

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-12998

(P2017-12998A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
BO1J 13/18	(2006.01)	BO1J	13/18	4G005
CO8G 81/02	(2006.01)	CO8G	81/02	4J031

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2015-132119 (P2015-132119)	(71) 出願人	000005511 べんてる株式会社 東京都中央区日本橋小網町7番2号
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015.6.30)	(72) 発明者	関口 圭美 埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社 草加工場内
		(72) 発明者	内野 昌洋 埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社 草加工場内
		(72) 発明者	野口 綾 埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社 草加工場内
		Fターム(参考)	4G005 AA01 AB14 BA03 DB27X DC42W DC50Y DD05Z DD08W DD12W DD34Z DE08X EA05 EA06 EA08
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 脆弱性・耐熱性のあるマイクロカプセルの提供。

【解決手段】 香料、ロイコ染料などの機能性物質と、無水マレイン酸共重合体と、メチロールメラミンと、炭素数6以上の有機アミン塩とを水性媒体に乳化分散させ、得られた水性乳化分散液を加熱縮重合し、無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物と、無水マレイン酸共重合体と炭素数6以上の有機アミンとの化合物とを含有する皮膜中に機能性物質が内包されたマイクロカプセルを製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物と、無水マレイン酸共重合体と炭素数 6 以上の有機アミンとの化合物とを含有する皮膜中に機能性物質が内包されているマイクロカプセル。

【請求項 2】

機能性物質と、無水マレイン酸共重合体と、メチロールメラミンと、炭素数 6 以上の有機アミン塩とを水性媒体に乳化分散させ、得られた水性乳化分散液を加熱縮重合するマイクロカプセルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、機能性物質を内包し、必要に応じて機能性物質の機能を発現させるマイクロカプセル及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、特定のアニオン性高分子電解質の酸性水溶液中に油性物質を乳化分散させた乳化液中で、メラミンとホルムアルデヒドとの初期縮合物の硬化反応により前記油性物質の表面に壁膜を形成して得られるマイクロカプセルとして、強度、緻密性、耐水性、耐熱性、耐温湿性に優れ、必要に応じて擦過等圧力により破壊、またはマイクロカプセル皮膜の機能により徐放させ、機能性物質をマイクロカプセルから放出されることで、機能性物質本来の機能が発現するものが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 167655 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 に記載のメラミン樹脂皮膜マイクロカプセルでは、特定の組成からなるアニオン性高分子電解質の調整が煩雑であり、皮膜性能の向上や調整したマイクロカプセル粒子の分布が広いので、一定の圧力下で全てのマイクロカプセルの破壊が効率的に行われず、感圧紙に使用した場合、色斑が出来る等用途によっては機能が十分に発現しないことがあるといった問題があった。

30

【0005】

また、特許文献 1 に記載のマイクロカプセルでは、原料エマルションの分散性が向上されたことにより強度や耐熱性などがある程度高いマイクロカプセルが形成される旨が記載されているが、メラミン樹脂皮膜が形成される際にメチロールメラミン同士の反応としてエーテル結合が形成されることとなり、このエーテル結合は、熱や溶剤に対し不安定な結合なので、得られるマイクロカプセルは、耐熱や耐溶剤性が不十分となる場合があった。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、少なくとも無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物と、無水マレイン酸共重合体と炭素数 6 以上の有機アミンとの化合物とを含有する皮膜中に機能性物質が内包されているマイクロカプセルを第 1 の要旨とし、機能性物質と、無水マレイン酸共重合体と、メチロールメラミンと、炭素数 6 以上の有機アミン塩とを水性媒体に乳化分散させ、得られた水性乳化分散液を加熱縮重合するマイクロカプセルの製造方法を第 2 の要旨とする。

【発明の効果】

【0007】

50

無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物と、無水マレイン酸共重合体と炭素数6以上の有機アミンとの化合物とを含有する皮膜では、メラミン樹脂である無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物の架橋構造中に無水マレイン酸共重合体と炭素数6以上の有機アミンとの化合物が点在し、構造の均一性が阻害されるマイクロカプセル皮膜とするものと推察され、結果としてマイクロカプセルの皮膜が均一で強固なものとならず、構造的に脆弱性が付与され、適度な圧力によって容易に破壊され、内包する機能性物質を解放しその機能を発現させることができる。

【0008】

また、マイクロカプセルに内包する機能性物質と共に、無水マレイン酸共重合体、メチロールメラミンを、無水マレイン酸共重合体の乳化作用によってエマルジョン化して乳化分散させ、加熱縮合反応によって、無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物のマイクロカプセル皮膜を形成する際、メチロール基間の反応によって熱的に不安定なエーテル結合も生成されるところ、上述のエマルジョン中に炭素数6以上の有機アミン塩が存在すると、メチロールメラミン同様に炭素数6以上の有機アミンと無水マレイン酸共重合体とがアミド結合を形成するため反応し、無水マレイン酸共重合体と炭素数6以上の有機アミンとの化合物が生成すると共に、有機アミンより遊離した塩がメチロール基間のエーテル結合の生成を阻害するため、耐熱性・耐溶剤性に優れたマイクロカプセルが形成されるものである。

10

【0009】

このように、無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物と、無水マレイン酸共重合体と炭素数6以上の有機アミンとの化合物から成る皮膜によるマイクロカプセルは、擦過等衝撃に弱い脆弱性を持ち合わせた皮膜を形成することができ、また、エマルジョン中に有機アミンを含有する製造方法によりマイクロカプセルを形成すると、脆弱性を有しながらも耐熱性・耐溶剤性に優れ不必要な破壊が起こりにくく、加えられた圧力によって速やかに機能性物質を放出することが出来る。

20

【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。

【0011】

機能性物質は、マイクロカプセルが破壊されたときに、その機能を発現するものであり、香料と、ロイコ染料と顕色剤から成る着色成分、また、着色成分に対する消色剤や、二液混合系の接着剤などである。

