



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117322
(43) 공개일자 2022년08월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09D 11/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7025195</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2020년12월15일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년07월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/046737</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/131899
국제공개일자 2021년07월01일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2019-233245 2019년12월24일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
미쓰비시 엔피즈 가부시키키가이샤
일본국 도쿄 시나가와구 히가시오히 5 초메 23-37</p> <p>(72) 발명자
오구라 고스케
일본국 도쿄도 시나가와구 히가시오히 5초메 23-37 미쓰비시 엔피즈 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
특허법인태평양</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **수성 볼펜용 잉크 조성물**

(57) 요약

안료를 내포하는 착색 수지 입자를 이용한 수성 볼펜용 잉크 조성물로서도, 높은 필기 각도 혹은 고하중 조건 하에서의 필기에 있어서 묘선이 스킵하는 현상의 발생이 없고, 필기 불량이 발생하기 어려운 수성 볼펜용 잉크 조성물을 제공한다. 본 형태의 수성 볼펜용 잉크 조성물로서는, 적어도, 평균 입자 지름이 0.3~2 μ m이며, 안료를 내포하는 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물을 함유하는 것을 들 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

적어도, 평균 입자 지름이 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ 이며, 안료를 내포하는 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수성 볼펜용 잉크 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

안료가 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 수성 볼펜용 잉크 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물의 함유량이, 잉크 조성물 전량에 대해서, $0.05 \sim 5$ 질량%인 것을 특징으로 하는 수성 볼펜용 잉크 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서에는, 안료를 내포하는 우레탄계 착색 수지 입자를 함유하는 수성 볼펜용 잉크 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 필기구용 잉크 등의 색제로서, 안료를 내포한 수지 입자를 이용하는 것은 지금까지 수많은 시도가 이루어져 오고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 염료 또는 안료를 마이크로 캡슐벽막에 내포한 마이크로 캡슐 안료로 이루어지는 착색 수지 입자를 이용한 수성 잉크 조성물이 개시되어 있다.

[0004] 상기 특허문헌 1 등에 이용되고 있는 안료를 내포한 착색 수지 입자는, 분산이 용이하여, 혼색해도 안정되어 있다고 하는 뛰어난 특성을 가지는 한편으로, 수성 볼펜용 잉크 조성물로서 이용했을 경우, 높은 필기 각도 혹은 고하중 조건 하에서의 필기에 있어서, 볼과 볼수좌(受座) 간에 안료를 내포한 착색 수지 입자가 개재하여, 볼의 회전이 저해되어, 묘선이 스킵하는 것에 의해 필기 불량이 되는 현상이 발생하기 쉬운 등의 과제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특개 2010-150337호 공보(특허 청구의 범위, 실시예 등)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시는, 상기 종래 기술의 과제 등을 감안하고, 이것을 해소하려고 하는 것으로, 안료를 내포하는 착색 수지 입자를 이용한 수성 볼펜용 잉크 조성물에 있어서, 높은 필기 각도 혹은 고하중 조건 하에서의 필기에 있어서도 묘선이 스킵하는 현상의 발생이 없고, 필기 불량이 발생하기 어려운 수성 볼펜용 잉크 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, 상기 종래의 과제 등을 감안하여, 열심히 연구를 수행한 결과, 적어도, 평균 입자 지름이 소정의

범위가 되는 특정의 착색 수지 입자와, 특정의 성분을 함유하는 것에 의해, 상기 목적의 수성 볼펜용 잉크 조성물이 얻어지는 것을 찾아내어, 본 개시를 완성하기에 이르렀던 것이다.

[0008] 즉, 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 적어도, 평균 입자 지름이 0.3~2 μ m인 안료를 내포하는 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 안료는 카본 블랙인 것이 바람직하다.

[0010] 상기 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물의 함유량이 잉크 조성물 전량에 대해서, 0.05~5 질량%인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0011] 본 개시에 의하면, 안료를 내포하는 착색 수지 입자를 이용한 수성 볼펜용 잉크 조성물이어도, 높은 필기 각도 혹은 고하중 조건 하에서의 필기에 있어서 묘선이 스킵하는 현상의 발생이 없고, 필기 불량이 발생하기 어려운 수성 볼펜용 잉크 조성물이 제공된다.

