

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年12月11日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/102094 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/18, B43K 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06484
- (22) 国際出願日: 2003年5月23日 (23.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-159683 2002年5月31日 (31.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒140-8537 東京都品川区東大井五丁目2番37号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森田 昌明 (MORITA, Masaaki) [JP/JP]; 〒375-8501 群馬県藤岡市立石1091 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内 Gunma (JP). 伊藤 浩之 (ITO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒375-8501 群馬県藤岡市立石1091 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒100-0014 東京都千代田区永田町二丁目14番2号 山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK COMPOSITION FOR PRESSURIZED BALL-POINT PEN AND PRESSURIZED BALL-POINT PEN

(54) 発明の名称: 加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペン

(57) Abstract: An ink composition for such a pressurized ball-point pen as is excellent in writing characteristics and is free from ink leakage to thereby be suitable for handwriting; and a pressurized ball-point pen. This ink composition for pressurized ball-point pen is one at least comprising a colorant, a solvent and silica wherein aggregates at least containing silica are contained and which ink composition exhibits a viscosity of 10,000 to 40,000 mPa·sec at 25°C. The pressurized ball-point pen may be one comprising a closed contained and, accommodated therein, an ink filling tube filled with the above ink composition for pressurized ball-point pen together with a refill having a pressure gas sealed therein.

(57) 要約: 筆記性に優れ、インキ漏れもない手書き筆記用に好適な加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンを提供するために、この加圧ボールペン用インキ組成物としては、少なくとも着色剤、溶剤及びシリカを含むものであって、少なくともシリカを含む凝集体を含有し、かつ、インキ組成物の粘度を、25°Cにおいて10000mPa·s~40000mPa·secとしたものが挙げられ、また、加圧ボールペンとしては上記加圧用ボールペン用インキ組成物を充填したインキ充填管内及びそれを含む閉鎖された容器内に加圧ガスを封入したリフィールを備えたものが挙げられる。



WO 03/102094 A1

## 明 細 書

## 加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペン

## 5 技術分野

本発明は、加圧したボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンに関し、更に詳しくは、優れた筆記性、インキ漏れもない手書き筆記用に好適な加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンに関する。

## 10 背景技術

一般に、ボールペンには、ボールペン先とインキ収容管及びそれに充填されたインキからなる重力式（大気開放型）と、インキ充填後のインキ充填管内及びそれを含む閉鎖された容器内に窒素ガス等の加圧ガスを封入した、いわゆる加圧式ボールペンが知られている。

15 この加圧式ボールペンは、上向き筆記や特殊機能を持たせたインキを流出させることができるといった利点はあるが、インキが充填されたインキが常に加圧されているために、ペン先から少量のインキが漏れ出す虞れがある。

これを防止するためには、インキの見かけ粘度を高くしなければならず、これによって、筆記感が重くなる等、また、インキ収容管にインキを充填するのに時間  
20 間を要するといった問題点、更に、インキ収容管内部にインキが付着しやすく、いわゆるクリアドレーン性に劣るといった等の問題点がある。

一方、特公昭47-48565号公報には、加圧した筆記又は標記器具として、ボール周りにインキ又は流体を流出させない筆記具とすることを主眼とすることが記載され、該筆記具の書写用流体は少なくとも1種の溶剤及び着色剤と、上  
25 記溶剤に可溶性であって書写用流体の他の成分と共に該流体に粘弾性、強凝集性、強粘着性、流体抵抗性及びフィルム形成性を与える少なくとも1種のポリマー

とよりなり、該書写用流体は100000 cps以上の粘度（ブルックフィールドLMT粘度計に第5円筒形スピンドルを用い、25℃、0.3 rpmにおいて測定して）を持ち、かつ上記ポリマーとして交差連結カルボキシポリメチレン型ポリマーまたはポリビニルピロリドン型ポリマー、またはこの両者を用いたことを特徴とするボールペン筆記具が開示されている。

また、特開昭50-096336号公報には、高級脂肪酸石鹼を含むチキソトロピックな加圧ボールペン用インキが開示されており、その粘度は実施例から60000 cpsや80000 cpsが例示されている。

更に、特開昭60-186574号公報には50000 cps以上の粘度に設定した、金属光沢を有するインキ組成物が開示されており、また、特開昭62-7775号公報には、プロッターに使用される加圧ボールペン用インキが開示され、その粘度が40000～500000 cpsの範囲が好ましいことが記載されている。

しかしながら、上記各公報に開示されるいずれの加圧用インキ組成物も、その粘性は高く、先に述べた問題点、すなわち、ペン先から少量のインキが漏れ出す点、筆記感が重くなる点、インキ収容管にインキを充填するのに時間を要する点、更に、インキ収容管内部にインキが付着しやすく、いわゆるクリアドレーン性に劣るといった課題等が未だあるものである。

他方、本出願人による先行技術となる特開平10-195365号公報には、ボールペン用油性インキに一次平均粒子径7～40 nmのシリカを含有してなるボールペン用油性インキが開示されている。

しかしながら、この技術は、その明細書中に「直射日光に当たるとペン体の温度が上昇したり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る」とあり、重力式（大気開放型）のボールペンに関する技術である。また、この公報を精査すると、シリカの含有量は、0.01～2.0重量%と記載されているが、好ましくは、0.03～1.0重量%であり、実施例1～

4では順次0.3重量%、1.0重量%、0.05重量%、0.5重量%であり、具体的に記載される実施例2（1.0重量%）、実施例4（0.5重量%）を後述する実施例と同一条件下で加圧ボールペン用に取えて適用して追試してみると、ペン先からインキが漏れ出すといった課題が生じることが判った。また、この油性インキを光学顕微鏡で観察すると、シリカを含む凝集物はなく均一なインキ状態であった。従って、この公報に記載される油性インキは、本願発明とその用途、課題の認識及びインキ物性等が相違するものである。