30

【0012】

香料は、マイクロカプセルに内包させることのできる公知の香料から適宜使用することができる。以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0013】

例えば、イソチオシアネート類及びその誘導体、インドール類及びその誘導体、エーテル類及びその誘導体、エステル類及びその誘導体、ケトン類及びその誘導体、脂肪酸類及びその誘導体、脂肪族高級アルコール類及びその誘導体、脂肪族高級アルデヒド類及びその誘導体、脂肪族高級炭化水素類及びその誘導体、チオエーテル類及びその誘導体、チオール類及びその誘導体、テルペン系炭化水素類及びその誘導体、フェノールエーテル類及びその誘導体、フェノール類及びその誘導体、フルフラール類及びその誘導体、芳香族アルコール類及びその誘導体、芳香族アルデヒド類及びその誘導体、ラクトン類及びその誘導体を挙げる事が出来る。これら、一種または二種以上を混合、または希釈して使用する事が出来る。

40

【0014】

ロイコ染料と顕色剤から成る着色成分、また、着色成分に対する消色剤は、電子供与体であるロイコ染料と、電子受容体である顕色剤と、消色剤とを含み、これらの相互作用によって発色、消色することを利用したインキに利用される。

【0015】

50

例えば、インキ中で、ロイコ染料と顕色剤とを一つのマイクロカプセルに内包して着色成分マイクロカプセルとし、消色剤と区画することによって、着色成分マイクロカプセルの破壊によって着色成分が消色剤と混合され、筆跡等を消色又はインキ成分に他の着色剤が存在する場合には変色することができるが、保管時などの不意に消色又は変色が起きないようにするためなど、消色、変色の確実性を担保するために消色剤を別のマイクロカプセルに内包させることが好ましく利用できる。

【0016】

ロイコ染料は、無色または淡色の色素であり、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ものではない。ジフェニルメタンフタリド系色素、フルオラン系色素、インドリルフタリド系色素、スピロピラン系色素、ローダミンラクタム系色素、アザフタリド系色素等がある。以下に具体的なものを例示するが、これらに限定されるものではない。

10

【0017】

例えば、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、2'-アニリノ-6'-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-3'-メチルスピロ[フタリド-3,9'-(9H)キサンテン]-3-オン、2'-メチル-6'-(N-p-トリル-Nエチルアミノ)スピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9'-(9H)キサンテン]-3-オン、2-メチル-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオラン、3,3-ビス(1-n-ブチル-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-メチルフェニル)-3-(1-エチル-1H-インドール-3-イル)-4-アザフタリド、9-(ジエチルアミノ)スピロ[12H-ベンゾ(a)キサンテン-12,1'(3'H)-イソベンゾフラン]-3'-オン、2-メチル-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオラン、5-アミノ-3',6'-ジヒドロキシスピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9'-(9H)キサンテン]-3-オン、6'-ジエチルアミノ-1',2'-ベンゾフルオラン、6-アミノ-3',6'-ジヒドロキシスピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9'-(9H)キサンテン]-3-オン、3',6'-ビス(ジエチルアミノ)-2-(4-ニトロフェニル)スピロ[イソインドール-1,9'-キサンテン]-3-オン、2'-アニリノ-6'-ジブチルアミノ-3'-メチルスピロ[フタリド-3,9'-(9H)キサンテン]-3-オン、2'-(フェニルアミノ)-3-メチル-6-[エチル(p-トリル)アミン]スピロ[9H-キサンテン]-9オン、1'-(3'H-イソベンゾフラン)-3-オン、6-ジエチルアミノ-2-[3-(トリフルオロメチル)アニリノ]スピロ[9H-キサンテン-9,3'(1'H)-イソベンゾフラン]-1'-オン、3,3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エチル]4,5,6,7-テトラクロロイソベンゾフラン-1(3H)-オン、2'-(N-フェニル-N-メチルアミン)-6',6(N-p-トリル-N-エチルアミノ)スピロ[イソベンゾフラン-1(3H)]-3-オン、6-ニトロ-3',6'-ジヒドロキシスピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9'-(9H)キサンテン]-3-オン、3-メトキシ-4-ドデコキシチリノキノリン等を挙げることができ、これらは、1種または2種以上混合して用いることができる。

20

30

40

【0018】

これらのロイコ染料は、活性プロトンをもつ化合物により、ラクトン環等が開環し共鳴構造をとることで発色を発現するものである。

【0019】

インキ組成物全量に対するロイコ染料の添加量は0.5~30重量%が好ましい。0.5重量%未満では筆跡濃度が薄く、30重量%以上ではインキ組成物の粘度が上がり吐出性が低下するからである。

【0020】

このロイコ染料に対する顕色剤としては、活性プロトンをもつフェノール性水酸化化合物やその金属塩を挙げることができる。以下に具体的なものを例示するが、これらに限

50

定されるものではない。

【0021】

例えば、フェノール、*o*-クレゾール、3-*ter*-ブチルフェノール、4-*sec*-ブチルフェノール、2,4-ジ-*ter*-ブチルフェノール、4-エチルフェノール、*n*-オクチルフェノール、*n*-ドデシルフェノール、ノニルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、*n*-ステアリルフェノール、*p*-クロロフェノール、*p*-プロモフェノール、*o*-フェニルフェノール、2-ベンジルフェノール、2,4-ビス(, -ジメチルベンジル)フェノール、*p*-ヒドロキシ安息香酸ブチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸オクチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ドデシル、*tert*-ブチルカテコール、レゾルシン、*p*-ヘキシルレソルシノール、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*-ノナン等を挙げることができ、その他に、芳香族カルボン酸及び脂肪族カルボン酸、カルボン酸類の金属塩、リン酸エステル及びその金属塩、スルホン酸エステル及びその金属塩、トリアゾール化合物、チオ尿素及びその誘導体、ハロヒドリン類、ベンゾチアゾール類、ノボラック型フェノール樹脂等のような化合物であってもよい。これらは、1種または2種以上混合して用いることができる。