[0012] 본 명세서에 있어서, 전술의 일반적인 설명 및 후술의 상세한 설명의 모두는, 예시적 및 설명적인 것이며, 특허 청구의 범위에 기재되어 있는 본 개시를 제한하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에, 본 개시의 적어도 몇개의 실시 형태에 대하여 자세하게 설명한다. 단, 본 개시의 기술적 범위는 하기에 서 상술하는 각각의 실시의 형태로 한정되지 않고, 특허 청구의 범위에 기재된 발명과 그 균등물에 미치는 점에 유의하기 바란다.

[0014] 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 적어도, 평균 입자 지름이 0.3~2 μ m인 안료를 내포하는 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0015] <안료>

[0016] 본 개시에서 이용하는 우레탄계 착색 수지 입자에 내포하는 안료로서는, 그 종류에 대해서는 특별히 제한은 없고, 필기구용 수성 잉크 조성물 등에 관용 되고 있는 무기계 및 유기계 안료 중에서 임의의 것을 사용할 수 있다.

[0017] 무기계 안료로서는, 예를 들면, 카본 블랙이나, 산화 티탄, 산화 아연, 산화 철, 산화 크롬, 군청 등을 들 수 있다.

[0018] 또한, 유기계 안료로서는, 예를 들면, 아조 레이크, 불용성 아조 안료, 킬레이트 아조 안료, 프탈로시아닌 안료, 페릴렌 및 페리논 안료, 안트라퀴논 안료, 퀴나크리돈 안료, 염료 레이크, 니트로 안료, 니트로소 안료 등을 들 수 있고, 이들은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0019] 카본 블랙을 내포한 착색 수지 입자를 이용한 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 전술의 묘선이 스킵하는 현상이 특히 생기기 쉽기 때문에, 본 개시의 효과를 우위에 발휘할 수 있다.

[0020] 이들 안료의 착색 수지 입자 중에 있어서의 함유량은, 5~40 질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 10~35 질량%, 특히 바람직하게는 12~25 질량%가 바람직하다.

[0021] 이 안료(a)의 함유량이, 5 질량% 미만이면, 착색력이 부족하고, 필기 묘선의 시인성이 저하하는 경우가 있고, 한편, 40 질량%를 넘으면, 안료량이 과다가 되어, 색재현성이 악화되는 경우가 있다.

[0022] <우레탄계 착색 수지 입자>

[0023] 본 개시에서 이용하는 우레탄계 착색 수지 입자는, 적어도, 상술의 안료를 내포한 마이크로 캡슐 안료로 구성할 수 있고, 예를 들면, 적어도 상기 안료를 포함하는 것을, 소정의 입자 지름이 되도록, 마이크로 캡슐화, 구체적으로는, 벽막 형성 물질(벽재)로 구성되는 쉘층(각체)에 내포하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0024] 또한, 본 개시의 우레탄계 착색 수지 입자에 있어서, 상술의 안료와 함께, 시너지스트(안료 유도체)를 내포한 마이크로 캡슐 안료로 구성해도 되는 것이다.

[0025] 이용하는 시너지스트(안료 유도체)는, 우레탄계 착색 수지 입자의 형성 시에 안료가 우레탄계 수지 입자 중에 들어오기 쉽게 하기 위해서, 또한, 우레탄계 착색 수지 입자 중에서는 안료의 탈락을 하기 어렵게 하기 위해서

바람직한 태양으로 이용하는 것이고, 안료와 마찬가지로의 구조를 가지는 유도체이며, 안료와 강한 상호작용을 가지는 화합물이다. 또한, 우레탄계 착색 수지 입자의 제작 시에, 바람직하게 이용하는 후술의 분산제와도 강한 상호작용을 가지는 것이다.

[0026] 우레탄계 착색 수지 입자 중에 안료 외, 시너지스트를 적어도 포함함으로써, 시너지스트는 안료와 마찬가지로의 구조(공통의 골격)를 가지기 때문에 안료 표면에 흡착하면서, 상기 시너지스트는 우레탄계 착색 수지 입자의 수지에 흡착하게 되어, 안료가 우레탄계 수지 입자 중에 들어오기 쉬워지고, 또한, 탈락하기 어려워지는 작용을 가지는 것이 된다.

[0027] 이러한 시너지스트의 상호작용은, 반데르발스힘으로 되어 있지만, 색소 골격의 플랫하고 넓은 면 전체에 작용하기 때문에 강고하고 실용적인 흡착을 달성할 수 있는 것이라고 추측된다. 덧붙여, 통상 시너지스트는 액체 매체 중에서의 안료의 분산 보조제로서 이용되고 있지만, 본 개시에서는 형성하는 우레탄계 착색 수지 입자 내에 안료와 함께 함유시키는 것에 의해, 본 개시의 효과를 더욱 발휘하게 할 수 있는 것이 된다.

