



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114616295 B

(45) 授权公告日 2023.10.27

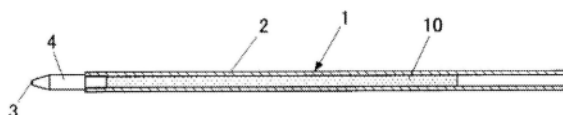
(21) 申请号 202080076491.1
 (22) 申请日 2020.10.28
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114616295 A
 (43) 申请公布日 2022.06.10
 (30) 优先权数据
 2019-197438 2019.10.30 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.04.29
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2020/040388 2020.10.28
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/085457 JA 2021.05.06
 (73) 专利权人 株式会社百乐
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 三宅充人 筧崎千夏
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 专利代理师 田欣 段承恩
 (51) Int. Cl.
 C09D 11/18 (2006.01)
 C09D 11/17 (2014.01)
 B43K 7/00 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 102167935 A, 2011.08.31

CN 104302712 A, 2015.01.21
 CN 107418301 A, 2017.12.01
 JP 2014205783 A, 2014.10.30
 JP 2019089991 A, 2019.06.13
 WO 2014002292 A1, 2014.01.03
 JP 2004107592 A, 2004.04.08
 JP 特开2012-12592 A, 2012.01.19
 JP 特开平6-248215 A, 1994.09.06
 JP 特开平6-248216 A, 1994.09.06
 JP 特开平6-247093 A, 1994.09.06
 JP 特开2004-83881 A, 2004.03.18
 JP 特开2012-246431 A, 2012.12.13
 JP 特开2018-65917 A, 2018.04.26
 JP 特开2017-94629 A, 2017.06.01
 JP 特开2018-184571 A, 2018.11.22
 CN 105492219 A, 2016.04.13
 JP 特开2014-205783 A, 2014.10.30
 CN 105670758 A, 2016.06.15
 车如心.《界面与胶体化学》.中国铁道出版社, 2012, 第25-26页.
 陈长明等.3.1阴离子表面活性剂.《精细化学品制备手册》.企业管理出版社, 2004, 第109页.
 沈一丁等.1.2.2.4非离子表面活性剂.《轻化工助剂》.中国轻工业出版社, 2004, 第12-13页.
 审查员 朱友朝
 权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称
 油性圆珠笔用墨液组合物及使用它的油性圆珠笔

(57) 摘要
 本发明的课题是获得可抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损、提高书写感受,写出性能、墨液组合物的经时稳定性、墨液追随性良好的油性圆珠笔用墨液组合物及使用它的油性圆珠笔。用于解决课题的手段是用于油性圆珠

笔的墨液组合物,其特征在于包含着色剂、有机溶剂和聚氧化烯甘油醚。



CN 114616295 B

1. 一种油性圆珠笔用墨液组合物, 其特征在于, 包含着色剂、有机溶剂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚氧化烯甘油醚、和表面活性剂,

所述表面活性剂为非离子类表面活性剂和/或阴离子类表面活性剂,

所述非离子表面活性剂选自脂肪酸酯类、聚亚烷基烷基醚、聚氧乙烷烷基胺、烷基咪唑啉、烷基醇酰胺和它们的混合物,

所述阴离子表面活性剂选自磷酸酯类表面活性剂,

所述聚氧化烯甘油醚/所述表面活性剂的配合比以质量基准计为1~25倍,

所述有机溶剂为芳香族醇。

2. 根据权利要求1所述的墨液组合物, 所述着色剂为颜料。

3. 根据权利要求1或2所述的墨液组合物, 所述聚氧化烯甘油醚的含量相对于墨液组合物总量为0.1~40质量%。

4. 根据权利要求1或2所述的墨液组合物, 所述表面活性剂为非离子类表面活性剂。

5. 根据权利要求1或2所述的墨液组合物, 所述表面活性剂为阴离子类表面活性剂。

6. 根据权利要求1或2所述的墨液组合物, 所述表面活性剂为非离子类表面活性剂与阴离子类表面活性剂的组合。

7. 根据权利要求1或2所述的墨液组合物, 其在20℃, 剪切速度 5sec^{-1} 下的粘度为30, 000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

8. 一种油性圆珠笔, 其特征在于, 在墨液收纳筒的前端部具有旋转自如地抱持球珠的圆珠笔笔尖, 在所述墨液收纳筒内收纳有包含着色剂、有机溶剂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚氧化烯甘油醚和表面活性剂的墨液组合物, 所述表面活性剂为非离子类表面活性剂和/或阴离子类表面活性剂, 所述非离子表面活性剂选自脂肪酸酯类、聚亚烷基烷基醚、聚氧乙烷烷基胺、烷基咪唑啉、烷基醇酰胺和它们的混合物, 所述阴离子表面活性剂选自磷酸酯类表面活性剂, 所述聚氧化烯甘油醚/所述表面活性剂的混配比以质量基准计为1~25倍, 所述有机溶剂为芳香族醇。

9. 根据权利要求8所述的油性圆珠笔, 其中, 所述球珠的表面的算术平均粗糙度 R_a 为0.1~12 nm 。

10. 根据权利要求8或9所述的油性圆珠笔, 所述油性圆珠笔的每100m的墨液消耗量为20~150 mg 。

11. 根据权利要求8或9所述的油性圆珠笔, 其特征在于, 在所述圆珠笔笔尖上, 所述球珠在纵轴方向上的移动量为3~30 μm 。

油性圆珠笔用墨液组合物及使用它的油性圆珠笔

技术领域

[0001] 本发明涉及油性圆珠笔用墨液组合物及使用它的油性圆珠笔。

背景技术

[0002] 圆珠笔在书写时,书写顶端部与被书写面之间容易因书写阻力而对圆珠笔的书写感受造成影响,圆珠笔具有将圆珠笔笔尖安装于墨液收纳筒上的结构,该圆珠笔笔尖包括书写顶端部上由不锈钢等构成的金属尖和由金属尖的球珠承接座抱持的由超钢等金属构成的转印球珠,但是存在如下缺点,即在书写时由于球珠的旋转而在球座中产生磨损,在笔迹上产生飞线、飞白等,书写感受差。

[0003] 进而,在使用新润滑剂的情况下,也存在与其他墨液成分的相容性,容易对墨液组合物的经时稳定性产生影响。

[0004] 另外,如果保持将笔尖顶端部放置在大气中的状态,则墨液中的溶剂等蒸发,着色剂、树脂等干燥固化时,写出时容易发生笔迹飞白。

[0005] 为了解决这样的问题,为了抑制书写时书写顶端部与被书写面之间的书写阻力,以提高润滑性等为目的,已提出了多种使用了各种润滑剂的油性圆珠笔用墨液组合物。

[0006] 对于使用了这样的添加剂的油性圆珠笔用墨液组合物,作为使用了烷基β-D-葡萄糖苷的油性圆珠笔用墨液组合物已在专利文献1“油性圆珠笔墨液”中公开,作为使用了平均分子量为200~4,000,000的聚乙二醇的油性圆珠笔用墨液组合物已在专利文献2“油性圆珠笔用墨液组合物”中公开,作为使用了N-酰基氨基酸、N-酰基甲基牛磺酸、N-酰基甲基丙氨酸的油性圆珠笔用墨液组合物已在专利文献3“油性圆珠笔用墨液”中公开,作为至少含有十澳洲坚果油脂脂肪酸十甘油酯和烷基的碳原子数为16以上且常温下为固体的聚氧乙烯烷基醚的油性圆珠笔用墨液组合物已在专利文献4“圆珠笔用油性墨液组合物”等中公开。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平5-331403号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平7-196971号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2007-176995号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2008-88264号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 但是,在使用专利文献1~4那样的各种添加剂的情况下,虽然能够在一定程度上降低书写顶端部与被书写面之间的书写阻力,但仍无法令人满意,存在改良的余地。

[0015] 而且,近年来,对于油性圆珠笔墨液而言,为了使书写感受良好,墨液的低粘度化不断发展,在以高笔压进行书写的情况下(耐高笔压书写、书写负荷300~500gf),容易对润

滑性产生影响,球座的磨损不断发展,从而容易对书写性能产生影响。因此,为了在书写顶端部与被书写面之间进一步降低书写阻力,需要进一步提高润滑性,提高耐高笔压书写。

[0016] 另外,在采用按压式圆珠笔、旋转送出式圆珠笔等伸缩式圆珠笔的情况下,在将笔尖端部保持放置于大气中的状态下,容易对写出性能产生影响,因此是重要的。

[0017] 因此,需要满足高笔压下(书写负荷300~500gf)下的润滑性和写出性能这两种性能。

[0018] 本发明的目的是获得可抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损、提高书写感受,写出性能、墨液组合物的经时稳定性、墨液追随性良好的油性圆珠笔用墨液组合物及使用它的油性圆珠笔。

