

(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2015-507044

(P2015-507044A)

(43) 公表日 平成27年3月5日(2015.3.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/50 (2014.01)	C O 9 D 11/50	2 C 3 5 0
C09D 11/17 (2014.01)	C O 9 D 11/17	4 J 0 3 9
B43K 5/00 (2006.01)	B 4 3 K 5/00	D
B43K 7/00 (2006.01)	B 4 3 K 7/00	
B43K 8/02 (2006.01)	B 4 3 K 8/02	F

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-550350 (P2014-550350)	(71) 出願人	501495318
(86) (22) 出願日	平成24年12月19日 (2012.12.19)		サンフォード エル. ピー.
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月9日 (2014.7.9)		アメリカ合衆国60523イリノイ州オー
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/070590		ク・ブルック、スイート100、バターフ
(87) 国際公開番号	W02013/101592		ィールド・ロード2707
(87) 国際公開日	平成25年7月4日 (2013.7.4)	(74) 代理人	110000523
(31) 優先権主張番号	13/342,020		アクシス国際特許業務法人
(32) 優先日	平成23年12月31日 (2011.12.31)	(72) 発明者	ビンセント・ウィング・サム・クワン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国60616イリノイ州シカ
			ゴ、サウス・ウェルズ2909
		Fターム(参考)	2C350 GA01 GA03 GA04 NA19 NC44
			4J039 BC33 BC39 BC67 BC76 BE02
			BE12 BE19 BE22 CA04 CA07
			CA11 EA29 EA32 GA26 GA27
			GA28
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不可逆サーモクロミック顔料カプセル

(57) 【要約】

本明細書では、溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む不可逆サーモクロミックインク組成物を開示する。溶媒及び昇華性染料を任意でカプセル封入し得る。このサーモクロミックインク組成物で書かれたものを力指向性コンポーネント及び/又は熱源に供することで、昇華性染料の昇華を増進させる。そして、書かれたものの変色又は実質的な無色化を引き起こし得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体と前記担体に分散させたサーモクロミックカプセルとを含み、前記サーモクロミックカプセルがシェルとコアとを含み、前記コアが溶媒と前記溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む、不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 2】

前記担体が、溶媒、樹脂又はこれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 3】

前記担体が揮発性溶媒を含む、請求項 1 ～ 2 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

10

【請求項 4】

前記担体溶媒が、約 300 未満、約 250 未満、約 40 ～ 約 250 及び / 又は約 50 ～ 約 220 の沸点を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 5】

前記コア溶媒が揮発性溶媒を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 6】

前記コア溶媒が、約 300 未満、約 250 未満、約 40 ～ 約 250 及び / 又は約 50 ～ 約 220 の沸点を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

20

【請求項 7】

前記昇華性染料が、約 120 ～ 約 300 、約 130 ～ 約 220 、約 140 ～ 約 220 及び / 又は約 120 ～ 約 170 の温度で昇華する染料を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 8】

前記昇華性染料が、90 kJ / モル未満、75 kJ / モル未満及び / 又は 60 kJ / モル未満の蒸発エンタルピーを有する染料を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

30

【請求項 9】

前記昇華性染料が、ニトロアリールアミン染料化合物、アゾ染料化合物、アントラキノン染料化合物及びこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 10】

前記シェルがポリマーを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 11】

殺生物剤、表面張力調節剤、相乗作用性樹脂、界面活性剤、湿潤剤、分散剤及びこれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の添加剤を更に含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

40

【請求項 12】

前記シェルが易壊性である、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 13】

サーモクロミックインク組成物の総重量を基準として、約 20 ～ 約 60 重量 %、約 30 ～ 約 50 重量 % 及び / 又は約 35 ～ 約 45 重量 % の不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含有する、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 14】

50

シェルとコアとを含み、前記コアが溶媒と前記溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む、不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 15】

前記コア溶媒が揮発性溶媒を含む、請求項 14 に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 16】

前記コア溶媒が、約 300 未満、約 250 未満、約 40 ~ 約 250 及び / 又は約 50 ~ 約 220 の沸点を有する、請求項 14 及び 15 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 17】

前記昇華性染料が、約 120 ~ 約 300 、約 130 ~ 約 220 、約 140 ~ 約 220 及び / 又は約 120 ~ 約 170 の温度で昇華する染料を含む、請求項 14 ~ 16 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 18】