本発明は、上記従来技術の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンにおいて、ペン先からのインキが漏れ出てくることを防止し、筆記感に優れ、またインキ収容管にインキを充填する時間も短時間にでき、しかも、クリアドレーン性にも優れた加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンを提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記従来技術の課題等について、鋭意検討した結果、少なくとも着色剤、溶剤及びシリカを含有するボールペン用インキ組成物及び該インキ組成物を充填した加圧ボールペンにおいて、該インキ組成物の粘度を特定の範囲とすると共に、特定物性にするにより、上記目的の加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンを得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は、次の(1)～(7)に存する。

(1) 少なくとも着色剤、溶剤及びシリカを含有するボールペン用インキ組成物であって、少なくともシリカを含む凝集体を含有し、かつ、インキ組成物の粘度が、25℃において $10000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 40000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする加圧ボールペン用インキ組成物。

(2) 前記加圧ボールペン用インキが、25℃において $20000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 35000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である上記(1)記載の加圧ボールペン用インキ組成物

- (3) 少なくともシリカを含む凝集体の大きさが、 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ である上記(1)又は(2)に記載の加圧用ボールペン用インキ組成物。
- (4) 少なくともシリカを含む凝集体が光学顕微鏡下 $500\ \mu\text{m}\times 500\ \mu\text{m}$ の範囲内において10個以上観察される上記(1)～(3)の何れか一つに記載の加圧用ボールペン用インキ組成物。
- 5 (5) シリカはBET法による比表面積が $80\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である上記(1)～(4)の何れか一つに記載の加圧用ボールペン用インキ組成物。
- (6) 着色剤に顔料を含む上記(1)～(5)の何れか一つに記載の加圧用ボールペン用インキ組成物。
- 10 (7) 上記(1)～(6)の何れか一つに記載の加圧用ボールペン用インキ組成物を充填したインキ充填管内及びそれを含む閉鎖された容器内に加圧ガスを封入したりフイールを備えたことを特徴とする加圧ボールペン。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 15 以下に、本発明の実施の形態を発明ごとに詳しく説明する。

本発明の加圧ボールペン用インキ組成物は、少なくとも着色剤、溶剤及びシリカを含有するボールペン用インキ組成物であって、少なくともシリカを含む凝集体を含有し、かつ、該インキ組成物の粘度が、 $25\ ^\circ\text{C}$ において $10000\ \text{mPa}\cdot\text{s}\sim 40000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とするものである。

- 20 本発明に用いる着色剤としては、加圧ボールペン用に用いられている着色剤であれば、特に限定されず、染料や顔料などが挙げられる。

染料としては、例えば、カラーインデックスにおいてソルベント染料として分類される有機溶剤可溶性染料が挙げられる。このソルベント染料の具体例としては、バリファーストブラック3806 (C. I. ソルベントブラック29)、同  
25 3807 (C. I. ソルベントブラック29の染料のトリメチルベンジルアンモニウム塩)、スピリットブラックSB (C. I. ソルベントブラック5)、スピ

ロンブラックGMH (C. I. ソルベントブラック43)、バリファーストレッド1308 (C. I. ベーシックレッド1の染料とC. I. アシッドイエロー23の染料の造塩体)、バリファーストイエローAUM (C. I. ベーシックイエロー2の染料とC. I. アシッドイエロー42の染料の造塩体)、スピロンイエローC2GH (C. I. ベーシックイエロー2の染料の有機酸塩)、スピロンバイオレットCRH (C. I. ソルベントバイオレット8-1)、バリファーストバイオレット1701 (C. I. ベーシックバイオレット1とC. I. アシッドイエロー42の染料の造塩体)、スピロンレッドCGH (C. I. ベーシックレッド1の染料の有機酸塩)、スピロンピンクBH (C. I. ソルベントレッド82)、ニグロシンベースEX (C. I. ソルベントブラック7)、オイルブルー603 (C. I. ソルベントブルー5)、ネオザポンプルー808 (C. I. ソルベントブルー70) 等が挙げられる。

顔料としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン顔料等の無機顔料、タルク、アルミナ、マイカ、アルミナシリケート等の体質顔料、アゾ・縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系原料、アンスラキノン顔料、キナクドリン顔料、イソインドリノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、各種レーキ顔料等の有機顔料、蛍光顔料、パール顔料、金色、銀色等のメタリック顔料等が挙げられる。

カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等、各製法によって製造された市販のカーボンブラック、具体的には、Printex 75、Printex 60、Printex 45、Printex 35、Printex 25、Printex 200、Printex A、Printex G、Special Black 550、Special Black 350、Special Black 250、Special Black 100、Lamp Black 101、Special Black 4、Printex U、Printex V (以上、Degussa社製)、Mo

n a r c h 9 0 0、M o n a r c h 8 8 0、M o n a r c h 8 0 0、M o n a c  
h 7 0 0、R e g a 1 6 6 0 R、R e g a 1 5 0 0 R、R e g a 1 4 1 5 R、R  
e g a 1 3 0 0 R、R e g a 1 2 5 0 R、R e g a 1 9 9 1、E l f t e x 8、  
S t e r l i n g R、M o g u l - L (以上、C a b o t社製)、# 1 0 0 0、  
5 # 9 0 0、M C F - 8 8、M A 7、M A 8、# 5 2、# 4 5、# 4 0、# 3 3、  
# 3 0、C F 9 (以上、三菱化学社製)、R a v e n 1 5 0 0、R a v e n 1 2  
0 0、R a v e n 1 1 7 0、R a v e n 1 0 4 0、R a v e n 1 0 0 0、R a v  
e n 8 9 0、R a v e n 8 5 0、R a v e n 5 0 0、R a v e n 4 5 0、R a v  
e n 4 2 0、R a v e n 4 1 0、P a v e n H 1 6、R a v e n H 1 6、R a v  
1 0 e n H 1 4、R o y a l S p e v t r a A、N e o S p e v t r a A M a  
r k I V (以上、C o l u m b i a n社製)等を挙げることができ、特にこれら  
に限定されるものではない。