[0019] 用于解决问题的手段

[0020] 为了解决上述问题,本发明采用下述的结构。

[0021] 1、一种油性圆珠笔用墨液组合物,其特征在于,包含着色剂、有机溶剂、聚氧化烯甘油醚。

[0022] 2、如1所述的墨液组合物,所述着色剂为颜料。

[0023] 3、如1或2所述的墨液组合物,所述聚氧化烯甘油醚的含量相对于墨液组合物总量为0.1~40质量%。

[0024] 4、如1~3中任一项所述的墨液组合物,所述有机溶剂为芳香族醇。

[0025] 5、如1~4中任一项所述的墨液组合物,还包含表面活性剂。

[0026] 6、如5所述的墨液组合物,所述表面活性剂为非离子类表面活性剂。

[0027] 7、如6所述的墨液组合物,所述非离子类表面活性剂选自脂肪酸酯类、聚亚烷基烷基醚、聚氧乙烷烷基胺、烷基咪唑啉、烷基醇酰胺和它们的混合物。

[0028] 8、如5所述的墨液组合物,所述表面活性剂为阴离子类表面活性剂。

[0029] 9、如5所述的墨液组合物,所述表面活性剂为非离子类表面活性剂与阴离子类表面活性剂的组合。

[0030] 10、如1~9中任一项所述的墨液组合物,其在20℃,剪切速度 5sec^{-1} 下的粘度为30,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0031] 11、一种油性圆珠笔,其特征在于,在墨液收纳筒的前端部具有旋转自如地抱持球珠的圆珠笔笔尖,在所述墨液收纳筒内收纳有包含着色剂、有机溶剂、聚氧化烯甘油醚而形成的墨液组合物。

[0032] 12、如11所述的油性圆珠笔,其中,所述球珠的表面算术平均粗糙度(Ra)为0.1~12nm。

[0033] 13、如11或12所述的油性圆珠笔,所述油性圆珠笔的每100m的墨液消耗量为20~120mg。

[0034] 14、如11~13中任一项所述的油性圆珠笔,其特征在于,在所述圆珠笔笔尖上,所述球珠在纵轴方向上的移动量为3~30 μm 。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明通过提高润滑性,能够得到可保持书写顶端部与被书写面之间的润滑性(也包括球珠与笔尖主体之间的润滑性)、抑制书写顶端部的书写阻力、抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损,提高了书写感受、写出性能、墨液组合物的经时稳定性,墨液

追随性良好的油性圆珠笔用墨组合物及使用它的油性圆珠笔。

附图说明

[0037] 图1是本发明的一实施方式中使用的圆珠笔替换芯的概念剖面图。

[0038] 图2是基于本发明的一个实施方式的油性圆珠笔中使用的圆珠笔笔尖的概念剖面图。

具体实施方式

[0039] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。需要说明的是,在本说明书中,表示配合的“份”、“%”、“比”等只要没有特别说明即为质量基准,含量是指以墨液组合物的质量为基准时构成成分的质量%。

[0040] 本发明的特征在于,一种包含聚氧化烯甘油醚的油性圆珠笔用墨液组合物。该组合物,通过包含聚氧化烯甘油醚而形成的润滑层,能够达到保持书写顶端部与被书写面之间的润滑性(也包括球珠与笔尖主体之间的润滑性),抑制书写顶端部的书写阻力,抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损,提高书写感受,进而即使在将书写顶端部放置于大气中的情况下也可以通过抑制墨液中的溶剂蒸发,提高写出性能的同时,在墨液中不产生析出物等,可以提高墨液组合物的经时稳定性(以下,简称为经时稳定性)。因此,能够抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损,并且能够全面提高书写感受、写出性能、经时稳定性。

[0041] (聚氧化烯甘油醚)

[0042] 本发明中使用的聚氧化烯甘油醚是在甘油、聚甘油上加成聚合氧化烯而得到的,可以列举聚氧化烯甘油醚、聚氧化烯二甘油醚、聚氧化烯三甘油醚等。

[0043] 关于聚氧化烯甘油醚,是在结构内具有氧化烯,具有亲水性、亲油性的化合物。通过在结构内具有极性高的亲水基团,容易吸附于圆珠笔笔尖的金属材料上,能够进一步提高润滑性,因此即使在高笔压下(书写负荷300~500gf)也能够抑制球座的磨损,提高书写感受。

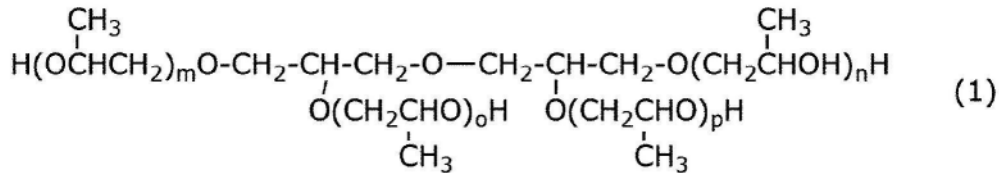
[0044] 进而,聚氧化烯甘油醚通常挥发性低,因此即使在将书写顶端部放置于大气中的情况下,也能够提高写出性能,同时也极大地抑制了油性圆珠笔用墨液组合物的墨液增粘,从而能够提高墨液追随性。另外,在着色剂中使用颜料的情况下,通常随着时间经过颜料的凝聚导致墨液粘度增加,墨液追随性降低,但聚氧化烯甘油醚的结构内的极性基团吸附于颜料表面,颜料稳定地分散在油性墨液中,因此通过抑制颜料的凝聚导致的墨液粘度增加,能够提高墨液追随性。

[0045] 另外,聚氧化烯甘油醚中包含聚氧乙烯甘油醚、聚氧丙烯甘油醚等。其中,聚氧丙烯甘油醚通过具有丙烯基,从而亲油性优异,通过抑制墨液组合物的吸湿,从而有经时稳定性得到改进的倾向。因此,优选使用聚氧丙烯甘油醚。

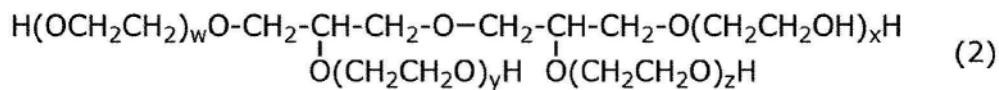
[0046] 聚氧化烯甘油醚,如果考虑抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)下球座的磨损、提高书写感受、进一步提高写出性能、基于墨液吸湿的经时稳定性,则氧化烯加成摩尔数的平均值(氧化烯平均加成摩尔数)优选为1~50,如果进一步考虑基于墨液吸湿的经时稳定性,则氧化烯平均加成摩尔数优选为1~30。如果进一步考虑抑制高笔压下球座的磨损、提

高书写感受、提高写出性能、经时稳定性,则氧化烯平均加成摩尔数优选为1~20,更优选为5~20。

[0047] 特别地,如果考虑抑制高笔压下球座的磨损,则环氧丙烷平均加成摩尔数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为5~20,更优选为1~12,特别优选为5~12。另外,如果考虑容易发挥本发明的效果,则作为聚氧化烯甘油醚的结构,优选为下述式(1)或(2)表示的结构。



[0048]



[0049] 式中,m、n、o、p、w、x、y及z分别独立地为表示氧化烯加成数的数值。

[0050] 此处,m+n+o+p为环氧丙烷平均加成摩尔数,w+x+y+z为环氧乙烷平均加成摩尔数。

[0051] 其中,式(1)表示的聚氧化烯甘油醚的经时稳定性的改进效果大,因此是优选的。

[0052] 另外,关于聚氧化烯甘油醚的重均分子量,优选为5,000以下,这是因为重均分子量过大时,容易对经时稳定性产生影响,而且墨液组合物的粘度容易变高,容易对墨液追随性产生影响。如果进一步考虑经时稳定性、墨液追随性,则重均分子量优选为3,000以下,进一步优选为1500以下,优选为1200以下。另外,如果考虑抑制高笔压下球座的磨损,则优选为900以下。另一方面,如果重均分子量过小,则容易对高笔压下球座的磨损抑制、写出性、颜料分散性产生影响,因此重均分子量优选为300以上,如果考虑更高笔压下球座的磨损抑制,则重均分子量优选为500以上。

[0053] 重均分子量是使用GPC(凝胶渗透色谱)并通过聚苯乙烯换算而得到的值。

[0054] 另外,关于聚氧化烯甘油醚的溶解度参数(SP值),如果考虑高笔压下球座的磨损抑制、经时稳定性、写出性能,则溶解度参数(SP值)优选为16~30,更优选为16~27。

[0055] 另外,聚氧化烯甘油醚的含量相对于墨液组合物总量,如果少于0.1质量%,则有可能得不到高笔压下球座的磨损抑制和书写感受、写出性能、墨液追随性的效果,如果超过40质量%,则有可能影响经时稳定性,因此相对于墨液组合物总量,优选为0.1~40质量%,更优选为3~30质量%。而且,如果考虑球座的磨损抑制与经时稳定性的平衡,则优选为5~25质量%,最优选为8~25质量%。

[0056] (有机溶剂)

[0057] 作为本发明中使用的有机溶剂,可以例示乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单苯基醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、3-甲氧基丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇等二醇醚溶剂,二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、乙二醇等二醇溶剂,苯醇、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、丙炔醇、烯丙醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、其它高级醇等醇溶剂等作为油性圆珠笔用墨液通常使用的有机溶剂。

