

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)

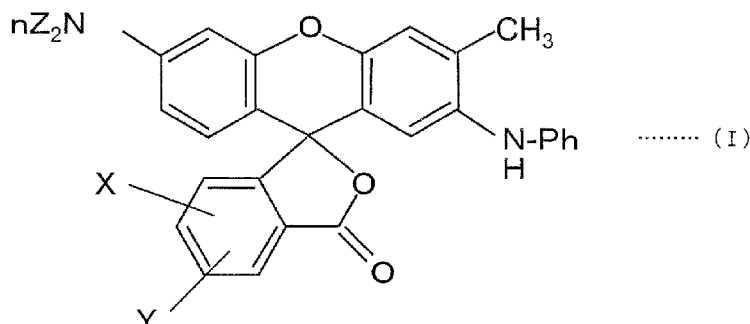


(10) 国際公開番号
WO 2014/002292 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 11/28 (2006.01) *C09D 11/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069579
- (22) 国際出願日: 2012 年 8 月 1 日(01.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-143893 2012 年 6 月 27 日(27.06.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱鉛筆株式会社(MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目 2 3 番 3 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 秀寿 (ICHIKAWA Syuji) [JP/JP]; 〒2218550 神奈川県横浜市中区神奈川区入江二丁目 5 番 1 2 号 三菱鉛筆株式会社 横浜事業所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO Eisuke et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目 1 番 1 号 K A 1 1 1 ビル 5 階 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: DYE, MICROCAPSULE PIGMENT USING SAME, AND INK COMPOSITION FOR WRITING UTENSILS

(54) 発明の名称: 色素、それを用いたマイクロカプセル顔料及び筆記具用インク組成物



(57) Abstract: Provided are: a dye which has excellent developed color density and excellent light resistance; a microcapsule pigment using this dye; and an ink composition for writing utensils. A microcapsule pigment which contains at least a dye that is characterized by being formed of a leuco dye represented by formula (I), a developer and a color change temperature regulator; and an ink composition for writing utensils, which is characterized by containing this microcapsule pigment. (In formula (I), each of X and Y represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-4 carbon atoms or a halogen atom, and X and Y may be the same as or different from each other, provided that X and Y are not hydrogen atoms at the same time; and Z represents an ethyl group or a butyl group.)

(57) 要約: 発色濃度と耐光性に優れた色素、並びに、この色素を用いたマイクロカプセル顔料及び筆記具用インク組成物を提供する。〔上記式 (I) 中の X, Y は、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基、若しくはハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であっても異なってもよい。ただし、X, Y がともに水素原子である場合を除く。また、Z はエチル基又はブチル基を表す。〕上記 (I) で示されるロイコ染料からなることを特徴とする色素、顔色剤及び変色温度調整剤を少なくとも含むマイクロカプセル顔料、並びに、このマイクロカプセル顔料を含有してなることを特徴とする筆記具用インク組成物。



WO 2014/002292 A1

明 細 書

発明の名称：

色素、それを用いたマイクロカプセル顔料及び筆記具用インク組成物

技術分野

[0001] 本発明は、色素、それを用いたマイクロカプセル顔料及び筆記具用インク組成物に関し、更に詳しくは、発色濃度と耐光性に優れたロイコ色素からなる色素、この色素の顕色、消色機構を利用した熱変色性のマイクロカプセル顔料及びこのマイクロカプセル顔料を含有した筆記具用インク組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来より、ロイコ色素の顕色、消色機構を利用した熱変色性の色剤を用いた筆記具用インク組成物は、通常、上記色素をマイクロカプセル化した顔料を使用している。

[0003] 例えば、（イ）電子供与性呈色性有機化合物として特定のフルオラン類、（ロ）顕色剤である電子受容性化合物、（ハ）前記両成分による電子授受反応を特定温度域において可逆的に生起させる反応媒体を微小カプセルに内包した可逆熱変色性マイクロカプセル顔料（例えば、特許文献1参照）が知られており、該文献1の段落〔0005〕には、具体的な色素（化合物）として数多くのフルオラン類が挙げられている。

[0004] しかしながら、上記文献1に記載のフルオラン類は、発色濃度と耐光性が未だ十分でなく、これを用いたマイクロカプセル顔料及び筆記具インクは、描線濃度が不足したり、描線が経時的に退色する場合があるなどの課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-294096号公報（特許請求の範囲、実施例等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記従来技術の課題及び現状に鑑み、これを解消しようとするものであり、発色濃度と耐光性に優れたロイコ色素からなる色素、この色素の顕色、消色機構を利用した発色／消色性に優れた熱変色性のマイクロカプセル顔料及びこのマイクロカプセル顔料を含有した筆記具用インク組成物を提供することを目的とする。

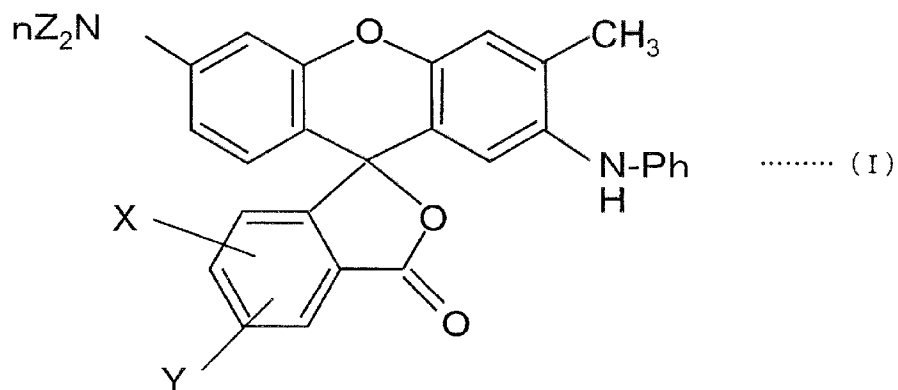
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記従来の課題等に鑑み、鋭意研究を行った結果、特定のロイコ色素、この色素を用いたマイクロカプセル顔料を用いることにより、上記目的の色素、それを用いたマイクロカプセル顔料及び筆記具用インク組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

