

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506807

(P2004-506807A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl.⁷
C09D 11/18F I
C09D 11/18テーマコード (参考)
4J039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2002-521598 (P2002-521598)	(71) 出願人	500095528 ビック コーポレーション アメリカ合衆国 コネチカット州 064 60 ミルフォード ビック ドライブ 500
(86) (22) 出願日	平成13年8月20日 (2001.8.20)	(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月21日 (2003.2.21)	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/025972	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開番号	W02002/016514	(74) 代理人	100065189 弁理士 穴戸 嘉一
(87) 国際公開日	平成14年2月28日 (2002.2.28)	(74) 代理人	100074228 弁理士 今城 俊夫
(31) 優先権主張番号	09/645, 284		
(32) 優先日	平成12年8月24日 (2000.8.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光染料及び白色顔料を使用する筆記用具用蛍光インキ

(57) 【要約】

可溶性蛍光着色剤、溶剤及び乳白剤を含む、筆記用具で使用するのに適した非水性蛍光インキ組成物が開示される。このインキ組成物は、又、樹脂、安定剤、界面活性剤、潤滑剤及びその他の不活性添加剤を含む。この蛍光インキ組成物はマスカラー上で紙の上に書かれた時に光輝な外観を呈する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

筆記用具で使用する為の蛍光インキ組成物であって、有機溶剤、樹脂、溶剤可溶蛍光着色剤及び乳白剤を含み、該乳白剤が光沢剤として作用する事を特徴とする組成物。

【請求項 2】

インキ組成物が、20 で約 1000 c P s ~ 約 500 , 000 c P s の粘度を有する、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 3】

インキ組成物が、20 で約 2000 c P s ~ 約 50 , 000 c P s の粘度を有する、請求項 2 に記載の蛍光インキ組成物。

10

【請求項 4】

インキ組成物が、20 で約 3000 c P s ~ 約 30 , 000 c P s の粘度を有する、請求項 3 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 5】

2 未満の屈折率を持つ乳白剤が、インキ組成物の 0 . 1 ~ 約 15 質量%である、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 6】

乳白剤が、シリカ、シリケート、炭酸カルシウム、タルク及びチャイナクレーから成る群から選ばれる、請求項 5 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 7】

乳白剤がシリカである、請求項 6 に記載の蛍光インキ組成物。

20

【請求項 8】

粒径が、約 0 . 02 ~ 約 0 . 6 ミクロンである、請求項 7 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 9】

2 以上の屈折率を持つ乳白剤が、インキ組成物の 0 . 1 ~ 4 . 9 質量%である、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 10】

乳白剤が、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛及び酸化ジルコニウムから成る群から選ばれる、請求項 9 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 11】

乳白剤が、約 0 . 001 ~ 約 5 ミクロンの粒径を有する、請求項 9 に記載の蛍光インキ組成物。

30

【請求項 12】

乳白剤が、約 0 . 01 ~ 約 0 . 5 ミクロンの粒径を有する、請求項 11 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 13】

有機溶剤が、炭化水素、アルコール、ポリオール、ポリオールエーテル、ケトン、ピロリドン、ラクトン及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 14】

炭化水素溶剤が、脂肪族炭化水素、ナフテン系炭化水素及び芳香族炭化水素から成る群から選ばれる、請求項 13 に記載の蛍光インキ組成物。

40

【請求項 15】

有機溶剤が、インキ組成物の約 5 ~ 約 90 質量%である、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 16】

有機溶剤が、インキ組成物の約 20 ~ 約 65 質量%である、請求項 15 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 17】

樹脂が、インキ組成物の約 0 . 1 ~ 約 60 質量%である、請求項 1 に記載の蛍光インキ組

50

成物。

【請求項 18】

樹脂が、インキ組成物の約 1 ~ 約 30 質量%である、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 19】

樹脂が、ポリビニルピロリドン、ポリエステル、ポリスチレン、高衝撃ポリスチレン、スチレンコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエンコポリマー、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリブタジエン、エチレン - 酢酸ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオキシメチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、メラミン、ビニルエステル、エポキシ、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアセタール、フェノール、ポリエステルカーボネート、ポリエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリーレート、ポリアリーレンスルフィド、ポリケトン、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ロジンエステル、炭化水素樹脂、コポリマー、グラフト、ブレンド及びそれらの混合物から選ばれる、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

10

【請求項 20】

化学的分散剤を更に含む、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 21】

化学的分散剤が、親油性化学的分散剤、酸官能コポリマーの化学的分散剤又は大豆レシチンである、請求項 20 に記載の蛍光インキ組成物。

20

【請求項 22】

安定剤を更に含む、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 23】

安定剤が、インキ組成物の約 0.1 ~ 約 30 質量%の量で存在する、請求項 22 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 24】

安定剤が、インキ組成物の約 0.1 ~ 約 10 質量%の量で存在する、請求項 23 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 25】

安定剤が、インキ組成物の約 0.1 ~ 約 5 質量%の量で存在する、請求項 24 に記載の蛍光インキ組成物。

30

【請求項 26】

耐酸化剤を更に含む、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 27】

耐酸化剤が、トコフェロール、ブチル化ヒドロキシルエン、オイゲノール及びヒドロキノンから成る群から選ばれる、請求項 26 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 28】

耐酸化剤が、インキ組成物の約 0.1 ~ 約 30 質量%の量で存在する、請求項 26 に記載の蛍光インキ組成物。

40

【請求項 29】

界面活性剤を更に含む、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 30】

蛍光着色剤が、インキ組成物の約 0.1 ~ 約 60 質量%の量で存在する、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【請求項 31】

筆記用具がボールペンである、請求項 1 に記載の蛍光インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

50

本発明は、蛍光染料及び乳白顔料を使用する、筆記用具用溶剤ベースのインキに関する。

(発明の背景)

テキストを手書きする為に使用される筆記用具は慣用のものである。これらの装置におけるインキは、伝統的に染料(青、黒、赤、緑等)が使用され、紙の上で光輝な外観を呈するが、マスカラー上では光輝な外観を呈しない。

現在のブライトインキペンは、グリースフォロアーとポイントシール機構を必要とするゲルインキペンか、インキ粘度が低く(1000cPs未満)、バッフル及び/又はキャピラリーコネクタの様な流量調節機構が必要とされるフリーインキペンのいずれかである。

【0002】

米国特許第4,671,691号明細書(Case et al.)及び第4,726,845号明細書(Thompson et al.)は、水性ゲルインキペンを開示している。ゲルインキペンの欠点としては、追加の生産工程、その工程の為に追加のコスト及び短い保存期間が挙げられる。米国特許第3,446,564号明細書(Horie)、第3,533,708号明細書(Horie)、第3,572,954号明細書(Cheron)、第3,873,218号明細書(Yoshida)及び第3,951,555号明細書(Wittnebert et al.)は、多孔性のインキ供給ロッドを採用した液体溜めを利用する筆記用具を開示している。多孔性のインキ供給ロッドを使用する事の欠点としては、紙に対して、筆記用具チップを通してインキの十分に連続した流れを用意する事の潜在的な不足が挙げられる。

10

20

【0003】

米国特許第4,664,711号明細書(Kawaguchi et al.)は、(1)脂肪酸のアルカリ土類金属又はアルミニウム塩で処理された二酸化チタン5~40%、(2)有機樹脂、及び(3)この樹脂を溶解する事のできる有機溶剤を含む蛍光インキ組成物を開示している。TiO₂の粒径は0.05~0.5ミクロンである。米国特許第4,664,711号明細書は、組成物の5%以下で使用される処理された二酸化チタン或いは、TiO₂以外のその他の乳白剤については開示していない。

米国特許第4,186,020号明細書(Wachtel)は、(1)有機溶剤ベースに溶解し、蛍光染料又は顔料成分の蛍光を妨害しない有機バインダー又はキャリアー、(2)バインダー溶液に溶解する一種以上の蛍光染料成分、(3)極端に高強度の蛍光染料又は顔料であっても良く、有機溶剤に溶解する有機蛍光体、及び、任意に、(4)有機光沢剤、及び(5)蒸発遅延剤を含む蛍光印刷インキを開示している。米国特許第4,186,020号明細書は、光沢剤として使用される非有機乳白剤の使用を開示していない。

30

【0004】

米国特許第5,698,614号明細書(Ueda et al.)は、(1)プロピレングリコールモノメチルエーテルを含む有機溶剤、(2)プロピレングリコールモノメチルエーテルを含む有機溶剤に溶解した蛍光顔料、及び(3)ケトン樹脂を含む蛍光インキ組成物を開示している。ウエダのインキ組成物は、特に、繊維の束から成るインキ溜めを有し、インキ組成物が、毛細管現象を利用してインキ組成物から供給されるマーキングペンでの使用に適している。米国特許第5,698,614号明細書は、光沢剤として使用される乳白剤を開示していない。

40

【0005】

米国特許第5,942,027号明細書(Ikai et al.)は、有機溶剤、着色剤、樹脂及び、7~40nmの粒径を有するシリカ微粒子を含む、ボールペン用インキを開示している。シリカは、ボールペンからの浸出を調節する為の耐浸潤添加剤として使用される。米国特許第5,942,027号明細書は、蛍光染料を開示せず、本発明で光沢剤として使用される乳白剤も開示していない。