10

20

【0022】

これら顔色剤の使用量は、種類により異なるが、概ね口イコ染料1重量%に対し0.5~5重量%が好ましい。

30

【0023】

エステル基をする化合物としては、ギ酸ベンジル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸*s*-ブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル(融点;77)、酢酸メチルシクロヘキシル、酪酸エチル、フェニル酢酸2-フェニルエチル(融点;28)、フェニル酢酸*p*-トリル(融点;75)、4-メトキシフェニル酢酸無水物(融点;76)、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸メチル、イソ吉酸エチル、ステアリン酸エチル(融点;36)、ステアリン酸ブチル(融点;20)、ステアリン酸アミル、炭酸ジフェニル(融点;80)、安息香酸エチル、安息香酸フェニル(融点;69)、安息香酸ベンジル(融点;20)、2-ベンゾイル安息香酸メチル(融点;52)、4-ブチル安息香酸4-エトキシフェニル(融点;63)、4-アセトキシ安息香酸メチル(融点;83)、3,4,5-トリメトキシ安息香酸メチル(融点;63)、サリチル酸4-*tert*-ブチルフェニル(融点;63)、サリチル酸4-オクチルフェニル(融点;75)、アセチルサリチル酸メチル(融点;50)、ケイ皮酸エチル、シュウ酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、酒石酸ジエチル(融点;17)、マレイン酸ジブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジシクロヘキシル(融点;65)、フタル酸ジフェニル(融点;75)、イソフタル酸ジメチル(融点;65)、フマル酸ジブチル、クエン酸トリメチル、クエン酸トリブチル、アセチ

40

50

ルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、リン酸トリフェニル(融点; 49)、(ネオペンチルグリコールモノ(ヒドロキシピバレート))(融点; 51)、ペンタエリトールテトラステアラート(融点; 66)、コハク酸ジブチル、リン酸トリブチル、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル、などを挙げる事ができる。

【0024】

アミド基を有する化合物として例えば、ジフェニルウレタン(融点; 71)、リドカイン(融点; 68)、ミリスチン酸アニリド(融点; 85)、N-ベンジル- -アラニンエチル(融点; 50)、N-アセチル- o -フェネチジン(融点; 79)、N-(2-フェニルエチル)アセトアミド(融点; 50)、等を挙げる事ができる。

【0025】

ケトン基を有する化合物として例えば、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジ- n -プロピルケトン、メチル- n -アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル- n -ヘキシルケトン、メチル- n -ヘプチルケトン、1, 2-トリコサノン(融点; 67)、ジシクロヘキシルフェニルケトン(融点; 56)、メチルシクロヘキサノン、4-tert-ブチルシクロヘキサノン(融点; 50)、4, 4-ビスシクロヘキサノン(融点; 118)、アセトフェノン(融点; 20)、テトラデカノフェノン(融点; 49)、4-アセトキシアセトフェノン(融点; 53)、3, 5-ジアセトキシアセトフェノン(融点; 93)、2, 2-ジメトキシ-2フェニルアセトフェノン(融点; 68)、ベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンジルフェニルケトン(融点; 56)、アセトナフトン(融点; 68)、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン(融点; 78)、フタリド(融点; 75)等を挙げる事ができる。

【0026】

水酸基を有する化合物として例えば、1-ヘキサデカノール(融点; 50)、1-ヘプタデカノール(融点; 53)、1-オクタデカノール(融点; 58)、1-ドコサノール(融点; 68)、1-エイコサノール(融点; 63)、4-tert-ブチルシクロヘキサノール(融点; 62)、シクロドデカノール(融点; 77)、ポリエチレングリコール#4000(融点; 58)、ポリエチレングリコール#6000(融点; 62)等を挙げる事ができる。

【0027】

エーテル基を有する化合物としては、1, 4-ジメトキシベンゼン(融点; 56)、ベンゾインエチルエーテル(融点; 61)、2-メトキシナフタレン(融点; 73)等を挙げる事ができる。

【0028】

その他に、アクリル樹脂、ケトン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して用いることができる。消色剤の使用量は、種類により異なるが、概ねロイコ染料1重量%に対し1~50重量%が好ましい。

【0029】

無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物は、マイクロカプセルの主な皮膜構成物質であり、無水マレイン酸共重合体とメチロールメラミンとが縮合反応することで形成される。無水マレイン酸共重合体及びメチロールメラミンの種類によって様々なものを得ることができる。

【0030】

無水マレイン酸共重合体は、内包される機能性物質とカプセル皮膜剤とを結合させるもので、本発明においては、有機アミンと反応してカプセル皮膜中に不規則構造部分を形成する役割をも担っている。

【0031】

以下にその具体的なものを例示するが、これらに限定されるものではない。

【0032】

無水マレイン酸共重合体としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アルキルスチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無

10

20

30

40

50

水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル - 無水マレイン酸共重合体、ビニルトルエン - 無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、イソブチレン - スチレン - 無水マレイン酸共重合体等を挙げる事が出来る。

【0033】

さらに、無水マレイン酸共重合させるモノマーとしては、スチレンやイソブチレンが好ましい。

【0034】

これらは、1種または2種以上混合して用いることができる。

【0035】

マイクロカプセルの前駆体としてのエマルション粒子を形成するための乳化剤としての無水マレイン酸共重合体は、通常アルカリによって中和して使用する。無水マレイン酸共重合体のアルカリ中和物を得る方法としては、無水マレイン酸共重合体を水に溶解する際に、添加するアルカリの量を化学量論的に計算して加える。この時、使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物やアンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属の炭酸塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属の酢酸塩、酢酸アンモニウム、リン酸三ナトリウムなどのアルカリ金属のリン酸塩などを使用することができる。無水マレイン酸共重合体のアルカリ中和度は、30%～80%が好ましい。アルカリ中和度が、30%以下であると水への溶解性が低下し、80%以上であると乳化が困難となる。

