト比(D/d)を1000以下とすることが好ましい。また、チップ先端部の内壁とボールとの間に、金属粉顔料が詰まったときに生じる隙間によって、インキ垂れ下がりが発生し易くなるため、常時、チップ先端部が外部に露出している出没式の水性ボールペンには、その効果は顕著である。なお、平均粒子径、平均厚みは、レーザー回折法(MICROTRAC 9320-X100 Honeywell製)による体積基準法によって求められる。

【0025】

また、pHについては、7.0～10.0が好ましい。これは、pH値10を超えて強アルカリ側に寄っても、金属粉顔料が腐食して筆跡に金属光沢性が劣ってしまったり、金属析出物が発生したり、顔料の分散性に影響が出てしまうためである。より、金属粉の腐食を考慮すれば、pH値が7.0～9.0がより好ましい。

【0026】

pH調整剤として、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンや、乳酸、酢酸、クエン酸等の有機酸等が挙げられる。中でも、金属粉顔料の腐食による影響を考慮すれば、より弱塩基性であるトリエタノールアミンを少なくとも用いることが好ましい。これらは、単独または2種以上混合して使用してもよい。

【0027】

また、pHについては、長期間放置していると、空気中の二酸化炭素によって、pH値が酸性側に寄りやすく、尿素を含有することで、長期間経時によっても、pH値が7未満になるのを抑制できるため、尿素を含有するのが好ましい。尿素の含有量は、インキ組成物全量に対し、0.1～5.0質量%が好ましい。これは、0.1質量%未満だと所望の効果が得られにくい傾向があり、5.0質量%を越えると、インキ経時安定性に影響が出る傾向があるためであり、よりその傾向を考慮すれば、0.1～3.0質量%が好ましい。

【0028】

本発明においては、界面活性剤を含有するのが好ましい。これは、界面活性剤による潤滑性を向上することで、ボールの回転をスムーズにすることで、ボール座の摩耗を抑制しやすいため、界面活性剤の中でも、リン酸エステル系界面活性剤、脂肪酸やそれらの塩などを用いるのが好ましい。特に、前記金属粉顔料の表面処理で用いる界面活性剤と同種類の界面活性剤を用いることで、よりボール座の摩耗を抑制しやすいため好ましい。

【0029】

また、その中でも、リン酸基を有するリン酸エステル系界面活性剤を用いるのが好まし

いが、リン酸基が金属吸着することで、より潤滑性を向上しやすいためである。リン酸エステル系界面活性剤の種類としては、スチレン化フェノール系、ノニルフェノール系、ラウリルアルコール系、トリデシルアルコール系、オクチルフェノール系、短鎖アルコール系等が上げられる。この中でも、フェニル骨格を有すると立体障害により潤滑性に影響が出やすいため、フェニル骨格を有さないリン酸エステル系界面活性剤を用いるのが、好ましい。これらは、単独または2種以上混合して使用してもよい。界面活性剤の含有量は、インキ組成物全量に対し、0.1～5.0質量%が好ましい。これは、5.0質量%を越えると、インキ経時安定性に影響が出る傾向があるためであり、よりその傾向を考慮すれば、0.1～3.0質量%が好ましい。

【0030】

また、本発明のように剪断減粘性付与剤を用いる場合、アミノカルボン酸を用いるのが好ましい、これは、金属粉顔料は、インキ中において金属イオンが溶出しており、該金属イオンによって三次元網目構造を形成するのを妨害しやすく、インキ粘度を減粘してしまうおそれがあり、アミノカルボン酸を含有することで、金属イオンをアミノカルボン酸が包み込むことで、剪断減粘性付与剤の三次元網目構造を安定形成しやすくなり、顔料分散性を安定しやすくするためである。また、インキ中において金属イオンが溶出することで、該金属イオンが他の添加剤と反応して金属塩析出物を生ずる可能性があるため、上記同様に、金属イオンをアミノカルボン酸が包み込むことで、金属塩析出物を抑制しやすくする効果も得られやすい傾向がある。