【0006】

米国特許第3,997,498号明細書(Reese et al.)は、(1)約15~35質量%の量の乳白剤、(2)ハロゲン化エタン溶剤、及び(3)樹脂を含む修正液組

50

成物を開示している。米国特許第3,997,498号明細書は、これらの材料と蛍光材料との使用を開示していない。更に、光沢剤として作用する、5質量%以下で使用される乳白剤を開示していない。

慣用の筆記用具の機構と溶剤系で使用できる蛍光インキに対する要望が存在する。又、インキを含む筆記用具の部品又は管内で、及び紙の上で特別明るく輝く外観を造り出す蛍光インキが望まれる。又、ブライトインキ筆記用具には、多種類のインキの色及びブレンドをつくる為の能力が望まれる。本発明はこれらの要望を満足させるものである。

【0007】

(発明の開示)

本発明の目的は、筆記用具から確実に紙に送達する事のできるクリアペンバレル内の透明インキ送達部材において光輝な外観を呈する蛍光インキを提供する事である。この蛍光インキは透明インキ送達部材と同じ輝度を紙の上で示す。 10

本発明のインキ組成物は、光学的に透明な或いは半透明な部材又はチューブ中に置かれ、光学的に透明な又は半透明なバレル内に取付けられると、輝かしい外観を造り出す。蛍光インキの輝度は、増白剤として作用する乳白剤の存在によって高められる。限定する積りはないが、白色乳白剤と蛍光染料との組合せはインキ中の蛍光染料の輝度を高めるものとする。 10

【0008】

本発明の第一の実施態様では、筆記用具で使用する為の蛍光インキ組成物は、有機溶剤、樹脂、溶剤可溶性蛍光着色剤及び、光沢剤として作用する乳白剤を含む。好ましくは、インキ組成物は、20で、約1,000cPs~約500,000cPsの粘度を有する。更に好ましくは、インキ組成物の粘度は、約2,000~約50,000cPsである。最も好ましくは、インキ組成物の粘度は約3,000~約30,000cPsである。好ましくは、筆記用具はボールペンである。 20

蛍光着色剤は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の蛍光着色剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、蛍光着色剤は、インキ組成物の約0.1~約60質量%の量でインキ組成物中に存在する。

【0009】

乳白剤は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の乳白剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、乳白剤は無機白色顔料、例えば、シリカ、二酸化チタン及び酸化亜鉛である。好ましくは、乳白剤は1ミクロン未満の粒径を有する。乳白剤の屈折率によって、乳白剤の量は、インキ組成物の約0.1~約15.0質量%である。 30

乳白剤の屈折率が2.0以上である時は、乳白剤の量はインキ組成物の約0.1~4.9質量%である。従って、本発明の一実施態様は、2.0以上の屈折率を持つ約0.1~4.9質量%の乳白剤と、蛍光染料、有機溶剤及び樹脂を含む、筆記用具において使用する為の蛍光インキ組成物である。2.0より大きい屈折率を持つ乳白剤の例としては、二酸化チタン(アナターゼ及びルチル)、酸化亜鉛、硫化亜鉛及び酸化ジルコニウムが挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、これらの乳白剤の粒径は約0.001~約5ミクロン、更に好ましくは、約0.01~約0.5ミクロンである。

【0010】

乳白剤の屈折率が2.0未満である時は、乳白剤の量は、インキ組成物の約0.1~約15質量%である。従って、本発明のその他の実施態様は、2.0未満の屈折率を持つ約0.1~約15質量%の乳白剤と、蛍光染料、有機溶剤及び樹脂を含む、筆記用具において使用する為の蛍光インキ組成物である。2.0より小さい屈折率を持つ乳白剤の例としては、シリカ、シリケート、炭酸カルシウム、タルク及びチャイナクレイが挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、乳白剤はシリカである。好ましくは、シリカの粒径は約0.02~約0.6ミクロンである。 40

【0011】

有機溶剤は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の有機溶剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、有機溶剤は、インキ組成物の約5~約90質量%である。 50

更に好ましくは、有機溶剤は、インキ組成物の約20～約65質量%である。有機溶剤の例としては、ジブロピレングリコールの様なグリコール類；トリエチレングリコールモノブチルエーテルの様なグリコールエーテル類；オクチルアジペート、ジオクチルセバケート及びその誘導体の様な高沸点エステル類；シクロヘキサノンの様なケトン類；N-メチルピロリドンの様なピロリドン類；ラクトン類；ベンジルアルコールの様な高沸点アルコール及びそれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。

【0012】

樹脂は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の樹脂の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、樹脂は、インキ組成物の約0.1～約60質量%の量で存在する。最も好ましくは、樹脂は、インキ組成物の約1～約30質量%の量で存在する。好ましくは、樹脂はケトン樹脂又はスチレン-アリルアルコールコポリマーである。

10

本発明のその他の実施態様では、蛍光インキ組成物は、更に、化学的分散剤を含む。化学的分散剤は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の化学的分散剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、化学的分散剤は、親油性化学的分散剤、酸官能コポリマー化学的分散剤又は大豆レシチンである。好ましくは、化学的分散剤は、インキ組成物の10質量%以下の量で存在する。最も好ましくは、化学的分散剤は、インキ組成物の約0.1～約5質量%の量で存在する。

【0013】

本発明のその他の実施態様では、蛍光インキ組成物は、更に、安定剤を含む。安定剤は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の安定剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、安定剤は、インキ組成物において、インキ組成物の約0.1～約30質量%で存在する。更に好ましくは、安定剤はインキ組成物の約0.1～約10質量%の量で存在する。最も好ましくは、安定剤は、インキ組成物において、インキ組成物の約0.1～約5質量%で存在する。

20

本発明のその他の実施態様では、蛍光インキ組成物は、更に界面活性剤を含む。界面活性剤は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の界面活性剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、界面活性剤は、インキ組成物の10質量%以下の量で存在する。最も好ましくは、界面活性剤は、インキ組成物の約0.2～約5質量%の量で存在する。

【0014】

本発明のその他の実施態様では、蛍光インキ組成物は、更に耐酸化剤を含む。耐酸化剤は、単独で使用されても良く、或いは、二種以上の耐酸化剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、耐酸化剤は、インキ組成物の約0.1～約30質量%の量で存在する。好ましくは、耐酸化剤は、トコフェロール、ブチル化ヒドロキシトルエン、オイゲノール及びヒドロキノンから成る群から選ばれる。

30

本発明のその他の実施態様では、本発明の蛍光インキ組成物における乳白剤を安定化させる為の方法は、(a)樹脂又は樹脂混合物と有機溶剤又は有機溶剤混合物と一緒にブレンドする工程、(b)蛍光着色剤又はそれらの混合物と樹脂並びに有機溶剤とをブレンドして混合物を形成する工程及び(c)乳白剤又は乳白剤混合物を、化学的分散剤を使用して、高速攪拌下で、混合物をブレンドしながら分散させる工程を含む。好ましくは、化学的分散剤は、親油性分散剤、酸官能コポリマー分散剤及び大豆レシチンから成る群から選ばれる。好ましくは、乳白剤は乾燥形態で供給される。

40

【0015】

本発明のその他の実施態様では、本発明の蛍光インキ組成物における乳白剤を安定化させる為の方法は、(a)乳白剤又はその混合物、樹脂又はその混合物、及び蛍光染料又はその混合物を乾燥チップに形成する工程、及び(b)この乾燥チップを溶剤、化学的分散剤、及び任意に樹脂の混合物に比例的に添加してプレミックスを創る工程及び(c)このプレミックスに、溶剤、樹脂及びその他の添加剤の混合物を添加する工程を含む。ここで使用される「蛍光」という用語は、日光の放射線を吸収した後の可視光の発光を意味する。

50

【0016】

ここで使用される「蛍光染料」とは、スペクトルの可視領域において蛍光現象を示す染料である。昼光蛍光染料の例としては、ローダミン、フルオレセイン、クマリン、ナフタルイミド、ベンゾアントレンの染料及びアクリジン染料系が挙げられる。フルオレセント着色剤の供給者としては、ラジアントカラー社（リッチモンド、CA）、デイ-グロカラー社（クリーブランド、OH）サンケミカル社（シンシナチ、OH）、シンロイヒ社（東京、日本）、スワダ（ロンドン、英国）、ミクニカラーワーク社（姫路、日本）、ミツイインターナショナル社（日本）及びニッポン蛍光カラー社（日本）が挙げられる。

ここで使用される「マスカラー」とは、完全に背景を覆い隠す様な厚さのインキの反射光で見た時の色の事である。

10

【0017】

ここで使用される「分散剤」とは、微細固体粒子の均一且つ最大の懸濁を促進する為に懸濁媒体に添加される表面活性剤の事である。非水性溶剤で使用する為の化学的分散剤の例としては、ステロール、レシチン及び脂肪酸が挙げられるがこれらに限定されない。

ここで使用される「安定剤」とは、時間の経過と共にインキの変色及び粘度変化を防ぐ為のインキ用添加剤の事である。安定剤の例としては、ヒドロキノンの様なジヒドロキシベンゼン誘導体類及びブチル化ヒドロキシトルエンの様なヒドロキシベンゼン類が挙げられる。

ここで使用される「可塑剤」とは、有機添加剤の事であり、インキフィルムを更に可撓性にする為に使用される。可塑剤の例としては、非揮発性有機液体及びフタレート、アジペート及びセバケートエステルの様な低融点固体、トリクレシルホスフェート及びヒマシ油が挙げられる。

