

(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2005-213413

(P2005-213413A)

(43) 公開日 平成17年8月11日(2005.8.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09D 11/18F I  
C09D 11/18テーマコード (参考)  
4J039

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-22871 (P2004-22871)  
(22) 出願日 平成16年1月30日 (2004. 1. 30)(71) 出願人 000005511  
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 小林 雄一  
埼玉県草加市吉町4-1-8 ペンてる株  
式会社草加工場内  
(72) 発明者 望月 進  
埼玉県草加市吉町4-1-8 ペンてる株  
式会社草加工場内  
Fターム(参考) 4J039 AB02 BC13 BE01 BE02 BE12  
CA07 EA38 GA27

(54) 【発明の名称】 ボールペン用油性インキ組成物及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、油性ボールペンインキにおいて、顔料の分散を安定にし、長期経時後も水分などの影響を得ることなく、良好な筆跡性能を有するボールペンに有用なインキ組成物を提供することを目的とする。

【構成】 着色剤と沸点が150 以上である有機溶剤と、これに可溶でありながら水に不溶である高分子化合物とを含有するボールペン用油性インキ組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

着色剤と沸点が 150 以上である有機溶剤と、これに可溶でありながら水に不溶である高分子化合物とを含有するボールペン用油性インキ組成物。

## 【請求項 2】

前記高分子化合物がセルロース系化合物である請求項 1 記載のボールペン用油性インキ組成物。

## 【請求項 3】

前記着色剤が顔料であり、この顔料と前記高分子化合物との重量比（高分子化合物 / 顔料）が、0.3 以上 1.5 以下であると共に、インキの剪断減粘指数が 0.4 以上 0.9 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載のボールペン用油性インキ組成物。

10

## 【請求項 4】

前記インキの粘度が、剪断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において  $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $50000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下（25 ）である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

## 【請求項 5】

前記高分子化合物が、エチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート及びセルロースアセテートプロピオネートから選ばれる一種もしくは二種以上の混合物であり、前記有機溶剤が少なくともグリコールエーテル系溶剤を含む請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

20

## 【請求項 6】

前記高分子化合物中に顔料をあらかじめ微分散したものを粒子化し、この粒子を前記高分子化合物が可溶性有機溶剤又は前記高分子化合物が可溶性有機溶剤を含有する組成物中に配合する請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機溶剤を液媒体として使用したボールペンである、いわゆる油性ボールペンに使用する油性インキ組成物に関し、顔料の長期分散安定性を確保する性能を持つボールペン用油性インキ組成物に関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、ボールペン用油性インキ組成物は、有機溶剤に油溶性染料や油溶性樹脂を溶解させたものが広く実用に供されている。また、最近では長期保存を前提とする耐光性、耐候性のある筆跡を得る為に、顔料を分散したインキも種々提案されている。しかしながら、着色剤として顔料を用いた場合、この顔料が凝集して沈降し易く、筆記先端部を下向き放置すると、該先端部に顔料の目づまりを生じてカスレを生じたり、あるいは、筆記先端部を上向きで放置すると、前記顔料が下方に沈降し、筆跡が薄くなる等の不具合が生じた。そこで、前記顔料がインキ中で均一に分散し、且つ経時的な凝集や沈降を抑制して安定に存在させるために、顔料の分散剂的な樹脂を添加する提案がなされている。

40

例えば、特開昭 63 - 218779 号公報には、顔料とポリビニルピロリドン（特許文献 1 参照）、特開平 6 - 248215 号公報には、顔料とポリビニルブチラールを例示している（特許文献 2 参照）。

## 【0003】

【特許文献 1】特開昭 63 - 218779 号公報

【特許文献 2】特開平 06 - 248215 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

50

上述のような樹脂を添加したインキ組成物は、初期において良好な顔料分散を示すものの、長期的に放置すると析出物が認められるようになり、白濁することがあった。このような問題は、そのインキを高湿環境下に置いた場合に顕著に見られるものであった。これらのインキを内蔵したボールペンは、長期に亘り高湿環境に置かれると、インキが吐出されず、筆記不能となることがあった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

