

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4219776号
(P4219776)

(45) 発行日 平成21年2月4日 (2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月21日 (2008.11.21)

(51) Int. Cl.

F 1

B 4 1 M 5/337 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 1 O 1 A

B 4 1 M 5/333 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 1 O 1

B 4 1 M 5/28 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 1 O 1 C

B 4 1 M 5/30 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 1 O 8

C O 9 B 67/08 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 1 1 2

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-319039 (P2003-319039)

(22) 出願日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(65) 公開番号 特開2005-1369 (P2005-1369A)

(43) 公開日 平成17年1月6日 (2005.1.6)

審査請求日 平成18年5月9日 (2006.5.9)

(31) 優先権主張番号 特願2003-138990 (P2003-138990)

(32) 優先日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町 3-17

(72) 発明者 藤田 勝幸

愛知県名古屋市昭和区緑町 3丁目 17番地

パイロットインキ株式会社内

審査官 神尾 寧

(56) 参考文献 特開昭60-264285 (JP, A)

特開2001-152041 (JP, A)

特開平5-187930 (JP, A)

最終頁に続く

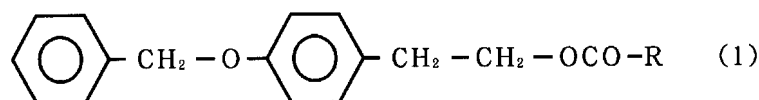
(54) 【発明の名称】 感温変色性色彩記憶性組成物及びそれを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(イ) 電子供与性呈色性有機化合物、(ロ) 電子受容性化合物、(ハ) 前記 (イ)、(ロ) の呈色反応をコントロールする反応媒体として、下記一般式 (1) で示されるエステル化合物の均質相溶体からなる感温変色性色彩記憶性組成物。

【化 1】

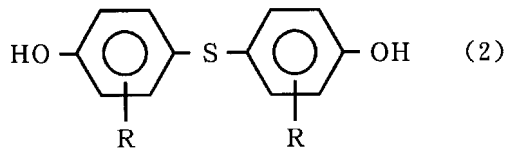


(式中、R は炭素数 4 以上のアルキル基又はアルケニル基を示す。)

【請求項 2】

前記 (ロ) 電子受容性化合物が少なくとも 3 以上のベンゼン環を有し、且つ、分子量が 250 以上のフェノール性水酸基を有する化合物、又は、一般式 (2) で示されるフェノール性水酸基を有する化合物である請求項 1 記載の感温変色性色彩記憶性組成物。

【化 2】



(式中、Rは炭素数1乃至8のアルキル基を示す。)

【請求項3】

色濃度－温度曲線に関して40℃乃至70℃のヒステリシス幅(ΔH)を示して変色する請求項1又は2記載の感温変色性色彩記憶性組成物。

10

【請求項4】

色濃度－温度曲線に関して、完全消色温度(T_4)が40℃以上であり、且つ、最低保持温度(T_2)が20℃以下である、常温域で色彩記憶性を有する請求項1乃至3のいずれかに記載の感温変色性色彩記憶性組成物。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかの感温変色性色彩記憶性組成物を内包してなる感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は感温変色性色彩記憶性組成物及びそれを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料に関する。さらに詳細には、温度変化により大きなヒステリシス特性を示して発色と消色の可逆的変色を呈し、変色に要した熱又は冷熱の適用を取り去った後であっても、着色状態と消色状態のいずれかを互变的且つ可逆的に保持する感温変色性色彩記憶性組成物及びそれを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料に関する。

【背景技術】

【0002】

この種の感温変色性色彩記憶性材料に関して、本出願人は先に提案している(例えば、特許文献1参照)

30

前記感温変色性色彩記憶性材料は、従来の可逆熱変色性材料のように変色温度を境にその前後で変色し、変色前後の両状態のうち常温域では特定の一方の状態しか存在せず、もう一方の状態はその状態が発現するのに要する熱または冷熱が適用されている間は維持され、熱または冷熱の適用がなくなれば常温域で呈する状態に戻るタイプと比較して、変色温度より低温側の色と高温側の色のいずれかを常温域において選択的に保持できるうえ、必要に応じて熱又は冷熱を適用することにより互变的に保持させることができ、感温記録材料、玩具類、装飾、印刷分野等多様な分野に適用されている。

【特許文献1】特公平4-17154号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0003】

この種の色彩記憶性効果は、前記特公平4-17154号公報に開示されているように、呈色反応をコントロールするエステル類から選ばれる化合物のうち、特定の化合物を構成成分として適用した系のみ発現されるものである。

本発明は、前記色彩記憶性効果を発現させる反応媒体となる化合物について、更に追求し、反応媒体の選択の自由度を高め、この種の感温変色性色彩記憶性材料の利用度を更に高めようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

