

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4766881号  
(P4766881)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl. F 1  
C09D 11/16 (2006.01) C09D 11/16

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-20778 (P2005-20778)	(73) 特許権者	000005957 三菱鉛筆株式会社 東京都品川区東大井5丁目2番37号
(22) 出願日	平成17年1月28日(2005.1.28)	(74) 代理人	100112335 弁理士 藤本 英介
(65) 公開番号	特開2006-206739 (P2006-206739A)	(74) 代理人	100101144 弁理士 神田 正義
(43) 公開日	平成18年8月10日(2006.8.10)	(74) 代理人	100101694 弁理士 官尾 明茂
審査請求日	平成19年12月10日(2007.12.10)	(72) 発明者	生駒 英行 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	小林 雄介 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 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 筆記具用水性インキ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも着色剤と水を含有する筆記具用インキ組成物において、主骨格が重合度 2 ~ 8 のグリセリンであり、80 ~ 150 モルのアルキレンオキサイドが付加され、カルボン酸含有物とエステル結合しているアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルをインキ組成物全量に対して、0.1 ~ 30 重量% 含有することを特徴とする筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 2】

アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルの平均分子量が 2800 ~ 10000 である請求項 1 記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 3】

アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルの HLB が 1.5 ~ 19.5 である請求項 1 又は 2 に記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 4】

カルボン酸含有物が炭素数 4 ~ 25 である脂肪酸又は芳香族カルボン酸である請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 5】

アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルのアルキレンオキサイドがエチレンオキサイドである請求項 1 ~ 4 の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 6】

10

20

アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルにおいて、カルボン酸含有物のモル数を X、グリセリンの重合度を Y とした場合、 $X / [Y + 2]$  が 0.25 ~ 0.75 である請求項 1 ~ 5 の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 7】

インキ組成物全量に対して、0.1 ~ 30 重量%の有機溶剤を含有する請求項 1 ~ 6 の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 8】

インキ組成物全量に対して、0.1 ~ 30 重量%の糖類を含有する請求項 1 ~ 7 の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物を搭載したことを特徴とする筆記具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、筆記具用水性インキ組成物に関し、更に詳しくは、非滲み性、書き味及び物理的安定性に優れた筆記具用水性インキ組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、筆記具用水性インキを調整する際、特に低粘度領域〔50 mPa・s 以下：トキメック製 ELD 型粘度計にて測定（25℃）〕を調整する場合、非滲み性を期待できないため、低分子界面活性剤のような紙への浸透速度が大きい材料の種類・添加量に制限があった。

特に、ボールペンのようなボールとチップホルダー間の金属潤滑性を必要とするような仕様である場合、界面活性剤の添加は必須である。

【0003】

しかしながら、金属潤滑性を満足させるために十分な界面活性剤を加えると、非滲み性が悪化することとなる。

また、金属潤滑性を必要としないマーキングペンのような機構の場合でも、着色剤として使用する染着エマルジョンなどに吸着した乳化剤の影響で筆記描線が滲むなどの課題がある。

【0004】

更に、インキ粘性を非ニュートン粘性にすることで、非滲み性を改良することが可能であるが、特に、顔料インキの場合、非ニュートン粘性付与剤の種類によっては、描線品位は良いが高温経時にて顔料沈降による色別れが発生したり、高温経時での顔料沈降性は良好であるが、描線のボテ・線割れが発生し、描線品位が低く、また低分子界面活性剤を添加しても書き味が向上しないなど、全ての品質を同時に満たすことができないという課題がある。

【0005】

一方、顔料と水と水溶性有機溶剤と粘度調節剤としての水溶性高分子とから少なくともなり、インキ粘度を 50 ~ 2000 cps（25℃）の範囲としたボールペン用顔料インキにおいて、ヘキサグリセリルモノラウレートなどの特定のポリグリセリン脂肪酸エステルを含むことにより、ボールペン用の油性インキと水性インキの特徴を兼備し、経時的に顔料分散安定性の低下の少ないボールペン用顔料インキが知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、筆跡がにじみにくく、十分な潤滑性を有し、快適な筆記感を与えるに、ポリグリセリンのアルキレンオキサイド付加物、グリセリンにアルキレンオキサイドが 1 ~ 150 モル付加したグリセリンのアルキレンオキサイド付加物及びトリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド付加物からなる群及びこれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の高価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、顔料、分散剤及び水を含有することを特

10

20

30

40

50

徴とする水性ボールペン用顔料インキ組成物が知られている（例えば、特許文献2参照）。

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載されるボールペン用顔料インキは、顔料分散剤として機能するものであり、未だ書き味、非滲み性及び描線乾燥性の点で劣るものであり、しかも、用いるヘキサグリセリルモノラウレートなどのアルキレンオキサイドが付加されていないポリグリセリン脂肪酸エステルと本願発明のアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルとはその物性及び作用効果が異なるものである。

また、上記特許文献2に記載される水性ボールペン用顔料インキ組成物は、潤滑性向上等を目的としているが、未だ書き味、非滲み性及び描線乾燥性の点で劣るものであり、しかも、上記疎水基としての脂肪酸が結合していない多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物と本願発明のアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルとはその物性及び作用効果が異なるものである。

【特許文献1】特開平2-38474号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【特許文献2】特開平5-186730号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、これを解消しようとするものであり、長期保管においてもインキ物性が経時的に変化することがなく、書き味、非滲み性及び描線乾燥性に優れた筆記具用水性インキ組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の従来技術の課題等について、鎖意検討した結果、少なくとも着色剤と水を含む筆記具用インキ組成物において、特定のアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルをインキ組成物全量に対して、特定の範囲で含有せしめることにより、上記目的の筆記具用水性インキ組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0009】

すなわち、本発明は、次の(1)～(10)に存する。

(1) 少なくとも着色剤と水を含む筆記具用インキ組成物において、主骨格がグリセリンであり、60～150モルのアルキレンオキサイドが付加され、カルボン酸含有物とエステル結合しているアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルをインキ組成物全量に対して、0.1～30重量%含有することを特徴とする筆記具用水性インキ組成物。

