

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年4月2日 (02.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/040887 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/18 (2006.01) B43K 24/00 (2006.01)
B43K 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/068602
- (22) 国際出願日: 2007年9月26日 (26.09.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パイロットインキ株式会社 (THE PILOT INK CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4668588 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目1番26号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北岡伸之 (KI-TAOKA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒4668588 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目1番26号パイロットインキ株式会社内 Aichi (JP). 小野義明 (ONO, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒4668588 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目1番26号パイロットインキ株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 飯田昭夫, 外 (IIDA, Akio et al.); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目1番26号 Aichi (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: WATER-BASED INK COMPOSITION FOR BALLPOINT PENS

(54) 発明の名称: ボールペン用水性インキ組成物

(57) Abstract: A water-based ink composition for ballpoint pens which ensures smooth writing at the early stage and after time passage, shows no faint part in handwriting and can sustain a stable writing performance to thereby give favorable handwriting continuously. Namely, a water-based ink composition for ballpoint pens wherein a coloring agent is dissolved or dispersed in an aqueous vehicle. It contains a shear-thinning tackifier and the aqueous vehicle contains a water-soluble organic solvent which substantially comprises a solvent showing a solubility parameter (SP) of about 8 to about 11. In this composition, the content of the shear-thinning tackifier is from about 0.1 to about 20% by mass while the content of the water-soluble organic solvent is from about 1 to about 20% by mass, and the shear-thinning tackifier/ water-soluble organic solvent ratio (by mass) is from about 1/1 to about 1/40.

(57) 要約: 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である。水性媒体中に着色剤が溶解又は分散されてなるボールペン用水性インキ組成物。剪断減粘性付与剤が添加されるとともに、水性媒体が、溶解度パラメータ (SP) : 約8~11を示すものから実質的な水溶性有機溶剤を含む。組成において、剪断減粘性付与剤: 約0.1~20質量%、水溶性有機溶剤: 約1~20質量%、剪断減粘性付与剤/水溶性有機溶剤(質量混合比)≒1/1~1/40とする。

WO 2009/040887 A1

明 細 書

ボールペン用水性インキ組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ボールペン用水性インキ組成物、並びに、それらを収容したボールペン用替え芯 (refill) 及びボールペンに関する。特に、ボールペンのペン先における耐ドライアップ性の向上を指向した発明である。

[0002] 以下の説明で、配合単位は、特に断らない限り、質量単位である。

[0003] また、耐ドライアップ性とは、分散媒 (溶媒) の蒸発に起因した粘度上昇等に伴う「筆跡かすれ」が発生し難い性能をいう。

背景技術

[0004] 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、分散媒を水性媒体 (水が主溶剤) とする水性インキ組成物が汎用されている。これらのうち、低粘度の水性インキ組成物は、剪断減粘性も持たせて筆跡滲みを解消している。

[0005] 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)。

[0006] しかし、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。

[0007] また、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。

[0008] 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

たらずことがあった。

- [0009] 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(出沒式ボールペン)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

- [0010] 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、並びにそれらを収容したボールペン用替え芯及び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

- [0011] 本発明の一つは、水性媒体中に着色剤が溶解又は分散されてなるボールペン用水性インキ組成物において、

剪断減粘性付与剤が添加されるとともに、溶解度パラメータ(以下「SP」):約8~11を示すものから実質的になる水溶性有機溶剤を含んで、耐ドライアップ性を向上させたものとする。

- [0012] 本発明の他の一つは、水性媒体中に着色剤が溶解又は分散されてなるボールペン用水性インキ組成物において、

剪断減粘性付与剤及びイオン性物質が添加されるとともに、水性媒体が、SP:約8~11.5の水溶性有機溶剤を含むものとされて、耐ドライアップ性を向上させた、ものとする。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明のインキ組成物を収容したキャップ付きのボールペンの一例を示す縦断面図である。

[図2]同じく出沒式ボールペンの一例を示す縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] A. 本発明のボールペン用インキ組成物(以下、単に「インキ組成物」ということがある。)は、水性媒体中に着色剤が溶解または分散されてなることを前提とする。

[0015] 上記着色剤は、水性媒体に溶解もしくは分散可能なく染料>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。

[0016] なお、着色剤の含有率(固形分換算)は、慣用量とし、通常、染料の場合、1～15%、顔料の場合、1～25%の範囲から適宜選定する。

[0017] <染料>

1)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。

[0018] 2)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。

- [0019] 3)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。

[0020] <顔料>

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、下記水分散顔料製品、蛍光顔料、金属光沢顔料等を用いることができる。

- [0021] 1)水分散顔料製品とは、各種顔料を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せたものである。具体的には、下記製品を例示できる。