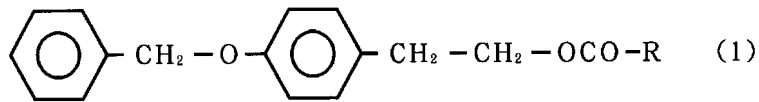
本発明者は、分子内に芳香環を2個有するアルコール化合物と、炭素数4以上の飽和又

50

は不飽和脂肪酸とから構成されるエステル化合物を呈色反応の反応媒体として適用した系にあって、ヒステリシス幅（ ΔH ）の大きい熱変色特性を示し、効果的な色彩記憶性効果を発現させることを見出し、本発明を完成させた。

本発明は、（イ）電子供与性呈色性有機化合物、（ロ）電子受容性化合物、（ハ）前記（イ）、（ロ）の呈色反応をコントロールする反応媒体として、下記一般式（１）で示されるエステル化合物の均質相溶体からなる感温変色性色彩記憶性組成物を要件とする。

【化１】

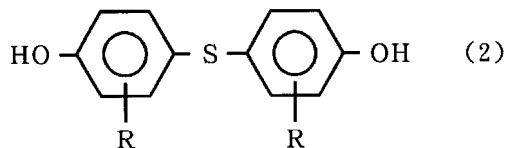


10

（式中、Rは炭素数４以上のアルキル基又はアルケニル基を示す。）

更には、前記（ロ）電子受容性化合物が少なくとも３以上のベンゼン環を有し、且つ、分子量が２５０以上のフェノール性水酸基を有する化合物、又は、一般式（２）で示されるフェノール性水酸基を有する化合物であること、

【化２】



20

（式中、Rは炭素数１乃至８のアルキル基を示す。）

色濃度－温度曲線に関して４０℃乃至７０℃のヒステリシス幅（ ΔH ）を示して変色すること、色濃度－温度曲線に関して、完全消色温度（ T_4 ）が４０℃以上であり、且つ、最低保持温度（ T_2 ）が２０℃以下である、常温域で色彩記憶性を有すること等を要件とする。

更には、前記感温変色性色彩記憶性組成物を内包してなる感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を要件とする。

30

【発明の効果】

【０００５】

本発明は、（ハ）成分として分子内に芳香環を２個有するアルコール化合物と、炭素数４以上の飽和又は不飽和脂肪酸とから構成されるエステル化合物を用いることにより、色濃度－温度曲線に関して、広いヒステリシス幅（ ΔH ）を示して発色と消色の可逆的変色を生起させ、変色温度より低温側の色と高温側の色の両方を互变的に記憶保持でき、必要に応じて熱又は冷熱を適用することにより、いずれかの色を可逆的に再現させて記憶保持できる特性を効果的に発現させることができるため、従来のエステル化合物を配合した系と比較してより実用性に富み、示温、装飾、玩具、教習要素等、多様な分野に適用性を有する感温変色性色彩記憶性組成物及びそれを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【０００６】

以下に本発明の感温変色性色彩記憶性組成物の色濃度－温度曲線におけるヒステリシス特性を図１のグラフによって説明する。

図１において、縦軸に色濃度、横軸に温度が表されている。温度変化による色濃度の変化は矢印に沿って進行する。ここで、Aは完全消色状態に達する最低温度 T_4 （以下、完全消色温度と称す）における濃度を示す点であり、Bは完全発色状態を保持できる最高温度 T_3 （以下、発色保持温度と称す）における濃度を示す点であり、Cは完全消色状態を保持できる最低温度 T_2 （以下、最低保持温度と称す）における濃度を示す点であり、D

50

は完全発色状態に達する最高温度 T_1 （以下、完全発色温度と称す）における濃度を示す点である。

変色温度領域は前記 T_1 と T_4 間の温度域であり、発色状態と消色状態の両相が共存でき、色濃度の差の大きい領域である T_2 と T_3 間の温度域が実質変色温度域（二相保持温度域）である。

また、線分 EF の長さが変色のコントラストを示す尺度であり、線分 HG の長さがヒステリシスの程度を示す温度幅（以下、ヒステリシス幅 ΔH と記す）であり、この ΔH 値が大きい程、変色前後の各状態の保持が容易である。

本発明者の実験では変色前後の各状態の保持できる ΔH 値は 40°C 乃至 70°C の範囲であり、好ましくは 50 乃至 70°C 、更に好ましくは 60 乃至 70°C である。

10

又、前記において、発色状態と消色状態の二相が実質的に保持され、実用に供される温度、即ち、 T_A を含む T_3 と T_2 の間の温度幅は 20°C 以上 60°C 未満の範囲が有効である。

更に、変色前後の両状態のうち常温域では特定の一方の状態のみ存在させるためには、完全消色温度（ T_4 ）が 40°C 以上、好ましくは 50°C 以上であり、且つ、最低保持温度（ T_2 ）が 20°C 以下、好ましくは 10°C 以下である。