即ち、本発明は、着色剤と沸点が150以上である有機溶剤と、これに可溶でありながら水に不溶である高分子化合物とを含有するボールペン用油性インキ組成物を要旨とする。

10

【発明の効果】

【0006】

本発明のボールペン用油性インキ組成物は、高湿環境に置かれたとしても、水分と接触した段階で水に不溶な高分子化合物が薄い膜を形成し、媒体である有機溶剤と水分との相溶を抑制するものと考えられ、インキ中への水分の進行がなく、高分子化合物の過度の析出が抑制され、経時的にもボールペンのインキ通路を確保し得、安定したインキ吐出が維持されるものと推察される。

尚、ここでいう「水に不溶」とは、高分子化合物が水に対して溶解性が1wt%以下であることとする。現象的には、有機溶剤中に高分子化合物を使用して着色剤を分散したインキの上に水を加えたときインキと水との界面が生じ、放置してもその界面が変化がない。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明は、着色剤と沸点が150以上である有機溶剤と、これに可溶でありながら水に不溶である高分子化合物とを含有することで、経時によって、減粘或いは増粘して顔料凝集、沈降しない安定したインキ組成物を得ることが出来ることを特徴とする。

特に、本発明のインキは、沸点が150以上の有機溶剤と高分子化合物として、セルロース系化合物を溶解することによって、ボールペンにしたときの高湿環境化での経時安定性は勿論のこと、ペン先乾燥等も起き難いインキを得ることが出来る。また、セルロース系化合物の中でもエチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セル

30

【0008】

着色剤を顔料とした場合、顔料とセルロース系化合物との重量比（高分子化合物／顔料）が、0.3以上1.5以下であると共に、インキの剪断減粘指数が0.4以上0.9以下にすることによって、顔料沈降を抑え、より経時安定なインキを得ることが出来る。

沸点が150以上である有機溶剤については、基本的には高分子化合物を溶解するものであれば問題ないが、ボールペン用インキとした場合、比較的臭いが少なく、溶解性の良いグリコールエーテル系溶剤を用いることによって、より安定なインキ組成物にすることが出来る。

40

また、インキ組成物の製造方法としては、前記高分子化合物中に顔料をあらかじめ微分散したものを粒子化し、この粒子を前記高分子化合物が可溶性有機溶剤又は前記高分子化合物が可溶性有機溶剤を含有する組成物中に配合することで、より経時安定なインキを得ることが出来る。前記インキ組成物は、上記成分をダイノームルで溶解・分散してインキを得ることが出来る。

【0009】

以下、本発明について説明する。

着色剤としては、染料及び／または顔料が特に限定無く使用できる。

着色剤として染料を用いる場合は、従来公知の染料を使用することが出来、具体例として、C.I.ダイレクトブラック17、同19、同22、同32、同38、同51、同7

50

1、C.I.ダイレクトイエロー4、同26、同44、同50、C.I.ダイレクトレッド1、同4、同23、同31、同37、同39、同75、同80、同81、同83、同225、同226、同227、C.I.ダイレクトブルー1、同15、同41、同71、同86、同87、同106、同108、同199等の直接染料や、C.I.アシッドブラック1、同2、同24、同26、同31、同52、同107、同109、同110、同119、同154、C.I.アシッドイエロー1、同7、同17、同19、同23、同25、同29、同38、同42、同49、同61、同72、同78、同110、同127、同135、同141、同142、C.I.アシッドレッド8、同9、同14、同18、同26、同27、同35、同37、同51、同52、同57、同82、同83、同87、同92、同94、同111、同129、同131、同138、同186、同249、同254、同265、同276、C.I.アシッドバイオレット15、同17、同49、C.I.アシッドブルー1、同7、同9、同15、同22、同23、同25、同40、同41、同43、同62、同78、同83、同90、同93、同100、同103、同104、同112、同113、同158、C.I.アシッドグリーン3、同9、同16、同25、同27、C.I.アシッドオレンジ56等の酸性染料、C.I.フードイエロー3等の食用染料、マラカイトグリーン(C.I.42000)、ピクトリアブルーFB(C.I.44045)、メチルバイオレットFN(C.I.42535)、ローダミンF4G(C.I.45160)、ローダミン6GCP(C.I.45160)等の塩基性染料等が挙げられる。これらは、1種もしくは2種以上混合して用いることが出来、その使用量は、インキ組成物全量に対して1~45重量%使用でき、好ましくは、20~40重量%である。

