

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成24年10月25日(2012.10.25)

【公開番号】特開2011-246709(P2011-246709A)

【公開日】平成23年12月8日(2011.12.8)

【年通号数】公開・登録公報2011-049

【出願番号】特願2011-114995(P2011-114995)

【国際特許分類】

C 0 9 D 11/18 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 11/18

【手続補正書】

【提出日】平成24年7月9日(2012.7.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】油性ボールペン用インク組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、油性ボールペン用のインク組成物に関し、より具体的には300～3,000 mPa・sの低粘度で滑らかな筆感を有し、低温でも筆記可能で安定性に優れ、かつインク漏れのない油性ボールペン用インク組成物およびそのインク組成物を用いた油性ボールペンに関する。

【背景技術】

【0002】

従来の油性ボールペン用のインクは、その粘度が10,000～25,000 mPa・s程度と高粘度であった。このようにインク粘度が高いことから、従来の油性ボールペンは筆感が重く、また、インク粘度が高いほど外部温度によるインクの物理的な性質、即ち粘度の変化が激しいことから、例えば寒い環境では筆記時にインクが円滑に流れない問題があった。

【0003】

このような高粘度の油性ボールペン用インクの問題を改善するため、低分子量樹脂と高分子量樹脂とを併用してインク粘度の調整が行われている。しかしながら、低分子量樹脂を使用すると、インクの漏れや高速筆記時の線切れといった問題点が発生する。

【0004】

そのため、優れた筆感を有しながらインク漏れや高速筆記時の線切れのない、低粘度の油性ボールペン用インクへの要求があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、本発明の目的は、低粘度で滑らかな筆感を有し、低温でも筆記可能で安定性に優れ、インク漏れのない油性ボールペン用インク組成物を提供することである。また、本発明の別の目的はそのインク組成物を用いた油性ボールペンを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記のような油性ボールペン用インク組成物とすることにより、上記問題を解決できるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明による油性ボールペンインク組成物は、

(i) 着色剤と、

(ii) PVB樹脂およびPVP樹脂を含有するバインダー樹脂と、

(iii) 高沸点の主溶剤および低沸点の補助溶剤からなる溶剤と、

を含んでなり、インクの粘度が $300 \sim 3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明による油性ボールペンインク組成物は、 $300 \sim 3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の低粘度で軽くて滑らかな筆感を有し、外部の温度変化（高くなったり、低くなったり）によるインク流れの変化がほぼなく、筆記安定性が高く、特に低温でも筆記が可能であり、使用されるチップの材質や構造によってもインクの漏れが生じない。特に、蒸気圧の低い溶剤を主溶剤として使用し、インク内の溶剤の揮発を減少させインクの固化や変質による品質の低下を防止することができ、バインダー樹脂として低分子量の樹脂を完全に排除し、高分子量の樹脂2種のみを混合して粘度調節を行い、および低粘度インクによるインクの漏れを防ぎ、高速筆記時の線切れを防止できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明においては、バインダー樹脂は、分子量が $15,000 \sim 35,000$ であるPVB（ポリビニルブチラル）樹脂と、分子量が $20,000 \sim 80,000$ であるPVP（ポリビニルピロリドン）樹脂とを混合して使用する。PVB樹脂はインクに粘性を与える役割をし、好ましい含有量は3～4重量%である。3重量%未満ではインクの粘度が低くなってインク漏れが生じ、4重量%を超えると粘度の上昇によって筆感が悪くなり、インクの長期的な保存安定性（筆記具の保存性）が悪くなる問題がある。

【0010】

PVP樹脂はインクに粘り気を与え、筆記時の線切れを防ぐ役割をし、好ましい含有量は0.5～1重量%である。0.5重量%未満では、高い温度でインクがボールペンから漏れることがあり、1重量%を超えると、筆記具の保存性が悪くなる。

【0011】

このように、本発明においては、PVB樹脂とPVP樹脂とを混合して使用することにより、低粘度（従来インクの $1/10 \sim 1/20$ ）であってもインク組成物のインク漏れを防止し、滑らかな筆感と筆記時の線切れを補完する効果が得られる。

【0012】

本発明のインク組成物において、溶剤は55～80重量%含まれ、主溶剤と補助溶剤とを混合して使用する。

【0013】

主溶剤としては、高沸点（ 190°C 以上）の特性を持つもので、例えばフェノキシエタノール（ 244°C ）、ベンジルアルコール（ 205°C ）、エチレングリコール（ 197°C ）、ジエチレングリコール（ 224°C ）、1,3-ブタンジオール（ 207°C ）、ヘキシレングリコール（ 197°C ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（ 194°C ）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（ 190°C ）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（ 243°C ）、またはこれらの混合物を使用することができる。主溶剤は、着色剤およびバインダー樹脂の溶解性が高く、温度の高い地域や条件下であっても、インク内の溶剤の乾燥を防止し、インクの安定性を維持する作用を有する。主溶剤の含有量は45～61.5重量%であるのが好ましい。45重量%未満ではボールペン内のインクが気化され固化して粘度が維持されず、筆記具の保存性が悪くなり、61.5重量%を

