

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/014144 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/08 (2006.01) C09D 11/037 (2014.01)
C09C 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070825
- (22) 国際出願日: 2016年7月14日(14.07.2016)
- (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 2015-143171 2015年7月17日(17.07.2015) JP
- (71) 出願人: 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番37号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 市川 秀寿(ICHIKAWA Shuji); 〒2218550 神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12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 KA111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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FUNCTIONAL PARTICLE PIGMENT

(54) 発明の名称: 機能性粒子顔料

(57) Abstract: Provided is a functional particle pigment which is usable as a colorant such as a heat-sensitive recording material, an ink for writing utensils, an ink for stamps, an inkjet ink and an ink for printing, and which has excellent chemical resistance without deteriorating specific properties such as storage stability, light resistance and coloring properties. This functional particle pigment is exemplified by a functional particle pigment internally containing at least a dye, which is characterized in that the outer surface of the pigment is coated with an olefin resin.

(57) 要約: 感熱記録材料、筆記具用インク、スタンプ用インク、インクジェット用インク、印刷用インク等の色材として利用可能となり、保存性、耐光性、着色性などの所定の性能を損なうことなく、耐薬剤性に優れる機能性粒子顔料を提供する。上記機能性粒子顔料としては、例えば、少なくとも染料を内包する機能性粒子顔料であって、前記顔料の外側がオレフィン系樹脂でコーティングされていることを特徴とするものが挙げられる。



WO 2017/014144 A1

明 細 書

発明の名称： 機能性粒子顔料

技術分野

[0001] 本発明は、耐薬剤性に優れる機能性粒子顔料に関する。

背景技術

[0002] 従来より、感熱記録材料、筆記具用インク、スタンプ用インク、インクジェット用インク、印刷用インク等の色材として利用可能な機能性粒子顔料が知られている。これらの機能性粒子顔料においては、利用分野などに合わせて、性能（保存性、耐光性、着色性等）を所望とおりに制御することが必要である。

[0003] 機能性粒子顔料の性能を高める技術としては、例えば、１）カプセル壁が第１のポリマー成分で形成され、かつ、前記カプセル壁の表面がエチレン性不飽和結合を有するモノマーを用いて形成される第２のポリマー成分によって修飾されていることを特徴とするマイクロカプセルおよびその製造方法（例えば、特許文献１参照）、２）（イ）電子供与性呈色性有機化合物と、（ロ）電子受容性化合物として特定式で示されるヒドロキシ安息香酸エステル化合物及び特定式で示されるヒドロキシフェニル酢酸エステル化合物と、（ハ）前記（イ）、（ロ）による電子授受反応を可逆的に生起させる反応媒体として鎖式炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類から選ばれる化合物と、（ニ）軟化点が５℃以上、且つ、重量平均分子量が２００乃至１０万のスチレン系化合物とからなる消色状態からの加熱により発色状態となり、発色状態からの降温により消色状態となる可逆熱変色性組成物をマイクロ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２参照）、３）フォトクロミック化合物と、重量平均分子量が５０００以下のスチレン系オリゴマー又は重量平均分子量が１２０００以下のアクリル系オリゴマーと、重量平均分子量が１００００～１０００００のポリマーとからなるフォトクロミック材料をマイクロカプセル

に内包してなるマイクロカプセル顔料（例えば、特許文献３参照）などが知られている。

[0004] しかしながら、上記特許文献１～３のマイクロカプセル顔料において、染料を含有するマイクロカプセル顔料を使用するにあたって、耐薬剤性に乏しいという課題がある。例えば、ある種の酸や溶剤が存在する条件下では、染料が破壊されて色材としての機能を失ってしまうことがあった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００４－３３７８３９号公報（特許請求の範囲、実施例等）

特許文献２：特開２０１４－８４４５４号公報（特許請求の範囲、実施例等）

特許文献３：特開２０１４－１３２０６１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等に鑑み、これを解消しようとするものであり、耐薬剤性に優れる機能性粒子顔料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、上記従来技術の課題等に鑑み、鋭意研究を行った結果、少なくとも染料を内包する機能性粒子顔料において、前記顔料の外側を特定物性の樹脂でコーティングすることにより、上記目的の機能性粒子顔料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）及び（２）に存する。

（１） 少なくとも染料を内包する機能性粒子顔料であって、前記顔料の外側がオレフィン系樹脂でコーティングされていることを特徴とする機能性粒子顔料。

（２） 前記オレフィン系樹脂がノルボルネンの共重合体であることを特徴とする上記（１）記載の機能性粒子顔料。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐薬剤性に優れる機能性粒子顔料が提供される。