[0028] 이용할 수 있는 시너지스트로서는, 이용하는 안료에 의해 최적의 시너지스트를 이용할 수 있고, 안료의 색, 구체적으로는, 카본 블랙, 옐로우 안료용, 아조 안료용, 프탈로시아닌 안료용의 시너지스트의 시판품을 이용할 수 있고, 상기 시판품으로서, 산성 관능기를 가지는 것으로서, 루브리졸사 제의 솔스퍼스 5000(프탈로시아닌 안료 유도체), 솔스퍼스 12000(프탈로시아닌 안료 유도체), 솔스퍼스 22000(아조 안료 유도체)이나, 빅케미·재팬사 제의 BYK-SYNERGIST2100(프탈로시아닌 안료 유도체), BYK-SYNERGIST2105(옐로우 안료 유도체)나, BASF 재팬 카부시기가이사제의 EFKA6745(프탈로시아닌 안료 유도체), EFKA6750(아조 안료 유도체), 분산자이료 켄큐쇼사제의 Synergist Yellow-8020, 8404, 9043, 4827(옐로우 안료 유도체); Synergist Red-3953, 4327, 4474, 4858, 4966, 5507, 5525, 5909, 6006, 6547(아조 안료 유도체); Synergist Blue-6831, 7215, 7438, 7854, 0785, 0785 A(프탈로시아닌 안료 유도체); Synergist Violet-6965, 7349, 7572, 7988(프탈로시아닌 안료 유도체) 등을 들 수 있고, 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0029] 이들 시너지스트의 우레탄계 착색 수지 입자 중에 있어서의 함유량은, 바람직하게는, 이용하는 안료종 및 그 사용량에 의해 변동하는 것이고, 시너지스트의 함유 효과, 본 개시의 효과를 적합하게 발휘하게 하는 점으로부터, 이용하는 안료와 시너지스트는 일정한 배합 비율이 되는 것이 바람직하고, 시너지스트/안료의 질량비를 0.01~0.2로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 0.05~0.15로 하는 것이 바람직하다. 이 시너지스트/안료의 질량비가 0.01 이상으로 하는 것에 의해 착색 수지 입자 중에서의 안료의 탈락을 하기 어렵게 하고, 한편, 이 질량비를 0.2 이하로 하는 것에 의해 우레탄계 착색 수지 입자 중에서의 안료의 응집을 억제하여, 필기감의 저하를 억제하게 된다.

[0030] 본 개시의 우레탄계 착색 수지 입자는, 적어도, 상술의 안료를 포함하는 것, 또는, 상술의 안료, 시너지스트를 포함하는 것을, 소정의 입자 지름이 되도록, 마이크로 캡슐화하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0031] 마이크로 캡슐화법으로서, 예를 들면, 계면중합법, 계면중축합법, insitu 중합법, 액중 경화 피복법, 수용액으로부터의 상분리법, 유기 용매로부터의 상분리법, 용해 분산 냉각법, 기중 현탁 피복법, 스프레이 드라이닝법 등을 들 수 있다.

[0032] 본 개시에서는, 제작의 용이의 점, 내포하는 성분량을 많이 하는 것이 가능한 것, 또한 내포 성분의 종류의 제한이 적은, 재분산성이 뛰어나다고 하는 이유로부터, 마이크로 캡슐을 구성하는 수지 성분(셀 성분)이, 우레탄, 우레아, 혹은 우레아우레탄 등의 우레탄계 수지로부터 구성되는 것이다.

[0033] 이 셀층의 형성에 이용되는 우레탄(폴리우레탄 수지), 우레아(폴리우레아 수지), 우레아우레탄(폴리우레아 수지/폴리우레탄 수지)은, 이소시아네이트 성분과 아민 성분 또는 알코올 성분 등과 반응하여 형성되는 것이다.