[0008] すなわち、本発明は、次の（１）～（４）に存する。

（１） 下記式（１）で示されるロイコ色素からなることを特徴とする色素。

[化1]



〔上記式（１）中のX，Yは、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基、若しくはハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であっても異なってもよい。ただし、X，Yがともに水素原子である場合を除く。また、Zはエチル基又はブチル基を表す。〕

（２） 上記式（１）中のX，Yのうち少なくとも一方がメチル基又は塩素

原子であることを特徴とする上記（１）記載の色素。

（３） 上記（１）又は（２）の色素、顕色剤及び変色温度調整剤を少なくとも含むことを特徴とするマイクロカプセル顔料。

（４） 上記（３）に記載のマイクロカプセル顔料を含有することを特徴とする筆記具用インク組成物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、発色濃度と耐光性に優れたロイコ色素からなる色素、この色素の顕色、消色機構を利用した発色／消色性に優れた熱変色性のマイクロカプセル顔料、及びこのマイクロカプセル顔料を含有した筆記具用インク組成物が提供される。

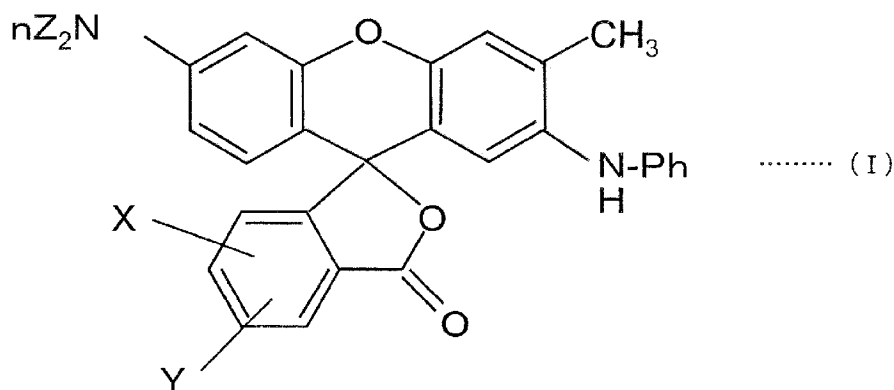
発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

〔色素〕

本発明の色素は、下記式（１）で示されるロイコ色素からなることを特徴とするものである。

〔化2〕



〔上記式（１）中のX，Yは、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基、若しくはハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であっても異なってもよい。ただし、X，Yがともに水素原子である場合を除く。また、Zはエチル基又はブチル基を表す。〕

[0011] 本発明に用いる上記式（１）で示される色素は、黒色のロイコ色素として

発色濃度及び耐光性に優れ、濃度が高い黒色の色調となる色素である。

黒色のロイコ色素としては、特許文献1で例示したフルオラン類などが知られているが、本発明では、上記式(1)で示される色素を用いることで、更に、発色濃度及び耐光性に優れ、濃度が高い黒色となるものである。

上記式(1)中において、X、Yはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などからなる炭素数1~4のアルキル基、または、フッ素原子(-F)、塩素原子(-Cl)、臭素原子(-Br)、ヨウ素原子(-I)などが挙げられる。

上記式(1)中において、X、Yは、水素原子、または、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などからなる炭素数1~4のアルキル基、若しくは、フッ素原子(-F)、塩素原子(-Cl)、臭素原子(-Br)、ヨウ素原子(-I)などが挙げられ、これらは互いに同一であっても異なってもよい。ただし、X、Yがともに水素原子である場合を除くものである。また、また、Zはエチル基又はブチル基を表す。

[0012] 上記式(1)で示される具体的なロイコ色素としては、例えば、6-メチル-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、7-メチル-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、6-エチル-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、7-エチル-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、6-クロロ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、7-クロロ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、6-フルオロ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、7-フルオロ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、6-ブロモ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチルアミノフルオラン、7-ブロモ-

2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジエチルアミノフルオラン、6 - ヨード - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジエチルアミノフルオラン、7 - ヨード - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジエチルアミノフルオラン、6 - メチル - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、7 - メチル - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6 - エチル - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、7 - エチル - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6 - クロロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、7 - クロロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6 - フルオロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、7 - フルオロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6 - ブロモ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、7 - ブロモ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6 - ヨード - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、7 - ヨード - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6, 7 - ジクロロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジエチルアミノフルオラン、6, 7 - ジフルオロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジエチルアミノフルオラン、6, 7 - ジブロモ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジエチルアミノフルオラン、6, 7 - ジヨード - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジエチルアミノフルオラン、6, 7 - ジクロロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6, 7 - ジフルオロ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6, 7 - ジブロモ - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N - ジブチルアミノフルオラン、6, 7 - ジヨード - 2' - アニリノ - 3' - メチル - 6' - N, N -

ジブチルアミノフルオランなどを挙げることができる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。好ましくは、発色濃度、耐光性、製造性等の点から、Zはエチル基又はブチル基であって、X、Yのうち少なくとも一方がメチル基（ $-\text{CH}_3$ ）、または、塩素原子（ $-\text{Cl}$ ）であるものが好ましい。上記の基を導入することにより、高い濃度と優れた耐光性を実現することが可能となる。更に好ましくは、X、Yがともにハロゲン原子、特に、塩素原子（ $-\text{Cl}$ ）であると耐光性が更に向上する。