10

20

#### 【0010】

また着色剤として、顔料を用いる場合は、顔料は従来公知の顔料を使用することができ、有機顔料としては、C.I. PIGMENT RED 2、同3、同5、同8、同17、同22、同31、同38、同41、同48:1、同48:2、同48:3、同49、同50:1、同53:1、同57:1、同58:2、同60、同63:1、同63:2、同64:1、同88、同112、同122、同123、同144、同146、同149、同166、同168、同170、同176、同177、同178、同179、同180、同185、同190、同194、同202、同206、同207、同209、同211、同213、同216、同245、同254、同255、同264、同270、同272、C.I. PIGMENT ORANGE 5、同10、同13、同16、同36、同40、同43、同61、同64、同71、同73、C.I. PIGMENT VIOLET 19、同23、同31、同33、同36、同37、同38、同50、C.I. PIGMENT BLUE 2、同9、同15、同15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:5、同15:6、同16、同17、同22、同25、同28、同29、同36、同60、同66、同68、同76、C.I. PIGMENT BROWN 23、同25、同26、C.I. PIGMENT YELLOW 1、同3、同12、同13、同24、同83、同93、同94、同95、同97、同99、同108、同109、同110、同117、同120、同128、同139、同147、同151、同153、同166、同167、同173、C.I. PIGMENT GREEN 7、同10、同36、C.I. PIGMENT BLACK 7等の有機顔料等が挙げられる。これらの有機顔料は1種又は2種以上混合して使用することができ、その使用量は、インキ組成物全量に対して1~45重量%使用でき、十分な筆跡濃度を得る為に、好ましくは10~40重量%である。使用量が、少ないと筆跡が薄くなり、多くなるとインキのボールペン先からの追従性が悪くなりカスレがでたりインキが吐出しなくなることがある。

30

40

#### 【0011】

また、無機顔料としては、ファーネストブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、群青、紺青、コバルトブルー、チタンイエロー、ターコイズ、モリブデートオレンジ、酸化チタン等の無機顔料が挙げられる。

これらの無機顔料は、1種又は2種以上混合して使用することができ、その使用量は、

50

インキ組成物全量に対して1～50重量%使用でき、好ましくは、10～40重量%である。

その他の顔料として、蛍光顔料、パール顔料、蓄光顔料、金属顔料、複合金属顔料、金属酸化物顔料等を使用しても良い。例えば、蛍光顔料としては、FZ-5000シリーズ（シンロイビ（株）製）などが挙げられる。パール顔料としては、パールグレイズMRY-100や同ME-100等（日本光研化学（株）製）が挙げられる。蓄光顔料としては、GSS（根本特殊化学（株））などが挙げられる。また、金属顔料としては、筆跡の色と異なる光輝感を醸し出す目的として使用するもので、アルミニウム粉やブロンズ粉、亜鉛粉等が、具体例として、市販されているアルミニウム粉末としては、スーパーファインNo.22000、同No.18000、ファインNo.900、同No.800（以上、大和金属粉工業（株）製）等が挙げられる。

