

(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2010-1381

(P2010-1381A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.

C09D 11/18 (2006.01)

F I

C09D 11/18

テーマコード (参考)

4J039

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-161361 (P2008-161361)
 (22) 出願日 平成20年6月20日 (2008.6.20)

(71) 出願人 000005957
 三菱鉛筆株式会社
 東京都品川区東大井5丁目23番37号
 (74) 代理人 100118315
 弁理士 黒田 博道
 (74) 代理人 100120488
 弁理士 北口 智英
 (72) 発明者 佐久間 聡
 神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番1
 2号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内
 (72) 発明者 望月 千裕
 神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番1
 2号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内
 Fターム(参考) 4J039 AB02 AD23 BE01 BE02 BE12
 BE22 BE23 CA06 GA27

(54) 【発明の名称】 水性ボールペン用インク

(57) 【要約】

【課題】水性ボールペン用インクに結晶セルロースを添加することで筆記性を悪化させることなく、インクの直流現象を抑制する。さらに、この結晶セルロース材とともに添加される増粘剤を最適化することで、インクの直流現象の抑制効果を保ちつつインクの性能も適切に保持させる。

【解決手段】色材と溶剤と水と増粘剤と0.01重量%以上0.5重量%以下の結晶セルロースを配合する水性ボールペン用インク。増粘剤はアルカリ膨潤型エマルション、ポリビニルピロリドン又はセルロース誘導体であることが望ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

色材と溶剤と水と増粘剤と 0.01 重量%以上 0.5 重量%以下の結晶セルロースを配合することを特徴とする水性ボールペン用インク。

【請求項 2】

増粘剤としてアルカリ膨潤型エマルジョンを配合することを特徴とする請求項 1 記載の水性ボールペン用インク。

【請求項 3】

前記アルカリ膨潤型エマルジョンがアルカリ膨潤会合型エマルジョンであることを特徴とする請求項 2 記載の水性ボールペン用インク。

【請求項 4】

増粘剤としてポリビニルピロリドン又はセルロース誘導体を配合することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の水性ボールペン用インク。

【請求項 5】

結晶セルロースの積算体積 50%の粒子径が 0.3 μm 以上 7 μm 以下であり、最大粒子径が 60 μm 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 に記載の水性ボールペン用インク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性ボールペン用インクに関する。

【背景技術】

【0002】

水性ボールペンは、ホルダーとボールの隙間から、重力によりインクが垂れたり漏れたりすること、すなわちいわゆる「直流現象」が起こることがある。とりわけチップに偶発的に傷がついた場合に多く見られる。これを防止する方法としてはボールペンのチップの構造からのアプローチと、インクの組成からのアプローチとが考えられる。そのうち、後者のアプローチとしては、たとえば、特許文献 1 記載の発明では、ペン先からインクが先漏れしないよう微粒子無水シリカを含有することを特徴とするが、シリカのような粒子は比重が重いため、長期的に均一にインク中に存在させることは難しい。また、特許文献 2 記載の発明では、インク漏れ防止のために最低造膜温度が 30 以下の吸水膨潤性球状高分子化合物を添加しているが、そのようなものを添加すると、ペン先で皮膜化することにより、ドライアップ等の要因ともなる。

【特許文献 1】特開 2001-40266 号公報

【特許文献 2】特開 2006-63235 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記のように、インクにある成分を添加することでインクの垂れや漏れを防止しようとする試みによってこのような直流現象の発生は抑えられるとしても、インクの経時的安定性や、筆記性への悪影響といった別の問題が生じてくることとなる。

そこで本発明は、水性ボールペン用インクに結晶セルロースを添加することで筆記性を悪化させることなく、インクの直流現象を抑制することを課題とする。

さらに、結晶セルロースはある一定の大きさ以上の粒子状物質であり、インク中に安定に存在させるためには、増粘剤を添加する必要があるため、この結晶セルロースとともに添加される増粘剤を最適化することで、インクの直流現象の抑制効果を保ちつつインクの性能も適切に保持させることをも課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

上記の課題に鑑み、本発明に係る水性ボールペンインクは、色材と溶剤と水と増粘剤と

10

20

30

40

50

0.01重量%以上0.5重量%以下の結晶セルロースを配合することを特徴とする。

「結晶セルロース」とは、一般的に食品添加物等として使用されるものであり、繊維性植物からパルプとして得た α -セルロースを、鉱酸で部分的に解重合し、セルロース結晶領域を取り出して精製したものをいう。なお、セルロース結晶領域とは、セルロース分子領域が緻密かつ規則的に存在する部分を示す。