[0013] 上記式（I）で示される各ロイコ色素の製造は、市販の又は汎用の合成手段により得られたトリアリールアミン誘導体と、無水フタル酸誘導体とを酸触媒の存在下で加熱反応させることにより、容易に上記式（I）で示される発色濃度及び耐光性に優れたロイコ色素を得ることができる。

[0014] [マイクロカプセル顔料]

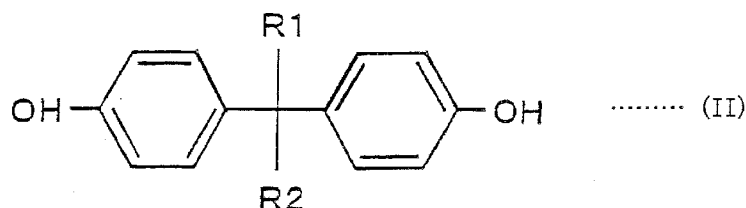
次に、本発明のマイクロカプセル顔料は、上記式（I）で示される色素、顕色剤、変色温度調整剤から少なくとも構成される熱変色性組成物を内包させたものである。

[0015] <顕色剤>

用いる顕色剤は、上記式（I）で示される色素を発色させる能力を有する成分となるものである。用いられる顕色剤は、従来公知のものが使用可能であり、例えば、無機酸、芳香族カルボン酸及びその無水物又は金属塩類、有機スルホン酸、その他の有機酸及びフェノール性化合物等が挙げられる。

好ましくは、ビスフェノール誘導体であり、下記式（II）の化合物で示されるものが挙げられる。

[化3]



[上記式（II）中のR1は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を示し、

R²は炭素数4～10の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。]

上記以外にも、スルホニルウレア化合物も好ましく用いることができる。

[0016] 前記式(II)の化合物としては、具体的には、4,4'-（2-エチルヘキシリデン）ビスフェノール、4,4'-（2-エチルペンチリデン）ビスフェノール、4,4'-オクチリデンビスフェノール、4,4'-ヘキシリデンビスフェノール、4,4'-（4-メチルオクチリデン）ビスフェノール、4,4'-デシリデンビスフェノール、4,4'-（1,3-ジメチルブチリデン）ビスフェノール、4,4'-（3-メチルブチリデン）ビスフェノール、4,4'-（1-メチルヘプチリデン）ビスフェノール、4,4'-（1,2-ジメチルブチリデン）ビスフェノール、4,4'-（1,5-ジメチルヘキシリデン）ビスフェノール、4,4'-（1-エチル-3-メチルペンチリデン）ビスフェノール、4,4'-（1-メチル-4-メチルヘプチリデン）ビスフェノール、4,4'-（1-エチル-ヘキシリデン）ビスフェノール、4,4'-（1-エチル-ペンチリデン）ビスフェノール、4,4'-（1-エチル-オクチリデン）ビスフェノール等の少なくとも1種（各単独又は2種以上の混合物、以下同様）を挙げることができるが、勿論これらに限定されるものではない。

[0017] 本発明においては、これらの顔色剤を1種又は2種以上組み合わせて用いること、または、従来公知の顔色剤を本発明の顔色剤の諸特性を損なわない範囲内で組み合わせて用いることにより、発色時の色彩濃度を自由に調節することができる。従って、その使用量は、所望される色彩濃度に応じて任意に選択すればよく、特に限定されるものではないが、通常、前記した式(Ⅰ)で示される色素1質量部に対して、0.1～100質量部程度の範囲内で選択するのが好適である。

[0018] <変色温度調整剤>

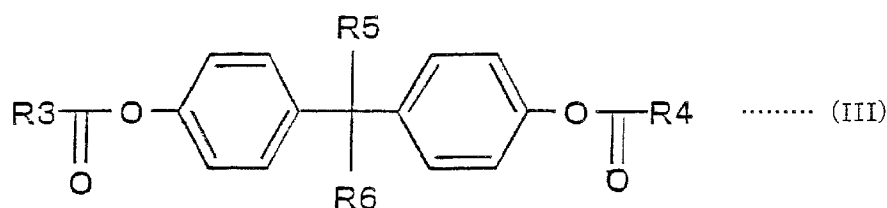
本発明に用いる変色温度調整剤は、前記式(Ⅰ)で示される色素と顔色剤の呈色において変色温度をコントロールする物質である。

用いることができる変色温度調整剤は、従来公知のものが使用可能である

。具体的には、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、酸アミド類、アゾメチン類、脂肪酸類、炭化水素類などが挙げられる。

好ましくは、化学構造中に水酸基を有する化合物と、炭素数 8 ～ 22 の飽和脂肪酸とから構成されるエステル化合物であり、例えば、ビスフェノール誘導体と、炭素数 8 ～ 22 の飽和脂肪酸とから構成されるエステル化合物であり、下記式 (III) 示されるものが挙げられる。

[化4]



[上記式 (III) 中の R 3 及び R 4 は、直鎖又は分岐の炭素数 7 ～ 21 のアルキル基を示し、R 5 及び R 6 は、水素原子、炭素数 1 ～ 2 のアルキル基、又は C F 3 を示す。]

[0019] 前記式 (III) の化合物としては、具体的には、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ビスフェノールジカプレート、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ビスフェノールジラウレート、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ビスフェノールジミリステート、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ビスフェノールジパルミエート、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ビスフェノールジウンデカノエート、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ビスフェノールジトリデカノエート、4, 4' - (イソプロピリデン) ビスフェノールジカプレート、4, 4' - (イソプロピリデン) ビスフェノールジラウレート、4, 4' - (イソプロピリデン) ビスフェノールジミリステート、4, 4' - (イソプロピリデン) ビスフェノールジパルミエート、4, 4' - (イソプロピリデン) ビスフェノールジウンデカノエート、4, 4' - (イソプロピリデン) ビスフェノールジトリデカノエート、4, 4' - メチレンビスフェノールジカプレート、4, 4' - メチレンビスフェノールジラウレート、4, 4'