- [0022] 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 Red220/166[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。

- [0023] 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。

[0024] 2) 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。

[0025] 3) 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。

[0026] 4) その他に、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、香料を内包したカプセル顔料等を例示できる。

[0027] 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る。

[0028] 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。

[0029] 着色剤として顔料を用いたインキ組成物は、染料を用いたインキ組成物と比較して固形分が多いため、インキ中の水分が蒸発するとインキ粘度が上昇して筆跡のかすれを生じ易い。本願発明のインキ組成物は、顔料を用いても耐ドライアップ性を維持することができると共に、かすれを生じ難いため、顔料系ボールペン用水性インキ組成物としての有用性に優れたものである。

B. 本発明の一つは、上記構成のインキ組成物において、剪断減粘性付与剤が添加されるとともに、前記水性媒体が、SP:約8~11を示すもの(特定水溶性有機溶剤)から実質的になる水溶性有機溶剤を含むことにより、耐ドライアップ性を向上させたも

のである。

- [0030] 剪断減粘性付与剤と特定SPの水溶性有機溶剤を組み合わせることにより、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。
- [0031] (1)剪断減粘性付与剤とは、インキ組成物の剪断減粘性を付与する薬剤をいう。
- [0032] ここで、「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いう。当該特性は、あるいは擬似可塑性とも称される。
- [0033] インキ組成物は、剪断減粘性(チキソトロピー性)が付与されることにより、下記作用を担う。
- [0034] 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る。すなわち、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のに適した粘度になる。
- [0035] 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、逆流を防止したりする。
- [0036] インキ組成物には、剪断減粘性特性において、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℃)、好ましくは20～100Pa・s(25℃)で、且つ、剪断減粘性指数が0.1～0.8、好ましくは、0.2～0.7を示すものとする。
- [0037] 尚、剪断減粘性指数 n は実験式 $T = Kj^n$ (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。
- [0038] 上記剪断粘性特性を得るためには、剪断減粘性付与剤を、通常、約0.1～20%、好ましくは0.1～10%、より好ましくは0.1～5%を添加する。
- [0039] 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、下記増粘多糖類(増粘安定剤)、非イオン性界面活性剤(HLB値が8～12)等を1種又は2種以上選定して使用できる。これらのうち、キサンタンガム、ウェランガム、サクシノグリカンがインキの安定性に優れており好ましい。

[0040] ・増粘多糖類: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10万～15万の重合体、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多糖類、

・非イオン性界面活性剤: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、

・その他: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、ジアルキル又はジアルケニルスルホコハク酸の塩類、無機質微粒子等。

[0041] (2) 上記水溶性有機溶媒の含有率は、組成において、1～20%、好ましくは2～20%、より好ましくは3～10%とする。そして、特定水溶性有機溶剤の好ましいSP範囲は8～10、より好ましい範囲は9～10とする。

[0042] そして、特定SP水溶性有機溶剤から実質的になるとは、水性媒体に含まれる水溶性有機溶剤に占める割合が、80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上であることをいう。通常、SPが所定範囲内にない他の水溶性有機溶剤を混合した場合、上記SPが所定範囲内にあればよい。

[0043] 水溶性有機溶剤中のSP:8～11の水溶性有機溶剤が80%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。

[0044] ここで、剪断減粘性付与剤と前記水溶性有機溶剤との混合比(前者/後者)は、約1/1～1/40、好ましくは1/1～1/30、より好ましくは1/2～1/20とする。

[0045] SP:8～11の水溶性有機溶剤としては、ブチルアルコール、及び、下記する総炭素数5又は6の多価アルコール類(特にグリコール類)、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。

[0046] 1)グリコール類: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-ペンタンジオール等、

2)グリコールエーテル類: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-tert-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-tert-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、

3)グリコールアセテート類: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、

4) グリコールモノエーテルアセテート類: 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。

[0047] 5) 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。

[0048] 6) 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、 ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

C. 本発明の他の一つは、上記A. に記載のインキ組成物において、更に、1種又は2種以上のイオン性物質が添加されてなるインキ組成物である。

[0049] 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。

[0050] このため、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を維持する効果に優れ、好適に用いられる。イオン性物質の添加量は、組成において、通常、約1~15%、好ましくは約2~10%、より好ましくは3~10%とする。

[0051] イオン性物質を添加することにより、後述の実施例で示す如く、高温雰囲気(乾燥促進雰囲気)下での、耐ドライアップ性が格段に向上する。

[0052] そして、剪断減粘性付与剤および水溶性有機溶剤の添加量・混合比は、上記Aと同様である。なお、水溶性有機溶剤のSPの範囲は、上記Aの場合より若干広め、すなわち、SP: 約8~11.5とすることができる。