20

【0018】

ここで使用される「約」という用語は、範囲内の全ての数字を含めた全てのその様な数字を参照するものと理解されるべきである。

本発明のインキ組成物は、乳白剤、好ましくはシリカ（ SiO_2 ）を含むが、当該技術分野において公知の多くの乳白剤、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、粘土、タルク、シリケート及び炭酸カルシウムのものであっても良い。但し、これらに限定されない。好ましい実施態様では、乳白剤の屈折率は、2.0未満である。本発明の好ましい実施態様では、乳白剤は蛍光インキベースへの乳白剤の添加前に安定化される。化合物の一般的な屈折率は表1で示される。

30

【0019】

【表1】

表1

物質	屈折率*
チャイナクレー	1.6
タルク	1.6
シリカガラス	1.5-1.9
有機ポリマー	1.4-1.6
シリカ	1.5-1.6
二酸化ジルコニウム	2.2
酸化亜鉛	2.0
硫化亜鉛	2.4
アナターゼ二酸化チタン	2.5
ルチル二酸化チタン	2.7

10

20

* 比較の容易さの為に丸められている。

【0020】

インキ組成物は、様々な化学的分散剤と、当該技術分野において一般的に実施される混合/分散方法との組み合わせを使用して安定化される乳白剤を含む。

化学的分散剤は、単独又は二種以上の化学的分散剤の混合物の形態で使用されても良い。化学的分散剤の例としては、ステロール、レシチン及び脂肪酸が挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、化学的分散剤は、ディスパーバイク111（BYKケミー社製、コネチカット）の様な親油性分散剤、ソルスパス20000（アベシア社製、シャルロット、NC）の様な酸官能コポリマー分散剤及び大豆レシチン（ADM社製、シカゴ、IL）から成る群から選ばれる。

乳白剤は、単独又は二種以上の乳白剤の混合物の形態で使用されても良い。好ましくは、本発明で使用される乳白剤はシリカであり、粉末形態或いは非水性スラリーの形態で供給される。好ましくは、乳白剤の粒径は1ミクロン未満である。最も好ましくは、粒径は約0.2~約0.6ミクロンである。好ましい乳白剤の例としては、ASPテクノロジー社（シカゴ、IL）から市販されているシリカの「ナノシル」が挙げられる。

【0021】

乳白剤としてTiO₂を使用するインキ組成物は、好ましくは、粉末又は非水性スラリー形態で供給される。これらのTiO₂粒子のサイズは、0.001~約5ミクロンの範囲であり、好ましくは、約0.01~約0.5ミクロンの範囲内である。本発明で使用されるTiO₂粉末の例としては、アメリカンサイアナミド社（CT）製のOR-580、デグッサ社（ドイツ）製のP-25、タイカ製造（日本）製のMTシリーズ（MT-500B及びMT-500SA）及び石原産業社（日本）製のTTO-Sシリーズが挙げられる。

【0022】

溶剤は、単独又は二種以上の溶剤の混合物の形態で使用されても良い。本発明のインキ溶

30

40

50

剤は、通常の筆記用具用として使用される溶剤である。当該技術分野において公知であるこれらの溶剤としては、ジプロピレングリコールの様なポリオール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの様なポリオールエーテル類、炭化水素類、オクチルアジペート、ジオクチルセバケートの様な高沸点エステル類、グリセリン及びその誘導体類、シクロヘキサノンの様なケトン類、N-メチルピロリドンの様なピロリドン類、ラクトン類、及びベンジルアルコールの様な高沸点アルコールが挙げられるがこれらに限定されない。有機溶剤は、通常、約5～約90質量%、好ましくは、約20～約65質量%の量で使用される。好ましい溶剤の例としては、ダウケミカル社(ミッドランド、MI)から市販されている、ダウノールEPH(2-フェノキシエタノール化合物)が挙げられる。溶剤を過剰に使用すると、不十分に強い書き方となり、溶剤の量が少な過ぎると、得られるインキ組成物の粘度が高くなりすぎて満足に書けなくなる。

10

【0023】

本発明のインキ組成物は溶剤可溶性蛍光着色剤を含む。着色剤は、単独又は二種以上の着色剤の混合物の形態で使用されても良い。この着色剤は、日光又は人工光を受けた時に蛍光又は光輝色を有する。本発明で使用される蛍光着色剤は市販されていて、その中では、例えば、サンケミカル社(シンシナチ、オハイオ)製のサンブライイト系(257ex10、256ex44等)、及び、日本蛍光化学社(日本)製のMPI系(MPI-504C、505C、507C等)が挙げられる。

本発明のインキ組成物は、インキ組成物当り、約0.1～約60質量%の量で蛍光着色剤を含む。着色剤が過剰に使用されると、得られるインキ組成物は、線強度に顕著な増加を伴う事無くコスト高となり、使用される染料の量が少な過ぎると、得られるインキ組成物は十分な線強度を書かない。

20

【0024】

本発明のインキ組成物は、インキ組成物当り、約0.1～約60質量%、好ましくは、約1.0～約30質量%の量の樹脂を含んでも良い。樹脂は、単独で、又は、二種以上の樹脂の混合物の形態で使用されても良い。本発明での使用に適する樹脂としては、熱可塑性及び熱硬化性ポリマーが挙げられる。例示的な例としては、ポリビニルピロリドン、ポリエステル、ポリスチレン、高衝撃ポリスチレン、ポリスチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオキシメチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、メラミン、ビニルエステル、エポキシ、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアセタール、フェノール、ポリエステルカーボネート、ポリエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリーレイト、ポリアリーレンスルフィド、ポリケトン、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、炭化水素樹脂、ロジンエステル、コポリマー、グラフト、ブレンド又はそれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。コポリマー及びこれらのポリマーのブレンドは、グラフトポリマーにおいてバックボーン又はグラフト化ポリマーとして役立つポリマーとして当業者には公知のものである。好ましくは、この樹脂タイプは、ケトン又はスチレンアリルアルコールである。市販のケトン樹脂の例には、クリーンノバ社(サマーセット、NJ)から市販されている「合成樹脂SK」がある。

30

40

【0025】

本発明のインキ組成物に添加されても良い更なる成分としては、界面活性剤、熱及び光安定剤、潤滑剤、光学的光沢剤、金属非活性化剤が挙げられる。

界面活性剤は、アニオン、ノニオン又は両性のいずれであっても良い。使用できるアニオン界面活性剤としては、例えば、ジオクチルナトリウムスルホスクシネートの様なスルホン化脂肪酸エステル、高級アルコールスルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルフェート、アルキルアリールスルホネート又はオレフィンスルホネートが挙げられる。使用できるノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアル

50

キルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの様なポリオキシエチレンエーテル化合物、多価アルコール脂肪酸エステル又は多価アルコール脂肪酸エステルポリオキシエチレンエーテルが挙げられる。インキ組成物は、インキ組成物当り、約10質量%以下の量、好ましくは、約0.2~約5質量%の範囲の量の界面活性剤を含んでも良い。界面活性剤は、単独で或いは二種以上の界面活性剤の混合物の形態で使用されても良い。

【0026】

熱安定剤は、単独又は二種以上の熱安定剤の混合物の形態で使用されても良い。熱安定剤の例としては、(1)ヒンダードフェノール類、例えば、3V社(シャーロット、NC)製のアルビノックス100、(メイゾー社(ノルクロス、GA)製のBNX1000、マイル社(ピッツバーグ、PA)製のBHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)、バンダービルトケミカル社(コネチカット)製のバノックスSKT、(2)アルキリデンビス、トリス及びポリフェノール類、例えば、サイテック社(ペリスバーグ、OH)製のシアノックス系(425、1790、2246)、(3)チオビス、トリス及びポリアルキルフェノール類、例えば、チバガイギー社(バーゼル、スイス)製のイルガノックス1035、(4)アミン類、例えば、ゼネカスペシャリティー社(英国)製のPTZフェノチアジン又はユニロイヤルケミカル社(コネチカット)製のノウガード系(A、J、Q、SA、445)、(5)エステル類、例えば、ウイトコポリマーアディティブ社(グリーンウィック、CT)製のアルガス系(DLTDP、DSTDP、DMTDP、DTDTDP)、(6)有機ホスフィット及びホスフェート類、例えば、アルブライト&ウイルソン社(リッチモンド、VA)製のアルブライト系(BTDHP、DBHP、DLHP等)、(7)イーストマンケミカル社(テネシー)製のプロピルガレート、及び(8)モンサントケミカル社(セントルイス、MO)製のヒドロキノンが挙げられるがこれらに限定されない。

10

20

30

【0027】

光安定剤は、単独又は二種以上の光安定剤の混合物の形態で使用されても良い。光安定剤の例としては、(1)ベンゾフェノン誘導体類、例えば、BASF社(ドイツ)製のユビヌル系(3000、3035、3039、3049等)、(2)ベンゾチアゾール誘導体類、例えば、チバガイギー社(バーゼル、スイス)製のチヌピン系(213、234、328、326)、(3)サリチレート類、例えば、イーストマンケミカル社(キングスポート、TN)製のフェニルサリチレート、(4)ニッケル有機物、例えば、フェローケミカル社(クリーブランド、OH)製のUVチェック、(5)イーストマン社製のレゾルシノールモノベンゾエート、(6)ホルムアミジン誘導体類、ギバウダン-ローレ社(クリフトン、NJ)製のギブソルブUV-1、UV-2、(7)オキシルアニリド誘導体類、サンドズ社(シャルロッテ、NC)製のサンズボールVSU又は3206、及び(8)ヒンダードアミン類、例えば、サイテック社(コネチカット)製のサイアソルブ系(UV500、UV516、UV3346、3581、36040)が挙げられるがこれらに限定されない。

