

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-352918

(P2004-352918A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09D 11/00F I  
C09D 11/00テーマコード (参考)  
4J039

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-154335 (P2003-154335)	(71) 出願人	000005511
(22) 出願日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		ぺんてる株式会社 東京都中央区日本橋小網町7番2号
		(72) 発明者	岡部 鋭一 茨城県新治郡玉里村上玉里2239-1 ぺんてる株式会社茨城工場内
		Fターム(参考)	4J039 AE07 AE11 AF07 BC07 BE02 BE05 BE12 CA04 EA16 EA17 EA20 EA41 EA44 GA24 GA26

(54) 【発明の名称】 油性緑色インキ

(57) 【要約】

【課題】エチルアルコールを溶剤とする油性インキにおいて、経時的に安定で鮮やかな筆跡が得られる油性緑色インキを提供すること。

【解決手段】C・I・ダイレクトブルー86とカチオン活性剤を反応させて得られる青色造塩染料と、塩基性染料とアニオン活性剤を反応させて得られる黄色造塩染料を合わせた染料2～15重量%と、樹脂成分3～20重量%と、ポリエーテル変性シリコンオイル0.1～2.0重量%、エチルアルコールを含む有機溶剤をインキ全量に対し65～90重量%を少なくとも含むことを特徴とする油性緑色インキ。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも有機溶剤と、C・I・ダイレクトブルー-86とカチオン活性剤を反応させて得られる青色造塩染料と、塩基性染料とアニオン活性剤を反応させて得られる黄色造塩染料とを配合してなる油性緑色インキ。

**【請求項 2】**

前記有機溶剤としてエチルアルコールを使用する請求項 1 記載の油性緑色インキ。

**【請求項 3】**

更にポリエーテル変性シリコンオイルを使用する請求項 1 又は請求項 2 に記載の油性緑色インキ。

10

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、油性マーキングペン、記録計用及びインキジェットプリンター用として好適に用いられ、経時的に安定で鮮やかな筆跡が得られる油性緑色インキに関するものである。

**【0002】****【従来技術】**

マーキングペン等に用いる油性インキは、油溶性染料と油溶性樹脂と溶剤とを主成分とし、水溶性染料と水とを主成分とする水性インキに比べ、紙、布などのインキ吸収面ばかりでなく、ガラス、金属、プラスチック等のインキ非吸収面にも筆記が可能である。油性インキの溶剤としては、油溶性染料に対する溶解力の高いトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素や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等のグリコールエーテル等が使用されてきた。

20

**【0003】**

近年は人体に対する安全性の観点から、炭素数 4 以下の脂肪族アルコールや、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などのプロピレングリコールエーテルを油性インキの溶剤として用いられることが多い。

**【0004】**

溶剤が安全性の高い炭素数 4 以下の脂肪族アルコールや、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などのプロピレングリコールエーテルに変化することに伴い、染料もこれらの溶剤に対し溶解性を上げ、より鮮明な発色を得るために各種の造塩染料が提案されている。例えば、酸性染料とカチオン界面活性剤を反応させた造塩染料を着色剤として使用するインキ組成物（特許文献 1 参照）や、ジスアゾ染料とアミンもしくは塩基性染料を反応させた造塩染料や、塩基性染料とアニオン界面活性剤を反応させた造塩染料を使用するインキ組成物（特許文献 2 参照）が提案されている。

30

**【0005】****【特許文献 1】**

特公平 6 - 903 号公報（第 2 頁第 3 欄第 39 行～第 42 行）

**【特許文献 2】**

特開平 5 - 279593 号公報（第 3 頁第 3 欄第 42 行～第 47 行）

40

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

マーキングペン、記録計及びインキジェットプリンター用の緑色油性インキについては、良好に発色する緑色染料がないため、一般に塩基性染料とアニオン界面活性剤を反応させて溶解性を上げた黄色造塩染料と、スルホンアミド基を導入して溶解性を上げた C・I・ソルベントブルー-44 や C・I・ソルベントブルー-70 などの銅フタロシアニン系の青色染料を併用することにより得ている。