超えるとボールペン使用時にインク漏れが生じる。

【0014】

補助溶剤としては、低沸点（100～130℃）の特性を持つもの、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル（120℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（132℃）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、またはこれらの混合物を使用することができる。補助溶剤は、相対的に主溶剤より常温で素早く乾燥される特性を持ち、筆記後のインク乾燥の遅延性を改善し、ボールペンのチップ先でも主溶剤より素早く乾燥されインクの漏れを防止する役割をする。補助溶剤は10～15重量％使用されるのが好ましい。10重量％未満ではインクの乾燥性が悪くなりボールペン使用時に汚れが生じ、15重量％を超えると筆記具の保存性が悪くなる。

【0015】

インク組成物において、主溶剤として低沸点（蒸気圧の高い）溶剤を使用する場合、相対的に高い温度の地域や条件下では、インク内の溶剤の乾燥が、インクチューブの裏およびインクチューブ（PP）の通気性によっても生じ、その結果、インクの安定性に深刻な悪影響（インクの固化および変質の発生）を及ぼす。本発明においては、主溶剤として高沸点の溶剤を使用し、このような問題点を解決することができる。また、本発明のインク組成物においては、低沸点の補助溶剤を併用することにより、一般的なボールペンで生じる筆記後のインク乾燥の遅延性を改善し、チップ先でも補助溶剤が主溶剤より素早く乾燥されインクの漏れを改善し、筆記後の乾燥時間を短くし、筆記線による汚れを防止することができる。

【0016】

本発明のインク組成物に使用される着色剤は、染料または顔料、またはこれらの混合物であってよい。

【0017】

染料としては、一般的に、染料インク組成物に用いられる直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料および酸性媒染染料、酒精溶性（*s p i r i t*）染料、アゾ染料、硫化染料および硫化建染（*v a t*）染料、建染染料、分散染料、油溶性染料、食用染料、金属複合染料、または通常顔料インク組成物に用いられる無機または有機顔料を使用することができる。インクの添加量はインク組成物に対して20～30重量％である。

【0018】

本発明において、顔料は、通常ボールペンインク組成物用の無機または有機顔料を用いることができる。

【0019】

顔料は、使用有機溶剤に対して低い溶解性を持つものが好ましく、分散後の平均粒子の大きさは30～700nmが好ましい。添加顔料の量は必要に応じ、全体インク組成物に対して5～10重量％使用することができる。顔料は、単独または2種以上を配合して使用することができる。必要に応じて、無機顔料を使用したり、染料または分散剤を分散安定性に悪影響を及ぼさない程度の量で添加することができる。分散剤としては、スチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルニトリルおよびオレフィン系モノマーを重合して得られる樹脂エマルジョン、インク内で膨潤して不定形となる中空樹脂エマルジョン、そして着色剤としてエマルジョン自身を着色して得られる着色樹脂粒子からなる有機多色顔料などが挙げられる。顔料の添加量は、インク組成物に対して5～10重量％である。

【0020】

本発明のインク組成物には、必要に応じて、防錆剤、防黴剤、界面活性剤、円滑剤、インク漏れ防止剤または湿潤剤など、インクに悪影響を及ぼさず相溶することができる物質を添加物として添加してもよい。特に、ポリオキシエチレンアルキルエーテルは円滑剤として好適である。ジベンジリエンソルビトール類はインクの漏れ防止剤として最適である。これら添加剤は、インク組成物中に1～3重量％含まれる。

【実施例】

【0021】

以下、本発明の実施例を記載するが、下記の実施例は本発明の好ましい実施例であり、本発明は実施例により限定されるものではない。

【0022】

インク組成物の調製

表1に表示された実施例1～4および比較例1～6の組成に従い、攪拌機で攪拌してインク組成物を得る。具体的には、溶剤を秤量した後にバインダー樹脂および界面活性剤を添加し、70～75℃で4時間溶解した後、染料を秤量して添加し、70～75℃で15時間以上溶解した後、顕微鏡で検査して合格（不溶分がなければ）であれば顔料を添加して3時間以上分散（50℃以下を維持）させ、その後、顕微鏡検査で合格（不溶分がなく、インク内の顔料がよく分散されている）であれば、インク組成物の調製を完了とする。

【0023】

品質評価方法および基準

上記のように調製したインク組成物をボールペン（プラスチック管や金属管および金属チップを使用）に充填した後、試験を行う。

【0024】

筆感：

消費者の水準で、手書き時の滑らかな状態および筆圧に対する応答で相対比較を行う。軽い筆感を◎、普通の筆感を○、重い筆感を△で示す。

【0025】

筆記保存性、インク漏れおよび高速筆記時の線切れ：

高温高湿（50℃、80％および60℃、80％）の条件下でボールペンを上、平、下の方向に4ヶ月以上を放置し、15日毎にインクの変質およびインク漏れ状態（チップ先）を手書きおよび機械（荷重200g／筆角70±5度／筆記速度8m/min）筆記検査を行う。保存性に優れインクの漏れが少ない場合は◎、普通の場合は○、不良の場合は△で示す。また、高速筆記時の線切れは、機械筆記検査の結果で確認することができ、線切れがなければ◎、一部あれば○、多くあれば△で示す。