【0031】

アミノカルボン酸としては、具体的に、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、L-アスパラギン酸(ASDA)、L-グルタミン酸二酢酸(GLDA)、シクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA)等や、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等の塩が挙げられる。これらは、単独または2種以上混合して使用してもよい。その中でも、より金属イオンを包み込みやすいエチレンジアミン四酢酸(EDTA)やその塩を用いるのが好ましい。アミノカルボン酸の含有量は、インキ組成物全量に対し、0.1～2.0質量%が好ましい。0.1質量%より少ないと、金属イオンを包み込み効果が劣りやすい傾向があり、2.0質量%を越えると、インキ経時が不安定性になりやすい傾向があるため、よりその傾向を考慮すれば、インキ組成物全量に対し、0.5～1.0質量%が好ましい。

【0032】

また、剪断減粘性付与剤中でも、架橋型アクリル酸重合体を用いるのが、好ましい、これは、顔料分散性も長期間安定する効果があるためである。さらに、金属粉顔料は、インキ中において、金属イオンが溶出し、インキ中で反応して析出物を発生する可能性があり、インキ経時が不安定になりやすい。そこで、架橋型アクリル酸重合体を添加すると、多数存在するカルボキシル基(-COO-)によって、溶出した金属イオンを包み込むことで、金属イオンの反応を抑制しやすいと推測される。そのため、インキ経時安定性を向上するには、架橋型アクリル酸重合体を用いることが、最も好ましい。

【0033】

また、金属粉顔料の分散性を向上し、金属粉顔料沈降や凝集を抑制する目的で顔料分散剤を用いても良く、具体的には、酸性樹脂、塩基性樹脂、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤などが挙げられる。

【0034】

また、水分の溶解安定性、水分蒸発乾燥防止等を考慮し、水溶性溶剤を用いる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール溶剤、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、t-ブタノール、プロピギルアルコール、アリルアルコール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタートやその他の高級アルコール等

10

20

30

40

50

のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、3-メトキシブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤などが挙げられる。その中でも、剪断減粘性付与剤との溶解安定性を考慮すれば、多価アルコール溶剤を用いるのが好ましい。多価アルコール溶剤とは、二個以上の水酸基が脂肪族あるいは脂環式化合物の相異なる炭素原子に結合した化合物である水溶性溶剤のことである。その中でも、2価または3価の水酸基を有する多価アルコールを少なくとも含有することが、好ましい、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。これらは、単独または2種以上混合して使用してもよい。

【0035】

水溶性溶剤の含有量については、溶解性、ドライアップ性、にじみ等を考慮すると、インキ組成物全量に対し、10.0~25.0質量%が好ましく、より考慮すれば、10.0~20.0質量%が好ましい。

【0036】

本発明では、金属粉顔料以外の着色剤を併用して良い。無機、有機、加工顔料などを用いても良く、具体的にはカーボンブラック、アニリンブラック、群青、黄鉛、酸化鉄、フタロシアニン系、アゾ系、キナクリドン系、キノフタロン系、スレン系、トリフェニルメタン系、ペリノン系、ペリレン系、ギオキサジン系、パール顔料、蛍光顔料、蓄光顔料、補色顔料等が挙げられる。その他、着色樹脂粒子体として顔料を媒体中に分散させてなる着色体を公知のマイクロカプセル化法などにより樹脂壁膜形成物質からなる殻体に内包又は固溶化させたマイクロカプセル顔料を用いても良い。また、着色剤として、染料を併用しても良い。染料については、直接染料、酸性染料、塩基性染料、含金染料、及び各種造塩タイプ染料等が採用可能である。更に、顔料を透明、半透明の樹脂等で覆った着色樹脂粒子などや、また着色樹脂粒子や無色樹脂粒子を、顔料もしくは染料で着色したもの等も用いることもできる。これらの顔料および染料は、単独又は2種以上組み合わせて使用してもかまわない。含有量は、インキ組成物全量に対し、0.1~20質量%が好ましい。

【0037】

その他所望により添加剤を含有することができる、アクリル系樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、スチレン-ブタジエン系樹脂エマルジョンなどの定着剤、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等の防菌剤、ベンゾトリアゾールなどの防錆剤などを添加することができる。これらは単独または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0038】