´-メチレンビスフェノールジミリステート、4, 4´-メチレンビスフェノールジパルミエート、4, 4´-メチレンビスフェノールジウンデカノエート、4, 4´-メチレンビスフェノールジトリデカノエート等の少なくとも1種が挙げられる。

[0020] この変色温度調整剤の使用量は、所望されるヒステリシス幅及び発色時の色彩濃度等に応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、通常、色素1質量部に対して、1～1000質量部程度の範囲内で使用するのが好ましい。

なお、本発明の組成物の諸特性を損なわない範囲内であれば、従来公知の変色温度調整剤を組み合わせ用いることもできる。

[0021] <マイクロカプセル顔料>

本発明に用いるマイクロカプセル顔料は、少なくとも上記式(1)で示される色素、顕色剤、変色温度調整剤からなる熱変色性組成物を、好ましくは、平均粒子径が0.3～1.0 μ mとなるように、マイクロカプセル化することにより製造することができる。

マイクロカプセル化法としては、例えば、界面重合法、界面重縮合法、in situ重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライニング法などを挙げることができ、用途に応じて適宜選択することができる。

[0022] 例えば、水溶液からの相分離法では、上記式(1)で示される色素、顕色剤、変色温度調整剤を加熱溶融後、乳化剤溶液に投入し、加熱攪拌して油滴状に分散させ、次いで、カプセル膜剤として、樹脂原料などを使用、例えば、アミノ樹脂溶液、具体的には、メチロールメラミン水溶液、尿素溶液、ベンゾグアナミン溶液などの各液を徐々に投入し、引き続き反応させて調製後、この分散液を濾過することにより目的の熱変色性のマイクロカプセル顔料を製造することができる。

[0023] これら色素、顕色剤、変色温度調整剤の含有量は、用いる上記式(1)で示される色素、顕色剤、変色温度調整剤の種類、マイクロカプセル化法など

により変動するが、当該色素 1 に対して、質量比で顔色剤 0.1～100、変色温度調整剤 1～100 である。また、カプセル膜剤は、カプセル内容物に対して、質量比で 0.1～1 である。

本発明のマイクロカプセル顔料では、上記式 (1) で示される色素、顔色剤及び変色温度調整剤の種類、量などを好適に組み合わせることにより、黒色の発色温度、消色温度を好適な温度に設定することができる。

[0024] 本発明のマイクロカプセル顔料では、描線濃度、保存安定性、筆記性の更なる向上の点から、壁膜がウレタン樹脂、エポキシ樹脂、あるいはアミノ樹脂で形成されることが好ましい。ウレタン樹脂としては、例えば、イソシアネートとポリオールとの化合物が挙げられる。エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂とアミンの化合物が挙げられる。アミノ樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などで形成されることが、更に好ましくは、製造性、保存安定性、筆記性の点から、メラミン樹脂で形成されることが望ましい。

マイクロカプセル顔料の壁膜の厚さは、必要とする壁膜の強度や描線濃度に応じて適宜決められる。

なお、壁膜がアミノ樹脂で形成するためには、各マイクロカプセル化法を用いる際に、好適なアミノ樹脂原料（メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等）、並びに、分散剤、保護コロイドなどを選択する。

[0025] 本発明に用いるマイクロカプセル顔料の平均粒子径は、着色性、発色性、易消色性、安定性の点、並びに、筆記性への悪影響を抑制する点から、好ましくは、0.3～1.0 μm であるものが望ましい。なお、本発明（実施例等含む）で規定する「平均粒子径」は、粒度分布測定装置〔粒子径測定器 N4 Plus (COULTER 社製)〕にて、平均粒子径を測定した値である。

この平均粒子径が 0.3 μm 未満であると、十分な描線濃度が得られず、一方、1.0 μm を越えると、筆記性の劣化やマイクロカプセル顔料の分散安定性の低下が発生し、好ましくない。

なお、上記平均粒子径の範囲（ $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ）となるマイクロカプセル顔料は、マイクロカプセル化法により変動するが、水溶液からの相分離法などでは、マイクロカプセル顔料を製造する際の攪拌条件を好適に組み合わせることにより調製することができる。

[0026] このように構成される本発明のマイクロカプセル顔料は、発色濃度及び耐光性に優れると共に、易消色性、安定性に優れ、筆記具用の熱変色性の顔料として好適に用いることができ、後述するように、溶媒種が水性、または、油性の筆記具用インク組成物の顔料として用いても、その溶媒種等に影響を受けずに、上記効果を発揮することができるものである。

[0027] <筆記具用インク組成物>

本発明の筆記具用インク組成物は、上記構成のマイクロカプセル顔料を含有することを特徴とするものであり、水性、または、油性のボールペン用、マーキングペン用等の筆記具用インク組成物として用いることができる。

本発明のマイクロカプセル顔料の含有量は、各水性又は油性のインク組成物全量に対して、好ましくは、 $5 \sim 30$ 質量%（以下、単に「%」という）、更に好ましくは、 $10 \sim 25$ %とすることが望ましい。

このマイクロカプセル顔料の含有量が5%未満であると、着色力、発色性が不十分となり、一方、30%を超えると、カスレが生じやすくなり、好ましくない。

[0028] <筆記具用水性インク組成物>

本発明の筆記具用インク組成物において、水性では、上記マイクロカプセル顔料の他、残部として溶媒である水（水道水、精製水、蒸留水、イオン交換水、純水等）の他、各筆記具用（ボールペン用、マーキングペン用等）の用途に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、水溶性有機溶剤、増粘剤、潤滑剤、防錆剤、防腐剤もしくは防菌剤などを適宜含有することができる。

