

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5138317号
(P5138317)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int. Cl. F I
C09D 13/00 (2006.01) C O 9 D 13/00
B43K 19/02 (2006.01) B 4 3 K 19/02 J

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-230645 (P2007-230645)	(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19年9月5日(2007.9.5)	(74) 代理人	100112335 弁理士 藤本 英介
(65) 公開番号	特開2009-62443 (P2009-62443A)	(74) 代理人	100101144 弁理士 神田 正義
(43) 公開日	平成21年3月26日(2009.3.26)	(74) 代理人	100101694 弁理士 官尾 明茂
審査請求日	平成22年6月8日(2010.6.8)	(72) 発明者	坂西 聡 群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社 群馬工場内
		審査官	桜田 政美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層芯体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも炭素を含む炭素含有鉛筆芯層と、該炭素含有鉛筆芯層の表面層を窒化硼素置換した厚み20～300μmの窒化硼素含有層(但し、イオンプレーティングメッキによる窒化硼素含有層の形成を除く)とから構成し、該窒化硼素含有層の窒化硼素含有率が90重量%以上で形成させていることを特徴とする多層芯体。

【請求項2】

前記炭素含有鉛筆芯層が、芯径0.1～1.3mmの黒鉛と非晶質炭素とからなるシャープペンシル用鉛筆芯であることを特徴とする請求項1記載の多層芯体。

【請求項3】

前記窒化硼素含有層が白色又は無色であることを特徴とする請求項1又は2記載の多層芯体。

【請求項4】

前記炭素含有鉛筆芯層が黒色であることを特徴とする請求項1～3の何れか一つに記載の多層芯体。

【請求項5】

前記炭素含有鉛筆芯層に焼結性の窒化硼素を含有することを特徴とする請求項1～4の何れか一つに記載の多層芯体。

【請求項6】

前記多層芯体にインキを含浸することを特徴とする請求項1～5の何れか一つに記載の

多層芯体。

【請求項 7】

前記多層芯体の表面を色材で着色することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか一つに記載の多層芯体。

【請求項 8】

少なくとも前記炭素含有鉛筆芯層に黒鉛とアモルファス炭素を含有し、窒化硼素含有層には六方晶窒化硼素を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか一つに記載の多層芯体。

【請求項 9】

少なくとも炭素を含む炭素含有鉛筆芯に窒素と硼素を含有する置換材料に接触させ、加熱処理で、前記炭素含有鉛筆芯の表面炭素のみ窒化硼素に置換させ、中心部分は炭素含有鉛筆芯層として残し、炭素含有鉛筆芯層と厚み 20 ~ 300 μm の窒化硼素含有層とから構成される多層芯体を製造することを特徴とする多層芯体の製造方法。

10

【請求項 10】

加熱処理が 1400 ~ 2200 で行うことを特徴とする請求項 9 記載の多層芯体の製造方法。

【請求項 11】

前記窒素と硼素を含有する置換材料が酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の多層芯体の製造方法。

【請求項 12】

前記窒素と硼素を含有する置換材料が窒化硼素を含有する窒化硼素スラリーであることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の多層芯体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてシャープペンシル用鉛筆芯、木軸用鉛筆芯、固型描画材などに好適に使用することができる多層芯体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛筆芯において、一般に要求される重要特性としては、書き味に対する機械的強度と汚れ難さが挙げられる。通常、書き味がよく摩耗しやすい芯は、強度が弱く、潤滑材兼発色材となっている黒鉛が多く紙面に付着するため、手の汚れや紙面の汚れが多くなってしまうものである。一方反対に、機械的強度を強くしつつ、紙面に付着する黒鉛の量を減らすと、書き味が悪くなると同時に濃度も薄くなるという、相反する結果となる。

30

【0003】

これらの相反する特性を満たす鉛筆芯として、例えば、黒鉛を高圧で成型することにより高配向させ、曲げ強度及び曲げ弾性率を高くすることを可能とした焼成鉛筆芯及びその製造方法が知られている（例えば、本出願人による特許文献 1 参照）。

この鉛筆芯によれば、鉛筆芯そのものの強度は強くなり、摩耗あたりの書き味も良好となったが、摩耗を減らすと書き味が悪くなる方向となる点において、根本的な解決に至っていないのが現状である。

40

【0004】

一方、全く異なる観点から上記問題の解決を試みた鉛筆芯として、例えば、2層押し出し成形を用いて鉛筆芯の外周に窒化硼素を含有する焼結外皮を配する鉛筆芯（例えば、特許文献 2 参照）が知られ、窒化硼素外皮が芯体筆跡上を擦過することが汚れ易さ改善に繋がるとされている。

【0005】

しかしながら、上記特許文献 2 の技術を用いた場合、汚れ易さ改善に繋がるが、外皮と中心の芯体との界面に対して特に技術的なアプローチが示されていないため、異なる材料界面が剥がれやすくなってしまいう点に課題がある。例えば、材料の焼結に起因する収縮を

50

全く同一にし、亀裂の発生を防いだとしても、異なる構造を有する材料間には応力が集中し、脆くなってしまう点に課題がある。

【0006】

また、表面層にも粘土やその他のバインダー成分を有することは示されているが、特に特殊な技術が示されているわけでないため、筆記感の改善にまで影響するものではない。

【0007】

更に、従来のシャープペンシル用鉛筆芯の種類に芯径という要素がある。特徴としては、芯径が太い芯は書き味が滑らかで強度が強いが描線が太く、芯径が細い芯は描線が細く描けるが、書き味が悪く折れやすい。その結果、強度、書き味、描線太さのバランスで直径0.5mmが標準的に使用されている。

