



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월31일
(11) 등록번호 10-1026228
(24) 등록일자 2011년03월24일

(51) Int. Cl.

C09D 11/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7004849
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년09월19일
심사청구일자 2008년01월08일
(85) 번역문제출일자 2005년03월21일
(65) 공개번호 10-2005-0057521
(43) 공개일자 2005년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/012034
(87) 국제공개번호 WO 2004/026980
국제공개일자 2004년04월01일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00275807 2002년09월20일 일본(JP)
JP-P-2002-00275816 2002년09월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP11139068 A*
JP14201398 A*
KR1020020026173 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쓰비시 엔피즈 가부시키가이샤

일본국 도쿄 시나가와구 히가시오히 5 초메 23-37

(72) 발명자

이치카와 슈지

일본 가나가와 224-0066 요코하마시 츄주키구 미하나야마 2-8

쇼지 미유키

일본 도쿄 116-0003 아라카와구 미나미센쥬 7-15-1

(74) 대리인

박장원

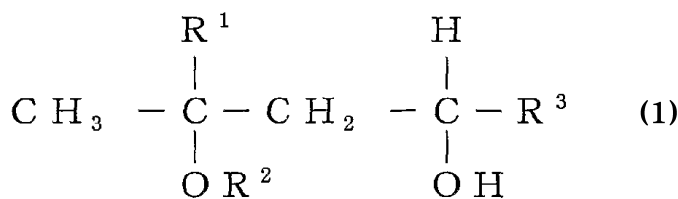
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정기주

(54) 볼펜용 유성 잉크 조성물 및 유성 볼펜

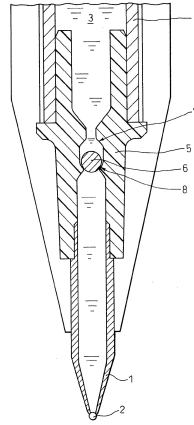
(57) 요약

잉크의 내부 응집력을 조절함으로써 잉크 뭉침 현상을 억제하는 것을 가능하게 한 볼펜용 잉크 조성물을 제공한다. 적어도 색재, 수지, 중합도 900 (계산 분자량 60,000) 이상의 고중합도 폴리비닐부티랄을 0.01 내지 1.5 중량% 포함하고, 25℃에서의 증기압이 0.001mmHg 이상인 알코올, 다가알코올, 글리콜 에테르로부터 선택되는 용제를 전용제의 50% 이상 점하는 주용제로서 포함하는 볼펜용 유성 잉크 조성물. 또한 매끄러운 필기감을 제공하고, 견뢰성, 발색성 안료의 분산 안정성을 양호하게 하는 것이 우수한 볼펜용 유성 잉크 조성물을 제공한다. 적어도 안료 및 분산제로서 폴리비닐부티랄을 포함하고, 또한 화학구조식(1)의 용제를 주용제로서 포함하는 볼펜용 유성 잉크 조성물.



(식중, R¹, R², R³은 각각 독립하여 H 또는 CH₃이다.)

대표도 - 도1



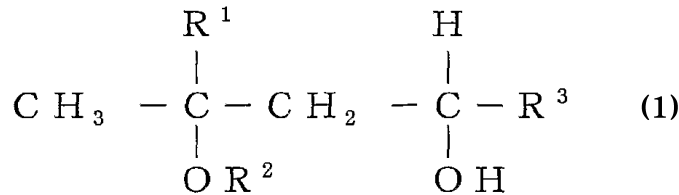
특허청구의 범위

청구항 1

적어도 색재 및 수지를 포함하고, 25℃에서의 증기압이 0.001 mmHg 이상인 알코올, 다가 알코올, 글리콜 에테르로부터 선택되는 용제를 전 용제의 50 중량% 이상 차지하는 주용제로서 포함하는 한편, 중합도가 900 이상 1700 이하인 고중합도 폴리비닐부티랄을 0.01 내지 1.5 중량% 함유하는 것인 볼펜용 유성 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용제는 아래 화학 구조식(1)



(식중, R¹, R², R³은 각각 독립하여 H 또는 CH₃이다.)

을 갖는 것인 볼펜용 유성 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 색재는 안료 또는 안료와 염료 병용인 볼펜용 유성 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 안료 분산체로서 중합도 900 이하의 폴리비닐부티랄을 추가로 사용하는 볼펜용 유성 잉크 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 안료 분산체로서 중합도 200 이상 내지 500 이하의 폴리비닐부티랄을 사용하는 볼펜용 유성 잉크 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 첨가제로서 인산 에스테르 중화물을 포함하는 볼펜용 유성 잉크 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 25℃에서 500 내지 3,000 mPa·s의 잉크 점도가 되는 볼펜용 유성 잉크 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항 내지 제6항 및 제8항 중 어느 한 항에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물과, 팁과 잉크 수용관을 이은 이음부에 역류 방지 기구를 설치한 것을 특징으로 하는 유성 볼펜.

청구항 12

제11항에 있어서, 또한 잉크 수용관의 잉크 후단부에 잉크 휘발 방지 및 역류 방지용으로 잉크 추종체를 탑재한 유성 볼펜.

명세서

기술분야

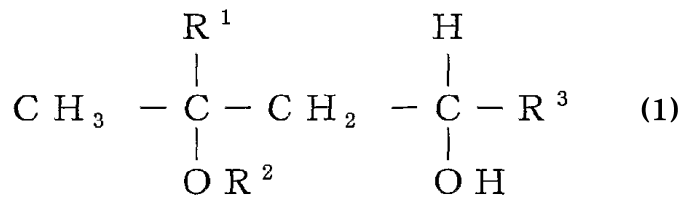
[0001] 본 발명은 볼펜용 유성 잉크 조성물 및 유성 볼펜에 관한 것으로, 보다 자세하게는, 부드럽고 매끄러운 필기감 및 필기면에 대한 빠른 잉크의 침투, 필기에 의한 잉크의 펜 끝에서의 확장 젖음성(부착 잉크 뭉침)이나 이에 수반하여 지면에 잉크가 뭉쳐져 번지는 것(묘선 잉크 뭉침)을 최대한 억제하는, 볼펜용 유성 잉크 조성물과, 매끄러운 필기감을 가지고, 견뢰성, 발색성, 안료의 분산 안정성을 양호하게 하는 것이 우수한 볼펜용 유성 잉크 조성물 및 그 유성 잉크 조성물을 이용하여 역류 방지 기구를 탑재한 유성 볼펜에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 유성 볼펜은 그 간단한 구조에 의하여 틱 선단으로부터 잉크가 새어 나오는 이른바 잉크 떨어짐이나 틱에 의한 확장 젖음성이나 지면을 더럽히는 잉크 뭉침 현상을 억제하기 위하여 잉크의 점도를 10,000 mPa·s 정도로 조정하거나 잉크 수용관 내경이나 펜 끝의 클리어런스 등의 구조상의 설계로부터 잉크 유출 기구를 제한하거나 잉크에 무기 필러 입자를 첨가하는 등으로 요변성(thixotropy)을 갖게 하거나 특성의 고분자를 첨가함으로써 잉크 토출에 영향을 주는 것으로 문제 해결을 시도하였다. 그러나, 이들은 잉크 용제에 휘발성이 낮은 방향족계 글리콜 에테르와 방향족계 알코올 등의 혼합 용제를 사용하는 것이 통례였기 때문에, 상기와 같은 조작용 실시하는 것 이외에 큰 진전을 보지 못하였다.

[0003] 이에, 본 발명은 그 제1 측면에 있어, 종래의 방법과는 달리, 잉크 용제의 휘발성을 조절하고, 극단적인 볼 표면에의 건조를 막으며, 잉크의 내부 응집력을 조절함으로써 잉크 뭉침 현상을 억제할 수 있도록 한 볼펜용 잉크 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0004] 또한, 종래 출시된 유성 볼펜에서는 용제로서 2-페녹시 에탄올과 벤질 알코올의 혼합물로 구성되어 있고, 화학 구조식 (1)



[0005] (식중, R¹, R², R³은 각각 독립하여 H 또는 CH₃이다.)