[0058] 在这些有机溶剂中,芳香族醇通过具有芳香环而改进了润滑性,另外与聚氧化烯甘油醚的相容性高,溶液的稳定性也得以改进,因此优选使用芳香族醇溶剂。

[0059] 另外,如果使用二醇醚溶剂,则通过适宜的吸湿性,适当地保持了笔尖顶端部干燥时所形成的被膜的水分,使被膜软化,容易提高写出性能,因此通过与聚氧化烯甘油醚组合,能够得到更优异的效果。如果考虑在墨液组合物中的稳定性,则优选使用芳香族二醇醚溶剂。

[0060] 另外,考虑到提高溶解性、润滑性、笔迹干燥性等,相对于墨液组合物总量,有机溶剂的含量优选为10~90质量%,更优选为20~90质量%,特别优选为40~70质量%。

[0061] (着色剂)

[0062] 本发明中使用的着色剂为染料、颜料等,没有特别限制,可以适当地选择使用,染料、颜料可以组合使用。作为染料,可以列举油溶性染料、酸性染料、碱性染料、含金染料等、作为它们的各种成盐型的染料等,可列举酸性染料与碱性染料的成盐染料、碱性染料与有机酸的成盐染料、酸性染料与有机胺的成盐染料等种类。这些染料可以单独使用或组合使用2种以上。

[0063] 另外,作为着色剂,如果考虑润滑性,则优选使用颜料,这是因为,通过颜料粒子进入球珠与笔尖主体的间隙,容易发挥象轴承那样的作用,通过抑制金属构件彼此的直接接触,容易获得提高润滑性、提高书写感受、抑制球座磨损的效果。进而,颜料的耐水性、耐光性优异,可获得良好的显色,因此是优选的。具体而言,优选从炭黑、喹吡啶酮类、士林类(スレン系)、二酮吡咯并吡咯类的颜料中选用,而且从经时稳定性方面考虑,优选使用炭黑、二酮吡咯并吡咯类的颜料。

[0064] 另外,关于颜料,可以列举无机、有机、加工颜料等,具体而言,可以列举炭黑、苯胺黑、群青、铬黄、氧化钛、氧化铁、酞菁类、偶氮类、喹吡啶酮类、二酮吡咯并吡咯类、喹啉酮类、士林类、三苯基甲烷类、茚酮类、茈类、二噁嗪类、金属颜料、珠光颜料、荧光颜料、蓄光颜料等。

[0065] 这些颜料特别是通过基于聚氧化烯甘油醚、非离子类表面活性剂或阴离子类表面活性剂(特别是磷酸酯类表面活性剂)的润滑层、与颜料粒子的轴承作用所产生的协同效果,容易保持润滑性,能够抑制球座的磨损,提高书写感受。另外,考虑到圆珠笔笔尖内部的墨液组合物流路、构件间隔,颜料的平均粒径优选设定为1~500nm。更优选为30~350nm,进一步优选为50~300nm。此处,平均粒径可以通过使用激光衍射法,具体而言使用激光衍射式粒度分布测定机(商品名“Microtrac HRA9320-X100”,日机装株式会社),基于使用标准试样、其他测定方法校准的数值测定的粒度分布的体积累积50%时的粒径(D50)来求出。

[0066] 另外,上述颜料在油性圆珠笔用墨液组合物中的颜料分散状态下发挥上述的作用效果,因此优选求出分散状态的粒径。

[0067] 进而,颜料的耐水性、耐光性优异,可得到良好的显色和良好的笔迹坚牢性,因此是优选的。从颜料的优异耐水性、耐光性和润滑性方面考虑,油性圆珠笔用墨液组合物中的颜料含量相对于着色剂的含量优选是高的。具体而言,通过将相对于着色剂的含量的颜料的含量设定为10质量%以上,能够将耐水性、耐光性及润滑性改进至必要的水平,进一步从耐水性、耐光性方面考虑,为了使笔迹变化不易发生,优选设定为50质量%以上,优选设定为70质量%以上,更优选设定为90质量%,特别优选设定为100质量%。

[0068] 通常,包含颜料的墨液组合物存在书写顶端部干燥时,有写出性能、墨液追随性变得不充分的倾向,但本发明的墨液组合物通过包含聚氧化烯甘油醚,即使在颜料的含有比率高的情况下,也可良好地保持写出性能、墨液追随性。

[0069] 另外,在使用染料的情况下,在与聚氧化烯甘油醚组合的情况下,经时稳定性变高,因此优选使用成盐染料。进而,由于成盐键合稳定,因此可得到更高的经时稳定性,因此优选使用选自碱性染料与有机酸的成盐染料、酸性染料与碱性染料的成盐染料、酸性染料与有机胺的成盐染料中的成盐染料。如果进一步考虑与墨液组合物的成分组合时的稳定性,则优选碱性染料与有机酸的成盐染料。

[0070] 相对于墨液组合物总量,着色剂的含量优选为3.0~40.0质量%,更优选为5.0~30.0质量%。这是因为,着色剂的含量过低时,有难以得到浓的笔迹的倾向,过高时,有在墨液组合物中的溶解稳定性变得不充分的倾向。相对于墨液组合物总量,着色剂的含量优选为7.0~25.0质量%,更优选为10.0~20.0质量%。

[0071] (表面活性剂)

[0072] 本发明的墨液组合物优选包含表面活性剂。这是因为表面活性剂会使利用墨液组合物中所含的树脂等而形成于书写顶端部的被膜变得柔软,容易提高写出性能,而且容易提高润滑性,容易提高书写感受。作为表面活性剂,有非离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂等,优选使用非离子类表面活性剂。这是因为,由于为非离子性,不易产生由墨液组合物中所含的其他成分引起的析出物,因此能够改进经时稳定性。

[0073] 关于非离子类表面活性剂,如果考虑经时稳定性,则HLB值优选为16以下,更优选为3~14,特别优选为3~11。另外,HLB值可以由格里芬法等求出。

[0074] 在按压式书写工具、旋转送出式书写工具等伸缩式书写工具中,与帽式书写工具不同,是笔尖始终向外部露出的状态。在这样的情况下,书写顶端部容易干燥。具有上述HLB值的表面活性剂也能够改进这样的问题,因此更优选使用这种表面活性剂。

[0075] 另外,作为非离子类表面活性剂,可以列举脂肪酸酯类、聚亚烷基烷基醚、聚氧乙烯烷基胺、烷基咪唑啉、烷基醇酰胺、氧乙烯氧丙烯嵌段共聚物、具有乙炔键的表面活性剂等。其中,如果考虑如上所述的写出性能和经时稳定性,则优选从脂肪酸酯类、聚亚烷基烷基醚、聚氧乙烯烷基胺、烷基咪唑啉、烷基醇酰胺中选择1种以上。特别是如果考虑提高写出性能,则优选使用脂肪酸酯类。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0076] 另外,作为脂肪酸酯类,可以列举山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯等。其中,由于可通过与聚氧化烯甘油醚的相互作用来改良写出性能,因此优选从山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、烷基咪唑啉中选择1种以上,进一步优选使用作为具有环状骨架结构的山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、烷基咪唑啉。另外,具有多个羟基的脂肪酸酯能够适当地保持形成于书写顶端部的被膜的水分,因此,优选从山梨糖醇酐脂肪酸酯、或作为聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯的山梨糖醇酐脂肪酸酯类中选择1种以上。

[0077] 另外,如果考虑写出性能,则山梨糖醇酐脂肪酸酯类的烷基中所含的碳原子数优选为1~20。进而,通过设定为适于形成润滑层的长度,容易改进高笔压下球座的磨损抑制,因此山梨糖醇酐脂肪酸酯类的烷基中所含的碳原子数优选为10~20,优选为12~18。

[0078] 作为山梨糖醇酐脂肪酸酯类,具体而言,可以列举山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐单椰油酸酯、山梨糖醇酐二月桂酸酯、山梨糖醇酐二硬脂酸酯、山梨糖醇酐二油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯或它们的复合物等山梨糖醇酐脂肪酸酯,聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯或它们的复合物等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯。

[0079] 非离子类表面活性剂的含量相对于墨液组合物总量更优选为0.1~15质量%。这是因为少于0.1质量%时,难以抑制期望的高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损,难以提高书写感受、得到写出性能、墨液追随性,超过15质量%时,存在墨液容易变得经时不稳定的倾向。如果考虑该倾向,则相对于墨液组合物总量,优选为0.5~10质量%,最优选为1~5质量%。

[0080] 在本发明中,如果考虑提高书写顶端(圆珠笔的球珠和球座)的润滑性、书写感受的提高、将书写顶端部放置于大气中,书写顶端部干燥时的写出性能的进一步提高,则优选包含阴离子类表面活性剂。作为这样的阴离子类表面活性剂,可以列举磷酸酯类表面活性剂。进而,如果考虑在良好地保持经时稳定性的同时,良好地保持润滑性,则优选并用非离子类表面活性剂和阴离子类表面活性剂。

[0081] 磷酸酯类表面活性剂具有磷酸基,因此容易吸附于金属表面,特别是可以在球珠与球座之间形成润滑膜。其结果是润滑性提高,能够使书写感受优化。因此,通过将磷酸酯类表面活性剂与聚氧化烯甘油醚组合,两者的润滑作用发挥作用,能够协同地进一步提高球珠与球座之间的润滑性,带来顺滑的书写感受。进而,磷酸酯类表面活性剂还具有提高写出性能的效果,通过与聚氧化烯甘油醚并用,能够进一步提高写出性能。