10

【0008】

通常、1本のシャープペンシルで使用できる芯径は、1種類であるため、結果としてシャープペンシルでも直径0.5mmが一般的となっているため、直径0.3mmや0.4mmなどの細い芯径の需要があっても、直径0.3mmや0.4mmなどのシャープペンシルは一般的でないため、細い描線を得るためには、専用にホルダーを購入しなければならない等の煩わしさがあつた。

【特許文献1】特開平8-53642号公報(特許第3205184号、特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献2】特開平2-284972号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記従来技術の現状及び課題等に鑑み、上記先行技術を更に改良するものであり、様々の太さ、濃さの描線が描け、かつ、強度が強いと同時に、汚れ難く、簡便、安価な多層芯体及びその製造方法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】

【0010】

本発明者は、上記従来課題等を解決するために、鋭意研究を行った結果、少なくとも炭素を含む炭素含有鉛筆芯層と特定構造となる窒化硼素含有層とから構成することなどにより、上記目的の多層芯体及びその製造方法が得られることを見出し、本発明を完成するに至つたのである。

30

【0011】

すなわち、本発明は、次の(1)~(12)に存する。

(1) 少なくとも炭素を含む炭素含有鉛筆芯層と、該炭素含有鉛筆芯層の表面層を窒化硼素置換した厚み20~300μmの窒化硼素含有層(但し、イオンプレATINGメッキによる窒化硼素含有層の形成を除く)とから構成し、該窒化硼素含有層の窒化硼素含有率が90重量%以上で形成させていることを特徴とする多層芯体。

(2) 前記炭素含有鉛筆芯層が、芯径0.1~1.3mmの黒鉛と非晶質炭素とからなるシャープペンシル用鉛筆芯であることを特徴とする上記(1)記載の多層芯体。

(3) 前記窒化硼素含有層が白色又は無色であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の多層芯体。

40

(4) 前記炭素含有鉛筆芯層が黒色であることを特徴とする上記(1)~(3)の何れか一つに記載の多層芯体。

(5) 前記炭素含有鉛筆芯層に焼結性の窒化硼素を含有することを特徴とする上記(1)~(4)の何れか一つに記載の多層芯体。

(6) 前記多層芯体にインキを含浸することを特徴とする上記(1)~(5)の何れか一つに記載の多層芯体。

(7) 前記多層芯体の表面を色材で着色することを特徴とする上記(1)~(5)の何れか一つに記載の多層芯体。

(8) 少なくとも前記炭素含有鉛筆芯層に黒鉛とアモルファス炭素を含有し、窒化硼素

50

含有層には六方晶窒化硼素を含有することを特徴とする上記(1)~(7)の何れか一つに記載の多層芯体。

(9) 少なくとも炭素を含む炭素含有鉛筆芯に窒素と硼素を含有する置換材料に接触させ、加熱処理で、前記炭素含有鉛筆芯の表面炭素のみ窒化硼素に置換させ、中心部分は炭素含有鉛筆芯層として残し、炭素含有鉛筆芯層と厚み20~300 μ mの窒化硼素含有層とから構成される多層芯体を製造することを特徴とする多層芯体の製造方法。

(10) 加熱処理が1400~2200で行うことを特徴とする上記(9)記載の多層芯体の製造方法。

(11) 前記窒素と硼素を含有する置換材料が酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスであることを特徴とする上記(9)又は(10)記載の多層芯体の製造方法。

(12) 前記窒素と硼素を含有する置換材料が窒化硼素を含有する窒化硼素スラリーであることを特徴とする上記(9)又は(10)記載の多層芯体の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、様々の太さ、濃さの描線が描け、かつ、強度が強いと同時に、手を汚すことなく簡便で、安価な鉛筆芯や色鉛筆芯となる多層芯体及びその製造方法が得られる。特に、細字用の鉛筆芯であっても実際に筆記した描線の太さより細くて定着力の高い筆記描線が得られると同時に、機械的強度にも優れた鉛筆芯が得られる。

また、従来において、直径0.3mmや0.4mmなどのシャープペンシル用の鉛筆芯では専用ホルダーを使用しなければならなかったが、本発明では、専用ホルダーを用いることなく、汎用の0.5mmのシャープペンシルなどを用いて、直径0.3mmや0.4mmの筆記描線を簡単に描くことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明における多層芯体Aは、図1(多層芯体の模式図)に示すように、炭素含有鉛筆芯層10と、該炭素含有鉛筆芯層10の表面層を窒化硼素置換した窒化硼素含有層20とから構成し、該窒化硼素含有層20の窒化硼素含有率が90重量%以上で形成させていることを特徴とするものである。

また、本発明の多層芯体の製造方法は、少なくとも炭素を含む炭素含有鉛筆芯に窒素と硼素を含有する置換材料に接触させ、加熱処理で、前記炭素含有鉛筆芯の表面炭素のみ窒化硼素に置換させ、中心部分は炭素含有鉛筆芯層として残し、炭素含有鉛筆芯層と窒化硼素含有層とから構成される多層芯体を製造することを特徴とするものである。