10

20

【0036】

また、無水マレイン酸共重合体の平均分子量は、20,000以上であることが好ましい。平均分子量が200,000未満では、乳化不良となり巨大粒子の発生など粒子径が安定せず、緻密な膜形成が起こりにくい。また、平均分子量が、400,000を超えると、カプセルスラリーの粘度が高くなり製造に用いる事は好ましくない。

【0037】

無水マレイン酸共重合体と炭素数6以上の有機アミンとの化合物は、マイクロカプセル皮膜中で、上述の無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物皮膜中に点在し、マイクロカプセル皮膜を圧力に対して壊れやすくするものである。上記の無水マレイン酸共重合体と、有機アミンの種類によって様々なものが得られる。尚、ここで言う「有機アミン」とは、その原料物質が有機アミン塩である場合を含意するものである。

30

【0038】

有機アミンとしては、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂環式アミン、複素環アミン、アルカノールアミン、アミンのアルキレンオキシド付加物、アルキレンポリアミン等を挙げることができる。有機アミン塩とする際の酸は、無機・有機酸を問わず使用できる。

【0039】

有機アミン塩は、機能性物質と無水マレイン酸共重合体とメチロールメラミンと炭素数6以上の有機アミン塩を水性媒体に乳化分散させ、得られた水性乳化分散液を加熱縮重合するとき、有機アミンより遊離した塩がメチロール基間のエーテル結合の生成を阻害し、耐熱性・耐溶剤性に優れたマイクロカプセルが形成させるものである。

40

【0040】

有機アミン塩は、酸と有機アミンの塩形成により得られるもので、無水マレイン酸共重合体とメラミン樹脂の反応を阻害するものであれば特に限定されない。

【0041】

マイクロカプセルを製造する方法として、*in situ*法や界面重合法、コアセルベーション、液中乾燥法等が知られている。

【0042】

*in situ*法は、マイクロカプセルの内包物を乳化分散させ、得られたエマルション中の油滴内また外側一方から皮膜剤を供給し、界面上で皮膜を重合させる方法である。

【0043】

50

界面重合法は、カプセル皮膜剤を溶解させたマイクロカプセルの内包物を水に加え乳化分散後、このエマルジョンに、反応剤を添加し油滴界面で皮膜を生成させる方法である。

【0044】

コアセルベーション法は、マイクロカプセルの内包物の表面に高分子溶液の相分離によって、濃厚相（皮膜）を生成させる方法である。

【0045】

液中乾燥法は、マイクロカプセルの内包物を高分子（膜剤）溶液に分散させ、この溶液を更に乳化分散し、加温又は減圧によって皮膜剤が溶解している溶剤を除去し、皮膜を生成させる方法である。

【0046】

マイクロカプセル調整はまず、アルカリによって中和された無水マレイン酸共重合体の水溶液に、マイクロカプセルの内包物となる物質を乳化分散させ、エマルジョンを調整する。このときの、エマルジョンのpHは、3.5～7.5であることが好ましい。pHが3.5以下では、無水マレイン酸共重合体の水への溶解度が低下し、pHが7.5以上では乳化が困難となる。

【0047】

pH調整の際の酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、クエン酸、マレイン酸、フマル酸、乳酸、ホウ酸、リン酸、塩酸、硝酸、硫酸等を使用することができる。アルカリとして、無水マレイン酸共重合体の調整の際に用いたアルカリを使用する。

【0048】

上記性能を満たすものとして、*in situ*法によってマイクロカプセルを調整することが適している。

【0049】

*in situ*法により、エマルジョン中に有機アミンを含有する製造方法によりマイクロカプセルを形成すると、脆弱性を有しながらも耐熱性・耐溶剤性に優れ不必要な破壊が起こりにくく、加えられた圧力によって速やかに機能性物質を放出することが出来る。

【0050】

上記、マイクロカプセルに内包される物質の乳化分散助剤として、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤等、非イオン界面活性剤を加えることも可能である。

【0051】

陰イオン界面活性剤として例えば、高級脂肪酸塩、 α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩等を挙げることができる。

【0052】

陽イオン界面活性剤として例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、N-メチルピスヒドロキシメチルアミン脂肪酸エステル塩などを挙げることができる。

【0053】

両性界面活性剤として例えば、アルキルアミノ脂肪酸塩、アルキルペタイン、アルキルアミノオキッド等を挙げることができる。

【0054】

非イオン界面活性剤として例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルグリコシド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0055】

また、ポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロースを使用することもできる。

【0056】

10

20

30

40

50

マイクロカプセル分散体をボールペン用のインキに使用する場合、粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満では、内包する物質に対する皮膜剤量が過剰となり、擦過等の圧力での破壊が難しくなる。また、 $20\ \mu\text{m}$ を超えると、筆記時の荷重(約 $50 \sim 200\ \text{g}$)で一部マイクロカプセルが壊れ、疎水性物質の機能が不用意に発現してしまったり、ペン先等に詰まり吐出が出来なくなる。マイクロカプセルを構成する皮膜の膜厚は使用用途に見合うものを適宜選択すればよいが、概ね粒子径の $1/5 \sim 1/20$ が好ましい。 $1/5$ 未満では、内包する物質に対する皮膜剤量が過剰となり、良好な濃度のマイクロカプセルを得ることができない。また、 $1/20$ を超えると圧力に弱くなり、壊れやすくなる。

【0057】

尚、本発明のマイクロカプセルを使用したボールペン用インキのマイクロカプセルによって付与される機能としては、筆跡に圧力を加えてマイクロカプセルを破壊し筆跡の色を消色、変色させたり、香料を放出させて芳香のする筆跡としたり、定着剤を解放して消えにくい筆跡とするなどとする可以考虑。

【0058】

また、マイクロカプセル分散体を筆記・描画用のインキ組成物とするため、防腐・防黴剤、防錆剤、消泡剤、染料、顔料、樹脂の分散剤や定着剤、ボールペン用インキとするためのマイクロカプセルの沈降防止やペン先からのインキ漏れ防止や適切な吐出量等のため剪断減粘性付与剤、ボール受座の摩耗防止のための潤滑剤などを適宜含有することができる。