ここで、 T_4 と T_3 の差、或いは、 T_2 と T_1 の差である Δt が変色の鋭敏性を示す尺度である。

【0007】

本発明における（イ）、（ロ）、（ハ）3成分の構成成分割合は、濃度、変色温度、変色形態や各成分の種類に左右されるが、一般的に所望の特性が得られる成分比は、（イ）成分1に対して、（ロ）成分0.1～50、好ましくは0.5～20、（ハ）成分1～800、好ましくは5～200の範囲である（前記割合はいずれも重量部である）。

20

又、各成分は各々二種以上の混合であってもよく、機能に支障のない範囲で酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、溶解助剤等を添加することができる。

又、一般顔料（非熱変色性）を配合することにより、有色〔1〕から有色〔2〕への色変化を付与することもできる。

【0008】

以下に（イ）、（ロ）、（ハ）の各成分について具体的に化合物を例示する。

本発明の（イ）成分、即ち電子供与性呈色性有機化合物としては、従来より公知のジフェニルメタンフタリド類、フェニルインドリルフタリド類、インドリルフタリド類、ジフェニルメタンアザフタリド類、フェニルインドリルアザフタリド類、フルオラン類、スチリノキノリン類、ジアザローダミンラクトン類等が挙げられ、以下にこれらの化合物を例示する。

30

3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3-（4-ジエチルアミノフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3, 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, 3-ビス（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-〔2-エトキシ-4-（N-エチルアニリノ）フェニル〕-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリド、3, 6-ジフェニルアミノフルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3, 6-ジ-n-ブトキシフルオラン、2-メチル-6-（N-エチル-N-p-トリルアミノ）フルオラン、3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-メチル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-（2-クロロアニリノ）-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、2-（3-トリフルオロメチルアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン、2-（N-メチルアニリノ）-6-（N-エチル-N-p-トリルアミノ）フルオラン、1, 3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、2-キシリジノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、1, 2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、1, 2-ベンツ-6-（N-エチル-

40

50

N-イソブチルアミノ)フルオラン、1, 2-ベンツ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、2-(3-メトキシ-4-ドデコキシスチリル)キノリン、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-d)ピリミジン-5, 1'-(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジエチルアミノ)-8-(ジエチルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-d)ピリミジン-5, 1'-(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(ジ-n-ブチルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-d)ピリミジン-5, 1'-(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(ジエチルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-d)ピリミジン-5, 1'-(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(N-エチル-N-i-アミルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-d)ピリミジン-5, 1'-(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(ジ-n-ブチルアミノ)-4-フェニル、3-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド等を挙げることができる。

10

更には、蛍光性の黄色～赤色の発色を発現させるのに有効な、ピリジン系、キナゾリン系、ビスキナゾリン系化合物等を挙げることができる。

20

【0009】

成分(ロ)の電子受容性化合物としては、活性プロトンを有する化合物群、偽酸性化合物群(酸ではないが、組成物中で酸として作用して成分(イ)を発色させる化合物群)、電子空孔を有する化合物群等がある。

活性プロトンを有する化合物を例示すると、フェノール性水酸基を有する化合物としては、モノフェノール類からポリフェノール類があり、さらにその置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基及びそのエステル又はアミド基、ハロゲン基等を有するもの、及びビス型、トリス型フェノール等、フェノール-アルデヒド縮合樹脂等が挙げられる。

30

又、前記フェノール性水酸基を有する化合物の金属塩であってもよい。

【0010】

以下に具体例を挙げる。

フェノール、o-クレゾール、ターシャリーブチルカテコール、ノニルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ドデシルフェノール、n-ステアシルフェノール、p-クロロフェノール、p-ブロモフェノール、o-フェニルフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸n-ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、レゾルシン、没食子酸ドデシル、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1-フェニル-1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ノナン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ドデカン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチルプロピオネート、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、2,

40

50

2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-ノナン等がある。

なお、前記フェノール性水酸基を有する化合物として、少なくとも3以上のベンゼン環を有し、且つ、分子量が250以上、好ましくは分子量が250乃至500のフェノール性水酸基を有する化合物、又は、一般式(2)で示されるフェノール性水酸基を有する化合物を用いると、消色状態から発色状態に移行する際の変色感度をより鋭敏にすることができる。具体的には、図2に示すように完全消色状態を示す温度(T_4)から発色を開始する温度(T_2)を経て完全発色温度を示す温度(T_1)に達する際の変色挙動において、発色を開始する温度(T_2)が高温側にシフトして徐々に発色する挙動を示さず、図1のように発色を開始する温度(T_2)と完全発色温度を示す温度(T_1)の温度差が小さく、消色状態から発色状態に鋭敏に移行する挙動を示し易くなる。