前記昇華性染料が、90 kJ / モル未満、75 kJ / モル未満及び / 又は 60 kJ / モル未満の蒸発エンタルピーを有する染料を含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 19】

前記昇華性染料が、ニトロアリールアミン染料化合物、アゾ染料化合物、アントラキノン染料化合物及びこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項 14 ~ 18 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 20】

前記シェルがポリマーを含む、請求項 14 ~ 19 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 21】

前記シェルが易壊性である、請求項 14 ~ 20 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 22】

溶媒と前記溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 23】

前記インク組成物溶媒が揮発性溶媒を含む、請求項 22 に記載の不可逆サーモクロミックインク。

【請求項 24】

前記溶媒に溶解又は分散させた樹脂を更に含む、請求項 22 及び 23 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 25】

前記インク組成物溶媒が、約 300 未満、約 250 未満、約 40 ~ 約 250 及び / 又は約 50 ~ 約 220 の沸点を有する、請求項 22 ~ 24 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 26】

前記昇華性染料が、約 120 ~ 約 300 、約 130 ~ 約 220 、約 140 ~ 約 220 及び / 又は約 120 ~ 約 170 の温度で昇華する染料を含む、請求項 22 ~ 25 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 27】

前記昇華性染料が、90 kJ / モル未満、75 kJ / モル未満及び / 又は 60 kJ / モル未満の蒸発エンタルピーを有する染料を含む、請求項 22 ~ 26 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 28】

前記昇華性染料が、ニトロアリールアミン染料化合物、アゾ染料化合物、アントラキノ

10

20

30

40

50

ン染料化合物及びこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項 22 ~ 27 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 29】

(i) 基体に、担体と前記担体に分散させた不可逆サーモクロミック顔料カプセルとを含む不可逆サーモクロミックインク組成物で書き込み、前記不可逆サーモクロミック顔料カプセルはシェルとコアとを含み、前記コアは溶媒と前記溶媒に溶解させた昇華性染料とを含み、前記書かれたものは前記基体上で複数の前記不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含むコーティングとなり、

(ii) 前記書かれたものに力指向性コンポーネントをあてて破れた不可逆サーモクロミック顔料カプセルを形成することで前記昇華性染料を昇華させ、前記書かれたものが変色する又は実質的に無色となることを含む、書かれたものを消去する方法。

10

【請求項 30】

前記書かれたものに熱源をあてることを更に含む、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

(i) 基体に、溶媒と前記溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む不可逆サーモクロミックインクで書き込み、前記書かれたものは前記基体上で前記不可逆サーモクロミックインクを含むコーティングとなり、

(ii) 前記昇華性染料を昇華させるのに十分な温度にまで前記書かれたものを加熱し、前記書かれたものが変色する又は実質的に無色となることを含む、書かれたものを消去する方法。

20

【請求項 32】

前記書かれたものの加熱が、力指向性コンポーネントを前記書かれたものにあてる、熱源をあてる又はこれらの組み合わせを含む、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

請求項 1 ~ 13 及び請求項 22 ~ 28 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物を収容する筆記具。

【請求項 34】

前記筆記具が、ボールペン、万年筆及びマーカーから選択される、請求項 33 に記載の筆記具。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は概して不可逆サーモクロミックインク組成物、特に昇華性染料及び溶媒を含む不可逆サーモクロミックインク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

サーモクロミックインクは、温度変化に応じて変色する。公知のサーモクロミックインクは、変色性成分としてロイコ染料を含むことが多い。ロイコ染料は、典型的には有色形態及び実質的な無色形態の 2 つの異なる形態で存在する。pH の局所的な変化に応じて形態を変化させるロイコ染料は、典型的には公知のサーモクロミックインクで使用されている。ロイコ染料をカラーアクチベータ / 顕色剤と接触させることでそのような系において pH 変化を引き起こすことができ、この接触がロイコ染料へのプロトン移動を起こすことでロイコ染料がその有色形態をとるが、実質的な無色から有色への同様の変色は、電子移動及び / 又はプロトン移動反応でも起き得る。構造的な観点からすると、実質的な無色から有色への変化を、ラクトン環を開裂させて可視領域で吸収するより高度に共役した種を生成することで誘発させることが多い。次に、有色から実質的な無色への逆方向の変化を、プロトン引き抜き及びラクトン環の再構築によりもたらすことができる。