(2) グリセリンの重合度が1～10である上記(1)記載の筆記具用水性インキ組成物。

(3) アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルの平均分子量が2800～10000である上記(1)又は(2)記載の筆記具用水性インキ組成物。

(4) アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルのHLBが1.5～19.5である上記(1)～(3)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

(5) カルボン酸含有物が炭素数4～25である脂肪酸又は芳香族カルボン酸である上記(1)～(4)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

(6) アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルのアルキレンオキサイドがエチレンオキサイドである上記(1)～(5)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

(7) アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルにおいて、カルボン酸含有物のモル数をX、グリセリンの重合度をYとした場合、 $X / (Y + 2)$ が0.25～0.75である上記(1)～(6)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

(8) インキ組成物全量に対して、0.1～30重量%の有機溶剤を含む上記(1)～(7)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

(9) インキ組成物全量に対して、0.1～30重量%の糖類を含有する上記(1)～(8)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物。

(10) 上記(1)～(9)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物を搭載したことを特徴とする筆記具。

なお、本発明で規定する「HLB」は、下記に示すグリフィンの式により算出したものである。

$$HLB = \left[ \frac{\text{親水基部分の分子量}}{\text{界面活性剤の分子量 (アルキレンオキサイド付加グリセリンエステル)}} \right] \times \left( \frac{100}{5} \right)$$

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、長期保管においてもインキ物性が経時的に変化することがなく、経時安定性に優れると共に、書き味、非滲み性及び描線乾燥性に優れた筆記具用水性インキ組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明の筆記具用インキ組成物は、少なくとも着色剤と水を含有する筆記具用インキ組成物において、主骨格がグリセリンであり、60～150モルのアルキレンオキサイドが付加され、カルボン酸含有物とエステル結合しているアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルをインキ組成物全量に対して、0.1～30重量%含有することを特徴とするものである。

【0012】

本発明に用いるアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルは、長期保管においてもインキ物性が経時的に変化することがなく、書き味、非滲み性及び描線乾燥性を向上させるために含有するものであり、主骨格がグリセリンであり、60～150モルのアルキレンオキサイドが付加され、カルボン酸含有物とエステル結合しているものである。

このアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルは、重合度が1～10であるポリグリセリンと60～150モルのアルキレンオキサイド及びカルボン酸含有物とを反応して得られるものである。

【0013】

本発明において、グリセリン骨格となる、用いるポリグリセリンの重合度は、好ましくは、1～10、更に好ましくは、本発明の更なる効果の向上の点から、2～8、特に好ましくは、2～6であるものが望ましい。この重合度が10を超えると、分子全体のかさ高さが大きくなり、書き味、描線の非滲み性が向上するが、乾かなくなり結果として手が汚れる等の問題が生じることとなる。

【0014】

本発明において、用いるアルキレンオキサイドは、特に限定されるものでないが、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどの少なくとも1種(各単独又は2種以上の組み合わせ、以下同様)が挙げられ、好ましくは、アルキレンオキサイドの親水度の点からエチレンオキサイドが望ましい。

このアルキレンオキサイドの付加モル数は、ポリグリセリン1モルに対して、60～150モルが好ましく、更に好ましくは、65～120モルが望ましい。

この付加モル数が60モル未満であると、非滲み性が低下すると共に、紙面の膨潤度が低いため、書き味の飛躍的な向上が見込めず、また、顔料インキに用いる場合、分散性が低下することとなる。

一方、付加モル数が150モルを超えると、インキ粘度が上昇するため、特に低粘度インキを設計する場合、含有量を少なくする必要があり、目的の書き味、非滲み性が発揮できないこととなる。また、顔料インキに使用する場合、顔料分散安定性を図るための含有量を確保するには、インキ粘度上昇が避けられず、結果として含有量を減らすこととなり、分散安定性が確保できないものとなる。更に、インキにせん断減粘性を付与する場合は

10

20

30

40

50

、低粘度インキより粘度に関しては余裕があるが、粘度付与剤含有前の粘度が高くなってしまいうため、結果として粘度付与剤の含有量を減らすこととなり、特に顔料インキに含有する場合、経時に顔料が沈降することとなる。

【 0 0 1 5 】

本発明において、用いるカルボン酸含有物としては、カルボン酸を含有したものであれば特に限定されず、例えば、脂肪酸、芳香族カルボン酸などの少なくとも1種が挙げられる。

用いる脂肪酸は、直鎖状又は分岐状、または、飽和若しくは不飽和の何れの脂肪酸であってもよく、本発明の効果の更なる向上の点から、炭素数4～25である脂肪酸が好ましく、更に好ましくは、炭素数8～20である脂肪酸が望ましく、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸などが挙げられる。

芳香族カルボン酸としては、安息香酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、また、アルキル、ハロゲン、アルコキシなどの置換基を有するものであってもよいものである。

なお、炭素数4未満の脂肪酸である場合、相対的に分子中に占める親水性度が高くなって、描線乾燥性が低下することがあり、また、顔料インキに含有する場合、顔料吸着能力が低下するため顔料分散性が低下することがある。一方、炭素数が25を超える脂肪酸であると、アルキレンオキシドの付加モル数と同様に、インキ粘度が上昇し、インキ粘度設計上制約が生じることとなる。

【 0 0 1 6 】

本発明のアルキレンオキシド付加グリセリンエステルにおいて、好ましくは、分子の親水性度、顔料インキの場合の顔料吸着性、インキ粘度設計の点から、カルボン酸含有物のモル数をX、グリセリンの重合度をYとした場合、 $X / (Y + 2)$ 、すなわち、エステル化度(エステル数/水酸基数)は、0.25～0.75とすることが望ましく、更に好ましくは、0.25～0.70、特に好ましくは、0.30～0.60とすることが望ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明のアルキレンオキシド付加グリセリンエステルは、上述の如く、重合度が1～10であるポリグリセリンと60～150モルのアルキレンオキシド及びカルボン酸含有物とを反応することにより、主骨格がグリセリンからなり、60～150モルのアルキレンオキシドが付加され、カルボン酸含有物とエステル結合している構成となるものであり、そのHLBは、好ましくは、15～19.5であり、更に好ましくは、16～19.5のものが望ましい。