10

前記少なくとも3以上のベンゼン環を有し、且つ、分子量が250以上のフェノール性水酸基を有する化合物としては、

4, 4', 4"-メチリデントリスフェノール、

2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェノール)メチル]-4-メチルフェノール、

4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、

4, 4', 4"-エチリデントリス[2-メチルフェノール]、

4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリフェニルフェノール]、

20

2, 2-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、

2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニルメチル)1, 3-ベンゼンジオール、

4, 4', 4"-エチリデントリスフェノール、

4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、

4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、

30

4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、

4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、

4, 4'-[(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、

2, 4-ビス[(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-シクロヘキシルフェノール、

4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェノール)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス[2-メチルフェノール]、

4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、

4, 6-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]1, 3-ベンゼンジオール、

4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、

40

4, 4'-[1-フェニルエチリデン]ビスフェノール、

5, 5'-[1-メチルエチリデン]ビス[1-フェニル-2-オール]、

4, 4', 4"-メチリデントリスフェノール、

4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、

4, 4'-[フェニルメチレン]ビスフェノール、

4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス[2-メチルフェノール]、

5, 5'-[1, 1-シクロヘキシリデン]ビス[1-ビフェニル-2-オール]等

50

が挙げられる。

前記一般式(2)で示されるフェノール性水酸基を有する化合物としては、

ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)、ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-プロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-ジプロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-ペンチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-ヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-ヘプチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(5-オクチル-2-ヒドロキシフェニル)スルフィド等が挙げられる。

10

前記フェノール性水酸基を有する化合物が最も有効な熱変色特性を発現させることができるが、芳香族カルボン酸及び炭素数2~5の脂肪族カルボン酸、カルボン酸金属塩、酸性リン酸エステル及びそれらの金属塩、1,2,3-トリアゾール及びその誘導体から選ばれる化合物等であってもよい。

【0011】

次に(ハ)成分のエステル化合物について具体的に例示する。

本発明に用いられるエステル化合物は、分子内に芳香環を2個有するアルコール化合物と、炭素数4以上の飽和又は不飽和脂肪酸とから構成されるエステル化合物である。

式中のRは炭素数4以上のアルキル基又はアルケニル基を示すが、好ましくは炭素数6~20のアルキル基、更に好ましくは炭素数8~18のアルキル基である。

20

前記化合物として具体的には、ブタン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ペンタン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ヘキサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ヘプタン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、オクタン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ノナン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、デカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ウンデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ドデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、トリデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、テトラデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ペンタデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ヘキサデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ヘプタデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、オクタデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ノナデカン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、エイコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、トリコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、テトラコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ペンタコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ヘキサコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ヘプタコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、オクタコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ノナコサン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、トリアコンタン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、ヘントリアコンタン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチルを例示できる。

30

【0012】

前記エステル化合物は、従来の感温変色性色彩記憶性材料に用いられているエステル化合物を用いた場合と同程度、或いは、それ以上の広いヒステリシス幅が得られるため、実用性に富み、様々な用途への応用性に優れる。

40

【0013】

本発明の(ハ)成分は前記エステル化合物を用いるが、必要に応じてヒステリシス特性を大きく変動しない範囲で他のエステル類、アルコール類、カルボン酸類、ケトン類、アミド類等を加えることができる。この場合、その添加量は本発明のエステル100に対して20以下(重量部)が所期の色彩記憶性効果を有効に発現させるうえで好ましい。

【0014】

前記三成分からなる均質相溶混合物は、マイクロカプセルに内包させて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を形成することもできる。

50

前記マイクロカプセルは、平均粒子径0.5～50 μ m、好ましくは1～30 μ m、より好ましくは、1～20 μ mの範囲が実用性を満たす。

前記マイクロカプセルは、最大外径の平均値が、50 μ mを越える系では、インキ、塗料、或いは樹脂中へのブレンドに際して、分散安定性や加工適性に欠ける。

一方、最大外径の平均値が0.5 μ m以下の系では、高濃度の発色性を示し難い。

また、前記マイクロカプセルは、内包物／壁膜＝7／1～1／1（重量比）の範囲が有効であり、内包物の比率が前記範囲より大になると発色時の色濃度及び鮮明性の低下を免れず、好適には、内包物／壁膜＝6／1～1／1（重量比）である。

前記マイクロカプセル化は、従来より公知のイソシアネート系の界面重合法、メラミン-ホルマリン系等の *in situ* 重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライイング法等があり、用途に応じて適宜選択される。更にマイクロカプセルの表面には、目的に応じて更に二次的な樹脂皮膜を設けて耐久性を付与させたり、表面特性を改質させて実用に供することもできる。

なお、前記感温変色性色彩記憶性組成物、或いは、それを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料には、一般の染顔料（非熱変色性）を配合し、有色（1）から有色（2）への変色挙動を呈することもできる。