[0029] 用いることができる水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール

ル、ポリエチレングリコール、3-ブチレングリコール、チオジエチレングリコール、グリセリン等のグリコール類や、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メチルエーテル、単独或いは混合して使用することができる。

[0030] 用いることができる増粘剤としては、例えば、合成高分子、セルロースおよび多糖類からなる群から選ばれた少なくとも一種が望ましい。具体的には、アラビアガム、トラガカントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、カラギーナン、ゼラチン、キサンタンガム、ウェランガム、サクシノグリカン、ダイユータンガム、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプングリコール酸及びその塩、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸及びその塩、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレオキサイド、酢酸ビニルとポリビニルピロリドンの共重合体、架橋型アクリル酸重合体及びその塩、非架橋型アクリル酸重合体及びその塩、スチレン-アクリル酸共重合体及びその塩などが挙げられる。

[0031] 潤滑剤としては、顔料の表面処理剤にも用いられる多価アルコールの脂肪酸エステル、糖の高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、アルキル燐酸エステルなどのノニオン系や、高級脂肪酸アミドのアルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩などのアニオン系、ポリアルキレングリコールの誘導体やフッ素系界面活性剤、ポリエーテル変性シリコーンなどが挙げられる。また、防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、サポニン類など、防腐剤もしくは防菌剤としては、フェノール、ナトリウムオマジン、安息香酸ナトリウム、ベンズイミダゾール系化合物などが挙げられる。

[0032] この筆記具用水性インク組成物を製造するには、従来から知られている方法が採用可能であり、例えば、上記マイクロカプセル顔料の他、上記水性における各成分を所定量配合し、ホモキサー、もしくはディスパー等の攪拌

機により攪拌混合することによって得られる。更に必要に応じて、ろ過や遠心分離によってインク組成物中の粗大粒子を除去してもよい。

[0033] <筆記具用油性インク組成物>

本発明の筆記具用インク組成物において、油性では、上記構成のマイクロカプセル顔料を含有すると共に、主溶剤として、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリオキシプロピレンジグリセリルエーテルから選ばれる少なくとも一つとを含有することが好ましい。これらの溶剤を主溶剤として選択、使用することで、上記マイクロカプセル顔料の経時的な凝集を発生しないように作用するものである。

[0034] 用いるポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールは、各重合度のものが使用できるが、本発明の効果を更に発揮せしめる点から、ポリプロピレングリコールでは重合度（重量平均）400～700の範囲の使用が好ましく、ポリブチレングリコールでは重合度（重量平均）500～700の範囲の使用が好ましい。

また、本発明で用いるポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル〔POP（n）ジグリセリルエーテル〕はジグリセリンの水酸基にポリオキシプロピレンが付加重合したものである。本発明においてポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル〔POP（n）ジグリセリルエーテル〕におけるオキシプロピレンの付加モル数（n）は、本発明の効果を更に発揮せしめる点から、4～25が好ましく、更に好ましくは4～14である。

[0035] これらの主溶剤の含有量は、インク組成物中の全溶剂量に対して、50～100%とすることが好ましく、更に好ましくは、80～100%とすることが望ましい。この主溶剤の含有量が、50%以上とすることにより、経時的な凝集の発生を極力抑制することができる。なお、本発明の効果を損なわない範囲で、上記主溶剤の他、主溶剤と相溶する性質を有する溶剤、例えば、グリセリン、ジグリセリン、プロピレングリコールなどの溶剤を適宜含有することができる。

[0036] この筆記具用油性インク組成物では、上記マイクロカプセル顔料、主溶剤

の他、各筆記具用（ボールペン用、マーキングペン用等）の用途に応じて、また、必要に応じて、油性インクに悪影響を及ぼさず相溶することができる樹脂や分散剤、防錆剤、防腐剤、潤滑剤等を含有することができる。

用いることができる樹脂としては、例えば、ケトン樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノール系樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、ロジン系樹脂、アクリル系樹脂、尿素アルデヒド系樹脂、マレイン酸系樹脂、シクロヘキサノン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等に代表される樹脂が挙げられる。

[0037] 用いることができる分散剤として、上記に挙げたような樹脂の中からマイクロカプセル顔料を分散できるものを選択して使用することができ、界面活性剤やオリゴマーでも目的に沿うものであれば、含有することができる。

具体的な分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルエーテル、スチレン-マレイン酸共重合体、ケトン樹脂、ヒドロキシエチルセルロースやその誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体等の合成樹脂やP O・E O付加物やポリエステルのアミン系オリゴマー等が挙げることができる。

また、防錆剤、防腐剤、潤滑剤としては、上述の水性で用いた各種の防錆剤、防腐剤、潤滑剤を用いることができる。

[0038] この筆記具用油性インク組成物を製造するには、従来から知られている方法が採用可能であり、例えば、上記マイクロカプセル顔料の他、上記油性における各成分を所定量配合し、ホモキサー、もしくはディスパー等の攪拌機により攪拌混合することによって得られる。更に必要に応じて、ろ過や遠心分離によってインク組成物中の粗大粒子を除去してもよい。

[0039] このように構成される本発明の筆記具用インク組成物では、上記式（1）で示される発色濃度及び耐光性に優れる色素、顕色剤及び変色温度調整剤を少なくとも含むマイクロカプセル顔料を含有する水性、または、油性のインクを処方し、このインクを搭載したボールペン体、マーキングペン体などの

筆記具にて紙面等に筆記しても、経時的なマイクロカプセル顔料の凝集や変色が発生せず、筆跡を良好に変色させることができる筆記具用インク組成物が得られるものとなる。

実施例

[0040] 次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例等に限定されるものではない。なお、以下において、配合単位である「部」は質量部を意味する。