[0007] 로 나타내는 용제를 주용제로서 이용하는 유성 볼펜은 지금까지 출시되지 않았다.

[0008] 본 발명자는 매끄러운 필기감을 가지고, 필기면에 대한 빠른 잉크의 침투성, 펜 끝에서의 건조성 등을 추구하며, 화학 구조식 (1)의 용제를 주용제로서 사용하는 잉크 조성물을 검토하고 있다(본건 우선권 주장의 기초인 일본특허출원 2002-275807호의 출원 시점에서는 공개되어 있지 않은 일본 특허 특원평12-232004호 공보 참조).

[0009] 또한, 종래의 유성 볼펜에서는, 통상 유성 볼펜에는 안료를 사용할 수 없기 때문에 견뢰성을 높이는 데에 함금(含金) 염료 등을 사용하여, 내광성을 확보하였다. 그러나, 견뢰성은 안료가 우수하다.

[0010] 또한, 종래의 유성 볼펜에서는, 고점도 잉크가 이용되므로, 역류 방지를 위하여 잉크 추종체나 틱과 잉크 수용관을 잇는 이음부 부분에 역류 방지 기구를 마련함으로써 역류하기 어려운 구조를 취하는 것은 시도되지 않았다.

[0011] 본 발명자는, 화학 구조식 (1)의 용제를 주용제로서 사용한 잉크 조성물을 이용한 유성 볼펜에서는, 용제의 유동성이 높아 펜 끝으로부터 공기가 혼입되어 문제를 일으키기 쉽기 때문에, 역류 방지 기구를 탑재하는 것이 필

요할 것이라는 생각을 하기에 이르렀고, 또한 견뢰성을 위하여 안료를 사용하는 것을 시도하여, 화학 구조식 (1)의 용제를 주용제로 하고 안료를 이용한 잉크 조성물과 역류 방지 기구를 탑재한 유성 볼펜에 대하여, 견뢰성, 발색성, 안료의 분산 안정성이 양호한 유성 잉크 조성물을 제공하기 위한 검토를 하였다.

[0012] 본 발명은 제2의 측면에 있어서, 종래의 방법과 달리, 매끄러운 필기감을 가지고, 견뢰성, 발색성, 안료의 분산 안정성을 양호하게 하는 것에 뛰어난 한편, 역류 방지 기구를 탑재한 볼펜용의 유성 잉크 조성물 및 그 유성 잉크 조성물을 이용하여 역류 방지 기구를 탑재한 유성 볼펜을 제공하는 것을 목적으로 한다.

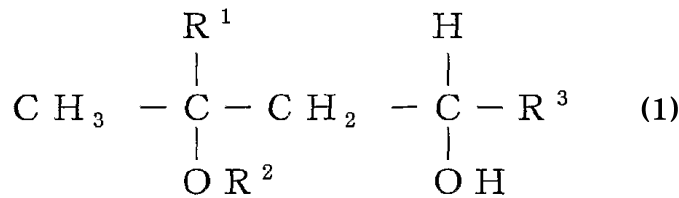
발명의 상세한 설명

[0013] 상기 과제를 달성하기 위해서, 본 발명에 있어서의 볼펜용 유성 잉크 조성물은 이하에 나타내는 점을 특징으로 함으로써 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0014] [1] 적어도 색재 및 수지를 포함하고, 25℃에서의 증기압이 0.001mmHg 이상인 알코올, 다가 알코올, 글리콜 에테르로부터 선택되는 용제를 전용제(全溶劑)의 50% 이상 차지하는 주용제로서 포함하고, 한편 아래의 (a) 및 (b)의 적어도 하나를 만족하는 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0015] (a) 중합도 900 (계산 분자량 60,000) 이상의 고중합도 폴리비닐부티랄을 0.01 내지 1.5 중량% 포함하고,

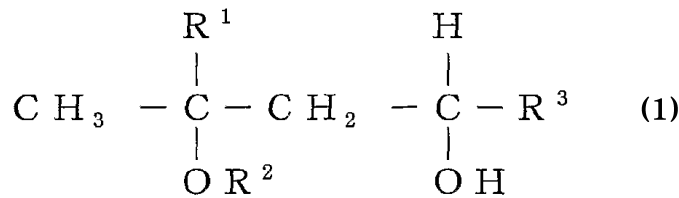
[0016] (b) 색재로서 안료를 포함하고, 분산제로서 폴리비닐부티랄을 포함하고, 상기 주용제가 아래의 화학 구조식 (1)



[0017] (식중, R¹, R², R³은 각각 독립하여 H 또는 CH₃이다.)

[0019] 로 나타내는 용제이다.

[0020] [2] 상기 (a)의 경우, 글리콜 에테르가 아래와 같이 화학 구조식 (1)



[0021] (식중, R¹, R², R³은 각각 독립하여 H 또는 CH₃이다.)

[0023] 로 나타내는 상기 [1]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0024] [3] 색재는 안료 또는 안료와 염료 병용인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0025] [4] 상기 (a)의 경우, 또한 안료 분산제로서 중합도 900(계산 분자량 60,000) 이하의 폴리비닐부티랄을 사용하는 상기[1] 내지 [3]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0026] [5] 상기 안료 분산제로서 중합도 200 이상 내지 500 이하의 계산 분자량 10,000 내지 30,000의 폴리비닐부티랄을 사용하는 상기 [4]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0027] [6] 첨가제로서 인산 에스테르 중화물을 포함하는 상기 [1] 내지 [5]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0028] [7] 상기 (b)의 경우, 폴리비닐부티랄은 평균 분자량 10,000 내지 30,000인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0029] [8] 25℃에서 500 내지 3,000 mPa·s의 잉크 점도가 되는, 상기 [1] 또는 [7]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물.

[0030] [9] 상기 [1] 내지 [8]에 기재된 볼펜용 유성 잉크 조성물과 팁과 잉크 수용관을 잇는 이음부 부분에 역류 방지 기구를 설치한 것을 특징으로 하는 유성 볼펜.

[0031] [10] 또한 잉크 수용관의 잉크 후단부에 잉크 휘발 방지 및 역류 방지용으로 잉크 추종체를 탑재한, 상기[9]에 기재된 유성 볼펜.

실시예

[0089] 이하 실시예에 의하여본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0090] <제1 측면-조건(a)-의 실시예>

[0091] 잉크의 조제로서 사용하는 인산 에스테르 중화물에 관하여는 인산 에스테르와 아민계 화합물 각각 2%의 수용제 용액에 조제한 것으로 중화 적정을 실시하여 중화점을 얻는다. 이 중화비를 이용하여 소정의 값으로 혼합함으로써 인산 에스테르 중화물로 한다.

[0092] 이하의 실시예 및 비교예로 사용한 성분은 아래와 같은 것이다.

[0093] YP90L: 테르펜페놀 수지

[0094] 스피론 바이올렛 C-RH: 메틸 바이올렛을 모체로 한 알코올 용해성 염료

[0095] 스피론 옐로우 C-GNH: 알코올 용해성 황염료

[0096] Printex#35: 테구사사가 제조한 카본 블랙

[0097] 하이락 110 H: 알코올 가용성 수지

[0098] 스피론 블루 C-RH: 알코올 용해성 청염료

[0099] 크로모프탈 블루 A-3R: 인다쓰렌 (안료)

[0100] 크로모프탈 바이올렛 B: 디옥사딘 바이올렛(안료)

[0101] 폴리비닐 피롤리돈 K-90: 폴리비닐 피롤리돈 수지

[0102] 실시예 1 내지 4, 비교예1 내지 4는 이하와 같다. 또한 이하의 배합량은 중량 기준이다.