**【0007】**

しかしながら、塩基性染料とアニオン界面活性剤を反応させた黄色の造塩染料と、スルホ

50

ンアミド基を導入した銅フタロシアニン系の青色染料を併用した油性緑色インキは、発色は鮮やかであるものの、マーキングペンにおいては経時的にペン先詰まりを起こす不溶解物が生成する、という現象が見られる。

本発明は、非吸収面に筆記しても鮮やかな筆跡が得られ、経時的に不溶解物が生成せず安定な油性緑色インキを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この様な問題点を解決すべく鋭意研究を進めた結果、着色剤として特定の青色造塩染料と黄色造塩染料を組み合わせることにより、エタノールを主成分とする溶剤への溶解性に優れ、経時的にも安定な油性緑色インキが得られ、本発明に至った。

10

【0009】

即ち、本発明は、少なくとも有機溶剤と、C.I.ダイレクトブルー86とカチオン活性剤を反応させて得られる青色造塩染料と、塩基性染料とアニオン活性剤を反応させて得られる黄色造塩染料とを配合してなる油性緑色インキを要旨とするものである。

【0010】

以下、詳細に説明する。

本発明の油性緑色インキに用いる有機溶剤は染料を良好に溶解させるものであれば良いが、マーキングペン等に用いる溶剤としては、インキ粘度を低くすることが可能で、非吸収面に筆記時の筆跡乾燥性が良好であり、安全性が高い油性インキを得るためにエチルアルコールを使用することが好ましい。

20

【0011】

エチルアルコールの他に筆跡の乾燥性調整、染料の溶解性向上などの目的で他の有機溶剤を併用することができる。併用できる有機溶剤としては、臭気や安全性の点から炭素数4以下の脂肪族アルコールであるノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブチルアルコール、イソブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコールや、ベンジルアルコール等が挙げられる。また、グリコールエーテル類としては、安全性の点で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、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等が挙げられる。エチルアルコールと併用される有機溶剤は、1種あるいは複数使用できる。有機溶剤の使用量は、インキ全量に対し65~90重量%が好ましい。

30

【0012】

本発明の油性緑色インキに用いる染料は着色剤であり、青色造塩染料と黄色造塩染料が併用される。

青色造塩染料としては、C.I.ダイレクトブルー86とCAS No. 19379-90-9のカチオン活性剤を反応させて得られる造塩染料があり、例えばアイゼン S.P.T.ブルー 121 (保土谷化学工業(株)製)が挙げられる。

黄色造塩染料としては、シアニン系、メチン系、アゾメチン系、ジフェニルメタン系などの塩基性染料とアニオン活性剤を反応させて得られる造塩染料であり、アイゼン S.B.N.イエロー 543 (シアニン系塩基性染料使用)、アイゼン S p i l o n イエロー C - G N H (アゾメチン系塩基染料使用)、アイゼン S p i l o n イエロー C - 2 G H (ジフェニルメタン系塩基性染料使用) (以上、保土谷化学工業(株)製)、O I L Y E L L O W C H (メチン系塩基性染料使用、中央合成化学(株)製)、などが挙げられる。

40

これら青色と黄色の染料の使用比率は所望する色味に従い決定されるが、おおよそ10対1~1対5である。使用される全染料の量は、油性インキ全量に対し2~15重量%添加することが好ましい。筆跡濃度を有するには2重量%以上が好ましく、また、染料の析出がなく良好な溶解安定性を保ち、且つ、筆記具用、記録計用及びインキジェットプリンター用として用いた場合のインキ吐出に悪影響を与えないという点で15重量%以下が好ましい。