40

【0003】

公知のサーモクロミックインクは、変色に関係した「ヒステリシス」を示すことが多い。すなわち、そのようなインクで書かれたものの変色は可逆的である。1 つの代表例であ

50

る米国特許第 5 5 5 8 6 9 9 号明細書には、(a) 電子供与性呈色有機化合物と、(b) 電子求引性化合物と、(c) (a) と (b) との反応を制御するための反応媒体とを含む 3 つの主要成分の均質な可溶化混合物を含むサーモクロミック色彩記憶性組成物が開示されている。米国特許第 5 5 5 8 6 9 9 号のサーモクロミック組成物は、8 ~ 8 0 の大きなヒステリシス幅 (H) でもって変色する。その結果、このサーモクロミックインクで書かれたものは典型的には室温で有色状態を示し、熱を加えると有色状態から実質的な無色へと変化し (すなわち、熱を基体に加えることでその上に事前に書かれたものを消去することができる) 、またある温度より低い温度まで冷却すると最初の有色状態に戻る (すなわち、基体を冷却することで、書かれたものの色を「再編成」する) 。したがって、公知のサーモクロミックインクは典型的にはある温度でのロイコ染料とアクチベータとの反応を増進させる又は阻害することができる反応媒体を含み、ロイコ染料は、典型的には実質的に室温より高いある温度でその無色形態で存在する。

10

【 0 0 0 4 】

変色の可逆性は、特定の状況において、例えば消費者が最初に書かれたものに「再出現」してほしくない場合に特に望ましくないものとなり得る。

【 先行技術文献 】**【 特許文献 】****【 0 0 0 5 】**

【 特許文献 1 】 米国特許第 5 5 5 8 6 9 9 号明細書

【 発明の概要 】

20

【 0 0 0 6 】

本明細書で開示するのは、不可逆サーモクロミックインク組成物、この不可逆サーモクロミックインク組成物の製造及び使用方法並びに不可逆サーモクロミック顔料カプセルである。開示の不可逆サーモクロミックインク組成物は、溶媒と、この溶媒中の昇華性染料とを含む。本開示による不可逆サーモクロミック顔料カプセル及び不可逆サーモクロミックインクは、例えば消去工程で摩擦力を加えられると不可逆的に変色可能である。このような変色はたとえ冷却しても、有利に不可逆である。

【 発明を実施するための形態 】**【 0 0 0 7 】**

一態様において、不可逆サーモクロミックインクは、担体とこの担体に分散させた不可逆サーモクロミック顔料カプセルとを含み、不可逆サーモクロミック顔料カプセルはシェルとコアとを含み、コアは溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む。コア溶媒は、好ましくは揮発性溶媒である。担体は、溶媒、樹脂又はこれらの混合物を含む。担体溶媒は、好ましくは揮発性溶媒である。シェルは好ましくは易壊性 (frangible) であり、すなわちシェルは、圧力を加えると (塑性的に変形するのではなく) 破れる。

30

【 0 0 0 8 】

別の態様において、不可逆サーモクロミックインク組成物は、溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む。この態様において、溶媒及び昇華性染料はカプセル封入されず、すなわち本開示のこの態様による不可逆サーモクロミックインクは、本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを排除し得る。したがって、この態様においては、昇華性染料を、インク組成物自体の溶媒に (直接) 溶解及び / 又は分散させる。インク組成物溶媒は、典型的には揮発性溶媒である。インク組成物は、溶媒に溶解又は分散させた樹脂を更に含み得る。

40

【 0 0 0 9 】

本明細書においてはシェルとコアとを含む不可逆サーモクロミックインク顔料カプセルも開示し、コアは、溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む。コア溶媒は、好ましくは揮発性溶媒である。シェルは好ましくは易壊性であり、すなわちシェルは、圧力を加えると (塑性的に変形するのではなく) 破れる。