[0041] (製造例1：上記式(1)で示される色素の製造)

3-ジエチルアミノフェノール45.0g(0.272mol)および4-メチル無水フタル酸46.4g(0.286mol)をトルエンに加え、102～103℃で5時間過熱攪拌した。得られた反応液の濃縮を行い、4-N,N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシ-4'-メチル-2'-カルボキシベンゾフェノンおよび4-N,N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシ-5'-メチル-2'-カルボキシベンゾフェノンの混合物15.4g(0.047mol)を得た。これと3-メチル-4-アニリノフェノール9.8g(0.046mol)、濃硫酸100gの混合物を10℃で12時間攪拌した。その後、過剰の水酸化ナトリウムとトルエンを加えて60℃で加熱した。トルエン層を分離した後、活性炭2.5gを加えて、さらに60℃まで加熱・熱時ろ過した。ろ液を減圧濃縮し、晶析した結晶をろ過後、乾燥して6-メチル-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N,N-ジエチルアミノフルオランと7-メチル-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N,N-ジエチルアミノフルオランの混合物13.9gを得た。

[0042] (製造例2：上記式(1)で示される色素の製造)

3-ジエチルアミノフェノール51.2g(0.310mol)および4-クロロ無水フタル酸60g(0.32mol)をトルエンに加え、102～103℃で2時間過熱攪拌した。得られた反応液の濃縮を行い、4-N,N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシ-4'-クロロ-2'-カルボキシベンゾフェノンおよび4-N,N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシ-5'-クロロ

ロー2'-カルボキシベンゾフェノンの混合物16.3g(0.047モル)を得た。これと3-メチル-4-アニリノフェノール10.0g(0.046モル)、濃硫酸100gの混合物を10℃で12時間攪拌した。その後、過剰の水酸化ナトリウムとトルエンを加えて60℃で加熱した。トルエン層を分離した後、活性炭3gを加えて、さらに60℃まで加熱・熱時ろ過した。ろ液を減圧濃縮し、晶析した結晶をろ過後、乾燥して6-クロロ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N,N-ジエチルアミノフルオランと7-クロロ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N,N-ジエチルアミノフルオランの混合物15.8gを得た。

[0043] (製造例3：上記式(1)で示される色素の製造)

3-ジエチルアミノフェノール51.2g(0.310モル)および3,4-ジクロロ無水フタル酸80g(0.369モル)をトルエンに加え、102～103℃で2時間過熱攪拌した。得られた反応液の濃縮を行い、4-N,N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシ-4',5'-ジクロロ-2'-カルボキシベンゾフェノン18g(0.047モル)を得た。これと3-メチル-4-アニリノフェノール10.0g(0.046モル)、濃硫酸100gの混合物を10℃で12時間攪拌した。その後、過剰の水酸化ナトリウムとトルエンを加えて60℃で加熱した。トルエン層を分離した後、活性炭3gを加えて、さらに60℃まで加熱・熱時ろ過した。ろ液を減圧濃縮し、晶析した結晶をろ過後、乾燥して6,7-ジクロロ-2'-アニリノ-3'-メチル-6'-N,N-ジエチルアミノフルオラン16.6gを得た。

[0044] (マイクロカプセル顔料：A-1～A-6の処方)

(マイクロカプセル顔料：A-1～A-3)

ロイコ色素として、製造例1～3で得た各色素(下記表1)にそれぞれ示される色素1部、顕色剤として、4,4'-(2-エチルヘキシリデン)ビスフェノール2部、及び変色性温度調整剤として、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビスフェノールジミリスレート24部を100℃に加熱溶融して、均質な組成物27部を得た。

上記で得た組成物 27 部の均一な熱溶液を、保護コロイド剤として、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合樹脂〔ガンツレッツ AN-179 : ISP (株) 社製〕 40 部を NaOH にて pH 4 に溶解させた 90℃ の水溶液 100 部中に徐々に添加しながら、加熱攪拌して直径約 0.5 ~ 1.0 μm の油滴状に分散させ、次いでカプセル膜剤として、メラミン樹脂 (スミテックスレジン M-3、(株) 住友化学製) 20 部を徐々に添加し、90℃ で 30 分間加熱してマイクロカプセル化を行い、膜剤がメラミン樹脂からなる可逆感温変色性組成物のマイクロカプセル分散液を得た。色相は、発色状態においては濃厚な黒色を呈し、消色状態においては残色がなく完全に無色となるものであった。

[0045] (マイクロカプセル顔料 : A-4)

上記 A-1 の処方において、顕色剤として、4, 4' - (2-エチルヘキシリデン) ビスフェノールに代えて、4, 4' - (1, 3-ジメチルブチリデン) ビスフェノールを用い、変色温度調整剤として、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ビスフェノールジミリステートに代えて、4, 4' - エチリデンビスフェノールジラウレートを用いることを除き、他は上記 A-1 の処方と同様にして、可逆感温変色性組成物のマイクロカプセル分散液を得た。色相は、発色状態においては濃厚な黒色を呈し、消色状態においては残色がなく完全に無色となるものであった。

[0046] (マイクロカプセル顔料 : A-5)

上記 A-2 の処方において、ロイコ色素として、上記 A-2 で用いた変色温度調整剤に代えて、4, 4' - イソプロピリデンビスフェノールジミリステートを用いることを除き、他は上記 A-2 の処方と同様にして、可逆感温変色性組成物のマイクロカプセル分散液を得た。色相は、発色状態においては濃厚な黒色を呈し、消色状態においては無色となるものであった。

[0047] (マイクロカプセル顔料 : A-6)