【0013】

50

本発明の油性インキに、筆跡や塗布跡などの定着効果を狙って樹脂を用いることもできる。この樹脂はインキ粘度の調整にも有用であり得る。一例として、フェノール樹脂、ケトン樹脂、ロジン樹脂、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。具体的には、フェノール樹脂として、タマノール100S、同510（以上、荒川化学工業（株）製）、ヒタノール1501、同2501（以上、日立化成工業（株）製）、YP-90、YP-90L、YSポリスターS145、同#2100、同#2115、同#2130、同T80、同T100、同T115、同T130、同T145、マイティエースG125、同150（以上、ヤスハラケミカル（株）製）などが、ケトン樹脂として、ケトンレジックK-90（荒川化学工業（株）製）、ハロン80、同110H（以上、本州化学（株）製）、シンセティックレジックAP、同SK、同1201（以上、ヒュルス社製、独国）などが、ロジン樹脂として、ハーコリンD、ペンタリン255、同261（以上、理化ハーキュレス（株）製）、ハリエスターNL、ネオトールC、ガムロジンX（以上、ハリマ化成（株）製）、ガムロジンWW（中国産）、エステルガムH（荒川化学工業（株）製）などが、ブチラール樹脂として、デンカブチラール#2000-L、同#3000-1、同#3000-2、同#3000-4、同#3000-K（以上、電気化学工業（株）製）、エスレックBL-1、同4BL-3、同BL-S、同BX-10（以上、積水化学工業（株）製）などが、ポリアミド樹脂として、ニューマイド825、同840（ケーシー有限会社製）、トレジンF30、同MF-30、同EF-30T、同M-20、同TK5036（以上、帝国化学産業（株）製）、パーサミド744、同756、同711（以上、ヘンケル白水（株）製）、トーマイド#90、同#92（以上、富士化成工業（株）製）、サンマイド611DK-1、同615A（以上、三和化学工業（株）製）などが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して使用でき、その使用量は油性インキ全量に対して2～15重量%が好ましい。2重量%未満では非吸収面に対する筆跡の定着性が不十分であり、15重量%を超えるとインキの粘度が高くなり筆記具ペン先からのインキ吐出が悪くなるからである。

10

20

30

40

50

#### 【0014】

本発明の油性緑色インキにポリエーテル変性シリコーンオイルを用いると、非吸収面への筆記を良好にすると共に、筆跡の滲みを防止しレベリング性を向上させるので好ましい。ポリエーテル変性シリコーンオイルの具体例としては、SILWET L-720、同L-7001、同L-7002、同Y-7006、同FZ-2123、同FZ-2130、同FZ-2154、同FZ-2164、同FZ-2166（以上、日本ユニカー（株）製）などが挙げられる。

このポリエーテル変性シリコーンオイルの使用量は、油性インキ全量に対して0.1～2.0重量%が好ましい。0.1重量%未満では効果が不十分であり、2.0重量%を超えると増量の効果が期待できない。

#### 【0015】

また、ポリエーテル変性シリコーンオイル以外の各種添加剤も必要に応じて用いることができる。例えば、染料の可溶化剤やペン先乾燥防止の為の添加剤として各種界面活性剤を使用することもできる。具体例として、アルキル硫酸塩、N-アシルアミノ酸及びその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などの陰イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル類、デカグリセリン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤などを例示できる。

更には、金属部品の腐食防止の為の防蝕剤としてベンゾトリアゾールを、インキ塗膜に柔軟性を与え密着性を高める可塑剤としてアジピン酸エステル、マレイン酸エステル、ステアリン酸エステル、トリメット酸エステル等を適宜選択して使用することができる。

#### 【0016】

本発明の油性緑色インキは、上記成分を従来知られている攪拌機を用いて攪拌混合し、均一に溶解することによって得られる。

#### 【0017】

## 【作用】

C . I . ダイレクトブルー 86 とカチオン活性剤を反応させて得られる青色造塩染料を併用した時に経時的に安定なインキが得られるかは定かではないが、次の様に推測される。C . I . ダイレクトブルー 86 とカチオン活性剤を反応させて得られる青色造塩染料には、カチオンと配位して安定な第 4 級アミンを形成しようとする非共有電子対を有する窒素原子を含むスルホンアミド基が存在しない。