この結晶セルロースの配合比としては、上述の通り、0.01重量%以上0.5重量%以下が最適である。ここで、この配合比が0.01重量%未満であれば、結晶セルロースに期待される直流現象の防止効果は得られない。一方、この配合比が0.5重量%を上回ると直流現象の防止効果は得られるものの、描線のカスレが見られるとともに経時安定性も悪化するようになりインクとしては好ましくない。

10

【0005】

色材として、水に溶解又は分散可能な全ての染料、酸化チタンを始めとする公知の無機系及び有機系顔料、樹脂エマルジョンを染料で着色した疑似顔料、並びに白色系プラスチック顔料を本発明に係るインク組成物に添加してもよい。染料の具体例としては、たとえば、エオシン、フロキシン、ウォーターイエロー#6-C、アシッドレッド、ウォーターブルー#105、ブリリアントブルーFCF及びニグロシンNB等の酸性染料、ダイレクトブラック154、ダイレクトスカイブルー5B及びバイオレットBB等の直接染料、並びに、ローダミン及びメチルバイオレット等の塩基性染料が挙げられる。無機系顔料としては、たとえば、カーボンブラック等が挙げられる。有機系顔料としては、たとえば、アゾレーキ、キレートアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料並びに染料レーキ等が挙げられる。いずれを添加する場合も、添加量は、インク全量に対して0.1~40重量%の範囲内で、インクの描線濃度により適宜増減することが望ましい。

20

【0006】

溶剤として、水に相溶性のある極性基を有する水溶性有機溶媒を使用することができる。具体例としては、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、エチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ピロリドンなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上の混合物として用いることができる。

増粘剤は、インク中での結晶セルロースの沈降を防止してインクの性能を悪化させないために必須なものである。この増粘剤としては様々なものを使用できるが、特に、アルカリ膨潤型エマルジョンや、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体といった、比較的弱い剪断減粘性を付与するものであれば、結晶セルロースの沈降を防ぎ、かつ凝集しづらいため、長期的に安定に存在させることができる。

30

【0007】

なお、この増粘剤としては、合成高分子、セルロース類及び多糖類からなる群から選ばれた少なくとも一種を使用することができる。合成高分子としては、たとえば、ポリアクリル酸類、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ビスアクリルアミドメチルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール、ポリジオキサラン、ポリスチレンスルホン酸、ポリプロピレンオキサイドなどが挙げられる。セルロース類としては、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。多糖類としては、キサンタンガム、グアーガム、カゼイン、アラビアガム、ゼラチン、アミロース、アガロース、アガロペクチン、アラビナン、カードラン、カロース、カルボキシメチルデンプン、キチン、キトサン、クインシード、グルコマンナン、ジェランガム、タマリシードガム、デキストラン、ニゲラン、ヒアルロン酸、プスツラン、フノラン、ペクチン、ポルフィラン、ラミナラン、リケナン、カラギーナン、アルギン酸、トラガカントガム、アルカシーガム、ローカストビーンガムなどが挙げられる。

40

【0008】

ここで、「アルカリ膨潤型エマルジョン」とは、未中和のアクリル系ポリマーであって

50

主にカルボキシル基のような酸基をポリマーの立体構造の中に包含したものであって、アルカリで中和することで一旦膨潤し、さらに中和を続けることで最終的には溶解に至るものをいう。

本発明では、このアルカリ膨潤型エマルションの中でも、アルカリ膨潤会合型エマルションがさらに望ましい。ここでこの「アルカリ膨潤会合型エマルション」とは、ポリマーが膨潤した際に、分子中の疎水性の部分が他分子のその部分と会合し、分子間が緩やかな結合を形成することで、増粘性を発揮させるものをいう。

【 0 0 0 9 】

アルカリ膨潤会合型エマルションには大きく分けて二つの増粘作用があると考えられる。第 1 の増粘作用は、水あるいは極性溶媒との混合部中でのアルカリ領域のみで溶解し、分子中のカルボキシル基などの親水基が水和膨張して、溶液中での立体障害となり、粘性が上昇する作用をいう。第 2 の増粘作用は、分子中の疎水基と親水基とがそれぞれ別個に、インク中の成分、たとえば顔料、溶剤、界面活性剤のそれぞれ疎水基と親水基と会合吸着してネットワーク状の集合体を形成し、粘性が上昇する作用をいう。