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。

本発明の機能性粒子顔料は、少なくとも染料を内包する機能性粒子顔料であって、前記樹脂の外側がオレフィン系樹脂でコーティングされていることを特徴とするものである。

[0011] 〈機能性粒子顔料〉

本発明の機能性粒子顔料としては、少なくとも染料を含有するコア成分、およびこれらを樹脂によって形成したシェルで内包したコア／シェル型マイクロカプセル顔料、染料を内包した樹脂成分により構成されるマイクロ（ナノ）スフィア顔料等が例示される。そしてこれらの顔料の外側がオレフィン系樹脂でコーティングされていることを要旨とするものであり、その製造は、少なくとも染料を内包する機能性粒子顔料を得た後、この顔料の外側をオレフィン系樹脂でコーティングすることにより得られるものである。

本発明において、コーティング前の機能性粒子顔料としては、顔料の母体となる樹脂に染料が内包されている態様であれば、特に限定されず、例えば、１）熱変色性マイクロカプセル、２）光変色（蛍光発色）性マイクロカプセル、３）マイクロ（ナノ）スフィアなどが挙げられる。

なお、本発明における「染料」とは、溶媒に溶解する色材を表す概念であって、単独で発色する機能を有する色材は勿論、単独では発色しないものの、他の化合物との作用により発色する機能を有する色材も含む。

[0012] 〈熱変色性マイクロカプセル〉

上記１）の熱変色性マイクロカプセルは、摩擦熱等の熱により変色する染料を内包したものの、例えば、有色から無色、有色から有色、無色から有色などとなる機能を有するものであれば、特に限定されず、種々のものを用いることができ、少なくともロイコ染料（色素）、顕色剤、変色温度調整剤を含む熱変色性組成物を、マイクロカプセル化したものが挙げられる。

[0013] 用いることができるロイコ染料（色素）としては、電子供与性染料で、発色剤としての機能するものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、発色特性に優れるものを得る点から、トリフェニルメタン系、スピロピラン系、フルオラン系、ジフェニルメタン系、ローダミンラクタム系、インドリルフタリド系、ロイコオーラミン系等従来公知のものが、単独（１種）で又は２種以上を混合して（以下、単に「少なくとも１種」という）用いることができる。

具体的には、６－（ジメチルアミノ）－３，３－ビス[４－（ジメチルアミノ）フェニル]－１（３Ｈ）－イソベンゾフラノン、３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３－（４－ジエチルアミノ－２－エトキシフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド、１，３－ジメチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－クロロ－３－メチル－６－ジメチルアミノフルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－キシリジノフルオラン、２－（２－クロロアニリノ）－６－ジブチルアミノフルオラン、３，６－ジメトキシフルオラン、３，６－ジ－ｎ－ブトキシフルオラン、１，２－ベンツ－６－ジエチルアミノフルオラン、１，２－ベンツ－６－ジブチルアミノフルオラン、１，２－ベンツ－６－エチルイソアミルアミノフルオラン、２－メチル－６－（Ｎ－ｐ－トリル－Ｎ－エチルアミノ）フルオラン、２－（Ｎ－フェニル－Ｎ－メチルアミノ）－６－（Ｎ－ｐ－トリル－Ｎ－エチルアミノ）フルオラン、２－（３’－トリフルオロメチルアニリノ）－６－ジエチルアミノフルオラン、３－クロロ－６－シクロヘキシルアミノフルオラン、２－メチル－６－シクロヘキシルアミノフルオラン、３－ジ（ｎ－ブチル）アミノ－６－メトキシ－７－アニリノフルオラン、３，６－ビス（ジフェニルアミノ）フルオラン、メチル－３’，６’－ビスジフェニルアミノフルオラン

、クロロ-3'，6'-ビスジフェニルアミノフルオラン、3-メトキシ-4-ドデコキシスチリノキノリン、などが挙げられ、これらは、少なくとも1種用いることができる。

これらのロイコ染料は、ラクトン骨格、ピリジン骨格、キナゾリン骨格、ビスキナゾリン骨格等を有するものであり、これらの骨格（環）が開環することで発色を発現するものである。

[0014] 用いることができる顕色剤は、上記ロイコ染料を発色させる能力を有する成分となるものであり、例えば、フェノール樹脂系化合物、サリチル酸系金属塩化物、サリチル酸樹脂系金属塩化合物、固体酸系化合物等が挙げられる。

用いることができる顕色剤としては、具体的には、o-クレゾール、ターシャリーブチルカテコール、ノニルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ドデシルフェノール、n-ステアシルフェノール、p-クロロフェノール、p-ブromoフェノール、o-フェニルフェノール、ヘキサフルオロビスフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸n-ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、レゾルシン、没食子酸ドデシル、2，2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン、4，4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、2，2-ビス（4'-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、1-フェニル-1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）-3-メチルブタン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）-2-メチルプロパン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）n-ヘキサン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）n-ヘプタン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）n-オクタン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）n-ノナン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）n-デカン、1，1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）n-ドデカン、2，2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ブタン、2，2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）エチル