- [0053] そして、水溶性有機溶剤とイオン性物質との混合比(前者／後者)は、約1／0.1～1／15、好ましくは約1／0.3～1／13、より好ましくは約1／0.5～1／10とする。
- [0054] イオン性物質が、15%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。
- [0055] (1) 上記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。
- [0056] 前記一価陽イオンの供給源としては、下記無機塩類及び有機塩類を挙げることができる。
- [0057] 1) 無機塩類: 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。
- [0058] これらの無機塩類のうち、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。
- [0059] 2) 有機塩類としては、下記(i)低分子量種有機酸の塩類や(ii)イオン性界面活性剤、(iii)イオン性水溶性樹脂、(iv)水溶性染料(ほとんどイオン性を有する。)等が挙げられる。
- [0060] (i) 塩類を形成可能な低分子量有機酸を下記する。
- [0061] ・カルボン酸: 酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、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

エニル安息香酸、 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、

・脂肪族スルホン酸：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、

・芳香族スルホン酸：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、1-ナフトール-3-スルホン酸、1-ナフトール-2, 5-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、

・硫酸エステル塩：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。

[0062] ・リン酸エステル塩：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、

これらの低分子量有機酸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。

[0063] (ii)イオン性界面活性剤として、下記アニオン性、カチオン性、両性が挙げられる。これらのうちで、アニオン性及び両性が好ましく、アニオン性がより好ましい。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、アニオン性は、種類が多様であるためである。

[0064] アニオン性界面活性剤としては、下記カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等がある。

[0065] ・カルボン酸塩：脂肪酸石鹼、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、

・スルホン酸塩：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、

・硫酸エステル塩: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、

・リン酸エステル塩: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、

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ある。

[0066] 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、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ある。

[0067] (iii)イオン性水溶性樹脂(イオン性ポリマー)としては、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。

[0068] (iv)水溶性染料として、イオン性を有する酸性性染料、直接染料、塩基性染料が挙げられる。これらのうちで、酸性染料及び直接染料が好ましい。インキ組成物はアルカリ性に調整されることが多く、かつ、多様な種類のものがある。

[0069] 前記染料としては、前記各種染料を用いることができる。

[0070] なお、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い。このため、前記染料を着色剤として用いる系においては、水溶性染料だけでは、十分な増粘抑制作用が得られないときは、

他のイオン性物質を併用する。

D. 上記A・Bに記載したインキ組成物には、前記各成分以外に、適宜、ボールペン水性インキに使用されている下記各副成分を添加することができる。

- [0071] ・無機塩類：炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、酢酸ソーダ等、
- ・pH調整剤：水溶性のアミン化合物等の有機塩基性化合物等、
- ・防錆剤：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、
- ・防腐剤或いは防黴剤：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、
- ・潤滑剤：金属石鹸、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、リン酸系活性剤、チオカルバミン酸塩、ジメチルジチオカルバミン酸塩等、
- ・酸化防止剤：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、
- ・湿潤剤：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、
- ・その他：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。

- [0072] これらの化合物にはイオン性物質が含まれており、溶解度パラメータが8~11の水溶性有機溶剤と併用することにより増粘抑制効果を奏する化合物については、イオン性物質として兼用して用いたり、前記したイオン性物質と併用して用いたりすることができる。

- [0073] なお、本発明のインキ組成物は、水の40%蒸発粘度変化率(x)が、2以下、好ましくは0.01~1.5、より好ましくは0.01~1を示すものとする。該数値xが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。2を越えるとインキ中の水が40%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。後述の実施例では全て、40%蒸発粘度変化率(x)が0.01~1の範囲内にある。

[0074] ここで、40%蒸発粘度変化率(x)とは、EMD型粘度計を用いて、 $1\text{min}^{-1}(\text{rpm}) \times 20^\circ\text{C}$ で測定した場合における、初期インキ粘度(η_0)に対するインキ中の水がインキ全量に対して40%蒸発したときの粘度(η_v)の比率(x) = η_v / η_0 を意味する。

[0075] 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。

[0076] なお、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%以上含んでなる糖混合物を含有させてもよい(特開2004-26923号公報参照)。耐ドライアップ性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。

[0077] 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。

[0078] 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を防止できる。

[0079] 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。

[0080] 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%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。

[0081] 前記糖混合物はインキ組成物全量に対して0.5~10.0%、好ましくは1.0~8.0%の範囲で配合される。0.5%未満では垂れ下がり防止効果が得られ難く、10.0%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