【0028】

潤滑剤は、単独で或いは二種以上の潤滑剤の混合物の形態で使用されても良い。潤滑剤の例としては、(1)アルコールエステル類、カスケム社(ニューアーク、NJ)製のフレクスリシンP-1、P-4、P-6、(2)アミド類、クローダユニバーサル研究所(アーリントン、TX)製のクローダミドEBS、EBO、ER、OR等、(3)ポリオールエステル類、例えば、ロンザ社(フェアローン、NJ)製のグリコルーベP、(4)脂肪酸類、クローダ製のクロアシッド、(5)脂肪族アルコール、例えば、ペトロライト社(オクラホマ)製のユニリン350、425、550、(6)シリコーン類、例えば、ダウコーニング社(ミッドランド、ミシガン)製の200、203、MB50-001(液体)、(7)液体ポリオレフィン、例えば、シャムロックケミカル社(ニューワーク、NJ)製の「ヴァーサフロー」、及び(8)脂肪酸金属塩、例えば、ウイトコ社(グリーンウィッチ、CT)製のステアリン酸亜鉛が挙げられるがこれらに限定されない。

40

【0029】

50

光学的光沢剤は、単独又は二種以上の光学的光沢剤の混合物の形態で使用されても良い。光学的光沢剤の例としては、チバガイギー社（バーゼル、スイス）製のチノパルCBS-X、SWV con 110#；アクメハーデスツリー社（ブルーベル、PA）市販のD-2550、D-2100が挙げられるがこれらに限定されない。

金属非活性化剤は、単独又は二種以上の金属非活性化剤の混合物の形態で使用されても良い。金属非活性化剤の例としては、プファイザーケミカル社（ニューハーベン、CT）製のシトロゾル50W、50T、50E；GAF社（ニュージャージー）製のチーロックHE-24、NTA-14；チバガイギー社（バーゼル、スイス）製のチェルDM-41、DPTA及びイルガノックス1024及び、アール・ティー・バンダービルト社（ノーウオーク、コネチカット）製のバンルーベ705が挙げられるがこれらに限定されない。

10

【0030】

本発明における乳白剤の安定化は、幾つかの方法を使用して行う事ができる。これらの方法は、以下の実施例を使用して十分に記載されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

実施例 1

蛍光顔料分散液中に分散される乾燥乳白剤の調製

蛍光顔料分散液中に分散される乾燥乳白剤を調製する為に、以下の成分が表2で示される様にブレンドされた。

【0031】

20

【表2】

表2

成分	A	B	C	D	E
樹脂SK*	25質量部	25	25	25	25
ベンジルアルコール	35	35	35	35	35
2-フェノキシエタノール	28	28	28	28	28

30

* 樹脂SKは、クリアノバ社から市販されているケトン樹脂である。

上記試薬をブレンド後、次のものを表3に開示されている様に添加し溶解した。

【0032】

【表3】

表3

サン蛍光染料*	A	B	C	D	E
257ex10	10質量部				
256ex44		10			
251ex54			10		
250ex36				10	
257ex17					10

10

* サンケミカル社（シンシナチ、OH）から市販されている蛍光染料。

着色剤を溶解した後、表4で示される通り、化学的分散剤を添加し、次いで、高速攪拌下で「ナノシル」乳白剤を分散させた。

【0033】

【表4】

表4

20

	A	B	C	D	E
分散剤（例えば、 ディスパーバイク 111、 ソルスパース20 000、 及び／又は大豆レ シチン）	1質量部	1	1	1	1
ナノシル*	1質量部	1	1	1	1

30

40

* ナノシルはASPテクノロジー社から市販されているシリカである。

【0034】

実施例2

予め作られる（プレメイド）湿潤乳白剤分散液（低ナノシル濃度）の調製

以下のプレメイド乳白剤分散液を作る為に、以下のものを表5に示される様に混合した。

【0035】

【表5】

表5

成分	プレミックスA
樹脂SK*	50質量部
ベンジルアルコール	50
安定剤、界面活性剤及び／又は耐酸化剤	1～5
ナノシル**	1

10

* 樹脂SKは、クリアノバ社から市販されているケトン樹脂である。

** ナノシルはASPテクノロジー社から市販されているシリカである。

次いで、上記混合物（プレミックスA、表5参照）を次の様に配合した。

【0036】

【表6】

表6

成分	
プレミックスA	100質量部
サン蛍光染料*	10

20

* サンケミカル社（シンシナチ、OH）から市販されている蛍光染料。

【0037】

実施例3

予め作られる（プレメイド）湿潤乳白剤分散液（高ナノシル濃度）の調製

プレメイド乳白剤分散液を作る為に、以下のものを表7に示される様に混合した。

【0038】

【表7】

表7

成分	プレミックスB
樹脂SK*	50質量部
ベンジルアルコール	50質量部
分散剤(ダイスパーバイク111又はソ ルスパース20000及び／又は大豆 レシチン)	1～5質量部
ナノシル**	50質量部

40

50

* 樹脂 S K は、クリアノバ社から市販されているケトン樹脂である。

** ナノシルは A S P テクノロジー社から市販されているシリカである。

次いで、表 8 に示す通りに、攪拌下で以下の材料を組合わせた。

【 0 0 3 9 】

【 表 8 】

表 8

成分	
プレミックス B	25 質量部
ベンジルアルコール	35
2-フェノキシエタノール	28
サン蛍光染料**	10

10

** サンケミカル社（シンシナチ、O H）から市販されている蛍光染料。

【 0 0 4 0 】

20

実施例 4

乾燥乳白剤チップ分散液の調製

通常の二本ロールミルで乾燥チップ組成物を調製する為に、以下の成分を、表 9 の通りに混合した。

【 表 9 】

表 9

成分	チップ 1
スチレン-アリルアルコール樹脂 (S A A)	80 質量部
ナノシル*	2
サン蛍光染料**	50

30

* ナノシルは A S P テクノロジー社から市販されているシリカである。

** サンケミカル社（シンシナチ、O H）から市販されている蛍光染料。

40

次いで、40 g の上記チップ 1 混合物に 60 g のベンジルアルコールを比例的に添加した。

次いで、攪拌下に、30 g の S A A と 0.15 g のポリビニルピロリドン (P V P K - 90) を添加した。S A A が溶解した際に測定された粘度は、20 で 13,000 c P s であった。

【 0 0 4 1 】

実施例 5

乾燥 T i O₂ チップ分散液の調製

乾燥チップ組成物を形成する為に、以下の成分を表 10 に示す通りに混合した。

【 表 10 】

50

表 1 0

成分	チップ2
スチレン-アリルアルコール樹脂 (SAA)	80質量部
TiO ₂	2
サン蛍光染料*	50

10

* サンケミカル社 (シンシナチ、OH) 製。

別に、70gのベンジルアルコールを20gのSAA101と混合してベンジルアルコール/SAA混合物を作った。47.5gのチップ2(表10参照)をベンジルアルコール/SAA混合物に段階的に添加し、次いで、20gのSAA101を添加した。20で、上記混合物は11,500cpsの粘度を有していた。

先のテキストにおいて引用された全ての特許は、その全体において参照によってここに明白に導入される。

特許請求の範囲は、例示の為であって本発明の精神並びに範囲から逸脱する為のものではない、例示の目的で選ばれた本発明の好ましい実施態様の全ての変化並びに変更を包含するものである事が理解されるべきである。

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 February 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/16514 A1

- (51) International Patent Classification: **C09D 11/00**
- (21) International Application Number: PCT/US01/25972
- (22) International Filing Date: 20 August 2001 (20.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
09/645,284 24 August 2000 (24.08.2000) US
- (71) Applicant: **BIC CORPORATION** [US/US]; 500 Bic Drive, Milford, CT 06460 (US).
- (72) Inventors: **NOWAK, Michael, T.**; 300 Pioneer Court, Simpsonville, SC 29681 (US), **CHEN, Qingping**; 4 Linfield Court, Simpsonville, SC 29681 (US).
- (74) Agent: **MARSHALL, Jonathan, A.**; Pennie & Edmonds LLP, 1155 Avenue of the Americas, New York, NY 10036 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/16514 A1

(54) Title: FLUORESCENT INKS FOR WRITING INSTRUMENTS USING FLUORESCENT DYES AND WHITE PIGMENTS

(57) Abstract: A non-aqueous fluorescent ink composition suitable for use in writing instruments is described comprising a soluble fluorescent colorant, a solvent, and an opacifying agent. The ink composition may also include resins, stabilizers, surfactants, lubricants and other inert additives. The fluorescent ink composition exhibits a brilliant appearance in masscolor and when written on paper.

WO 02/16514

PCT/US01/25972

FLUORESCENT INKS FOR WRITING INSTRUMENTS USING
FLUORESCENT DYES AND WHITE PIGMENTS

FIELD OF INVENTION

5 The present invention relates to solvent-based inks for writing instruments using fluorescent dyes and opacifying pigments.