[0034] 이용할 수 있는 이소시아네이트 성분으로서, 예를 들면, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리머릭 디페닐메탄 디이소시아네이트, 수첨 디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸 디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 트랜스시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 디페닐에테르 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 수첨 크실렌 디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트 카프로산, 테트라메틸-m-크실렌 디이소시아네이트, 테트라메틸-p-크실렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트 페닐) 티오포스페이트, 이소시아네이트 알킬 2,6-디이소시아네이트 카프로네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아네이트-4-이소시아네이트 메틸옥탄, 1,3,6-헥사메틸렌 트리이소시아네이트, 비시클로헥

탄 트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

- [0035] 또한, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 나프탈렌-1,4-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 크실렌-1,4-디이소시아네이트, 4,4'-디페닐프로판 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌-1,2-디이소시아네이트, 부틸렌-1,2-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,2-디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트, 4,4',4'-트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 톨루엔-2,4,6-트리이소시아네이트 등의 트리이소시아네이트, 4,4'-디메틸디페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트 등의 테트라이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 트리메틸올프로판의 부가물, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트와 트리메틸올프로판의 부가물, 크실렌 디이소시아네이트와 트리메틸올프로판의 부가물, 톨릴렌 디이소시아네이트와 헥산트리올의 부가물 등의 이소시아네이트 프리폴리머 등을 들 수 있다. 이들 이소시아네이트 성분은 단독으로 이용해도 되고, 혼합하여 이용해도 된다.
- [0036] 이용할 수 있는 아민 성분으로서는, 구체적으로는, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디아미노시클로헥산, 피페라진, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜탄민, 이미노비스프로필아민, 디아미노에틸에테르, 1,4-디아미노부탄, 펜타메틸렌디아민, 2-메틸피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 2-히드록시트리메틸렌디아민, 디에틸아미노프로필아민, 디아미노프로필아민, 디아미노프로판, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 크실렌디아민 등의 지방족계 아민, m-페닐렌디아민, 트리아미노벤젠, 3,5-톨릴렌디아민, 디아미노디페닐아민, 디아미노나프탈렌, t-부틸톨루엔디아민, 디에틸톨루엔디아민, 디아미노페놀 등을 들 수 있다. 그 중에서도 페닐렌디아민, 디아미노페놀, 트리아미노벤젠 등의 방향족계 아민이 바람직하다.
- [0037] 이용할 수 있는 알코올 성분으로서는, 구체적으로는, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 카테콜, 레조르시놀, 히드로퀴논 등의 수산기를 2개 이상 가지는 폴리올 등을 들 수 있다. 이들 알코올 성분은 단독으로 이용해도 되고, 혼합하여 이용해도 된다. 또한 알코올 성분과 아민 성분을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0038] 이들 우레탄, 우레아, 혹은 우레아우레탄에 의한 우레탄계에 의한 셀층의 형성으로서는, 예를 들면, 1) 우레탄, 우레아 및 우레탄우레아의 가운데 적어도 1개의 모노머 성분과, 안료 성분을 분산시켜 계면중합으로 셀층을 형성하거나, 혹은, 2) 이소시아네이트 성분을 포함하는 유상 성분(유성상)을, 수계 용매(수성상) 중에 분산시켜 유화액을 조정하는 유화 공정과, 유화액에 아민 성분 및 알코올 성분의 가운데 적어도 1개를 첨가하고 계면 중합을 수행하는 계면 중합 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0039] 상기 2)의 제조 방법에 있어서, 유화액의 조정에 즈음해서는, 용제를 이용할 수 있다. 예를 들면, 페닐글리콜, 벤질알코올, 에틸렌글리콜 모노벤질에테르, 아세트산 에틸, 알킬설포산 페닐에스테르, 프탈산 에틸헥실, 프탈산 트리데실, 트리멜리트산 에틸헥실, 디에틸렌글리콜 디벤조에이트, 다프로필렌글리콜 디벤조에이트, 액상의 크실렌 수지 등을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다.
- [0040] 한편, 상기 유성상을 유화시키기 위해서 사용하는 수성상에는, 미리 보호 콜로이드를 함유시켜도 된다. 보호 콜로이드로서는, 수용성 고분자를 사용할 수 있고, 공지의 음이온성 고분자, 비이온성 고분자, 양성 고분자 중에서 적절히 선택할 수 있지만, 폴리비닐알코올, 젤라틴 및 셀룰로오스계 고분자 화합물을 포함시키는 것이 특히 바람직하다.
- [0041] 또한, 수성상에는, 계면활성제를 함유시켜도 된다. 계면활성제로서는, 음이온성 또는 비이온성의 계면활성제 중에서, 상기 보호 콜로이드와 작용하여 침전이나 응집을 일으키지 않는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 바람직한 계면활성제로서는, 알킬벤젠 설포산 소다(예를 들면, 라우릴 황산 나트륨), 설포숙신산 디옥틸 나트륨염, 폴리알킬렌글리콜(예를 들면, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르) 등을 들 수 있다.
- [0042] 상기와 같이 하여 제작된 유성상을 수성상에 가하고, 기계력을 이용하여 유화한 후, 필요에 따라서 계의 온도를 상승시키는 것에 의해 유성 액적계면에서 계면 중합을 일으켜, 입자화할 수 있다. 또한, 동시 혹은 계면 중합 반응 종료 후, 탈용매를 수행할 수 있다. 캡슐 입자는, 계면 중합 반응 및 탈용매를 수행한 후, 입자를 수성상으로부터 분리, 세정한 후, 건조하는 것 등에 의해 얻어진다.
- [0043] 본 개시에서는, 상기 각 형성 수단으로 셀층을 형성하는 것에 의해, 적어도 안료를 내포한 마이크로 캡슐 안료로 이루어지는 우레탄계 착색 수지 입자, 또는, 적어도 안료와 시너지스트를 내포한 마이크로 캡슐 안료로 이루어지는 우레탄계 착색 수지 입자를 얻어지는 것이다.