本発明のアルカリ膨潤会合型エマルションは、カルボキシル基及び疎水基を有するポリマーからなる。疎水基としては、たとえば鎖状又は環状の炭化水素基、芳香族炭化水素基、ハロゲン化アルキル基、オルガノシリコン基 ($-\text{SiR}_3$)、フッ化炭素基 ($-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$) 等を挙げることができる。具体的なポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸共重合体、ポリメタクリル酸共重合体などが挙げられる。

【 0 0 1 0 】

また、「セルロース誘導体」とはセルロースにメチル基等の適当な残基を付加させた分子構造を有するものをいう。

さらに、本発明においては、結晶セルロースの積算体積 50 % の粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $7 \mu\text{m}$ 以下であり、最大粒子径が $60 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

本発明でいう「積算体積 50 % の粒子径」とは、粒子全体の体積に対して積算体積が 50 % になるときの粒子の球形換算直径のことをいう。この粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満だと、直流防止性能が劣ることになる。一方、この粒子径が $7 \mu\text{m}$ を上回ると、筆記性に悪影響が出てくる。また、ここでいう「最大粒子径」とは積算体積 99 % になるときの粒子の球形換算直径のことをいう。最大粒子径が $60 \mu\text{m}$ を超えるとやはり筆記性に悪影響が出る。

【 0 0 1 1 】

結晶セルロースは、まずその懸濁液を作製し、サンドミル等で分散を行い、規定の大きさで使用することが好ましい。分散性を制御することで、目止め効果が高く、さらに経時安定性の高いインクが得られる。

また、その他の添加剤として、顔料の分散剤、pH 調整剤、防腐剤、防錆剤及び潤滑剤のいずれか若しくはいくつか又は全部を本発明に係るインク組成物に添加してもよい。

顔料の分散剤としては、たとえば、スチレンマレイン酸のアンモニウム塩及びスチレンアクリル酸のアンモニウム塩などの水溶性高分子等が挙げられる。

pH 調整剤としては、たとえば、アンモニア、尿素、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、アミノメチルプロパノール、トリポリリン酸ナトリウム及び炭酸ナトリウム等のアルカリ金属塩並びに水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

防腐剤としては、たとえば、フェノール、ナトリウムオマジン、ペンタクロロフェノールナトリウム、1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 (メチルスルフォニル) ピリジン、ベンズイミダゾール系化合物、並びに安息香酸、ソルピタン酸及びデヒドロ酢酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。

潤滑剤としては、たとえば、リン酸エステル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリアルキレングリコール誘導体、脂肪酸アルカリ塩、ノニオン系界面活性剤及びジメチレンポリシロキサンのポリエチレングリコール付加物等のポリエーテル変性シリコー

10

20

30

40

50

ン等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

防錆剤としては、たとえば、サポニン、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、リン酸オクチル、チオリン酸ジオクチル、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、2 -メルカプトベンゾチアゾール、オクチルオキシメタンホスホン酸、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、プロパルギルアルコール、ジアルキルチオ尿素などの化合物を用いることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明に係る水性ボールペンインクは、上記従来技術のものと比べ、結晶セルロースの比重はインク比重に近いため、長期保管にも優れる。また、結晶セルロースは皮膜化することなく、再分散性に優れることより、インク垂れ、漏れを防いだ後の再筆記にも優れることになる。

10

【 実施例 】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の実施例を比較例との対比で説明する。

(1) ボールペン

実施例及び比較例に使用したのは三菱鉛筆製のボールペン (U M - 1 0 0) であって、内径 4 mm のポリプロピレン製の中空筒に、継手を介してステンレス製のホルダーが装着され、その先端には超硬合金製の直径 0 . 5 mm の筆記ボールが装着されたリフィルを内蔵したものである。この中空筒内に、下記の各実施例及び比較例として調製されたインクが各々 0 . 8 g 分充填され、その後端の界面部分にグリース状のインク追従体を注入してインク漏れを防いだ上で下記の各試験に供された。

20

【 0 0 1 6 】

(2) インク

(2 - 1) 色材

色材としては、カーボンブラック (M A - 1 0 0 、三菱化学) 、フタロシアニンブルー (C h r o m o f i n e B l u e 4 9 6 5 、大日精化) 及び N K W - 3 9 0 7 E 桃 (日本蛍光) のいずれかを使用した。