BACKGROUND OF INVENTION

10 Writing instruments which are used to manually print text are in common use. The inks in these devices have traditionally used dyes (blue, black, red, green, etc.) which may exhibit a bright appearance on paper but do not exhibit a bright appearance in masscolor.

15 Current bright ink pens are either gel ink pens requiring a grease follower and point seal feature or free ink pens wherein the ink viscosity is low (less than 1000 cPs) and a flow control mechanism such as a baffle and/or capillary connectors is required. U.S. Patent No. 4,671,691 to Case et al. and 4,726,845 to Thompson et al. disclose
20 aqueous gel ink pens. Disadvantages to gel ink pens include additional production steps, additional cost to their production and short shelf life. U.S. Patent Nos. 3,446,564 to Horie; 3,533,708 to Horie; 3,572,954 to Cheron; 3,873,218 to Yoshida; and U.S. Patent No. 3,951,555 to Wittnebert et al. disclose writing instruments utilizing liquid reservoirs
25 employing porous ink feed rods. Disadvantages to using porous ink feed rods include a potential failure to provide a sufficiently continuous flow of ink through the writing instrument tip to the paper.

U.S. Patent No. 4,664,711 to Kawaguchi et al. discloses a fluorescent ink
30 composition comprising (1) 5 - 40% titanium dioxide treated with an alkaline earth metal or aluminum salt of a fatty acid; (2) organic resins, and (3) an organic solvent capable of dissolving the resins. The particle size of the TiO₂ is from 0.05 to 0.5 micron. U.S. Patent No. 4,664,711 does not disclose treated titanium dioxide used below 5% of the
35 formulation, nor any other opacifying agent other than TiO₂.

U.S. Patent No. 4,186,020 to Wachtel discloses a fluorescent printing ink

WO 02/16514

PCT/US01/25972

comprising (1) an organic binder or carrier which dissolves in an organic solvent base and does not interfere with the fluorescence of the fluorescent dye or pigment component; (2) one or more fluorescent dye components which dissolve in the binder solution; (3) an organic phosphor, which may be a fluorescent dye or pigment of extremely high intensity and which dissolves in the organic solvent, and, optionally, (4) an organic brightener; and (5) an evaporation retardant. U.S. Patent No. 4,186,020 does not disclose the use of non-organic opacifying agents used as brighteners.

U.S. Patent No. 5,698,614 to Ueda et al. discloses a fluorescent ink composition comprising (1) an organic solvent comprising propylene glycol monomethyl ether, (2) a fluorescent pigment dissolved in the organic solvent comprising propylene glycol monomethyl ether and (3) a ketone resin. The ink composition of Ueda is particularly suitable for use in marking pens which have an ink reservoir composed of a bundle of fibers, wherein the ink composition is supplied from the ink composition by making use of capillary phenomenon. U.S. Patent No. 5,968,614 does not disclose any opacifying agents used as brighteners.

U.S. Patent No. 5,942,027 to Ikai et al. discloses an ink for a ballpoint pen comprising an organic solvent, colorant, resin, and fine particle silica having a particle diameter of 7 to 40 nm. The silica is used as an anti-seepage additive to control leakage from ballpoint pens. U.S. Patent No. 5,942,027 does not disclose fluorescent dye nor does it disclose opacifying agents used as brighteners as recited in the present invention.

U.S. Patent No. 3,997,498 to Reese et al. discloses a correction fluid composition comprising (1) an opacifying agent in an amount from about 15 to 35% by weight, (2) a halogenated ethane solvent, and (3) a resin. U.S. Patent No. 3,997,498 does not disclose the use of these materials with fluorescent materials. Additionally, it does not disclose opacifying agents used below 5% by weight which act as brightening agents.

There is a need for fluorescent ink that can be used with traditional writing instrument mechanisms and solvent systems. Also desired is a fluorescent ink whose ink produces a particular brilliant appearance both within the ink containing member or tube of the writing instrument and on paper. Also desired is the ability to make many different colors and blends of ink for bright ink writing instruments. This invention satisfies these

WO 02/16514

PCT/US01/25972

needs.

SUMMARY OF INVENTION

5 The object of the present invention is to provide fluorescent inks exhibiting a brilliant appearance in clear ink delivery members within clear pen barrels which can be delivered to paper reliably from a writing instrument. This fluorescent ink exhibits the same brilliance on paper as in the clear ink delivery member.

10 The ink composition of the present invention when placed in an optically transparent or translucent member or tube and mounted within an optically transparent or translucent barrel produces a brilliant appearance. The brilliance of the fluorescent ink is enhanced by the presence of an opacifying agent, which acts as a brightening agent. Although not intended to be limiting, it is believed that the combination of a white
15 opacifying agent with a fluorescent dye enhances the brilliance of the fluorescent dye in the ink.

In a first embodiment of the present invention, a fluorescent ink composition for use in writing instruments comprises an organic solvent, a resin, a solvent soluble
20 fluorescent colorant and an opacifying agent, whereby the opacifying agent acts as a brightener. Preferably, the ink composition has a viscosity from about 1,000 cPs to about 500,000 at 20 °C. More preferably, the viscosity of the ink composition is from about 2,000 to about 50,000 cPs. Most preferably, the viscosity of the ink composition is from
25 about 3,000 to about 30,000 cPs.

Preferably, the writing instrument is a ballpoint pen.

The fluorescent colorant may be used alone or in the form of a mixture of two or more fluorescent colorants. Preferably, the fluorescent colorant is present in the ink
30 composition in amounts from about 0.1 to about 60 weight percent of the ink composition.

The opacifying agent may be used alone or in the form of a mixture of two or more opacifying agents. Preferably, the opacifying agent is an inorganic white pigment,
35 such as silica, titanium dioxide and zinc oxide. Preferably, the opacifying agent has a particle diameter less than 1 micron. Depending on the refractive index of the opacifying

WO 02/16514

PCT/US01/25972

agent, the amount of opacifying agent is from 0.1 to about 15.0% by weight of the ink composition.

5 When the refractive index of the opacifying agent is equal to or more than 2.0, the amount of the opacifying agent is from about 0.1 to 4.9 weight percent of the ink composition. Accordingly, one embodiment of the present invention is a fluorescent ink composition for use in a writing instrument comprising about 0.1 to 4.9 weight percent opacifying agent, with a refractive index of equal to or more than 2.0, a fluorescent dye, an organic solvent and a resin. Non-limiting examples of opacifying agents with a
10 refractive index more than 2.0 are titanium dioxide (anatase and rutile), zinc oxide, zinc sulfide and zirconium oxide. Preferably, the particle diameter of these opacifying agents is from about 0.001 to about 5 microns. More preferably, the particle diameter of these opacifying agents is from about 0.01 to about 0.5 microns.

15 When the refractive index of the opacifying agent is less than 2.0, the amount of the opacifying agent is from about 0.1 to about 15 weight percent of the ink composition. Accordingly, another embodiment of the present invention is a fluorescent ink composition for use in a writing instrument comprising about 0.1 to about 15 weight
20 percent opacifying agent, with a refractive index of less than 2.0, a fluorescent dye, an organic solvent and a resin. Non-limiting examples of opacifying agents with a refractive index less than 2.0 are silica, silicates, calcium carbonate, talc and china clay. Preferably, the opacifying agent is silica. Preferably, the particle diameter of the silica is from about
25 0.02 to about 0.6 microns.

The organic solvent may be used alone or in the form of a mixture of two or more organic solvents. Preferably, the organic solvent is from about 5 to about 90 weight percent of the ink composition. More preferably, the organic solvent is from about 20 to
30 about 65 weight percent of the ink composition. Examples of organic solvents include, but are not limited to, glycols such as dipropylene glycol; glycol ethers such as triethylene glycol monobutyl ether; high boiling point esters such as octyl adipate, dioctyl sebacate; glycerin and its derivatives; ketones such as cyclohexanone; pyrrolidones, such as N-methyl pyrrolidone; lactones; high boiling point alcohols, such as benzyl alcohol;
35 and mixtures thereof.

WO 02/16514

PCT/US01/25972

The resin may be used alone or in the form of a mixture of two or more resins. Preferably, the resin is present in amounts from about 0.1 to about 60 weight percent of the ink composition. Most preferably, the resin is present in amounts from about 1 to about 30 weight percent of the ink composition. Preferably, the resin is a ketone resin or a styrene-allyl alcohol copolymer.

In another embodiment of the present invention, the fluorescent ink composition further comprises a chemical dispersant. The chemical dispersant may be used alone or in the form of a mixture of two or more chemical dispersants. Preferably, the chemical dispersant is an oleophilic chemical dispersant, an acid function co-polymer chemical dispersant or soya lecithin. Preferably, the chemical dispersant is present in an amount not more than 10 weight percent of the ink composition. Most preferably, the chemical dispersant is present in an amount from about 0.1 to about 5 weight percent of the ink composition.

In another embodiment of the present invention, the fluorescent ink composition further comprises a stabilizer. The stabilizer may be used alone or in the form of a mixture of two or more stabilizers. Preferably, the stabilizer is present in the ink composition from about 0.1 to about 30 weight percent of the ink composition. More preferably, the stabilizer is present in an amount from about 0.1 to about 10 weight percent of the ink composition. Most preferably, the stabilizer is present in the ink composition from about 0.1 to about 5 weight percent of the ink composition.