従性を損なったりすることがある。

[0082] 上記インキ組成物は、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。下記する構造のボールペンに限られるものではない。ボールペン用水性インキ組成物がボールペンの軸筒に直接充填されてなる使い捨てボールペン等、種々のタイプのボールペンにも、勿論適用できる。

[0083] 図1に示すボールペン10は、替え芯12が軸筒14内に収納され、キャップ16を備えたものである。

[0084] 替え芯12は、インキ組成物Cを充填したインキ収容管18を有し、該インキ収容管18はボール20を先端部に抱持したボールペンチップ22に連通しており、さらにインキ組成物Cの端面にはインキ逆流防止体24が装填されている構成である。

[0085] 図2に示すボールペン10Aは、替え芯12Aが軸筒14A内に、先端のボールペンチップ22Aが出没可能に収納されたノック式ものである。

[0086] 図例のノック式は、軸筒後端部にノック部26を有し、該ノック部26の押圧により、替え芯12Aの筆記先端部(ボールペンチップ22A)を軸筒14Aの前端開口部から出没させる構成である。出没は軸筒14Aの先端に保持したコイルばね28の圧縮・圧縮解除で行うようになっている。

[0087] なお、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、ボールペン用替え芯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成であればよい。

[0088] 出没機構の操作方法としては、上記ノック式に限られず、回転式、スライド式等が挙げられる。

[0089] 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替え芯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。

[0090] 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替え芯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、替え芯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。

- [0091] また、出沒式ボールペンには軸筒内に複数の替え芯を収容してなる複合式出沒式ボールペンであってもよい。
- [0092] 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側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。
- [0093] 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0.1～3.0 mm径程度のものが適用できるが、好ましくは0.15～1.5 mm、より好ましくは0.3～1.0 mmのものが用いられる。
- [0094] インキ組成物を収容するインキ収容管(替え芯を含む。)や軸筒は、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製とするが、金属製であってもよい。
- [0095] 更に、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。
- [0096] インキ逆流防止体は、不揮発性液体又は難揮発性液体を主体とする組成物で形成する。
- [0097] 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、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコー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。
- [0098] 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い。ゲル化剤としては、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

鹼、トリベンジリデンソルビトール、脂肪酸アマイド、アマイド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。

[0099] 更に、インキ逆流防止体は、上記インキ逆流防止体と、プラスチック成形体等の固体のインキ逆流防止体を併用してもよい。

実施例

[0100] 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。

[0101] 表中の数値は%を示し、溶剤名の後に記載した括弧内の数値はSP値である。

[0102] [表1]

	原料	注	実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
着色剤	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						
剪断減粘性付与剤	キサンタンガム	(9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性有機溶剤	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n-ブチル (9.8)							5.0	
	N,N-ジエチルアセアミド (9.9)								10.0
潤滑剤	リン酸エステル系界面活性剤	(10)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
防腐剤	石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水		69.0	64.0	64.0	91.0	86.0	91.0	86.0

[0103] [表2]

	原料	注	実施例				
			8	9	10	11	12
着色剤	カーボンブラック	(4)	2.0			2.0	
	赤色顔料	(5)		2.0			
	青色顔料	(6)			2.0		
	桃色樹脂粒子	(7)					6.0
顔料分散剤	ホリビニルピロリドン	(8)	2.0	2.0	2.0	2.0	
剪断減粘性付与剤	キサンタンガム	(9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性有機溶剤	エチレングリコールモノn-ブチルエーテル (9.8)		3.0				
	ジエチレングリコールモノn-ヘキシルエーテル (9.7)			1.0			
	プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル (8.9)				3.0		
	乳酸n-ブチル (9.8)						5.0
	N,N-ジエチルアセトアミド (9.9)					10.0	
イオン性物質	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	(11)	7.0		5.0		
	塩化カリウム			7.0			
	スチレン-アクリル酸共重合物のアンモニウム塩水溶液	(12)				25.0	
	ホリカルボン酸ナトリウム水溶液	(13)					16.0
潤滑剤	リン酸エステル系界面活性剤	(10)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
防腐剤	石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水		85.0	87.0	87.0	60.0	72.0

[0104] [表3]

	原料	注	実施例					
			13	14	15	16	17	18
着色剤	可逆熱変色性顔料A		10.0	10.0	10.0	10.0		
	可逆熱変色性顔料B						10.0	10.0
剪断減粘性付与剤	キサンタンガム	(9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性有機溶剤	エチレングリコールモノn-ブチルエーテル (9.8)		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)			2.0	2.0	2.0		
	乳酸n-ブチル (9.8)						5.0	
	N,N-ジエチルアセトアミド (9.9)							10.0
イオン性物質	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	(11)					7.0	
	スチレン-アクリル酸共重合物のアンモニウム塩水溶液	(12)				9.7		
	ホリカルボン酸ナトリウム水溶液	(13)	12.0	20.0				
	トデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム水溶液	(14)			14.9			10.6
潤滑剤	リン酸エステル系界面活性剤	(10)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
防腐剤	石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水		72.0	67.0	72.1	77.3	77.0	68.4