【 0 0 1 0 】

溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む不可逆サーモクロミックインク組成物

50

で書かれたものを消去する方法も開示する。

【0011】

一態様において、書かれたものを消去する方法は、(i)基体に、担体とこの担体に分散させた不可逆サーモクロミック顔料カプセルとを含む不可逆サーモクロミックインクで書き込み、不可逆サーモクロミック顔料カプセルはシェルとコアとを含み、コアは溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含み、書かれたものは基体上で複数の不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含むコーティングとなり、(ii)書かれたものに力指向性コンポーネントをあてて破れた不可逆サーモクロミック顔料カプセルを形成することで昇華性染料を昇華させ、破れた不可逆サーモクロミック顔料カプセル、ひいては書かれたものが変色して(すなわち、第1有色状態から第2有色状態への変化)又は実質的な無色となつて(すなわち、有色から実質的な無色への変化)書かれたものが「消去」されることを含む。コア溶媒は、好ましくは揮発性溶媒である。担体は、溶媒、樹脂又はこれらの混合物を含む。担体溶媒もまた、好ましくは揮発性溶媒である。シェルは好ましくは易壊性であり、すなわちシェルは、圧力を加えると(塑性的に変形するのではなく)破れる。消去工程を支援するために、書かれたものに熱源をあててもよい。

10

【0012】

別の態様において、書かれたものを消去する方法は、(i)基体に、溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む不可逆サーモクロミックインクで書き込み、書かれたものは基体上で不可逆サーモクロミックインクを含むコーティングとなり、(ii)昇華性染料を昇華させるのに十分な温度にまで書かれたものを加熱し、書かれたものが変色して(すなわち、第1有色状態から第2有色状態への変化)又は実質的な無色となつて(すなわち、有色から実質的な無色への変化)書かれたものが「消去」されることを含む。この態様において、溶媒及び昇華性染料はカプセル封入されず、すなわち本開示のこの態様による不可逆サーモクロミックインクは、本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを排除し得る。したがって、この態様においては、昇華性染料を、インク組成物それ自体の溶媒に(直接)溶解及び/又は分散させる。インク組成物溶媒は、典型的には揮発性溶媒である。インク組成物は、溶媒に溶解又は分散させた樹脂を更に含む得る。書かれたものの加熱は、力指向性コンポーネントを書かれたものにあてる、熱源をあてる又はこれらの組み合わせによって行い得る。

20

【0013】

溶媒とこの溶媒中の昇華性染料とを含む不可逆サーモクロミックインク組成物を収容した筆記具も開示する。

30

【0014】

一態様において、筆記具は、担体とこの担体に分散させた不可逆サーモクロミック顔料カプセルとを含む不可逆サーモクロミックインクを含み、サーモクロミック顔料カプセルはシェルとコアとを含み、コアは溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む。コア溶媒は、好ましくは揮発性溶媒である。担体は、溶媒、樹脂又はこれらの混合物を含む。担体溶媒もまた、好ましくは揮発性溶媒である。シェルは好ましくは易壊性であり、すなわちシェルは、圧力を加えると(塑性的に変形するのではなく)破れる。インク貯留部と流体連通しているペン先を備えた筆記具、例えばボールペン、万年筆及びマーカーを使用することができる。

40

【0015】

別の態様において、筆記具は、溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む不可逆サーモクロミックインクを含む。この態様において、溶媒及び昇華性染料はカプセル封入されず、すなわち本開示のこの態様による不可逆サーモクロミックインクは、本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを排除し得る。したがって、この態様において、昇華性染料は、インク組成物それ自体の溶媒に(直接)溶解及び/又は分散させられる。インク組成物溶媒は、典型的には揮発性溶媒である。インク組成物は、溶媒に溶解又は分散させた樹脂を更に含む得る。インク貯留部と流体連通しているペン先を備えた筆記具、例えばボールペン、万年筆及びマーカーを使用することができる。

50

【 0 0 1 6 】

書き込みは、本明細書で開示の不可逆サーモクロミックインク組成物を使用して基体上に行い得る。書かれたものを、例えば、慣用のインキ消し等の力指向性コンポーネントを書かれたものの上及び／又は付近にあてることによって圧力に供し得る。溶媒及び昇華性染料をカプセル封入する場合、力指向性コンポーネントをあてると不可逆サーモクロミック顔料カプセルが破れて昇華性染料はカプセルから放出され、大気条件に曝露される。加えて、インクがこのような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含もうと含むまいと、書かれたものに力指向性コンポーネントをあてると熱が発生して及び／又は摩擦が起きて、昇華性染料の昇華を増進させる。下で更に説明するように、昇華性染料が昇華すると、本開示によるインク組成物を使用して書かれたものは、有利に不可逆的に変色し（すなわち、第1有色状態から第2有色状態への変化）又は実質的に無色となり（すなわち、有色から実質的な無色へと変化）、したがって「消去」される。

