



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0022534
(43) 공개일자 2024년02월20일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 13/00 (2006.01) B43K 19/02 (2006.01)
B43K 19/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09D 13/00 (2013.01)
B43K 19/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7000249</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년03월30일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년01월03일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/016268</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/264643
국제공개일자 2022년12월22일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-101630 2021년06월18일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
미쓰비시 엔피즈 가부시키키가이샤
일본국 도쿄 시나가와구 히가시오히 5 초메 23-37</p> <p>(72) 발명자
무라타 다츠야
일본국 군마켄 후지오카시 타츠이시 1091 미쓰비시 엔피즈 가부시키키가이샤 군마 공장 내</p> <p>(74) 대리인
특허법인태평양</p> |
|---|---|

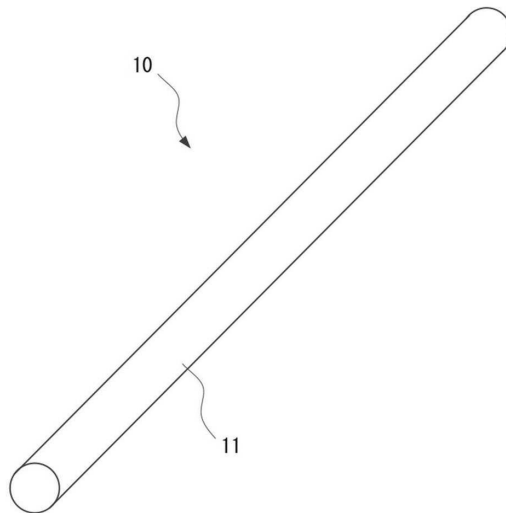
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 비소성 연필심 및 비소성 연필심의 제조 방법

(57) 요약

수용성 고분자와, 가교제와, 분체를 포함하는 비소성 연필심으로서, 상기 수용성 고분자는 카르복시메틸 셀룰로오스염, 전분, 폴리비닐알코올 및 크산탄 겜으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 가교제는 산, 폴리아미드 에폭시, 폴리아크릴 아마이드, 티탄 알콕사이드 및 글리옥살로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
B43K 19/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수용성 고분자와, 가교제와, 분체를 포함하는 비소성 연필심으로서,

상기 수용성 고분자는 카르복시메틸 셀룰로오스염, 전분, 폴리비닐알코올 및 크산탄 겜으로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

상기 가교제는 산, 폴리아미드 에폭시, 폴리아크릴 아미드, 티탄 알콕시드 및 글리옥살로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 비소성 연필심.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 수용성 고분자가 카르복시메틸 셀룰로오스염이며, 상기 가교제가 산인 것을 특징으로 하는 비소성 연필심.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 산은, 유기산인 것을 특징으로 하는 비소성 연필심.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 유기산은, 고분자산인 것을 특징으로 하는 비소성 연필심.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분체는, 체질제 및 안료 중의 적어도 한쪽인 것을 특징으로 하는 비소성 연필심.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 셀룰로오스를 포함하는 것을 특징으로 하는 비소성 연필심.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

성형 후의 심체는 다공질인 것을 특징으로 하는 비소성 연필심.

청구항 8

수용성 고분자와, 가교제와, 분체와의 혼합물을 조제하는 공정, 및,

상기 혼합물을 심체로 성형하는 공정을 포함하고,

상기 성형하는 공정에 있어서, 상기 수용성 고분자와, 상기 가교제를 반응시켜 가교시키는 것을 특징으로 하는, 비소성 연필심의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 수용성 고분자가 카르복시메틸 셀룰로오스염이며, 상기 가교제가 산인 것을 특징으로 하는 비소성 연필심의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비소성(非燒成) 연필심 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 소성 연필심은, 흑연과 점토를 혼련하여 심을 형성하고, 1,000℃ 부근의 고온에서 점토를 소결시켜, 심체를 얻은 후, 그 심체에 생긴 세공에 오일 등을 함침시켜 제조하는 것이 일반적이다. 이러한 소성 연필심은, 함침시킨 오일에 의해 흑연이 지면에 정착하여, 고무 지우개에 의한 소거성이 양호하므로, 널리 사용되고 있다(예를 들어, 일본 특개 2007-138031호 공보). 그러나, 소성 연필심은 결합재의 점토를 소결시키기 위해서 1,000℃ 부근의 가열이 필요하고, 에너지가 든다.