【0059】

剪断減粘性付与剤としては、溶剤が芳香族アルコールの場合には、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラールなどを使用することができる。

【0060】

溶剤が水の場合には、アラビアガム、トラガカントガム、グァーガム、ローカストビーングム、アルギン酸、カラギーナン、ゼラチン、カゼイン、キサンテンガム、デキストラン、ウェランガム、ラムザンガム、アルカシーガム、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ナリウム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ヒドロキシプロピル化グァーガム、メチルセルロース、エチルセルロース、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、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンオキサイド、酢酸ビニルとポリビニルピロリドンの共重合体、アクリル樹脂塩、アクリル酸とアルキルメタクリレート共重合体又はそれらの塩等を使用することができる。これらを1種または2種以上混合して用いることができる。

【0061】

溶剤が炭化水素系溶剤の場合には、脂肪酸アמיד、酸化ポリオレフィン、水添ひまし油、乾式シリカ、ベントナイトなどを使用することができる。

【0062】

溶剤に水を使用した場合には防腐・防黴剤として例えば、クロロアセトアミド、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、チアベンダゾール、フェノキシエタノール、フッ化ナトリウム、4-(2-ニトロブチル)モルホリン、1,3-ジモルホリノ-2-エチル-2-ニトロプロパン、2-ブromo-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール等を使用することができる。

【0063】

表面張力調整や消泡剤としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を使用することができる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

以下に、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、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

実施例 1

(マイクロカプセル分散液 1)

クリスタルバイオレットラクトン	3 . 0 0 重量部	
4 - s e c - ブチルフェノール	6 . 0 0 重量部	

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。I S O B A M - 1 8 (イソブチレン - 無水マレイン酸、(株)クラレ製) 6 0 %アルカリ中和物の3 %水溶液 1 8 . 0 0 重量部と、上記着色成分溶液 9 . 0 0 重量部と、ベッカミン A P M (メラミン樹脂プレポリマー、D I C (株)製) 3 . 5 0 重量部と、シクロヘキシルアミン塩酸塩 0 . 3 5 重量部をホモジナイザーにて 1 3 5 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌し、エマルション分散液を得た。このエマルション分散液を酢酸によって p H 4 . 8 に調整し、マグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を 8 5 % とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、3 . 5 μ m であった。

10

(消色剤 1)

リン酸トリブチル 1 2 . 0 0 重量部と、I S O B A M - 1 0、4 0 %アルカリ中和物の3 %水溶液 2 4 . 0 0 重量部と、ベッカミン M - 3 (メラミン樹脂プレポリマー、D I C (株)製) 3 . 5 0 重量部と、シクロヘキシルアミン塩酸塩 0 . 5 0 重量部をホモジナイザーにて 1 3 5 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌し、エマルション分散液を得た。このエマルション分散液を酢酸によって p H 5 . 0 に調整し、マグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、消色剤内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を 8 5 % とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、3 . 5 μ m であった。

20

(粘度調整剤水溶液 1)

イオン交換水	7 3 . 5 0 重量部	
エチレングリコール	2 5 . 0 0 重量部	
プロクセル G X L (防黴剤、1, 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン、I C I ジャパン(株)製)	0 . 5 0 重量部	
アルカシーガム (伯東(株)製)	1 . 0 0 重量部	

30

これらの配合物をヘンシェルイキサーに入れ、2 8 0 0 r p m で 3 0 分攪拌溶解後、取り出し、粘度調整溶液を得た。

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 1	1 0 . 5 0 重量部	
消色剤 1	1 4 . 0 0 重量部	
イオン交換水	3 2 . 0 0 重量部	
グリセリン	1 1 . 0 0 重量部	
エチレングリコール	1 1 . 0 0 重量部	
コートサイド S (防黴剤、武田薬品(株)製)	0 . 1 0 重量部	
フォスファノール R B 4 1 0 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の 2 0 % 水溶液	5 . 9 0 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	1 5 . 5 0 重量部	

40

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1 4 0 0 r p m で 6 0 分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包した青色インキ組成物を得た。

実施例 2

(マイクロカプセル分散液 2)

クリスタルバイオレットラクトン	2 . 0 0 重量部	
4 - ヘキシルレソルシノール	6 . 0 0 重量部	

50

ハイゾールSAS-296 (芳香族系炭化水素化合物、JX日鉱日石エネルギー(株)製)

2.00重量部

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合溶解し、着色成分を得た。Scriset 520 (スチレン-無水マレイン酸、油化産業(株)) 40%アルカリ中和物の6%水溶液を18.00重量部と、上記着色成分溶液の9.00重量部と、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製) 3.50重量部と、ジシクロヘキシルアミン塩酸塩0.20重量部をホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン溶液を得た。このエマルジョン分散液を酢酸によってpH3.0に調整し、マグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、2.8μmであった。

10

(マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液2	10.50重量部
消色剤1	14.00重量部
イオン交換水	30.00重量部
グリセリン	12.00重量部
グリセリンエチレングリコール	12.00重量部
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10重量部
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90重量部
粘度調整剤水溶液1	15.50重量部

20

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包した青色インキ組成物を得た。

実施例3

(マイクロカプセル分散液3)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00重量部
4-sec-ブチルフェノール	6.00重量部

30

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。ISOBAM-10 (イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製) 40%アルカリ中和物の4%水溶液18.00重量部と、上記着色成分溶液9.00重量部と、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製) 3.50重量部、シクロヘキシルアミン塩酸塩0.35重量部とキャタリスト376 (有機アミン塩、DIC(株)製) 0.35重量部とをホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。このエマルジョン分散液を酢酸によってpH5.0に調整し、マグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、3.0μmであった。

