(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3753490号
(P3753490)
(45)発行日　平成18年3月8日(2006.3.8)　(24)登録日　平成17年12月22日(2005.12.22)

(51)Int.Cl.　F I
C09D 11/18 (2006.01)　C09D 11/18

請求項の数 1　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平9-13757
(22)出願日　平成9年1月28日(1997.1.28)
(65)公開番号　特開平10-204368
(43)公開日　平成10年8月4日(1998.8.4)
審査請求日　平成15年12月5日(2003.12.5)

(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２３番３７号
(74)代理人　100112335
弁理士　藤本　英介
(74)代理人　100101144
弁理士　神田　正義
(72)発明者　猪飼　敬幸
神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目５番１２号　三菱鉛筆株式会社研究開発センター内
(72)発明者　大山　節
神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目５番１２号　三菱鉛筆株式会社研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ボールペン用油性インキ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一種又は複数種の有機溶剤と着色剤と樹脂とを含有すると共に、一次平均粒子径が７～４０ｎｍ、比表面積（ＢＥＴ法）が５０～３８０$m^2$／ｇの微粒子シリカ０．０５～１．０重量％と、ポリビニルピロリドン０．０１～１０重量％とを含有し、かつ、２５℃における粘度が１０００～５０００ｍＰａ・ｓであることを特徴とするボールペン用油性インキ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ボールペン用油性インキの組成に関し、ペン先からのインキの漏れ出しを防止すると共に、滑らかな書き味を損なわず、しかも、ペン先の詰まりもないボールペン用油性インキに関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来の２５℃における粘度が５０００～２００００mPa・sの油性インキを充填した油性ボールペンでは、直射日光が油性ボールペンに当たりペン体の温度が上昇したり、油性ボールペンを下向きに長時間放置したりすると、ペン先からインキが漏れ出てくることがあった。
また、２５℃における粘度が１０００～５０００mPa・sの低粘度の油性インキを充填した

油性ボールペンにおいては、その傾向はより顕著であった。このインキの漏れ出しを改良するために、インキの乾燥性を上げると、書き味の低下や書き始めのカスレ、経時寿命の低下等の課題があった。

【０００３】

このように、油性ボールペンのペン先から漏れ出たインキで手や衣服を汚したり、強いては油性ボールペンが使用できなくなることもあった。このため、チップのクリアランスを少なくしてインキの漏れ出しを防止するのが実状であり、そのために書き味が悪くなる傾向があった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来の課題に鑑み、これを解消しようとするものであり、ペン先からのインキの漏れ出しを防止すると共に、滑らかな書き味を損なわず、しかも、ペン先の詰まりもないボールペン用油性インキを提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ボールペン用油性インキの種々の添加剤を検討した結果、特定の平均粒子径、比表面積（ＢＥＴ法）を有するシリカなどを、少なくとも一種又は複数種の有機溶剤と着色剤と樹脂とからなる油性インキに添加することにより、ペン先からのインキの漏れ出しを防止し、かつ筆記性が良好となり、ペン先の詰まりもないボールペン用油性インキが得られることを見い出すことにより、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明のボールペン用油性インキは、少なくとも一種又は複数種の有機溶剤と着色剤と樹脂とを含有すると共に、一次平均粒子径が７～４０ｎｍ、比表面積（ＢＥＴ法）が５０～３８０$m^2$／ｇの微粒子シリカ０．０５～１．０重量％と、ポリビニルピロリドン０．０１～１０重量％とを含有し、かつ、２５℃における粘度が１０００～５０００ｍＰａ・ｓであることを特徴とする。

【０００６】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

本発明のボールペン用油性インキは、少なくとも一種又は複数種の有機溶剤と着色剤と樹脂とを含有すると共に、一次平均粒子径が７～４０ｎｍ、比表面積（ＢＥＴ法）が５０～３８０$m^2$／ｇの微粒子シリカ０．０５～１．０重量％と、ポリビニルピロリドン０．０１～１０重量％とを含有し、かつ、２５℃における粘度が１０００～５０００ｍＰａ・ｓであることを特徴とするものである。

【０００７】

本発明に用いる微粒子シリカは、一次平均粒子径が７～４０㎚で、比表面積（ＢＥＴ法）が５０～３８０$m^2$／ｇのものであり、表面は親水性でも疎水性ものでも構わない。

上記特定範囲となる一次平均粒子径、比表面積（ＢＥＴ法）の微粒子シリカを用いることにより、本発明の目的を達成することができる。なお、当該特定範囲外となるシリカでは本発明の目的を達成することができず、好ましくない。