また、黒色顔料兼潤滑剤としては、黒鉛(グラファイト)も使用でき、人造黒  
鉛、天然黒鉛、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の各種の性状と大きさのもの  
1 5 が使用できる。

青色の有機顔料としては、種々の青色顔料が使用可能であり、例えば、C. I  
. P i g m e n t B l u e 1 5、1 5 : 1、1 5 : 2、1 5 : 3、1 5 : 4  
、1 5 : 6、1 6、1 7、2 8、2 9、3 6、C. I. P i g m e n t B l u  
e 6 0等が挙げられ、顔料の製造段階で界面活性剤処理されたものであっても  
2 0 良い。

特に青顔料の具体例としては、C l a r i a n t社製のG r a p h t o l B  
l u e 2 G L S、S a n d o r i n B l u e R L、S a n d o r i n B l  
u e 9 1 0 5 2、I C I社製のL u t e t i a c y a n i n e C S N、M o  
b a y社製のP a l o m a r B l u e B 4 8 0 6、P a l o m a r B l u  
2 5 e B 4 7 0 7、W o r l e e社製のE n d u r o p h t a l B l u e B T  
- 7 8 8 D、C a p p e l l e社製のP h t a l o c y a n i n e B l u e

RS1517C、BASF社製のHeliogen Blue L6920、Heliogen Blue L6875F、Heliogen Blue L6901F、Heliogen Blue L6905F、Heliogen Blue L6975F、Heliogen Blue L6989F、Heliogen Blue L7072D、Heliogen Blue L7080、Heliogen Blue L7101F、Heliogen Blue L6700F、Zeneca社製のMonastral Blue FBN、Monastral Blue CSN、Monastral Blue FNX、Monastral Blue RL、Francolor社製のCatulia Cyanie L. PS、Woo Snnng社製のCyanie Blue B-7000、Cyanie Blue B-7800、Cyanie Blue B-8000、Sun社製のSunfast Blue 249-1282、Fancolor社製のCatulia Cyaninel. JS、Hoechst社製のHpstaperm Blue BLF、Ciba Special Chemicals社製のIrgalite Blue GLNF、Irgalite Blue GLVD、Irgalite Blue ATC、CROMOPHTAL Blue A3R、MICROLITH Blue 4G-WA、MICROLITH Blue 4G-A、Shepherd社製のSovereign Blue385、Holland Blue212、Kingfisher Blue211、Olympic Blue190、Luh社製のUltramarine Blue、Dai Color Italy社製のBlue EP37、chromofine Blue4920、Worlee社製のEndurophthal Blue BT-729D、Heubach社製のHeucosine Blue G1737、Heucosine Blue HS-5000、Lackecht Blue G1737、Kenalake社製のKenalake LFBRX、大日精化工業社製のChrom

ofine Blue 4930、Chromofine Blue 5188、Chromofine Blue SR5020、大日本インキ化学工業社製のFaStogen Blue 5030L、Fastogen Blue 5420SD、Fastogen Blue 5502、Fastogen Blue TGR-F、Fastogen Blue EP-7、山陽色素社製のCyanine Blue G-134、Cyanine Blue SAS、Cyanine Blue KRS、Cyanine Blue 4033等の顔料が挙げられる。

赤色の有機顔料としては、種々の赤色顔料が使用可能であり、例えば、C. I . Pigment Red 17、144、166、170、177、202、214、220、254、255、264、272等が挙げられ、顔料の製造段階で界面活性剤処理されたものであっても良い。

市販されている具体的な商品名としては、Ciba Specialty Chemicals社製のChromophthal DPP RED BO、Chromophthal DPP RED BP、Chromophthal DPP RED DPP、Iragazin DPP Red BO、Iragazin DPP Red BTR、Chromophthal RED A 2B、Chromophthal RED A 3B、Chromophthal Scarlet R、Chromophthal Scarlet RN、Chromophthal Scarlet BR、Chromophthal Red BRN、Cinquasia Magenta TR 235-6、大日精化工業社製のDainichi Fast Poppy Red G、Dainichi Fast Poppy Red R、Bayer社製のBayerrox Red 110M、Bayerrox Red 120MN、Bayerrox Red 130M、Cappelle社製のToluidine Red G0335C、Toluidine Red RNO333C、Bonitol Red B

M, Bonitol Red 4844C, Lysopac Red 4841  
C, Cappoxyt Red 4435B, Cappoxyt Red 44  
37B, Mineral Orange Thiosol GL, Minera  
l Orange Thiosol G, Mineral Orange So  
5 lipur GH, Mineral Red Solipur 3BH, Lys  
opac Red 7030C, Hercos社製のCopperas Red  
R9998, BASF社製のSicored L3750, Lithol Sc  
harlach L4301, LitholechtmaroonL4763,  
Sicoflush-P-Maroon 4763, Paliogen Red  
10 violet L5080, Sicotrans Red L2817, Sic  
omin Red L3025, Sicomin Red L3230s, Si  
co Fast Scarlet L4252, Heubach社製のHeuc  
otron Red 230, Paliogen Red 3880HD, Pa  
liogen L3920, Paliogen Red L4210, Ciba  
15 Specialty Chemicals社製のHorna Molybdato  
r. MLN-74-SQ, Horna Molybdator. MLH-74  
-Q, Irgalite Red 3RS, Woo Sung社製のTolui  
dine Red L, Toluidine Red K, Bon Red S  
R, Bon Red 3M, Bon Red MP, Fast Bordeau  
20 x C, Lake Red C-900, Fast Red FGR, Chro  
mophtal Red A2B, Chromophtal Red A3B,  
Hoechst社製のNovoperm Red Violet MRSnew  
, Permanent Bordeaux FGR, Permanent Re  
d FGR70, Hostaperm Rosa E, Novoperm Re  
25 el F3RK70, Miles社製のQuindo Magenta RV6  
832, Bayer Mobay社製のPerrindo Maroon R6