[0082] 进而,磷酸酯类表面活性剂具有防锈效果,因此在球珠为金属制的情况下,可抑制球珠的腐蚀、维持良好的书写感受、抑制球座的磨损,因此是优选的。特别是在球珠为包含钴、镍、铬等的合金制的情况下,这些金属由于磷酸酯类表面活性剂的防锈效果而不易受到经时腐蚀,因此是优选的。这种倾向在作为球珠材料的超硬合金球,特别是作为球珠材料以碳化钨为主成分且包含钴、镍、铬等作为粘结剂的超硬合金球珠的情况下是显著的,是优选的。

[0083] 因此,在本发明中,将阴离子性表面活性剂、特别是磷酸酯类表面活性剂与聚氧化烯甘油醚并用是有效的。

[0084] 进而,本发明的墨液组合物可以包含聚乙烯醇缩丁醛。聚乙烯醇缩丁醛也具有润滑性改进的效果,但通过与磷酸酯类表面活性剂组合,利用由聚乙烯醇缩丁醛带来的改进效果与由阴离子性表面活性剂,特别是磷酸酯类表面活性剂带来的改进效果的协同效应,润滑性容易得到更进一步提高,是优选的。

[0085] 通过磷酸酯类表面活性剂与聚氧化烯甘油醚的相互作用会使得润滑性和写出性能这两个方面进一步提高,因而,磷酸酯类表面活性剂的HLB值优选为6~18,更优选为6~14。这是因为如果HLB值超过18,则亲水性容易变强,在油性墨液组合物中的溶解性容易变差,因此难以得到磷酸酯类表面活性剂的效果,特别是润滑效果。另外,HLB值小于6时,亲油性变得过强,容易对与有机溶剂的相容性产生影响,难以得到经时稳定性,而且难以提高写

出性能。进而,如果考虑润滑性,则HLB值优选设定为17以下,更优选设定为12以下。即,HLB值优选为6~17,更优选为6~12。另外,如果进一步考虑写出性能,则HLB值优选为7~17,更优选为7~12。特别是,在按压式圆珠笔、旋转送出式圆珠笔等伸缩式圆珠笔中,由于笔尖为始终露出在外部的状态,因此书写顶端部容易干燥。因此,为了改进写出性能,更优选使用具有上述HLB值的磷酸酯类表面活性剂。另外,HLB值可以由格里芬法、川上法等求出。

[0086] 作为磷酸酯类表面活性剂,可以列举具有烷氧基($C_aH_{2a+1}O$)的磷酸酯、聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基芳基醚的磷酸单酯、聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基芳基醚的磷酸二酯、聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基芳基醚的磷酸三酯、烷基磷酸酯、烷基醚磷酸酯或其衍生物等。

[0087] 其中,如果考虑抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损,则优选使用具有烷基的磷酸酯类表面活性剂,特别是烷基中所含的碳原子数优选为8~18,更优选为10~18,进一步优选为12~18。这是因为如果烷基的碳原子数过少,则存在润滑性容易不足的倾向,如果碳原子数过多,则存在容易对经时稳定性产生影响的倾向。

[0088] 另外,在使用磷酸酯类表面活性剂的情况下,酸值优选设定为200(mgKOH/g)以下,更优选设定为170(mgKOH/g)以下,进一步优选设定为150以下,这是因为容易发挥磷酸酯类表面活性剂带来的润滑性提高。进而,如果考虑在墨液组合物中的稳定性、润滑性,则酸值优选为30~170(mgKOH/g),优选为40~160(mgKOH/g),更优选为70~120(mgKOH/g)。

[0089] 另外,关于酸值,用中和1g试样中所含的酸性成分所需的氢氧化钾的mg数表示。

[0090] 在本发明的墨液组合物包含表面活性剂的情况下,上述式(1)或(2)所示的聚氧化烯甘油醚相对于表面活性剂,特别是如上所述的非离子表面活性剂和磷酸酯类表面活性剂的配合比(聚氧化烯甘油醚/表面活性剂)以质量基准计优选设定为1~40倍,更优选设定为2~30倍,更优选设定为1~25倍,更优选设定为1~20倍,更优选设定为1~15倍,更优选设定为2~15倍,最优选设定为5~10倍。这是因为在上述范围内时,能够以良好的平衡性提高球座的磨损抑制和书写感受、写出性能、墨液追随性。

[0091] (有机胺)

[0092] 为了改善墨液组合物中包含的成分的稳定性,本发明的墨液组合物优选包含有机胺。可以列举氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基胺等具有环氧乙烷的胺,月桂基胺、硬脂基胺等烷基胺,二硬脂基胺、二甲基月桂基胺、二甲基硬脂基胺、二甲基辛基胺等二甲基烷基胺等脂肪族胺,其中,优选具有环氧乙烷的胺、二甲基烷基胺。而且,特别是如果考虑抑制高笔压下(书写负荷300~500gf)的球座磨损,则优选具有环氧乙烷的胺。

[0093] 进而,如果考虑与上述表面活性剂、着色剂、其它成分的稳定性,则上述有机胺的总胺值优选设定为100~300(mgKOH/g)。这是因为超过300(mgKOH/g)时,反应性过强,容易与上述成分反应,因此存在经时稳定性容易变差的倾向。另外,总胺值低于100(mgKOH/g)时,存在墨液组合物中的表面活性剂的稳定性降低的倾向,在制成油性圆珠笔的情况下,存在润滑性能降低的倾向。从与上述成分的稳定性、润滑性方面考虑,更优选为150~300(mgKOH/g)的范围。另外,从稳定性方面考虑,优选为180~300(mgKOH/g),更优选为230~270(mgKOH/g)。

[0094] 另外,在本发明中,总胺值表示伯胺、仲胺、叔胺的总量的,用与中和试样1g所需的盐酸相同当量的氢氧化钾的mg数表示。

[0095] 另外,关于有机胺与墨液组合物中的其它成分的反应性,伯胺最强,其次与仲胺、叔胺的反应性变小,因此考虑到经时稳定性,优选使用仲胺或叔胺。它们可以单独使用或混合使用2种以上。

[0096] (树脂)

[0097] 另外,为了进一步提高对墨液泄漏的抑制,优选使用树脂作为墨液粘度调节剂,作为树脂,可以列举聚乙烯醇缩丁醛树脂、酮树脂、聚缩醛树脂、聚乙烯醇树脂、纤维素树脂、萘烯树脂、醇酸树脂、苯氧基树脂、聚乙酸乙烯酯树脂等,其中优选包含聚乙烯醇缩丁醛树脂或酮树脂。

[0098] 聚乙烯醇缩丁醛树脂容易形成可获得更高润滑效果的润滑层。这是因为如果使用聚乙烯醇缩丁醛树脂,则在球珠与球座之间始终形成具有弹性的墨液层,难以直接接触。其结果是存在书写感受被提高的倾向。而且,通过并用聚乙烯醇缩丁醛树脂和聚氧化烯甘油醚所产生的协同效应,容易得到更高的润滑效果。进而,如果使用聚乙烯醇缩丁醛树脂,则通过形成于书写顶端部的被膜,容易进一步改善墨漏,因此是优选的。另外,在使用颜料作为着色剂的情况下,也可得到颜料分散效果,因此优选使用聚乙烯醇缩丁醛树脂。

[0099] 此处,聚乙烯醇缩丁醛树脂是使聚乙烯醇(PVA)与丁醛(BA)反应而形成的,是具有缩丁醛基、乙酰基、羟基的结构。

[0100] 另外,聚乙烯醇缩丁醛树脂的羟基量优选为25mol%以上。这是因为羟基量为25mol%以上的聚乙烯醇缩丁醛树脂在有机溶剂中的溶解性充分,润滑效果、墨液泄漏的抑制效果、写出性能的改良效果好。羟基量为30mol%以上的聚乙烯醇缩丁醛树脂特别容易提高书写感受,因此是优选的。通常,在书写时,由于球珠的旋转而产生摩擦热,因此有时笔尖顶端部的墨液组合物的温度会变高,墨液组合物的粘度变低,书写感受变差。但是,聚乙烯醇缩丁醛树脂与其他树脂不同,具有即使墨液温度变高也不易降低墨液组合物的粘度的性质,在球珠与球座之间形成始终具有弹性的墨液层,不易直接接触,因此存在容易提高书写感受的倾向。特别地,在油性圆珠笔中,以高笔压进行书写的情况也比较多,因此是有效的。另外,羟基量为40mol%以下的聚乙烯醇缩丁醛树脂的吸湿性低,经时稳定性受损的情况少,因此是优选的。因此,优选羟基量为30~40mol%的聚乙烯醇缩丁醛树脂,更优选羟基量为30~36mol%。

[0101] 另外,聚乙烯醇缩丁醛树脂的羟基量(mol%)表示相对于缩丁醛基(mol%)、乙酰基(mol%)、羟基(mol%)的总mol量情况下的羟基(mol%)含有率。

[0102] 另外,关于聚乙烯醇缩丁醛树脂的平均聚合度,如果平均聚合度为200以上,则墨液泄漏抑制性能容易提高,另外,如果平均聚合度超过2,500,则墨液粘度变得过高,有影响书写感受的倾向,因此平均聚合度优选为200~2,500,更优选为1,500以下。另外,如果考虑与聚氧化烯甘油醚协同的润滑性改良效果,则平均聚合度优选为200~1,000。此处,平均聚合度是指构成1分子聚乙烯醇缩丁醛树脂的基本单元的数量,可以采用基于JIS K6728(2001年版)中规定的方法测定的值。