含有量は、インキ全量に対して０．０１重量％未満では効果が無く、２．５重量％以上では粘度が高くなるため、０．０１～２．５重量％が好ましい。また、効果的には、０．０３～２．０重量％、より効果的には０．０５～１．０重量％である。

【０００８】

本発明に用いる着色剤としては、従来のボールペンインキに使用されている公知の染料及び／又は顔料の全てが使用可能である。

例えば、油溶性染料としては、使用する有機溶剤に可溶な染料、例えばバリファーストカラー〔オリエント化学工業（株）製、登録商標名〕、アイゼンスピロン染料、アイゼンＳＯＴ染料〔保土谷化学工業（株）製、登録商標名〕などが挙げられる。

また、顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、金属粉などの無機系顔料、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、ニトロソ顔料などの有機顔料が挙げられる。
これらの着色剤は、それぞれ単独で用いても良いし、２種以上混合して用いても良く、また、染料と顔料を併用しても良い。
その含有量はインキの全重量に対して５～５０重量％の範囲であることが好ましい。
【０００９】
本発明に用いる有機溶剤は、通常の油性ボールペンインキ組成物に用いられている溶剤、すなわち前記の着色剤を溶解又は分散し、かつ比較的高沸点であるものが使用される。
このような有機溶剤としては、例えば、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、カービトール類、セロソルブ類などが挙げられる。これらは単独で用いても、２種以上混合して用いてもよい。
その含有量はインキの全重量に対して２０～７０重量％の範囲であることが好ましい。
【００１０】
本発明に用いる樹脂は、インキ組成物の粘度を調製するためのものであり、通常の油性ボールペンインキ組成物に使用されている樹脂、例えば、ケトン樹脂、スルフォアミド樹脂、マレイン樹脂、エステルガム、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂などが用いられる。これらの樹脂は単独で用いても、２種以上混合して用いてもよい。
その含有量はインキの全重量に対して１～４０重量％の範囲であることが好ましい。
【００１１】
本発明において用いるポリビニルピロリドンは、上記微粒子シリカをより効果的に分散させるために添加するもの（分散剤）であるが、その含有量はインキ全量に対して、０．０１～１０．０重量％であり、効果的な含有量は添加する微粒子シリカの量とポリビニルピロリドンの重量平均分子量との関係及び、得られるインキ粘度により異なる。
ポリビニルピロリドンとしては、具体的にはＰＶＰ（ＩＳＰ社）、又はルビスコール（ＢＡＳＦ社）などが挙げられる。
【００１２】
本発明のボールペン用油性インキでは、前記成分に加えて、通常のボールペン用油性インキに用いられている添加剤、例えば、界面活性剤、防菌剤、潤滑剤などを含有することもできる。
本発明のボールペン用油性インキの粘度は、特に限定されるものではないが、好ましくは、２５℃における粘度が１０００～５０００mPa・sとすることが望ましい。この粘度範囲、すなわち、ボールペン用低粘度油性インキとすることにより、更に、ペン先からのインキの漏れが防止され、かつ筆記性が良好となり、ペン先の詰まりもないものとなる。
【００１３】
本発明では、一次平均粒子径が７～４０nmで、比表面積（ＢＥＴ法）が５０～３８０$m^2$／ｇの微粒子シリカをインキ中に含有せしめることによって、ペン先からのインキの漏れ出しを防止し、かつ筆記性が良好でありペン先の詰まりもないボールペン用油性インキが得られることとなる。この漏れ防止などの作用は、明確には判明していないが、微粒子のシリカ粒子がその表面に持っているシラノール（ＳｉＯＨ）基は静置状態にしておくと水素結合によって相互に結びつき、この結合により粘度が上昇しかつ網目構造を構成することによりペン先からのインキの漏れ出し等が防止されるものと推察される。
また、ポリビニルピロリドンは、上記網目構造をより効果的に達成させ、且つ筆記による剪断力が加わることでその構造を非常に容易に崩し易い状態にしていると推察される。このために筆記性にはなんら問題が生じず、ペン先への詰まりも起こらないものと推察される。
【００１４】
【実施例】
以下、本発明を実施例及び比較例によって詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【００１５】

（実施例１）

| | |
|---|---|
| 染料：バリーファーストブラック＃１８０２ | |
| （オリエント化学（株）製、） | ２０．０重量％ |
| スピロンバイオレットＣ－ＲＨ | |
| （保土谷化学工業（株）製） | １０．０重量％ |
| バリーファーストイエロー１１０５ | |
| （オリエント化学(株)製） | ５．０重量％ |
| 溶剤：フェノキシエタノール | ３７．０重量％ |
| ベンジルアルコール | １０．０重量％ |
| 樹脂：ケトン樹脂〔ハイラック１１１(日立化成(株)製)〕 | ８．０重量％ |
| 潤滑剤：オレイン酸 | ５．０重量％ |
| 分散剤：ポリビニルピロリドン | |
| 〔ルビスコールＫ－９０（ＢＡＳＦ社製）〕 | ４．０重量％ |
| シリカ：アエロジルＲ８１２（日本アエロジル（株）製） | |
| 〔一次平均粒子径７nm、比表面積（BET法）260$m^2$／ｇ〕 | １．０重量％ |