422、Sandoz社製のGrapphol Red 5BLS等の顔料が挙げられる。

黄色の有機顔料としては、種々の黄色顔料が使用可能であり、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、3、12、13、14、16、17、55、81、83、74、93、94、95、97、109、110、120、128、138、147、154、155、167、185、191等が挙げられ、顔料の製造段階で界面活性剤処理されたものであっても良い。

市販されている具体的な商品名としては、BASF社製のPaliotol Yellow 2140HD、Sicopal Yellow L1110、Sicotan Yellow L1912、Sicomini Yellow L1622、Sicomini Yellow L1630S、Sicomini Yellow L1635S、Sicotrans Yellow L1916、Sico Yellow 1252HD、Paliogen Yellow L1482、Paliogen Yellow L1560、Paliotol Yellow D1155、Paliotol Yellow L0960HD、Ciba Specialty Chemicals社製のHorna Chrome Yellow GMX AX-15、Horna Chrome Yellow GMXAH-35、Horna Chrome Yellow GU-15-SQ、Irgazin Yellow GO、Irgazin Yellow 2RLT、Irgazin Yellow 3RLTN、Irgazin Yellow 5GLT、Irgazin Yellow 2GLTE、Bayer社製のBayferrox 915、Bayferrox 920、Bayferrox 3420、Bayferrox 3910、Bayferrox 3920、Hoechst社製のNovoperm Yellow H2G、Hostaperm Yellow H4G、Hostaperm Yellow H3G、Hostaperm Yellow H6G、Novope

rm Yellow F2G, Novoperm Yellow HR70、山  
陽色素社製のPigment Yellow 1717、Pigment Ye  
llow 1450、Pigment Yellow 1710、Pigmen  
t Yellow 1711、Pigment Yellow 1707、Pi  
5 gment Yellow 8104、Pigment Yellow 142  
5、light Fast Pigment Yellow R、大日精化社製  
のSEIKA FAST YELLOW 10GH、SEIKA FAST Y  
ELLOW A-3、SEIKA FAST YELLOW 2035、SEI  
KA FAST YELLOW 2054、SEIKA FAST YELLO  
10 W 2300、SEIKA FAST YELLOW 2200、SEIKA  
FAST YELLOW 2270、SEIKA FAST YELLOW 2  
400 (B)、SEIKA FAST YELLOW 2500、SEIKA  
FAST YELLOW 2600、SEIKA FAST YELLOW Z  
AY-260、SEIKA FAST YELLOW 2700 (B)、SEI  
15 KA FAST YELLOW 2770、Clariant社製のSandr  
in Yellow \$G、PV Fast Yellow HGR、Novo  
perm Yellow FGL、Novoperm Yellow H10G  
01、HANSA Yellow 10G、PV Fast Yellow H  
2G-01、Permanent Yellow NCG等の顔料が挙げられる  
20 。

緑色の有機顔料としては、種々の緑色顔料が使用可能であり、例えば、C. I  
. Pigment Green 7、17、36、50、70等が挙げられ、顔料  
の製造段階で界面活性剤処理されたものであっても良い。

市販されている具体的な商品名としては、大日本インキ化学工業社製のChr  
25 omofine Cyanine Green 2GN、Chromofine  
Cyanine Green 5301、Chromofine Cyanin

e Green 2GN, Dainichi Cyanine Green 5  
37, Dainichi Cyanine Green FG, Dainich  
i Cyanine Green FGH, Chromofine Green  
5370、大日精化社製のFastogen Green 5005、Fast  
5 ogen Green 5710、Fastogen Green B、Fas  
togen Green S、Fastogen Green SF、Fast  
ogen Green SO、Fastogen Green 2YK、BAS  
F社製のHeliogen Green 8680、Heliogen Gre  
en 8681K、Heliogen Green 8682T、Helioe  
10 n Green 8730、Heliogen Green8730K、Hel  
iogen Green A、Heliogen Green GNA、Hel  
iogen Green G、Heliogen Green GA、Heli  
ogen GreenGN、Heliogen Green GTA、Heli  
ogen Green GV、Heliogen Green GWS、Hel  
15 iogen Green K 8730、Heliogen Green L  
8730、Fastogen Green MY、Fastogen Gree  
n YCN、Helio Fast Green GT、Hliogen Gr  
een 6G、Heliogen Green 6GA、Heliogen G  
reen8GA、Heliogen Green 9360、Heliogen  
20 Green K9360、Heliogen Green L9140、Hel  
iogen Green L9361、Ciba Specialty Che  
micals社製のIragalite Fast Brilliant Gr  
een 3GL、Iragalite Fast Brilliant Gre  
en GL、Iragalite Green GLN、Iragalite  
25 Green 6G、東洋インキ製造社製のLiofast Green B23  
7、LionoI Green B201、LionoI Green Y10

2、LionoI Green YSO7、LionoI Green 2Y3  
01、LionoI Green 2YS、LionoI Green 6YK  
、LionoI Green 6YKPCN、PolymonDevelopm  
ents Ltd. 社製のPolymo Green FBH、Polymo  
5 Green FGH、Polymo Green 6G、Polymo Gre  
en G、Polymo Green GN、Polymo Green GN  
500、山陽色素社製のSanyo Cyanine Green、Sanyo  
Cyanine Green F6G、Sanyo Phthalocyanine Gr  
10 een FB、Sanyo Phthalocyanine Green FB  
Pure、SAX、SAX (ピグメント)、Sanyo Phthalocya  
nine Green 6YSなどが挙げられる。

また、無機・体質顔料として、酸化チタンは通常の酸化チタン、微粒子酸化チ  
タンが各種使用できる。そのほか、タルク等も使用できる。

15 本発明で使用する着色剤は、上記した染料、顔料の1種又は2種以上、或い上  
記した染料、顔料を混合して用いてもよく、好ましくは、鮮やかな描線濃度を発  
揮せしめる点から顔料を含むことが望ましい。