(2 - 2) 分散剤

30

色材の分散剤としては、スチレン - マレイン酸アンモニウム塩 3 0 重量 % 水溶液を使用した。

【 0 0 1 7 】

(2 - 3) 溶剤

溶剤としては、プロピレングリコールに、必要に応じてグリセリンを併用した。

(2 - 4) 潤滑剤

潤滑剤としては、リン酸エステル (R S - 6 1 0 東邦化学) を使用した。

(2 - 5) 増粘剤

・アルカリ膨潤会合型エマルション : プライマル T T - 6 1 5 、プライマル T T - 9 3 5 、プライマル T T - 9 3 5 E R (以上、ローム・アンド・ハース・ジャパン)

40

・アルカリ膨潤型エマルション : プライマル A S E - 6 0 (ローム・アンド・ハース・ジャパン)

・ポリビニルピロリドン : ポリビニルピロリドン K - 3 0 (日本触媒)

・セルロース誘導体 : ダイセル 1 2 5 0 (カルボキシメチルセルロースナトリウム) 、 S P - 4 0 0 (ヒドロキシエチルセルロース) (以上、ダイセル化学工業)

・キサンタンガム : エコーガム (大日本住友製薬)

・サクシノグリカン : メイポリ (三晶)

・架橋形アクリル酸重合体 : ハイビスコワコー # 1 0 4 (和光純薬化学)

増粘剤として、以上のいずれか 1 つ又は 2 つを使用した。

50

【 0 0 1 8 】

(2 - 6) 直流防止剤 (結晶セルロース)

(2 - 6 - 1) 分散液 A

結晶セルロースとしてセオラス RC - N 3 0 (旭化成) を積算体積 5 0 % の粒子径が 5 μ m となるよう調製したものを 2 重量 % 分散液 (有効成分 1 . 5 重量 %) としたものを分散液 A とした。

なお、粒子径の測定はマイクロトラック粒度分析計 (H R A 9 3 2 0 - X 1 0 0 、 N I K K I S O) を用いて、以下の条件で行った (以下の分散液すべてについて同様) 。

- ・測定レンジ：0 . 1 μ m ~ 5 0 μ m に設定
- ・試料の屈折率：1 . 4 9 (セルロースの屈折率) に設定
- ・溶媒：水。屈折率は 1 . 3 3 3 を選択
- ・粒子透過性：「透過」を選択
- ・粒子形状：「非球形」を選択。

10

【 0 0 1 9 】

以上の条件で、一つの試料に対する測定回数は 2 回、測定時間は各 3 0 秒に設定した。

また、結晶セルロースの分散は、所定濃度になるよう水中に結晶セルロースを懸濁、攪拌し、十分水になじませてから径 1 m m のガラスビーズを用いて、ペイントシェーカー (N o . P C 1 1 4 4 、浅田鉄工) で分散した。この分散方法は以下の分散液すべてについて同様とした。

(2 - 6 - 2) 分散液 B

結晶セルロースとしてセオラス CL - 6 1 1 S (旭化成) を積算体積 5 0 % の粒子径が 5 μ m となるよう調製したものを 2 重量 % 分散液 (有効成分 1 . 7 重量 %) としたものを分散液 B とした。

20

【 0 0 2 0 】

(2 - 6 - 3) 分散液 C

結晶セルロースとしてセオラス RC - N 8 1 (旭化成) を積算体積 5 0 % の粒子径が 5 μ m となるよう調製したものを 2 重量 % 分散液 (有効成分 1 . 6 重量 %) としたものを分散液 C とした。

(2 - 6 - 4) 分散液 D

結晶セルロースとしてセオラス RC - N 8 1 (旭化成) を積算体積 5 0 % の粒子径が 1 0 μ m となるよう調製したものを 2 重量 % 分散液 (有効成分 1 . 6 重量 %) としたものを分散液 D とした。

30

【 0 0 2 1 】

(2 - 6 - 5) 分散液 E

結晶セルロースとしてセオラス CL - 6 1 1 S (旭化成) を積算体積 5 0 % の粒子径が 0 . 2 μ m となるよう調製したものを 2 重量 % 分散液 (有効成分 1 . 7 重量 %) としたものを分散液 B とした。

(2 - 6 - 6) 分散液 F

結晶セルロースとしてセオラス RC - N 8 1 (旭化成) を積算体積 5 0 % の粒子径が 0 . 4 μ m となるよう調製したものを 2 重量 % 分散液 (有効成分 1 . 6 重量 %) としたものを分散液 F とした。