【0026】

筆記の乾燥性：

紙上に筆記してから5～10秒後に線を擦り、線のにじみや汚れ状態を比較する。線のにじみと汚れが少ない場合は◎、普通の場合は○、不良の場合は△で示す。

【0027】

インクの溜り：筆記保存性評価と同じ条件で、筆記初期時から終期（0～1000mm以上）までチップ先に発生するインクの溜りの数で判断する。

【0028】

【表 1】

			実施例				比較例					
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
着色剤	顔料	カーボンブラック	5			10	5			5	10	
	顔料	CI pigment red 254		5				5				
	顔料	CI pigment blue 60			5				5			
	染料	valifast black3830										25
	染料	valifast black1807	20				20	20		20		
	染料	valifast red1306		20								
	染料	valifast violet1701			5				5			
	染料	Spilon black GMH				20					20	
	染料	valifast blue 1605			20				20			
	染料	Spilon red CGH										
	染料	valifast yellow 1101										
バインダー樹脂		PVP K30	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5		
		PVPK90			0.5	0.5			0.5		0.5	
		PVPK120	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	
		Synthetic RESIN SK					10	10	10			
		PVB BL-10	4							2		
		PVB BM-S										6
		タマノルPA										12
		PVB BM-1		4	4	4						
溶剤		ベンジールアルコール	8.6	10.4	9.4	9.4	14.2	14.2	11.2	10.4	20	
		2-フェノキシエタノール	43.4	41.6	37.6	37.6	46.8	46.8	44.8	59.6	6	
		ジエチレングリコールモノブチルエーテル										10
		プロピレングリコールモノエチルエーテル	15	15	15	15					40	47
界面活性剤		ポリオキシエチレンアルキルエーテル	1	1	1	1						
添加剤		防黴剤、防錆剤	2	2	2	2	3	3	3	2	3	
合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
製品の品質		筆感	◎	◎	◎	◎	△	△	△	○	○	○
		筆記保存性能	◎	◎	◎	◎	△	△	△	○	△	△
		高速筆記時の線切れ	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
		乾燥性	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	◎	○
		筆記時のインクの溜り	◎	◎	◎	◎	△	△	○	△	○	△
		インクの漏れ	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	◎	○

【0029】

実施例1～4では、粘度が1,000～2,000 mPa・s程度で、筆感や乾燥性、筆記保存性に優れ、筆記時にインクの溜りが生じず、インクのリークと高速筆記時の線切れが防止された。

【0030】

比較例1では、粘度が12,000～15,000 mPa・s程度で従来のインクと類似し、安定性が劣り、その他に筆感や乾燥性、インクの溜り、リーク性も悪く、比較例2および3も比較例1と類似する。比較例4の粘度は2,000 mPa・sの低粘度であるが、補助溶剤の未使用により乾燥性、インクの溜り、リーク性が悪く、また、比較例5の粘度は2,000 mPa・sの低粘度であるが、補助溶剤の量が多くて筆記保存性能が悪い。また、比較例6の粘度は12,000 mPa・sで、粘度が高くて安定性が悪く、主

溶剤の未使用により安定性が一層悪い。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 着色剤を 25～40 重量%と、

(ii) PVB 樹脂および PVP 樹脂を含有するバインダー樹脂を 3.5～5 重量%と

、

(iii) 高沸点の主溶剤を 45～61.5 重量%と、

(iv) 低沸点の補助溶剤を 10～15 重量%と、

を含んでなることを特徴とする油性ボールペン用インク組成物。

【請求項 2】

前記バインダー樹脂のうち、前記 PVB 樹脂が 3～4 重量%含まれ、前記 PVP 樹脂が 0.5～1 重量%含まれる、請求項 1 に記載の油性ボールペン用インク組成物。

【請求項 3】

前記主溶剤が、フェノキシエタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ジエチ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、またはこれらの混合物であり、前記補助溶剤が、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、またはこれらの混合物である、請求項 1 または 2 に記載の油性ボールペン用インク組成物。

【請求項 4】

防錆剤、防黴剤、界面活性剤、円滑剤または湿潤剤で構成される群から選択される 1 種以上の添加剤が、前記インク組成物 100 重量%に対し 1～3 重量%さらに含まれてなる、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の油性ボールペン用インク組成物。

【請求項 5】

前記円滑剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが含まれてなる、請求項 4 に記載の油性ボールペン用インク組成物。

【請求項 6】

インク粘度が 300～3,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の油性ボールペン用インク組成物。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載のインク組成物が充填された油性ボールペン。