【0014】

炭素含有鉛筆芯層10としては、炭素を含有して鉛筆芯層を構成するものであれば、その構造や組成は特に限定されず、例えば、黒色の焼成鉛筆芯層(焼成芯体)が挙げられる。

この黒色の焼成鉛筆芯層の形成は、少なくとも体質材と賦形材とを含む配合組成物を原料とすることができる。体質材としては、例えば、従来焼成芯に用いられている黒鉛、アモルファス炭素(非晶質炭素)、窒化硼素等が使用でき、また、焼結性(焼結型)の窒化硼素は高温で焼結するものであれば、特に限定されるものでなく使用可能である。具体的には、立方晶窒化硼素、六方晶窒化硼素等が使用可能で、当然、これらの黒鉛、アモルファス炭素(非晶質炭素)、窒化硼素、焼結型の窒化硼素等の混合物も使用可能である。体質材の一部又は全部に焼結性の窒化硼素を使用することにより、滑らかな書き味を損なうことなく、更に曲げ強度等の機械的強度に優れた焼成鉛筆芯層が得られることとなる。

【0015】

賦形材としては、有機質の賦形材が挙げられ、例えば、塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコールなどの熱可塑性樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、リグニン、セルロース、トラガントガムなどの天然高分子物質、石油アスファルト、コールタールピッチ、ナフサ分解ピッチ、合成樹脂の乾留ピ

10

20

30

40

50

ッチなどのピッチ類等いずれも使用可能で、当然これら数種類の混合物も使用できる。

【0016】

更に、高せん断力を加えて行う混練時の特性向上及び押出成形の特性向上の目的で、水（精製水）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、リン酸トリクレジル（TCP）、アジピン酸ジオクチル（DOA）、プロピレンカーボナート、アルコール類、ケトン類、エステル類など有機質の賦形材の可塑剤又は溶剤の一種又は二種以上を、必要に応じて配合しても良い。

また、強度、書き味に関係する組織、構造制御の点から、タルク、カオリン、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、マイカチタン、アルミナ、シリカ微粒子、酸化チタン、酸化亜鉛、ゼオライト、パイロフィライト、炭化カルシウム、硫酸バリウム、ハロイサイトなどのセラミック類を含有せしめることもできる。

10

【0017】

これらの配合組成物をヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等で十分混練した後、押出成形機により細線状等に押出成形し、次いで、窒素雰囲気中又はアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中等の非酸化性雰囲気中で焼成することにより、体質材は均一に分散し、十分に高配向し、有機質の賦形材が炭化され炭素をバインダーとする黒色の焼成芯体（炭素含有鉛筆芯）が得られる。なお、本発明では、上記方法等で得られる炭素含有鉛筆芯（焼成芯体）は、バインダー炭素のために、たとえ白色の体質材を使用しても黒色の芯体が形成される。

【0018】

20

本発明では、上記製法等で得られた炭素含有鉛筆芯の表面層を窒化硼素置換して窒化硼素含有層を形成することにより構成することができる。

本発明における窒化硼素置換は、少なくとも炭素を含む炭素含有鉛筆芯に、窒素と硼素を含有する置換材料に接触させ、加熱処理で、前記炭素含有鉛筆芯の表面炭素のみ窒化硼素に置換させ、中心部分は炭素含有鉛筆芯層として残し、その表面層を白色又は無色の窒化硼素含有層で置換した層から構成することにより多層芯体が得られることとなる。

前記窒素と硼素を含有する置換材料としては、例えば、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスや窒化硼素を含有する窒化硼素スラリーなどを挙げることができる。

【0019】

本発明における上記酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスによる基本的な反応は、黒鉛、アモルファス炭素（非晶質炭素）あるいはバインダー炭素（C）による B_2O_2 、 B_2O_3 等の酸素含有硼素蒸気の還元反応と、雰囲気中の窒素により窒化硼素を生じさせる反応である。この反応は、黒鉛、アモルファス炭素（非晶質炭素）あるいはバインダー炭素の表面で生じるため、黒鉛、アモルファス炭素（非晶質炭素）あるいはバインダー炭素の表面層が窒化硼素の層に置換されながら進行する。

30

本発明において、硼素源としての酸素含有硼素蒸気は、例えば、 B_2O_2 、 B_2O_3 等の酸化硼素、 B_xNyO_z （ x 、 y 、 z は、任意の正の整数である、以下同様）構造の硼素化合物、 H_3BO_3 、 HBO_2 、 $H_2B_4O_7$ などの H_xByO_z 構造の硼酸、これらの硼酸と炭素の混合物などを加熱することにより容易に得ることができる。また、窒素含有ガスは、最も安価な N_2 ガス、あるいは NH_3 ガス、高温で N_2 と炭素材料との反応で生成するシアンガス等が利用できる。なお、本発明で規定する「酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガス」とは、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスをいい、上記黒色の焼成芯体における黒鉛、アモルファス炭素（非晶質炭素）あるいはバインダー炭素（C）を窒化硼素に置換するための混合ガスであれば、その混合割合は特に限定されるものではない。

40

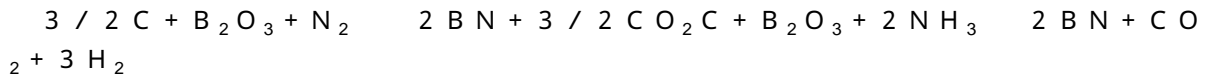
【0020】

本発明において、上記混合ガスの接触下（雰囲気中）での反応温度は、加熱処理で、前記炭素含有鉛筆芯の表面炭素のみ窒化硼素に置換させ、中心部分は炭素含有鉛筆芯層として残し、その表面層を白色又は無色の窒化硼素含有層で置換した層から構成できるものであればよく、好ましくは、高温ほど反応が進行しやすく、少なくとも、1400 以上

50

、1400～2200 の範囲で行うことが望ましい。

この反応温度が1400未満であると、反応の進行が遅くなると共に、窒化硼素含有層の形成がうまくいかないことがあり、また、2200を越えて高くなると、窒化硼素と炭素の反応により B_4C を生成あるいは窒化硼素の昇華などを生じ、形状、色目、書き味等を損ねてしまうことがある。窒化硼素が生成する反応機構は、 B_2O_3 の還元反応で、次の反応式による。