40

【 0 0 2 2 】

(2 - 6 - 7) 分散液 G

結晶セルロースとしてセオラス CL - 6 1 1 S (旭化成) を積算体積 5 0 % の粒子径が 6 . 5 μ m となるよう調製したものを 2 重量 % 分散液 (有効成分 1 . 7 重量 %) としたものを分散液 G とした。

(2 - 7) その他の成分

溶媒として蒸留水を使用した。その他添加剤として、p H 調整剤 (アミノメチルプロパノール) 、防錆剤 (ベンゾトリアゾール) 、防腐剤 (ベストサイド 6 0 0 、日本曹達) を適宜使用した。

【 0 0 2 3 】

50

(3) 実施例及び比較例

各実施例及び比較例は以下の組成とした（単位のない数値はいずれも重量％）。なお、初期インク粘度は、E型粘度計（RE110R、東機産業）を用いて25の条件下で、剪断速度 3.83 sec^{-1} における粘度として測定した。

(3-1) 実施例1

- ・色材（カーボンブラック）：8
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.5
- ・増粘剤（TT-935）：1.5
- ・直流防止剤（分散液A）：10
- ・pH調整剤：0.1
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：63.2

10

初期インク粘度は $240 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ であった。

【0024】

(3-2) 実施例2

- ・色材（カーボンブラック）：7
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・溶剤（グリセリン）：5
- ・潤滑剤：0.8
- ・増粘剤（TT-615）：0.6
- ・直流防止剤（分散液B）：5
- ・pH調整剤：0.15
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：64.75

20

初期インク粘度は $385 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ であった。

30

【0025】

(3-3) 実施例3

- ・色材（フタロシアニンブルー）：7
- ・分散剤：12
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.3
- ・増粘剤（TT-935ER）：1
- ・直流防止剤（分散液C）：15
- ・pH調整剤：0.1
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：45.9

40

初期インク粘度は $300 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ であった。

【0026】

(3-4) 実施例4

- ・色材（カーボンブラック）：8
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.5
- ・増粘剤（TT-935）：1.5

50

- ・ 直流防止剤（分散液 A）： 0 . 8
- ・ pH 調整剤： 0 . 1
- ・ 防錆剤： 0 . 4
- ・ 防腐剤： 0 . 3
- ・ 蒸留水： 7 2 . 4

初期インク粘度は 2 3 0 m P a ・ s e c であった。

【 0 0 2 7 】

（ 3 - 5 ） 実施例 5

- ・ 色材（カーボンブラック）： 8
- ・ 分散剤： 6
- ・ 溶剤（プロピレングリコール）： 1 0
- ・ 潤滑剤： 0 . 5
- ・ 増粘剤（T T - 9 3 5）： 1 . 5
- ・ 直流防止剤（分散液 A）： 3 0
- ・ pH 調整剤： 0 . 1
- ・ 防錆剤： 0 . 4
- ・ 防腐剤： 0 . 3
- ・ 蒸留水： 4 3 . 2

初期インク粘度は 2 5 0 m P a ・ s e c であった。

10

【 0 0 2 8 】

（ 3 - 6 ） 実施例 6

- ・ 色材（NK W - 3 9 0 7 E 桃）： 2 5
- ・ 溶剤（プロピレングリコール）： 1 0
- ・ 潤滑剤： 0 . 3
- ・ 増粘剤（ポリビニルピロリドン K - 3 0）： 1
- ・ 直流防止剤（分散液 A）： 1 5
- ・ pH 調整剤： 0 . 1
- ・ 防錆剤： 0 . 4
- ・ 防腐剤： 0 . 3
- ・ 蒸留水： 4 7 . 9

初期インク粘度は 9 0 m P a ・ s e c であった。

20

30

【 0 0 2 9 】

（ 3 - 7 ） 実施例 7

- ・ 色材（カーボンブラック）： 7
- ・ 分散剤： 6
- ・ 溶剤（プロピレングリコール）： 1 0
- ・ 溶剤（グリセリン）： 5
- ・ 潤滑剤： 0 . 4
- ・ 増粘剤（ダイセル 1 2 5 0）： 1 . 3
- ・ 直流防止剤（分散液 B）： 2 0
- ・ pH 調整剤： 0 . 1 4
- ・ 防錆剤： 0 . 4
- ・ 防腐剤： 0 . 3
- ・ 蒸留水： 4 9 . 4 6