【0015】

前記感温変色性色彩記憶性組成物及びそれを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料は、スクリーン印刷、オフセット印刷、プロセス印刷、グラビア印刷、コーター、タンポ印刷等に用いられる印刷インキ、刷毛塗り、スプレー塗装、静電塗装、電着塗装、流し塗り、ローラー塗り、浸漬塗装等に用いられる塗料、インクジェット用インキ、マーキングペン用、ボールペン用、万年筆用、筆ペン用等の筆記具又は塗布具用インキ、クレヨン、絵の具、化粧料、繊維用着色液等の液状物に利用でき、支持体上の所望個所に適宜形状の像を形成できる。

尚、前記支持体の材質は特定されず、総て有効であり、紙、合成紙、繊維、布帛、合成皮革、レザー、プラスチック、ガラス、陶磁材、金属、木材、石材等を例示でき、平面状に限らず、凹凸状であってもよい。

尚、前記支持体上に非熱変色性着色層（像を含む）が予め形成されているものにあっては、温度変化により前記着色層を隠顕させることができ、変化の様相を更に多様化させることができる。

更に、前記感温変色性色彩記憶性組成物及びそれを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス類等に熔融ブレンドしてペレット、粉末、又はペースト形態として、汎用の射出成形、押出成形、ブロー成形、又は注型成形等の手段により、任意形象の立体造形物、フィルム、シート、板、フィラメント、棒状物、パイプ等の形態の成形体を得ることもできる。

【0016】

前記感温変色性色彩記憶性組成物及びそれを内包した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を用いた製品として具体的には、人形又は動物形象玩具、人形又は動物形象玩具用毛髪、人形の家や家具、衣類、帽子、靴、靴等の人形用付属品、アクセサリ玩具、ぬいぐるみ、描画玩具、玩具用絵本、ジグソーパズル等のパズル玩具、積木玩具、ブロック玩具、粘土玩具、流動玩具、こま、凧、楽器玩具、料理玩具、鉄砲玩具、捕獲玩具、背景玩具、乗物、動物、植物、建築物、食品等を模した玩具、Tシャツ、トレーナー、ブラウス、ドレス、水着、レインコート、スキーウェア等の被服、靴や靴紐等の履物、ハンカチ、タオル、ふろしき等の布製身の回り品、絨毯、カーテン、カーテン紐、テーブル掛け、敷物、クッション、額縁、造花等の屋内装飾品、布団、枕、マットレス等の寝具、指輪、腕輪、ティアラ、イヤリング、髪止め、付け爪、リボン、スカーフ等のアクセサリ、筆記具、スタンプ具、消しゴム、下敷き、定規、粘着テープ等の文房具類、口紅、アイシャドー、マニキュア、染毛剤、付け爪、付け爪用塗料等の化粧品、コップ、皿、箸、スプーン、フォーク、鍋、フライパン等の台所用品、カレンダー、ラベル、カード、記録材、

偽造防止用の各種印刷物、絵本等の書籍、手袋、ネクタイ、帽子、鞆、包装用容器、刺繍糸、運動用具、釣り具、歯ブラシ、コースター、時計、眼鏡、照明器具、冷暖房器具、楽器、カイロ、蓄冷剤、写真立て、財布等の袋物、傘、家具、乗物、建造物、温度検知用インジケーター、教習具を例示できる。

【実施例】

【0017】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

各実施例中における感温変色性色彩記憶性組成物と、それを内包したマイクロカプセル顔料の製造方法、及び、感温変色性色彩記憶性組成物と、それを内包したマイクロカプセル顔料の温度変化によるヒステリシス特性の測定方法について以下に説明する。

10

尚、以下の配合例中の部は、重量部を示す。

【0018】

実施例 1

(イ) 成分として 3-(4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド 2.0 部、(ロ) 成分として 1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 4.0 部、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン 4.0 部、(ハ) 成分としてカプリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル 50.0 部を均質に相溶して感温変色性色彩記憶性組成物を得た。

前記感温変色性色彩記憶性組成物は青色から無色に変色するものであった。

20

【0019】

実施例 2

(イ) 成分として 3-(4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド 2.0 部、(ロ) 成分として 1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン 8.0 部、(ハ) 成分としてパルミチン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル 50.0 部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー 30.0 部、助溶剤 40.0 部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約 1 時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン 2.5 部を加え、更に 6 時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

30

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、青色から無色に変色する平均粒子径が 6 μm の感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0020】

実施例 3

(イ) 成分として 3-(4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド 2.0 部、(ロ) 成分として 1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン 8.0 部、(ハ) 成分としてミリスチン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル 50.0 部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー 30.0 部、助溶剤 40.0 部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約 1 時間間半を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン 2.5 部を加え、更に 6 時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

40

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、青色から無色に変色する平均粒子径が 4 μm の感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0021】

実施例 4

(イ) 成分として 3-(4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド 2.0 部、(ロ) 成

50

分として1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン8.0部、(ハ)成分としてラウリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に6時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、青色から無色に変色する平均粒子径が4 μmの感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0022】