また、上記混合ガスの接触下（雰囲気中）での反応時間は、置換する炭素鉛筆芯（層）の太さ、窒化硼素含有層を形成する厚さ、焼成温度などにより変動するものであるが、0.5～72時間程度である。

【0021】

また、本発明における上記窒化硼素を含有する窒化硼素スラリーを用いる基本的な反応は、窒化硼素スラリー中の B_2O_3 等の硼素化合物が黒鉛等の炭素層を酸化し、自らは還元されて BN になる反応により炭素含有鉛筆芯を消耗しながら進行する系である。

B_2O_3 を含有する BN 粉末を芯表面均一に接触させ、敷き詰めて焼成する固相法、または、焼成前の敷き詰めを更に均一にするために分散溶媒を用いる液相法も有効である。これらの場合の反応は、物理的な接触方法が異なるだけで同じである。

【0022】

本発明の多層芯体は、炭素含有鉛筆芯（層）の表面層を上述の如く、窒化硼素置換することにより炭素含有鉛筆芯（層）と窒化硼素含有層とから構成することができ、該窒化硼素含有層の窒化硼素含有率は80重量%以上（～100重量%）で形成することが必要である。

この窒化硼素含有層における窒化硼素含有率が80重量%未満であると、書き味の滑らかさが損なわれると同時に、他材料との間に亀裂が生まれる結果となり、好ましくない。

窒化硼素含有率が80重量%以上とするためには、炭素や硼化物等の、最終的に窒化硼素に置換できる材料を用いることが必須である。加えてプロセスを本稿とおりとすることにより行うことができる。

【0023】

また、置換する窒化硼素含有層の厚みは、書き味、強度、描線濃度、芯径の点から、好ましくは、5～300 μm 、更に好ましくは、10～100 μm とすることが望ましい。

この窒化硼素含有層の厚みが5 μm 未満であると、書き味にほとんど影響しない結果となり、一方、300 μm を越えると、筆記されない部分が大きくなりすぎ、書き味が損なわれる結果となる。

なお、本発明の多層芯体の大きさは、用いるシャープペンシル用鉛筆芯、木軸用鉛筆芯、固型描画材などの用途により、変動するものであり、例えば、シャープペンシル用鉛筆芯では、直径0.1～1.3mm、木軸用鉛筆芯では、直径1.3～4.0mm、固型描画材では、直径4～20mmである。

【0024】

本発明の多層芯体には、インキを含浸してもよく、また、多層芯体の表面を色材で着色してもよいものである。インキを含浸させることにより、描線色が変化する多層芯体が得ることができる。

含浸せしめるインキとしては、従来公知の色鉛筆芯用のものであればいずれも使用することができる。例えば、染料、顔料等の着色剤を、動植物油、合成油、アルコール類、炭化水素油、水等に溶解、分散させ、あるいは必要に応じて樹脂、界面活性剤等をさらに添加し製造された一般的に用いられている印刷用インキ、スタンプインキ、ボールペンインキ、水性筆記用インキ等が用いられる。また、多層芯体をインキ中に浸漬し、加熱、減圧、加圧等の条件下でインキを含浸させてもよいものである。さらに、上記浸漬操作等を繰り返し行ってもよい。

また、白色又は無色となる窒化硼素含有層内を色材で着色する方法としては、ハケやへ

10

20

30

40

50

ラによる塗り付け、スプレー、電着メッキ、蒸着、しごき塗り等の塗布方法により行うことができる。

更に、本発明において、得られた多層芯体には、更なる滑らかさの向上などの点から、エンジンオイル等の鉱物油、 α -オレフィンオリゴマー、シリコンオイル、エステルオイル等の合成油、ヒマシオイル等の植物油などの潤滑油を含有してもよいものである。

また、多層芯体の表面を色材で着色すれば、見た目が変化し、色や模様により、硬度の判別、お知らせマークとして用いることができる。

【0025】

好ましい多層芯体としては、例えば、前記炭素含有鉛筆芯層が、芯径0.1~1.3mmの黒鉛とアモルファス炭素とからなるシャープペンシル用鉛筆芯や、少なくとも前記炭素含有鉛筆芯層に黒鉛とアモルファス炭素を含有し、窒化硼素含有層には六方晶窒化硼素を含有し、これに潤滑油を含有したものなどが挙げられる。

【0026】

図2~図4は、本発明の多層芯体の走査型電子顕微鏡写真図(図2は、倍率:175倍、図3は倍率:130倍、図4は倍率5000倍)である。

図2(a)は炭素含有鉛筆芯層となる窒化硼素置換前の黒色焼成鉛筆芯の側面図であり、図2(b)は、窒化硼素置換後の炭素含有鉛筆芯層となる黒色焼成鉛筆芯の表面層に窒化硼素含有層を形成した側面図であり、図3(a)は窒化硼素置換後の炭素含有鉛筆芯層となる黒色焼成鉛筆芯の表面層に窒化硼素含有層を形成した断面図であり、図3(b)はその表面層の表面図であり、図4は、窒化硼素置換後の炭素含有鉛筆芯層となる黒色焼成鉛筆芯層と窒化硼素含有層との境界部分の断面図であり、左側が炭素含有鉛筆芯層を示し、右側が窒化硼素層を示すものである。

上記図2~図4の走査型電子顕微鏡写真図から明らかなように、本発明の多層芯体における黒色焼成鉛筆芯層と窒化硼素含有層との境界部分(接触部)にはクラックや歪がなく、複雑に入り組んだ境界となるため、当該境界部分での剥がれ易さ、強度の弱さはないことが判る。この点に関しては、更に後述する実施例での機械的強度の評価からも明らかである。