よって、比較的イオン解離度が大きい溶剤であるエタノール中においてイオン対の状態に安定に存在していた黄色造塩染料の一部が、経時による何らかの影響でフリーな元染料部分のカチオンと元活性剤部分のアニオンに変化しても、C . I . ダイレクトブルー 86 とカチオン活性剤を反応させて得られる青色造塩染料にはスルホンアミド基が存在しないので、元染料部分のカチオンと配位して不溶解物を生成することがなく、経時的に安定に存在するものと思われる。

10

## 【0018】

## 【実施例】

以下、実施例により更に詳細に説明する。

## 実施例 1

アイゼン S . B . N . イエロー 543 ( シアニン系塩基性染料とアニオン活性剤の黄色造塩染料、保土谷化学工業 ( 株 ) 製 )	2 . 2 重量部	
アイゼン S . P . T . ブルー 121 ( C . I . ダイレクトブルー 86 とアミンによる青色造塩染料、保土谷化学工業 ( 株 ) 製 )	9 . 5 重量部	20
エチルアルコール	63 . 1 重量部	
ノルマルプロパノール	15 . 0 重量部	
ベンジルアルコール	4 . 0 重量部	
Y P - 90 L ( 定着樹脂、ヤスハラケミカル ( 株 ) 製 )	6 . 0 重量部	
ニッコールデカグリン 5 - S ( ペン先乾燥防止剤、日本サーファクタント ( 株 ) 製 )	0 . 2 重量部	

上記成分を、攪拌混合して溶解させ緑色の油性インキを得た。

## 【0019】

## 実施例 2

アイゼン S . B . N . イエロー 543	2 . 0 重量部	30
アイゼン S . P . T . ブルー 121	9 . 5 重量部	
エタノール	68 . 1 重量部	
プロピレングリコールモノエチルエーテル	10 . 0 重量部	
ベンジルアルコール	4 . 0 重量部	
S I L W E T F Z - 2123 ( ポリエーテル変性シリコーンオイル、日本ユニカー ( 株 ) 製 )	0 . 2 重量部	
Y P - 90 L	6 . 0 重量部	
ニッコールデカグリン 5 - S ( ペン先乾燥防止剤、日本サーファクタント ( 株 ) 製 )	0 . 2 重量部	

上記成分を、攪拌混合して溶解させ緑色の油性インキを得た。

40

## 【0020】

## 実施例 3

アイゼン スピロン イエロー C - G N H ( アゾメチン系塩基性染料とアニオン活性剤の黄色造塩染料、保土谷化学工業 ( 株 ) 製 )	1 . 8 重量部	
アイゼン S . P . T . ブルー 121	9 . 2 重量部	
エタノール	66 . 4 重量部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	10 . 0 重量部	
ベンジルアルコール	5 . 0 重量部	
S I L W E T F Z - 2154 ( ポリエーテル変性シリコーンオイル、日本ユニカー ( 株 ) 製 )	0 . 2 重量部	50