プロピオネート、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ヘプタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)*n*-ノナンなどの少なくとも1種が挙げられる。

[0015] 用いる顕色剤の使用量は、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、前記したロイコ染料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。

[0016] 用いることができる変色温度調整剤は、前記ロイコ染料と顕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。

例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタンジカプリレート($C_{71}H_{115}$)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタンジラウレート($C_{111}H_{223}$)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタンジミリステート($C_{131}H_{227}$)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルエタンジミリステート($C_{131}H_{227}$)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタンジパルミテート($C_{151}H_{301}$)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタンジベヘネート($C_{211}H_{431}$)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルエチルヘキシリデンジミリステート($C_{131}H_{227}$)等の少なくとも1種が挙げられる。

[0017] 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、ロイコ染料1質量部に対して、1～100質量部程度の範囲内で使用するのが好ましい。

[0018] 本発明において、上記1)の熱変色性マイクロカプセルは、少なくとも上記ロイコ染料、顕色剤、変色温度調整剤を含む熱変色性組成物を、所定の平

均粒子径となるように、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。

なお、本発明（後述する実施例等を含む）において、「平均粒子径」は、粒度分布測定装置〔マイクロトラックHRA9320-X100（日機装社製）〕にて、メディアン径を測定した値である。

[0019] 例えば、水溶液からの相分離法では、ロイコ染料、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。

[0020] これらのロイコ染料、顕色剤、変色温度調整剤の含有量は、用いるロイコ染料、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、当該染料1に対して、質量比で顕色剤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。

本発明において、上記1)の熱変色性マイクロカプセルは、上記ロイコ染料、顕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、各色の発色温度（例えば、0℃以上で発色）、消色温度（例えば、50℃以上で消色）を好適な温度に設定することができ、好ましくは、摩擦熱等の熱により有色から無色となる熱変色性マイクロカプセルを得ることができる。

[0021] 本発明において、上記1)の熱変色性マイクロカプセルでは、描線濃度、保存安定性、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が挙げられる。

上記マイクロカプセルの壁膜の厚さは、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、壁膜を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。

[0022] 〈光変色（蛍光発色）性マイクロカプセル〉

本発明において、上記2)の光変色（蛍光発色）性マイクロカプセルとしては、種々のものを用いることができ、例えば、フォトクロミック染料（色素）、蛍光染料（色素）を、マイクロカプセル化したものが挙げられる。

[0023] 用いることができるフォトクロミック染料（色素）としては、例えば、2, 3-ビス（2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル）マレイン酸無水物、2, 3-ビス（2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル）マレイミド、cis-1, 2-ジシアノー-1, 2-ビス（2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル）エテン、1, 2-ビス[2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル]-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-1-シクロペンテン、1, 2-ビス（2, 4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル）-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-1-シクロペンテン、1-（2-ヒドロキシエチル）-3, 3-ジメチルインドリノー-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノー-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノー-6'-ブロモベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノー-8'-メトキシベンゾピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノー-β-ナフトピリロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノナフトスピロオキサジン、2, 3-ジヒドロ-2-スピロ-4'-[8'-アミノナフタレン-1'（4'H）-オン]ペリミジ

ン（o-体含む）、2, 3-ジヒドロ-2-スピロ-7'-[8'-イミノ-7', 8'-ジヒドロナフタレン-1'-アミン]ペリミジン、アゾベンゼン、3, 3-ジフェニル-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン、2, 5-ノルボルナジエン、チオインジゴなどの少なくとも1種が挙げられる。

[0024] 用いることができる光変色性となる蛍光染料（色素）としては、例えば、アリールアミン誘導体、フェニルアントラセン誘導体などのアントラセン誘導体、ペンタセン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾアザトリアゾール誘導体などのアゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体などのチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体などのジエン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルピラゾン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ピラゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピリジン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体などのピロール誘導体、フルオレン誘導体、フェナントロリン誘導体、ピレン誘導体、フェナントレン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ベンゾオキサジノン誘導体、キノフタロン誘導体、ルブレネン誘導体、キナドリン誘導体などの少なくとも1種が挙げられる。

本発明では、上記フォトクロミック染料（色素）、蛍光染料（色素）などから選択される1種以上を好適に用いることができる。

[0025] 本発明において、上記2)の光変色（蛍光発色）性マイクロカプセルは、少なくとも上記フォトクロミック染料（色素）、蛍光染料（色素）などから選択される1種以上と、有機溶媒と、酸化防止剤、光安定剤、増感剤などの添加剤とを含む光変色性組成物を、平均粒子径が所定径となるように、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、上述の熱変色性マイクロカプセルの製造と同様に調製することができ、例えば、水溶液からの相分離法では、フォト