[0003] 또한, 종래의 비소성 연필심은, 왁스 또는 수지를 결합재로 하고 있어, 각종 무기계 또는 유기계 안료와 혼련하고, 압출 성형기 등에 의해 심(芯)상으로 성형 후, 필요에 따라서 건조 처리를 가하는 등으로 하여 제조된다(예를 들어, 일본 특개 2012-52109호 공보). 이러한 비소성 연필심은 결합재가 왁스 또는 수지이며, 강도가 부족한 것이다. 따라서, 선단이 날카로워진 경우, 필기시에 충분한 선단 강도는 얻을 수 없는 것이 있다. 또한, 고무 지우개에 의한 소거성은 거의 없다.

[0004] 한편, 결합재에 카르복시메틸 셀룰로오스염을 이용하는 것에 의해서, 비소성 연필심이 고습도 하에 있어서도 필기미(味) 및 착색성을 해치지 않고, 흡습에 의한 심의 팽창이 생기지 않게 되는 기술도 있다(일본 특개 평11-335617호 공보). 그렇지만, 흡습에 의한 강도 저하가 생기기 쉽다고 하는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원의 각 실시 태양은, 종래의 방법에서는 얻을 수 없었던, 선단이 날카로워져도 충분한 필기시의 강도가 있고, 흡습에 의한 열화가 적고, 소거성을 가지면서, 필기 묘선의 농도 향상과, 정착성의 향상을 양립시킨 비소성 연필심을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제1 태양의 비소성 연필심은, 수용성 고분자와, 가교제와, 분체를 포함하고, 상기 수용성 고분자는 카르복시메틸 셀룰로오스염, 전분, 폴리비닐알코올 및 크산탄 겜으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 가교제는 산, 폴리아미드 에폭시, 폴리아크릴 아미드, 티탄 알콕시드 및 글리옥살로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0007] 본원의 제2 태양의 비소성 연필심은, 상기 수용성 고분자가 카르복시메틸 셀룰로오스염이며, 상기 가교제가 산인 것을 특징으로 한다.

[0008] 본원의 제3 태양의 비소성 연필심은, 제2 태양의 구성에 더하여, 상기 산은, 유기산인 것을 특징으로 한다.

[0009] 본원의 제4 태양의 비소성 연필심은, 제3 태양의 구성에 더하여, 상기 유기산은, 고분자산인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본원의 제5 태양의 비소성 연필심은, 제1 태양으로부터 제4 태양까지의 어느 하나의 구성에 더하여, 상기 분체는, 체질제 및 안료 중의 적어도 한쪽인 것을 특징으로 한다.

[0011] 본원의 제6 태양의 비소성 연필심은, 제1 태양으로부터 제5 태양까지의 어느 하나의 구성에 더하여, 추가로 셀룰로오스를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본원의 제7 태양의 비소성 연필심은, 제1 태양으로부터 제6 태양까지의 어느 하나의 구성에 더하여, 성형 후의 심체는 다공질인 것을 특징으로 한다.

[0013] 본원의 제8 태양의 비소성 연필심의 제조 방법은, 수용성 고분자와, 가교제와, 분체와의 혼합물을 조제하는 공정, 및, 상기 혼합물을 심체로 성형하는 공정을 포함하고, 상기 성형하는 공정에 있어서, 상기 수용성 고분자와, 상기 가교제를 반응시켜 가교시키는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본원의 제9 태양의 비소성 연필심의 제조 방법은, 제8 태양의 구성에 더하여, 상기 수용성 고분자가 카르복시메틸 셀룰로오스염이며, 상기 가교제가 산인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본원의 각 실시 태양은, 상기와 같이 구성되어 있는 것으로, 종래의 방법에서는 얻을 수 없었던, 선단이 날카로워져도 충분한 필기시의 강도가 있고, 흡습에 의한 열화가 적고, 소거성을 가지면서, 필기 묘선의 농도 향상과, 정착성의 향상을 양립시킨 비소성 연필심을 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