[0103] 聚乙烯醇缩丁醛树脂的含量相对于油性圆珠笔用墨液组合物中的全部树脂的含量为50%以上,优选作为主要的树脂使用。这是因为如果聚乙烯醇缩丁醛树脂的含量小于全部树脂的含量的50%,则容易因其他树脂而阻碍形成具有弹性的墨液层,难以得到书写感受提高的效果,而且,容易阻碍笔尖顶端的树脂被膜形成,无法抑制墨液滴落。如果进一

步考虑提高书写感受、墨液滴落性能的倾向,则聚乙烯醇缩丁醛树脂的含量相对于全部树脂的含量优选为70%以上,优选为90%以上。

[0104] 如果树脂的含量相对于墨液组合物总量少于1质量%,则所期望的润滑性或墨液泄漏抑制性能容易变差,如果超过40质量%,则在墨液中的溶解性容易变差。因此,树脂的含量相对于墨液组合物总量优选为1~40质量%。进而,树脂的含量优选为5质量%以上。另外,如果树脂的含量超过30质量%,则存在墨液粘度变得过高而影响书写感受的倾向。从这些方面考虑,树脂的含量优选为5~30质量%,更优选为6~25质量%,最优选为6~18质量%。

[0105] 另外,除此之外,作为粘度调节剂,可以适当使用脂肪酸酰胺、氢化蓖麻油等假塑性赋予剂,另外,可以适当使用着色剂稳定剂、增塑剂、螯合剂、水等。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0106] 本发明的油性圆珠笔用墨液组合物的粘度没有特别限制,但如果粘度过高,则写出性能、书写感受、墨液追随性容易变差,因此在20℃,剪切速度 5sec^{-1} (静止时)下的墨液粘度优选为30,000mPa·s以下。另外,如果粘度过低,则难以抑制墨液泄漏,因此优选设定为500mPa·s以上,更优选设定为1,000mPa·s以上。如果考虑进一步提高墨液泄漏抑制、书写感受、墨液追随性能、写出性能,则墨液组合物的粘度优选为500~25,000mPa·s,更优选为1,000~25,000mPa·s,更优选为800~25,000mPa·s。进而,从书写感受、写出性能方面考虑,更优选为1,000~20,000mPa·s,更优选为2,000~20,000mPa·s。另外,为了进一步提高书写感受,增加墨液消耗量,形成浓的笔迹,粘度优选为500~10,000mPa·s,更优选为1,000~5,000mPa·s。

[0107] (油性圆珠笔)

[0108] 本发明的油性圆珠笔用墨液组合物可以适用于各种油性圆珠笔,特别优选用于按压式、旋转送出式等伸缩式圆珠笔。这样的圆珠笔具备收纳有本发明的油性墨组合物的收纳筒、和配置于该收纳筒的前端,在球珠抱持室中旋转自如地抱持球珠的圆珠笔笔尖。并且,能够使该圆珠笔笔尖从轴筒的顶端开口部伸缩,具有通常被称为伸缩式圆珠笔的构造。通常,在将墨液组合物用于笔尖未被密闭的伸缩式圆珠笔的情况下,由于笔尖顶端部稳定地放置在大气中,因此笔尖顶端部干燥,在开始书写时容易产生飞白等,但是如果使用本发明的组合物,则这样的问题可得到改善,因此是优选的。

[0109] 以下,使用附图对本实施方式涉及的油性圆珠笔的优选结构进行说明。

[0110] 本发明中的油性圆珠笔是将墨液组合物收纳于收纳筒中的圆珠笔。收纳等可以是在顶端部安装有笔尖的替换芯形态,也可以是在顶端部安装有笔尖的轴筒本身。本发明的墨液组合物适合于伸缩式圆珠笔,优选将替换芯收纳于轴筒中。图1是能够用于本实施方式的油性圆珠笔的圆珠笔替换芯的概念剖面图。

[0111] 能够用于本发明的圆珠笔替换芯1在墨液收纳等2的一端具备圆珠笔笔尖4,在墨液收纳筒2中收纳有本发明的墨液组合物。在笔尖顶端部收纳有球珠3。

[0112] 收纳墨液的墨液收纳筒例如使用由聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙等热塑性树脂形成的成形体。

[0113] 除了在墨液收纳筒上直接连结笔尖以外,也可以通过连接构件连结墨液收纳筒和笔尖。

[0114] 优选在收纳于墨液收纳筒中的墨液的后端填充有防墨液倒流体。防墨液倒流体组合物包含不挥发性液体或难挥发性液体。

[0115] 配置于替换芯一端的圆珠笔笔尖能够从通常使用的圆珠笔笔尖中任意选择。图2是能够用于本实施方式的油性圆珠笔的圆珠笔笔尖4的概念剖面图。

[0116] 圆珠笔笔尖4至少包括圆珠笔笔尖主体和球珠3。圆珠笔笔尖主体通常由金属材料形成。例如可以通过将不锈钢线材切断成所希望的长度,在制作球珠抱持室6、墨液流通孔7和从墨液流通孔7呈放射状延伸的墨液流通槽8之后,在球珠抱持室6的底壁形成大致圆弧面状的球座9来制造。在该圆珠笔笔尖主体的球座9上装载球珠3,将笔尖顶端部5向内侧敛缝,由此能够形成圆珠笔笔尖4。

[0117] 圆珠笔笔尖的形状会影响写出性能等,因此可根据需要进行调整。例如,球珠3从装载于球座9的状态下的笔尖顶端露出的球珠露出量H通常为球珠直径的10~30%,例如为30%。通过使球珠露出处于该范围内,可以将每100m的墨液消耗量调整为适当的量。

[0118] 此外,如果敛缝角度 α 过大,则纸张接触角度变小,容易影响写出性能,因此优选设定为110度以下,更优选设定为95度以下。如果将敛缝角度设定为小于50度,则存在在球珠3与笔尖顶端边缘之间积存墨液的空间变小的倾向,有时成为写出性能变差的原因。因此,敛缝角度 α 优选设定为50度~110度,更优选为60度~95度,例如设定为80度。

[0119] 另外,球珠抱持室的内径一般可以设定为球径的101~120%,例如104%,球座9的直径一般可以设定为球径的70~95%,例如86%。通过处于这样的范围,能够将每100m的墨液消耗量调整为适当的值。

[0120] 在这样的圆珠笔笔尖中,用于球珠3的材料没有特别限制,可以列举以碳化钨为主成分的超硬合金球珠、不锈钢等金属球珠,碳化硅、氮化硅、氧化铝、二氧化硅、氧化锆、钛、钎、钒、铌、钽、铬、钼等陶瓷球珠,红宝石球珠等。其中,优选不易破裂、加工性和生产率良好的超硬合金球珠,优选以碳化钨为主成分的超硬合金球珠,进而,如果考虑结合稳定性,则也优选使用包含钴作为结合材料的超硬合金。

[0121] 此外,可以使用钢、铜、铝或镍等金属单质,也可以使用镍银或不锈钢等合金。另外,也可以使用金属等的碳化物、氧化物、氮化物、硼化物或硅化物等。作为碳化物,可以使用钛、钎、铬、钽、铌、钼、硼、锆、钨或硅等的碳化物。作为氧化物,可以使用铝、铬、镁、硅、铍、钽、钛、钙或锆等的氧化物。作为氮化物,可以使用钛、硼、硅、硅或铝等的氮化物。作为硼化物,可以使用锆、铬或钛等的硼化物。

[0122] 另外,球珠3采用直径一般为0.25mm~1.6mm,优选为0.5mm~1.6mm,进一步优选为0.5mm~1.0mm的范围的球珠。具体而言,对于球珠3,根据所希望的笔迹宽度来准备多种尺寸的球珠,例如可采用直径为0.3mm、0.4mm、0.5mm、0.7mm、1.0mm、1.2mm、1.6mm的球珠。

[0123] 另外,关于本发明中使用的球珠3表面的算术平均粗糙度(Ra),优选设定为0.1~12nm。这是因为如果算术平均粗糙度(Ra)小于0.1nm,则在球珠表面难以充分地装载墨液,在书写时难以得到浓的笔迹,笔迹容易产生飞线、飞白,如果算术平均粗糙度(Ra)超过12nm,则球珠表面过分粗糙,球珠与球座的旋转阻力大,因此球座磨损、书写感受容易变差,而且,笔迹容易出现飞白、飞线、线不均匀等对书写性能产生的影响。另外,如果算术平均粗糙度(Ra)为0.1~10nm,则在使用本发明那样的墨液组合物的情况下,容易提高书写感受、墨液容易装载于球表面,因此更为优选,如果进一步考虑书写感受,则优选为2~8nm。关于

球珠表面的算术平均粗糙度,算术平均粗糙度(Ra)可以由利用表面粗糙度测定器(セイコーエプソン株式会社制SPI3800N,商品名)测定的粗糙度曲线求出。具体而言,是在粗糙度曲线的平均线的方向上仅抽取基准长度,将从该抽取部分的平均线到测定的粗糙度曲线的偏差的绝对值进行合计并平均而得到的值。