これらの顔料は、1種又は2種以上混合して使用することができ、その使用量は、インキ組成物全量に対して1～45重量%使用でき、好ましくは、10～40重量%である。

#### 【0012】

顔料の分散効率を上げるため、前記高分子化合物中に顔料をあらかじめ微分散したものを粒子化したものを使用しても良い。特に、このような顔料を用いた場合は、製造上容易に分散できるので、製造上有用な手段として用いることが出来る。一例を挙げると、マイクロリスYellow 3G-K、同Yellow 4G-K、同Yellow 3R-K、同Scarlet R-K、同DPP Red B-K、同Magenta 5B-K、同Violet B-K、同Blue A3R-K、同Blue 4G-K、同Green G-K、同Black C-K、同White R-K（塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂に微分散させた顔料、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、IKイエロー、IKレッド、IKブルー、IKグリーン、IKブラック（塩化ビニル・酢酸ビニル樹脂に微分散させた顔料、富士色素（株）製）、マイクロリスYellow 2G-T、同Yellow 3R-T、同Brown 5R-T、同Scarlet R-T、同Red BR-T、同Blue GS-T、同Green G-T、同Black C-T（ロジンエステル樹脂に微分散させた顔料、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、マイクロリスYellow 4G-A、同Yellow MX-A、同Yellow 2R-A、同Brown 5R-A、同Scarlet R-A、同Red 2C-A、同Red 3R-A、同Magenta 2B-A、同Violet B-A、同Blue 4G-A、同Green G-A、同Black C-A、同White R-A（エチルセルロース樹脂に微分散させた顔料、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、L1/SイエローNIF、L1/8レッドF3RK-70、L1/8バイオレットRN50、L1/8オレンジ501、L1/8ブラウン5R、L1/8ブラックMA100、NC790ホワイト（ニトロセルロース樹脂に微分散させた顔料、太平化学製品（株）製）等が挙げられる。

尚、上記染料、有機顔料、無機顔料等は混合して使用することもできる。

#### 【0013】

高分子化合物としては、沸点が150以上である有機溶剤に可溶で、且つ高分子化合物の水に対する溶解が1wt%以下であるものである必要がある。このような高分子化合物として、特にセルロース系化合物は、沸点が150以上である有機溶剤に溶解した状態で水分に対して強靱な界面を作るため好ましい。セルロース系化合物の中でもエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート及びニトロセルロースは、特に良好な効果をもたらす。尚、逆に、セルロース系化合物でも、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースは、水に溶解するため本発明の高分子化合物に該当しないこととなるが、沸点が150以上である有機溶剤に可溶で水に溶解しない高分子化合物と併用して、本発明の効果以外の目的、例えば定着剤などのために、本発明の作用効果に対して悪影響を及ぼさない範囲で使用することは可能である。

#### 【0014】

10

20

30

40

50

樹脂として上記高分子化合物以外にも、通常ボールペンインキ組成物に定着剤や分散剤として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、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂、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、エステルガム、キシレン樹脂、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン系樹脂やその水添化合物、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサ이드等を併用することが出来る。これらの樹脂は単独で用いても良いし、2種以上混合して用いても良く、その配合量は、インキ組成物全量に対して、0.1～30重量%範囲である。これらの樹脂は、インキ組成物の粘度を調整したり、固着性、耐水性等を向上させる作用がある。

10

## 【0015】

本発明において使用する有機溶剤は、沸点が150以上であることが必須で、150以下のものを用いた場合は、ペン先が乾燥して筆記不能になりやすい為、沸点が150度以上の有機溶剤を使う必要がある。前記溶剤は、従来公知のボールペン用溶剤を使用することが出来る。例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノベンジルグリコール、プロピレングリコール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ノルマルプロピルエーテル、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モノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル、等のグリコールエーテル系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、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、グリセリン、ポリエチレングリコール等のグリコール系溶剤、酢酸-2-エチルヘキシル、イソ酪酸イソブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、等のエステル系溶剤、ベンジルアルコール、  
 -フェニルエチルアルコール、  
 -メチルベンジルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、イソ  
 ドデシルアルコール、イソトリドデシルアルコール、等のアルコール系溶剤等が使用可能である。上記溶剤の中でも、好ましくはグリコールエーテル系溶剤がセルロース系樹脂の溶解性が良く、また経時安定性に効果がある。これらは、単独で用いても2種以上混合して用いても良く、配合量はインキ全量に対し20～90重量%好ましくは35～75重量%である。

20

30

## 【0016】

これらの有機溶剤と高分子化合物との可溶する例として、一例をあげると、高分子化合物として、エチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール等の樹脂と、ベンジルアルコール等のアルコール系溶剤や、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチ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ブチルエーテル等のグリコールエーテル系の溶剤との組み合わせが挙げられる。