In another embodiment of the present invention, the fluorescent ink composition further comprises a surfactant. The surfactant may be used alone or in the form of a mixture of two or more surfactants. Preferably, the surfactant is present in an amount not more than 10 weight percent of the ink composition. Most preferably, the surfactant is present in an amount from about 0.2 to about 5 weight percent of the ink composition.

In another embodiment of the present invention, the fluorescent ink composition further comprises an antioxidant. The antioxidant may be used alone or in the form of a mixture of two or more antioxidants. Preferably, the antioxidant is present in an amount from about 0.1 to about 30 weight percent of the ink composition. Preferably, the antioxidant is selected from the group consisting of tocopherals, butylated hydroxy

WO 02/16514

PCT/US01/25972

toluene, eugenol and hydroquinone.

In another embodiment of the invention, a method for stabilizing an opacifying agent in the fluorescent ink composition of the present invention comprises: (a) blending a resin or resin mixture and an organic solvent or solvent mixture together; (b) blending a fluorescent colorant or mixture thereof with the resin and the organic solvent to form a mixture; and (c) dispersing the opacifying agent or opacifying agent mixture using a chemical dispersant under high-speed agitation and blending the mixture. Preferably, the chemical dispersant is selected from the group consisting of an oleophilic dispersing agent, an acid functional co-polymer dispersing agent and soya lecithin. Preferably the opacifying agent is supplied in dry form.

In another embodiment of the invention, a method for stabilizing an opacifying agent in the fluorescent ink composition of the present invention comprises: (a) using a pre-made wet opacifying agent; and (b) adding the pre-made wet opacifying agent to a fluorescent dye. Preferably, the pre-made wet opacifying agent comprises a resin, solvent, an opacifying agent and a chemical dispersant.

In another embodiment of the invention, a method for stabilizing an opacifying agent in the fluorescent ink composition of the present invention comprises: (a) formulating an opacifying agent or mixture thereof, a resin or mixture thereof, and a fluorescent dye or a mixture thereof into a dry chip; and (b) proportionally adding the dry chip to a mixture of solvent, chemical dispersant, and optionally resin, to create a premix; and (c) proportionally adding to the premix a mixture of solvent(s), resin(s) and other additives.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As used herein, the term "fluorescence" refers to the emission of visible light after absorbing daylight radiation.

As used herein, the term "fluorescent dye" is a dyestuff which exhibits the phenomenon of fluorescence in the visible region of the spectrum. Any fluorescent dye can be used. Examples of daylight fluorescent dyes are dyes in the rhodamine, fluorescein, coumarin, naphthalimide, benzoanthene and acridine dye families. Suppliers

WO 02/16514

PCT/US01/25972

of fluorescent colorants include Radiant Color Company (Richmond, CA), Day-Glo Color Corp. (Cleveland, OH), Sun Chemical Co. (Cincinnati, OH), Sinloih Co. Ltd. (Tokyo, Japan), Swada (London, England), Mikuni Color Works Ltd. (Himaji, Japan), Matsui International Co, Inc (Japan), and Nippon Keiko Color Company (Japan).

5 As used herein, the term "masscolor" is the color when viewed by reflected light of an ink of such thickness to obscure completely the background.

As used herein, the term "dispersing agent" is a surface-active agent added to a suspending medium to promote uniform and maximum suspension of fine solid particles.

10 Examples of chemical dispersants for use in non-aqueous solvents include, but are not limited to, sterols, lecithin and fatty acids.

As used herein, the term "stabilizer" is an additive for inks to prevent the discoloration and changes in the viscosity of the ink with the passage of time. Examples of stabilizers are dihydroxybenzene derivatives, such as hydroquinone, and hydroxybenzenes, such as butylated hydroxy toluene.

As used herein, the term "plasticizer" is an organic additive and is used to make the ink film more flexible. Examples of plasticizers are nonvolatile organic liquids and low melting solids, such as phthalate, adipate and sebacate esters, tricresyl phosphate and castor oil.

As used herein, the term "about" should be understood to refer to all such numbers, including all numbers in a range.

25 The ink composition of the present invention comprises an opacifying agent, preferably silica (SiO₂), but may be one of many such opacifying agents known within the art, including but not limited to the following: titanium dioxide, zinc oxide, zirconium oxide, clays, talc, silicates and calcium carbonate. In a preferred embodiment, the refractive index of the opacifying agent is less than 2.0. In the preferred embodiment of this invention, the opacifying agent is stabilized before its addition to the fluorescent ink base.

Representative refractive indices of compounds are disclosed in Table 1:

35

Table 1

Substance	Refractive Index*
-----------	-------------------

WO 02/16514

PCT/US01/25972

China Clay	1.6
Talc	1.6
Silicate glasses	1.5-1.9
Organic polymers	1.4-1.6
Silica	1.5-1.6
Zirconium dioxide	2.2
Zinc oxide	2.0
Zinc sulfide	2.4
Anatase titanium dioxide	2.5
Rutile titanium dioxide	2.7

10 * Rounded off for ease of comparison

The ink composition contains an opacifying agent that is stabilized using a combination of various chemical dispersants and mixing/dispersing procedures which are commonly practiced in the art.

15 A chemical dispersant may be used alone or in the form of a mixture of two or more chemical dispersants. Examples of chemical dispersants include, but are not limited to, sterols, lecithin and fatty acids. Preferably, the chemical dispersant is selected from the group consisting of an oleophilic dispersing agent, such as Disperbyk 111
 20 (made by BYK Chemie in Connecticut), an acid functional co-polymer dispersing agent, such as Solsperse 20000 (made by AVECIA Ltd in Charlotte, NC), and soya lecithin (made by ADM in Chicago, IL).

An opacifying agent may be used alone or in the form of a mixture of two or more
 25 opacifying agents. Preferably, the opacifying agent used in this invention is silica and is supplied in a powder form or in the form of a non-aqueous slurry. Preferably, the particle diameter of the opacifying agent is less than 1 micron. Most preferably, the particle diameter is from about 0.02 to about 0.6 microns. An example of a preferred opacifying
 30 agent is Nanosil, a silica available from ASP Technologies (Chicago, IL.)

The ink composition using TiO_2 as the opacifying agent is preferably supplied in a powder or non-aqueous slurry form. These TiO_2 particles range in size from 0.001 to about 5 microns in size; preferably within a range of about 0.01 to about 0.5 microns.
 35 Examples of TiO_2 powders used in this invention are: OR-580 made by American Cyanamid (CT), TiO_2 P-25 made by Degussa (Germany), the MT series (MT-500B and MT-500SA) made by Tayca Preparation (Japan) and the TTO-S series made by Ishihara

WO 02/16514

PCT/US01/25972

Sangyo Kaisha, Ltd. (Japan).

A solvent may be used alone or in the form of a mixture of two or more solvents.

The ink solvents of the present invention are those used for conventional writing instruments. These solvents, known in the art, include but not are not limited to: polyols, such as dipropylene glycol; polyol ethers, such as triethylene glycol monobutyl ether; hydrocarbons; high boiling point esters such as octyl adipate, dioctyl sebacate; glycerin and its derivatives; ketones such as cyclohexanone; pyrrolidones, such as N-methyl pyrrolidone; lactones; and high boiling point alcohols, such as benzyl alcohol. The organic solvent is usually in an amount of about 5 to about 90 weight percent, preferably about 20 to about 65 weight percent. An example of a preferred solvent is Dowanol EPH, a 2-phenoxyethanol compound available from Dow Chemicals (Midland, MI). The use of solvent in excess of these results in insufficiently intense writing, whereas the use of solvent in amounts too small the resultant ink composition has too high a viscosity and writes poorly.

The ink composition of the present invention contains a solvent soluble fluorescent colorant. A colorant may be used alone or in the form of a mixture of two or more colorants. This colorant has a fluorescent or brilliant color when it receives daylight or artificial light. The fluorescent colorants used in the present invention are commercially available, among which are, for example: the Sunbrite series (257ex10, 256ex44, etc.) made by Sun Chemical Company in Cincinnati, Ohio; and the MPI series (MPI-504C, -505C, -507C, etc.) made by Nippon Keiko Kagaku Co. Ltd. in Japan.

The ink composition of the invention contains fluorescent colorants in an amount of about 0.1 to about 60 weight percent, based on the ink composition. When the colorant is used in excess, the resultant ink composition is costly without significant increase in line intensity, whereas when the dye is used in too small an amount, the resultant ink composition does not write with sufficient line intensity.

The ink composition of the invention may contain a resin in an amount of about 0.1 to about 60 weight percent, preferably about 1.0 to about 30 weight percent, based on the ink composition. A resin may be used alone or in the form of a mixture of two or more resins. Resins suitable for use in this invention include thermoplastic and

WO 02/16514

PCT/US01/25972

thermosetting polymers. Illustrative examples include, but are not limited to, polyvinyl pyrrolidone, polyesters, polystyrene, high impact polystyrene, polystyrene copolymers, acrylonitrile butadiene copolymers, polyisobutylene, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl acetals, polyacrylonitrile, polyacrylates, polymethacrylates, polybutadiene, ethylene vinyl acetate, polyamides, polyimides, polyoxymethylene, polysulfones, polyphenylene sulfide, melamines, vinyl esters, epoxies, polycarbonates, polyurethanes, polyacetals, phenolics, polyester carbonate, polyethers, polyethylene terephthalate, polytrimethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyarylates, polyarylene sulfides, polyketones, polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, hydrocarbon resins, rosin esters, copolymers, grafts, blends or mixtures thereof. The copolymers and blends of these polymers are well known to those skilled in the art, as are polymers which may serve as a backbone or a grafted polymer in graft polymers. Preferably, the resin type is a ketone or styrene allyl alcohol. An example of commercially available ketone resin is Synthetic Resin SK available from Creanova Inc. in Somerset, NJ.