40

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液3	12.00重量部
消色剤1	12.50重量部
イオン交換水	32.00重量部
グリセリン	11.00重量部
エチレングリコール	11.00重量部
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10重量部
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90重量部
粘度調整剤水溶液1	15.50重量部

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取

50

り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包した青色インキ組成物を得た。

実施例 4

(マイクロカプセル分散液 4)

ISOBAM-10 (イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製) 40%アルカリ中和物の4%水溶液 18.00 重量部と、リモネン 9.00 重量部と、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製) 3.50 重量部、シクロヘキシルアミン塩酸塩 0.40 重量部とキャタリスト 376 (有機アミン塩、DIC(株)製) 0.20 重量部をホモジナイザーにて 13500 rpm で 10 分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。このエマルジョン分散液を酢酸によって pH 4.9 に調整し、マグネチックスターラーで 4 時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を 85% とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、5.7 μm であった。

10

(香料マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 4	12.00 重量部	
water Blue 119 (青色染料、オリエント化学工業(株)製)	4.50 重量部	
イオン交換水	40.00 重量部	
グリセリン	11.00 重量部	
エチレングリコール	11.00 重量部	20
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部	
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	15.50 重量部	

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400 rpm で 60 分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、香料成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

実施例 5

(マイクロカプセル分散液 5)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部	30
4-sec-ブチルフェノール	6.00 重量部	

上記各成分をマグネチックスターラーで 1 時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。ISOBAM-10 (イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製) 40%アルカリ中和物の4%水溶液 18.00 重量部と、上記着色成分溶液 9.00 重量部と、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製) 3.50 重量部、ジシクロヘキシルアミン塩酸塩 0.35 重量部をホモジナイザーにて 13500 rpm で 10 分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。このエマルジョン分散液を酢酸によって pH 4.8 に調整し、マグネチックスターラーで 4 時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を 85% とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、5.0 μm であった。

40

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 5	12.00 重量部	
リン酸トリフェニル (消色剤)	12.50 重量部	
イオン交換水	32.00 重量部	
グリセリン	11.00 重量部	
エチレングリコール	11.00 重量部	
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部	
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	15.50 重量部	50

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

実施例 6

(マイクロカプセル分散液 6)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部
4 - s e c - ブチルフェノール	6.00 重量部

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。ISOBAM-600(イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製)40%アルカリ中和物の4%水溶液18.00重量部と、上記着色成分溶液9.00重量部と、ベッカミンM-3(メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製)3.50重量部、シクロヘキシルアミン塩酸塩0.60重量部をホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルション分散液を得た。このエマルション分散液を酢酸によってpH5.0に調整し、マグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、10.0μmであった。

10

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 6	12.00 重量部
消色剤 1	12.50 重量部
イオン交換水	32.00 重量部
グリセリン	11.00 重量部
エチレングリコール	11.00 重量部
コートサイドS(防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部
フォスファノールRB410(ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90 重量部
粘度調整剤水溶液 1	15.50 重量部

20

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

実施例 7

(マイクロカプセル分散液 7)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部
4 - s e c - ブチルフェノール	6.00 重量部

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。ISOBAM-10(イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製)90%アルカリ中和物の4%水溶液18.00重量部と、上記着色成分溶液9.00重量部と、ベッカミンM-3(メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製)3.50重量部、ジシクロヘキシルアミン塩酸塩0.20重量部をホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルション分散液を得た。このエマルション分散液を酢酸によってpH5.1に調整し、マグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、8.0μmであった。

30

40

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 7	12.00 重量部
消色剤 1	12.50 重量部
イオン交換水	32.00 重量部
グリセリン	11.00 重量部
エチレングリコール	11.00 重量部
コートサイドS(防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部
フォスファノールRB410(ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東	

50

邦化学工業（株）製の20%水溶液	5.90 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	15.50 重量部	
これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。		
実施例 8		
（マイクロカプセル分散液 8）		
クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部	
4-sec-ブチルフェノール	6.00 重量部	
上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。10		
。Scripset 550（スチレン-無水マレイン酸、（株）クラレ製）60%アルカリ中和物の6%水溶液 18.00 重量部と、上記着色成分溶液 9.00 重量部と、ベッカミンM-3（メラミン樹脂プレポリマー、DIC（株）製）3.50 重量部、ジシクロヘキシルアミン塩酸塩 0.35 重量部をホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。このエマルジョン分散液を酢酸によってpH 5.2に調整し、マグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、5.1 μmであった。		
（消去性マイクロカプセル含有インキ）		
マイクロカプセル分散液 8	12.00 重量部	20
消色剤 1	12.50 重量部	
イオン交換水	32.00 重量部	
グリセリン	11.00 重量部	
エチレングリコール	11.00 重量部	
コートサイドS（防黴剤、武田薬品（株）製）	0.10 重量部	
フォスファノールRB410（ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業（株）製の20%水溶液	5.90 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	15.50 重量部	
これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。30		
実施例 9		
（マイクロカプセル分散液 9）		
クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部	
4-sec-ブチルフェノール	6.00 重量部	
上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。40		
。ISOBAM-10（イソブチレン-無水マレイン酸、（株）クラレ製）50%アルカリ中和物の4%水溶液 18.00 重量部と、上記着色成分溶液 9.00 重量部とをホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によってpH 5.0に調整し、ベッカミンM-3（メラミン樹脂プレポリマー、DIC（株）製）3.50 重量部、シクロヘキシルアミン塩酸塩 0.35 重量部を加えマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、3.8 μmであった。		
（消去性マイクロカプセル含有インキ）		
マイクロカプセル分散液 9	12.00 重量部	
消色剤 1	12.50 重量部	
イオン交換水	32.00 重量部	
グリセリン	11.00 重量部	50

エチレングリコール	11.00	重量部
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10	重量部
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90	重量部
粘度調整剤水溶液1	15.50	重量部

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

実施例10

(マイクロカプセル分散液10)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00	重量部
4-sec-ブチルフェノール	6.00	重量部