10

【 0 0 1 7 】

本明細書で使用の用語「不可逆サーモクロミック」とは、変色可能であり、その変色を温度変化の適用により戻すことができないインク組成物又は変色可能であり、その変色を温度変化の適用により戻すことができないインク組成物を含むインク顔料カプセルのことである。したがって、開示のサーモクロミックインク組成物は、（少なくとも昇華性染料成分が昇華しても）ヒステリシスを示さず、したがって（昇華性染料の昇華時に書かれたものが第1有色状態から第2有色状態に変化しようと、有色から実質的な無色に変化しようと）消去可能であると考えられ有利である。

20

【 0 0 1 8 】

上述したように、不可逆サーモクロミックインク組成物は、溶媒とこの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含む。この組み合わせを含む結果、インク組成物及びこのインク組成物で書かれたものは最初は有色であるが、昇華性染料の昇華後は変色する又は実質的に無色となる。

【 0 0 1 9 】

本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含まない不可逆サーモクロミックインク組成物において、昇華性染料成分の昇華は概して、書き込みが行われた直後、すなわち書かれたもの及び関係する昇華性染料成分が大気条件に曝露された後に始まる。昇華性染料成分が昇華すると、インク組成物で書かれたものは変色する又は実質的に無色となる。

30

【 0 0 2 0 】

本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含む不可逆サーモクロミックインク組成物において、昇華性染料成分の昇華は概して、力指向性コンポーネントを書かれたもの（複数の不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含むコーティングを含む）にあてて破れた不可逆サーモクロミック顔料カプセルを形成した後に始まる。不可逆サーモクロミック顔料カプセルを破ることで、昇華性染料を含めたコアの中身がカプセルから放出されて大気条件に曝露され、昇華性染料は昇華することができる。昇華性染料成分が昇華すると、書かれたものは変色する又は実質的に無色となる。

【 0 0 2 1 】

両方の不可逆サーモクロミックインク組成物において（不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含もうと含むまいと）、昇華速度は、例えば、書かれたもの（ひいてはこれに関係した昇華性染料成分）を摩擦力及び／又は高温、すなわち昇華性染料の昇華を増進させる条件に供することで上昇させることができる。したがって、不可逆サーモクロミックインク組成物を使用して基体書き込みを行い、次に、例えば消去工程により異なる色にする又は実質的な無色にすることができる。消去工程は、接触領域で加熱を行い（すなわち、温度を上昇させる）、また書かれたものの中に存在する不可逆サーモクロミック顔料カプセルを破るために書かれたものに摩擦力を加えることを含み得る。摩擦力は、例えば、慣用のインキ消し等の力指向性コンポーネントを使用して加えることができる。基体に摩擦力を加えることが可能ないずれの材料も、不可逆サーモクロミック顔料カプセルを破る及

40

50

び／又は加熱するための適切な力指向性コンポーネントになり得て、ゴム、熱可塑性材料、熱可塑性エラストマー、金属及び木材が含まれるがこれらに限定されない。あるいは、消去工程は、書かれたものを、摩擦力を加えることなく又は摩擦力の印加と組み合わせで加熱することを含み得る。書かれたものはいずれの公知のやり方でも加熱することができ、書かれたものの上に光又はレーザーを照射する、その上に熱風を向ける、加熱したブロック素子（例えば、アイロン素子）等の加熱した素子をあてる等が含まれる。

【 0 0 2 2 】

重要なのは、（不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含む及び含まない）両方の不可逆サーモクロミックインク組成物において、昇華性染料が昇華すると、書かれたものは第 1 有色状態から第 2 有色状態へと不可逆的な変色を起こすことである（好ましい一態様において、第 2 有色状態は実質的に無色である）。昇華性染料を「喪失」する結果、これらの不可逆サーモクロミックインク組成物で一旦書かれたものはその最初の色合いを失い、その最初の色を、書かれたもの（又は前もって書き込みがなされている基体）の冷却によって復元することはできない。これは、例えば、不可逆サーモクロミックインク組成物が、昇華性染料の昇華後に温度変化に関係した熱ヒステリシスを示し得ない及び示さず、またもう存在しないことから書かれたものに色を付与しないからである。好ましい実施形態において、不可逆サーモクロミックインク組成物は、昇華性染料以外の着色料を含有しない。その結果、本開示に従って書かれたものの色は、有色から実質的な無色へと変化する（不可逆サーモクロミックインク組成物は追加の着色料を排除しているため）。当然のことながら、摩擦力及び／又は熱を加えたにも関わらず後に残る追加の（非昇華性の）着色料（「不揮発性」着色料）を不可逆サーモクロミックインク組成物に含める場合、書かれたものの色は第 1 有色状態から第 2 有色状態へと変化する（第 2 有色状態は、追加の着色料に帰する）。摩擦力及び／又は熱を加えたにも関わらず後に残る追加の着色料として、いずれの数の慣用の顔料及び染料も使用し得る。