40

## 【0017】

本発明において、インキの剪断減粘指数  $n$  が 0.4～0.9 (25 ) であることが好ましい。この剪断減粘指数  $n$  は、次のべき乗法則 (power law) の流動式に基づき、 $S = AD^n$  (ただし、 $S$  は剪断応力、 $D$  は剪断速度を示す) で定義される。

前記剪断減粘指数を得る為に、添加剤を用いず顔料や樹脂の添加量を調整して行っても良いが、添加剤として粘性調節剤を添加することによって調整してもかまわない。粘性調節剤の一例を挙げると、ベントナイト、合成微粉シリカ、水添ヒマシ油、脂肪酸アマイドワックス等が挙げられる。ベントナイト系粘性調節剤の市販例として、NLケミカルズ社

50

製ベントン 27、SUD 化学製 EX-0101 等が挙げられる。シリカ系粘性調節剤の市販例として、日本アエロジル(株)製アエロジル 380、アエロジル 200 等が挙げられる。水添ヒマシ油系粘性調節剤の市販例として、楠本化成(株)製ディスパロン 305、伊東製油(株)製 T-20S、T-20SF 等が挙げられる。脂肪酸アマイドワックス系粘性調節剤の市販例として、楠本化成(株)製ディスパロン 6500、伊東製油(株)製 T-25、T-75F 等が挙げられる。これらの粘性調節剤は、単独で用いても、組み合わせて使用することも出来る。本発明でいう剪断減粘指数は、全て Bohlin 社製 STRESS レオメーターを用い、25 の測定環境で、剪断速度  $1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$  の範囲で測定し求めた。

## 【0018】

10

その他必要に応じて、防腐剤、防錆剤、消泡剤、潤滑剤、分散剤、カスレ防止剤、洩れ防止剤、界面活性剤等のインキ組成物に慣用されている助剤を含有させても良い。

## 【0019】

インキの粘度は、剪断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において  $2000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上であることが好ましく、インキ組成物の粘度を上げることによって、顔料の沈降が抑えられ、顔料の経時的な分散安定性がより長期にわたって得られる。但し、剪断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において  $8000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  を越えると、ボールペンにしたときにインキの追従が不十分になりカスレることがある。そのような場合は、インキに圧力をかける構造を採用して吐出させてもかまわない。圧力をかける方法としては、リフィルを密閉して密閉容器内に圧力をかける内圧方式と、外部より圧力をかける加圧方式があるが、その場に応じて選択すればよい。

20

## 【0020】

本発明のボールペン用インキ組成物は、上記各成分をダイノームル、ボールミル、ロールミル、アトライター、サンドグラインダー、ターボミキサー、ラボミキサー、ホモミキサー等の分散機を使用して分散混合することによって得られる。

## 【実施例】

## 【0021】

## (実施例 1)

カーボンブラック 750 (顔料 C.I. PIGMENT BLACK 7、三菱化学(株)製) 30 重量部

ソルスパー S 20000 (高分子顔料分散剤、アビシア(株)製) 8 重量部 30

エトセル 4 (エチルセルロース、ダウ・ケミカル日本(株)製) 16 重量部

エチレングリコールモノフェニルエーテル 37 重量部

ベンジルアルコール 9 重量部

上記各成分中カーボンブラックを除いた成分を加熱攪拌し、カーボンブラックを添加し、ビーズミルで 1 時間分散し、剪断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において粘度  $3900 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (25) で剪断減粘指数 0.78 の黒色インキを得た。

## 【0022】

## (実施例 2)

イルガジン RED 2030 (顔料 C.I. PIGMENT RED 254、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 20 重量部 40

Disperbyk-160 (高分子顔料分散剤 ビックケミー・ジャパン(株)製) 2 重量部

エトセル 7 (エチルセルロース、ダウ・ケミカル日本(株)製) 8 重量部

T-20SF (水添ヒマシ油化合物、伊東製油(株)製) 0.1 重量部

プロピレングリコールモノフェニルエーテル 50 重量部

トリプロピレングリコールモノメチルエーテル 19.9 重量部

上記各成分イルガジン RED 2030 を除いた成分を加熱攪拌し、イルガジン RED 2030 を添加し、ビーズミルで 1 時間分散し、剪断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において粘度  $6100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (25) で剪断減粘指数 0.58 の赤色インキを得た。