これらの着色剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、合計で10～60重  
量%、更に好ましくは、20～50重量%含むことが好ましい。

20 これらの着色剤が10重量%未満では、描線濃度等で薄くなる等の弊害が発生  
し、60重量%より多く含むと、流動性や溶解成分の溶解性が悪くなり、保存安  
定性が悪くなり、好ましくない。

本発明で用いるシリカは、筆記性及びクリアドレーン性に悪影響を及ぼすこと  
なく、インキ組成物中に少なくともシリカを含む凝集体を形成せしめて加圧ボー  
25 ルペンにおけるインキ漏れを防止するために含有するものである。

用いることができるシリカとしては、特に無水シリカが好ましく、具体的には

、日本アエロジル社製の50、90G、130、200、200V、200CF、  
200FAD、300、300CF、380、972R、972V、R972  
CF、R974、R202、R805、R812、R812S、OX50、TT  
600、RX200、RY200、RY200でAL203との混合品として、  
5 MOX80、MOX170、CABOT社製のL90、LM-130、LM-5  
、M-5、M-5P、PTG、MS-55、MS-75、HS-5、EH-5、  
TS-530、TS-610、TS-720等が挙げられる。

好ましいシリカとしては、BET法による比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、特  
に好ましいものは、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $450\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものを含むものが  
10 望ましい。

これらのシリカの含有量は、インキ組成物全量に対して、0.5～5重量%、  
好ましくは、1～3重量%、更に好ましくは、2.0～2.5重量%とすることが望ましい。

このシリカの含有量が0.5重量%未満であると、インキ漏れ防止効果が少な  
15 くなり、逆に、5重量%を越えると、インキの粘度が非常に高くなり、手書き筆  
記用のボールペンとして不都合を生じることとなり、好ましくない。

本発明に用いる有機溶剤は、粘度調整と染料の溶解促進、顔料等の分散調整、  
インキの乾燥性調整のために含有するものである。

用いることができる有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチ  
20 レングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレン  
グリコール等のグリコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ  
チレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル  
、3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレ  
ングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル  
25 、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチル  
エーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモ

ノフェニルエーテル、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- $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコール- $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール- $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール- $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール- $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、ベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコール等のアルコール系溶剤やプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、 $N$ -メチル-2-ピロリドンロジンアルコール、水（精製水、イオン交換水、純水、海洋深層水）などが挙げられ、これらの溶剤は単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

これらの溶剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、30～80重量%が好ましく、更に好ましくは、35～60重量%とすることが望ましい。

本発明では、更に、定着性向上、筆跡の裏写り防止の他、顔料等の分散剤としての機能や粘度調整、染料の溶解促進のために各種樹脂を含有することができる。

用いることができる樹脂としては、例えば、トルエンスルホンアミド・エポキシレジン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、尿素などのケトンとホルムアルデヒドとの縮合樹脂、シクロヘキサノンの縮合樹脂及びこれらを水素添加した樹脂、マレイ酸樹脂、スチレンとマレイン酸エステルとの共重合体、スチレンとアクリル酸又はそのエステルとの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブ

チラール、ポリビニルアセタール、重合脂肪酸とポリアミン類との縮合体であるポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルアルキルエーテル、クマロンーインデン樹脂、ポリテルペン、テルペン樹脂類、テルペンーフェノール樹脂類、キシレン樹脂、ロジン系樹脂やその水素添加物、ロジン変性されたマレイン酸樹脂、ビニルピロリドンー酢酸ビニル共重合物、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ポリメタクリル酸共重合物、ポリオキシエチレンやフェノール樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独であるいは2種以上混合して使用することができる。

これらの樹脂の含有量は、インキ組成物全量に対して、0～30重量%が好ましく、更に好ましくは、1～25重量%とすることが望ましい。

本発明の加圧ボールペン用インキ組成物には、更に、本発明の効果を損なわない範囲で、潤滑剤として高級脂肪酸、金属石鹸、リン酸エステル系潤滑剤、長鎖アルキル基を有するノニオン性界面活性剤等を含有することができ、特に、オレイン酸が最も好適に用いられる。また、その他適宜な界面活性剤、分散剤等必要に応じて使用できる。

本発明において、インキの粘度は、ペン先からのインキの漏出を防止せしめ、筆記感の向上、インキ収容管にインキを充填する時間を更に短時間にし、しかも、更にクリアドレーン性を向上せしめる点から、25℃において10000 mPa・sec～40000 mPa・secに調整することが必要であり、好ましくは、20000 mPa・sec～35000 mPa・secとすることが望ましい。

この粘度が40000 mPa・secを越えて粘度が高くなると、筆感が重くなり、滑らかに書きづらくなり、逆に、10000 mPa・sec未満であると、初期は問題がないが、時間が経過すると、インキ漏れが発生する場合があります、好ましくない。

本発明の加圧ボールペンインキ組成物は、上記各成分を用いて従来公知のイン

キ組成物の製造方法を適用して製造することができる。すなわち、溶剤溶解成分は攪拌混合機で各成分を溶解することによって加圧ボールペン用インキ組成物等を得ることができ、顔料等を用いた場合には分散混合機で顔料を分散剤、他の成分と共に分散させ、その後、必要成分を追加混合することによって加圧ボールペン用インキ組成物等を得ることができる。

なお、製造時、染料などの固形物を溶解させるために加熱することや、有機顔料などの粗大粒子を除去するためにフィルター、遠心分離機等を用いることなど必要に応じて使用できる。

本発明において、シリカの凝集体の大きさ、個数などは、例えば、攪拌時間の長さ、攪拌力等で調整することができる。また、顔料等の分散装置・乳化装置も利用して調整することができる。本発明の加圧ボールペン用インキ組成物は、粘濁インキのため、ロールミルの利用が可能である。