このHLBが15未満であると、アルキレンオキシドの付加モル数が少なく、アルキル基、芳香族付加モル数が多くなる方向になり、書き味低下を引き起こすこととなり、また、顔料インキに用いる場合、分散安定性低下を引き起こすこととなる。一方、HLBが19.5を超えると、アルキレンオキシドの付加モル数が多くなる方向になるため、インキ粘度の上昇等でインキ粘度設計上制約が生じることとなる。

【 0 0 1 8 】

本発明のアルキレンオキシド付加グリセリンエステルの平均分子量は、好ましくは、2800～10000、更に好ましくは、3000～9000のものが望ましい。

この平均分子量が2800未満になると、紙面への浸透成分にあたる疎水基不足による描線乾燥性の低下を招くこととなり、また、顔料インキでは顔料分散性に劣ることとなり、一方、平均分子量が10000を超えると、インキ粘度の上昇等でインキ粘度設計上制約が生じることとなる。

【 0 0 1 9 】

具体的に用いることができるアルキレンオキシド付加グリセリンエステルとしては、例えば、グリセリンEO(60)ラウリル(1)エステル〔EO:エチレンオキシド、

10

20

30

40

50

EO(60)はEO60モル付加、ラウリル(1)はラウリン酸1モル付加をいう、以下同様)、ジグリセリンEO(100)パルミチル(2)エステル、ジグリセリンEO(100)オレイル(2)エステル、ジグリセリンEO(120)安息香酸(2)エステル、ジグリセリンEO(100)ブチル(2)エステル、ジグリセリンEO(100)トリデシル(2)エステル、トリグリセリンEO(80)ステアリル(2)エステル、トリグリセリンEO(150)パルミチル(2)エステル、テトラグリセリンEO(80)ラウリル(1)エステル、テトラグリセリンEO(80)ラウリル(5)エステル、 $n=10$ グリセリンEO(60)ラウリル(4)エステル、 $n=11$ グリセリンEO(85)ラウリル(4)エステル、グリセリンEO(60)PO〔PO:プロピレンオキサイド、以下同様〕(10)トリデシル(1)エステル、ジグリセリンEO(60)PO(5)BO〔BO:ブチレンオキサイド、以下同様〕エチルヘキシル(1)エステル、ジグリセリンEO(75)ベヘニル(1)エステルなどの少なくとも1種が挙げられる。

10

#### 【0020】

本発明のアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルの含有量は、インキ組成物全量に対して、0.1~30重量%が好ましく、更に好ましくは、0.5~20重量%、特に好ましくは、1~10重量%とすることが望ましい。

この含有量が0.1重量%未満であると、書き味向上が図れず、一方、30%を越えると、ニュートン性インキの場合、粘度が高くなり目標粘度に設定できない。また、非ニュートン性インキの場合、目標粘度に設定する際、非ニュートン性付与剤の含有量を制限する必要があり、結果としてネットワーク構造が強固なものにならず、顔料沈降等の問題が発生することとなる。

20

#### 【0021】

本発明に用いる着色剤としては、特に制限はないが、従来筆記具用水性インキ組成物に慣用されている無機系及び有機系顔料、水溶性染料又は低濃度で水に溶解する油性染料の中から任意のものを使用することができる。

油性染料を用いる場合は、ビヒクル中に有機溶剤を溶解させることで染料の溶解性を向上させることが可能となる。

無機系顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、金属粉などが挙げられ、また、有機系顔料としては、例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、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、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料などが挙げられる。

30

具体的にはフタロシアニンプルー(C.I.74160)、フタロシアニングリーン(C.I.74260)、ハンザイエロー3G(C.I.11670)、ジスアゾエローGR(C.I.21100)、ナフトールレッド(C.I.トレッド12390)、パーマネンレッド4R(C.I.12335)、プリリアントカーミン6B(C.I.15850)、キナクリドンレッド(C.I.46500)などが使用できる。

#### 【0022】

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料のいずれも用いることができる。

直接染料の一例を以下に記載する。C.I.ダイレクトブラック17、同19同22、同32、同38、同51、同71、C.I.ダイレクトエロー4、同26、同44、同50、C.I.ダイレクトレッド1、同4、同23、同31、同37、同39、同75、同80、同81、同83、同225、同226、同227、C.I.ダイレクトブルー1、同15、同71、同86、同106、同119等が挙げられる。

40

#### 【0023】

酸性染料の一例を以下に記載する。C.I.アシッドブラック1、同2、同24、同26、同31、同52、同107、同109、同110、同119、同154、C.I.アシッドエロー7、同17、同19、同23、同25、同29、同38、同42、同49、同61、同72、同78、同110、同141、同127、同135、同142、C.I.アシッドレッド8、同9、同14、同18同26、同27、同35、同37、同51、

50

同 5 2、同 5 7、同 8 2、同 8 7、同 9 2、同 9 4、同 1 1 1、同 1 2 9、同 1 3 1、同 1 3 8、同 1 8 6、同 2 4 9、同 2 5 4、同 2 6 5、同 2 7 6、C・I・アシッドバイオレット 1 5、同 1 7、C・I・アシッドブルー 1、同 7、同 9、同 1 5、同 2 2、同 2 3、同 2 5 同 4 0、同 4 1、同 4 3、同 6 2、同 7 8、同 8 3、同 9 0、同 9 3、同 1 0 3 同 1 1 2、同 1 1 3、同 1 5 8、C・I・アシッドグリーン 3、同 9、同 1 6、同 2 5、同 2 7 等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

食用染料はその大部分が直接染料又は酸性染料に含まれるが、含まれないものの一例としては、C・I・フードエロー 3 が挙げられる。

塩基性染料の一例を以下に記載する。C・I・ベーシックエロー 1、同 2、同 2 1、C・I・ベーシックオレンジ 2、同 1 4、同 3 2、C・I・ベーシックレッド 1、同 2、同 9、同 1 4、C・I・ベーシックバイオレット 1、同 3、同 7、C・I・ベーシックグリーン 4、C・I・ベーシックブラウン 1 2、C・I・ベーシックブラック 2、同 8 等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