【0027】

このように構成される本発明では、黒色焼成鉛筆芯などの炭素含有鉛筆芯(層)に対して、窒化硼素置換処理することにより、簡便かつ効果的に窒化硼素層を複合させることができ、シャープペンシル用鉛筆芯、木軸用鉛筆芯に限らず、種々の固型描画材に転用することができるものとなる。また、置換層となる窒化硼素含有層の厚さを調整することにより、描線太さの調整をすることも窒化硼素層厚を調整することも簡便なため、窒化硼素層をインキで染色したり、バインダーを含浸して強度を高めたりと、今までにない多層の鉛筆芯の性能を発揮することができることとなる。

窒化硼素層で置換することにより、窒化硼素層はカーボンバインダーフリーであるため滑らかになり、動摩擦力が減少でき、また、窒化硼素層の滑りは黒鉛と若干異なるので筆記音等の書き味が変化でき、窒化硼素層は綺麗な白パール色であるため、見た目が綺麗であり、更に、白色に近いので、ノート等の被筆記面に筆記する場合、描線が細くなり、また、窒化硼素層は黒くないので濡っても汚くなるのが少なくなるなどの利点を有する。

【0028】

従って、本発明の多層芯体は、様々の太さ、濃さの描線が描け、かつ、強度が強いと同時に、手を汚すことなく簡便で、安価な鉛筆芯や色鉛筆芯となる多層芯体及びその製造方法が得られる。特に、細字用の鉛筆芯であっても実際に筆記した描線の太さより細くて定着力の高い筆記描線が得られると同時に、機械的強度にも優れた鉛筆芯などが得られる。

また、従来において、直径0.3mmや0.4mmなどのシャープペンシル用の鉛筆芯では専用ホルダーを使用しなければならなかったが、本発明では、専用ホルダーを用いることなく、汎用の0.5mmのシャープペンシルなどを用いて、黒色焼成鉛筆芯などの炭素含有鉛筆芯層を0.3mm又は0.4mmとし、窒化硼素層を0.2mm又は0.1mmとすれば、直径0.3mmや0.4mmの筆記描線を簡単に描くことができる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0029】

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

【0030】

(実施例1)

天然鱗状黒鉛(平均粒径7 μ m)	40重量部	
ポリ塩化ビニル	40重量部	
ステアリン酸ナトリウム	1重量部	
ジオクチルフタレート	19重量部	10

上記材料をヘンシェルミキサーで混合分散し、加圧ニーダー、二本ロールで混練、粉碎し、線状に押出成形した後、窒素気流中1000で焼成し、直径0.565mmの炭素含有鉛筆芯Aを得た。

これをB2O3-10wt%含有N2ガス中1800で2時間過熱、BN置換し、BN層厚さ20 μ mの直径0.565mmの多層芯体を得た。これに-オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が0.565mmの多層鉛筆芯を得た。

【0031】

(実施例2)

上記実施例1において、BN置換焼成温度を1900にした以外は全て実施例1と同様にしてBN層厚さ50 μ mの直径0.565mmの多層芯体Bを得た。これに-オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が0.565mmの多層鉛筆芯を得た。

【0032】

(実施例3)

上記実施例1において、BN置換焼成温度を2000にした以外は全て実施例1と同様にしてBN層厚さ100 μ mの直径0.565mmの多層芯体Cを得た。これに-オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が0.565mmの多層鉛筆芯を得た。

【0033】

(実施例4)

上記実施例1において、BN置換焼成時間を3.5時間とした以外は全て実施例1と同様にしてBN層厚さ50 μ mの直径0.565mmの多層芯体Dを得た。これに-オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が0.565mmの多層鉛筆芯を得た。

【0034】

(実施例5)

上記実施例1において、BN置換焼成時間を6.5時間とした以外は全て実施例1と同様にしてBN層厚さ100 μ mの直径0.565mmの多層芯体Eを得た。これに-オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が0.565mmの多層鉛筆芯を得た。

【0035】

(実施例6)

上記実施例5の多層芯体Eに、赤色インキを含浸し、直径が0.565mmの赤黒多層鉛筆芯を得た。

【0036】

(実施例7)

低密度ポリエチレン	30重量部	
パラフィンワックス	70重量部	

上記材料を100加熱ミキサーで1時間混合し分散液Fを得た。

上記実施例5の多層芯体Eに分散液Fで含浸し、直径が0.565mmの多層鉛筆芯を得た。

【0037】

(実施例8)

六方晶窒化硼素(純度82.3%、粒径0.8 μ m)	30重量部	50
--------------------------------	-------	----

エタノール（純度 99.5% 合成）

70 重量部

上記材料を常温で混合し、蓋をして振ることによって攪拌した後、超音波で 5 分間混合分散し、分散液 G を得た。

上記実施例 1 の炭素含有鉛筆芯 A を分散液 G にディップコートし、窒素雰囲気中 1800 で 1.5 時間焼成 BN 置換し、BN 層厚さ 20 μm の直径 0.565 mm の多層芯体 h を得た。これに - オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が 0.565 mm の多層鉛筆芯を得た。

【0038】

（実施例 9）

上記実施例 1 において、BN 置換焼成時間を 3.0 時間にした以外は全て実施例 1 と同様に BN 層厚さ 50 μm の直径 0.565 mm の多層芯体 I を得た。これに - オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が 0.565 mm の多層芯体を得た。