[0105] [表4]

	原料	注	比較例					
			1	2	3	4	5	6
着色剤	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					
剪断減粘性付与剤	キサンタンガム	(9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性有機溶剤	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
潤滑剤	リン酸エステル系界面活性剤	(10)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
防腐剤	石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水		69.0	59.0	59.0	86.0	86.0	86.0

[0106] [表5]

	原料	注	比較例									
			7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
着色剤	カーボンブラック	(4)	2.0			2.0						
	赤色顔料	(5)		2.0								2.0
	青色顔料	(6)			2.0							
	桃色樹脂粒子	(7)					6.0					
	可逆熱変色性顔料A							10.0	10.0			
	可逆熱変色性顔料B									10.0	10.0	
顔料分散剤	ホリビニルピロリドン	(8)	2.0	2.0	2.0	2.0						2.0
剪断減粘性付与剤	キサンタンガム	(9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性有機溶剤	エチレングリコールモノn-ブチルエーテル (9.8)		3.0					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)			1.0					2.0			
	プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル(8.9)				3.0							
	乳酸n-ブチル (9.8)					5.0			5.0			
	N,N-ジエチルアセトアミド (9.9)					10.0					10.0	
	エチレングリコール (14.5)											10.0
イオン性物質	塩化カリウム											7.0
潤滑剤	リン酸エステル系界面活性剤	(10)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
防腐剤	石炭酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水		92.0	94.0	92.0	85.0	88.0	84.0	87.0	84.0	79.0	78.0

[0107] 表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

[0108] (1)オリエント化学工業(株)製、商品名:ウォーターブラック100-L、染料分20%

- (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:Sandye Super Blue GLL、顔料分22%
- (4)C. I. ピグメントブラック7
- (5)C. I. ピグメントレッド254
- (6)C. I. ピグメントブルー15:3
- (7)日本触媒(株)製、商品名:エポカラーFP-10
- (8)BASF社製、商品名:ルビテックK-30
- (9)三晶(株)製、商品名:ケルザン
- (10)第一工業製薬(株)製、商品名:プライサーフM208B、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
- (11)花王(株)製、商品名:デモールN
- (12)BASF社製、商品名:ジョンクリル61J(有効成分30.5%)
- (13)花王(株)製、商品名:デモールEP(有効成分25%)
- (14)The Dow Chemical Company製、商品名:Dowfax2A1(有効成分47%)

A. インキ組成物の調製

各実施例及び比較例のインキ組成物は、1)着色剤として染料を用いた場合は、表示処方の各配合物を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、2)着色剤として顔料を用いた場合は、表示処方の各配合物を混合し、1h攪拌することにより、それぞれ調製した。

[0109] なお、各表中の可逆熱変色性顔料は以下の方法により調製した。

[0110] <可逆熱変色性顔料Aの調製>

(a)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-アザフタリド2.0部、(b)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、(c)(a)、(b)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4

0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、70°Cで約1時間攪拌を続けた後、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、さらに液温を90°Cに保って約6時間攪拌を続けて可逆熱変色性顔料Aの懸濁液を得た。

[0111] 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Aを得た(固形分:60%、平均粒子径:3 μ m)。

[0112] 可逆熱変色性顔料Aは無色の状態から冷却すると6°Cから青色に発色し始めて、-2°C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°Cから消色し始めて70°Cで無色の完全消色状態となる変色挙動を示した。変色挙動は繰返し再現することができた。

[0113] 可逆熱変色性顔料Aを予め-2°C以下に冷却して完全に発色させて着色剤として用いた。

[0114] <可逆熱変色性顔料Bの調製>

可逆熱変色性組成物の(a)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、(b)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、(c)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 μ m)。

[0115] 可逆熱変色性顔料Bは無色の状態から冷却すると-14°Cから黒色に発色し始めて、-22°C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°Cから消色し始めて58°Cで無色の完全消色状態となる変色挙動を示した。変色挙動は繰返し再現することができた。

[0116] 可逆熱変色性顔料Bを予め-22°C以下に冷却して完全に発色させて着色剤として用いた。

B. ボールペンの作製

直径0.5mm、0.4mm、0.7mmのボールを抱持するステンレススチール製チップがPP製パイプの一端に嵌着された替え芯用の、3種のインキ収納管をそれぞれ複

数本用意した。

[0117] そして、下記の如く、各インキ収納管に、各実施例・比較例のインキ組成物を充填し、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替え芯を得た。そして、各替え芯を軸筒に組み込み、下記キャップ付き又は出沒式の各ボールペンを調製した。