油溶性染料としては、例えば、バリファーストブラック 1 8 0 2、バリファーストブラック 1 8 0 7、バリファーストバイオレット 1 7 0 1、バリファーストバイオレット 1 7 0 2、バリファーストブルー 1 6 0 3、バリファーストブルー 1 6 0 5、バリファーストブルー 1 6 0 1、バリファーストレッド 1 3 0 8、バリファーストレッド 1 3 2 0、バリファーストレッド 1 3 5 5、バリファーストレッド 1 3 6 0、バリファーストイエロー 1 1 0 1、バリファーストイエロー 1 1 0 5、バリファーストグリーン 1 5 0 1、ニグロシンベース EXBP、ニグロシンベース EX、BASE OF BASIC DYES ROB-B、BASE OF BASIC DYES RO6G-B、BASE OF BASIC DYES VB-B、BASE OF BASIC DYES VPB-B、BASE OF BASIC DYES MVB-3 (以上、オリエント化学工業社製)、アイゼンスピロンブラック GMH-スペシャル、アイゼンスピロンバイオレット C-RH、アイゼンスピロンブルー GNH、アイゼンスピロンブルー 2BNH、アイゼンスピロンブルー C-RH、アイゼンスピロンレッド C-GH、アイゼンスピロンレッド C-BH、アイゼンスピロニエロー C-GNH、アイゼンスピロニエロー C-2GH、S・P・T レッド 5 2 2、S・P・T ブルー 1 1 1、S・P・T ブルー GLSHスペシャル、S・P・T レッド 5 3 3、S・P・T オレンジ 6、S・B・N バイオレット 5 1 0、S・B・N イエロー 5 1 0、S・B・N イエロー 5 3 0 (以上、保土谷化学工業社製) 等が挙げられる。

これらの着色剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 2 6 】

これらの着色剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、通常、0.05 ~ 30 重量%、好ましくは、1 ~ 15 重量%の範囲とすることが望ましい。

この着色剤の含有量が 30 重量% 越えると、長期に保存した場合、顔料が凝集してしまったり、染料が析出したりしてペン先に詰まり、筆記不良を起こすこととなり、また、0.05 重量% 未満では、着色が弱くなり、紙に書いた時の色相が分からなくなってしまうので好ましくない。

【 0 0 2 7 】

本発明のインキ組成物の pH に関しては、インキ組成物の pH を 7 ~ 10 の範囲に調製することが好ましい (測定温度: 25、測定器: ホリバ社製 pHメーター)。

インキ組成物の pH を上記範囲に調製するのは、筆記具が、例えば、ボールペンの場合、金属ボールペンチップの防錆とともに、顔料の分散に仕様する分散剤の凝集や着色剤として使用する酸性染料の未溶解を防ぐためである。例えば、通常、ボールペンチップはボールとホルダーにより構成されており、少なくともこれらの一部が金属で構成されている場合には、錆に対する配慮が必要であり、本発明のような水性インキの場合は防錆対策は必

10

20

30

40

50

須条件となる。例えば、ボールペンチップ材料として一般的なタングステンカーバイトを用いる場合には、上記範囲内であれば、コバルトやタングステンの溶出による筆記性能への悪影響が生じないので好ましい。

#### 【0028】

本発明のインキの粘度は、幅広い粘度領域で用いることができる。ニュートン粘性インキ粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のような低粘度インキの場合は、非滲み性、書き味に効果が見られる。粘度が $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度のインキに関しても低粘度インキと同様な効果が期待できる。非ニュートン粘性インキで剪断速度 $3.84 \text{ s}^{-1}$ におけるインキ粘度が $100 \sim 4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度の場合、非ニュートン性付与剤と強固なネットワーク構造を構築し、物性安定性を図ることができる。

10

#### 【0029】

本発明のインキ組成物の表面張力は、約 $16 \sim 45 \text{ mN/m}$ （測定温度： $25^\circ\text{C}$ 、測定器：協和界面科学社製 表面張力測定器）の範囲で適宜設定することが好ましい。

例えば、本発明のインキ組成物を粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）程度の低粘度インキとして後述する直留直液方式の筆記具に使用する場合には、ペン体の品質を維持するために、インキの表面張力が約 $35 \sim 45 \text{ mN/m}$ に調整されることが好ましく、より好ましくは約 $37 \sim 42 \text{ mN/m}$ 、特に望ましくは約 $38 \sim 40 \text{ mN/m}$ であり、また、同様の粘度で後記する中綿方式の筆記具に使用する場合は、ペン体の品質を維持するためにインキの表面張力は約 $25 \sim 40 \text{ mN/m}$ に調整されることが好ましく、より好ましくは約 $27 \sim 38 \text{ mN/m}$ 、特に望ましくは約 $30 \sim 36 \text{ mN/m}$ である。

20

以上の各方式の筆記具においてインキの表面張力がそれぞれ上記の好ましい範囲を下回ると、筆記描線が滲みやすくなったり、ペン体品質に悪影響（直流・吹き出し等）を生じることがあり、それぞれ上記の好ましい範囲を越えると、ペンの書き味や流量安定性が低下することがある。

一方、本発明のインキ組成物に擬塑性を付加させ、せん断速度 $3.84 \text{ s}^{-1}$ における粘度が $100 \sim 4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）程度の中粘度インキとする場合またはニュートン粘性インキで粘度が $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）の場合には、表面張力を約 $16 \sim 38 \text{ mN/m}$ の範囲となるように調整することが好ましく、より好ましくは約 $17 \sim 35 \text{ mN/m}$ 、特に望ましくは約 $20 \sim 33 \text{ mN/m}$ である。

表面張力が $16 \text{ mN/m}$ 未満では、直流現象を起こしやすく、また顔料の沈降や凝集を起こしやすくなってしまふ。一方、 $38 \text{ mN/m}$ を越えると、ポテ現象や、線割れ現象を起こしやすく、更に保存環境や筆記状態によってインキ流出量が不安定になり、描線の濃度や幅にバラツキを生じやすくなってしまふことがある。