[0124] 另外,圆珠笔笔尖主体的材料没有特别限制,例如设定为各种金属的单质或合金、陶瓷、树脂等即可。具体而言,可以使用钢、铜、铝或镍等金属单质,也可以使用镍银或不锈钢等合金。由于能够提高书写感受,另外切削等加工性高,因此优选设定为镍银制的笔尖主体。或者,由于球座磨损、经时稳定性好,因此优选设定为不锈钢制的笔尖主体,其中,优选铁素体类不锈钢。

[0125] 另外,关于圆珠笔笔尖,圆珠笔笔尖的球珠的纵轴方向的可移动量(间隙)优选设定为 $3\sim 30\mu\text{m}$ 。这是因为如果过小,则容易对笔迹的飞白、泪渍(泣きボテ)、墨点不均等书写性、书写感受产生影响,如果过大,则容易对泪渍、墨液追随性能、墨液泄漏抑制产生影响。可移动量更优选设定为 $3\sim 25\mu\text{m}$,进一步优选设定为 $5\sim 25\mu\text{m}$,如果考虑笔迹干燥性、墨液追随性能、笔迹飞白,则特别优选设定为 $7\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0126] 在本发明中,关于圆珠笔笔尖的球珠的纵轴方向的可移动量,设定为书写开始前的初始状态的圆珠笔的圆珠笔笔尖的形态。

[0127] 圆珠笔的每100m的墨液消耗量优选为 $20\sim 150\text{mg}$ 。这是因为,如果每100m的墨液消耗量小于 20mg ,则容易产生笔迹飞白、墨点不均,难以得到浓的笔迹、良好的书写感受,如果每100m的墨液消耗量超过 150mg ,则容易影响墨液追随性,容易从球珠与笔尖顶端的间隙漏出墨液,容易出现笔迹干燥性,而且还容易产生泪渍。圆珠笔的每100m的墨液消耗量更优选为 $25\sim 140\text{mg}$,优选为 $30\sim 130\text{mg}$,进一步优选为 $40\sim 110\text{mg}$ 。

[0128] 另外,对于墨消耗量,在 20°C ,书写用纸JIS P3201书写用纸上,在书写角度 70° ,书写负荷 200g 的条件下,以书写速度 $4\text{m}/\text{min}$ 的速度,使用5根试验样品进行螺旋书写试验,将其每100m的墨液消耗量的平均值定义为每100m的墨液消耗量。

[0129] 另外,为了提高更浓的笔迹、书写感受、墨液追随性、墨液泄漏抑制,不仅设定墨液消耗量还考虑与球珠直径的关系是有效的。具体而言,关于球珠直径(mm)相对于油性圆珠笔的每100m的墨液消耗量(mg)之比,通过将(球珠直径:墨液消耗量)设定为 $1:40\sim 1:140$ 的关系,容易得到更浓的笔迹、书写感受、墨液追随性、墨液泄漏抑制、笔迹干燥性。球珠直径:墨液消耗量之比更优选为 $1:50\sim 1:130$,进一步优选为 $1:60\sim 1:120$ 。

[0130] 如本发明那样,通过制成包含聚氧化烯甘油醚所形成的油性圆珠笔用墨液组合物,能够抑制球座磨损,因此从书写开始至书写结束,墨液消耗量稳定,因而书写感受、笔迹不易出现飞白,容易稳定地得到作为浓笔迹的良好书写性能,因此是优选的。具体而言,将开始 $0\sim 100\text{m}$ 时刻的墨液消耗量设为 E_{mg} ,将墨液结束前 100m 的墨液消耗量设为 F_{mg} 时,关于墨液结束前 100m 的墨液消耗量 F_{mg} 相对于开始 $0\sim 100\text{m}$ 时刻的墨液消耗量 E_{mg} 之比(E:F),如果为 $1:0.7\sim 1:1.3$,则容易稳定地得到书写感受、笔迹不易出现飞白、良好的书写性能,因此是优选的。E:F之比更优选为 $1:0.8\sim 1:1.2$,进一步优选为 $1:0.9\sim 1:1.1$ 。

[0131] 实施例

[0132] 接着列出实施例对本发明进行说明。

[0133] 实施例1的油性圆珠笔用墨液组合物预先添加有机溶剂、颜料、颜料分散剂,用三

辊分散机使其分散,制作颜料分散体。然后,采用颜料分散体、染料、有机溶剂、聚氧化烯甘油醚、非离子类表面活性剂、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇缩丁醛树脂,对其按规定量称取,加热至60℃后,使用分散搅拌机使其完全溶解,得到油性圆珠笔用墨液组合物。具体的配合量如下所述。

[0134] 另外,使用粘度计(Viscometer RVDVII+Pro及CP-52spindle,均为商品名,ブルックフィールド株式会社制),在20℃的环境下以剪切速度 5sec^{-1} (转速2.5rpm)测定实施例1的墨液粘度,此时墨液粘度为 $3,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0135] 实施例1

	颜料分散体(炭黑,平均粒径150nm,含有颜料20%,含有聚乙烯醇缩丁醛20%)	50.0 质量%
	醇溶剂(苜醇)	26.5 质量%
[0136]	聚氧化烯甘油醚(式(1),聚氧丙烯二甘油醚)	20.0 质量%
	非离子类表面活性剂(山梨糖醇酐脂肪酸酯)	2.0 质量%
	聚乙烯基吡咯烷酮	0.5 质量%
	聚乙烯醇缩丁醛树脂	1.0 质量%

[0137] 实施例2~34

[0138] 如表中所示改变各成分,除此以外,按照与实施例1同样的步骤进行墨液混配,得到实施例2~34的油性圆珠笔用墨液组合物。另外,在实施例18、22、28~34中,改变了圆珠笔笔尖的球珠表面的算术平均粗糙度或球珠的纵向移动量。表中列出评价结果。

[0139] 比较例1~3

[0140] 如表中所示改变各成分,除此以外,按照与实施例1同样的步骤,得到比较例1~3的油性圆珠笔用墨液组合物。表中列出评价结果。

[0141] 另外,利用与实施例1同样的方法,测定实施例3、实施例21、实施例25、实施例31在20℃的环境下,剪切速度 5sec^{-1} (转速2.5rpm)时的墨液粘度,结果实施例3: $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$,实施例21: $2800\text{mPa}\cdot\text{s}$,实施例25: $4800\text{mPa}\cdot\text{s}$,实施例31: $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0142] 表1

[0143]

实施例/比较例		实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
着色剂	1	颜料分散体(碳黑, 平均粒径 150nm)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	2	颜料分散体(二酮吡咯并吡咯类颜料, 平均粒径 250nm)											
	3	碱性染料与烷基苯磺酸的成盐染料											
醇溶剂		乙醇	26.5	41.5	36.5	16.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	
二醇醚溶剂		乙二醇单苯基醚											
聚氧化烯甘油醚	4	聚氧化烯二甘油醚(化1) (重均分子量 750)	20.0	5.0	10.0	30.0					20.0	20.0	20.0
	5	聚氧化烯二甘油醚(化1) (重均分子量 400)					20.0						
	6	聚氧化烯二甘油醚(化1) (重均分子量 1000)						20.0					
	7	聚氧化烯二甘油醚(化1) (重均分子量 1600)							20.0				
	8	聚氧化烯二甘油醚(化2) (重均分子量 350)								20.0			
	非离子类表面活性剂	9	山梨糖醇酐脂肪酸酯 (HLB:4.3 山梨糖醇酐单油酸酯)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
		10	聚氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯 (HLB:10.5 聚氧化烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯)									2.0	
		11	山梨糖醇酐脂肪酸酯 (HLB:6.7 山梨糖醇酐单棕榈酸酯)										2.0
12		聚甘油脂肪酸酯 (HLB:4.5 六甘油五酯)										2.0	
13		烷基咪唑啉											2.0
14		聚亚烷基烷基醚 (HLB:14.8 聚氧化烯十三烷基醚)											
磷酸酯类表面活性剂	15	磷酸酯类表面活性剂 (HLB:8.6, 酸值 80-90 (mgKOH/g), 烷基的碳数:18)											
	15	磷酸酯类表面活性剂 (HLB:13.3, 酸值 55-75 (mgKOH/g), 烷基的碳数:13)											
	16	磷酸酯类表面活性剂 (HLB:16.2, 酸值 44-58 (mgKOH/g), 烷基的碳数:12)											
	16	磷酸酯类表面活性剂 (酸值 135-155 (mgKOH/g), 烷基的碳数:12、13 的混合物)											
脂肪酸		油酸											
有机胺	17	烷基胺(总胺值: 254-265 (mgKOH/g))											
18	具有环氧乙烷的胺(总胺值: 232-246 (mgKOH/g))												
拉丝剂	19	聚氧化烯吡咯烷酮	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
树脂	20	聚氧化烯醇缩丁酯树脂 (羟基量: 36mol%, 平均聚合度 300)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	20	聚氧化烯醇缩丁酯树脂 (羟基量: 30mol%, 平均聚合度 1300)											
	21	醇树脂											
		聚氧化烯甘油醚/表面活性剂	10.0	2.5	5.0	15.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
		球珠表面的算术平均粗糙度 (Ra) (nm)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
		圆珠笔笔尖的球珠的纵轴方向的移动量 (μm)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
评价		耐磨损试验	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A
		书写感受	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		写出性能试验	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		擦除经时试验	A	A	A	B	B	A	B	B	A	A	A
		墨迹追随性试验	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		耐水性试验	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		耐光性试验	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0144] 表2