[0118] <キャップ付きボールペン(図1)>

1) 0.5mm用・・・実施例1乃至3、9、10、比較例1乃至3、8、9、16

2) 0.4mm用・・・実施例8、比較例7

2) 0.7mm用・・・実施例11乃至16、比較例10乃至13

<出沒式ボールペン(図2)>

1) 0.4mm用・・・実施例4乃至7、比較例4乃至6

2) 0.7mm用・・・実施例17及び18、比較例14及び15

なお、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を用いて筆記して得られる筆跡は、SEBS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。

C. 上記で調製した各ボールペンについて、下記ドライアップ試験を行った。同時に、各実施例・比較例のインキ組成物についても、40%蒸発粘度変化率(x)を測定した。

[0119] <耐ドライアップ試験>

1) 常温雰囲気: 実施例1乃至7、比較例1乃至6のキャップ付きボールペン及び出沒式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。

[0120] 2) 高温雰囲気: 実施例8乃至18、比較例7乃至16のキャップ付きボールペン及び出沒式ボールペンを倒立状態(筆記先端部が下向き)で50℃、30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。

[0121] なお、キャップ付き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。

[0122] 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%蒸発した時の粘度/初期のインキ粘度(EMD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。

[0123] <試験結果及び考察>

実施例群及び比較例についてのそれぞれの結果を表6又は表8及び表7又は表9に示す。下記の如く顕著な差異が認められた。

[0124] ・粘度変化率:実施例では、全て「0.4」以下であるのに対し、比較例群では、全て「2.1」以上である。

[0125] ・耐ドライアップ性:実施例群では、全て「◎」又は「○」であるのに対し、比較例群では全て「×」である。特に、イオン性物質を添加した実施例8乃至18では、高温雰囲気下(50℃)でのドライアップ性に優れている。

[0126] 各実施例のインキ組成物を収納したボールペンは、前記剪断減粘性付与剤と特定の増粘抑制剤の併用により、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ることが確認できた。

[0127] [表6]

	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 (25℃、60日)	○	◎	◎	○	○	◎	○

[0128] [表7]

	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 (25℃、60日)	×	×	×	×	×	×

[0129] [表8]

	実施例										
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
x値	0.3	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.3
耐ドライアップ試験 (50℃、30日)	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	○

[0130] [表9]

	比較例									
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
x値	2.3	2.1	2.1	2.7	2.4	2.6	2.4	2.5	2.8	2.5
耐ドライアップ試験 (50℃、30日)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0131] 尚、表中の判定結果は以下の通り。