30

#### 【0030】

なお、本発明の筆記具用インキ組成物においては、ペン先の乾燥を防ぐための保湿剤として、必要に応じて水溶性有機溶剤を用いることができる。この水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの水溶性多価アルコール類やエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）などのセロソルブ類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（エチルカルビトール）などのカルビトール類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類などが挙げられる。また、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリンなどの誘導体は、その保湿効果より有機溶剤と同様な効果を得る目的でインキ中に含有することができる。

40

これらの水溶性有機溶剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、通常 $40$ 重量%以下、好ましくは $5 \sim 40$ 重量%の範囲とすることが望ましい。この水溶性有機溶剤の含有量が $40$ 重量%を越えると、描線が乾きづらくなり、好ましくない。

#### 【0031】

また、本発明の筆記具用インキ組成物においては、ペン先の乾燥を防ぐための保湿剤として、必要に応じて糖類、尿素誘導体等を用いることができる。糖類としては、例えば、

50



マルチトールを主成分とする還元糖、ソルビトールを主成分とする還元糖、還元オリゴ糖、還元マルトオリゴ糖、デキストリン、マルトデキストリン、還元デキストリン、還元マルトデキストリン、 $\alpha$ -サイクロデキストリン、 $\beta$ -サイクロデキストリン、マルトシルサイクロデキストリン、難消化性デキストリン、還元澱粉分解物、キシリトール、サッカロース、マルチトール、還元澱粉糖化物、還元麦芽糖などの少なくとも1種が挙げられる。また、尿素誘導体としては、例えば、尿素、エチレン尿素、テトラメチル尿素、チオ尿素、尿素へのエチレンオキサイド付加物又はこれらの誘導体などの少なくとも1種が挙げられる。

これらの保湿剤は、夫々単独で用いてもよく、また、2種類以上組み合わせて用いてもよい。

10

これらの糖類、尿素誘導体等の保湿剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、0.1~30重量%、好ましくは、0.15~15重量%、更に好ましくは、0.25~10重量%とすることが望ましい。この保湿剤の含有量が0.1重量%未満であると、保湿剤としての効果が発揮されず、一方、30重量%を越えると、インキ粘度増加、描線乾燥性の低下を招くこととなる。

#### 【0032】

以上の他、本発明の水溶性インキ組成物は、必要に応じて、潤滑剤、防腐剤、pH調節剤、水溶性アルカリ溶解樹脂、樹脂エマルジョン、腐食抑制剤、酸化防止剤、増粘剤を含有させることができ、残部は水（イオン交換水、精製水、蒸留水、純水、超純水等）で調整される。

20

潤滑剤としては、例えば、リノール酸カリウム、リシノール酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩、その他、以下に示すノニオン系、アニオン系、両性界面活性剤を挙げることができる。これらの含有量は、特に低粘度インキ（10 mPa・s程度）の場合は、非滲み性の観点から、インキ組成物全量に対して、0.01~2.0重量%が好ましく、より好ましくは0.05~1.5重量%、特に望ましくは0.1~1.2重量%とすることが望ましく、非ニュートン粘性で100~4000 mPa・s（せん断速度3.84 s<sup>-1</sup>の場合）の際は、その粘度効果より含有量を制限しなくともよい。

#### 【0033】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、多価アルコールの高級脂肪酸エステル及びその誘導体、糖の高級脂肪酸エステルなどが挙げられ、具体的には、グリセリンの脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、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、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレン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、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物などが挙げられる。

30

40

#### 【0034】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸アミドのアルキル化スルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩等が挙げられ、具体的には、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシルメチルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン系、アルキルイミダゾリウムベタイン系、その他アミノカルボン酸系界面活性剤などが挙げられる。

#### 【0035】

50

防腐剤としては、例えば、フェノール、イソプロピルメチルフェノール、ペンタクロロフェノールナトリウム、安息香酸、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、2 - ピリジンチオール - 1 - オキサイドナトリウム塩、1, 2 - ベンズイソチアゾン - 3 - オン、5 - クロル - 2 - メチル - 4 - イソチアゾン - 3 - オン、2, 4 - チアゾリンベンズイミダゾール、パラオキシ安息香酸エステルなどが挙げられる。

【0036】

pH調節剤としては、アミンまたは塩基、例えば、アミノトリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物の無機アルカリ剤、アンモニアなどが挙げられる。

10

【0037】

水溶性アルカリ溶解樹脂又は樹脂エマルジョンは、主として粘度調整剤、耐水化剤としての働きを期待して含有するものであり、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリカーボネイト、ポリメチルメタクリレート、ベンゾグアナミン樹脂、スチレン・アクリロトリル共重合体、変性アクリルメチルメタクリレート・スチレン共重合体、アクリル酸アルキルエステル共重合体、アクリロニトリル・アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン・メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン・アクリロニトリル・メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合体、メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合体、アクリル酸・メタクリル酸・アクリル酸アルキルエステル共重合体、塩化ビニリデン・アクリル酸アルキルエステル共重合体などが挙げられる。

20

【0038】

酸化防止剤は、主に本発明のエステル化合物の加水分解性を抑制したり、ボールペン軸等の筆記具内の気体膨張による不具合を解消するために用いるものである。具体的には、L - アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸ナトリウム、ビニルピロリドンオリゴマー、トコフェノールなどのポリフェノール類、カテキン、フラバングェノール、BHT (ジブチルヒドロキシルエーテル)、BHA (ブチルヒドロキシアニソール)、アセチルシステインなどの少なくとも1種が挙げられる。

30

【0039】

増粘剤は、有機系増粘剤と無機系増粘剤に大別されるが、有機系増粘剤としては、例えば、アクリル系合成高分子、天然ガム、セルロース、多糖類が使用できる。具体的には、アラビアガム、トラガカントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、カラギーナン、ゼラチン、カゼイン、キサントガム、ウエランガム、サクシノグリカン、アルカン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプングリコール酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンオキサイド、酢酸ビニルとポリビニルピロリドンの共重合体、架橋型アクリル酸重合体、アクリル膨潤会合性エマルジョン、スチレンアクリル酸共重合体の塩などが挙げられる。