[0145]

实施例/比较例		实施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
着色剂	1	颜料分散体 (碳黑, 平均粒径 150nm)											
	2	颜料分散体 (二酮吡嗪并吡咯类颜料, 平均粒径 250nm)											
	3	碱性染料与烷基苯磺酸盐的成盐染料											
醇溶剂		26.5	31.5	17.5	24.5	25.5	10.0	8.0	1.0				
二醇醚溶剂							10.0	10.0					
聚氧乙烯甘油醚	4	聚氧乙烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 750)											
	5	聚氧乙烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 400)											
	6	聚氧乙烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 1000)											
	7	聚氧乙烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 1500)											
	8	聚氧乙烯二甘油醚 (化2) (重均分子量 350)											
	非离子类表面活性剂	9	山梨糖醇单脂肪酸酯 (HLB: 4.3 山梨糖醇单油酸酯)										
10		聚氧乙烯山梨糖醇单脂肪酸酯 (HLB: 10.5 聚氧乙烯山梨糖醇三硬脂酸酯)											
11		山梨糖醇单脂肪酸酯 (HLB: 6.7 山梨糖醇单棕榈酸酯)											
12		聚甘油脂肪酸酯 (HLB: 4.5 六甘油五油酯)											
13		烷基咪唑啉											
14		聚亚烷基烷基醚 (HLB: 14.8 聚氧乙烯十三烷基醚)											
磷酸酯类表面活性剂	15	磷酸酯类表面活性剂 (HLB: 8.6, 酸值 80-90 (mgKOH/g), 烷基的碳数: 18)											
	15	磷酸酯类表面活性剂 (HLB: 13.3, 酸值 65-75 (mgKOH/g), 烷基的碳数: 13)											
	16	磷酸酯类表面活性剂 (HLB: 16.2, 酸值 44-58 (mgKOH/g), 烷基的碳数: 12)											
	16	磷酸酯类表面活性剂 (酸值 135-155 (mgKOH/g), 烷基的碳数: 12、13 的混合物)											
脂肪酸		油酸											
有机胺	17	烷基胺 (总胺值: 254-265 (mgKOH/g))											
	18	具有环氧乙烷的胺 (总胺值: 232-246 (mgKOH/g))											
拉丝剂	19	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
树脂	20	聚乙炔醇缩丁酯树脂 (羟基量: 36mol%, 平均聚合度 300)											
	20	聚乙炔醇缩丁酯树脂 (羟基量: 30mol%, 平均聚合度 1300)											
	21	醇树脂											
聚氧乙烯甘油醚/表面活性剂		10.0	7.5	10.0	10.0	10.0	10.0	4.4	10.0	20.0	13.3	6.7	5.0
球珠表面的算术平均粗糙度 (Ra) (μm)		7	7	7	7	7	3	7	7	7	7	7	7
圆珠笔笔尖的球珠的纵轴方向的移动量 (μm)		12	12	12	12	12	12	12	12	12	10	12	12
评价	耐磨损试验	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	书写感受	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	写出性能试验	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	墨液经时试验	A	B	A	C	C	A	A	A	B	A	B	A
	墨液追随性试验	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐水性试验	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
	耐光性试验	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A

[0146] 表3

[0147]

实施例/比较例		实施例											比较例																									
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	1	2	3																								
着色剂	1	颜料分散体 (炭黑, 平均粒径 150nm)											50.0	50.0																								
	2	颜料分散体 (二酮吡咯并吡咯类颜料, 平均粒径 250nm)													50.0																							
	3	碱性染料与烷基苯磺酸的成盐染料																																				
溶剂		乙醇											22.5	25.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	27.7	44.5	46.5	42.5											
二溶剂溶剂		乙二醇单苯基醚																																				
聚氧化烯甘油醚	4	聚氧化烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 750)											20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0															
	5	聚氧化烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 400)																																				
	6	聚氧化烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 1000)																																				
	7	聚氧化烯二甘油醚 (化1) (重均分子量 1600)																																				
	8	聚氧化烯二甘油醚 (化2) (重均分子量 350)																																				
非离子类表面活性剂	9	山梨糖醇单脂肪酸酯 (HLB:4.3 山梨糖醇单油酸酯)											2.0		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0													
	10	聚氧化烯山梨糖醇单脂肪酸酯 (HLB:10.5 聚氧化烯山梨糖醇三硬脂酸酯)																																				
	11	山梨糖醇单脂肪酸酯 (HLB:6.7 山梨糖醇单棕榈酸酯)																																				
	12	聚甘油脂肪酸酯 (HLB:4.5 六甘油五酯)																							0.8													
	13	烷基咪唑啉																																				
磷酸酯类表面活性剂	14	聚亚烷基苯基醚 (HLB:14.8 聚氧化烯十三烷基醚)																																				
	15	磷酸酯类表面活性剂 (HLB:8.6, 酸值 80-90 (mgKOH/g), 烷基的碳数:18)												1.0																							2.0	
	15	磷酸酯类表面活性剂 (HLB:13.3, 酸值 55-75 (mgKOH/g), 烷基的碳数:13)																																				
	16	磷酸酯类表面活性剂 (HLB:16.2, 酸值 44-58 (mgKOH/g), 烷基的碳数:12)																																				
脂肪酸	16	磷酸酯类表面活性剂 (酸值 135-155 (mgKOH/g), 烷基的碳数:12、13 的混合物)																																				
		油酸													2.0																							
有机胺	17	烷基胺 (总胺值: 254-265 (mgKOH/g))												2.0																								
拉丝剂	18	具有环氧乙烷的胺 (总胺值: 232-246 (mgKOH/g))																																2.0				
	19	聚乙烯吡咯烷酮											0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
树脂	20	聚乙烯醇缩丁醛树脂 (羟基量: 36mol%, 平均聚合度 300)											5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	20	聚乙烯醇缩丁醛树脂 (羟基量: 30mol%, 平均聚合度 1300)																																				
	21	树脂																																				
		聚氧化烯甘油醚/表面活性剂											10.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	25.0	-	-	-											
		球珠表面的算术平均粗糙度 (Ra) (nm)											7	7	7	2	10	7	7	7	7	15	17	7	7	7	7											
		圆珠笔笔尖的球珠的纵轴方向的移动量 (μm)											12	12	12	12	12	7	20	25	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12								
评价		耐磨损试验											A	A	B	A	B	A	A	A	B	C	D	D	D													
		书写感受											A	A	B	A	B	A	A	A	C	C	B	C	B													
		写出性能试验											A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	C												
		墨液经时试验											A	C	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C												
		墨液追随性试验											A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	D	D	C													
		耐水性试验											A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A												
		耐光性试验											A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A												

[0148] 1、富士色素株式会社制, 炭黑, 平均粒径150nm, 含有颜料成分20%, 含有聚乙烯醇缩丁醛树脂20%

[0149] 2、富士色素株式会社制, 二酮吡咯并吡咯类颜料, 平均粒径250nm, 颜料成分20%, 聚乙烯醇缩丁醛树脂20%

[0150] 3、オリエン化学株式会社制

[0151] 4、阪本药品工业株式会社制, SC-P750 (商品名), 环氧丙烷平均加成摩尔数 (m+n+o+p) = 9, 溶解度参数 (SP值) : 22.7

[0152] 5、阪本药品工业株式会社制, SC-P400 (商品名), 环氧丙烷平均加成摩尔数 (m+n+o+p) = 4, 溶解度参数 (SP值) : 26.1

[0153] 6、阪本药品工业株式会社制, SC-P1000 (商品名), 环氧丙烷平均加成摩尔数 (m+n+o+p) = 14

[0154] 7、阪本药品工业株式会社制, SC-P1600 (商品名), 环氧丙烷平均加成摩尔数 (m+n+o+p) = 24

[0155] 8、阪本药品工业株式会社制, SC-E2000 (商品名), 环氧乙烷平均加成摩尔数 (w+x+

y+z)=4,溶解度参数(SP值):21.0

[0156] 9、第一工业制药株式会社制,ソルゲン40(商品名),烷基的碳原子数=18

[0157] 10、花王株式会社,レオドールTW-S320V(商品名),烷基的碳原子数=18

[0158] 11、花王株式会社,レオドールSP-P10(商品名),烷基的碳原子数=16

[0159] 12、阪本药品工业株式会社制,PS-5S(商品名)

[0160] 13、花王株式会社制

[0161] 14、第一工业制药株式会社制,ノイゲンTDS-120(商品名)

[0162] 15、东邦化学工业株式会社制,フォスファノール(商品名)系列

[0163] 16、第一工业制药株式会社制,プライサーフ(商品名)系列

[0164] 17、花王株式会社制,ファーミンDM2098(商品名),叔胺

[0165] 18、日油株式会社制,ナイミン(商品名),仲胺

[0166] 19、アイビーエスジャパン株式会社制,PVP K-90(商品名)