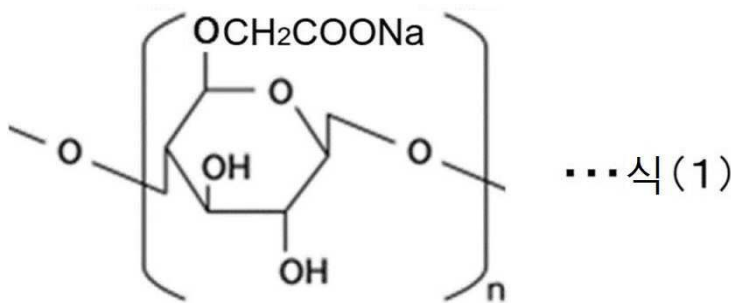
[0016] [도 1] 실시 형태의 비소성 연필심의 외관을 모식적으로 나타내는 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본원의 실시 형태의 비소성 연필심은, 수용성 고분자와, 가교제와, 분체를 포함하고, 상기 수용성 고분자는 카르복시메틸 셀룰로오스염, 전분, 폴리비닐알코올 및 크산탄 검으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 가교제는 산, 폴리아미드 에폭시, 폴리아크릴 아미드, 티탄 알콕시드 및 글리옥살로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 수용성 고분자가 카르복시메틸 셀룰로오스염이며, 상기 가교제가 산이다.

[0018] 카르복시메틸 셀룰로오스염이란, 셀룰로오스의 유도체로서, 셀룰로오스의 골격을 구성하는 글루코 피라노스 모노머의 히드록시기의 일부에 있어서, 수소(-H)가 카르복시메틸기(-CH₂COOH)로 치환된 카르복시메틸 셀룰로오스에 있어서, 이 카르복시메틸기의 말단의 수소 이온이 금속 이온으로 치환된 것을 말한다. 이 금속 이온으로서는, 예를 들어, 나트륨 이온, 칼륨 이온을 들 수 있다. 예를 들어, 하기 식(1)의 구조식으로 나타내는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨이 카르복시메틸 셀룰로오스염의 예로서 들 수 있다.

화학식 1



[0019] 산은, 유기산 또는 무기산의 어느 하나이어도 된다. 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨의 나트륨 이온이 산으로 치환됨으로써, 산(酸)형 카르복시메틸 셀룰로오스가 되고 불용화하여 흡습이 억제된다.

[0020] 본 실시 형태에 있어서의 분체는, 체질재 및 안료 중의 적어도 한쪽이다.

[0021] 체질재로서는, 종래의 비소성 연필심에 사용되고 있는 것이면, 특별히 한정되는 것이 아니고, 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 질화 붕소, 카올린, 탈크, 마이카, 탄산 칼슘 등의 백색계 체질재나, 고휘도 염료의 색상에 따라서는, 유색계의 체질재도 사용할 수 있고, 당연히 이러한 몇 종류(數種類)의 혼합물도 사용할 수 있다. 특히, 바람직하게는, 그 물성, 형상으로부터 질화 붕소, 카올린, 탈크를 들 수 있다.

[0022] 안료로서는, 예를 들어, 산화 티탄, 철흑, 카본 블랙, 감청, 군청, 청색 1호, 벵갈라, 황산화 철, 산화 크롬, 수산화 크롬, 산화 아연, 산화 지르코늄, 산화 코발트, 어린박(魚鱗屑), 옥시 염화 비스무스, 운모 티탄, 청색 2호, 청색 404호, 적색 2호, 적색 3호, 적색 102호, 적색 104호, 적색 105호, 적색 106호, DPP 레드, 황색 4호, 황색 5호, 녹색 3호 등의 안료 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로, 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있

다.