また、ボール材は、特に限定されるものではないが、タングステンカーバイドを主成分とする超合金ボールや炭化珪素、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素等のセラミックボール、ボール表面に炭素質膜等の表面処理を施したボールなどが挙げられる。特に、金属粉顔料はボール座の摩耗を促進しやすいため、ボール表面に炭素質膜が形成されるとともに、前記炭素質膜が炭素原子及び該炭素原子と結合した酸素原子とを有するボールや炭化珪素を用いることで、ボール座が摩耗し難くなるため好ましい。また、ボールの腐食を抑制することを考慮すれば、硫黄系化合物を含有することが好ましい。

【0039】

次に実施例を示して本発明を説明する。

実施例1

下記配合の水性ボールペン用インキ組成物を、インキ収容筒の先端にボール径が0.5mmのボールを回転自在に抱持し、ボールの軸方向の移動量が45 μ mであるボールペンチップをチップホルダーに介して具備したインキ収容筒内部(ポリプロピレン製)に収容した水性ボールペンレフィルを(株)パイロットコーポレーション製のゲルインキボールペン(商品名:G-knock)に装着して、実施例1の水性ボールペンを得ている。

【0040】

実施例1の水性ボールペン用インキ組成物

10

20

30

40

50

金属粉顔料（アルミニウム粉をステアリン酸で表面処理：平均粒子径 15 μm 、アスペクト比 30）	2.0 質量部	
顔料分散剤	2.0 質量部	
水	73.4 質量部	
水溶性溶剤（多価アルコール：エチレングリコール）	15.0 質量部	
尿素	1.0 質量部	
pH調整剤（ジエタノールアミン）	1.0 質量部	
pH調整剤（トリエタノールアミン）	3.0 質量部	
エチレンジアミン四酢酸（EDTA）	0.5 質量部	
界面活性剤（リン酸エステル系界面活性剤）	1.0 質量部	10
防錆剤（ベンゾトリアゾール）	0.5 質量部	
剪断減粘性付与剤（架橋型アクリル酸重合体）	0.60 質量部	

【0041】

まず、金属粉顔料、顔料分散剤、水、水溶性溶剤、尿素、エチレンジアミン四酢酸、pH調整剤、界面活性剤、防錆剤をマグネットホットスターラーで60 加温攪拌等してベースインキを作成した。

【0042】

その後、上記作製したベースインキを60 加温しながら、剪断減粘性付与剤を投入してホモジナイザー攪拌機を用いて均一な状態となるまで十分に混合攪拌して、実施例1の水性ボールペン用インキ組成物を得た。

【0043】

尚、実施例1の水性ボールペン用インキ組成物のインキ粘度は、TAインストルメント社製レオメーターAR-G2粘度計（コーンプレート40mm・角度2°）を用いて、20 環境下で剪断速度0.001 (sec^{-1})にてインキ粘度を測定したところ、1500 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)であった。

また、20 環境下において、協和界面科学株式会社製の表面張力計測器を用い、ガラスプレートを用いて、垂直平板法によって測定したところ、水性ボールペン用インキ組成物の表面張力は27 (mN/m)であった。また、20 環境下において、表面張力計測器を用い、金属粉顔料の表面に形成した前記分子膜の表面張力は23 (mN/m)であった。また、実施例1の水性ボールペン用インキ組成物のpHはIM-40S型pHメーターを用いて、20 環境下において測定したところ、 $\text{pH}=7.7$ であった。

【0044】

実施例2～6

インキ配合、チップ仕様を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様な手順で実施例2～6の水性ボールペン用インキ組成物を得た。表1に、インキ配合および評価結果を示す。