40

無機系増粘剤としては、例えば、スメクタイト、ベントナイト、ケイソウ土等の粘土類、二酸化珪素等の微少粒体等が挙げられる。

これらの増粘剤の含有量は、インキの粘度値により適宜増減される。

【0040】

腐食抑制剤としては、例えば、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール及びその誘導体、リン酸オクチル、チオリン酸ジオクチル等の脂肪酸リン誘導体、イミダゾール、ベンゾイミダゾール及びその誘導体、2 - メルカプトベンゾチアゾール、オクチルメタンスルホン酸、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・

50

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が挙げられる。

【0041】

本発明の筆記具用水性インキ組成物は、例えば、中綿方式筆記具、または筆記具本体にインキを直接貯蔵する直液方式筆記具、インキ収容管を具備したボールペン、万年筆等に使用することができる。

例えば、インキ収容管に、ステンレス、真鍮及び洋白のような金属材料からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる材質のチップホルダーおよび超合金・ジルコニア・炭化珪素、ステンレス鋼球からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる材質のボールを有するペン先を具備するボールペン、ペン先に金属片、プラスチック片を具備し、金属間、プラスチック間の毛細管力によりインキを誘導する万年筆などが挙げられる。

10

【0042】

本発明の使用例としてあげた、上記中綿方式、直液方式の筆記具のうち中綿方式の筆記具としては、前記本発明の水性インキ組成物を吸蔵させた中綿を収容した軸筒、その中綿に接続される繊維束等からなる中継芯、ボールとチップホルダーからなるペン先などから構成される中綿式ボールペン、インキ吸蔵中綿と樹脂製合成繊維を円筒形に収束形成したペン芯からなる中綿式マーキングペンなどが挙げられる。

【0043】

また、直液方式の筆記具には2種類あり、インキを直接貯溜するインキタンク、該インキタンク内の空気が温度上昇などによって膨張した場合インキタンクから押し出されるインキをペン先（またはペン芯）や空気孔からポタ落ちさせないために一時的に保留するインキ保留体、ボール、チップホルダーからなるペン先または樹脂製合成繊維を円筒形に収束形成したペン芯、金属・プラスチック片をペン先とする万年筆ペン先などから構成されるもの（以下、直留方式と称す）と、インキを直接貯溜するチューブ、ボール、チップホルダーからなるペン先または樹脂製合成繊維を円筒形に収束形成したペン芯、金属・プラスチック片をペン先とする万年筆ペン先などから構成されるもの（以下、貯留方式と称す）が挙げられる。

20

【0044】

以上示した筆記具は、インキの粘度領域により区別されて用いられている。インキ粘度  $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  のものは、中綿方式および直留直液方式に好適に用いられる。また、せん断速度  $3.84 \text{ s}^{-1}$  におけるインキ粘度が  $100 \sim 4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  程度のもの、またはニュートニアン粘性で粘度が  $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  のインキは、貯留直液方式筆記具に使用される。

30

【0045】

このように構成される筆記具用水性インキ組成物は、少なくとも着色剤と水を含有し、更に、主骨格がグリセリンであり、 $60 \sim 150$ モルのアルキレンオキサイドが付加され、カルボン酸含有物とエステル結合しているアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルをインキ組成物全量に対して、 $0.1 \sim 30$ 重量%含有することにより、長期保管においてもインキ物性が経時的に変化することがなく、経時安定性に優れると共に、書き味、非滲み性及び描線乾燥性に優れたものとなる。以下に、アルキレンオキサイド付加グリセリンエステル含有の作用機構を詳述する。

40

本発明に用いるアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルは、まず第1に筆記具の書き味を向上させることが可能となる。例えば、ボールペンの場合、書き味に影響するファクターとして、ボールとチップホルダーとの潤滑性及び紙とボールとの潤滑性が大きく寄与している。通常、ボール・チップホルダー間の潤滑性を期待するので有れば含有量を多くする必要があるが、紙とボールの潤滑性で有ればさほどその量を必要としない。また、ペン芯を装着したマーキングペンや万年筆の場合、紙とインキ吐出部の潤滑性が大きく寄与するため、同様な効果が期待できる。紙とボール（またはペン芯など）との潤滑性メカニズムは定かではないが、分子中のアルキレンオキサイド鎖が水を水和し、その分子が紙面に吐出された際、セルロース繊維間の水素結合力を低下させ、紙自身を柔らかくし、ボールとの潤滑性を向上させると予測される。

50

紙とボールとの潤滑性効果は、アルキレンオキサイド付加グリセリンエステルのHLB及び平均分子量に起因している。HLBを好ましくは、15～19.5、平均分子量を好ましくは2800～10000とすることにより、書き味を更に向上させることができるものとなる。

#### 【0046】

また、本発明に用いるアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルは、書き味向上だけでなく、非滲み性を向上させることが可能である。本発明の水溶性インキは、ボールペン、マーキングペン、万年筆により、紙面に直接接触することで紙にインキを付着するものである。紙の繊維をかき分けて筆記するような形式となり、紙の毛管半径を大きくする。そのため、インキ浸透速度は液滴を噴出することで紙面にインキを付着する紙繊維に外的応力がかからないインキジェット方式のよりも速くなり、非滲み性に関してはより過酷となる。本発明において、非滲み性のメカニズムの詳細は明確ではないが、用いるアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルの分子内に存在するアルキレンオキサイド鎖が長いこと、その部分に水和した水分子の影響で高分子が紙の中に浸透できず紙面上に存在することとなる。このアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルが、紙面上に存在することで紙に対して本発明の低分子界面活性剤となるアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルは一般の高分子界面活性剤に対して軟着能を持つため、紙面への浸透が抑制されると予測される。そのため、本発明のアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルを含有した系では、その量が比較的多くすることが可能であり、非滲み性・なめらかな書き味を同時に満たすことが可能となる。

#### 【0047】

一方、非ニュートン粘性を付与した顔料インキ、例えば、天然多糖類をインキ中に添加した場合、経時にて顔料が沈降する。本発明のアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルを含有した場合、高温経時においても顔料沈降を発生することなく物性的にも安定する。そのメカニズムは明らかではないが、天然多糖類の水酸基とアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルのアルキレンオキサイド鎖がネットワーク構造を構築し、またアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルが顔料に対する吸着能があるため、顔料を含めた形での強固なネットワーク構造が作られると予測される。また、着色剤が染料の場合でも同様でアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルと非ニュートン性付与剤との強固なネットワークが形成され物性安定化が図れるものとなる。