- [0024] 본 실시 형태에 있어서의 산은, 무기산 또는 유기산의 어느 하나이어도 되지만, 유기산인 것이 보다 바람직하다.
- [0025] 유기산은, 산성을 나타내는 유기 화합물의 총칭이며, 그의 대부분은, 포름산, 아세트산, 옥살산, 구연산, 주석산, 아크릴산 등의 카르복시산이다. 본 태양에서의 유기산으로서 이 카르복시산 중에, 탄화수소쇄에 이중 결합을 1개 이상 가지는, 아크릴산 등의 불포화 카르복시산이 바람직하다.
- [0026] 상기의 유기산은, 고분자산인 것이 바람직하다. 즉, 이 고분자산은, 상기의 유기산 중에, 복수 분자의 불포화 카르복시산 모노머가, 이중 결합 부분으로 중합화한 것이다. 예를 들어, 아크릴산($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)이 중합화하여 분자량이 25000 정도가 된 하기 식 2의 구조식으로 나타내는 폴리아크릴산을 들 수 있다.
- [0027] $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n \cdot \cdot \cdot$ 식(2)
- [0028] 여기서, 고분자산의 분자량에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 5000 이상, 1000000 이하인 것이 바람직하다. 분자량이 5000 이상인 것에 의해, 카르복시메틸 셀룰로오스산염을 구성하는 개개의 모노머의 나트륨 이온이 산으로 치환될 때, 폴리머끼리가 다수의 개소에서 가교되는 것으로 되어, 결합의 안정성이 향상한다. 한편, 분자량이 1000000 이하인 것에 의해, 분체와의 혼합이 용이해진다.
- [0029] 상기의 비소성 연필심은, 하기의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 즉, 카르복시메틸 셀룰로오스염과, 산과, 분체와의 혼합물을 조제하는 공정, 및, 상기 혼합물을 심체로 성형하는 공정을 포함하고, 상기 성형하는 공정에서, 상기 카르복시메틸 셀룰로오스염과, 상기 산을 반응시켜 가교시킨다.
- [0030] 예를 들어, 카르복시메틸 셀룰로오스염과, 산과, 분체를 혼련하여 혼합물을 조제한다. 이 때 필요에 따라서 용제를 첨가할 수도 있다. 조제에 의해 얻어진 혼합물을 풀러저형, 또는 스크루형 압출기로 연필심의 형상으로 압출 성형한다. 덧붙여, 용제를 이용하고 있는 경우는, 그 후 그 용제를 건조(약 40°C , 24시간) 제거한다. 이 성형에 의해, 도 1에 나타내는 바와 같은, 대략 원통 형상의 심체(11)를 갖는 비소성 연필심(10)을 얻을 수 있다. 성형 후의 심체는, 분체의 미시적 구조에 유래하는 세공을 가지는 다공질이다. 이 세공은, 그대로 있어도 되지만, $60\sim 80^\circ\text{C}$ 로 12시간 가열 후, 필요에 따라서 유지류 및/또는 왁스류를 함침시키는 것으로 해도 된다. 용제로서는, 메탄올, 에탄올 등 저급 알코올 또는 물 등을 이용한다.
- [0031] 이 유지류로서는, 상온에서 액상인 유상물, 예를 들어, 유동 파라핀, 스피들유, 실리콘유, α 올레핀 올리고머, 스쿠알렌 등을 적합하게 이용할 수 있다. 이들 중에서는, 특히 실리콘유가 양호하고, 디메틸 실리콘 오일, 메틸페닐 실리콘 오일, 메틸하이드로젠 실리콘 오일, 환상 디메틸 실리콘 오일, 폴리에테르 변성 실리콘 오일, 메틸스틸일 변성 실리콘 오일, 알킬 변성 실리콘 오일 등이 예시된다.
- [0032] 상기의 외, 보조 결합재로서, 폴리비닐알코올, 메틸 셀룰로오스 등의 각종 수용성의 유기 고분자 결합재를 사용할 수도 있다. 또한, 상기의 각 성분의 외, 추가로 셀룰로오스를 포함하는 것으로 해도 된다.
- [0033] 상기와 같은 제조 방법에 의해, 적어도 카르복시메틸 셀룰로오스염과, 산과, 분체를 혼련, 성형하여 이루어지는 비소성 연필심으로 하는 것에 의해서, 강도의 흡습 열화를 억제하여, 소거성을 가지는 비소성 연필심이 제조된다. 더하여, 필기 묘선의 농도 향상과, 정착성의 향상을 양립할 수 있다.
- [0034] **[실시예]**
- [0035] 이하, 각 실시예 및 비교예를 설명한다. 덧붙여, 이하의 각 실시예 및 각 비교예에서는, 흑연으로서 CSP(닛폰코쿠엔)를, 또한, 탈크로서 하이 마이크론 HE5(타케하라 카가쿠 코교)를 사용했다.
- [0036] [A] 실시예 1~실시예 9
- [0037] (1) 원재료
- [0038] 실시예 1~실시예 9 및 비교예 1 및 비교예 2의 비소성 연필심의 원재료는, 이하의 조성으로 했다.
- [0039] (1-1) 실시예 1
- [0040] 실시예 1의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 14 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F20LC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 폴리아크릴산(아쿠아릭 HL-415, 닛폰쇼쿠바이)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 덧붙여, 썬로

즈 F20LC의 25℃에 있어서의 1% 점성은 150~250 mPa·m이고, 에테르화도는 0.55~0.65였다.