これらの材料を、撹拌機に投入し、６０℃、８時間で撹拌し、ロールでシリカを十分に分散後、濾過してボールペン用油性インキを得た。

【００１６】

（実施例２）

| | |
|---|---|
| 染料：スピロンブラックＧＭＨ（保土谷化学工業（株）製） | １５．０重量％ |
| スピロンバイオレットＣ－ＲＨ | |
| （保土谷化学工業（株）製） | １０．０重量％ |
| バリーファーストイエローＡＵＭ | |
| （オリエント化学(株)製） | ５．０重量％ |
| 溶剤：フェノキシエタノール | ４４．０重量％ |
| ベンジルアルコール | １０．０重量％ |
| 樹脂：ケトン樹脂〔ハイラック１１０Ｈ(日立化成(株)製)〕 | ８．０重量％ |
| 潤滑剤：オレイン酸 | ３．０重量％ |
| 分散剤：ポリビニルピロリドン | |
| （ＰＶＰＫ－１５（ＩＳＰ社製）） | ４．０重量％ |
| シリカ：アエロジル＃２００（日本アエロジル（株）製） | |
| 〔一次平均粒子径12nm、比表面積(BET法)200$m^2$／ｇ〕 | １．０重量％ |

これらの材料を、撹拌機に投入し、６０℃、８時間で撹拌し、ロールでシリカを十分に分散後、濾過してボールペン用油性インキを得た。

【００１７】

（実施例３）

| | |
|---|---|
| 染料：スピロンブルー＃２６（保土谷化学工業（株）製） | １５．０重量％ |
| スピロンブルーＣ－ＲＨ（保土谷化学工業（株）製） | ９．０重量％ |
| スピロンバイオレットＣ－ＲＨ（保土谷化学工業（株）製） | ６．０重量％ |
| 溶剤：フェノキシエタノール | ４４．５重量％ |
| ベンジルアルコール | １０．０重量％ |
| 樹脂：ケトン樹脂〔ハイラック１１１(日立化成(株)製)〕 | １０．０重量％ |
| 潤滑剤：オレイン酸 | ３．０重量％ |
| 分散剤：ポリビニルピロリドン（ＰＶＰＫ－３０（ＩＳＰ社製）） | ２．０重量％ |
| シリカ：アエロジル＃３８０（日本アエロジル（株）製）〔一次平均粒子径7nm、比表面積(BET法)380$m^2$／ｇ〕 | ０．５重量％ |

これらの材料を、撹拌機に投入し、６０℃、８時間で撹拌し、ロールでシリカを十分に分散後、濾過してボールペン用油性インキを得た。

【００１８】

（実施例４）

| | |
|---|---|
| 染料：パリーファーストブルー１６０３（オリエント化学工業（株）製） | １５．０重量％ |
| サビニールブルーＧＬＳ（ＳＡＮＤＯＺ製） | １５．０重量％ |
| 溶剤：フェノキシエタノール | ４２．４重量％ |
| ベンジルアルコール | １５．０重量％ |
| 樹脂：ケトンレジンＫ９０（荒川化学工業（株）製） | ９．０重量％ |
| 潤滑剤：オレイン酸 | ３．０重量％ |
| 分散剤：ポリビニルピロリドン（ＰＶＰＫ－９０（ＩＳＰ社製）） | ０．５重量％ |
| シリカ：アエロジル＃５０（日本アエロジル（株）製）〔一次平均粒子径40nm、比表面積(BET法)50$m^2$／ｇ〕 | ０．１重量％ |

これらの材料を、撹拌機に投入し、６０℃、８時間で撹拌し、ロールでシリカを十分に分散後、濾過してボールペン用油性インキを得た。

【００１９】

（実施例５）

| | |
|---|---|
| 染料：スピロンレッドＣ－ＢＨ（保土ケ谷化学（株）製） | ４．００重量％ |
| スピロンレッドＣ－ＧＨ（保土ケ谷化学（株）製） | ４．００重量％ |
| ＳＰＴオレンジ　６　（保土ケ谷化学（株）製） | １５．００重量％ |
| 溶剤：フェノキシエタノール | ４５．９５重量％ |
| ベンジルアルコール | １５．００重量％ |
| 樹脂：ケトンレジンＫ９０（荒川化学工業（株）製） | １２．００重量％ |
| 潤滑剤：オレイン酸 | ３．００重量％ |
| 分散剤：ポリビニルピロリドン（ＰＶＰＫ－１５（ＩＳＰ社製）） | １．００重量％ |
| シリカ：アエロジルＲ９７４（日本アエロジル（株）製）〔一次平均粒子径12nm、比表面積(BET法)170$m^2$／ｇ〕 | ０．０５重量％ |