初期インク粘度は 1 1 0 m P a ・ s e c であった。

40

【 0 0 3 0 】

（ 3 - 8 ） 実施例 8

- ・ 色材（フタロシアニンブルー）： 7
- ・ 分散剤： 1 0
- ・ 溶剤（プロピレングリコール）： 1 0

50

- ・潤滑剤：0.2
- ・増粘剤（SP-400）：1
- ・直流防止剤（分散液C）：15
- ・pH調整剤：0.13
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：49.97

初期インク粘度は85 mPa・secであった。

【0031】

（3-9）実施例9

10

- ・色材（NKW-3907E桃）：25
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.3
- ・増粘剤（TT-935）：1
- ・増粘剤（ポリビニルピロリドンK-30）：0.5
- ・直流防止剤（分散液A）：9
- ・pH調整剤：0.13
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：53.37

20

初期インク粘度は150 mPa・secであった。

【0032】

（3-10）実施例10

- ・色材（カーボンブラック）：7
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・溶剤（グリセリン）：5
- ・潤滑剤：0.4
- ・増粘剤（TT-615）：0.4
- ・増粘剤（ダイセル1250）：0.8
- ・直流防止剤（分散液B）：5
- ・pH調整剤：0.13
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：64.57

30

初期インク粘度は260 mPa・secであった。

【0033】

（3-11）実施例11

- ・色材（フタロシアニンブルー）：7
- ・分散剤：10
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.2
- ・増粘剤（TT-935ER）：0.7
- ・増粘剤（SP-400）：0.6
- ・直流防止剤（分散液C）：15
- ・pH調整剤：0.13
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：49.67

40

初期インク粘度は140 mPa・secであった。

50

【 0 0 3 4 】

(3 - 1 2) 実施例 1 2

- ・色材（カーボンブラック）： 8
- ・分散剤： 6
- ・溶剤（プロピレングリコール）： 1 0
- ・潤滑剤： 0 . 4
- ・増粘剤（ASE - 6 0）： 0 . 7
- ・直流防止剤（分散液 A）： 1 0
- ・pH調整剤： 0 . 1
- ・防錆剤： 0 . 4
- ・防腐剤： 0 . 3
- ・蒸留水： 6 4 . 1

10

初期インク粘度は 4 0 0 m P a ・ s e c であった。

【 0 0 3 5 】

(3 - 1 3) 実施例 1 3

- ・色材（カーボンブラック）： 8
- ・分散剤： 6
- ・溶剤（プロピレングリコール）： 1 0
- ・潤滑剤： 0 . 8
- ・増粘剤（エコーガム）： 0 . 3
- ・直流防止剤（分散液 B）： 1 0
- ・pH調整剤： 0 . 1
- ・防錆剤： 0 . 4
- ・防腐剤： 0 . 3
- ・蒸留水： 6 4 . 1

20

初期インク粘度は 6 5 0 m P a ・ s e c であった。

【 0 0 3 6 】

(3 - 1 4) 実施例 1 4

- ・色材（カーボンブラック）： 7
- ・分散剤： 6
- ・溶剤（プロピレングリコール）： 8
- ・溶剤（グリセリン）： 8
- ・潤滑剤： 0 . 4
- ・増粘剤（メイポリ）： 0 . 2
- ・直流防止剤（分散液 B）： 5
- ・pH調整剤： 0 . 1 5
- ・防錆剤： 0 . 4
- ・防腐剤： 0 . 3
- ・蒸留水： 6 4 . 5 5

30

初期インク粘度は 6 0 0 m P a ・ s e c であった。

40

【 0 0 3 7 】

(3 - 1 5) 実施例 1 5

- ・色材（NKW - 3 9 0 7 E 桃）： 2 5
- ・溶剤（プロピレングリコール）： 1 0
- ・溶剤（グリセリン）： 3
- ・潤滑剤： 0 . 6
- ・増粘剤（ハイビスコワコー # 1 0 4）： 0 . 4
- ・直流防止剤（分散液 A）： 5
- ・pH調整剤： 0 . 1 3
- ・防錆剤： 0 . 4

50

- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：55.17

初期インク粘度は500 mPa・secであった。

【0038】

(3-16) 実施例16

- ・色材（カーボンブラック）：8
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.5
- ・増粘剤（TT-935）：1.5
- ・直流防止剤（分散液F）：10
- ・pH調整剤：0.1
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：63.2