- [0044] 본 개시에 있어서, 적어도 안료의 함유량, 시너지스트를 이용하는 경우의 함유량은, 분산성, 비중, 입자 지름을 임의로 컨트롤하는 점, 발색성 등에서 변동하는 것이지만, 제조 시에 이용하는 상기 수상 성분(물, PVA), 유상 성분(용제) 등은 우레탄계 착색 수지 입자로 했을 경우에는 실질적으로 잔존하지 않는 것이 되므로, 우레탄계 착색 수지 입자의 제조 시에 이용하는 각 원료(안료, 시너지스트, 분산제, 수지 성분 등)를, 상술의 안료, 시너지스트, 분산제, 수지 성분(잔부)을 적합한 범위에서 조정하고 중합하는 것 등에 의해, 각 성분이 상기 소정의 바람직한 범위가 되는 우레탄계 착색 수지 입자를 얻어지게 된다.
- [0045] 이들 우레탄계 착색 수지 입자는, 착색력, 분산 안정성 등의 점으로부터, 평균 입자 지름이 0.3~2 μ m가 되는 것이 사용되고, 바람직하게는, 0.5~1.5 μ m의 사용이 바람직하다.
- [0046] 본 개시(후술하는 실시예를 포함한다)에 있어서, 「평균 입자 지름」이란, 레이저 회절법으로 측정되는 체적 기준에 의해 산출된 입도 분포의 체적 누적 50%시의 입자 지름(D50)의 값이다. 여기서, 레이저 회절법에 의한 평균 입자 지름의 측정은, 예를 들면, 닛키소 가부시키가이사의 입자 지름 분포 해석 장치 HRA9320-X100를 이용하여 수행할 수 있다.
- [0047] 이들 우레탄계 착색 수지 입자의 함유량은, 잉크 조성물 전량에 대해서, 3~30 질량%(이하, 간단하게 「%」라고 한다)로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 10~30%로 하는 것이 바람직하다. 이 우레탄계 착색 수지 입자의 함유량이 3% 미만이면, 바람직한 묘선 농도를 얻을 수 없게 되고, 또한, 30%를 넘으면, 필기감이 무거워지거나, 묘선에 끊김이 생기기 쉬워져, 바람직하지 않다.
- [0048] 본 개시에서 이용하는 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물은, 본 개시의 효과를 발휘시키기 위해서 함유하는 것이다. 이용할 수 있는 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물로서는, 시판품인, 데모르 N, 데모르 RN, 데모르 RN-L, 데모르 T, 데모르 T-45[이상, 카오(주) 제: β -나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물 나트륨 염], 셀프로 110 P[다이이치 코교 세이야쿠(주) 제: 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물], 폴파인 510-AN[타케모토 유시(주) 제: 알킬 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물], 후로릭 PS[(주) 후로릭제: 알킬 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물], 타모르 NN9401[BASF사 제: 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물 나트륨 염] 등의 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0049] 상기 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물은 산 타입과 알칼리 금속, 암모늄, 유기 아민 등의 염 타입이 있고, 어느 쪽이나 사용할 수 있다.
- [0050] 이들 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물의 함유량은, 잉크 조성물 전량에 대해서, 바람직하게는, 0.04~5.5%, 더욱 바람직하게는, 0.05~5%, 특히 바람직하게는, 0.3~3%로 하는 것이 바람직하다.
- [0051] 이 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물의 함유량이 0.05% 미만이면, 본 개시의 효과를 발휘할 수 없는 경우가 있고, 한편, 5%를 넘으면, 잉크의 경시 안정성이 저하하는 경우가 있다.
- [0052] <수성 불용용 잉크 조성물>
- [0053] 본 개시의 수성 불용용 잉크 조성물에는, 적어도, 상술의 평균 입자 지름이 0.3~2 μ m인 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 것이고, 그 외에, 수용성 용제를 함유할 수 있고, 또한, 상기 우레탄계 착색 수지 입자 이외에 범용의 착색제를 필요에 따라서 함유할 수 있다.
- [0054] 이용할 수 있는 수용성 용제로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 3-부틸렌글리콜, 티오 디에틸렌글리콜, 글리세린 등의 글리콜류나, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다. 이 수용성 용제의 함유량은, 잉크 조성물 전량에 대해서, 5~40 %로 하는 것이 바람직하다.
- [0055] 이용할 수 있는 착색제로서는, 수용성 염료나, 본 개시의 효과를 해치지 않는 범위에서 안료, 예를 들면, 무기 안료, 유기 안료 등도 적당량 필요에 따라서 사용할 수 있다.
- [0056] 수용성 염료로서는, 직접 염료, 산성 염료, 식용 염료, 염기성 염료의 어느 하나도 본 개시의 효과를 해치지 않는 범위에서 적당량 이용할 수 있다.
- [0057] 본 개시의 수성 불용용 잉크 조성물에는, 적어도, 상기 평균 입자 지름이 0.3~2 μ m인 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 것으로, 상기 착색 수지 입자 이외의 착색제, 수용성 용제의 외, 잔부로서 용매인 물(수도물, 정제수, 증류수, 이온 교환수, 순수 등) 외, 본 개시의 효과를 해치지 않는 범위에서, 분산제, 윤활제, 증점제, pH조정제, 방청제, 방부제 혹은 방균제 등을 적절히 함유할 수 있다.