実施例5

(イ)成分として3-(4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド2.0部、(ロ)成分として1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン4.0部、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン4.0部、(ハ)成分としてカプリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に6時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、青色から無色に変色する平均粒子径が3 μmの感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0023】

実施例6

(イ)成分として3-(4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド2.0部、(ロ)成分として1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン4.0部、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン4.0部、(ハ)成分としてカプリル酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に6時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記可逆熱変色性マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、青色から無色に変色する平均粒子径が3 μmの感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0024】

実施例7

(イ)成分として2-(2-クロロアニリノ)-6-ジー-n-ブチルアミノフルオラン5.0部、(ロ)成分として1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン5.0部、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン10.0部、(ハ)成分としてカプリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に6時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、黒色から無色に変

10

20

30

40

50

色する平均粒子径が2 μm の感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0025】

実施例8

(イ)成分として1, 3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン2.3部、1, 2-ベンツ-6-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)フルオラン0.7部、(ロ)成分として1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン5.0部、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)n-デカン10.0部、(ハ)成分としてカプリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に6時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

10

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、赤色から無色に変色する平均粒子径が2 μm の感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0026】

実施例9

(イ)成分として2-(ブチルアミノ)-8-(ジフェニルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-(1)ベンゾピラノ[2-3-g]ピリミジン-5, 1(3'H)-ベンゾフラン]-3-オン2.0部、(ロ)成分として5, 5'-(1-メチルエチリデン)ビス[1-フェニル-2-オール]10.0部、(ハ)成分としてカプリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に6時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

20

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、ピンク色から無色に変色する平均粒子径が5 μm の感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0027】

実施例10

(イ)成分として2-(ブチルアミノ)-8-(ジフェニルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-(1)ベンゾピラノ[2-3-g]ピリミジン-5, 1(3'H)-ベンゾフラン]-3-オン2.0部、(ロ)成分として、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-メチルフェニル]フェニル]エチリデン]ビス[2-メチルフェノール]8.0部、(ハ)成分としてカプリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、70℃で約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に6時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

30

40

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、ピンク色から無色に変色する平均粒子径が3 μm の感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【0028】

実施例11

(イ)成分として2-(ブチルアミノ)-8-(ジフェニルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-(1)ベンゾピラノ[2-3-g]ピリミジン-5, 1(3'H)-ベンゾフラン]-3-オン2.0部、(ロ)成分としてビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド8.0部、(ハ)成分としてカプリン酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー30.0部、助溶剤40.0部を混合した溶液を

50

、８％ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、７０℃で約１時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン２．５部を加え、更に６時間攪拌を続けて感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記マイクロカプセル顔料懸濁液から顔料を遠心分離により単離し、ピンク色から無色に変色する平均粒子径が２μmの感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料を得た。

【００２９】

測定試料の作成

実施例１の感温変色性色彩記憶性組成物３０部をメチルエチルケトンに溶解した後、濾紙（東洋濾紙（株）製、Ｎｏ．２濾紙）に含浸させて測定試料を得た。

実施例２乃至１０の各マイクロカプセル顔料４０部をエチレン酢酸ビニルエマルジョン中に分散した可逆熱変色性インキを用いて、スクリーン印刷により上質紙に所定の大きさの円（可逆熱変色層）を印刷して試験試料を得た。

得られた試験試料を以下の方法で加熱、冷却して変色挙動をグラフ上にプロットした。

【００３０】

変色温度測定

前記測定試料を色差計〔ＴＣ－３６００型色差計、東京電色（株）製〕の所定箇所にセットし、１００℃の温度幅で１０℃／分の速度で加熱及び冷却して各温度における色濃度を測定した。

例えば、実施例１の場合は、－２０℃を測定開始温度として、１０℃／minの速度で８０℃まで加温し、続いて、１０℃／minの速度で再び－２０℃まで冷却した。各温度において色差計に表示された明度値をグラフ上にプロットして、図１に例示の色濃度－温度曲線を作成し、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_H 、 T_G 、及び ΔH （線分HG）の各値を得た。

【００３１】

以下の表に各試験試料で用いた感温変色性色彩記憶性組成物と感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料の T_1 （完全発色温度）、 T_2 （発色開始温度）、 T_3 （消色開始温度）、 T_4 （完全消色温度）、 T_H （ T_1 と T_2 の中点の温度； $T_1 + T_2 / 2$ ）、 T_G （ T_3 と T_4 の中点の温度； $T_3 + T_4 / 2$ ）、 ΔH （ヒステリシス幅； $T_G - T_H$ ）を示す。