初期インク粘度は240 mPa・secであった。

【0039】

(3-17) 実施例17

- ・色材（カーボンブラック）：8
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.5
- ・増粘剤（TT-935）：1.5
- ・直流防止剤（分散液G）：10
- ・pH調整剤：0.1
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：63.2

初期インク粘度は240 mPa・secであった。

【0040】

(3-18) 実施例18

- ・色材（カーボンブラック）：8
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.5
- ・増粘剤（TT-935）：1.5
- ・直流防止剤（分散液D）：5
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：68.3

初期インク粘度は260 mPa・secであった。

【0041】

(3-19) 実施例19

- ・色材（カーボンブラック）：7
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・溶剤（グリセリン）：5
- ・潤滑剤：0.8
- ・増粘剤（TT-615）：0.6
- ・直流防止剤（分散液E）：10

10

20

30

40

50

- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：59.9

初期インク粘度は400 mPa・secであった。

【0042】

(3-20) 比較例 1

- ・色材（カーボンブラック）：8
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・潤滑剤：0.5
- ・増粘剤（TT-935）：1.5
- ・直流防止剤（分散液A）：0.6
- ・pH調整剤：1.3
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：71.4

初期インク粘度は230 mPa・secであった。

【0043】

(3-21) 比較例 2

- ・色材（カーボンブラック）：7
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・溶剤（グリセリン）：5
- ・潤滑剤：0.8
- ・増粘剤（TT-615）：0.6
- ・直流防止剤（分散液B）：0.5
- ・pH調整剤：1.5
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：67.9

初期インク粘度は380 mPa・secであった。

【0044】

(3-22) 比較例 3

- ・色材（カーボンブラック）：7
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・溶剤（グリセリン）：5
- ・潤滑剤：0.4
- ・増粘剤（ダイセル1250）：1.3
- ・直流防止剤（分散液C）：0.5
- ・pH調整剤：1.4
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：67.7

初期インク粘度は100 mPa・secであった。

【0045】

(3-23) 比較例 4

- ・色材（カーボンブラック）：8
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10

10

20

30

40

50

- ・潤滑剤：0.5
- ・増粘剤（TT-935）：1.5
- ・直流防止剤（分散液A）：3.5
- ・pH調整剤：1.3
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：37.0

初期インク粘度は300 mPa・secであった。

【0046】

（3-24）比較例5

10

- ・色材（カーボンブラック）：7
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・溶剤（グリセリン）：5
- ・潤滑剤：0.8
- ・増粘剤（TT-615）：0.6
- ・直流防止剤（分散液B）：3.5
- ・pH調整剤：1.5
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：33.4

20

初期インク粘度は450 mPa・secであった。

【0047】

（3-25）比較例6

- ・色材（カーボンブラック）：7
- ・分散剤：6
- ・溶剤（プロピレングリコール）：10
- ・溶剤（グリセリン）：5
- ・潤滑剤：0.4
- ・増粘剤（ダイセル1250）：1.3
- ・直流防止剤（分散液C）：3.5
- ・pH調整剤：1.4
- ・防錆剤：0.4
- ・防腐剤：0.3
- ・蒸留水：33.2

30

初期インク粘度は150 mPa・secであった。

【0048】

（4）試験方法

（4-1）直流試験

各実施例又は比較例のいずれかのインクを充填した前記（1）のボールペンを、25、相対湿度60%の環境下において、キャップを外した状態で筆記先端を下向きに1日放置し、筆記先端から漏れ出した程度によりそれぞれ、

40

- ・A：全く漏れない又はボールペンチップが僅かに汚れる程度
- ・B：ボールペンチップ周りに液滴ができるがそれ以上には進行せず
- ・C：液滴が大きくなり進行途中であるが垂れず
- ・D：ボールペンチップより液が滴り落ちる

との評価基準にて判定した。

【0049】

（4-2）筆記試験

上記（4-1）と同様に作製したボールペンをを用いて、手で螺旋筆記をして得られた描

50

線を以下の 2 項目において各評価基準により判定した。

(4 - 2 - 1) かすれ

- ・ A : かすれは全くない
- ・ B : わずかにかすれる箇所はあるが気にならない程度
- ・ C : 部分的にかすれる箇所がある
- ・ D : カスレがかなり目立つ