[0041] (1-2) 실시예 2

[0042] 실시예 2의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 14 질량%로 했다. 또한, 전체량에 대한 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F10MC, 닛폰세이시)의, 함유량은 8 질량%로 했다. 또한, 전체량에 대한 산으로서의 폴리아크릴산(아쿠아릭 HL-415, 닛폰쇼쿠바이)의, 함유량은 8 질량%로 했다. 덧붙여, 썬로즈 F10MC의 25℃에 있어서의 1% 점성은 50~150 mPa·m이고, 에테르화도는 0.65~0.75였다.

[0043] (1-3) 실시예 3

[0044] 실시예 3의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 14 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 폴리아크릴산(아쿠아릭 HL-415, 닛폰쇼쿠바이)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 덧붙여, 썬로즈 F30MC의 25℃에 있어서의 1% 점성은 250~350 mPa·m이고, 에테르화도는 0.65~0.75였다.

[0045] (1-4) 실시예 4

[0046] 실시예 4의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 14 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F120MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 폴리아크릴산(아쿠아릭 HL-415, 닛폰쇼쿠바이)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 덧붙여, 썬로즈 F120MC의 25℃에 있어서의 1% 점성은 850~1,200 mPa·m이고, 에테르화도는 0.65~0.75였다.

[0047] (1-5) 실시예 5

[0048] 실시예 5의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 14 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F20HC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 폴리아크릴산(아쿠아릭 HL-415, 닛폰쇼쿠바이)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 덧붙여, 썬로즈 F20HC의 25℃에 있어서의 1% 점성은 150~250 mPa·m이고, 에테르화도는 0.80~1.00이었다.

[0049] (1-6) 실시예 6

[0050] 실시예 6의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 14 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 폴리아크릴산(아쿠아릭 AS-58, 닛폰쇼쿠바이)의, 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다.

[0051] (1-7) 실시예 7

[0052] 실시예 7의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 20 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 구연산의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다.

[0053] (1-8) 실시예 8

[0054] 실시예 8의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 20 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 옥살산의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다.

[0055] (1-9) 실시예 9

[0056] 실시예 9의 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 20 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다. 또한, 산으로서의 염산의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다.

[0057] (1-10) 비교예 1

[0058] 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 22 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다. 덧붙여, 비교예 1에서는, 산은 함유시키지 않았다.

[0059] (1-11) 비교예 2

[0060] 전체량에 대한 분체의 함유량은, 흑연을 70 질량%, 및, 탈크를 14 질량%로 했다. 또한, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)의, 전체량에 대한 함유량은 5 질량%로 했다. 덧붙여, 비교예 2에서는, 산 대신에 폴리아크릴산 나트륨(아쿠아릭 DL-522)을 이용하고, 그의 전체량에 대한 함유량은 8 질량%로 했다.

[0061] (2) 비소성 연필심의 제조

[0062] 상기의 실시예 1~실시예 9 및 비교예 1 및 비교예 2의 각각의 원재료를 혼련한 후, 플러저형, 또는 스크루형 압출기로 연필심의 형상으로 압출 성형하여, 비소성 연필심을 얻었다.

[0063] (3) 굴곡 강도 측정

[0064] 상기의 실시예 1~실시예 9 및 비교예 1 및 비교예 2의 각각의 비소성 연필심에 대해서, 굴곡 강도를 측정했다. 구체적으로는, 각 비소성 연필심에 대해서, 23℃의 온도 하, 지점간 40 mm인 3점 굴곡 강도를 측정하고, 절손(折損)했을 때의 압력(단위: MPa)을 구했다. 측정은, 제조 직후와, 제조로부터 72시간, 온도 35℃ 및 습도 80%의 환경 하에 방치한 후의 2회로 수행했다. 그 결과를, 하기 표 1에 나타내다. 덧붙여, 하기 표 1 중의 「강도 저하율」은, 제조 직후의 굴곡 강도를 X로 하고, 제조 3일 후의 굴곡 강도를 Y로 했을 때, 하기 식(3)에서 산출되는 수치 Z(%)이다.