【 0 0 2 3 】

昇華性染料

本明細書で使用の用語「昇華性染料」とは、液体状態を経ることなく固体状態から直接気体状態に変化する染料のことである。このような染料は一般的に業界においては分散染料と称される。本開示による不可逆サーモクロミックインク組成物で使用するための昇華性染料は、約 1 2 0 ～ 約 3 0 0 、 約 1 3 0 ～ 約 2 2 0 、 約 1 4 0 ～ 約 2 2 0 及び／又は約 1 2 0 ～ 約 1 7 0 の間の温度で昇華すべきである。約 1 2 0 ～ 約 1 7 0 等のより低い温度で昇華する昇華性染料が概して好ましい。これは昇華を力指向性コンポーネントをあてるだけで行うことができるからである。しかしながら、より高い温度で昇華する昇華性染料も、特に消去工程で熱を使用する場合に適している（摩擦力の印加と組み合わせで又は組み合わせずに）。

【 0 0 2 4 】

あるいは、不可逆サーモクロミックインク組成物での使用に適した昇華性染料を、蒸発エンタルピーを用いて説明することができる。有用な昇華性染料は低蒸発エンタルピーを有するが、それほど低くはないので周囲温度（すなわち、20 ～ 25 ）で極めて速やかに蒸発する。本開示による不可逆サーモクロミックインク組成物で使用するための昇華性染料は、90 kJ / モル未満、より好ましくは75 kJ / モル未満及び／又はより一層好ましくは60 kJ / モル未満の蒸発エンタルピーを有するべきである。

【 0 0 2 5 】

典型的には、本開示による不可逆サーモクロミックインク組成物で使用するための昇華性染料はカラーインデックスにおいて「分散染料」として分類され、概してニトロアリールアミン染料化合物、アゾ染料化合物及びアントラキノン染料化合物から選択される。当然のことながら、昇華性染料の組み合わせも使用し得る。概して、本開示による不可逆サーモクロミックインク組成物で使用するための昇華性染料はアミノ基を有し、また可溶化スルホン酸基を有さない。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

代表的な昇華性染料には、以下に限定するものではないが、Intratherm Yellow P - 1343NT、Intratherm Yellow P - 1346NT、Intratherm Yellow P - 346、Intratherm Brilliant Yellow P - 348、Intratherm Brilliant Orange P - 365、Intratherm Brown P - 1301、Intratherm Dark Brown P - 1303、Intratherm Pink P - 1335NT、Intratherm Brilliant Red P - 1314NT、Intratherm Red P - 1339、Intratherm Blue P - 1305NT、Intratherm Blue P - 1404、C.I. Disperse Blue 359、Intratherm Orange P - 367、Intratherm Brilliant Blue P - 1309、C.I. Disperse Black 3、C.I. Disperse Red 60、Intratherm Yellow P - 343NT、C.I. Disperse Yellow 54、Disperse Blue 60、C.I. Disperse Yellow 82、C.I. Disperse Yellow 54、C.I. Disperse Yellow 3、C.I. Disperse Yellow 23、C.I. Disperse Orange 3、C.I. Disperse Orange 25、C.I. Disperse Orange 7、C.I. Disperse Orange 1、C.I. Disperse Red 1、C.I. Disperse Red 9、C.I. Disperse Red 60、C.I. Disperse Red 13、C.I. Disperse Violet 1、C.I. Disperse Blue 14、C.I. Disperse Blue 3、C.I. Disperse Blue 359、C.I. Disperse Blue 19、C.I. Disperse Blue 134、C.I. Disperse Blue 72、C.I. Disperse Blue 26、C.I. Disperse Blue 180、Vat Red 41、Vat Blue 3、Vat Blue 1、キンヒドロロン及び他の適切な染料材が含まれる。このような材料は、Keystone Aniline Corporation、Crompton & Knowles、BASF、Bayer、E. I. du Pont de Nemours & Co.、Ciba、ICI他から市販されている。キンヒドロロン、Disperse Black 3及びVat Red 41は、摩擦力を加えるだけで昇華する例示的な昇華性染料である。Vat Blue 3、Vat Blue 1、Disperse Red 9、Disperse Yellow 54及びDisperse Orange 25は、殆どは更に加熱を組み合わせる摩擦力を加えると昇華する例示的な昇華性染料である。