本発明のインキ組成物中のシリカ凝集体の大きさは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、これにより、効率よくペン先からのインキ漏れを防止することができる。なお、このシリカの凝集体の大きさが $200\ \mu\text{m}$ を越えて塊が存在すると、インキ漏れは防止するが、筆記時にボールの回転が阻害され、ひっかかり感がでたり、一部かすれたりすることが発生しやすくなり、好ましくなく、好ましくは、 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ のものが望ましい。

また、上記大きさの範囲と共に、シリカの凝集体の個数は、シリカの含有量、ペン先のボール径やそのクリアランス等でも影響し変動するものであるが、 $500\ \mu\text{m}\times 500\ \mu\text{m}$ の光学顕微鏡の視野の中で確認でき、その凝集体の塊が10個以上あると、ペン先からのインキ漏れが、実用上問題ない状態で防止でき、好ましくは、 $10\sim 300$ 個に調整することが望ましい。

本発明の加圧ボールペンは、上述の加圧用ボールペン用インキ組成物を充填したものであり、加圧ボールペン構造としては加圧式のボールペン構造であれば、特に限定されるものでないが、好ましくは、インキ充填後のインキ充填管内及び

それを含む閉鎖された容器内に窒素ガス等の加圧ガス等を封入したりフィールを備えた加圧式ボールペンなどが望ましい。

このように構成される本発明の加圧ボールペン用インキ組成物では、従来例のように、非常に高粘度でなくても、ペン先からのインキ漏れがないものとなる。

- 5 これは、調節されたシリカの塊がインキ中に分散されているため、インキ流出部となるクリアランス部を塞ぐことによりペン先でインキの漏れを防ぐためと推察される。また、この凝集体粒子の個々は、非常に小さな粒子の集まりのため、ボールの回転で簡単に崩壊し、問題なくインキが流出し筆記できるものとなる。

- 10 なお、本発明の加圧ボールペン用インキ組成物は、その配合組成から、すなわち、粘着、接着性のある樹脂を含み、着色剤は溶解又は微細に分散しているため、紙面等に速やかに浸透し、美しい描線を形成するため、紙面に筆記した筆記描線は消しゴムで消去することができないものである。

- 15 また、本発明の加圧ボールペンにおいて、本発明の加圧用ボールペン用インキ組成物を充填したインキ充填管内及びそれを含む閉鎖された容器内に加圧ガスを封入したりフィールを備えたものでは、後述する実施例等で実証されるように、インキ漏れもなく、優れた筆記性及びリフィールインキ残量視認性（クリアドレ
- ーン性）を発揮するものとなる。

### 実施例

- 20 次に、本発明を実施例及び比較例等を挙げて更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例によって何ら限定されるものではない。

〔実施例 1～8 及び比較例 1～6〕

下記表 1 及び表 2 に示す配合組成及び下記方法によりインキ組成物を調製した。

- 25 各インキ組成物の調製は、先ず顔料は成分中の樹脂、溶剤の一部を取り出しを分散剤とし、三本ロールミルまたはビーズミル用いて分散し、それを還流冷却器

、攪拌機を備えた容器に移した後、その他の成分を一部投入し、60℃で5時間攪拌した。その後シリカを所定量添加し、それぞれ下記各処理方法で処理し、残部を添加攪拌して、インキ組成物とした。

各インキ組成物の25℃の粘度は、コーンプレート型粘度計（株式会社トキメック製：TV-20タイプ、標準コーン1rpm、ずり速度 $3.84\text{ s}^{-1}$ ）で測定した。なお、表1中の粘度の値は、1/100で表示してあるので、実施例1以下は100倍にした値（例えば、実施例1では $31200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）である。

また、インキ調製の途中においては、それぞれ適時にインキをサンプリングして、接眼・対物10×10の倍率顕微鏡（Nikon社製、以下同様）でインキを観察し、シリカの塊を観察してインキ化し、本発明の好適な大きさ個数になるよう調整した。個別のインキの詳細な調製法は以下のとおりである。

（実施例1：黒インキ）

シリカ添加後は、3本ロールミルで1回パスして回収し、残部を添加してインキ化した。

（実施例2：黒インキ）

シリカ添加後は、3本ロールミルで1回パスして回収し、残部を添加してインキ化した。

（実施例3：黒インキ）

シリカ添加後は、3本ロールミルで1回パスして回収し、残部を添加してインキ化した。

（実施例4：赤インキ）

シリカ添加後は、3本ロールミルで2回パスして回収し、残部を添加してインキ化した。

（実施例5：赤インキ）

シリカ添加後は、ホモキサー（T. K. ホモキサー；特殊機化工業社製）

で冷却しながら、5000rpmで1時間攪拌処理後、回収して残部を添加攪拌混合してインキ化した。

(実施例6：青インキ)

シリカ添加後は、ホモミキサー（T. K. ホモミキサー；特殊機化工業社製）

5 で冷却しながら、5000rpmで1時間攪拌処理後、回収して残部を添加攪拌混合してインキ化した。

(実施例7：紫インキ)

シリカ添加後は、ホモミキサー（T. E. ホモミキサー；特殊機化工業社製）

10 で冷却しながら、5000rpmで1時間攪拌処理後、回収して残部を添加攪拌混合してインキ化した。

(実施例8：ブルーブラックインキ)

シリカ添加後は、高速攪拌機（T. K. ホモディスパー；特殊機化工業社製）

で、冷却しながら、2500rpmで5時間攪拌し、回収して残部を添加攪拌混合してインキ化した。

15 (比較例1：黒インキ)

予め分散処理した顔料及び残部全材料を混合して5時間攪拌し、3本ロールミルで5回パスして回収し、残部を添加してインキ化した。

(比較例2：赤インキ)

予め分散処理した顔料及び残部全材料を混合して5時間攪拌し、3本ロールミル

20 ルで5回パスして回収し、残部を添加してインキ化した。

(比較例3：青インキ)

シリカ添加後は、ホモミキサー（T. K. ホモミキサー；特殊機化工業社製）

で冷却しながら、5000rpmで1時間攪拌処理後、回収して残部を添加攪拌混合してインキ化した。

25 (比較例4：黒インキ)