[0103] (실시예 1)

[0104]	카본 블랙 #25	[미쓰비시가세이제]	10%
[0105]	폴리비닐부티랄 BL-S (중합도: 350,		
[0106]	계산 분자량: 23,000)	[세키스이화학제]	5%
[0107]	YP90L	[야스하라 케미컬제]	8%
[0108]	폴리비닐부티랄 BH-3 (중합도: 1700,		
[0109]	계산 분자량: 110,000)	[세키스이화학제]	0.5%
[0110]	인산 에스테르: 프라이어셔프 A208B		1.47%
[0111]	아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 알킬 아민		
[0112]	(AMIET105)		1.03%
[0113]	3-메톡시 부탄올		5%
[0114]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		69.0%
[0115]	(실시예 2)		
[0116]	스피론 바이올렛 C-RH		
[0117]		[호도가야 화학공업제]	8%

[0118]	스피론 옐로우 C-GNH	[호도가야 화학공업제]	5%
[0119]	Printex#35	[테구사사제]	8%
[0120]	폴리비닐부티랄 BL-1 (중합도: 300,		
[0121]	계산 분자량: 19,000)	[세키스이화학제]	4%
[0122]	폴리비닐부티랄 BH-3 (중합도: 1700,		
[0123]	계산 분자량: 110,000)	[세키스이화학제]	0.6%
[0124]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	12%
[0125]	인산 에스테르: 포스파놀 LB-400		1.46%
[0126]	아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 올레일 아민		
[0127]	(TAMNO-5)		1.04%
[0128]	3-메톡시 부탄올		4.4%
[0129]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		55.5%
[0130]	(실시예 3)		
[0131]	스피론 블루 C-RH	[호도가야 화학공업제]	8%
[0132]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	4%
[0133]	크로모프탈 블루-A-3R	[치바가이기사제]	8%
[0134]	폴리비닐부티랄 BL-1 (중합도: 300,		
[0135]	계산 분자량: 19,000)	[세키스이화학제]	4%
[0136]	폴리비닐부티랄 BH-S (중합도: 1000,		
[0137]	계산 분자경: 66,000)	[세키스이화학제]	0.5%
[0138]	폴리비닐부티랄 BH-3 (중합도: 1700,		
[0139]	계산 분자량: 110,000)	[세키스이화학제]	0.6%
[0140]	하이락 110H [히타치 가세이제]		8%
[0141]	인산 에스테르: 프라이어프 A208B		1.47%
[0142]	아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 알킬 아민		
[0143]	(AMIET105)		1.03%
[0144]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		64.4%
[0145]	(실시예 4)		
[0146]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	10%
[0147]	크로모프탈 바이올렛 B	[치바가이기사제]	5%
[0148]	폴리비닐부티랄 BL-S(중합도: 350,		
[0149]	계산 분자량: 23,000)	[세키스이화학제]	3%
[0150]	폴리비닐부티랄 BH-3 (중합도: 1700,		
[0151]	계산 분자량: 110,000)	[세키스이화학제]	0.7%
[0152]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	12%
[0153]	인산 에스테르: 포스파놀 LB-400		1.46%

[0154]	아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 올레일 아민		
[0155]	(TAMNO-5)		1.04%
[0156]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		66.8%
[0157]	(비교예 1)		
[0158]	카본 블랙 #25	[미쓰비시가세이제]	10%
[0159]	폴리비닐부티랄 BL-S (중합도: 350,		
[0160]	계산 분자량: 23,000)	[세키스이화학제]	5%
[0161]	YP90L	[야스하라 케미컬제]	8%
[0162]	인산 에스테르 : 프라이서프 A208B		1.47%
[0163]	아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 알킬 아민		
[0164]	(AMIET105)		1.03%
[0165]	3-메톡시 부탄올		5%
[0166]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		69.5%
[0167]	(비교예 2)		
[0168]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	8%
[0169]	스피론 옐로우 C-GNH	[호도가야 화학공업제]	5%
[0170]	Printex #35	[테구사사제]	8%
[0171]	폴리비닐부티랄 BL-1 (중합도: 300,		
[0172]	계산 분자량: 19,000)	[세키스이화학제]	4%
[0173]	폴리비닐부티랄 BL-S (중합도: 350,		
[0174]	계산 분자량: 23,000)	[세키스이화학제]	0.6%
[0175]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	12%
[0176]	인산 에스테르: 포스파놀 LB-400		1.46%
[0177]	아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 올레일 아민		
[0178]	(TAMNO-5)		1.04%
[0179]	3-메톡시 부탄올		4.4%
[0180]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		55.5%
[0181]	(비교예 3)		
[0182]	스피론 블루 C-RH	[호도가야 화학공업제]	8%
[0183]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	4%
[0184]	크로모프탈 블루 A-3R	[치바가이기사제]	8%
[0185]	폴리비닐부티랄 BL-1 (중합도: 300,		
[0186]	계산 분자량: 19,000)	[세키스이화학제]	4%
[0187]	폴리비닐 피롤리돈 K-90	[ISP사제]	0.5%
[0188]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	8%
[0189]	인산 에스테르: 프라이서프 A208B		1.47%

- [0190] 아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 알킬 아민
- [0191] (AMIET105) 1.03%
- [0192] 3- 메톡시, 3-메틸, 1-부탄올 65.0%
- [0193] (비교예 4)
- [0194] 스피론 바이올렛 C-RH [호도가야 화학공업제] 10%
- [0195] 크로모프탈 바이올렛 B [치바가이기사제] 5%
- [0196] 폴리비닐부티랄 BL-S (중합도: 350,
- [0197] 계산 분자량: 23,000) [세키스이화학제] 3%
- [0198] 폴리비닐부티랄 BM-S(중합도: 800,
- [0199] 계산 분자량: 53,000) [세키스이화학제] 0.7%
- [0200] 하이락 110H [히타치 가세이제] 12%
- [0201] 인산 에스테르: 포스파놀 LB-400 1.46%
- [0202] 아민계 화합물: 폴리옥시 에틸렌 올레일 아민
- [0203] (TAMNO-5) 1.04%
- [0204] 3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올 66.8%
- [0205] 이상과 같이 실시예나 비교예로 얻을 수 있던 잉크를 충전하고, 아래와 같이 평가 테스트를 실시하였다.
- [0206] 1) 잉크 뭉침 현상 평가 (관능 평가):
- [0207] 25℃ 65% 조건하에서 펜을 60°로 기울여 자로 30 cm 직선 그리기를 연속으로 3회 실시하고, 펜 끝에 부착하는 잉크의 정도를 관찰한다.
- [0208] 잉크 고임이 적고 깨끗한 것: ○
- [0209] 잉크 고임이 있고 다소 더러워지는 것: △
- [0210] 잉크의 고임이 많고 더러움이 심한 것: ×
- [0211] 시험에 사용한 볼펜은, 내경 1.60 mm의 폴리프로필렌 튜브, 스텐레스 팁(볼은 초경합금으로, 직경 1.0mm이다)를 가지는 것이다. 또한, 충전한 후, 25℃ 65% 조건하에서 30 분후에 아래와 같이 평가를 실시한다.
- [0212] 2) 다습도 시간 경과 잉크 뭉침 현상 평가 (관능 평가):
- [0213] 50℃ 80%의 고온조에 2주간 펜체를 옆을 향하도록 방치하고, 꺼낸 후, 25℃ 65%조건 하에서 1일 방치한 후, 동 조건하에서 펜을 60°로 세트하고, 200 g의 하중을 걸어 접촉하는 종이를 4.5m/min의 속도로 움직이고, 그 필기 묘선을 관찰한다.
- [0214] 필기 묘선에 잉크 뭉침이 적고 깨끗한 것: ◎
- [0215] 필기 묘선에 잉크 뭉침이 다소 있지만, 비교적 깨끗한 것: ○
- [0216] 필기 묘선에 잉크 뭉침이 많고 깨끗하지 않은 것: △
- [0217] 필기 묘선에 잉크 뭉침이 극단적으로 많고 더러운 것: ×
- [0218] 시험에 이용한 볼펜은 내경 1.60 mm의 금속제 튜브, 스텐레스 팁(볼은 초경합금으로, 직경 1.0mm이다)을 가지는 것이다. 또한, 충전한 후, 25℃ 65% 조건하에서 30 분후에 아래와 같이 평가를 실시한다.