10

20

30

【表 1】

実施例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
金属粉顔料	⁽¹⁾ アルミニウムをステアリン酸で表面処理した金属粉顔料 (平均粒子径15 μ m,アスペクト比30)	2.0		5.0		3.0	2.0
	⁽²⁾ アルミニウムをリン酸エステル系界面活性剤で表面処理した金属粉顔料 (平均粒子径10 μ m,アスペクト比45)		2.0		6.0		
顔料分散剤	酸性樹脂	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0
	水	73.4	74.4	70.9	70.4	74.4	74.4
水溶性溶剤	多価アルコール(エチレングリコール)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	尿素	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
pH調整剤	ジエタノールアミン	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0
	トリエタノールアミン	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0
アミノカルボン酸	エチレンジアミン四酢酸(EDTA)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤	⁽³⁾ リン酸エステル系界面活性剤(フェニル骨格なし)	1.0	1.0		1.0	1.0	
	⁽⁴⁾ 脂肪酸塩			0.5			
防錆剤	ベンゾトリアゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
剪断減粘性付与剤	⁽⁵⁾ 架橋型アクリル酸重合体	0.60	0.60	0.65	0.65	0.65	0.60
チップ仕様	ボール径(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.38	0.5
	ボールの軸方向の移動量(μ m)	45	45	45	50	30	45
インキ粘度(Pa \cdot s):20 $^{\circ}$ C環境下、剪断速度0.001(sec $^{-1}$)		1500	1700	2000	2100	1800	1500
100mあたりのインキ消費量(mg/100m):20 $^{\circ}$ C環境下		200	190	175	180	140	200
金属粉顔料の表面に形成した分子膜の表面張力をA(mN/m):20 $^{\circ}$ C環境下		23	22	23	22	23	23
水性ボールペン用インキ組成物の表面張力をB(mN/m):20 $^{\circ}$ C環境下		27	25	29	25	25	31
pH値		7.7	7.5	8.3	7.5	7.3	7.6
評価	筆記試験	◎	◎	◎	◎	○	◎
	耐摩耗試験	◎	◎	◎	◎	○	○
顔料分散性試験		◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

- (1)東洋アルミニウム(株)
(2)東洋アルミニウム(株)
(3)第一工業製薬(株)、プライサーフA208N
(4)花王(株)
(5)第一工業製薬(株)

【0045】

比較例 1 ~ 5

インキ配合、チップ仕様を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様な手順で比較例1~5の水性ボールペン用インキ組成物を得た。表2に、インキ配合および評価結果を示す。

30

【表 2】

比較例		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
金属粉顔料	⁽¹⁾ アルミニウムをステアリン酸で表面処理した金属粉顔料 (平均粒子径15 μm,アスペクト比30)	15.0			5.0	
	⁽²⁾ アルミニウムをリン酸エステル系界面活性剤で表面処理した金属粉顔料 (平均粒子径10 μm,アスペクト比45)		12.0	2.0		2.0
顔料分散剤	酸性樹脂	3.0	5.0	2.0	3.0	2.0
水溶性溶剤	水	59.4	61.3	74.7	70.1	74.4
	多価アルコール(エチレングリコール)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
pH調整剤	尿素	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ジエタノールアミン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	トリエタノールアミン	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0
アミノカルボン酸	エチレンジアミン四酢酸(EDTA)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤	⁽³⁾ リン酸エステル系界面活性剤(フェニル骨格なし)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	⁽⁴⁾ 脂肪酸塩					
防錆剤	ベンゾトリアゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
剪断減粘性付与剤	⁽⁵⁾ 架橋型アクリル酸重合体	0.60	0.70	0.30	0.90	0.60
チップ仕様	ボール径(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.38
	ボールの軸方向の移動量(μm)	45	45	45	45	25
インキ粘度(Pa・s):20°C環境下、剪断速度0.001(sec ⁻¹)		*	*	700	5300	1700
100mあたりのインキ消費量(mg/100m):20°C環境下		*	*	260	90	80
金属粉顔料の表面に形成した分子膜の表面張力をA(mN/m):20°C環境下		*	*	22	23	22
水性ボールペン用インキ組成物の表面張力をB(mN/m):20°C環境下		*	*	30	27	25
pH値		*	*	8.0	8.4	7.5
評価	筆記試験	○	○	*	×	×
	耐摩耗試験	×	×	*	△	△
	顔料分散性試験	○	○	×	◎	◎