【００３２】

10

20

30

【表 1】

実施例	熱変色温度特性						
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T _H	T _G	ΔH
1	-10.0	0.0	45.0	65.0	-5.0	55.0	60.0
2	15.0	30.0	59.0	78.0	22.5	68.5	46.0
3	16.0	22.0	63.0	75.0	19.0	69.0	50.0
4	- 2.0	6.0	56.0	70.0	2.0	63.0	61.0
5	-14.0	- 6.0	48.0	62.0	-10.0	55.0	65.0
6	-24.0	-10.0	42.0	55.0	-17.0	48.5	65.5
7	-22.0	-14.0	40.0	58.0	-18.0	49.0	67.0
8	-20.0	-12.0	36.0	60.0	-16.0	48.0	64.0
9	-14.0	- 6.0	32.0	58.0	-10.0	45.0	55.0
10	-20.0	- 8.0	35.0	56.0	-14.0	45.5	59.5
11	-14.0	- 9.0	43.0	61.0	-11.5	52.0	63.5

【0033】

応用例 1

支持体として白色ポリエステルフィルム（厚み25 μm）の表面に、実施例5で調製した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料をバインダー樹脂を含むビヒクル中に分散させたインキを用いて印刷して可逆変色層を設け、更にその上面に厚み16 μmの透明ポリエステルフィルムでラミネート処理して、可逆的熱変色性表示体を得た。

【0034】

前記表示体を、一旦、-14℃以下に冷却し、可逆変色層を完全に青色状態に発色させた後、熱転写プリンター（品番：S4870 昭和情報機器（株）製）を用いて印字して白色の抜き文字を形成した。

前記白色の抜き文字は、前記表示体が-6℃～48℃の温度域に保持されている限り視認される。

また、前記表示体を再び-14℃以下に冷却し、変色層を完全に青色状態に発色させると白色の抜き文字は視認されなくなり、前記熱転写プリンターを用いて白色の抜き文字を形成することにより、繰り返し何度も使用することができた。

【0035】

応用例 2

可逆熱変色性インキの調製

実施例7で調製した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料5.5部、キサンタンガム（剪断減粘性付与剤）0.33部、尿素10部、グリセリン10部、ノニオン系浸透性付与剤〔サンノプロコ（株）社製、商品名：ノプロコSW-WET-366〕0.6部、変性シリコーン系消泡剤〔サンノプロコ（株）製、商品名：ノプロコ8034〕0.1部、防黴剤〔ゼネカ（株）製、商品名：プロキセルXL-2〕0.1部、水73.37部からなる可逆熱変色性インキを調製した。

【0036】

10

20

30

40

50

筆記具の作製

前記インキ（予め -22°C 以下に冷却してマイクロカプセル顔料を発色させた後、室温下で放置したもの）を内径 4.4 mm のポリプロピレン製パイプに 0.97 g 吸引充填し、樹脂製ホルダーを介して 0.7 mm ステンレス鋼ボールを先端に抱持したボールペンチップと連結させた。

次いで、前記ポリプロピレン製パイプの後部より、ポリブテンを主成分とする粘弾性を有するインキ逆流防止体（液栓）を充填し、更に尾栓をパイプの後部に嵌合させ、先軸胴、後軸胴を組み付け、キャップを嵌めた後、遠心処理により脱気処理を行い、可逆熱変色性ボールペンを得た。

なお、前記キャップには頂部に摩擦体としてシリコンゴムを装着してなる。

10

【0037】

前記ボールペンをを用いて紙面に筆記して青色の文字（筆跡）を形成した。

前記筆跡は、室温（ 25°C ）で青色を呈しており、摩擦体を用いて文字を擦過すると、該文字は消色して無色となり、この状態は -22°C 以下に冷却しない限り維持することができた。

なお、前記紙面を冷凍庫に入れて -22°C 以下に冷却すると、再び文字は青色になる変色挙動を示し、前記変色挙動は繰り返し再現することができた。

【0038】

応用例3

可逆熱変色性インキの調製

20

実施例11で調製した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料 5.5 部、青色染料〔アイゼン保土谷（株）製、C. I. 42090〕 0.5 部、サクシノグリカン（剪断減粘性付与剤） 0.33 部、尿素 10 部、グリセリン 10 部、ノニオン系浸透性付与剤〔サンノプロコ（株）社製、商品名：ノプロコSW-WET-366〕 0.6 部、変性シリコン系消泡剤〔サンノプロコ（株）製、商品名：ノプロコ8034〕 0.1 部、防黴剤〔ゼネカ（株）製、商品名：プロキセルXL-2〕 0.1 部、水 72.87 部からなる可逆熱変色性インキを調製した。

【0039】

筆記具の作製

前記インキ（予め -14°C 以下に冷却してマイクロカプセル顔料を発色させた後、室温下で放置したもの）を内径 4.4 mm のポリプロピレン製パイプに 0.97 g 吸引充填し、樹脂製ホルダーを介して 0.7 mm ステンレス鋼ボールを先端に抱持したボールペンチップと連結させた。