표 1

	평가 결과	
[0219]	실시예	비교예

	1	2	3	4	1	2	3	4
1) 평가	○	○	○	○	×	×	×	×
2) 평가	◎	◎	◎	◎	△	△	×	△

[0220] 이상의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 범위가 되는 실시예1 내지 4의 잉크 조성물은, 본 발명의 범위 외가 되는 비교예1 내지 4의 잉크 조성물에 비하여 필기에 의한 잉크의 펜 끝에의 확장 젖음성(부착 잉크 뭉침)이나 그것을 수반하여 지면에 대한 잉크의 뭉침 (묘선 잉크 뭉침)을 극도로 억제하는 점에서 우수한 것이 판명되었다.

[0221] 삭제

[0222] <제1 측면-조건(b)-의 실시예>

[0223] 이하의 실시예 및 비교예에 이용한 성분은 아래와 같다.

[0224] 폴리비닐부티랄 BL-1: 계산 분자량 19,000의 폴리비닐부티랄

[0225] 폴리비닐부티랄 BL-S: 계산 분자량 23,000의 폴리비닐부티랄

[0226] 폴리비닐부티랄 BM-1: 계산 분자량 40,000의 폴리비닐부티랄

[0227] YP90L: 테르펜페놀 수지

[0228] 스피론 바이올렛 C-RH: 메틸 바이올렛을 모체로 한 알코올 용해성 염료

[0229] 스피론 옐로우 C-GNH: 알코올 용해성 황염료

[0230] Printex#35: 카본 블랙(안료)

[0231] 하이락 110 H: 알코올 가용성 수지

[0232] 크로모프탈 블루 A-3R: 인다쓰렌 (안료)

[0233] 크로모프탈 바이레트 B: 디옥사딘 바이올렛 (안료)

[0234] 폴리비닐 피롤리돈 K-39: 폴리비닐 피롤리돈 수지

[0235] 다이아나 프로세스 오일 PW-90: 유동 파라핀(광유)

[0236] 에어로실 R-972: 미립자 실리카

[0237] P-105: 테르펜 수지

[0238] 이하에 기재한 점도는 E형 점도계, EMD 10 rpm치, 레귤러 콘을 사용하여 측정하였다.

[0239] 실시예 11 내지 15, 비교예 11 내지 14는 이하와 같다.

[0240] (실시예11) 25℃ 점도 500mP · s

[0241] 카본 블랙 #25 [미쓰비시가세이제] 10%

[0242] 폴리비닐부티랄 BL-S [세키스이화학제] 5%

[0243] YP90L [야스하라 케미컬제] 10%

[0244] 3-메톡시 부탄올 5%

[0245] 3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올 70%

[0246] (실시예 12) 25℃ 점도 1100mP · s

[0247] 스피론 바이올렛 C-RH [호도가야 화학공업제] 8%

[0248] 스피론 옐로우 C-GNH [호도가야 화학공업제] 5%

[0249] Printex#35[테구사사제] 8%

[0250]	폴리비닐부티랄 BL-1	[세키스이화학제]	4%
[0251]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	12%
[0252]	3-메톡시 부탄올		10%
[0253]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		53%
[0254]	(실시예 13) 25℃ 점도 1300mP · s		
[0255]	스피론 블루 C-RH	[호도가야 화학공업제]	8%
[0256]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	4%
[0257]	크로모프탈 블루 A-3R	[치바가이기사제]	8%
[0258]	폴리비닐부티랄 BL-1	[세키스이화학제]	4%
[0259]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	8%
[0260]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		68%
[0261]	(실시예 14) 25℃ 점도 1300mP · s		
[0262]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	10%
[0263]	크로모프탈 바이올렛 B	[치바가이기사제]	5%
[0264]	폴리비닐부티랄 BL-S	[세키스이화학제]	3%
[0265]	하이락 110H	[HULUSE제]	12%
[0266]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		70%
[0267]	(실시예 15) 25℃ 점도 900 mP · s		
[0268]	스피론 레드 C-GH	[호도가야 화학공업제]	10%
[0269]	DPP Red BP	[치바가이기사제]	5%
[0270]	폴리비닐부티랄 BL-1	[세키스이화학제]	3%
[0271]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	12%
[0272]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		70%
[0273]	(비교예11) 안료 없음		
[0274]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	10%
[0275]	폴리비닐부티랄 BL-S	[세키스이화학제]	5%
[0276]	YP90L	[야스하라 케미컬제]	10%
[0277]	3-메톡시 부탄올		5%
[0278]	3- 메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		70%
[0279]	(비교예 12)		
[0280]	분산제가 PVP이므로 흡습성이 높고 잉크 뭉침이 많아진다		
[0281]	스피론 바이올렛 C-RH	[호도가야 화학공업제]	10%
[0282]	크로모프탈 바이올렛 B	[치바가이기사제]	5%
[0283]	폴리비닐 피롤리돈 K-30	[ISP 사제]	3%
[0284]	하이락 110H	[히타치 가세이제]	12%
[0285]	3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올		70%

- [0286] (비교예 13) 분산제가 PVB 이외의 분산할 수 없는 수지.
- [0287] 스피론 바이올렛 C-RH [호도가야 화학공업제] 10%
- [0288] 크로모프탈 바이올렛 B [치바가이기사제] 5%
- [0289] 하이락 110H [히타치 가세이제] 3%
- [0290] 하이락 110H [히타치 가세이제] 12%
- [0291] 3-메톡시, 3-메틸, 1-부탄올 70%
- [0292] (비교예 14) 화학 구조식(1)이 아닌 것
- [0293] Printex#35 [테구사사제] 15%
- [0294] 폴리비닐부티랄 BM-1 [세키스이화학제] 8%
- [0295] 하이락 110H [히타치 가세이제] 12%
- [0296] 폴리프로필렌 글리콜 (분자량 400) 40%
- [0297] 폴리프로필렌 글리콜 (분자량 1000) 25%
- [0298] 이상과 같이 실시예나 비교예로 얻을 수 있던 잉크를 충전하고, 아래와 같이 평가 테스트를 실시하였다.
- [0299] 시험에 이용한 볼펜은 내경 1.60 mm의 폴리프로필렌 튜브, 스텐레스 팁(볼은 초경합금으로, 직경 1.0mm이다)를 가지는 것이다. 또한, 충전한 후, 25℃ 65% 조건하에서 30 분후에 아래와 같이 평가를 실시한다. 또한, 휘발 방지, 흡습 방지용의 잉크 추종체로서는 아래와 같은 배합으로 하였다.
- [0300] 다이아나 프로세스 오일 PW-90 67%
- [0301] 에어로실 R-972 3%
- [0302] P-105(테르펜 수지) 30%
- [0303] 역류 방지 기구 이음부로서는 미쓰비시 엔피쓰 주식회사제 시그노 UM-100용의 이음부를 사용하고, 또한 금속관을 사용하여 튜브와의 접합을 하였다.
- [0304] 1) 내광성 평가 (기계 평가):
- [0305] 25℃ 65% 조건하에서 펜을 60°로 세트하고, 200g의 하중을 가하여 접촉하는 종이를 4.5 m/min의 속도로 나선적으로 움직여, 그 필기 묘선을 소정의 크기로 잘라내고, 페이드 미터로 100h의 퇴색 정도에 근거하여 아래와 같은 기준으로 판정하였다.
- [0306] 나선을 판독할 수 있는 것:○
- [0307] 상당히 얇지만 판독할 수 있는 것:△
- [0308] 판독할 수 없는 것:×
- [0309] 2) 분산 안정성 평가:
- [0310] 안료, 분산제를 실시예, 비교예의 염료, 수지 미첨가 상태의 배합으로 페인트 웨이커로 φ0.5 지르코니아 비즈를 미디어로 하여 1시간 분산시켰다. 그 후, 각각 실시예, 비교예를 소정의 배합으로 조제하였다. 분산시킨 후, 미디어와 분리하여 30분간 상온에 방치한 상태를 육안으로 관찰하였다. 이상하게 점도 상승이 있어 겔화한 것과의 판별을 하였다.
- [0311] 분산이 문제 없고 유동성이 있는 것: ○
- [0312] 약간 유동성이 부족한 것: △
- [0313] 겔화하여 유동성이 없는 것: ×
- [0314] 3) 역류 방지 기구내 볼 이동성 평가:
- [0315] 25℃ 65% 조건하에서 펜을 위를 향하도록 하고 3일간 방치하였다. 그 후, 소정의 필기 용지에 동그라미 그리기

를 연속적으로 실시하고, 필기상의 문제를 관찰하였다.