(4 - 2 - 2) 線割れ

- ・ A : 線割れは全くない
- ・ B : わずかに線割れしている箇所はあるが気にならない程度
- ・ C : 線割れはしているが文字は認識可能
- ・ D : 線割れがひどく目立つ

10

(4 - 3) 経時的安定性

各ボールペンを 60 、相対湿度 30 % の環境下において、キャップをした状態でペン先を下向きにして 1 箇月保管した。その後、室温に 6 時間放置し、ボールペンが室温と同温度になった後、手で螺旋筆記をして筆記性を確認した。

【 0 0 5 0 】

上記の後、以下の評価基準により判定した。

- ・ A : 筆記性に問題はない
- ・ B : 筆記に問題はないが筆感がやや重い
- ・ C : 書記と比較して筆記性は劣る
- ・ D : 筆記不可

20

(5) 結果

上記の試験結果を、下記表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

実施例 / 比較例	結晶セルロース含量 (重量%)	積算体積 50%の粒子 径 (μm)	直流試験	かすれ	線割れ	経時的 安定性
実施例 1	0.150	5	A	A	A	A
実施例 2	0.085	5	A	A	A	A
実施例 3	0.240	5	A	A	A	A
実施例 4	0.012	5	C	A	A	A
実施例 5	0.450	5	A	B	C	B
実施例 6	0.225	5	A	A	A	A
実施例 7	0.340	5	A	A	A	A
実施例 8	0.240	5	A	A	A	A
実施例 9	0.135	5	A	A	A	A
実施例 10	0.085	5	A	A	A	A
実施例 11	0.240	5	A	A	A	A
実施例 12	0.150	5	A	A	A	B
実施例 13	0.170	5	A	A	C	C
実施例 14	0.085	5	A	A	C	C
実施例 15	0.075	5	A	A	C	C
実施例 16	0.160	0.4	B	A	A	A
実施例 17	0.170	6.5	A	B	A	A
実施例 18	0.080	10	A	C	A	B
実施例 19	0.170	0.2	C	A	A	A
比較例 1	0.009	5	D	A	A	A
比較例 2	0.009	5	D	A	A	A
比較例 3	0.008	5	D	A	A	A
比較例 4	0.525	5	A	C	C	D
比較例 5	0.595	5	A	C	D	D
比較例 6	0.560	5	A	C	C	D

(5-1) 結晶セルロース含量について

結晶セルロースが 0.01 重量% 以上で 0.5 重量% 以下である各実施例は、直流試験の結果が概ね「A」であり、下限値近くの 0.012 重量% であった実施例 4 でも「C」と実用的には支障のないレベルであった。それに対し、下限値を下回った比較例 1～3 はいずれも「D」と使用に耐えないものであった。

一方、各実施例の筆記性（かすれ、線割れ）及び経時的安定性については概ね「A」で

、悪くても「C」と実用的には支障がなかったのに対し、上限値を上回った比較例4～6では良くて「C」で、線割れについては比較例5で「D」、経時的安定性については比較例4～6のすべてで「D」と、これもまた使用に耐えないものであった。

【0052】

以上、結晶セルロース含量の最適範囲については、直流試験の結果を考慮すれば0.01重量%以上、また、筆記性及び経時的安定性の結果を考慮すると0.5重量%以下、となった。

(5-2) 増粘剤の種類について

増粘剤がアルカリ膨潤(会合)型エマルション、ポリビニルピロリドン及びセルロース誘導体のいずれでもない実施例13～15は、他の実施例に比べ線割れ及び経時的安定性の結果が劣る傾向が見られた。

よって、増粘剤は、アルカリ膨潤(会合)型エマルション、ポリビニルピロリドン及びセルロース誘導体のいずれであることが望ましいことがわかった。

【0053】

(5-3) 結晶セルロース粒子径について

結晶セルロースの積算体積50%の粒子径が下限値の0.3 μ mに近い実施例16(0.4 μ m)では直流試験の結果が「B」であったのに対し、これを下回る実施例19(0.2 μ m)では直流試験の結果が「C」とより劣っていた。また、上限値の7 μ mに近い実施例17(6.5 μ m)ではかすれの結果が「B」であったのに対し、これを上回る実施例18(10 μ m)では「C」とより劣っていた。

この結果を勘案すると、結晶セルロースの積算体積50%の粒子径は0.3 μ m以上、7 μ m以下が望ましいことが分かった。

【0054】

本発明は、水性ボールペンのインクに利用可能である。

10

20