シリカ添加後は、高速捷絆機（T. K. ホモディスパー；特殊機化工業社製）

で、冷却しながら、500rpmで5時間攪拌し、回収して残部を添加攪拌混合してインキ化した。

(比較例5：黒インキ)

特開平10-195365号公報記載の実施例2の調製法によりインキ化した。  
5。

(比較例6：赤インキ)

特開平10-195365号公報記載の実施例4の調製法によりインキ化した。  
。

上記で得た実施例1～8及び比較例1～6のインキ組成物について、下記方法  
10 によりシリカ凝集物塊の有無、概略個数を測定した。また、下記方法により加圧  
ボールペンでの評価、すなわち、15℃での筆記性、インキ漏れ試験、リフイー  
ルインキ残量視認性を評価等した。これらの結果を下記表1及び表2に示す。

[シリカ凝集物塊の有無、概略個数の測定方法]

各インキ状態は、接眼・対物10×10の倍率顕微鏡でインキを観察し、状態  
15 を写真撮影した。また、面積を確定するため、0.05×0.05mmの方眼フ  
ィルムを試料に覆い測定した。

各個別のシリカ凝集物の有無及び塊は、対物ミクロスケール(最小目盛10μ  
m)にてその有無及び概略の大きさを測定した。

用いたスライドガラス・カバーガラスは、通常の生物顕微鏡で使用されるもの  
20 で、試料の厚みもほぼ一定になるため、特に問題ない。なお、より正確な厚みで  
試料を作成する場合は、血球計算盤、バクテリア計算盤などの深さが一定になる  
ものを使用してもよい。

また、実施例4～8及び比較例2, 3の赤・青・紫・ブルーブラックインキは  
、直接顕微鏡観察可能であったが、実施例1～3及び比較例1, 4, 5の黒イン  
25 キは顕微鏡観察で光量不足となりやすいので、スライドガラスのインキ重量を測  
定し、それと同量の溶剤を添加し、ピン等で軽く混合して観察した。なお、この

場合、塊の個数はカウント後2倍とした。

〔加圧ボールペンでの評価法〕

上記各実施例及び比較例で調製した各インキ組成物0.3mlを充填した後、窒素ガスで概略3000hpaの圧力を維持した状態で三菱鉛筆社製のSJP-7に組み立てて試験用の加圧油性ボールペンを作製し、筆記性試験、インキ漏れ試験に使用した。

(筆記性試験法)

上記で得た各試験用加圧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評価した。

10 評価基準：

◎：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尊味。

△△：やや重い書き味。

15 ×：非常に重い書き味。

(インキ漏れ試験方法)

インキ漏れ試験は、各試験用加圧ボールペンを捨て書きした後、温度25℃、湿度60%で7日間ペン先を下向きに放置して、ペン先から漏れ出したインキの量を測り、試料数10本中の最頻値をとり、下記評価基準で評価した。

20 評価基準：

◎：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。

25 ×：インキが漏れ落ちた。

(加圧ボールペンのリフィルインキ残量の視認性評価法)

調整した各インキをポリプロピレンチューブ（内部がシリコーンで処理されている）、ステンレスチップ（ボールは超鋼合金で、直径0.7mm）を有するリフィールに充填した後、後部から窒素ガスで概略3000hpaの圧力を維持した状態で筆記試験を実施し、500m筆記後、インキ消費部分のポリプロピレン

5 チューブの内部のインキの付着状態を目視により下記評価基準で評価した。

評価基準：

◎：インキが全く付着していない。

○：極少量のインキ付着が認められる。

△：環状のインキ付着がある。

10 △△：上下に連続したインキ付着がある。

×：ほぼ全域全周にインキ付着がある。

【表 1】

(配合単位：重量%、合計100%)

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
着色剤：(描線色、BB:ブルーブラック) C.I.ピグメントレッド254 C.I.ピグメントレッド255 C.I.ピグメントブルー60 カーボンブラック*1 土状黒鉛*2 ニグロシンベースEX*3 アイゼンスピロンバイオレットC-RH*4 アイゼンスピロンイエローC-2GH*4 アイゼンスピロンイエローC-GNH*4 アイゼンスピロンレッドC-GH*4 アイゼンS.B.N.ブルー701*4	黒	黒	黒	赤 10	赤 7	青 8	紫 7	BB 7
溶剤： ベンジルアルコール 2-フェノキシエタノール ジプロピレングリコール エチレングリコールモノベンジリエーテル	33.5	43	33	29 20	32.3 16	41 10	37 10	36.5 10
樹脂： ポリビニルブチラール樹脂*5 シンセテックレジン*6 ロジンアルコール*7 ポリビニルピロリドン(K-90)*8	2.5	4	4	5 15	4 13	5 14	5 14	5 10 5
シリカ(アエロジル380)*9	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5
シリカ(アエロジル380)*9	2.5	2	1.5	2	2.2	2.5	2	2.5
その他成分： オレイン酸 ポリオキシエチレンドデシルアミン*10 リン酸エステル	8	8	5	3	2 1	3	3	3
			1.5		1			
1μm以上のシリカ凝集物塊の有無	有	有	有	有	有	有	有	有
シリカ凝集物塊(500×500μmの範囲内) 概略個数	212 以上	104 以上	28 以上	38 以上	31 以上	40 以上	40 以上	95 以上
25℃粘度(mPa・sec)×100	312	220	180	360	330	325	198	320
15℃ 筆記性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
インキ漏れ試験	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
リフィールインキ残量視認性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【表 2】

(配合単位：重量%、合計100%)