クロミック染料（色素）などを、ジエチレングリコール、メチルエチルケトン、フェニルグリコールなど有機溶剤などと共に、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室内照明環境において無色であり、紫外線照射環境で発色する性質を有する光変色性マイクロカプセルを製造することができる。

[0026] <マイクロ（ナノ）スフィア>

本発明において、上記３）のマイクロ（ナノ）スフィアは、少なくとも染料を樹脂に溶解し、これを微粒子化した着色樹脂粒子が挙げられる。

用いることができる染料としては、例えば、油溶性染料、分散染料、直接染料、塩基性染料等が挙げられるが、樹脂に対し安定して内包できるという点から油溶性染料、分散染料が好ましい。

油溶性染料としては、例えば、ソルベントブラック、ソルベントレッド、ソルベントブルー、ソルベントイエロー、ソルベントグリーンなどの少なくとも１種が挙げられる。

分散染料としては、例えば、ディスパーズブラック、ディスパーズレッド、ディスパーズブルー、ディスパーズイエロー、ディスパーズグリーンなどの少なくとも１種が挙げられる。

[0027] 用いることができる樹脂は、例えば、スチレン、ビニルナフタレン、塩化ビニルなどのビニル系、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンのようなオレフィン系、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのアクリル系、ウレタン系などの少なくとも１種が挙げられる。

[0028] 本発明において、上記３）のマイクロ（ナノ）スフィアは、少なくとも上記染料及び樹脂を含む組成物を粒子化することにより製造することができる。

例えば、染料と樹脂を有機溶媒に溶解した後、水中に乳化分散させる。次に、前記溶媒を除去することでマイクロ（ナノ）スフィアを製造することができる。

[0029] 〈コーティング方法〉

本発明では、上記１）の熱変色性マイクロカプセル、上記２）の光変色性マイクロカプセル、上記３）のマイクロ（ナノ）スフィア顔料などの少なくとも染料を内包する顔料の外側をオレフィン系樹脂でコーティングすることにより目的の機能性粒子顔料が得られるものである。

コーティング方法としては、例えば、Ａ）上記の機能性粒子顔料と、オレフィン系樹脂を油性溶媒に溶解した溶液とを、水性媒体に分散させ、次いで加熱、減圧等により油性溶媒を除去してオレフィン系樹脂を析出せしめて前記顔料の外側（外表面）にオレフィン系樹脂の被覆層を形成する方法、Ｂ）オレフィン系樹脂を油性溶媒に溶解させた溶解液に上記機能性粒子顔料を分散させ、加熱、減圧等により油性溶媒を除去することにより前記顔料の外側（外表面）にオレフィン系樹脂の被覆層を形成する方法、Ｃ）乾式衝撃処理（いわゆるハイブリダイゼーション）により上記顔料の外側（外表面）にオレフィン系樹脂の被覆層を形成する方法などが挙げられる。

[0030] コーティングにより形成される被覆層となるオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィンの単独重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体などの共重合体、脂環式オレフィン系樹脂が挙げられる。

脂環式オレフィン系樹脂としては、環状オレフィン（ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなど）の単独又は共重合体（例えば、立体的に剛直なトリシクロデカンなどの脂環式炭化水素基を有する重合体など）、前記環状オレフィンと共重合性単量体との共重合体（エチレンーノルボルネン共重合体、プロピレンーノルボルネン共重合体など）などが例示できる。脂環式オレフィン系樹脂は、無置換のものであってもよいし、水素が他の基により置換さ

れたものであってもよい。

好ましくは、極めて高い耐薬剤性に優れる機能性粒子顔料を得る点から、オレフィン系樹脂としてノルボルネンの共重合体を用いることが望ましく、単独の繰り返し単位を有するもの（ホモポリマー）、2つ以上のノルボルネン系繰り返し単位を有するもの（コポリマー）のいずれであってもよい。

[0031] このようなノルボルネンの共重合体としては、例えば、（１）ノルボルネン型モノマーを付加（共）重合して得られるノルボルネン型モノマーの付加（共）重合体、（２）ノルボルネン型モノマーとエチレンや α -オレフィン類との付加共重合体、（３）ノルボルネン型モノマーと非共役ジエン、および必要に応じて他のモノマーとの付加共重合体のような付加重合体、（４）ノルボルネン型モノマーの開環（共）重合体、および必要に応じて該（共）重合体を水素添加した樹脂、（５）ノルボルネン型モノマーとエチレンや α -オレフィン類との開環（共）重合体、および必要に応じて該（共）重合体を水素添加した樹脂、（６）ノルボルネン型モノマーと非共役ジエン、または他のモノマーとの開環共重合体、および必要に応じて該共重合体を水素添加したポリマーのような開環重合体が挙げられる。これらの重合体としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体等が挙げられる。