10

20

*については、評価せず

- (1)東洋アルミニウム(株)
- (2)東洋アルミニウム(株)
- (3)第一工業製薬(株)、プライサーフA208N
- (4)花王(株)
- (5)第一工業製薬(株)

【0046】

試験および評価

30

実施例1~6及び比較例1~5で作製した水性ボールペンを、以下の試験および評価を行った。尚、筆記試験用紙としてJIS P3201 筆記用紙Aを用いた。

【0047】

筆記試験：手書き筆記後の筆跡を目視で観察した。

- 金属光沢性が非常に良いもの . . .
- 金属光沢性が良いもの . . .
- 金属光沢性がやや劣るが、実用上問題のないもの . . .
- 金属光沢性が劣り、実用性に乏しいもの . . . x

【0048】

耐摩耗試験：荷重100gf、筆記角度65°、4m/minの走行試験機にて筆記試験後のボール座の摩耗を測定した。

40

- ボール座の摩耗が20μm未満のもの . . .
- ボール座の摩耗が20以上、30μm未満のもの . . .
- ボール座の摩耗が30以上、40μm未満のもの . . .
- ボール座の摩耗が40μm以上であるもの . . . x

【0049】

顔料分散性試験：直径15mmの密閉ガラス試験管に各水性ボールペン用インキ組成物を入れて、常温にて1か月放置後、適量採取し、顕微鏡で顔料の分散状態を観察した。顔料が均一分散されたもの . . .

顔料の沈降が一部確認されたが、実用上問題ないレベルのもの . . .

50

顔料の沈降がひどく、筆記不良になるレベルのもの . . . x

【0050】

表1の結果より、実施例1～6では、筆記試験、耐摩耗試験、顔料分散性試験ともに良好もしくは、問題のないレベルの性能が得られた。

【0051】

表2の結果より、比較例1、2では、金属粉顔料の含有量が多すぎて、ボール座の摩耗がひどく、筆記不良の原因になるものがあった。

【0052】

比較例3では、インキ粘度が低すぎて、ともに金属粉顔料の沈降がひどく、筆記不良の原因になるものや、筆跡に濃淡が発生するものもあった。

10

【0053】

比較例4では、インキ粘度が高すぎて、比較例5では、ボールの軸方向の移動量が25 (μm)と狭く、ともに100mあたりのインキ消費量 ($\text{mg} / 100\text{m}$) が少なく、金属光沢性が劣り、実用性に乏しく、さらに、ボール座の摩耗が30以上、40 μm 未滿となってしまう、筆跡にカスレが発生してしまった。

【0054】

本発明のように、20 環境下において剪断速度 $0.001 (\text{sec}^{-1})$ でインキ粘度が $1000 \sim 5000 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ である水性ボールペン用インキ組成物を用いる場合は、ノック式水性ボールペンや回転繰り出し式水性ボールペン等の出沒式水性ボールペンを用いた場合でも、インキ垂れ下がりの影響も少ないため、好適である。

20

【0055】

本実施例では、便宜上、ボールペンチップのチップ先端縁の内壁に、ボールを押圧するコイルスプリングを配設しているが、コイルスプリングの有無は特に限定されるものではない。但し、コイルスプリングを配設することによって、チップ先端縁のシール性を保つことで、ボールとチップ先端縁の内壁の隙間から大気中の二酸化炭素が入り込みを抑制しやすく、チップ内のpHが酸性側 (pH6以下) になるのを抑制しやすいため、より好ましい。特に、出沒式水性ボールペンにおいては、好適である。

【0056】

また、本実施例では、便宜上、軸筒内に、水性ボールペン用インキ組成物を直に充填した水性ボールペンレフィルを収容した出沒式の水性ボールペンを例示しているが、本発明の水性ボールペンは、軸筒をインキ収容筒とし、軸筒内に、水性ボールペン用インキ組成物を直に収容した直詰め式の水性ボールペンであってもよい。但し、利便性を考慮して出沒式の水性ボールペンとすることが好ましい。

30

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明は水性ボールペン、さらに詳細には、キャップ式、出沒式等の水性ボールペンとして広く利用することができる。