- [0316] 전혀 문제 없고, 연속적인 동그라미 그리기가 가능한 것: ○
- [0317] 필기 시작 후, 3 내지 5 바퀴 동그라미 그리기에서 1 내지 2 바퀴 잉크를 전사할 수 없는 것: △
- [0318] 필기 시작 후, 3 내지 5 바퀴 동그라미 그리기에서 3바퀴 이상 잉크를 전사 할 수 없는 것: ×

표 2

[0319] 평가 결과

	실시에					비교예			
	글리세린 첨가								
	11	12	13	14	15	11	12	13	14
내광성평가	○	○	○	○	○	×	○	-	○
분산성평가	○	○	○	○	○	-	△	×	△
볼 이동성	○	○	○	○	○	○	○	-	×

- [0320] 주) 비교예11: 안료가 없기 때문에 분산성 평가는 할 수 없다
- [0321] 비교예13: 안료 분산할 수 없기 때문에 잉크화할 수 없었다
- [0322] 비교예14: 안료 분산시에 점도가 너무 높았기 때문에, 분산성 평가는 △로 하였다.

[0323] 이상의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 범위가 되는 실시예 11 내지 15의 잉크 조성물은 본 발명의 범위 외가 되는 비교예 11 내지 14의 잉크 조성물에 비하여, 내광성 등의 견뢰성에 대하여 상당히 우수하고, 분산 안정성에 관하여도 양호하며, 볼의 움직임이 좋아지므로 역류 방지 기구를 확보하는데 우수한 것이 판명되었다.

산업상 이용 가능성

[0324] 본 발명에 의하면, 종래의 방법과는 달리, 잉크의 내부 응집력을 조절함으로써 잉크 뭉침 현상을 억제하는 것을 가능하게 한 볼펜용 유성 잉크 조성물과, 매끄러운 필기감을 가지고, 견뢰성, 발색성, 안료의 분산 안정성을 양호하게 하는 데 뛰어난 역류 방지 기구를 탑재한 볼펜용 유성 잉크 조성물 및 그것을 이용한 유성 볼펜이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 역류 방지 기구를 탑재한 볼펜의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

[0033] 발명을 실시하기 위한 최선의 실시 형태

[0034] <본 발명의 제1 측면(조건(a))>

[0035] 본 발명의 조성물에 이용되는 주용제(전 용제의 50중량% 이상)에서는 25℃에서의 증기압이 0.001mmHg 이상인 알코올, 다가 알코올, 글리콜 에테르로부터 선택되는 용제를 사용한다. 이와 같이 증기압이 높은 특성의 용제는 매끄러운 필기감 및 필기면에 대한 빠른 잉크의 침투 등의 효과를 제공한다. 본 발명의 볼펜용 유성 잉크 조성물은 이와 같이 증기압이 높은 특정 용제를 사용한 경우에 특유의 문제를 해결하는 것을 목적으로 하여 개발된 것이다. 주용제란 전 용제의 50 중량% 이상을 말하지만, 필요에 따라서 70 중량% 이상, 또 80 중량% 이상, 특히 90 중량% 이상일 수 있다.

[0036] 구체적으로, 알코올류로서는, 탄소수가 2 이상인 지방족 알코올로서, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부티알코올, 1-펜탄올, 이소아밀알코올, sec-아밀알코올, 3-펜탄올, tert-아밀알코올, n-헥산올, 메틸아밀알코올, 2-에틸부탄올, n-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-옥탄올, 2-에틸헥산올, 3, 5, 5-트리메틸헥산올, 노난올, n-데칸올, 운데칸올, n-데칸올, 트리메틸노닐알코올, 테트라데칸올, 헵타데칸올, 시클로헥산올, 2-메틸시클로헥산올, 벤질알코올이나 그 외 다종의 고급 알코올 등을 들 수 있다.

[0037] 또한, 다가 알코올로서는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 3-메틸-1,3-부탄디올, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 헥실렌글리콜, 옥틸렌글리콜 등의 분자 내에 2개 이상

의 탄소, 2개 이상의 수산기를 가지는 다가 알코올을 들 수 있다.

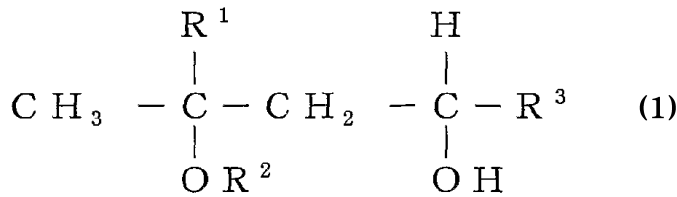
- [0038] 글리콜에테르로서는, 메틸이소프로필 에테르, 에틸 에테르, 에틸프로필 에테르, 에틸부틸 에테르, 이소프로필 에테르, 부틸 에테르, 헥실 에테르, 2-에틸헥실에테르, 에틸렌글리콜 모노헥실 에테르, 에틸렌글리콜 모노페닐 에테르, 에틸렌글리콜 모노-2-에틸부틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 테트라에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 3-메틸-3-메톡시-1-부탄올, 3-메톡시-1-부탄올, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌글리콜 페닐 에테르, 프로필렌글리콜-tert-부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노프로필렌 에테르, 디프로필렌글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌글리콜 모노부틸 에테르, 테트라프로필렌글리콜 모노부틸 에테르 등을 들 수 있다.
- [0039] 특히 바람직한 것은 화학 구조식(1)에 나타나는 것 같은 용제를 들 수 있고 1,3-부탄디올, 3-메톡시-1-부탄올, 3-메틸-3-메톡시-1-부탄올 등을 들 수 있다.
- [0040] 이상에서 든 용제 중에서 특히 바람직한 것은 탄소수 2 내지 7의 글리콜에테르가 특히 효과를 알기 쉽다. 또한, 안전성 및 경구 독성 등의 점에서 바람직하게는 에틸렌글리콜 유도체 등 이외의 유기용제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 이상으로 열거한 용제 외에 이하에 열거하는 용제를 첨가하는 것도 가능하다. 이 경우, 다른 용제로서는, 아래에 설명하는 인산 에스테르와 아민계 화합물의 혼합물을 첨가하는 경우에는 그 용해성이나 발휘 성능을 방해하지 않는 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0042] 그러한 예로서 다가 알코올류 유도체가 있고, 솔비탄 지방산계, 폴리글리세린 고급 지방산계, 수크로오스 지방산계, 프로필렌글리콜 지방산계 등의 유도체도 들 수 있다.
- [0043] 에스테르류의 용제로서는 예를 들면, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 디아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜에틸에테르 아세테이트, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산이소아밀, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 아세트산 이소프로필, 아세트산 이소부틸, 아세트산 이소아밀, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 프로피온산 이소부틸, 프로피온산 이소아밀, 부티르산 메틸, 부티르산 에틸, 부티르산 프로필, 이소부티르산 메틸, 이소부티르산 에틸, 이소부티르산 프로필, 발레르산메틸, 발레르산에틸, 발레르산프로필, 이소발레르산메틸, 이소발레르산에틸, 이소발레르산프로필, 트리메틸 아세트산메틸, 트리메틸 아세트산에틸, 트리메틸 아세트산프로필, 카프로산 메틸, 카프로산 에틸, 카프로산 프로필, 카프릴산메틸, 카프릴산에틸, 카프릴산프로필, 라우르산 메틸, 라우르산 에틸, 올레산 메틸, 올레산 에틸, 카프릴산트리그리세라이드, 구연산 트리부틸 아세테이트, 옥시스테아르산 옥틸, 프로필렌글리콜 모노리시노레이트, 2-히드록시이소부티르산 메틸, 3-메톡시부틸 아세테이트 등 여러가지 에스테르를 들 수 있다.
- [0044] 또한, 분자내에 수산기를 가지지 않는 용제 디에테르나 디에스테르는 구체적으로는, 에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌글리콜 디부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디프로필렌글리콜 디메틸 에테르 등을 들 수 있다.
- [0045] 본 발명의 불용용 유성 잉크에 이용하는 착색제로서는 한정되지 않지만, 안료 또는 안료와 염료 병용의 형태로 사용하는 것이 바람직하고, 안료를 사용함으로써 견뢰성이 우수할 수 있다. 안료로서는 카본 블랙이나 프탈로시아닌계나 모노아조, 디스아조, 축합 아조, 킬레이트아조 등의 불용성 아조계와 난용성 아조, 가용성 아조 등의 용성 아조를 포함한 아조계나 퀴나크리돈계나 디케토피롤로피롤계나 쓰렌계나 디옥사딘계 및 이소인돌리논계 등의 유기안료를 사용할 수 있다.
- [0046] 특히 카본 블랙에 관하여는, 가능한 한 비표면적의 작은 것을 사용하여야 하는, BET법으로 측정된 값으로 100m²/g이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 미쓰비시가세이사가 제조한 카본 블랙으로서 #33, #32, #30, #25, CF9 등이 있고, 카보트사가 제조한 카본 블랙으로서 REGAL(400R, 500R, 330R, 300R), ELFTX(8, 12), STERLING R 등이 있으며, 태구사사가 제조한 Printex(45, 40, 300, 30, 3, 35, 25, 200, A, G), SB(250, 200) 등이 있고, 코론비안사가 제조한 RAVEN(1040, 1035, 1020, 1000, 890, 890H, 850, 500, 450, 420, 410, H20, 22, 16, 14) 등이 있다.