30

次いで、前記ポリプロピレン製パイプの後部より、ポリブテンを主成分とする粘弾性を有するインキ逆流防止体（液栓）を充填し、更に尾栓をパイプの後部に嵌合させ、先軸胴、後軸胴を組み付け、キャップを嵌めた後、遠心処理により脱気処理を行い、可逆熱変色性ボールペンを得た。

なお、前記キャップには頂部に摩擦体としてシリコンゴムを装着してなる。

【0040】

前記ボールペンをを用いて紙面に筆記して紫色の文字（筆跡）を形成した。

40

前記筆跡は、室温（ 25°C ）で紫色を呈しており、摩擦体を用いて文字を擦過すると、該文字は変色して青色となり、この状態は -22°C 以下に冷却しない限り維持することができた。

なお、前記紙面を冷凍庫に入れて -22°C 以下に冷却すると、再び文字は紫色になる変色挙動を示し、前記変色挙動は繰り返し再現することができた。

【0041】

応用例4

可逆熱変色性インキの調製

実施例8で調製した感温変色性色彩記憶性マイクロカプセル顔料 5.5 部、グリセリン 5.0 部、防黴剤〔ゼネカ（株）製、商品名：プロキセルXL-2〕 0.7 部、シリコーン

50

ン系消泡剤〔サンノブコ（株）製、商品名：SNデフォーマー381〕0.1部、及び水80.7部からなる水性媒体中に均一に分散状態となした後、ヒドロキシエチルセルロース〔ユニオンカーバイド日本（株）製、商品名：セロサイズWP-09L、水溶性高分子凝集剤〕5.0部を含む水溶液8.0部を攪拌しながら、前記分散状態にある液中に添加して、前記マイクロカプセル顔料をゆるやかな凝集状態に懸濁させた可逆熱変色性インキを調製した。

【0042】

筆記具の作製

ポリエステルスライバーを合成樹脂フィルムで被覆した繊維集束インキ吸蔵体（気孔率約80％）に、前記可逆熱変色性インキ（予め−20℃以下に冷却してマイクロカプセル顔料を発色させた後、室温下で放置したもの）を含浸させて軸筒内に収容し、軸筒先端部に装着させたポリエステル繊維の樹脂加工ペン体（気孔率約50％）と接触状態に組み立て、キャップを嵌めて水性マーキングペンを得た。

なお、前記キャップには頂部に摩擦体としてシリコーンゴムを装着してなる。

【0043】

前記マーキングペンを用いて紙面上に印刷された文字上に線を描くことにより、文字を赤色に修飾することができた。

前記文字の修飾箇所は、室温（25℃）で赤色を呈しており、摩擦体を用いて擦過すると、該修飾箇所は変色して無色となり、この状態は−22℃以下に冷却しない限り維持することができた。

なお、前記紙面を冷凍庫に入れて−22℃以下に冷却すると、再び修飾箇所が赤色になる変色挙動を示し、前記変色挙動は繰り返し再現することができた。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明感温変色性色彩記憶性組成物の色濃度－温度曲線におけるヒステリシス特性を説明するグラフである。

【図2】本発明感温変色性色彩記憶性組成物の色濃度－温度曲線におけるヒステリシス特性を説明するグラフである。

【符号の説明】

【0045】

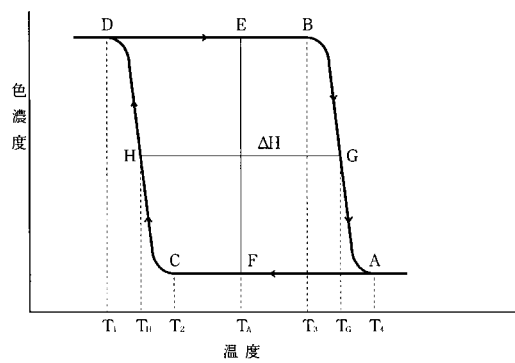
- | | |
|------------|---------|
| T_1 | 完全発色温度 |
| T_2 | 最低保持温度 |
| T_3 | 最高保持温度 |
| T_4 | 完全消色温度 |
| ΔH | ヒステリシス幅 |

10

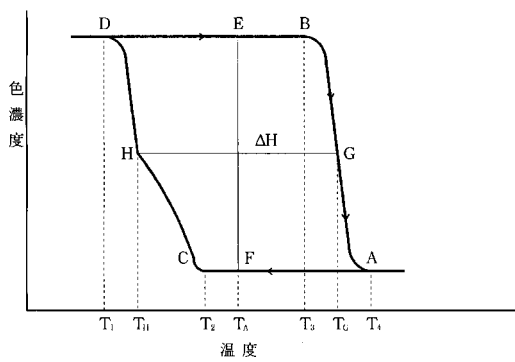
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 B 67/08 A

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 4 1 M 5 / 2 8 - 3 6
C 0 9 B 6 7 / 0 8
CAp l u s (STN)
REG I S T R Y (STN)