【0039】

（実施例 10）

上記実施例 1 において、BN 置換焼成時間を 5.8 時間にした以外は全て実施例 1 と同様に BN 層厚さ 100 μm の直径 0.565 mm の多層芯体 J を得た。これに - オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が 0.565 mm の多層芯体を得た。

【0040】

（実施例 11）

天然鱗状黒鉛（平均粒径 7 μm）

35 重量部

焼結性窒化ホウ素（平均粒径 0.1 μm）

10 重量部

ポリ塩化ビニル

35 重量部

ステアリン酸ナトリウム

1 重量部

ジオクチルフタレート

19 重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合分散し、加圧ローダー、二本ロールで混練、粉碎し、線状に押出成形した後、窒素気流中 1000 で焼成し、直径 0.565 mm の炭素含有鉛筆芯 K を得た。

これを B₂O₃ - 10 wt% 含有 N₂ ガス中 1800 で 1 時間加熱、BN 置換し、BN 層厚さ 20 μm の直径 0.565 mm の多層芯体 L を得た。これに - オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が 0.565 mm の多層鉛筆芯を得た。

【0041】

（実施例 12）

上記実施例 11 において、BN 置換焼成時間を 1.8 時間にした以外は全て実施例 11 と同様に BN 層厚さ 50 μm の直径 0.565 mm の多層芯体 M を得た。これに - オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が 0.565 mm の多層芯体を得た。

【0042】

（実施例 13）

上記実施例 11 において、BN 置換焼成時間を 3.3 時間にした以外は全て実施例 11 と同様に BN 層厚さ 100 μm の直径 0.565 mm の多層芯体 N を得た。これに - オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が 0.565 mm の多層芯体を得た。

【0043】

（比較例 1）

上記実施例 1 の黒鉛含有鉛筆芯 A に、- オレフィンオリゴマーを含浸し、直径が 0.570 mm のシャープペンシル用芯を得た。

【0044】

（比較例 2）

上記比較例 1 と同様の配合を用いて、ダイス径を変更した以外は比較例 1 と同様に、直径が 0.470 mm のシャープペンシル用芯を得た。

【0045】

（比較例 3）

10

20

30

40

50

上記比較例 1 と同様の配合を用いて、ダイス径を変更した以外は比較例 1 と同様にして、直径が 0.370 mm のシャープペンシル用芯を得た。

【0046】

(比較例 4)

窒化硼素 (平均粒径 6 μm)	40 重量部
塩化ビニル樹脂	43 重量部
ジオクチルフタレート	16 重量部
オレイン酸アミド	1 重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合分散し、加圧ニーダー、二本ロールで混練、粉碎し、線状に押出成形した後、これらから残留する可塑性を除去すべく、空気中で 180 10
にて 10 時間熱処理して、しかる後窒素雰囲気中にて 1000 まで昇温して 1000
で 1 時間焼成した。次に、大気中にて 700 で加熱焼成し、炭素化物を除去して白色芯
体を得た。この芯体 100 g をペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液 (20 重量%) 1
50 g が入った容器に浸漬後、窒素ガス中 1200 で 1 時間焼成し、直径 0.57 mm
の焼成芯体を得た。

この焼成芯体に、赤色インキを含浸し、直径が 0.565 mm の多層鉛筆芯を得た。

【0047】

(比較例 5)

上記実施例 1 において、BN 置換焼成温度を 2000 にし、焼成時間を 12 時間に
した以外は全て実施例 1 と同様にして完全に BN 置換した直径 0.565 mm 白色 BN 芯体 20
を得た。これに - オレフィンオリゴマーを含浸せしめた後、赤色インキを含浸し、直径
が 0.565 mm のシャープペンシル用赤鉛筆芯を得た。

【0048】

(比較例 6)

上記実施例 1 の黒鉛含有鉛筆芯 A に、赤色インキ組成物を含浸し、直径が 0.570 m
m のシャープペンシル用芯を得た。

【0049】

上記実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 6 で得られた各多層鉛筆芯、シャープペンシル用鉛
筆芯、等について、下記各方法により、BN 層厚さ、鉛筆芯の曲げ強度、摩耗量、濃度、
動摩擦係数、描線太さ、官能評価 (描線細さ、滑らかさ、折れ回避、汚れ難さ) の各評価 30
を行った。

これらの結果を下記表 1 に示す。

【0050】

(BN 層厚さの測定方法)

各多層鉛筆芯、シャープペンシル用鉛筆芯を走査型電子顕微鏡 (SEM) で倍率 200
倍で観察し、BN 層の厚さ (μm) を測定した。

【0051】

(曲げ強度の測定方法)

JIS S 6005 - 2000 に規定されている強度試験 (支点間 40 mm、20 m
m / min) でテンシロン (ORIENTEC RTC - 1150A) を用いて三点曲げ 40
試験により鉛筆芯の曲げ強度を測定した (n = 100)。

【0052】

(摩耗量の試験方法)

JIS S 6005 - 2000 に規定されている濃度試験で (但し、筆記角度 75 °
、荷重 300 gf、筆記距離 6 m) 筆記した際の芯の摩耗長さの変化量 (mm) を測定し
た (n = 10)。

【0053】

(濃度の測定方法)

JIS S 6005 - 2000 に規定されている濃度試験で筆記した鉛筆芯の描線を
濃度計 (s a k u r a D E N S I T O M E T E R P D A 6 5) で測定した値である (50

n = 10 × 4 カ所)。

【0054】

(描線太さの測定方法)

JIS S 6005 - 2000 (筆記角度75°、荷重300gf、ケント紙、筆記距離6m)に規定されている濃度試験で筆記した鉛筆芯の描線を顕微鏡測定器で測定した。