## 【0023】

50

## (実施例3)

マイクロリス BLACK C-A (顔料・樹脂、C.I. PIGMENT BLACK 7とエチルセルロースを6:4の比率で担持させたもの、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 20重量部  
 ルビスコールK-90 (ポリビニルピロリドン、BASF社製) 0.3重量部  
 ハイラック110H (ケトン樹脂、日立化成工業(株)製) 13重量部  
 トリプロピレングリコールモノメチルエーテル 47重量部  
 エチレングリコールモノベンジルエーテル 19.7重量部  
 上記各成分中マイクロリス BLACK C-Aを除いた成分を加熱攪拌し、完全に溶解が確認できた時点でマイクロリス BLACK C-Aを徐々に添加し、80・1時間攪拌混合し、剪断速度 $1\text{ s}^{-1}$ において粘度 $5300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25)で剪断減粘指数0.83の黒色インキを得た。

## 【0024】

## (実施例4)

L1/8ブラックMA100 (顔料・樹脂、C.I. PIGMENT BLACK 7とニトロセルロースを1:1の比率で担持させたもの、太平化学製品(株)製) 33重量部  
 デンカブチラル2000L (ポリビニルブチラル樹脂、電気化学工業(株)製) 2重量部  
 エチレングリコールモノフェニルエーテル 47重量部  
 エチレングリコールモノヘキシルエーテル 18重量部  
 上記各成分中L1/8ブラックMA100を除いた成分を加熱攪拌し、完全に溶解が確認できた時点でL1/8ブラックMA100を徐々に添加し、80・3時間攪拌混合し、剪断速度 $1\text{ s}^{-1}$ において粘度 $6700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25)で剪断減粘指数0.71の黒色インキを得た。

## 【0025】

## (実施例5)

マイクロリス BLACK C-A (前述) 25重量部  
 ニグロシンEX (染料、オリエント化学工業(株)製) 8重量部  
 ルビスコールK-90 (前述) 0.3重量部  
 ハイラック111 (ケトン樹脂、日立化成工業(株)製) 16重量部  
 エチレングリコールモノベンジルエーテル 35重量部  
 ベンジルアルコール 15.7重量部  
 上記各成分中マイクロリス BLACK C-AとニグロシンEXを除いた成分を加熱攪拌し、完全に溶解が確認できた時点でニグロシンEXを加え、80・1時間攪拌混合後、更にマイクロリス BLACK C-Aを添加し、80・1時間攪拌混合し、剪断速度 $1\text{ s}^{-1}$ において粘度 $68300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25)で剪断減粘指数0.63の黒色インキを得た。

## 【0026】

## (実施例6)

マイクロリス BLUE 4G-A (顔料・樹脂、C.I. PIGMENT BLUE 15:3とエチルセルロースを6:4の比率で担持させたもの、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 24重量部  
 ルビスコールK-30 (ポリビニルピロリドン、BASF社製) 3重量部  
 レジンSK (ケトン樹脂、ヒュルス社製) 7重量部  
 トリプロピレングリコールモノメチルエーテル 66重量部  
 上記各成分中マイクロリス BLUE 4G-Aを除いた成分を加熱攪拌し、完全に溶解が確認できた時点でマイクロリス BLUE 4G-Aを徐々に添加し、80・1時間攪拌混合し、剪断速度 $1\text{ s}^{-1}$ において粘度 $53200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25)で剪断減粘指数0.48の青色インキを得た。

## 【0027】



(実施例 7)

L 1 / 8 レッド F 3 R K - 7 0 ( 顔料・樹脂、C . I . P I G M E N T R E D 1 7 0 とニトロセルロースを 1 : 1 の比率で担持させたもの、太平化学製品 ( 株 ) 製 )

3 5 重量部

ベッカサイト 1 1 1 1 ( 定着剤、ロジン変性マレイン酸樹脂、大日本化学工業 ( 株 ) 製 )

8 重量部

ルビスコール K - 9 0 ( 前述 )