上記 A-1 の処方において、ロイコ色素として、上記 A-1 で用いた色素に代えて、2 - (2-クロロアニリノ) - 6-ジブチルアミノフルオランを

用いることを除き、他は上記 A-1 の処方と同様にして、可逆感温変色性組成物のマイクロカプセル分散液を得た。色相は、発色状態においては黒色を呈し、消色状態においては無色となるものであった。

[0048] (実施例 1～10 及び比較例 1～2)

(インクの処方)

下記表 2 に示す配合処方（マイクロカプセル顔料：A-1～A-6、実施例 1～5 及び比較例 1 では水性インクの各成分、実施例 6～10 及び比較例 2 では油性インクの各成分）にしたがって、常法により各水性、各油性のボールペン用水性インク組成物を調製した。なお、各マイクロカプセル顔料 A-1～A-6 は、各マイクロカプセル分散液を濾過し、乾燥することによりマイクロカプセル顔料として取り出し使用した。

[0049] (水性ボールペン、油性ボールペンの作製)

上記で得られた各インク組成物を用いて水性ボールペン、油性ボールペンを作製した。具体的には、ボールペン〔三菱鉛筆株式会社製、商品名：シグノ UM-100〕の軸を使用し、内径 3.8 mm、長さ 113 mm ポリプロピレン製インク収容管とステンレス製チップ（超硬合金ボール、ボール径 0.5 mm）及び該収容管と該チップを連結する継手からなるリフィールに上記各水性、油性インクを充填し、インク後端に鉱油を主成分とするインク追従体を装填し、水性ボールペン、油性ボールペンを作製した。

得られた実施例 1～8 及び比較例 1～2 の各ボールペンを用いて、下記評価方法で耐光性、描線濃度の評価を行った。

これらの結果を下記表 2 に示す。

[0050] (耐光性の評価方法)

上記マイクロカプセル顔料の分散液にメラミン・ホルムアルデヒド縮合物を添加しながら顔料濃度 15 質量％に調整した。得られた分散液について、偏心アプリケーター（10 M I L / UESHIMA SEISAKUSHO 社製）を用いてピーチケント紙に展色した。下記の基準で耐光性を評価した。これについて、キセノンフェードメーター X25F（FLR40SW / M / 36、スガ試験機

株式会社製) にて30および50時間照射し、照射前後のL値(明度)についてカラーコンピューター(スガ試験機株式会社SC-P) にて測定し、照射後のL値/照射前のL値にて評価を行った。なお、測定条件は、正反射光: 除く、光源視野: D65/10、にて行った。

評価基準:

○: 1.0~1.1

△: 1.1超~1.2未満

×: 1.2超

[0051] (描線濃度の評価方法)

各ペン体をISO規格に準拠した筆記用紙に、フリーハンドで螺旋筆記後、目視により描線濃度を下記の基準で評価した。

評価基準:

○: 発色状態は濃い黒色。

△: 発色状態で若干濃度が薄い。

×: 発色状態で濃度が薄い。

[0052]

[表1]

＜マイクロカプセル顔料＞		(質量部)					
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
色 素	6-メチル-2'-アニリノ-3'-メ チル-6'-N, N-ジエチルアミノ フルオランと7-メチル-2'-アニリ ノ-3'-メチル-6'-N, N-ジエチ ルアミノフルオランの混合物	1			1		
	6-クロロ-2'-アニリノ-3'-メチ ル-6'-N, N-ジエチルアミノフル オランと7-クロロ-2'-アニリノ- 3'-メチル-6'-N, N-ジエチル アミノフルオランの混合物		1			1	
	6, 7-ジクロロ-2'-アニリノ-3'- メチル-6'-N, N-ジエチルア ミノフルオラン			1			
	2-(2-クロロアニリノ)-6-ジブ チルアミノフルオラン						1
	4, 4'-(2-エチルヘキシリデン) ビスフェノール	2	2	2		2	2
変色温度調整剤	4, 4'-(1, 3-ジメチルブチリデ ン)ビスフェノール				2		
	4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピ リデン)ビスフェノールジメリステート	24	24	24			24
	4, 4'-イソプロピリデンビスフェ ノールジメリステート					24	
	4, 4'-エチリデンビスフェノールジ ラウレート				24		

[0053]

[表2]

		(全量100質量%)									
		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	実施例8	実施例9	実施例10
マイクロ	A-1	15					20				
カプセル	A-2		15					20			
顔料	A-3			15					20		
	A-4				15					20	
	A-5					15					20
	A-6										15
アミン類	トリエタノールアミン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1					0.1
	増粘剤	※1	0.3	0.3	0.3	0.3					0.3
	防錆剤		0.3	0.3	0.3	0.3					0.3
	ベンゾトリアゾール										0.3
	ベンゾイソチアゾリン他	※2	0.3	0.3	0.3	0.3					0.3
	潤滑剤	※3					1	1	1	1	1
	リン酸エステル										
	グリセリン	10	10	10	10	10					10
溶剤	ポリオキシプロピレン(4)						79				
	ジグリセリルエーテル										79
	ポリオキシプロピレン(14)							79			
	ジグリセリルエーテル										
	ポリプロピレングリコール								79		
	重合度400										
水	ポリプロピレングリコール									79	
	重合度500										
評価	精製水	74	74	74	74	74					74
	耐光性(30時間)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	耐光性(50時間)	△	△	○	△	△	△	△	○	△	×
	描線濃度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

※1 KELZAN S(三晶社製)
 ※2 バイオデン421(大和化学工業社製)
 ※3 RB-410(東邦化学工業社製)

[0054] 上記表 1 及び表 2 の結果から明らかなように、本発明となる実施例 1 ～ 10 の筆記具用インク組成物は、本発明の範囲外となる比較例 1 ～ 2 の筆記具用インク組成物に較べて、耐光性に優れ、満足のいく十分な描線濃度となることが判明した。