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
着色剤：	黒	赤	青	黒	黒	赤
C.I. ピグメントレッド 254		10				
C.I. ピグメントブルー60			8			
カーボンブラック*1	7			7		
ニグロシンベースEX*3	20			20		
バリーファーストブラック#1802*3					15	
アイゼンスピロンバイオレットC-RH*4	10		5	10	10	
アイゼンスピロンイエローC-2GH*4	5			5		
アイゼンスピロンイエローC-GNH*4		5				
SPTオレンジ6*3						15
バリーファーストイエローAUM*4					5	
アイゼンスピロンレッドC-GH*4		10				4
アイゼンスピロンレッドC-BH*4						4
アイゼンS.B.N. ブルー701*4			10			
溶剤：						
ベンジルアルコール	37	30	48	40.5	10	10
2-フェノキシエタノール		22			42.5	37.5
ジプロピレングリコール			10			
樹脂：						
ポリビニルブチラール樹脂*5	10	4	2	3.5		
シンセテックレジジン*6		13	10	3		
ケトン樹脂*11					13	
ポリビニルピロリドン(K-90)*8	1	1	1.5	1		1
ポリビニルピロリドン(K-30)*12						25
シリカ(アエロジル380)*9	2	2	2.5	2	0.5	0.5
シリカ(アエロジル200)*13					1	
その他成分：						
オレイン酸	8	3	3	8	3	3
1 μm以上のシリカ凝集物塊の有無	無し	無し	有	有	無し	無し
シリカ凝集物塊 (500×500 μmの範囲内) 概略個数	0	0	92以上	備考参照	0	0
25℃粘度 (mPa・sec) ×100	1015	321.5	78	435	85	162
15℃ 筆記性	×	○	△	△△	○	△△
インキ漏れ試験	×	×	×	◎	×	×
リフィールインキ残量視認性	×	○	○	△△	○	△△

備考：比較例4 200 μm以上2個、その他30個

上記表1及び2中の\*1～\*13は、下記のとおりである。

\*1：三菱化学社製 MA8

\*2：日本黒鉛工業社製 土状黒鉛T-1

\*3：オリエント化学社製

5 \*4：保土ヶ谷化学社製、アルコール可溶染料

\*5：積水化学工業社製、エスレックB BL-1

\*6：ヒュルス社製、シンセテックレジンSK

\*7：ハーキュレス社製、ABITOL

\*8：ISP社製、PVP K90

10 \*9：日本アエロジル社製、アエロジル380、BET比表面積380m<sup>2</sup>/g

\*10：日本油脂社製、ナイミーンL202

\*11：日立化成社製、ハイラック#111

\*12：ISP社製、PVP K30

\*13：日本アエロジル社製、アエロジル200、BET比表面積200m<sup>2</sup>/g

15 上記表1及び表2の結果から明らかなように、本発明の範囲内となる実施例1～8は、本発明の範囲外となる比較例1～6に較べて、ペン先からのインキが漏れ出てくることを防止し、筆記感に優れ、しかも、クリアドレーン性に優れた加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンであることが判明した。

20 また、実施例1～8及び比較例3では、シリカ凝集物の大きさは観察の結果1～100μmの範囲のものであったが、比較例3では、粘度が10000mPa・sec未満であるため、インキ漏れがあり、また、筆記性が悪かった。また、比較例4では、シリカ凝集物の大きさは200μmを越えるものがあり、その粘度も40000mPa・secを越えるものであるため、筆記性、残量視認性が悪かった。

25 更に、比較例5、6は、特開平10-195365号公報に具体的に記載される実施例2（シリカ含有量1.0重量%）、実施例4（シリカ含有量0.5重量

%) であり、これらの場合にはシリカ凝集物は調製されるものではなく、均一なインキ状態であるため、ペン先からインキが漏れ出すといった課題を生じることが判った。

#### 産業上の利用分野

- 5 本発明によれば、ペン先からのインキが漏れ出てくることを防止し、筆記感に優れ、またインキ収容管にインキを充填する時間も短時間にでき、しかも、クリアドレーン性にも優れた加圧ボールペン用インキ組成物及び加圧ボールペンが提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくとも着色剤、溶剤及びシリカを含有するボールペン用インキ組成物  
5 であって、少なくともシリカを含む凝集体を含有し、かつ、インキ組成物の粘度  
が、25℃において10000mPa・s～40000mPa・secであることを特徴とする加圧ボールペン用インキ組成物。
2. 前記加圧ボールペン用インキが、25℃において20000mPa・s～  
35000mPa・sである請求の範囲第1項記載の加圧ボールペン用インキ組  
成物。
- 10 3. 少なくともシリカを含む凝集体の大きさが、1μm～100μmである請求  
の範囲第1項又は第2項に記載の加圧用ボールペン用インキ組成物。
4. 少なくともシリカを含む凝集体が光学顕微鏡下500μm×500μmの  
範囲内において10個以上観察される請求の範囲第1項～第3項の何れか一つに  
記載の加圧用ボールペン用インキ組成物。
- 15 5. シリカはBET法による比表面積が80m<sup>2</sup>/g以上である請求の範囲第  
1項～第4項の何れか一つに記載の加圧用ボールペン用インキ組成物。
6. 着色剤に顔料を含む請求の範囲第1項～第5項の何れか一つに記載の加圧  
用ボールペン用インキ組成物。
7. 請求の範囲第1項～第6項の何れか一つに記載の加圧用ボールペン用イン  
20 キ組成物を充填したインキ充填管内及びそれを含む閉鎖された容器内に加圧ガス  
を封入したりフィールを備えたことを特徴とする加圧ボールペン。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/06484

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/18, B43K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B43K7/00-7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 62-7775 A (Pilot Corp.), 14 January, 1987 (14.01.87), Claims; page 2, upper left column, 2nd line from the bottom to upper right column, line 10; examples (Family: none)	1, 3-7 2

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 22 July, 2003 (22.07.03)	Date of mailing of the international search report 12 August, 2003 (12.08.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/18, B43K7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B43K7/00-7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-7775 A (パイロット万年筆株式会社) 1987.01.14, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄下から2行~右上欄第10行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-7
A		2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22.07.03

国際調査報告の発送日 12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 吉住 和之  
 4V 3133  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