[0065] $Z = (X-Y)/X \times 100 \cdots \text{식(3)}$

표 1

실시예 / 비교예	굴곡 강도 (MPa)		강도 저하율 (%)
	제조 직후	제조 3일 후	
실시예 1	39.8	28.9	27.4
실시예 2	48.0	38.2	20.5
실시예 3	44.8	35.6	20.6
실시예 4	42.5	37.3	12.2
실시예 5	34.3	31.9	7.0
실시예 6	36.6	27.6	24.5
실시예 7	17.0	10.6	37.6
실시예 8	21.3	16.5	22.7
실시예 9	15.0	12.0	20.1
비교예 1	35.0	14.8	57.7
비교예 2	33.8	5.6	83.5

[0066]

[0067] 우선, 원재료로서 산을 포함하지 않는 비교예 1에서는, 강도 저하율이 57.7%이고, 제조 직후의 굴곡 강도의 절반을 하회하는 결과가 되었다. 또한, 원재료로서 산 대신에 염(폴리아크릴산 나트륨)을 사용한 비교예 2에서는 추가로 강도 저하율이 83.5%이고, 굴곡 강도의 저하가 현저했다.

[0068] 이것에 비하여, 실시예 1~실시예 9의 비소성 연필심은 모두, 강도 저하율이 비교예를 하회했다. 특히 실시예 5에서는 강도 저하율이 7.0%이고, 거의 제조 직후의 굴곡 강도를 유지하고 있었다.

[0069] 상기의 결과, 실시예 1~실시예 9에서는, 카르복시메틸 셀룰로오스염이 산에 의해 산형 카르복시메틸 셀룰로오스가 되어 불용화하기 때문에, 공기 중의 수분과의 반응이 억제된 것이라고 추측된다. 추가로, 산으로서 고분자산을 사용했을 경우(실시예 1~실시예 5), 산에 의한 카르복시메틸 셀룰로오스염의 불용화에 더하여, 고분자의 직

쇄 부분과의 가교에 의해서도, 산형 카르복시메틸 셀룰로오스의 안정화를 도모되어 있다고 추측된다.