[0167] 20、积水化学工业株式会社制

[0168] 21、日立化成株式会社制

[0169] 试验和评估

[0170] 对于实施例1~34和比较例1~3中制作的油性圆珠笔用墨液组合物,在墨液收纳筒(聚丙烯制)的顶端安装旋转自如地抱持球珠($\phi 0.7$ mm、球珠表面的算术平均粗糙度(Ra):7nm)、材质以碳化钨为主成分的超硬合金球珠(包含钴作为结合材料))的圆珠笔笔尖(笔尖内具有将球珠直接按压于笔尖顶端边缘的内壁的螺旋弹簧,球珠的轴向移动量:12 μ m,材质:铁素体类不锈钢),同时在墨液收纳筒内直接收纳实施例1的油性圆珠笔用墨液(0.2g),将圆珠笔替芯配置于株式会社パイロットコーポレーション制造的油性圆珠笔(商品名スーパーグループ(注册商标))中,制作油性圆珠笔,作为书写试验用纸,根据书写用纸JIS P3201进行以下的试验和评价。

[0171] 将实施例1、实施例3、实施例21、和实施例25、实施例31的墨液组合物配置于油性圆珠笔中,进行螺旋书写试验,此时每开始书写100m的墨液消耗量分别为70mg/100m、75mg/100m、60mg/100、及50mg/100m、98mg/100。

[0172] 另外,这些油性圆珠笔的每开始书写100m的墨液消耗量(mg)与球珠直径(mm)之比(球珠直径:墨液消耗量)分别为1:100、1:107、1:86及1:71、1:140。

[0173] 另外,对于配置有实施例1、实施例3、实施例21、及实施例25、实施例31的墨液组合物的油性圆珠笔,将开始书写0~100m时刻的墨液消耗量设为Emg,将书写结束前100m~书写结束时的墨液消耗量设为Fmg时,墨液消耗量之比E:F分别为70:73(1:1.04)、75:72(1:0.96)、60:65(1:1.08)、50:46(1:0.9)、98:101(1:1.03)。

[0174] 耐磨损试验(球座的磨损试验):利用负荷400gf,书写角度70°,4m/min的行走试验机测定书写试验后的球座磨损。

[0175] A:球座的磨损小于5 μ m

[0176] B:球座的磨损为5 μ m以上且小于10 μ m

[0177] C:球座的磨损为10 μ m以上且小于20 μ m,但能够书写

[0178] D:球座磨损严重,导致书写不良

[0179] 书写感受:通过手写进行感官试验并进行评价。

- [0180] A:非常顺滑
- [0181] B:顺滑
- [0182] C:实用上没有问题程度的顺滑度
- [0183] D:迟滞
- [0184] 写出性能试验:手写书写后,在使笔尖顶端部露出的状态下于20℃,65%RH的环境下放置24小时,然后,在行走试验中以下述书写条件进行书写,测定书写中的笔迹飞白的长度。
- [0185] <书写条件>在书写负荷200gf,书写角度70°,书写速度4m/min的条件下,利用行走试验机进行直线书写并评价。
- [0186] A:笔迹飞白的长度小于5mm
- [0187] B:笔迹飞白的长度为5mm以上且小于10mm
- [0188] C:笔迹飞白的长度为10mm以上且小于20mm
- [0189] D:笔迹飞白的长度为20mm以上
- [0190] 墨液经时试验:在50℃环境下经过1个月后,对笔尖主体内的墨液进行显微镜观察。
- [0191] A:没有析出物,良好
- [0192] B:产生微量析出物
- [0193] C:产生了析出物,但实用上没有问题
- [0194] D:产生析出物,并成为飞白、书写不良等的原因
- [0195] 墨液追随性能试验:在50℃环境下经过1个月后,通过手写进行10秒钟连续快速书写。
- [0196] A:笔迹飞白,无飞线
- [0197] B:笔迹飞白,有少许飞线,但为实用上没有问题的水平
- [0198] C:笔迹飞白,有飞线
- [0199] D:笔迹飞白,飞线很厉害
- [0200] 耐水性试验:将在书写用纸上进行了螺旋书写的笔迹干燥后,在水中浸渍10秒,观察笔迹的状态。
- [0201] A:笔迹良好
- [0202] B:笔迹变淡,但能够辨别
- [0203] C:无法辨认笔迹
- [0204] 耐光性试验:在书写角度70°,书写负荷150g的条件下,在书写用纸上以书写速度4.5m/min的速度进行螺旋书写试验,放置1小时后,使用氙灯褪色仪-X15F(スガ试验机株式会社制),进行照射直至蓝标褪色为3级,观察笔迹。
- [0205] A:不褪色
- [0206] B:虽然观察到褪色,但能够辨别
- [0207] C:褪色明显
- [0208] 在实施例1~34中,耐磨损试验(球座的磨损试验)、书写感受、写出性能试验、墨液经时试验、墨液追随性能试验、耐水性试验、耐光性试验均得到了良好的性能。
- [0209] 在实施例1~17、19~34中,使用颜料作为着色剂,但颜料分散性良好且稳定。

[0210] 另外,在比较例1~3中,由于未使用聚氧化烯甘油醚,因此耐磨损试验(球座的磨损试验)差,而且墨液追随性试验差。

[0211] 另外,在使用按压式油性圆珠笔、旋转送出式油性圆珠笔等伸缩式油性圆珠笔的情况下,由于写出性能是重要的性能之一,因此使用本发明的墨液组合物是有效的。

[0212] 为了抑制墨液泄漏、提高写出性能,本发明的墨液组合物优选用于具备阀机构的圆珠笔笔尖,所述阀机构利用弹性构件(螺旋弹簧等)将旋转自如地抱持于圆珠笔笔尖顶端的球珠直接或经由按压体按压于笔尖顶端边缘的内壁中,利用书写时的按压力对笔尖顶端边缘的内壁和球珠赋予间隙而使墨液流出。优选通过具有这样结构的圆珠笔笔尖,笔尖顶端的微小间隙还在非使用时封闭。

[0213] 另外,本实施例中例示了将墨液收纳筒内收纳有油性圆珠笔用墨液组合物的圆珠笔替换芯配置于轴筒内的油性圆珠笔,但本发明的油性圆珠笔也可以是将轴筒自身作为墨液收纳筒,在轴筒内直接收纳油性圆珠笔用墨液组合物的直装式圆珠笔的油性圆珠笔,还可以是将墨液收纳筒内收纳有油性圆珠笔用墨液组合物的圆珠笔(圆珠笔替换芯)直接作为圆珠笔使用的结构。

[0214] 产业可利用性

[0215] 本发明能够用作油性圆珠笔用墨液组合物,更详细而言,能够广泛用作填充有油性圆珠笔用墨液组合物的帽式、按压式等油性圆珠笔。

[0216] 符号说明

[0217] 1、圆珠笔替换芯

[0218] 2、墨液收纳筒

[0219] 3、球珠

[0220] 4、圆珠笔笔尖

[0221] 5、笔尖顶端部

[0222] 6、球珠抱持室

[0223] 7、墨液流通孔

[0224] 8、墨液流通槽

[0225] 9、球座

[0226] 10、油性圆珠笔用墨液

[0227] H、球珠露出量

[0228] α 、敛缝角度

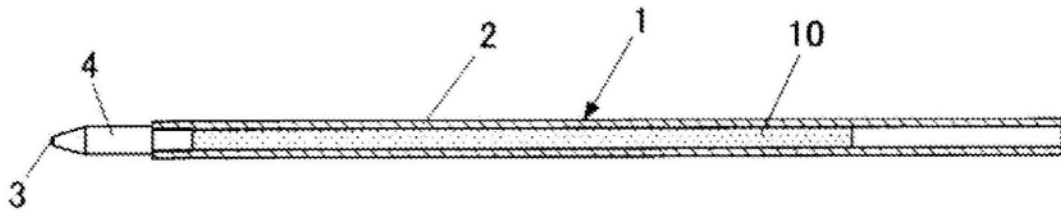


图1

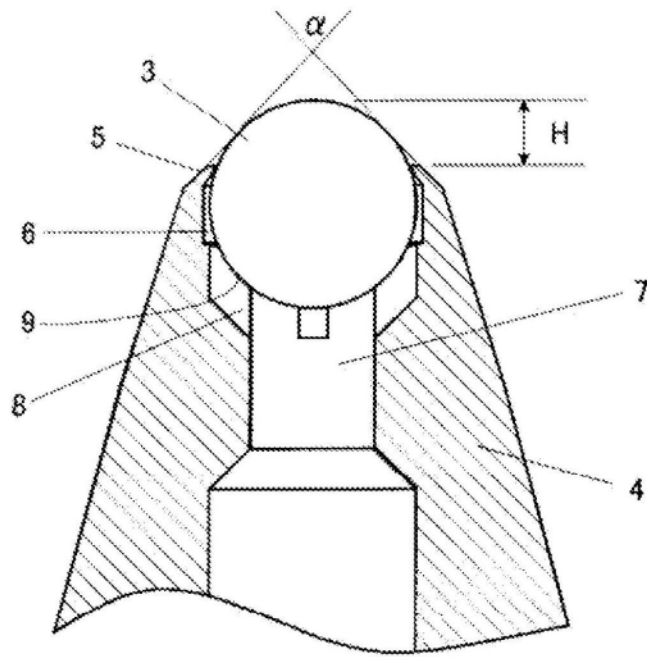


图2