【0055】

(描線細さ、滑らかさ、折れ易さ、汚れ易さの評価方法)

モニター10人に、500字原稿用紙に「競」の字を筆記してもらい、下記基準で評価した。

描線細さは、比較例1を5段階評価で「1」としたときの描線の細さを1～5(数値が高いほど描線が細い)で評価したものである。

滑らかさは、比較例1を5段階評価で「1」としたときの書き味の滑らかさを1～5(数値が高いほど滑らかさが高い)で評価したものである。

折れ易さは、折れた回数の平均回数である。

汚れ難さは、紙面の汚れ難さを4段階〔 : 紙面が全く汚れていない、 : 三菱鉛筆社製SHU 0.3HBと同等、 : 三菱鉛筆社製SHU 0.4HBと同等、x : 三菱鉛筆社製SHU 0.5HBと同等〕で評価したものである。

【0056】

【表 1】

	BN層膜厚*1 (μm)	曲げ強度 N	摩耗量 $\text{mm}/6\text{m}$	濃度	動摩擦係数	描線太さ (mm)	官能評価			
							描線細さ	滑らかさ	折れ回数	汚れ難さ
実施例1	20	0.74	2.28	0.363	0.183	0.49	2	3.5	0.4	○
実施例2	50	0.49	2.92	0.315	0.172	0.42	3	4	0.8	○
実施例3	100	0.45	3.45	0.282	0.165	0.33	4	5	1.9	◎
実施例4	50	0.63	2.68	0.308	0.177	0.40	3	4	0.2	○
実施例5	100	0.55	3.23	0.253	0.171	0.30	3	5	1.1	◎
実施例6	100	0.55	3.39	0.282	0.175	0.51	1	5	1.2	◎
実施例7	100	0.69	2.05	0.241	0.168	0.25	5	5	0.1	◎
実施例8	20	0.74	2.32	0.365	0.182	0.49	2	3.5	0.2	○
実施例9	50	0.66	2.53	0.305	0.175	0.39	3	4	0.9	○
実施例10	100	0.61	2.98	0.248	0.168	0.28	4	5	0.9	◎
実施例11	20	0.78	2.01	0.345	0.205	0.45	3	3	0.1	○
実施例12	50	0.81	1.97	0.285	0.198	0.36	4	3	0	◎
実施例13	100	0.85	1.85	0.236	0.191	0.23	5	3	0	◎
比較例1	—	0.75	2.21	0.358	0.210	0.51	1	3	1.1	×
比較例2	—	0.47	3.12	0.305	0.259	0.42	3	2	4.5	△
比較例3	—	0.44	4.05	0.256	0.275	0.35	4	1	7.9	○
比較例4	—	0.38	6.81	0.242	0.182	0.53	1	3	6.2	×
比較例5	—	0.32	7.51	0.245	0.158	0.53	1	4	7.4	×
比較例6	—	0.75	2.45	0.345	0.225	0.52	1	2	1.3	×

*1：実施例1～13のBN層のBN含有率は全て99%以上である。

【0057】

上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲の1～13の多層芯体等は、本発明の範囲外となる比較例1～6に較べて、曲げ強度、摩耗量、濃度、動摩擦係数、描線太さ、

10

20

30

40

50

官能評価（描線細さ、滑らかさ、折れ回避、汚れ難さ）に優れていることが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明では、様々な太さ、濃さの描線が描け、かつ、機械的強度が強いと同時に、手を汚すことなく描線が得られるので、シャープペンシル用、木軸用などの鉛筆芯に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明の実施形態の一例を示す多層芯体の部分模式図である。

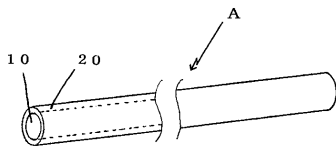
【図2】（a）は炭素含有鉛筆芯層となる窒化硼素置換前の黒色焼成鉛筆芯の側面図であり、（b）は、窒化硼素置換後の炭素含有鉛筆芯層となる黒色焼成鉛筆芯の表面層に窒化硼素含有層を形成した側面図である。