[0132] 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。

[0133] ○:かすれのない筆跡が得られる。

[0134] ×:筆跡にかすれが見られる。

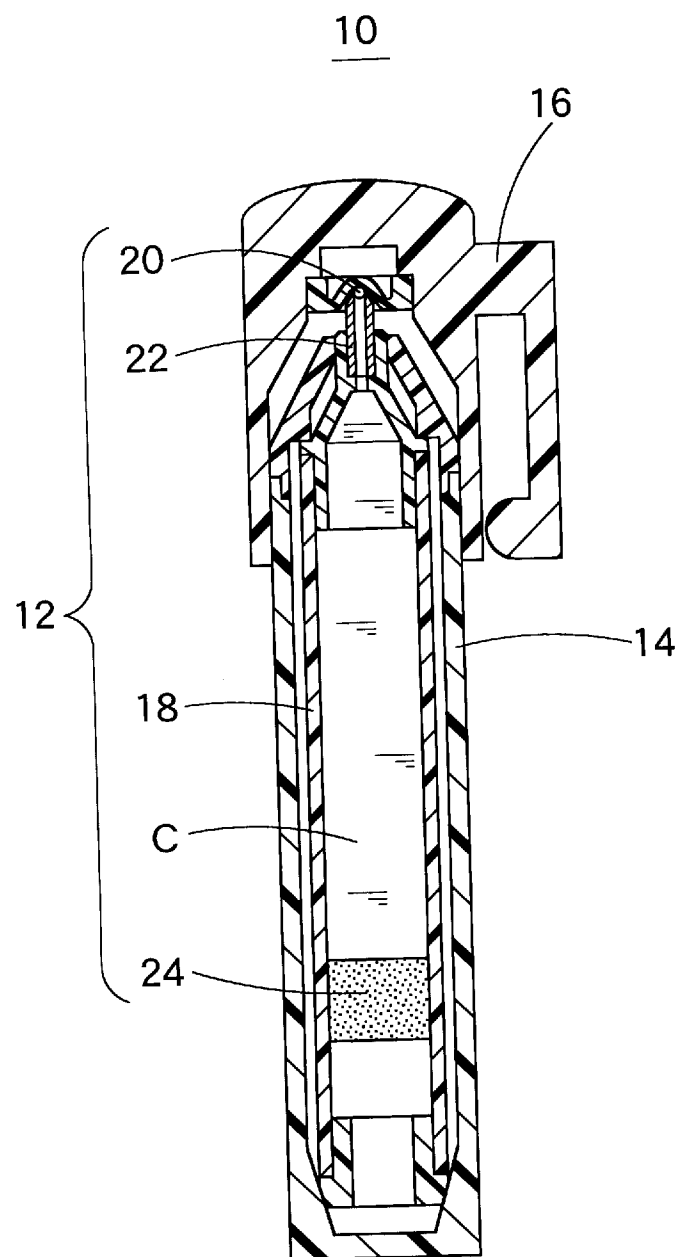
請求の範囲

- [1] 水性媒体中に着色剤が溶解又は分散されてなるボールペン用水性インキ組成物において、
- 剪断減粘性付与剤が添加されるとともに、溶解度パラメータ(以下「SP」):約8～11を示すものから実質的になる水溶性有機溶剤を含んで、耐ドライアップ性を向上させたことを特徴とするボールペン用水性インキ組成物。
- [2] 組成が、前記剪断減粘性付与剤:約0.1～20質量%、前記水溶性有機溶剤:約1～20質量%、前記剪断減粘性付与剤/前記水溶性有機溶剤(質量混合比) $\div 1/1 \sim 1/40$ である、ことを特徴とする請求項1記載のボールペン用水性インキ組成物。
- [3] 前記剪断減粘性付与剤が、キサンタンガム、ウェランガム及びサクシノグリカンの多糖類の群から選ばれる1種又は2種以上からなるとともに、前記水溶性有機溶剤が、モノ・ジエチレングリコール又はプロピレングリコールのモノアルキルエーテル又はその誘導体、及び、乳酸アルキルステルの群で、SP:約9～10の範囲にあるものから選ばれる1種又は2種以上からなることを特徴とする請求項1又は2記載のボールペン用水性インキ組成物。
- [4] 水性媒体中に着色剤が溶解又は分散されてなるボールペン用水性インキ組成物において、
- 剪断減粘性付与剤及びイオン性物質が添加されるとともに、前記水性媒体が、SP:約8～11.5の水溶性有機溶剤を含むものとされて、耐ドライアップ性を向上させたことを特徴とするボールペン用水性インキ組成物。
- [5] 組成が、前記剪断減粘性付与剤:約0.1～20質量%、前記イオン性物質:1～15質量%、前記水溶性有機溶剤:約1～20質量%、前記剪断減粘性付与剤/前記水溶性有機溶剤(質量混合比) $\div 1/1 \sim 1/40$ 、前記水溶性有機溶剤/前記イオン性物質(質量混合比) $\div 1/0.1 \sim 1/15$ である、ことを特徴とする請求項4記載のボールペン用水性インキ組成物。
- [6] 前記剪断減粘性付与剤が、キサンタンガム、ウェランガム及びサクシノグリカンの多糖類の群から1種又は2種以上選択されるとともに、前記水溶性有機溶剤が、モノ・ジエチレングリコール又はモノプロピレングリコールのモノアルキルエーテル又はその