- [0047] 또한, 안료로서는, 사용하는 유기용제에 용해하기 어렵고 분산 후의 평균 입경이 30nm 내지 700nm가 되는 것이 바람직하다. 안료의 배합량은 잉크 조성물 전량에 대하여, 0.5 내지 25 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%까지의 범위에서 필요에 따라 배합할 수 있다.
- [0048] 사용할 수 있는 안료는 단독 또는 2종 이상의 혼합으로 사용할 수가 있다. 또한, 필요에 따라서 무기 안료를 사용한 분산체나 염료 등도 분산 안정성에 악영향을 주지 않는 정도로 첨가할 수 있다. 염료를 이용하면 발색성이 뛰어날 수 있다. 또한, 스티렌, 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타아크릴산, 메타아크릴산 에스테르, 아크릴니트릴, 올레핀계 모노머를 중합하여 얻을 수 있는 수지 에멀전이나, 잉크 중에서는 팽윤하여 부정형이 되는 중공수지 에멀전, 또는, 이러한 에멀전 자신을 착색제로 염착하여 얻을 수 있는 염착 수지 입자로 이루어지는 유기다색 안료 등을 들 수 있다.
- [0049] 본 발명에 사용하는 색재가 안료인 경우는, 안료 분산 잉크 조성물을 제조하려면, 종래부터 공지된 여러 가지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 상기 각 성분을 배합하여, 디졸버 등의 교반기에 의하여 혼합 교반함으로써, 또한, 볼 밀이나 롤 밀, 비즈 밀, 샌드 밀, 핀 밀 등에 의하여 혼합 분쇄한 후, 원심분리나 여과에 의하여 안료의 조대 입자 및 미용해물, 혼입 고형물을 없앴으로써 용이하게 얻을 수 있다.
- [0050] 이러한 안료에 대해서 병용하는 염료로서는 분산계를 파괴하지 않는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 그러한 염료로서는, 통상의 염료 잉크 조성물에 사용되는 직접 염료, 산성염료, 알칼리성 염료, 매염·산성 매염염료, 알코올 용해성 염료, 아조익 염료, 황화·황화 건염 염료, 건염 염료, 분산 염료, 지용성 염료, 식용 염료, 금속 착염 염료 등이나 통상의 안료 잉크 조성물에 이용되는 무기 및 유기 안료 중에서 임의의 것을 사용할 수 있다. 그 배합량은 조성물 전량 당 1 내지 50 중량%의 범위에서 선택된다.
- [0051] 본 발명의 볼펜용 유성 잉크 조성물에는 수지를 사용한다. 유성 잉크 조성물에 대하여 수지는 점도 조정이나 펜 끝에서의 마모성의 개량을 위하여 이용되고 또한 안료를 이용하는 경우에는 그 분산체로서도 사용된다. 그러한 수지로서는, 케톤 수지, 스티렌 수지, 스티렌-아크릴 수지, 테르펜페놀 수지, 로진 변성 말레산 수지, 로진 페놀 수지, 알킬 페놀 수지, 페놀계 수지, 스티렌 말레산 수지, 로진계 수지, 아크릴계 수지, 요소 알데히드계 수지, 말레산계 수지, 시클로 헥산온계 수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈 등으로 대표되는 수지가 있다.
- [0052] 이러한 수지의 배합량으로서, 1 내지 30 중량%가 좋고, 보다 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다. 그 배합량이 1% 중량 미만이면 점도 조정이나 펜 끝에서의 마모가 곤란해지고, 30 중량% 초과이면 수지 이외의 원재료를 배합할 수 없게 되거나 필기감에 악영향을 미치게 된다.
- [0053] 본 발명의 잉크 조성물의 색재에 안료를 사용하는 경우, 사용하는 분산체로서는 상기에 든 것과 같은 수지 중에서 안료를 분산할 수 있는 것을 선택하여 사용할 수 있고 활성제나 올리고머도 목적에 맞으면 어떤 것이든 종류는 상관 없다. 구체적인 분산체로서는, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐에테르, 스티렌 말레산 공중합체, 케톤 수지, 히드록시 에틸 셀룰로오스나 그 유도체, 스티렌-아크릴산 공중합체 등의 합성 수지나 PO·EO 부가물이나 폴리에스테르의 아민계 올리고머 등을 들 수 있다. 그러나, 특히 여기에서는 폴리비닐부티랄이 매우 적합하게 사용되고 특히 중합도 200 이상 내지 500 이하의 계산 분자량 10,000 내지 30,000의 폴리비닐부티랄이 매우 적합하게 사용될 수 있다. 이러한 첨가량은 0.01 내지 10 중량%까지의 사이에 사용되는 안료의 특성이나 첨가량에 따라서 다르다.
- [0054] 또한 본 발명의 볼펜용 유성 잉크 조성물에서는, 반드시 중합도 900(계산 분자량 60,000) 이상의 고중합도 폴리비닐부티랄을 사용한다. 이것은 잉크의 내부 응집력을 조절하는 원재료이며, 이것을 첨가하는 것으로서 색재 및 수지를 포함한 500 내지 3,000 mPa·s의 저점도 잉크에 대하여도 내부 응집력에 의하여 전사시의 과잉 잉크에 의하여 발생하는 잉크 뭉침을 회수하는 것을 가능하게 하는 효과가 있다. 이러한 효과를 발휘하는 고중합도 폴리비닐부티랄의 중합도는 900 이상이며, 그것보다 작으면 전혀 효과를 나타내지 않는다. 중합도는 바람직하게는 1300 이상, 보다 바람직하게는 1500 이상이다. 또한, 이것들 중합도가 상이한 것을 병용하는 것도 가능하다. 본 발명의 잉크 조성물에 대하여, 이 고중합도 폴리비닐부티랄의 첨가량은 잉크 조성물에 대해서 0.01 내지 1.5 중량%과 매우 낮은 양으로 하여야 한다. 첨가량에 대하여 0.01 중량% 보다 낮으면 상기 잉크 뭉침 현상에 대해서 과잉인 잉크를 회수하는 효과가 없고, 또 1.5 중량% 보다 높으면 점도가 너무 높아지거나 원재료에 대해서 악영향을 미치게 된다. 또한 사용하는 용제에 의하여도 내부 응집력을 갖는 방법이 달라지기 때문에, 주용제에 따라서는 보조 용제의 선택에 의하여 그 용존상태를 조절함으로써 잉크 뭉침 현상을 줄이는 정도가 달라지는 경우가 있다.
- [0055] 본 발명의 이 측면에서 이용되는 폴리비닐부티랄로서는, 세키스이화학사가 제조한 에스텍 B 시리즈나 덴카사가

제조한 덴카부티랄 시리즈 등이 있고, 구체적으로는 BH-3, BH-6, BH-A, BH-S, BX-1, BX-3, BX-5가 있다.