これらのノルボルネンの共重合体は、例えば、開環メタセシス重合（ROMP）、ROMPと水素化反応との組み合わせ、ラジカルまたはカチオンによる重合、カチオン性パラジウム重合開始剤を用いた重合、これ以外の重合開始剤（例えば、ニッケルや他の遷移金属の重合開始剤）を用いた重合等、公知のすべての重合方法で得ることができ、また、市販品があればこれらを用いることができる。市販品では、例えば、それぞれ商品名で、ドイツのTOPAS ADVANCED POLYMERS GmbHにて生産され、日本ではポリプラスチックス株式会社から販売の商品名「TOPAS（トープス）」、JSR株式会社製造・販売の商品名「アートン」、日本ゼオン株式会社製造・販売の商品名「ゼオノア」及び「ゼオネックス」、三井化学株式会社製造・販売の商品名「アペル」などの各シリーズ及びその中の各グレ

ードを用いることができる。

[0032] 上記A)のコーティング方法では、機能性粒子顔料と上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂を油性溶媒に溶解した溶液とを、水性媒体に分散させ、次いで、加熱、減圧等により油性溶媒を除去して上記オレフィン系樹脂を機能性粒子顔料の外表面に析出せしめてオレフィン系樹脂の被覆層を形成することにより、目的の機能性粒子顔料を製造することができる。

[0033] 上記方法において用いることができる油性溶媒は、特に限定されず、例えば、ベンゼン、イソプレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ギ酸イソブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エタノール、アリルアルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、*t*-ブチルアルコール、アセトン、エチルメチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、用いることができる上記水性媒体は、特に限定されず、例えば、水に、乳化剤、分散安定剤等を添加した水性媒体が用いられる。上記乳化剤は特に限定されず、例えば、アルキル硫酸スルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。上記分散安定剤は、特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

[0034] 上記方法において油性溶媒を除去してノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂を析出させる方法として、30～70℃に加熱する方法が好ましく、加熱に加えて、0.095～0.080MPaの圧力となるよう設定して減圧を行う方法がより好ましい。

[0035] 上記B)のコーティング方法では、上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂を油性溶媒に溶解させた溶解液に機能性粒子顔料を分散させ、加熱、減圧等により油性溶媒を除去することにより機能性粒子顔料の外

表面にオレフィン系樹脂の被覆層を形成することにより、目的の機能性粒子顔料を製造することができる。

このコーティング方法において、油性溶媒、加熱、減圧等により油性溶媒を除去する方法としては、上記B) で用いる油性溶媒、加熱、減圧等を用いることができる。

[0036] 上記C) のコーティング方法では、機能性粒子顔料の外周面に、上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂の微粉末（上記機能性粒子顔料の平均粒子径未満の平均粒子径を有する微粉末）を付着させた後、これらのマイクロカプセルを気流中で互いに衝突させるか、あるいは機械的衝撃を与え、この衝突あるいは衝撃によって上記機能性粒子顔料の外表面にオレフィン系樹脂の被覆層を形成することにより、目的の機能性粒子顔料を製造することができる。

上記機能性粒子顔料の外周面に、上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂の微粉末を付着させる方法等としては、上記マイクロカプセルと、上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂の微粉末とをドライブレンドすなわち乾燥状態で混合して攪拌し、この際に機能性粒子顔料に生ずる摩擦帯電により付着させることができる。機械的衝撃手段としては、乾式表面改質装置などを用いて実施することができる。

上記A) ～C) の各コーティング方法において、コーティング容易性、コストの点から、上記A) およびB) のコーティング方法の実施が望ましい。

[0037] 本発明において、上記機能性粒子顔料の外周面に形成される上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂で構成される被覆層（コーティング層）の厚みは、感熱記録材料、筆記具用インク、スタンプ用インク、インクジェット用インク、印刷用インク等の用途により好適な範囲を設定することができ、必要とする耐薬剤性や他の性能（保存性、耐光性、着色性などの所定の性能）に応じて適宜決められる。

被覆層の厚みはコーティング前後の外径の差により算出され、（コーティング後／コーティング前）の値が1.1～10の範囲内であることが好まし

い。1.1未満では本発明の効果が得られない場合があり、10を超えると着色力が低下する場合がある。

なお、本発明（後述する実施例等を含む）において、マイクロカプセルの表面に形成される上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂から構成される被覆層の厚みは、粒度分布測定装置を利用して測定したコーティング前後の平均粒子径の値から算出した値をいう。

また、上述のノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂で外周面がコーティングされた本発明となる機能性粒子顔料の大きさ（平均粒子径）は、感熱記録材料、筆記具用インク、スタンプ用インク、インクジェット用インク、印刷用インク等の用途により好適な範囲を設定することができる。