これらの材料を、撹拌機に投入し、６０℃、８時間で撹拌し、ロールでシリカを十分に分散後、濾過してボールペン用油性インキを得た。

【００２０】

（実施例６）

| | |
|---|---|
| 染料：スピロンレッドＣ－ＢＨ（保土ケ谷化学（株）製） | ４．０重量％ |
| スピロンレッドＣ－ＧＨ（保土ケ谷化学（株）製） | ２１．０重量％ |
| 溶剤：フェノキシエタノール | ４４．０重量％ |
| ベンジルアルコール | １５．０重量％ |
| 樹脂：ケトン樹脂〔ハイラック＃１１１(日立化成(株)製)〕 | １２．０重量％ |
| 潤滑剤：オレイン酸 | ３．０重量％ |
| 分散剤：ポリビニルピロリドン（ルビスコールＫ－３０（ＢＡＳＦ社製）） | ０．５重量％ |
| シリカ：アエロジル＃３００（日本アエロジル（株）製）〔一次平均粒子径7nm、比表面積(BET法)300$m^2$／ｇ〕 | ０．５重量％ |

これらの材料を、撹拌機に投入し、６０℃、８時間で撹拌し、ロールでシリカを十分に分散後、濾過してボールペン用油性インキを得た。

以上の実施例１～６で得られたボールペン用油性インキは、ＥＨ型粘度計で測定したところ、全て１０００～５０００mPa・sの範囲にはいっていた。

【００２１】

（比較例１～６）

実施例１～６よりシリカ(アエロジル)と分散剤(ポリビニルピロリドン)を抜き、不足分をフェニルグリコールに代え上記実施例１～６と同様に各色のインキを調製した。

【００２２】

上記実施例１～６及び比較例１～６で得られたインキをステンレススチールチップを用いたボールペンに充填し、インキの漏れ、筆記性の試験を行った。これらの測定方法は下記のとおりである。

【００２３】

（インキ漏れ）
試験用ボールペンを捨て書きした後、下記条件下、
条件(A)；温度５０℃、湿度８０％で７日間
条件(B)；温度２５℃、湿度６０％で７日間
でペン先を下向きにして放置して、ペン先から漏れ出したインキの量を下記評価基準で判定した。データは、試料数１０本中の最頻値である。
○＝インキ漏れが全くない。
●＝ペン先に極少量のインキ漏れが認められる。
△＝ペン先に中程度のインキ漏れが認められる。
▲＝ペン先に多量のインキ漏れが認められる。
×＝インキが漏れ落ちた。

【００２４】
（筆記性）
試験用ボールペンによりフリーハンドで筆記用紙に筆記し、筆感の滑らかさと軽さを下記評価基準で判定した。
○＝非常に滑らかで軽い書き味。
●＝滑らかで軽い書き味。
△＝やや滑らかさや軽さに欠ける書き味。
▲＝やや重い書き味。
×＝非常に重い書き味。

【００２６】
【表１】

| | インク漏れ出し量 | | 筆記性 |
|---|---|---|---|
| | 条件(A) | 条件(B) | |
| 実施例１ | ○ | ○ | ● |
| 2 | ● | ○ | ○ |
| 3 | ● | ● | ● |
| 4 | ● | ● | ○ |
| 5 | ○ | ● | ○ |
| 6 | ○ | ○ | ● |
| 比較例１ | ▲ | ▲ | ● |
| 2 | × | ▲ | ○ |
| 3 | ▲ | × | ● |
| 4 | × | ▲ | ○ |
| 5 | ▲ | × | ○ |
| 6 | ▲ | × | ● |

【００２７】
上記表１から明らかなように、本発明範囲となる実施例１～６は、本発明範囲外となる比較例１～６に較べて、インキの漏れが少なく、筆記性が良好であることが判明した。

【００２８】

【発明の効果】
本発明によれば、ペン先からのインキの漏れ出しを防止し、滑らかな筆記性を失わず、かつペン先への詰まりもないボールペン用油性インキが提供される。

フロントページの続き

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開平０８－１９２５９４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－００７７７５（ＪＰ，Ａ）
（社）色材協会，色材工学ハンドブック，（株）朝倉書店，１９８９年１１月２５日，初版第１刷，ｐ２６５－２６６

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 11/18