- [0056] 또한, 바람직하게는, 본 발명의 잉크 조성물에는 볼 주위의 잉크 건조 응고물을 제거하기 쉽게 하기 위하여 인산 에스테르를 사용한다. 특히 수지나 색재 그 외의 성분이 원인이 되어 볼 주위에 잉크 건조 응고물이 형성되기 쉽지만, 인산 에스테르를 첨가하면 잉크 건조 응고물을 쉽게 제거할 수 있는 효과가 있다. 또한, 고중합도 폴리비닐부티랄은 그 내부 응집력으로 볼 표면을 젖기 어렵게 하는 작용이 있어, 인산 에스테르와 협동한다.
- [0057] 인산 에스테르로서는, 통상, 인산 모노에스테르, 디에스테르 및 미량의 트리에스테르로 이루어지는 것이고, 에스테르 구조도 방향족이나 지방족의 2 계통이 있는 계면활성제가 주를 이룬다. 인산 에스테르 구조를 형성할 수 있는 알킬기에 관하여는 천연 및 합성의 고급 알코올 등으로부터 얻을 수 있는 알킬기를 도입하고 있다. 탄소수 10 내지 20의 알킬기와 0 내지 50의 폴리옥시에틸렌 사슬을 가지는 인산 에스테르가 사용된다. 특히 탄소수 15 내지 20의 알킬기와 0 내지 4개의 폴리옥시에틸렌 사슬을 가지는 것과 같은 인산 에스테르가 매우 적합하다.
- [0058] 인산 에스테르는 중화물로 하기 위하여 아민계 물질과의 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다. 중화하기 위한 아민계 물질로서는 알칸올 아민, 폴리옥시에틸렌알킬 아민, 양성 계면활성제, 지방 아민계 물질등의 아민계 화합물로 중화하는 것이 바람직하다.
- [0059] 인산 에스테르 및 아민계 화합물의 첨가량에 관하여는, 중화에 의한 혼합물로 잉크 조성물의 0.01 중량% 내지 15 중량%를 배합하는 것이 바람직하지만, 보다 매우 적합하게는 0.1 내지 10 중량%이다. 또한, 특히 매우 적합하게는 0.1 내지 8 중량%이다. 이들은 0.01 중량% 미만이면 볼 표면의 잉크 응착물을 쉽게 제거할 수가 없다. 또한, 15중량% 초과하여 배합하면 묘선 품위로서 볼로부터 지나치게 뿜겨져 묘선 갈라짐이 발생하기 쉬워지는 등의 문제를 일으키기 쉽다.
- [0060] 또한, 본 발명에서는 필요에 따라서, 잉크에 악영향을 미치지 않고 상용할 수 있는 방청제, 방곰팡이제, 계면활성제, 윤활제 및 습윤제 등을 배합할 수 있다. 특히 지방산 등은 윤활제로서 매우 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 건조 억제용 첨가제로서 제품 특성상, 악영향을 미치지 않는 범위에서 주용제에 상용하는 불휘발성 용제등도 배합할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 잉크 조성물을 볼펜에 이용하는 경우에는, 잉크 추종체를 볼펜 후단부에 부여하는 것이 바람직하다. 사용하는 용제는 휘발성이 있으므로, 휘발 방지, 흡습성 방지, 잉크 누출 방지로써 잉크 추종체를 첨가하는 것이다.
- [0062] 잉크 추종체로서는, 잉크에 사용하는 용제에 대해서 저투과성, 저확산성이 필요하고, 그 베이스로서는 불휘발성이나 난휘발성의 유동체, 구체적으로는, 폴리부텐이나 유동 파라핀 등, 청구항에 나타내는 용제와 기본적으로 상용성을 갖지 않는 비실리콘계의 유지류를 사용할 수 있다. 이러한 물질의 점도가 낮은 경우, 증점제나 겔화제를 사용하면 좋다. 구체적으로는, 금속 비누류, 벤토나이트류, 지방산 아마이드류, 수점피마자유류, 산화 티타늄이나 실리카나 알루미늄나 등을 포함한 금속 미립자류, 셀룰로오스류, 엘라스토머류 등을 들 수 있다.
- [0063] 이와 같은 효과를 발휘하는 이유로서는 잉크 조성물에 특징이 있어, 종래와 같이 잉크의 점도를 10,000 mPa·s 정도로 조정하거나 잉크 수용관 내경이나 펜 끝의 클리어런스 등의 구조상의 설계로부터 잉크 유출 기구를 제한하거나 잉크에 무기 필러 입자를 첨가하는 등을 하여 요변성(thixotropy)을 갖게 하거나, 고분자량의 폴리비닐피롤리돈을 첨가함으로써 잉크 멍침 현상을 발현시키지 않는다. 특히, 고분자량 폴리비닐피롤리돈을 사용할 수 없는 이유로서는 흡습성이 높은 주용제에 대해서 고분자량 폴리비닐 피롤리돈을 사용하면 고온 다습하에서는 흡습이 격렬해져, 잉크중의 수분량이 격증하고, 거기에 따라 점도도 저하된다. 그 결과, 팁 선단으로부터의 잉크가 늘어져 유발되는 묘선에의 잉크 덩어리의 낙하가 볼펜으로서의 묘선 품위가 저하시켜 버린다. 또한, 더욱 수분량이 계속 증가하면 잉크 중의 원재료의 석출 등도 생겨 필기 성능과 관련한 문제를 증대시켜 버리는 결과를 낳는다. 폴리비닐피롤리돈과 같은 흡습이 일어나지 않고, 내부 응집력을 높이는 고분자로서 여기에서는 고중합도 폴리비닐부티랄을 사용하였다. 특히 분자 내의 부티랄화도가 적고, 수산기량이 높으며, 고중합도의 것일수록 잉크 멍침 현상을 억제하는 효과는 커지는 경향이 있다. 이상으로부터 고중합도 폴리비닐부티랄을 사용함으로써 매우 잉크 멍침 현상을 발현시키기 어려운 볼펜용 유성 잉크 조성물을 제공하는 것이 가능해졌다.
- [0064] <본 발명의 제2 측면(조건(b))>

[0065] 본 발명의 이 측면의 볼펜용 유성 잉크 조성물에 이용되는 용제의 주용제로서는, 화학 구조식(1),



[0066]

[0067] (식중, R¹, R², R³은 각각 독립하여 H 또는 CH₃이다.)

[0068] 로 나타내는 용제이며, 구체적인 예로서는 1, 3 부탄디올, 3-메톡시-1-부탄올, 3-메틸-3-메톡시-1-부탄올 등을 들 수 있다. 이러한 용제를 사용함으로써 매끄러운 필기감을 가지는 것이 가능해진다. 주용제란, 전 용제의 50 중량% 이상을 말하지만, 필요에 따라서 70 중량% 이상, 또 80 중량% 이상, 특히 90 중량% 이상 사용할 수 있다.

[0069] 더욱 보조 용제로서 사용하여도 무방한 것으로서는, 25℃에서의 증기압이 0.001mmHg 이상의 알코올, 다가 알코올, 글리콜 에테르로부터 선택되는 용제가 적합하다.

[0070] 이 보조 용제로서 사용할 수 있는 구체적인 예는 제1 측면에 기재한 것과 동일하다.

[0071] 또한, 이러한 용제 외에, 특히 인산 에스테르와 아민계 화합물의 혼합물과의 용해성이나 발휘 성능을 방해하지 않는 범위에서 첨가할 수 있는 그 외의 용제의 예로서 들고 있는, 다가 알코올류 유도체, 솔비탄 지방산계, 폴리글리세린 고급 지방산계, 수크로오스 지방산계, 프로필렌글리콜 지방산계 등의 유도체 등에 대하여도, 제1 측면에 기재하였다.