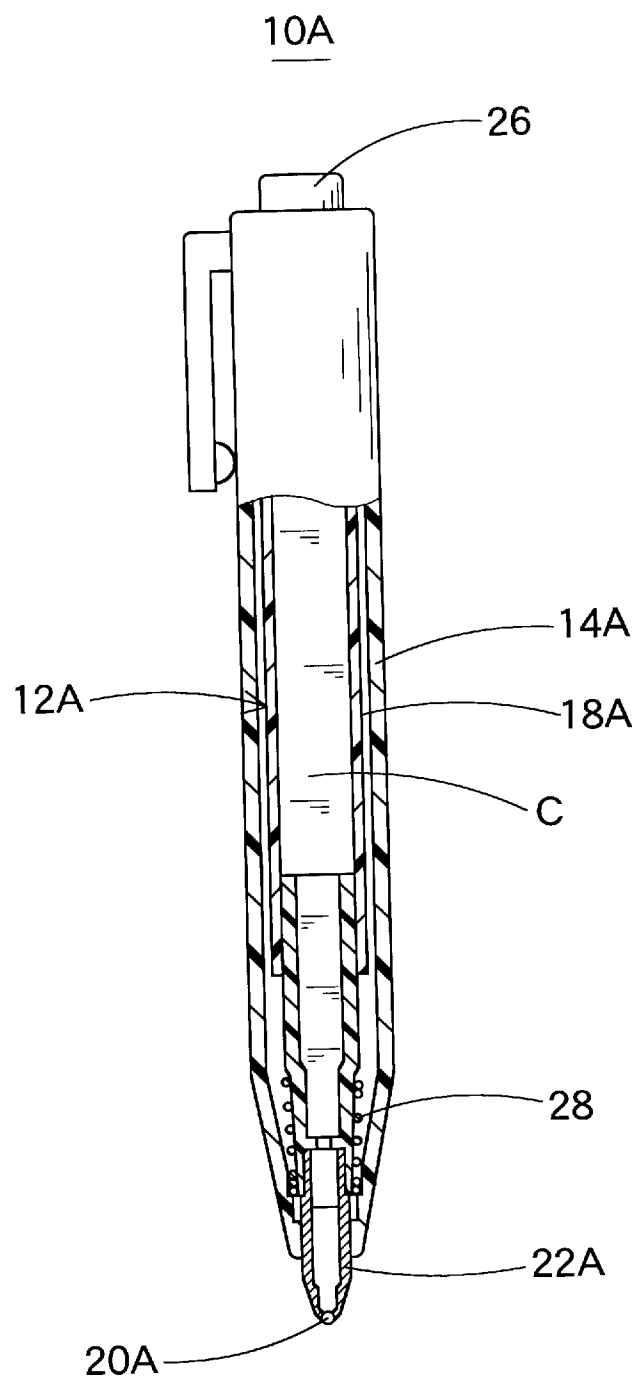
誘導体、及び、乳酸アルキルステルの群で、SP:約9～11の範囲にあるものから選ばれる1種又は2種からなり、また、前記イオン性物質が一価陽イオン供給物質の群から選ばれる1種又は2種以上からなることを特徴とする請求項4又は5記載のボールペン用水性インキ組成物。

- [7] 前記一価陽イオン供給物質で供給される一価陽イオンがナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンから選ばれる1種又は2種以上からなることを特徴とする請求項6記載のボールペン用水性インキ組成物。
- [8] 請求項1又は4記載のボールペン用水性インキ組成物がインキ保持部に充填されてなるボールペン用替え芯。
- [9] 請求項8記載のボールペン替え芯が、出没機構の作動によって筆記先端部が、軸筒前端開口部から出没する出没式ボールペンの軸筒内に収容されてなることを特徴とするボールペン。
- [10] 請求項1又は4記載のボールペン用水性インキ組成物がボールペンの軸筒に直接充填されてなる使い捨てボールペン。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/18(2006.01)i, B43K7/00(2006.01)i, B43K24/00(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)

C09D11/18, B43K7/00, B43K24/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X	JP 2006-111861 A (The Pilot Ink Co., Ltd.), 27 April, 2006 (27.04.06), Claims 1, 5, 10; Par. Nos. [0013], [0014] & US 2006/0088363 A1 & EP 1637348 A2	1-10
X	JP 2006-193688 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 27 July, 2006 (27.07.06), Claim 1; Par. Nos. [0013] to [0023]; examples (Family: none)	1-8,10
X	JP 2007-031595 A (Pentel Co., Ltd.), 08 February, 2007 (08.02.07), Claim 3; Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1-8,10

☒ 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
21 December, 2007 (21.12.07)

Date of mailing of the international search report
15 January, 2008 (15.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-148043 A (Kabushiki Kaisha Tokyo Sainpen), 02 June, 1999 (02.06.99), Claim 1; Par. Nos. [0015] to [0020] (Family: none)	1-8, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/18(2006.01)i, B43K7/00(2006.01)i, B43K24/00(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 (I P C))

Int.Cl. C09D11/18, B43K7/00, B43K24/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	JP 2006-111861 A (パイロットインキ株式会社) 2006.04.27 請求項1、5、10、段落番号0013、0014 & US 2006/0088363 A1 & EP 1637348 A2	1-10
X	JP 2006-193688 A (三菱鉛筆株式会社) 2006.07.27 請求項1、段落番号0013~0023、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10

☒ 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

2 1 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

桜田 政美

4 V

3 7 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求の範囲の番号
X	JP 2007-031595 A (ぺんてる株式会社) 2007. 02. 08 請求項 3、段落番号 0 0 1 1 ~ 0 0 1 3 (ファミリーなし)	1-8, 10
X	JP 11-148043 A (株式会社東京サインペン) 1999. 06. 02 請求項 1、段落番号 0 0 1 5 ~ 0 0 2 0 (ファミリーなし)	1-8, 10