- [0070] [B] 실시예 10~실시예 18
- [0071] (4) 원재료
- [0072] 실시예 10~실시예 18 및 비교예 3~비교예 5의 비소성 연필심의 원재료는, 이하의 조성으로 했다. 덧붙여, 이하에 나타내는 질량% 표시는, 전체량에 대한 함유량이다.
- [0073] (4-1) 실시예 10
- [0074] 실시예 10은, 분체로서 흑연을 60 질량%, 수용성 고분자로서 전분(NSP-EA, 니치덴카가쿠. 이하 동일)를 5 질량% 및 폴리비닐알코올(PVA-105, 쿠라레. 이하 동일)를 5 질량%, 가교제로서의 고분자 유기산으로서 폴리아크릴산(아쿠아틱 HL-415, 닛폰쇼쿠바이. 이하 동일)를 5 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙(MA-100, 미즈비시 케미컬. 이하 동일)를 25 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0075] (4-2) 실시예 11
- [0076] 실시예 11은, 분체로서 흑연을 48 질량%, 수용성 고분자로서 폴리비닐알코올을 4 질량% 및 크산탄 검(에코 검, 고교 푸드&케미컬)을 4 질량%, 가교제로서 폴리아크릴산을 4 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 35 질량%, 금속 비누로서 스테아린산 비누(LI-ST, 닛토 카세이 코교. 이하 동일)를 5 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0077] (4-3) 실시예 12
- [0078] 실시예 12는, 분체로서 흑연을 47 질량%, 수용성 고분자로서 전분을 6 질량% 및 폴리비닐알코올을 6 질량%, 가교제로서 폴리아미드 에폭시(바이올렛 레진 650, 다오카 카가쿠 코교)를 6 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 35 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0079] (4-4) 실시예 13
- [0080] 실시예 13은, 분체로서 흑연을 45 질량% 및 탈크를 10 질량%, 수용성 고분자로서 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)을 3 질량%, 전분을 4 질량% 및 폴리비닐알코올을 4 질량%, 가교제로서 폴리아크릴산을 4 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 30 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0081] (4-5) 실시예 14
- [0082] 실시예 14는, 분체로서 흑연을 45 질량% 및 탈크를 10 질량%, 수용성 고분자로서 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)을 1 질량%, 전분을 4 질량% 및 폴리비닐알코올을 4 질량%, 가교제로서 폴리아크릴산을 4 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 30 질량%, 셀룰로오스 나노 섬유(TC-02X, 닛폰세이시)를 2 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0083] (4-6) 실시예 15
- [0084] 실시예 15는, 분체로서 흑연을 45 질량% 및 탈크를 10 질량%, 수용성 고분자로서 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)을 1 질량%, 전분을 4 질량% 및 폴리비닐알코올을 4 질량%, 가교제로서 폴리아크릴산을 4 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 30 질량%, 셀룰로오스 분말(KC프릭 W-400G, 닛폰세이시)을 2 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0085] (4-7) 실시예 16
- [0086] 실시예 16은, 분체로서 흑연을 47 질량%, 수용성 고분자로서 전분을 6 질량% 및 폴리비닐알코올을 6 질량%, 가교제로서 폴리아크릴 아미드(하마이드 PY, 하리마 카세이)를 6 질량% 함유하고, 그 외에 카본 블랙을 30 질량%, 금속 비누로서 스테아린산 비누를 5 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0087] (4-8) 실시예 17
- [0088] 실시예 17은, 분체로서 흑연을 50 질량% 및 탈크를 6 질량%, 수용성 고분자로서 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)을 2 질량%, 전분을 5 질량% 및 폴리비닐알코올을 5 질량%, 가교제로서 티탄 알콕시드(오르가틱스 TA-10, 마츠모토 파인케미칼)를 2 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 30 질량% 함유하는 조성으로 했다.

- [0089] (4-9) 실시예 18
- [0090] 실시예 18은, 분체로서 흑연을 50 질량% 및 탈크를 6 질량%, 수용성 고분자로서 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)을 2 질량%, 전분을 5 질량% 및 폴리비닐알코올을 5 질량%, 가교제로서 글리옥살(시약, 후지필름 와코준야쿠)을 2 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 30 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0091] (4-10) 비교예 3
- [0092] 비교예 3은, 분체로서 흑연을 60 질량% 및 탈크를 10 질량%, 수용성 고분자로서 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(썬로즈 F30MC, 닛폰세이시)을 5 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 25 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0093] (4-11) 비교예 4
- [0094] 비교예 4는, 분체로서 흑연을 60 질량% 및 탈크를 10 질량%, 가교제로서 카르폴리아크릴산을 5 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 25 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0095] (4-12) 비교예 5
- [0096] 비교예 5는, 분체로서 흑연을 55 질량% 및 탈크를 10 질량%, 수용성 고분자로서 전분을 5 질량% 및 폴리비닐알코올을 5 질량% 함유하고, 그 외에 안료로서 카본 블랙을 25 질량% 함유하는 조성으로 했다.
- [0097] (5) 비소성 연필심의 제조
- [0098] 상기의 실시예 10~실시예 18 및 비교예 3~비교예 5의 각각의 원재료를 혼련한 후, 플러저형, 또는 스크루형 압출기로 연필심의 형상으로 압출 성형하여, 비소성 연필심을 얻었다.
- [0099] (6) 굴곡 강도 측정
- [0100] 상기의 실시예 10~실시예 18 및 비교예 3~비교예 5의 각각의 비소성 연필심에 대해서, 상기 (3)과 같이 굴곡 강도를 측정했다. 그 결과를, 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