- [0058] 이용할 수 있는 분산제로서는, 비이온, 음이온 계면활성제나 수용성 수지가 이용된다. 바람직하게는 수용성 고분자가 이용된다.
- [0059] 이용할 수 있는 윤활제로서는, 안료의 표면 처리제로도 이용되는 다가 알코올의 지방산 에스테르, 당의 고급 지방산 에스테르, 폴리옥시 알킬렌 고급 지방산 에스테르, 알킬 인산 에스테르 등의 비이온계나, 인산 에스테르, 고급 지방산 아미드의 알킬 설포산 염, 알킬 아릴 설포산 염 등의 음이온계, 폴리알킬렌글리콜의 유도체나 폴리에테르 변성 실리콘 등을 들 수 있다.
- [0060] 이용할 수 있는 증점제로서는, 예를 들면, 합성 고분자, 셀룰로오스 및 다당류로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종이 바람직하다. 구체적으로는, 아라비아 검, 트라가칸트 검, 구아 검, 로커스트 빈 검, 알긴산, 카라기난, 젤라틴, 크산탄 검, 웰란 검, 숙시노글리칸, 다이유탄 검, 텍스트란, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 카복시메틸 셀룰로오스, 전분 글리콜산 및 그의 염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 메틸 에테르, 폴리 아크릴산 및 그의 염, 폴리에틸렌 옥사이드, 아세트산 비닐과 폴리비닐피롤리돈의 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체 및 그의 염 등을 들 수 있다.
- [0061] pH조정제로서는, 암모니아, 요소, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민이나, 트리폴리인산 나트륨, 탄산나트륨 등의 탄산이나 인산의 알칼리 금속염, 수산화 나트륨 등의 알칼리 금속의 수화물 등을 들 수 있다. 또한, 방청제로서는, 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 디시클로헥실암모늄 나이트라이트, 사포니류 등, 방부제 혹은 방균제로서는, 페놀, 나트륨 오마딘, 벤조산 나트륨, 티아졸린계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 분산제, 윤활제, 증점제, pH조정제, 방청제, 방부제 혹은 방균제 등의 각 성분은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 이들 시판품이 있으면 그것을 사용할 수 있다.
- [0063] 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 적어도, 상기 평균 입자 지름이 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ 인 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설포산 포르말린 축합물과, 수용성 용제, 그 외의 각 성분을 볼펜용 잉크의 용도에 따라서 적절히 조합하여, 호모 믹서, 호모지나이저 혹은 디스퍼 등의 교반기에 의해 교반 혼합하는 것에 의해, 추가로 필요에 따라서, 여과나 원심분리에 의해서 잉크 조성물 중의 조대 입자를 제거하는 것 등에 의해서 수성 볼펜용 잉크 조성물을 조제할 수 있다.
- [0064] 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 다른 수성 잉크 조성물의 제조 방법과 비교해서 특별히 변하는 것은 없이 제조할 수 있다.
- [0065] 즉, 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 적어도, 상기 평균 입자 지름이 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ 인 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설포산 포르말린 축합물과, 수용성 용제, 그 외의 각 성분을 믹서 등, 추가로, 예를 들면, 강력한 전단을 가할 수 있는 비즈 밀, 호모 믹서, 호모지나이저 등을 이용하여 교반 조건을 적합한 조건으로 설정 등 하여 혼합 교반하는 것에 의해서, 수성 볼펜용 잉크 조성물을 제조할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물의 pH(25℃)는, 사용성, 안전성, 잉크 자신의 안정성, 잉크 수용체와의 매칭성의 점으로부터 pH조정제 등에 의해 5~10으로 조정되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 6~9.5로 하는 것이 바람직하다.
- [0067] 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 볼펜 팁 등의 펜촉부를 구비한 볼펜에 탑재된다.
- [0068] 본 개시에 있어서의 수성 볼펜으로서는, 예를 들면, 상기 조성의 수성 볼펜용 잉크 조성물을 직경이 $0.18\sim 2.0\text{mm}$ 의 볼을 구비한 볼펜용 잉크 수용체(리필)에 수용하면서, 상기 잉크 수용체 내에 수용된 수성 잉크 조성물과는 상용성이 없고, 또한, 상기 수성 잉크 조성물에 대해서 비중이 작은 물질, 예를 들면, 폴리부텐, 실리콘 오일, 광유 등이 잉크 추종체로서 수용되는 것을 들 수 있다. 직경이 상기 범위의 볼을 구비한 것이면, 이용하는 수성 볼펜의 구조 등은, 특별히 한정되지 않고, 특히, 상기 수성 잉크 조성물을 폴리프로필렌제 튜브의 잉크 수용관에 충전하고, 선단의 스테인레스 팁(볼은 초강 합금)을 가지는 리필의 수성 볼펜으로 완성한 것이 바람직하다.
- [0069] 추가로, 축통 자체를 잉크 수용체로 하여 상기 축통 내에 상기 구성의 수성 볼펜용 잉크 조성물을 충전한 컬렉터-구조(잉크 유지 기구)를 구비한 직액식의 볼펜이어도 되는 것이다.
- [0070] 이와 같이 구성되는 본 개시의 수성 볼펜용 잉크 조성물에 있어서는, 적어도, 상기 평균 입자 지름이 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ 인, 안료를 내포하는 우레탄계 착색 수지 입자와, 나프탈렌 설포산 포르말린 축합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 것이고, 높은 필기 각도 혹은 고하중 조건 하에서의 필기에 있어서, 볼과 볼수좌에 개재하는 안료를 내포