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。ISOBAM-10 (イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製) 20%アルカリ中和物の4%水溶液18.00重量部と、上記着色成分溶液9.00重量部とをホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によってpH6.8に調整し、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製) 3.50重量部、シクロヘキシルアミン塩酸塩0.20重量部を加えマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、4.0μmであった。

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液10	12.00	重量部
消色剤1	12.50	重量部
イオン交換水	32.00	重量部
グリセリン	11.00	重量部
エチレングリコール	11.00	重量部
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10	重量部
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90	重量部
粘度調整剤水溶液1	15.50	重量部

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

実施例11

(マイクロカプセル分散液11)

ISOBAM-10 (イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製) 60%アルカリ中和物の4%水溶液18.00重量部と、リモネン9.00重量部とをホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によってpH5.2に調整し、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製) 3.50重量部、シクロヘキシルアミン塩酸塩0.35重量部を加えマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、香料成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、4.5μmであった。

(香料マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液11	12.00	重量部
water Blue 119 (青色染料、オリエント化学工業(株)製)	4.50	重量部
イオン交換水	40.00	重量部

グリセリン	11.00 重量部
エチレングリコール	11.00 重量部
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90 重量部
粘度調整剤水溶液1	15.50 重量部

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

比較例 1

(マイクロカプセル分散液12)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部
4-sec-ブチルフェノール	6.00 重量部

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。Scriset520 (スチレン-無水マレイン酸、油化産業(株))40%アルカリ中和物の6%水溶液を18.00重量部と、上記着色成分溶液9.00重量部と、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製)3.50重量部をホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によってpH4.8に調整しマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、4.0μmであった。

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液12	12.00 重量部
消色剤1	12.50 重量部
イオン交換水	32.00 重量部
グリセリン	11.00 重量部
エチレングリコール	11.00 重量部
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90 重量部
粘度調整剤水溶液1	15.50 重量部

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

比較例 2

(マイクロカプセル分散液13)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部
4,4-ヘキシルレソルシノール	6.00 重量部

ハイゾールSAS-296 (芳香族系炭化水素化合物、JX日鉱日石エネルギー(株)製)

2.00 重量部

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。ISOBAM-10 (イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製)40%アルカリ中和物の4%水溶液18.00重量部と、上記着色成分溶液9.00重量部と、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC(株)製)3.50重量部と、トリエタノールアミン塩酸塩0.35重量部をホモジナイザーにて13500rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によってpH4.8に調整しマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、

10

20

30

40

50

マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、 $6.0 \mu\text{m}$ であった。

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 1 3	1 2 . 0 0 重量部	
リン酸トリフェニル (消色剤)	1 2 . 5 0 重量部	
イオン交換水	3 2 . 0 0 重量部	
グリセリン	1 1 . 0 0 重量部	
エチレングリコール	1 1 . 0 0 重量部	
コートサイド S (防黴剤、武田薬品 (株) 製)	0 . 1 0 重量部	
フォスファノール R B 4 1 0 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業 (株) 製) の 2 0 % 水溶液	5 . 9 0 重量部	10
粘度調整剤水溶液 1	1 5 . 5 0 重量部	

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、 1400rpm で60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

比較例 3

(マイクロカプセル分散液 1 4)

クリスタルバイオレットラクトン	3 . 0 0 重量部	
4 - s e c - ブチルフェノール	6 . 0 0 重量部	

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。POVACOATR (ポリビニルアルコール - アクリル酸 - メタクリル酸メチル、大同化成工業株 (株)、日新化成 (株) 製) 40%アルカリ中和物の8%水溶液を18.00重量部と、上記着色成分溶液9.00重量部とをホモジナイザーにて 13500rpm で10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によって $\text{pH} 5.0$ に調整し、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC (株) 製) 3.50重量部と、トリエタノールアミン塩酸塩0.35重量部を加えマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、 $5.0 \mu\text{m}$ であった。

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 1 4	1 2 . 0 0 重量部	
消色剤 1	1 2 . 5 0 重量部	
イオン交換水	3 2 . 0 0 重量部	
グリセリン	1 1 . 0 0 重量部	
エチレングリコール	1 1 . 0 0 重量部	
コートサイド S (防黴剤、武田薬品 (株) 製)	0 . 1 0 重量部	
フォスファノール R B 4 1 0 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業 (株) 製) の 2 0 % 水溶液	5 . 9 0 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	1 5 . 5 0 重量部	

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、 1400rpm で60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

比較例 4

(マイクロカプセル分散液 1 5)

ISOBAM-10 (イソブチレン - 無水マレイン酸、(株)クラレ製) 40%アルカリ中和物の4%水溶液18.00重量部と、リモネン9.00重量部をホモジナイザーにて 13500rpm で10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によって $\text{pH} 4.8$ に調整し、ベッカミンM-3 (メラミン樹脂プレポリマー、DIC (株) 製) 3.50重量部をマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、香料内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、

固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、3.2 μmであった。

(香料マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 15	12.00 重量部	
water Blue 119 (青色染料、オリエント化学工業(株)製)	4.50 重量部	
イオン交換水	40.00 重量部	
グリセリン	11.00 重量部	
エチレングリコール	11.00 重量部	
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部	10
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	15.50 重量部	

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400 rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

【0065】

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400 rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、香料成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

比較例 5

(マイクロカプセル分散液 15)

クリスタルバイオレットラクトン	3.00 重量部	
4-sec-ブチルフェノール	6.00 重量部	

上記各成分をマグネチックスターラーで1時間混合、加熱溶解し、着色成分溶液を得た。ISOBAM-10 (イソブチレン-無水マレイン酸、(株)クラレ製) 40%アルカリ中和物の4%水溶液 18.00 重量部と、上記着色成分溶液 9.00 重量部と、ベッカミンJ-300S (尿素樹脂プレポリマー、DIC(株)製) 4.00 重量部と、ジシクロヘキサン塩酸塩 0.40 重量部をホモジナイザーにて13500 rpmで10分間攪拌し、エマルジョン分散液を得た。その後、このエマルジョン分散液を酢酸によってpH 5.0に調整しマグネチックスターラーで4時間加熱攪拌後、着色成分内包メラミン樹脂皮膜マイクロカプセルを得た。その後分散液の水分量を調整、固形分量を85%とし、マイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセルの平均粒子径は、4.0 μmであった。