[0038] 上記ノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂で構成される機能性粒子顔料の外側にコーティングにより形成する被覆層の厚みは、上記A)～C)の各コーティング方法において、用いるノルボルネンの共重合体などのオレフィン系樹脂、または重合の際に用いるラジカル重合性オレフィン系モノマー及び水溶性ラジカル重合開始剤の使用量や、用いる各成分（油性溶媒、水性媒体等）の使用量、若しくは、加熱、減圧等の各条件、または、乾式衝撃処理条件を好適に設定することなどにより、好適に調整することができる。

[0039] このように構成される本発明の機能性粒子顔料は、母体となる樹脂中に少なくとも染料を内包する顔料であって、顔料の外側がオレフィン系樹脂でコーティングすることにより、特に、ノルボルネンの共重合体でコーティングすることにより、薬剤が存在する条件下でも、染料が破壊されて色材としての機能を失うことなく耐薬剤性に優れる機能性粒子顔料が得られることとなる。

[0040] 本発明の機能性粒子顔料は、薬剤が存在する条件下でも、染料が破壊されて色材としての機能を失うことなく耐薬剤性に優れる機能性粒子顔料が得られることとなるので、例えば、感熱記録材料、筆記具用インク、スタンプ用インク、インクジェット用インク、印刷用インク等に用いる色材として好適

に用いることができ、各用途毎に公知の各配合成分を好適に組み合わせ、調製等することにより、感熱記録材料、筆記具用インク組成物、スタンプ用インク組成物、インクジェット用インク組成物、印刷用インク組成物等を得ることができる。

例えば、筆記具用インク組成物では、上記構成の機能性粒子顔料、溶媒（水性溶媒、油性溶媒）、筆記具用の添加成分を好適な含有量で含有せしめて、ボールペン、マーキングペン等の筆記具用水性インク組成物、油性インク組成物、ゲルインク組成物などとして好適に用いることができる。

また、印刷用インク組成物では、上記構成の機能性粒子顔料、溶媒（水性溶媒、油性溶媒）、印刷インク用の添加成分を好適な含有量で含有せしめて、凸版印刷、凹版印刷、平版印刷、孔版印刷などとして好適に用いることができる。

実施例

[0041] 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、下記実施例等の「部」は「質量部」を意味する。

[0042] [実施例 1：熱変色性のマイクロカプセル顔料タイプの機能性粒子顔料の処方]

下記処方にて顔料 1（熱変色性マイクロカプセル）を得た。

ロイコ染料として、メチルー 3'，6'－ビスジフェニルアミノフルオラン 1 部、顕色剤として、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン 2 部、及び変色性温度調整剤として、ビス（4－ヒドロキシフェニル）フェニルメタンジカプリレート 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 部の均一な熱溶液にカプセル膜剤として、イソシアネート 10 部及びポリオール 10 部を加えて攪拌混合した。次いで、保護コロイドとして 12%ポリビニルアルコール水溶液 60 部を用いて、25℃で乳化して分散液を調製した。次いで、5%の多価アミン 5 部を用いて、80

℃で60分間処理してマイクロカプセルを得た。

以上の手順により得たマイクロカプセル化した水分散体をスプレードライすることでパウダー状にして顔料1（熱変色性マイクロカプセル）を製造した。

[0043] 次いで、上記で得られた顔料1（熱変色性マイクロカプセル）を用いて下記方法に従い、シェルの外側をオレフィン系樹脂でコーティングすることにより顔料1（熱変色性マイクロカプセル）の外表面に被覆層を形成して、実施例1の熱変色性のマイクロカプセル顔料を製造した。

（コーティング法）

ヘキサン：シクロヘキサン＝1：1の混合溶媒99.5部にノルボルネン・エチレン共重合体0.5部を加えて攪拌溶解後、前記顔料1を2.5部加えて十分に分散させ、次いでスプレードライすることでパウダー状にして顔料1（熱変色性マイクロカプセル）の外表面にノルボルネン・エチレン共重合体の被覆層を形成して、実施例1の熱変色性のマイクロカプセル顔料を製造した。

以上の手順により得た水分散体をスプレードライすることでパウダー状にして顔料1（熱変色性マイクロカプセル）の外表面にノルボルネン・エチレン共重合体の被覆層を形成して、実施例1の熱変色性のマイクロカプセル顔料タイプの機能性粒子顔料（平均粒子径1.75 μ m、被覆層の厚み：3.5）を製造した。

[0044] 〔実施例2：光変色性マイクロカプセル顔料タイプの機能性粒子顔料の処方〕

下記処方にて顔料2（光変色性マイクロカプセル）を得た。

光変色性色素として、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-（1-ピペリジニル）スピロナフソザジン3部、ジエチレングリコールジベンゾエート10部、およびメチルエチルケトン10部を80℃に加熱溶融して、均質な組成物23部を得た。