1 重量部

エチレングリコールモノフェニルエーテル

4 6 重量部

トリプロピレングリコールモノブチルエーテル

1 0 重量部

上記各成分 L 1 / 8 レッド F 3 R K - 7 0 を除いた成分を加熱攪拌し、完全に溶解が確認できた時点で L 1 / 8 レッド F 3 R K - 7 0 を徐々に添加し、8 0 ・ 3 時間攪拌混合し、切断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において粘度  $3 9 5 0 0 \text{ m P a} \cdot \text{s}$  ( 2 5 ) で切断減粘指数 0 . 5 9 の赤色インキを得た。

10

【 0 0 2 8 】

( 比較例 1 )

実施例 1 において、ベンジルアルコールとフェニルエーテルの代わりにプロピレングリコールモノメチルエーテル 4 6 重量部にした他は、実施例 1 と同様になして、切断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において粘度  $1 9 0 0 \text{ m P a} \cdot \text{s}$  ( 2 5 ) で切断減粘指数 0 . 9 3 の黒色インキ組成物を得た。

【 0 0 2 9 】

20

( 比較例 2 )

実施例 2 において、エトセル 7 ( 前述 ) の代わりにルビスコール K - 3 0 ( 前述 ) にした他は、実施例 1 と同様になして、切断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において粘度  $7 1 0 0 \text{ m P a} \cdot \text{s}$  ( 2 5 ) で切断減粘指数 0 . 7 8 の赤色インキ組成物を得た。

【 0 0 3 0 】

( 比較例 3 )

実施例 2 において、T - 2 0 S F ( 前述 ) とエトセル 7 ( 前述 ) の代わりにルビスコール K - 9 0 ( 前述 ) を 3 重量部とベンジルアルコールを 5 . 1 重量部にした他は、実施例 2 と同様になして、切断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において粘度  $2 1 0 0 \text{ m P a} \cdot \text{s}$  ( 2 5 ) で切断減粘指数 0 . 9 7 の赤色インキ組成物を得た。

30

【 0 0 3 1 】

以上、実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 3 で得られた油性インキ組成物を市販の油性ボールペン ( B K 7 0、ぺんてる ( 株 ) 製、ペン先はステンレスチップと超合金のボールよりなっている ) と同様の筆記具に 0 . 3 g 充填し、試験サンプルとした。但し、実施例 5 ~ 7 は、上記サンプルのリフィル後端に圧力機を取り付け、大気圧に対して差圧が  $5 0 \text{ K P a}$  で加圧している状態で筆記できるように工夫改造して、同様の評価を実施した。試験項目としては、インキ洩れ試験、及び経時筆記安定性試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

インキ洩れ試験

5 0 ・湿度 3 0 % の恒温槽に実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 3 のインキを充填したサンプルをペン先下向きにして、且つ、ペン先が中空に位置して何も接触しない状態にして、1 週間放置しインキ洩れの有無を観察した。インキ洩れの評価は、インキが、ペン先に直径 1 mm 以上のインキ玉が生じたものを x、ペン先に 1 mm 以下のインキ玉がチップ表面へのインキの浸みだしが観察されたものを、インキ洩れも、インキ玉の生成も、チップ表面へのインキの浸みだしも全くなかったものを とした。

40

【 0 0 3 3 】

強制耐熱経時筆記安定性

6 0 ・湿度 3 0 % の恒温槽に実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 3 のインキを充填したサンプルをペン先下向きでにして、1 ヶ月放置後手書き筆記し、筆記できるか確認する。評価基準としては、全く筆記できないものを x、筆記は出来るがカスレるものを、経時前と

50

同様に筆記できるものを とした。

【 0 0 3 4 】

強制加湿経時筆記安定性

4 0 ・湿度 8 0 % の恒温槽に実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 3 のインキを充填したサンプルをペン先下向きでにして、1ヶ月放置後手書き筆記し、筆記できるか確認する。評価基準としては、全く筆記できないものを ×、筆記は出来るがカスレるものを、経時前と同様に筆記できるものを とした。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

	インキ洩れ	強制耐熱経時性	強制加湿経時性
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
実施例5	○	○	○
実施例6	○	○	○
実施例7	○	○	○
比較例1	△	△	△
比較例2	○	△	×
比較例3	×	△	×

10

20