【0027】

典型的には、不可逆サーモクロミックインク組成物は、不可逆サーモクロミックインク組成物の総重量を基準として、少なくとも1重量% (wt%)、少なくとも5重量%及び/又は少なくとも10重量%の昇華性染料を含む。例えば、不可逆サーモクロミックインク組成物中に存在する昇華性染料の量は典型的には、サーモクロミックインク組成物の総重量を基準として、約1～約25重量%、約2.5～約20重量%及び/又は約5～約17.5重量%である。インク組成物中の昇華性染料の量は、サーモクロミック顔料カプセルシェル(カプセル封入する場合)の透明性の観点から上方調節すべきである。したがって、昇華性染料の量は典型的には、本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含むインク組成物において、本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含まない不可逆サーモクロミックインク組成物より若干多い。

【0028】

溶媒

不可逆サーモクロミックインク組成物が本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含有する実施形態において、コアは、昇華性染料を溶媒和する溶媒を含む。コア溶媒は、好ましくは揮発性溶媒である。コア溶媒は、サーモクロミック顔料

カプセルを溶媒和しないように選択されるべきである。

【0029】

さらに、そのような実施形態において、不可逆サーモクロミック顔料カプセルは担体に分散させられ、担体は大抵、溶媒を含む。担体は、溶媒、樹脂又はこれらの混合物を含む。担体溶媒もまた、好ましくは揮発性溶媒である。担体溶媒は、サーモクロミック顔料カプセルを溶媒和しないように選択されるべきである。

【0030】

昇華性染料をインク組成物それ自体の溶媒に（直接）溶解させる場合（例えば、昇華性染料をカプセル封入しない実施形態）、不可逆サーモクロミックインク組成物は溶媒も含有する。インク組成物溶媒は、典型的には揮発性溶媒である。インク組成物は、溶媒に溶解又は分散させた樹脂を更に含み得る。

10

【0031】

概して、コア、担体及びインク組成物溶媒のそれぞれに制限はなく、昇華性染料が十分に可溶である限り水性、有機性、極性又は非極性になり得る。しかしながら、比較的高い沸点の溶媒はヒートシンクとして働いて昇華性染料の昇華を阻害することから、低沸点の溶媒が概して好ましい。好ましい溶媒は、約300未満、約250未満、例えば約40～約250及び/又は約50～約220の沸点を有する。

【0032】

代表的な溶媒には、以下に限定するものではないが、炭化水素及びハロ置換炭化水素が含まれる。例示的な炭化水素には、約4～約30個の炭素原子、好ましくは約4～約20個の炭素原子、より好ましくは約6～約20個の炭素原子を有する揮発性分岐鎖炭化水素が含まれる。このような炭化水素には、例えば、Exxon Chemical Company（ベイトウン、テキサス、米国）からISOPAR M（C13-C14イソパラフィン）、ISOPAR C（C7-C8イソパラフィン）、ISOPAR E（C8-C9イソパラフィン）、ISOPAR G（C10-C11イソパラフィン）、ISOPAR L（C11-C13イソパラフィン）、ISOPAR H（C11-C12イソパラフィン）として市販のイソパラフィンが含まれる。適切な分岐鎖炭化水素の他の非限定的な例は、Presperse, Inc.（サウスプレインフィールド、NJ）からPERMETHYL 99A（イソドデカン）、PERMETHYL 102A（イソエイコサン）及びPERMETHYL 101A（イソヘキサデカン）として市販されている。適切な分岐鎖炭化水素の他の非限定的な例には、石油蒸留物、例えばPhillips ChemicalからSOLTROL 130、SOLTROL 170として入手可能なもの並びにShellからSHELL SOL 70、SHELL SOL 71及びSHELL SOL 2033として入手可能なものが含まれる。追加の適切な炭化水素には、ドデカン、オクタン、デカン、水素化ポリイソブタン及びこれらの組み合わせが含まれる。例えば、Exxon Chemical Companyから入手可能なNORPARシリーズのパラフィン、例えばNORPAR 12、NORPAR 13及びNORPAR 15を担体溶媒として使用し得る。更に別の例には、C11-C15アルカン/シクロアルカン、例えばExxonからEXXSOL（商標）D80として入手可能なものが含まれる。