#### 【0048】

本発明の筆記具は、上記構成の水溶性インキ組成物を搭載した筆記具、例えば、中綿方式筆記具、直液方式筆記具、インキ収容管を具備したボールペン、万年筆等に搭載したものであり、長期保管においてもインキ物性が経時的に変化することがなく、経時安定性に優れると共に、書き味、非滲み性及び描線乾燥性に優れた筆記具が得られるものとなる。

#### 【実施例】

#### 【0049】

次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例等に限定されるものではない。

#### 【0050】

(実施例1～10、参考例1～3及び比較例1～6)

アルキレンオキサイド付加グリセリンエステル等として、下記表1に示す各物性(平均分子量、HLB、エステル化度)のものを用いた。なお、平均分子量は、より求めた値であり、HLBは上述のグリフィンの式により求めた。

#### 【0051】

次いで、下記表2及び表3に示す各配合組成により、各筆記具用水溶性インキ組成物を得た。

得られた各筆記具用水溶性インキ組成物について、下記測定方法により、インキ粘度、pHを測定した。

#### 【0052】

次に、得られた各筆記具用水性インキ組成物を以下の仕様に充填し、筆記具を作製した。

- (1) 直液直留方式ボールペン(三菱鉛筆社製、UB-157、ボール径 0.7mm)  
実施例 1, 3 ~ 4、参考例 1, 2、実施例 8 ~ 10、比較例 1, 3
- (2) 中綿方式マーキングペン(三菱鉛筆社製、PM-150)  
実施例 5 ~ 7、比較例 2
- (3) 直液貯留ボールペン(三菱鉛筆社製、UM-100、ボール径 0.7mm)  
実施例 2、参考例 3、比較例 4

上記実施例、参考例及び比較例インキを上記記載の仕様で5本組み立て、以下の評価を実施した。

10

得られた筆記具を用いて下記評価方法により、滲み〔非滲み性〕、書き味、描線乾燥性及び経時安定性について評価した。

これらの結果を下記表2及び3に示す。

【0053】

〔インキ粘度の測定方法〕

測定温度 25、測定器：トキメック社製 ELD・EMD型粘度計にてインキ粘度を測定した。

〔pHの測定方法〕

測定温度：25、測定器：ホリバ社製 pHメーターにより、インキ pHを測定した。

【0054】

20

〔滲みの評価方法〕

原稿用紙に「三菱鉛筆」と筆記を行い、下記評価基準で滲み性を官能評価した。

評価基準：

- ：滲みが全くない。
- ：若干滲むが実使用上問題なし。
- ：滲みは生じるが小さい文字を筆記しても文字はつぶれない。
- ：文字が若干つぶれる。
- ×：文字つぶれにより文字の判読不能。

【0055】

〔書き味の評価方法〕

30

原稿用紙に、螺旋筆記及び「三菱鉛筆」と筆記を行い、下記評価基準で書き味を評価した。

評価基準：

- ：螺旋及び「三菱鉛筆」筆記共に良好でペン先を細字にしても書き味良好。
- ：上記に較べ若干低下するが実使用上問題なし。
- ：「三菱鉛筆」の筆記では書き味が重く感じる。螺旋筆記では良好。
- ：螺旋及び「三菱鉛筆」筆記共に書き味が重いが筆記描線は良好。
- ×：書き味が重く、描線上に点コ口発生。

【0056】

PPC用紙に「三菱鉛筆」と筆記を行い、下記評価基準で描線乾燥性を評価した。

40

評価基準：

- ：筆記10秒後に指に付着しない。
- ：筆記30秒後に指に付着しない。
- ：筆記60秒後に指に付着しない。
- ：筆記60秒経っても指に付着する。
- ×：筆記300秒経っても指に付着する。

【0057】

〔経時安定性の評価方法〕

得られた水性インキ組成物をペンに詰めた状態及び板蓋付き透明容器(バルク)に入れ、50、1ヶ月放置後、下記評価基準で経時安定性を評価した。

50

評価基準：

- ：ペン性能・バルク共に安定。
- ：バルクにて若干増粘傾向。しかし、ペン性能は問題なし。
- ：バルク増粘によりペン性能が初期より低下しているが実使用上問題なし。
- ：ペン性能にカスレ発生。
- ×：インキゲル化。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

アルキレンオキサイド付加グリセリンエステル種等	分子量	HLB	エステル化度 (エステル数/水酸基数)
A：トリグリセリンEO(80)ステアaryl(2)エステル	4293	17.3	0.40
B：ジグリセリンEO(100)パルミチル(2)エステル	5043	18.0	0.50
C：ジグリセリンEO(100)オレイル(2)エステル	5095	17.8	0.50
D：ジグリセリンEO(85)安息香酸(2)エステル	4114	18.8	0.50
E：グリセリンEO(80)ラウリル(1)エステル	3794	18.9	0.33
F：n=10グリセリンEO(60)ラウリル(4)エステル	4127	16.1	0.33
G：n=11グリセリンEO(85)ラウリル(4)エステル	5301	17.0	0.31
H：トリグリセリンEO(150)パルミチル(2)エステル	7317	18.6	0.40
I：ジグリセリンEO(100)ブチル(2)エステル	4706	19.3	0.50
J：ジグリセリンPO(100)トリデシル(2)エステル	6386	18.6	0.50
K：テトラグリセリンEO(80)ラウリル(1)エステル	4016	19.0	0.17
L：テトラグリセリンEO(80)ラウリル(5)エステル	4746	15.8	0.83
M：グリセリンEO(40)ステアaryl(1)エステル	2118	17.3	0.33
N：トリグリセリンEO(300)パルミチル(2)エステル	13917	19.3	0.40
O：ジグリセリンEO(100)	4566	20.0	0
P：ヘキサグリセリンモノラウレート	644	13.8	0.13