上記で得た組成物23部の均一な熱溶液にカプセル膜剤として、イソシア

ネート 10 部及びポリオール 10 部を加えて攪拌混合した。次いで、保護コロイドとして 12 %ポリビニルアルコール水溶液 60 部を用いて、25℃で乳化して分散液を調製した。次いで、5%の多価アミン 5 部を用いて、80℃で 60 分間処理してマイクロカプセルを得た。

以上の手順により得たマイクロカプセル化した水分散体をスプレードライすることでパウダー状にして顔料 2（光変色性マイクロカプセル）を製造した。

[0045] 次いで、上記で得られた顔料 2（光変色性マイクロカプセル）を用いて上述したコーティング法に従い、シェルの外側をノルボルネン・エチレン共重合体でコーティングした光変色性マイクロカプセルの外表面に被覆層を形成して、実施例 2 の光変色性マイクロカプセルタイプの機能性粒子顔料（平均粒子径 4.6 μm 、被覆層の厚み：5.8）を製造した。

[0046] [実施例 3：マイクロ（ナノ）スフィア顔料タイプの機能性粒子顔料の処方]

C. I. Solvent-Blue 70：10 部をアセトン 190 部に溶解し、染料溶解液とした。次にイオン交換水 2,000 部を攪拌しながら、この中に染料溶解液を注入し、油性染料微粒子スラリーを得た。

次いで、スラリーをエバポレータにかけ、アセトンと一部の水を留去した。次に 0.5 μm のメンブランフィルターを用いて吸引濾過して濃縮、水洗を行い、トータル液量 100 部のスラリーとした。

上記スラリー 100 部にスチレンアクリル樹脂 5 部を 1 mol/kg の水酸化ナトリウム 10 部に溶解した液とポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩 1 部を加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。

次に、得られた液を攪拌しながら、1 mol/kg の塩酸を加え、沈殿物を得た。この沈殿物を濾過、イオン交換水で洗浄して、100 部のウェットケーキを得た。このウェットケーキに 1 mol/kg の水酸化ナトリウム水溶液 5 部を添加し、超音波ホモジナイザーを用いて分散を行った。更にミリ

ポアフィルターで濾過することにより粗大粒子を取り除き、イオン交換水を加えて機能性粒子顔料の水系分散体を得た。

以上の手順により得た水分散体をスプレードライすることでパウダー状にして顔料 3（マイクロ（ナノ）スフィア）を製造した。

[0047] 次いで、上記で得られた顔料 3（マイクロ（ナノ）スフィア）を用いて上述したコーティング法にしたがい、シェルの外側をノルボルネン・プロピレン共重合体でコーティングした被覆層を形成して、実施例 3 の（マイクロ（ナノ）スフィア）タイプの機能性粒子顔料（平均粒子径 $2\ \mu\text{m}$ 、被覆層の厚み：2.2）を製造した。

[0048] [実施例 4：機能性粒子顔料の処方]

上記で得られた実施例 1 の顔料 1 について、上述したコーティングに用いたノルボルネン・エチレン共重合体をポリプロピレンに代えて、外表面にポリプロピレンの被覆層を形成した実施例 4 の熱変色性のマイクロカプセル顔料タイプの機能性粒子顔料（平均粒子径 $3.2\ \mu\text{m}$ 、被覆層の厚み：6.4）を製造した。

[0049] [比較例 1～3]

比較例 1～3 として、上記実施例 1～3 で得られた各顔料 1～3（コーティング処理を施さない各顔料）を用いた。

[0050] 上記で得た実施例 1～4 及び比較例 1～3 の各機能性粒子顔料を用いて、下記評価方法により、耐薬剤性の評価を行った。

これらの結果を下記表 1 に示す。

[0051] (耐薬剤性の評価方法)

得られた機能性粒子顔料に対して、次亜塩素酸を滴下して、その耐薬剤性を下記評価基準に基づいて評価した。

評価基準：

○：色相の変化なし。

△：わずかに色相の変化が認められる。

×：大きな色相の変化が認められる。

[0052] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
耐薬剤性	○	○	○	△	×	×	×

[0053] 上記表1の結果から明らかなように、本発明となる実施例1～4の各機能性粒子顔料は、本発明の範囲外となる比較例1～3の各機能性粒子顔料に較べて、満足のいく十分な耐薬剤性に優れることが判明した。

産業上の利用可能性

[0054] 感熱記録材料、筆記具用インク、スタンプ用インク、インクジェット用インク、印刷用インク等の色材として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも染料を内包する機能性粒子顔料であって、前記顔料の外側がオレフィン系樹脂でコーティングされていることを特徴とする機能性粒子顔料。
- [請求項2] 前記オレフィン系樹脂がノルボルネンの共重合体であることを特徴とする請求項1記載の機能性粒子顔料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/08(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D11/037(2014.01)n