これに対して、比較例 1 及び 2 のロイコ色素として 2-（2-クロロアニリノ）-6-ジブチルアミノフルオランを用いたマイクロカプセル顔料を含有する各インク組成物では、満足のいく十分な耐光性、描線濃度が得られないものであった。

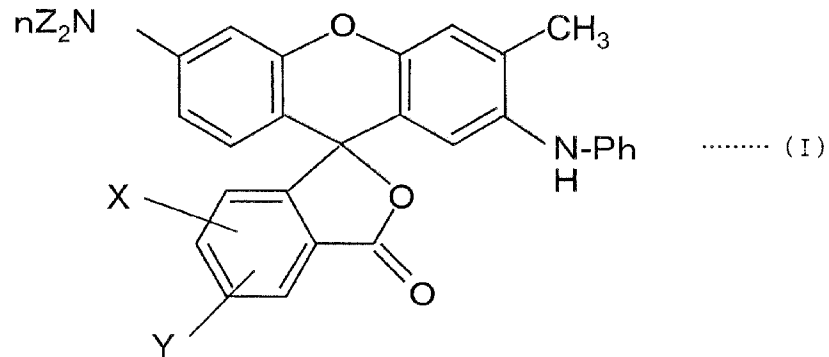
産業上の利用可能性

[0055] 水性、または、油性のボールペン、マーキングペンなどの筆記具に好適な色素、それを用いたマイクロカプセル顔料及び筆記具用インク組成物が得られる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（I）で示されるロイコ色素からなることを特徴とする色素。

[化1]



〔上記式（I）中のX，Yは、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、若しくはハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であっても異なってもよい。ただし、X，Yがともに水素原子である場合を除く。また、Zはエチル基又はブチル基を表す。〕

[請求項2] 上記式（I）中のX，Yのうち少なくとも一方がメチル基又は塩素原子であることを特徴とする請求項1記載の色素。

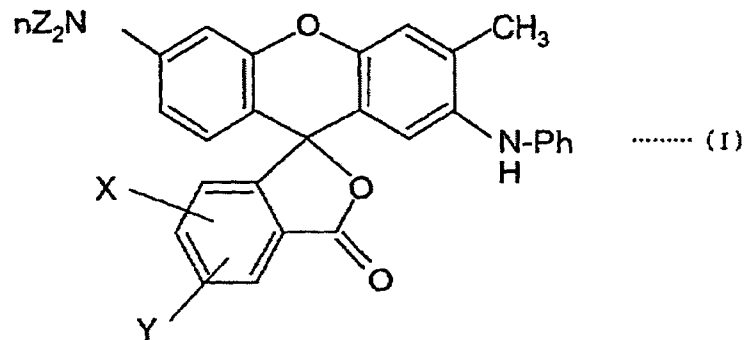
[請求項3] 請求項1又は2の色素、顕色剤及び変色温度調整剤を少なくとも含むことを特徴とするマイクロカプセル顔料。

[請求項4] 請求項3に記載のマイクロカプセル顔料を含有することを特徴とする筆記具用インク組成物。

補正された請求の範囲
[2012年12月5日(05.12.2012)国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 下記式 (I) で示されるロイコ色素からなる色素、顕色剤及び変色温度調整剤を少なくとも含むことを特徴とするマイクロカプセル顔料。

[化 1]



[上記式 (I) 中の X, Y は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基、若しくはハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であっても異なってもよい。ただし、X, Y がともに水素原子である場合を除く。また、n Z はエチル基又は n ブチル基を表す。]

[請求項 2] (補正後) 上記式 (I) 中の X, Y のうち少なくとも一方がメチル基又は塩素原子であることを特徴とする請求項 1 記載のマイクロカプセル顔料。

[請求項 3] (削除)

[請求項 4] (補正後) 請求項 1 又は 2 に記載のマイクロカプセル顔料を含有することを特徴とする筆記具用インク組成物。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、補正前第 3 項の要件で限定した。また、化学式 1 の説明において n の意味をノルマルであることを明確にした。

請求の範囲第 2 項も、補正前第 3 項の要件で限定した。

請求の範囲第 3 項は、削除した。

請求の範囲第 4 項は、補正前第 3 項に従属していたが、上記補正に伴い従属関係を補正した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B11/28(2006.01)i, C09D11/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B11/28, C09D11/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-294071 A (Ricoh Co., Ltd.), 09 November 1993 (09.11.1993), particularly, claim 3 (Family: none)	1-2 3-4
X Y	JP 62-64592 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 March 1987 (23.03.1987), particularly, synthesis examples 4 to 5 (Family: none)	1-2 3-4
X Y	JP 60-219261 A (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 01 November 1985 (01.11.1985), entire text (Family: none)	1-2 3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 September, 2012 (04.09.12)Date of mailing of the international search report
18 September, 2012 (18.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069579

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-132822 A (Matsui Shikiso Chemical Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text & WO 2010/064447 A1	3-4 1-2
A	JP 2002-294096 A (The Pilot Ink Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C09B11/28(2006.01)i, C09D11/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09B11/28, C09D11/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 5-294071 A（株式会社リコー）1993. 11. 09, 特に請求項 3（ファミリーなし）	1 - 2 3 - 4
X Y	JP 62-64592 A（富士写真フイルム株式会社）1987. 03. 23, 特に合成例 4 ~ 5（ファミリーなし）	1 - 2 3 - 4
X Y	JP 60-219261 A（保土谷化学工業株式会社）1985. 11. 01, 全文（ファミリーなし）	1 - 2 3 - 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 明子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

4 P

3 2 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2010-132822 A (株式会社松井色素化学工業所) 2010.06.17, 全文 & WO 2010/064447 A1	3 - 4 1 - 2
A	JP 2002-294096 A (パイロットインキ株式会社) 2002.10.09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4