10

20

30

【 0 0 5 9 】

【表 2】

	実 施 例				参 考 例			実 施 例						
	1	2	3	4	1	2	3	5	6	7	8	9	10	
色材: カーボンブラック *1 ウォーターブラック LM *2 ナフトールレッド *3 フタロシアニンブルー *4 エオシン *5 DPP *6	5	5	7	8	8	5	7	5	5	5	5	5	5	
溶剤: エチレングリコール プロピレングリコール グリセリン ジエチレングリコール	20	20	10 15	10 15	10	20	10 10 5	10 10 10	10 10 10	10 10 10	20	20	10 15	
pH調整剤:TEA *7 AMP *8	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	
防腐剤:Proxel BDN *9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
防錆剤:ベンゾトリアゾール	0.3	0.3	0.1	0.3	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	
潤滑剤:リン酸エステル *10	0.3	0.3	0.5	0.3	0.5	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	
増粘剤:キサントガム		0.4					0.34							
糖類:グルコース :マンノース 尿素	2	2		3	3	3	1		1	1	2	2		
アルキレンオキサイド付加グリ セリンエステル[表1]	A 1.5	B 3.0	C 1.0	D 2.5	E 2.5	F 1.5	G 1.5	II 0.5	I 1.5	J 1.0	K 1.5	L 1.5	A 1.5	
精製水	残				部									
粘度: 1rpm 50rpm	3.4	1500 232	3.8	4.7	4.5	6.0	1320 234	6.0	3.5	3.4	4.2	4.8	3.0	
インキpH	8.5	8.5	8.5	7.5	7.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	
評価: 滲み 書き味 描線乾燥性 経時安定性	○ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ○ ◎	◎ ◎ ○ ○	△ ◎ ◎ ○	◎ ○ ○ ○	◎ ◎ △ △	△ ○ ◎ ○	◎ ◎ △ ○	△ ◎ ◎ ○	○ ◎ ◎ ○	○ ○ △ ○	△ ○ ○ ○	◎ ◎ ○ △

10

20

【 0 0 6 0 】

30

【表 3】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
色材： カーボンブラック *1 ナフトールレッド *3 エオシン *5	8	5	7	7	5	5
溶剤： エチレングリコール プロピレングリコール グリセリン	10	10	10	10	10	10
pH調整剤：TEA *7 AMP *8	0.3 —	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1	0.3 0.1
防腐剤：Proxel BN *9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
防錆剤：ベンゾトリアゾール	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
潤滑剤：リン酸エステル *10	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
増粘剤：キサンタンガム	—	—	—	0.34	—	0.34
糖類：グルコース マンノース 尿素	3	1	1.5	1.5	1.5	1.5
アルキレンオキサイド付加グリセリンエステル種等 [表1]	M 2.5	N 1.0	O 2.0	P 2.0	O 2.0	P 2.0
精製水	残 部					
粘度： 1 r p m 50 r p m	4.5	7.5	分散時 ゲル化	分散時 ゲル化	3.5	1460 214
インキpH	7.3	8.5	—	—	8.4	8.4
評価：滲み 書き味 描線乾燥性 経時安定性	△△ △△ ◎ ×	○ ◎ △△ △△	— — — —	— — — —	◎ ◎ △△ ○	△ △△ ○ ○

## 【 0 0 6 1 】

上記表 2 及び表 3 中の \* 1 ~ \* 1 0 は下記のとおりである。

- \* 1 : カーボンブラック MA - 1 0 0 ( 三菱化学社製 )
- \* 2 : ウォーターブラック 1 8 7 L M ( オリエント化学社製 )
- \* 3 : スミトーンスカーレット ( 住友化学社製 )
- \* 4 : クロモファインブル - 4 9 2 7 ( 大日精化工業社製 )
- \* 5 : 赤 1 0 3 号 ( ダイワ化成社製 )
- \* 6 : ジケトピロロピロール : I r g a l i t e D P P B T - R ( チバスペシャルティケミカルズ社製 )
- \* 7 : トリエタノールアミン
- \* 8 : アミノメチルプロパノール
- \* 9 : 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン ( ゼネカ社製 )
- \* 10 : ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル ( 第一工業製薬社製 )

## 【 0 0 6 2 】



上記表 1 ~ 表 3 の結果から明らかなように、本発明の範囲となる実施例 1 ~ 10 は、本発明の範囲外となる参考例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 6 に比べ、非滲み性、書き味、描線乾燥性及び経時安定性に優れていることが判明した。

本発明となる実施例 1 ~ 10 の筆記具用インキ組成物は、主骨格が重合度 2 ~ 8 のグリセリンであり、80 ~ 150 モルのアルキレンオキサイドが付加され、カルボン酸含有物とエステル結合しているアルキレンオキサイド付加グリセリンエステルを含有した各組成物であるので、非滲み性、書き味、描線乾燥性及び経時安定性に優れた性能を具備するものであり、実施例 1 のように、低粘度インキであっても、本発明の効果を発揮できることが判った。

これに対して、比較例を個別的にみると、比較例 1 では、エチレンオキサイドにより非滲み性、書き味のレベル向上が付加モル数の短さから得られておらず、経時にインキゲル化を引き起こすものであり、比較例 2 では、エチレンオキサイドの付加モル数の多さから、描線乾燥及び経時安定性が劣るものであり、比較例 3 ~ 6 では、本発明範囲外となるジグルセリンのエチレンオキサイド 100 モル付加物、ヘキサグリセリンモノラウレートでは、本発明の効果を発揮できないものであった。

---

フロントページの続き

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開2001-342410(JP,A)  
国際公開第03/066760(WO,A1)  
特開平02-038474(JP,A)  
特開2001-226622(JP,A)  
特開2001-342393(JP,A)  
特開2001-342402(JP,A)  
特開2001-342403(JP,A)  
特開2001-342409(JP,A)  
特開昭53-043787(JP,A)  
特開平03-223373(JP,A)  
特開2000-248220(JP,A)  
特開2000-129191(JP,A)  
「エマレックス製品一覧」, 日本エマルジョン株式会社, <http://www.nihon-emulsion.co.jp/jp/products/index.html>, <http://www.nihon-emulsion.co.jp/jp/products/list/E-GWIS300frm.htm>, <http://www.nihon-emulsion.co.jp/jp/products/list/E-GW0300frm.htm>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/16