한 우레탄계 착색 수지 입자의 분산 상태가 향상하는 것에 의해, 볼의 회전이 저해되지 않고, 묘선이 스킵하는 현상의 발생이 없고, 필기 불량 발생하기 어렵고, 묘선 품위가 뛰어난 수성 볼펜용 잉크 조성물을 얻어지게 된다.

[0071] [실시에]

[0072] 다음에, 이용하는 우레탄계 착색 수지 입자의 제조에 1~2, 수성 볼펜용 잉크 조성물의 실시예 1~5 및 비교예 1~2에 의해 본 개시를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시는 하기 실시예 등으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 제조예 1~2에서 얻은 착색 수지 입자 등의 평균 입자 지름(D50: μm)은, 닛키소 카부시킴이사의 입자 지름 분포 해석 장치 HRA9320-X100를 이용하여 측정했다.

[0073] [제조예 1: 우레탄계 착색 수지 입자 A의 제조]

[0074] 유상 용액으로서, 에틸렌글리콜 모노벤질에테르 11.6부와 분산제(DISPERBYK-111, 빅케미·재팬사 제) 1.8부를 60℃로 가온하면서, 안료(카본 블랙, Cabot Mogul L, 캐보트사 제) 2.0부와, 시너지스트(프탈로시아닌 안료 유도체, 솔스퍼스 5000, 루브리졸사 제) 0.2부를 가하고 충분히 분산시켰다. 그 다음에, 여기에 프리폴리머로서의 크실렌 디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가물(타케네이트 D110N, 미즈이 카가쿠사 제) 9.0 질량부를 가하여, 유상 용액을 제작했다. 수상 용액으로서, 증류수 600 질량부를 60℃로 가온하면서, 여기에 분산제로서의 폴리비닐알코올(PVA-205, 쿠라레사 제) 15 질량부를 용해하여, 수상 용액을 제작했다.