Additional components which may be added to the ink compositions of the present invention include surfactants, heat and light stabilizers, lubricants, optical brighteners, metal deactivators.

The surfactant may be either anionic, nonionic or amphoteric. The anionic surfactant usable includes, for instance, sulfonated fatty acid ester such as dioctyl sodium sulfosuccinate, higher alcohol sulfate, polyoxyethylene alkyl phenyl ether sulfate, alkyl aryl sulfonate or olefin sulfonate. The nonionic surfactant usable includes, for instance, polyoxyethylene ether compound such as polyoxyethylene alkyl ether or polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyhydric alcohol fatty acid ester or polyhydric alcohol fatty acid ester polyoxyethylene ether. The ink composition may contain a surfactant in an amount of not more than about 10 weight percent, preferably in the range of about 0.2 to about 5 weight percent, based on the ink composition. A surfactant may be used alone or in the form of a mixture of two or more surfactants.

A heat stabilizer may be used alone or in the form of a mixture of two or more heat stabilizers. Examples of heat stabilizers include, but are not limited to, (1) hindered

WO 02/16514

PCT/US01/25972

phenols [such as Alvinox 100 made by 3V Inc. in Charlotte, NC or BNX 1000 made by Mayzo Inc in Norcross, GA or BHT (butylated hydroxy toluene) made by Miles in Pittsburgh, PA or Vanox SKT made by Vanderbilt Chemical Co in Connecticut], (2) 5 alkylidene bis, tris, and polyphenols [such as the Cyanox series (425, 1790, 2246) made by CYTEC in Perrysburg, OH], (3) thio bis, tris and polyalkylated phenols [such as Irganox 1035 made by Ciba Geigy in Basel, Switzerland], (4) amines [such as PTZ phenothiazine made by Zeneca Specialties in England or the Naugard series (A, J, Q, SA, 445) made by Uniroyal Chemical Co in Connecticut], (5) esters [such as the Argus series 10 (DLTDP, DSTDP, DMIDP, DIDTDP) Witeco Polymer Additives in Greenwich, CT.], (6) organic phosphites and phosphates [such the Albrite series (BTD HP, DBHP, DLHP, ETC.) made by Albright & Wilson located in Richmond, VA], (7) propyl gallate made by Eastman Chemical Co in Tennessee, and (8) hydroquinone made by Monsanto Chemical 15 Co in St. Louis, MO.

A light stabilizer may be used alone or in the form of a mixture of two or more light stabilizers. Examples of light stabilizers include, but are not limited to, (1) 20 benzophenone derivatives [such as the UVINUL series (3000, 3035, 3039, 3049, etc.) made by BASF in Germany], (2) benzotriazole derivatives [such as the TINUVIN series (213, 234, 328, 326) made by Ciba Geigy in Basel, Switzerland], (3) salicylates [such as phenyl salicylate made by Eastman Chemical Co in Kingsport, TN.], (4) nickel organics [UV Chek made by Ferro Chemical Co in Cleveland, OH.], (5) resorcinol monobenzoate 25 made by Eastman, (6) formamidine derivatives [tradenam Givisorb UV-1, UV-2 made by Givaudan-Roure in Clifton, NJ.], (7) oxlanilide derivatives [tradenam Sanduvor VSU or 3206 made by Sandoz in Charlotte, NC], and (8) hindered amines [such as the Cyasorb series (UV 500, UV 516, UV 3346, 3581, 36040 made by CYTEC in Connecticut.]

A lubricant may be used alone or in the form of a mixture of two or more lubricants. Examples of lubricants include, but are not limited to, (1) alcohol esters 30 [tradenam Flexricin P-1, P-4, P-6 made by CasChem in Newark, NJ], (2) amides [tradenam Crodamide EBS, EBO, ER, OR, etc made by Croda Universal Ins in Arlington, TX.], (3) polyol esters [such as tradenam Glycolube P made by Lonza in Fair 35 Lawn, NJ], (4) fatty acids [such as tradenam Croacid made by Croda], (5) fatty alcohols

WO 02/16514

PCT/US01/25972

[such as tradename Unilin 350, 425, 550 made by Petrolite Company in Oklahoma], (6) silicones [such as tradename 200, 203, MB50-001, fluids made by Dow Corning in Midland Michigan], (7) liquid polyolefins [such as VERSAFLOW made by Shamrock Chemical Co in Newark, NJ] and (8) fatty acid metal salts, such as zinc stearate made by Witco Corp in Greenwich, CT.

An optical brightener may be used alone or in the form of a mixture of two or more optical brighteners. Examples of optical brighteners include, but are not limited to, Tinopal CBS-X, SWV con 110# made by Ciba Geigy in Basel, Switzerland; D-2550, D-2100 available from Acme Hardesty in Blue Bell, PA.

A metal deactivator may be used alone or in the form of a mixture of two or more metal deactivators. Examples of metal deactivators include, but are not limited to, tradenames Citrosol 50W, 50T, 50E made by Pfizer Chemical Co in New Haven, CT; Cheelox HE-24, NTA-14 made by GAF Corporation in New Jersey; Chel DM-41, DPTA and Irganox 1024 made by Ciba Geigy in Basel, Switzerland; and Vanlube 705 made by R.T. Vanderbilt Company in Norwalk, Connecticut.

The stabilization of the opacifying agent in the invention can be performed using several methods. These methods are best described by using the following examples; however, the invention is not limited thereto. All components are listed as parts by weight unless otherwise noted.

EXAMPLES

Example 1

Preparation of Dry Opacifying Agent Dispersed in Fluorescent Pigment Dispersion

To prepare the dry opacifying agent dispersed in a fluorescent pigment dispersion, the following components are blended as shown in Table 2:

Table 2

COMPONENTS	A	B	C	D	E
Resin SK*	25 pbw	25	25	25	25
Benzyl Alcohol	35	35	35	35	35
2-phenoxyethanol	28	28	28	28	28

WO 02/16514

PCT/US01/25972

*Resin SK is a ketone resin available from Creanova

After blending the above agents, add and dissolve the following as disclosed in

Table 3.

Table 3

Sun Fluorescent Dye*	A	B	C	D	E
257 ex 10	10 pbw				
256 ex 44		10			
251 ex 54			10		
250 ex 36				10	
257 ex 17					10

*Fluorescent dyes available from Sun Chemical (Cincinnati, OH).

As shown in Table 4 after dissolving the colorant, add the chemical dispersant, then disperse the Nanosil opacifying agent under high speed agitation.

Table 4

	A	B	C	D	E
Dispersants, (e.g., Disperbyk 111, Solsperse 20000, and/or Soya Lecithin)	1 pbw	1	1	1	1
Nanosil*	1 pbw	1	1	1	1

*Nanosil is a silica available from ASP Technologies

Example 2

Preparation Of A Pre-Made Wet Opacifying Agent Dispersion (low Nanosil

concentration)

To make the following pre-made opacifying agent dispersion, mix the following

WO 02/16514

PCT/US01/25972

as shown in Table 5.

Table 5

5	COMPONENTS	PREMIX A
	Resin SK*	50 parts by weight
	Benzyl Alcohol	50
	Stabilizers, Surfactants, and/or	1 to 5
10	Antioxidants	
	Nanosil**	1

* Resin SK is a ketone resin available from Creanova

**Nanosil is a silica available from ASP Technologies

15

Then, compound the above mixture (Premix A, see Table 5) as follows:

Table 6

20	COMPONENTS	
	Premix A	100 parts by weight
	Sun Fluorescent Dye*	10

* Fluorescent dyes available from Sun Chemical (Cincinnati, OH).

25

Example 3Preparation of Pre-Made Wet Opacifying Agent Dispersion (high Nanosil concentration)

To make a pre-made opacifying agent dispersion, mix the following as shown in

Table 7:

30

35

WO 02/16514

PCT/US01/25972

Table 7

COMPONENTS	PREMIX B
Resin SK*	50 parts by weight
Benzyl Alcohol	50 pbw
Dispersants (Dysperbyk 111 or Solsperse 20000 and/or soya lecithin)	1 to 5 parts by weight
Nanosil**	50 pbw

*Resin SK is a ketone resin available from Creanova.

**Nanosil is a silica available from ASP Technologies

Then combine the following materials under agitation as shown in Table 8:

15

Table 8

COMPONENTS	
Premix B	25 parts by weight
Benzyl Alcohol	35
2-phenoxyethanol	28
Sun Fluorescent Dye**	10

**Fluorescent dyes available from Sun Chemical (Cincinnati, OH).

25

Example 4Preparation of Dry Opacifying Agent Chip Dispersion

To prepare the dry chip formulation in a conventional two-roll mill, mix the following components as shown in Table 9:

30

35

WO 02/16514

PCT/US01/25972

Table 9

COMPONENT	CHIP 1.
Styrene Allyl Alcohol Resin (SAA)	80 parts by weight
Nanosil*	2
Sun Fluorescent Dye**	50

*Nanosil is a silica available from ASP Technologies

**Fluorescent dyes available from Sun Chemical (Cincinnati, OH).

10

Then proportionally add 60.0 grams of benzyl alcohol to 40.0 gms of the above CHIP 1 mixture.