ガムロジンWW (定着樹脂、ハリマ化成(株)製) 7.0 重量部  
 ニッコールデカグリン5-S 0.4 重量部

上記成分を、攪拌混合して溶解させ緑色の油性インキを得た。

【0021】

実施例4

OIL YELLOW CH (メチン系塩基性染料とアニオン活性剤の黄色造塩染料、中央合成化学(株)製) 1.5 重量部

アイゼン S.P.T. ブルー 121 8.0 重量部

エタノール 68.1 重量部

プロピレングリコールモノエチルエーテル 12.0 重量部

ベンジルアルコール 4.0 重量部

SILWET FZ-2123 (ポリエーテル変性シリコンオイル、日本ユニカー(株)製) 0.2 重量部

ヒタノール1501 (定着樹脂、日立化成工業(株)製) 2.0 重量部

ガムロジンWW 4.0 重量部

ニッコールデカグリン5-S (ペン先乾燥防止剤、日本サーファクタント(株)製) 0.2 重量部

上記成分を、攪拌混合して溶解させ緑色の油性インキを得た。

【0022】

実施例5

アイゼン スピロン イエロー C-2GH (アゾメチン系塩基性染料とアニオン活性剤の黄色造塩染料、保土谷化学工業(株)製) 4.0 重量部

アイゼン S.P.T. ブルー 121 6.5 重量部

エタノール 66.9 重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 10.0 重量部

ジプロピレングリコールモノエチルエーテル 4.0 重量部

SILWET FZ-2123 (ポリエーテル変性シリコンオイル、日本ユニカー(株)製) 0.4 重量部

ヒタノール1501 (定着樹脂、日立化成工業(株)製) 4.0 重量部

ガムロジンWW 4.0 重量部

ニッコールデカグリン5-S (ペン先乾燥防止剤、日本サーファクタント(株)製) 0.2 重量部

上記成分を、攪拌混合して溶解させ緑色の油性インキを得た。

【0023】

比較例1

実施例1においてアイゼン S.P.T. ブルー 121を除き、代わりにSP BLUE 105 (銅フタロシアニン系染料とジフェニルグアニジンを反応させた青色造塩染料、オリアント化学工業(株)製)に代えた他は、実施例1と同様になして緑色の油性インキを得た。

【0024】

比較例2

実施例2においてアイゼン S.P.T. ブルー 121を除き、代わりにSP BLUE 105に代えた他は、実施例2と同様になして緑色の油性インキを得た。

【0025】

比較例3

実施例3においてアイゼン S.P.T. ブルー 121を除き、代わりにVALIF AST BLUE 2610 (銅フタロシアニン系染料、オリアント化学工業(株)製)に代えた他は、実施例3と同様になして緑色の油性インキを得た。

【0026】

比較例4

10

20

30

40

50

実施例 4 においてアイゼン S . P . T . ブルー 1 2 1 を除き、代わりに S A V I N Y L B L U E G L S ( 銅フタロシアニン系染料、クラリアント ジャパン ( 株 ) 製 ) に代えた他は、実施例 4 と同様になして緑色の油性インキを得た。

【 0 0 2 7 】

比較例 5

実施例 5 においてアイゼン S . P . T . ブルー 1 2 1 を除き、代わりに S A V I N Y L B L U E G L S に代えた他は、実施例 5 と同様になして緑色の油性インキを得た。

【 0 0 2 8 】

上記、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 5 で得た油性緑色インキを、繊維芯のペン先と中綿を使用した筆記具 ( ペンてるペン < グリーンラベル > N N 5 0 < 丸芯、太字 >、ペンてる ( 株 ) 製 ) に充填し油性インキの試験用筆記具を得た。この試験用筆記具を用いて、非吸収面 ( ポリプロピレン製シート、ガラス板 ) 及び上質紙に筆記を行い、筆跡の滲み具合を評価した。

10

結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

【 0 0 3 0 】

筆跡の滲み試験

上質紙と平滑なガラス板 ( 厚さ 2 m m ) に、上記試験用筆記具を用いて 1 0 0 g の荷重で直線を筆記し、それぞれの筆跡 5 ヶ所の筆跡幅を測定して平均値を算出する。

20

判定方法 :

測定して得られた筆跡幅について、ガラス板の筆跡幅を上質紙の筆跡幅で除して比を求める。得られた比の値が小さい方が滲みは小さいと評価される。

【 0 0 3 1 】

経時安定性の評価

容量 1 5 ミリリットルのネジ口瓶に、得られた緑色油性インキを 1 2 ミリリットル充填して、室温に 1 ヶ月放置した。1 ヶ月後に容器内インキの状態を目視にて観察した。

判定方法

ネジ口瓶底部の不溶物生成具合により次のように評価する。

30

○ : 全く不溶物が生成していない。

△ : 僅かに不溶物が見られる。

× : 不溶物が底部一面に生成している。

【 0 0 3 2 】

【 発明の効果 】

以上、詳細に説明したように、本発明による油性インキは、経時的に安定で非吸収面においても滲みのない鮮やかな筆跡を提供することができるものである。