【図3】（a）は窒化硼素置換後の炭素含有鉛筆芯層となる黒色焼成鉛筆芯の表面層に窒化硼素含有層を形成した断面図であり、（b）はその表面層の表面図である。

【図4】窒化硼素置換後の炭素含有鉛筆芯層となる黒色焼成鉛筆芯層と窒化硼素含有層との境界部分の断面図であり、左側が炭素含有鉛筆芯層を示し、右側が窒化硼素層を示す。

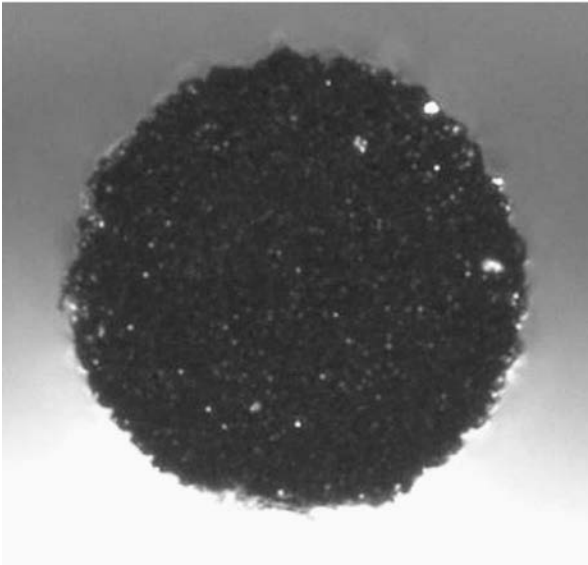
10

【図1】

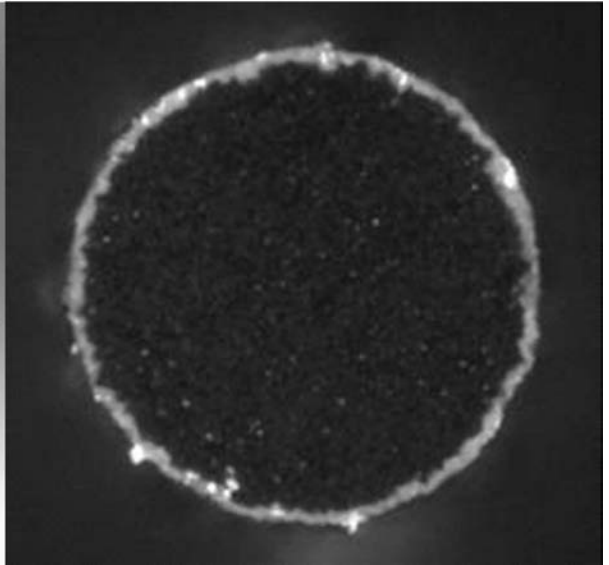


【 図 2 】

(a)

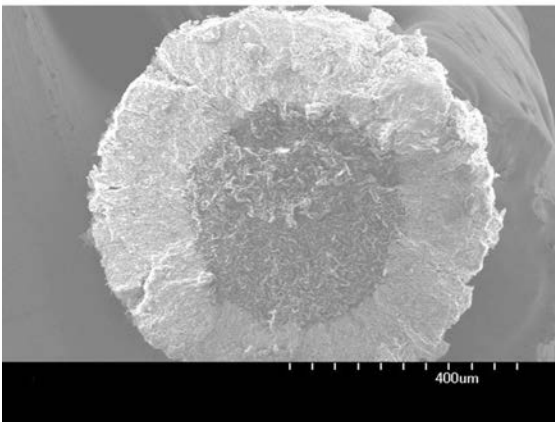


(b)

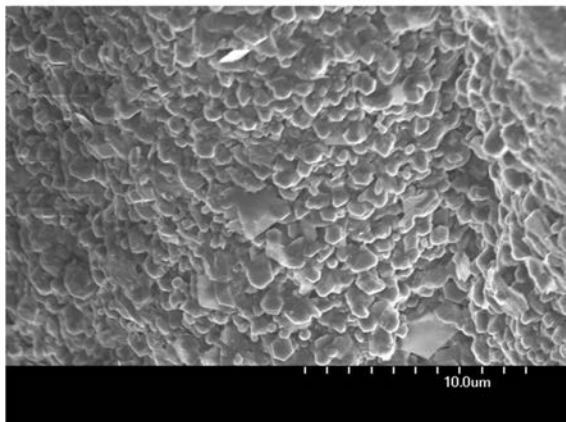


【 図 3 】

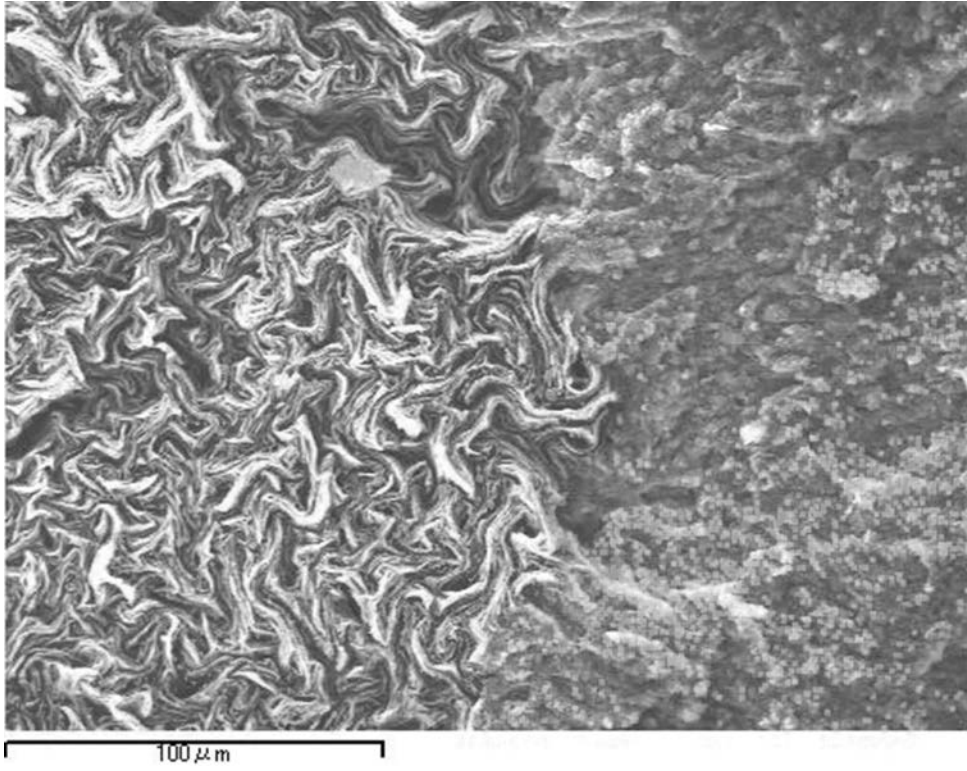
(a)



(b)



【 図 4 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭54-089838(JP,A)
特開平11-286643(JP,A)
特開平02-284972(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 13/00
B43K 19/02