15

Then add under agitation, 30.0 grams of SAA and 0.15 grams polyvinyl pyrrolidone (PVP K-90). Once the SAA is dissolved, the measured viscosity is 13,000 cPs at 20 °C.

Example 5

Preparation of Dry TiO₂ Chip Dispersion

20

To formulate the dry chip formulation, mix the following components as shown in Table 10:

Table 10

COMPONENT	CHIP 2.
Styrene Allyl Alcohol Resin (SAA)	80
TiO ₂	2
Fluorescent Dye*	50

30

* Made by Sun Chemical Company in Cincinnati, Ohio

Separately, mix 70.0 grams benzyl alcohol with 20.0 SAA 101 to make a benzyl alcohol/SAA mixture. Add stepwise 47.5 grams of CHIP 2 (see Table 10) to the benzyl alcohol/SAA mixture and then add 20.0 grams of SAA 101. Mix. At 20°C, the above mixture has a viscosity of 11,500 cPs.

WO 02/16514

PCT/US01/25972

All patents cited in the foregoing text are expressly incorporated herein by reference in their entirety.

5 It will be understood that the claims are intended to cover all changes and modifications of the preferred embodiments of the invention, herein chosen for the purpose of illustration, which do not constitute a departure from the spirit and scope of the invention.

10

15

20

25

30

35

WO 02/16514

PCT/US01/25972

CLAIMS

We claim:

- 5 1. A fluorescent ink composition for use in a writing instrument comprising
an organic solvent, a resin, a solvent soluble fluorescent colorant and an opacifying agent,
whereby the opacifying agent acts as a brightener.
- 10 2. A fluorescent ink composition of claim 1, wherein the ink composition has
a viscosity from about 1000 cPs to about 500,000 cPs at 20°C.
3. A fluorescent ink composition of claim 2, wherein the ink composition has
a viscosity from about 2000 cPs to about 50,000 cPs at 20°C.
- 15 4. A fluorescent ink composition of claim 3, wherein the ink composition has
a viscosity from 3000 cPs to about 30,000 cPs at 20°C.
- 20 5. The fluorescent ink composition as claimed in claim 1 wherein the
opacifying agent, with a refractive index less than 2, is 0.1 to about 15 weight percent of
the ink composition.
- 25 6. The fluorescent ink composition of claim 5, wherein the opacifying agent
is selected from the group consisting of silica, silicates, calcium carbonate, talc and china
clay.
- 30 7. The fluorescent ink composition of claim 6, wherein the opacifying agent
is silica.
8. The fluorescent ink composition of claim 7, wherein the particle diameter
35 is from about 0.02 to about 0.6 microns.

WO 02/16514

PCT/US01/25972

9. The fluorescent ink composition of claim 1, wherein the opacifying agent, with a refractive index equal to or greater than 2, is 0.1 to 4.9 weight percent of the ink composition.
- 5 10. The fluorescent ink composition of claim 9, wherein the opacifying agent is selected from the group consisting of titanium dioxide, zinc oxide, zinc sulfide and zirconium oxide.
- 10 11. The fluorescent ink composition of claim 9, wherein the opacifying agent has a particle diameter from about 0.001 to about 5 microns.
- 15 12. The fluorescent ink composition of claim 11, wherein the opacifying agent has a particle diameter from about 0.01 to about 0.5 microns.
13. The fluorescent ink composition of claim 1, wherein the organic solvent is selected from the group consisting of hydrocarbons, alcohols, polyols, polyol ethers, ketones, pyrrolidones, lactones and mixtures thereof.
- 20 14. The fluorescent ink composition of claim 13, wherein the hydrocarbon solvent is selected from the group consisting of aliphatic hydrocarbons, naphthenic hydrocarbons and aromatic hydrocarbons.
- 25 15. The fluorescent ink composition of claim 1, wherein the organic solvent is from about 5 to about 90 weight percent of the ink composition.
- 30 16. The fluorescent ink composition of claim 15, wherein the organic solvent is from about 20 to about 65 weight percent of the ink composition.
- 35 17. The ink composition of claim 1, wherein the resin is from about 0.1 to about 60 weight percent of the ink composition.

WO 02/16514

PCT/US01/25972

18. The ink composition of claim 1, wherein the resin is from about 1 to about 30 weight percent of the ink composition.

5

19. The fluorescent ink composition as claimed in claim 1, wherein the resin is selected from the polyvinyl pyrrolidone, polyesters, polystyrene, high impact polystyrene, styrene copolymers, acrylonitrile butadiene copolymers, polyisobutylene, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl acetals, polyacrylonitrile, polyacrylates, polymethacrylates, polybutadiene, ethylene vinyl acetate, polyamides, polyimides, polyoxymethylene, polysulfones, polyphenylene sulfide, melamines, vinyl esters, epoxies, polycarbonates, polyurethanes, polyacetals, phenolics, polyester carbonate, polyethers, polyethylene terephthalate, polytrimethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyarylates, polyarylene sulfides, polyketones, polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, rosin esters, hydrocarbon resins, copolymers, grafts, blends, and mixtures thereof.

10

15

20. The fluorescent ink composition of claim 1, further comprising a chemical dispersant.

20

21. The fluorescent ink composition of claim 20, wherein the chemical dispersant is an oleophilic chemical dispersant, an acid function co-polymer chemical dispersant or soya lecithin.

25

22. The fluorescent ink composition of claim 1, further comprising a stabilizer.

30

23. The ink composition of claim 22, wherein the stabilizer is present in an amount from about 0.1 to about 30 weight percent of the ink composition.

35

24. The ink composition of claim 23, wherein the stabilizer is present in an

WO 02/16514

PCT/US01/25972

amount from about 0.1 to about 10 weight percent of the ink composition.

25. The ink composition of claim 24, wherein the stabilizer is present in
5 amounts from about 0.1 to about 5 weight percent of the ink composition.

26. The ink composition of claim 1, further comprising an antioxidant.

27. The ink composition of claim 26, wherein the antioxidant is selected from
10 the group consisting of tocopherals, butylated hydroxy toluene, eugenol and
hydroquinone.

28. The ink composition of claim 26, wherein the antioxidant is present in an
15 amount from about 0.1 to about 30 weight percent of the ink composition.

29. The fluorescent ink composition of claim 1, further comprising a
surfactant.
20

30. The fluorescent ink composition of claim 1, wherein the fluorescent
colorant is present in an amount from about 0.1 to about 60 weight percent of the ink
composition.

25 31. The fluorescent ink composition of claim 1, wherein the writing
instrument is a ballpoint pen.

30

35

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/25972												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C09D 11/00 US CL : 106/31.32.31.64.31.49.31.78.31.58.31.86.31.65:523/161:252/301.35 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) U.S. : 106/31.32.31.64.31.49.31.78.31.58.31.86.31.65:523/161:252/301.35 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category #	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y,F	US 6,200,053 B1 (ASAMI et al) 13 March 2001 (13.03.2001), column 5, lines 1-23 and 42-66, column 6 lines 47-51.	1-4,9,10,13,15-19,22-25,29-31												
Y	US 5,990,201 A (MIYAZAKI et al) 23 November 1999 (23.11.1999), column 3, lines 66-67, column 4 lines 19-67, column 5 lines 1-62.	1-4,9,10,13-19,30,31												
Y	US 5,294,064 A (MORRISON, JR et al) 15 March 1994 (15.03.1994), column 1 lines 66-68, column 2 line 1-6, column 5 line 48-54, column 8 lines 47-64.	1,2,5,6,29,30												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>-I* Later document published after the international filing date or priority date and cited in connection with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>-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</td> </tr> <tr> <td>*L* document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>-A* document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	-I* Later document published after the international filing date or priority date and cited in connection with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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	*E* earlier application or patent published on or after the international filing date	-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	*L* document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	-A* document member of the same patent family	*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	
* Special categories of cited documents:	-I* Later document published after the international filing date or priority date and cited in connection with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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													
E earlier application or patent published on or after the international filing date	-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													
L document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	-A* document member of the same patent family													
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														
Date of the actual completion of the international search 19 November 2001 (19.11.2001)		Date of mailing of the international search report 12 DEC 2001												
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. 1703/305-3230		Authorized officer Mark Bell Jean Procede Paralegal Specialist Telephone No. 703-308-0661												

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ノワック マイケル ティー

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29681 シンプソンヴィル パイオニア コート 300

(72)発明者 チェン クインピン

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29681 シンプソンヴィル リンフィールド コート 4

Fターム(参考) 4J039 AB05 AB08 AD01 AD03 AD04 AD05 AD08 AD10 AD11 AD15
AD17 AD23 AE01 AE02 AE04 AE06 AE07 AE08 AE09 AE12
AE13 BA13 BA16 BA18 BA20 BA21 BA23 BA31 BA35 BA39
BC01 BC02 BC03 BC07 BC12 BC13 BC16 BC17 BC29 BC50
BC53 BE07 BE12 BE20 BE22 BE24 BE33 EA18 EA28 EA33
EA48 GA27