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)

C09B67/08, C09C3/10, C09D11/00-13/00, B01J13/02-22, G03G9/00-10, G03G9/16, B41M5/18, C08C19/00-44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

CAlpha/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 A	WO 1988/008300 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 03 November 1988 (03.11.1988), claims; page 7, lines 15 to 18; example 1 & JP 2-504025 A & US 4861627 A & EP 358677 A1	1 2
X A	JP 2002-137541 A (Asahi Optical Co., Ltd.), 14 May 2002 (14.05.2002), claims; paragraphs [0025] to [0026]; examples (Family: none)	1 2
X A	JP 2002-144737 A (Asahi Optical Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), claims; paragraphs [0025] to [0026]; examples (Family: none)	1 2



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

25 August 2016 (25.08.16)

Date of mailing of the international search report

06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070825

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 05-107749 A (Brother Industries, Ltd.), 30 April 1993 (30.04.1993), claims; paragraphs [0014] to [0015]; fig. 1 (Family: none)	1 2
X A	WO 2006/137393 A1 (Seiko Epson Corp., Mitsubishi Chemical Corp.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; paragraphs [0024] to [0025], [0036], [0151] & US 2009/0214834 A1 paragraphs [0098] to [0099], [0157], [0284] to [0288]; claims & EP 1905803 A1 & CN 101208395 A	1 2
A	JP 2004-337839 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims; paragraph [0041] & US 2004/0265589 A1	1-2
A	JP 05-007767 A (Sakura Color Products Corp.), 19 January 1993 (19.01.1993), claims & US 5180637 A	1-2
A	JP 2003-313453 A (Matsui Shikiso Chemical Co., Ltd.), 06 November 2003 (06.11.2003), claims; paragraph [0020] (Family: none)	1-2
A	JP 2008-293017 A (Xerox Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), fig. 1, 2 & US 2008/0291526 A1 & EP 1995630 A1 & CN 101311807 A & KR 10-2008-0103928 A & TW 200907524 A	1-2
A	JP 59-170852 A (Canon Inc.), 27 September 1984 (27.09.1984), claims; page 4, upper left column, line 19 to lower left column, line 11 (Family: none)	1-2
A	JP 2002-113483 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 April 2002 (16.04.2002), claims; paragraph [0055] (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09B67/08(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D11/037(2014.01)n

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（IPC））

Int.Cl. C09B67/08, C09C3/10, C09D11/00-13/00, B01J13/02-22, G03G9/00-10, G03G9/16, B41M5/18, C08C19/00-44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/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	WO 1988/008300 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY)	1
A	1988.11.03, claims, 第7頁第15-18行, Example 1 & JP 2-504025 A & US 4861627 A & EP 358677 A1	2
X	JP 2002-137541 A (旭光化学工業株式会社)	1
A	2002.05.14, 【特許請求の範囲】、【0025】-【0026】、【実施例】 (ファミリーなし)	2

☒ 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

25.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

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）

福山 則明

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

4870

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
X A	JP 2002-144737 A (旭光学工業株式会社) 2002. 05. 22, 【特許請求の範囲】, 【0025】 - 【0026】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1 2
X A	JP 05-107749 A (ブラザー工業株式会社) 1993. 04. 30, 【特許請求の範囲】, 【0014】 - 【0015】, 【図1】 (ファミリーなし)	1 2
X A	WO 2006/137393 A1 (セイコーエプソン株式会社, 三菱化学株式会社) 2006. 12. 28, 請求の範囲, 【0024】 - 【0025】, 【0036】, 【0151】 & US 2009/0214834 A1, [0098]-[0099], [0157], [0284]-[0288], claims & EP 1905803 A1 & CN 101208395 A	1 2
A	JP 2004-337839 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 12. 02, 【特許請求の範囲】, 【0041】 & US 2004/0265589 A1	1-2
A	JP 05-007767 A (株式会社サクラクレパス) 1993. 01. 19, 【特許請求の範囲】 & US 5180637 A	1-2
A	JP 2003-313453 A (株式会社松井色素化学工業所) 2003. 11. 06, 【特許請求の範囲】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2008-293017 A (ゼロックス コーポレーション) 2008. 12. 04, 【図1】, 【図2】 & US 2008/0291526 A1 & EP 1995630 A1 & CN 101311807 A & KR 10-2008-0103928 A & TW 200907524 A	1-2
A	JP 59-170852 A (キヤノン株式会社) 1984. 09. 27, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第19行-左下欄第11行 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2002-113483 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 04. 16, 【特許請求の範囲】, 【0055】 (ファミリーなし)	1-2