[0072] 본 발명의 이 측면의 볼펜용 유성 잉크에서는, 착색제로서 안료를 사용하는 것을 특징으로 한다. 종래 유성 볼펜에 사용되어 온 합금 염료와 비교하여, 안전성, 견뢰성의 점에 있어서 우수할 수 있다. 안료는 단독으로 사용하여도 괜찮지만, 특히 발색성을 위하여 안료와 염료 병용의 형태로 사용하여도 무방하다.

[0073] 사용하는 안료, 안료와 병용하는 염료는 제1 측면에 기재한 것과 같다고 할 수 있다.

[0074] 다만, 안료로서는, 이용하는 화학 구조식(1)의 유기용제에 용해되기 어렵고 분산 후의 평균 입경이 30nm 내지 700nm가 되는 것이 바람직하다. 안료의 배합량은 잉크 조성물 전량에 대해, 0.5 내지 25중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20%까지의 범위에서 필요에 따라서 배합할 수 있다.

[0075] 또한, 안료를 이용함으로써 견뢰성이 우수하지만, 발색성을 높이기 위하여 염료를 병용 하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명의 제2 측면의 유성 잉크 조성물에 대하여 안료와 병용하는 염료는, 화학 구조식(1)의 용제의 50% 용액이 0℃에 3일간 방치하여도 안정적이고 점도가 2,000 mPa·s이하일 수가 있는 염료인 것이 바람직하다.

[0076] 그런데, 본 발명의 제2 측면의 화학 구조식(1)의 용제를 주용제로 하는 용제로 안료 분산체를 조제하기 위하여, 화학 구조식(1)의 용제는 흡습성이 높기 때문에, 안료 분산체로는 흡습성의 낮은 폴리비닐부티랄이 안정성이 뛰어나고 매우 적합한 것을 밝혀내었다. 흡습성의 높은 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르등을 사용하면 잉크 전체의 흡습성이 높아지거나 점도 저하에 의한 지면의 잉크의 부착이 격렬해지는 문제가 있기 때문이다. 그 외의 안료 분산체, 예를 들면, 스티렌 말레산 공중합체, 케톤 수지, 히드록시 에틸 셀룰로오스나 그 유도체, 스티렌 아크릴산 공중합체 등에는 안료 분산의 안정성의 면에서 사용하는 용제중에서는 불안정하게 되기 쉽고, 응집을 일으키거나 안료가 침강되어 버리는 문제가 발생하므로, 매우 적합하지 않다. 즉, 이 측면의 유성 볼펜 잉크에서는, 안료 분산체로서는 본질적으로 폴리비닐부티랄만을 사용한다. 다른 수지는 부티랄 수지와 상호작용을 일으키지 않기 때문에 필요에 따라 사용할 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명의 유성 볼펜 잉크에 화학 구조식(1)의 용제를 주용제로 하는 용제를 이용하여 이음부에 역류 방지 기구를 설치하면, 종래의 유성 볼펜 잉크와 같이 25℃ 점도가 6,000mPa·s 이상이면 이음부 내의 역류 방지 볼이 극히 이동하기 어렵고, 필기시에 문제가 생기므로, 저점도 상태의 안료 분산체인 것이 필요하다는 것이 판명되었다. 이음부 내의 역류 방지 볼이 이동하기 쉬워져 매우 적합하게 사용할 수 있기 위하여는, 25℃ 점도가 3,000 mPa·s이하이면 되고, 매우 적합한 점도(25℃)는 500 내지 3,000 mPa·s인 것을 밝혀내었다. 500 mPa·S 미만에서는 잉크가 지면에 대해서 번지기 쉽고, 충분한 성능을 발휘할 수 없다.

[0078] 이와 같이 점도를 증가시키지 않고, 안료의 분산성을 높이기 위하여, 폴리비닐부티랄은 평균 분자량이 비교적

낮은 10,000 내지 30,000의 것이 매우 적합한 것도 밝혀내었다. 한정되는 것은 아니지만, 분산제로서 중중합도 이상(평균 분자량 30,000 이상)의 타입인 폴리비닐부티랄를 사용하면, 유기안료에서는 농도 의존성이 높아져 안정성도 불안해지는 경우가 있다. 또한, 중중합도 이상의 분산제를 사용한 안료 분산체에서는, 점도가 너무 높아져 잉크화할 때에 상기에 기재하는 점도 범위를 넘어 버릴 우려도 있다. 따라서, 평균 분자량이 10,000 내지 30,000까지의 폴리비닐부티랄이 매우 적합하다.

- [0079] 본 발명의 이 측면에서 이용하는 폴리비닐부티랄로서는, 세키스이화학사 제품인 에스텍 B 시리즈나 덴카사 제품인 덴카부티랄 시리즈 등이 있고, 구체적으로는, BL-1, BL-2, BL-2 H, BL-S, BL-SH, BX-10, BX-L가 있다.
- [0080] 폴리비닐부티랄의 첨가량은 안료에 대하여 분산제량을 20 내지 60질량% 첨가하여 분산하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 25 내지 50 질량%이다. 안료의 농도는 성능상 사용 범위 내에서 사용한다. 안료 농도가 높아진다고 잉크화를 실시하였을 때, 역시 설정 점도 범위를 넘어버릴 가능성이 있지만, 반대로 안료 농도가 너무 낮으면 견뢰성에 문제가 생겨 내광성 등에 지장을 초래한다.
- [0081] 본 발명의 제2 측면의 유성 잉크 조성물에서는 안료 분산제 및 고착제로서 폴리비닐부티랄를 이용하지만, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 분산제를 병용하여도 무방하다.
- [0082] 역류 방지 기구에 이용하는 역류 방지 볼은 가능한 한 이동하기 쉽게 비중이 무거운 것이 바람직하기 때문에, 금속 볼, 특히 SUS제 볼이 바람직하지만, 더욱 비중이 무거운 초경제 볼은 더욱 바람직하다.
- [0083] 본 발명의 제2 측면의 유성 잉크 조성물을 이용하는 유성 볼펜에서는, 매우 적합하게는 텡과 잉크 수용관을 잇는 이음부 부분에 역류 방지 기구를 마련한다. 전술한 바와 같이, 매끄러운 필기감을 목적으로 하여 화학 구조식(1)의 용제를 주용제로서 사용하였을 경우, 공기의 혼입에 의한 문제가 밝혀졌으므로, 그것을 방지하기 위한 것이다.
- [0084] 본 발명의 제2 측면(제1 측면에서도 유효하다)의 유성 볼펜에 탑재하는 역류 방지 기구는 종래의 수성 볼펜, 겔 잉크 볼펜에 대하여 공지된 역류 방지 기구일 수 있다. 도 1에 전형적인 역류 방지 기구의 예를 나타낸다. 도 1에 대하여, 선단에 금속 또는 초경제의 역류 방지 볼(2)가 수용된 텡(1)과 잉크 조성물(3)을 수용한 잉크 수용관(4)를 잇는 이음부(5)에 역류 방지용 볼(6)과 볼 받침(7, 8)으로 이루어지는 역류 방지 기구가 형성되어 있다.
- [0085] 본 발명의 제2 측면의 유성 잉크 조성물은 역류 방지 기구를 탑재한 유성 볼펜에 사용하여 펜 끝으로부터의 공기의 혼입을 막을 수가 있도록 구성되어 있다.
- [0086] 본 발명의 유성 잉크 조성물을 볼펜에 사용하는 경우, 볼펜 후단부에 잉크 추종체를 부여하는 것이 바람직하다. 사용하는 화학 구조식(1)의 용제는 휘발성이 있으므로, 휘발 방지, 흡습성 방지, 잉크 누출 방지로서 잉크 추종체를 첨가하는 것이다. 잉크 추종체는 제1 측면에서 기재한 것이어도 무방하다.
- [0087] 본 발명의 이 측면의 볼펜용 유성 잉크 조성물에 사용되는 수지에 대하여도, 제1 측면에서 기재한 것과 동일한 것으로 할 수 있다.
- [0088] 또한, 본 발명에서는 필요에 따라서, 잉크에 악영향을 미치지않고 상용 할 수가 있는 방청제, 방곰팡이제, 계면활성제, 윤활제 및 습윤제 등을 배합할 수가 있는 것도 제1 측면과 같다.

도면

도면1