[0075] 60℃의 수상 용액에 유상 용액을 투입하고, 호모지나이저로 6시간 교반하는 것에 의해 유화 혼합하여 중합을 완료했다. 얻어진 분산체를 원심 처리함으로써 착색 수지 입자 A를 얻었다. 이 착색 수지 입자 A의 평균 입자 지름(D50)은, 1.3 μm 였다.

[0076] [제조예 2: 우레탄계 착색 수지 입자 B의 제조]

[0077] 상기 제조예 1의 안료를 PV Fast Blue L6472(클라이언트 재팬사 제) 2.0부로, 분산제를 TEGO Dispers 685(에보닉 재팬사 제) 1.0부로 대신하여, 상기 제조예 1과 같이 하여, 착색 수지 입자 B를 얻었다.

[0078] 이 착색 수지 입자 B의 평균 입자 지름(D50)은, 1.9 μm 였다

[0079] [실시에 1~6 및 비교예 1~2]

[0080] 상기 제조예 1, 2의 우레탄계 착색성 수지 입자 A, B를 이용하면서, 하기 표 1에 나타내는 배합 조성 등에 의해, 상법에 의해, 각 수성 볼펜용 잉크 조성물을 조정했다.

[0081] 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~2에서 얻어진 수성 볼펜용 잉크 조성물에 대해서, 하기 평가 방법으로 묘선 품위에 대하여 평가를 수행했다.

[0082] 이들 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0083] (묘선 품위의 평가 방법)

[0084] 상기 실시예 및 비교예에서 얻은 각 잉크 조성물을 충전한 볼펜(미즈비시 엔피츠제 UM-100 볼 지름 0.5 mm)를 이용하여 하기 필기 조건 하에서의 기계 필기 시험에서 필기시켜, 하기 평가 기준으로 평가했다.

[0085] 필기 조건: 150 gf, 필기 각도 80도, 필기 속도 4.5mm/min 25℃

[0086] 평가 기준:

[0087] A: 묘선의 스킵은 인정되지 않았다.

[0088] B: 묘선의 스킵이 1개소 이상, 3개소 미만이었다.

[0089] C: 묘선의 스킵이 3개소 이상, 5개소 미만이었다.

[0090] D: 묘선의 스킵이 5개소 이상이었다.

표 1

			실시예						비교예	
			1	2	3	4	5	6	1	2
착색제	착색 수지 입자 A	제조예 1	12		15		12		12	
나프탈렌 설펜산 포르말린 축합물	착색 수지 입자 B	제조예 2		20		18		17		20
증점제	β -나프탈렌 설펜산 (카오사 제)	데모 N (카오사 제)	0.6	1.2	0.05	5	0.04	5.5		
pH조정제	크산탄 겔	KEILZAN S (산소사 제)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
방정제	트리에탄올아민		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
방부제	벤조트리아졸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
윤활제	벤조티아졸린	바이오민 421(아마토 카가쿠 코교사 제)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
유기 용제	인산 에스테르	RO-510Y(토호 카가쿠 코교사 제)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
물	클리세린		10	10	10	10	10	10	10	10
평가: 묘선 품위	증류수		76.1	67.5	73.65	63.7	76.66	66.2	76.7	68.7
			A	A	A	A	B	B	D	C

(전량 100질량%)

[0091]

[0092]

상기 표 1의 결과로부터 분명한 것 같이, 본 개시 범위가 되는 실시예 1~6의 수성 볼펜용 잉크 조성물은, 본 개시의 범위 외가 되는 비교예 1~2에 비하여, 안료를 내포하는 착색 수지 입자를 이용한 수성 볼펜용 잉크 조성물에 있어서, 고각도 혹은 고하중 조건 하에서의 필기에 있어서도 묘선이 스kip하는 현상의 발생이 없고, 필기 불량 발생하기 어려운 수성 볼펜용 잉크 조성물이 얻어지는 것이 확인되었다.

산업상 이용가능성

[0093]

수성 볼펜에 적합한 잉크 조성물이 얻어진다.