실시예 / 비교예	굴곡 강도 (MPa)		강도 저하율 (%)
	제조 직후	제조 3일 후	
실시예 10	30.8	30.3	1.6
실시예 11	44.2	44.1	0.3
실시예 12	32.2	29.5	8.5
실시예 13	55.5	51.1	7.9
실시예 14	30.9	29.5	4.7
실시예 15	59.2	58.5	1.2
실시예 16	22.8	20.7	9.3
실시예 17	24.0	22.1	7.7
실시예 18	15.7	14.7	6.1
비교예 3	32.2	15.3	52.5
비교예 4	18.5	6.1	66.9
비교예 5	29.3	20.5	30.0

[0101]

- [0102] 우선, 원재료로서 가교제를 포함하지 않는 비교예 3에서는, 강도 저하율이 52.5%이고, 제조 직후의 굴곡 강도의 절반을 하회하는 결과가 되었다. 동일하게 가교제를 포함하지 않는 비교예 5에서도, 강도 저하율이 30.0%이고, 제조 직후의 굴곡 강도의 7할까지 저하한다고 하는 결과가 되었다. 또한, 원재료로서 수용성 고분자를 포함하지 않는 비교예 4에서는, 강도 저하율이 66.9%이고, 제조 직후의 굴곡 강도의 3할 정도까지 저하한다고 하는 결과가 되었다.
- [0103] 이것에 비하여, 실시예 10~실시예 18의 비소성 연필심은 모두, 강도 저하율이 비교예를 현저하게 하회했다. 특히 실시예 5에서는 강도 저하율이 0.3%이고, 거의 제조 직후의 굴곡 강도를 유지하고 있었다.
- [0104] 상기의 결과, 실시예 10~실시예 18에서는, 수용성 고분자가 가교제에 의해 불용화하기 때문에, 공기 중의 수분과의 반응이 억제되어, 강도 저하도 억제되었다고 추측된다. 추가로, 산으로서 고분자 유기산을 사용했을 경우(실시예 10, 실시예 11 및 실시예 13~실시예 15), 산에 의한 수용성 고분자의 불용화에 더하여, 고분자의 직쇄 부분과의 가교에 의해서도, 수용성 고분자의 안정화가 도모되어 있다고 추측된다.
- [0105] (7) 선단 강도
- [0106] 심 선단 형상은, 심을 각도 $17\pm 1^\circ$ 의 원뿔형으로 깎은 다음, 그 선단을 0.6 ± 0.1 mm의 원뿔대(台)로 하고, 선단 형상이 찌그러지지 않은 것을 확인했다. 이와 같이 선단을 정돈한 연필축을 전용 고정 치구에 60° 로 유지했다. 그리고, 10 mm/min의 속도로 하중을 더하여, 선단이 빠졌을 때의 하중을 측정하여 선단 강도치로 했다. 덧붙여, 하중이 0.7 N 이상 급격하게 감소했을 경우, 심이 빠졌다고 판단했다.
- [0107] (8) 기계 필기 마모량
- [0108] JIS S 6006 8.7 필기 농도에서 규정된 레코드식의 기계 필기 측정을 실시하여, 비소성심의 기계 필기 마모량을 산출했다.
- [0109] (9) 묘선 농도
- [0110] JIS S 6006 8.7 필기 농도에서 규정된 방법에 있어서, 측색계를 이용하여 화선 필기 묘선의 농도를 측정했다.
- [0111] (10) 결과
- [0112] 상기의 선단 강도, 기계 필기 마모량 및 묘선 농도의 측정 결과를, 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

실시예 / 비교예	선단 강도 (N)	기계 필기 마모량 (mm)	묘선 농도
실시예 10	5.0	1.67	0.409
실시예 11	5.5	1.73	0.420
실시예 12	5.5	1.76	0.391
실시예 13	6.1	2.29	0.593
실시예 14	4.4	2.17	0.557
실시예 15	6.3	1.96	0.528
실시예 16	4.0	2.57	0.602
실시예 17	3.6	2.67	0.664
실시예 18	3.0	3.04	0.673
비교예 3	4.8	1.52	0.566
비교예 4	2.5	—	—
비교예 5	4.2	1.13	0.235

[0113]

[0114] 상기 표 3에 나타난 결과로부터, 각 실시예의 배합에 관해서 실용상 문제가 없는 선단 강도, 필기 품질 및 묘선 농도를 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0115] 본 발명은, 비소성의 연필심으로서 이용 가능하다.

도면

도면1