(消去性マイクロカプセル含有インキ)

マイクロカプセル分散液 15	12.00 重量部	
消色剤 1	12.50 重量部	
イオン交換水	32.00 重量部	
グリセリン	11.00 重量部	
エチレングリコール	11.00 重量部	40
コートサイドS (防黴剤、武田薬品(株)製)	0.10 重量部	
フォスファノールRB410 (ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸エステル、東邦化学工業(株)製)の20%水溶液	5.90 重量部	
粘度調整剤水溶液 1	15.50 重量部	

これらの配合物をヘンツェルミキサーに入れ、1400 rpmで60分間攪拌後、取り出した。その後、濾過を行い、減圧脱泡機にて脱泡し、着色成分をマイクロカプセルに内包したインキ組成物を得た。

筆跡濃度測定試験

実施例 1~3、5~10、比較例 1~3、5で得られたインキ組成物を、筆記具(ぺんてる(株)製の水性ゲルボールペンBLN25 (ボール径0.5 mm、製品名エナージェ

ル)に充填し、上質紙(J I S P 3 2 0 1 筆記用紙 A)に5 c mの直線を1 . 5 c mの幅内に並列して直線と直線の間が隙間なく、筆記荷重1 0 0 g、筆記角度7 0 °で筆記し、カラーコンピューター(日本電色工業(株)製、分光色差計 S E 6 0 0 0)でY値を測定した。結果を表1に示す。

消去試験

上記のY値を測定した筆跡のサンプルについて、塗布面を消し具にて荷重2 k g、角度9 0 °で1 0往復させ、1 0分後の消去部をカラーコンピューターでYを測定した。結果を表1に示す。

【 0 0 6 6 】

尚、消去具はU B E ポリエチレン J 1 0 1 9 (宇部丸善ポリエチレン(株)製)で半径4 m mの半球を成形し、これを底面半径が4 m m、高さ1 0 0 m mの真鍮製の円柱の底面に固定したものを使用した。

10

筆跡の耐熱性試験

上記筆跡濃度測定試験で使用した筆跡サンプルを6 0 °の恒温室内にて1ヶ月放置し、同様にしてカラーコンピューター(日本電色工業(株)製、分光色差計 S E 6 0 0 0)でY値を測定した。結果を表1に示す。

香気確認試験

実施例4、1 1及び比較例4で得られたインキ組成物を、筆記具(ぺんてる(株)製の水性ゲルボールペン B L N 2 5 (ボール径0 . 5 m m、製品名エナージェル)に充填し、上質紙(J I S P 3 2 0 1 筆記用紙 A)に5 c mの直線を1 . 5 c mの幅内に並列して直線と直線の間が隙間なく、筆記荷重1 0 0 g、筆記角度7 0 °で筆記し、香気の有無を確認した。

20

【 0 0 6 7 】

次いで、圧力付与具としてU B E ポリエチレン J 1 0 1 9 (宇部丸善ポリエチレン(株)製)で半径4 m mの半球にて荷重2 k g、角度9 0 °で1 0往復させ、圧力を付与した後の香気の有無を確認した。結果を表2に示す。

耐熱性試験

実施例4、1 1及び比較例4で得られたインキ組成物を、筆記具(ぺんてる(株)製の水性ゲルボールペン B L N 2 5 (ボール径0 . 5 m m、製品名エナージェル)に充填し、上質紙(J I S P 3 2 0 1 筆記用紙 A)に5 c mの直線を1 . 5 c mの幅内に並列して直線と直線の間が隙間なく、筆記荷重1 0 0 g、筆記角度7 0 °で筆記し、1 0 0 °の恒温室内に1時間放置し香気の有無を確認した。結果を表2に示す。

30

【 0 0 6 8 】

【表 1】

	筆記濃度測定試験 Y値	消去試験 Y値	筆跡の耐熱性試験 Y値
実施例1	13.8	76.0	14.9
実施例2	12.0	75.1	12.1
実施例3	11.9	77.2	12
実施例5	15.7	72.9	15.6
実施例6	14.8	75.3	15.0
実施例7	13.1	75.2	13.5
実施例8	12.0	73.8	13
実施例9	12.3	74.9	22.3
実施例10	15.2	76.6	23.5
比較例1	13.6	14.2	60.5
比較例2	15.7	15.5	58.4
比較例3	14.2	15.0	61.9
比較例5	20.5	23.4	63.7

【0069】

【表 2】

	香気確認試験		
	圧力付与前	圧力付与後	耐熱性試験
実施例4	無し	有り	無し
実施例11	無し	有り	有り
比較例4	無し	無し	有り

無水マレイン酸共重合体のメチロールメラミン縮合物と、無水マレイン酸共重合体と炭素数6以上の有機アミンとの化合物とを含有する皮膜中に機能性物質が内包されているマイクロカプセルを使用した実施例1～11のインキは、加えられた圧力によって速やかに機能性物質を放出し、消去性インキでは、筆跡が消去し、香料含有インキでは、香りが放出された。

【0070】

さらに、機能性物質と、無水マレイン酸共重合体と、メチロールメラミンと、炭素数6

以上の有機アミン塩とを水性媒体に乳化分散させ、得られた水性乳化分散液を加熱縮重合する製造方法で作成された実施例 1 ~ 8 のインキは、高温にさらされた場合でもマイクロカプセルが破壊されずに、消去性インキでは筆跡が消去されず、香料含有インキでは香気を確認されなかった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J031 AA12 AA19 AA45 AB01 AC09 AD01 AF12