20

30

40

【0033】

不可逆サーモクロミック顔料カプセル

不可逆サーモクロミック顔料カプセルは、コア（概してカプセルの内部/中心に相当する）と、コア成分をカプセル封入及び収容する連続的な外面となるシェルとを含み、コア成分は典型的には液体である。コアは、少なくとも溶媒と、この溶媒に溶解させた昇華性染料とを含有する。コアは樹脂も含有し得る。

【0034】

不可逆サーモクロミック顔料カプセルシェルは概して、カプセル全体の重量を基準として約5～約30重量%の不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含み、コア成分が残り占める。書かれるものの発色強度を十分なものにするために、不可逆サーモクロミックイ

50

ンク組成物は典型的には、不可逆サーモクロミックインク組成物の総重量を基準として、少なくとも約30重量%、少なくとも約40重量%、少なくとも約50重量%、例えば約20~約60重量%、約30~約50重量%及び/又は約35~約45重量%の不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含有する。

【0035】

カプセルの粒径（又は直径）は、様々なアプリケーションにおいて異なり得る。例えば、ボールペンで使用するための不可逆サーモクロミックインク組成物の場合、約0.1~約5ミクロン、約0.1~約3ミクロン及び/又は約0.1~1ミクロンの直径を有するサーモクロミック顔料カプセルが極めて望ましい。マーカー（例えば、繊維質貯留部及びこの貯留部と流体連通している多孔質のペン先を備える）で使用するためのサーモクロミックインク組成物の場合、約1~約50ミクロン、約1~約30ミクロン、約1~約15ミクロン及び/又は約1~約10ミクロンの直径を有するサーモクロミック顔料カプセルを使用し得る。スタンプで使用するためのサーモクロミックインク組成物の場合、100ミクロンを越える直径を有するカプセルが典型的には好ましく、例えば約100~約500ミクロンの直径を有するサーモクロミック顔料カプセルである。

【0036】

シェルは好ましくは易壊性であり、したがってシェルを、圧力を加えた場合に塑性的に変形するのではなく破れるように作製される。典型的には、シェルが破れて複数の断片になることはないが、圧力を加えると破れ（又は破裂し）、中の成分が大気条件に曝露される。その結果、サーモクロミック顔料カプセルを含むインク組成物で書かれたものに力指向性コンポーネントをあてると、サーモクロミック顔料カプセルの一部が破れて昇華性染料が破れたサーモクロミック顔料カプセルから昇華し、上述したように、書かれたものは実質的に無色となる又は変色する。典型的な力指向性コンポーネントは、インキ消し、例えば慣用的に筆記具と共に使用されるものを含む。（相対的により硬質の）熱可塑性材料、熱可塑性エラストマー、金属及び木材を含むがこれらに限定されない、基体に力を指向させることが可能ないずれの材料も使用し得る。基体と、書かれたものを消去するための力指向性コンポーネントとの接触により発生する熱及び/又は摩擦は昇華性染料の昇華を促進し、これによって意図する変色を増進させることができる。好ましくは、カプセルは、約25 p s i（172.4キロパスカル）未満、約20 p s i（137.9キロパスカル）未満及び/又は10 p s i（69.0キロパスカル）未満の力で破れる。当然のことながら、カプセルは典型的には、ユーザーが不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含むインク組成物で書かれたものに力指向性コンポーネントを苦も無くあててカプセルを簡単に壊すことでカプセルから昇華性染料を放出させて、この染料が昇華できるように製造される。本願全体にわたって説明しているように、昇華性染料の昇華後、書かれたものは変色する又は実質的に無色となる。

【0037】

シェルは典型的にはポリマーから形成される。シェルは他の材料から形成することでもでき、アラビアゴム、ゼラチン、エチルセルロース、ポリ（ラクチド）、ポリ（ラクチド-グリコリド）（すなわち、乳酸-グリコール酸共重合体）、ウレア-ホルムアルデヒド縮合体及びマルトデキストリンが含まれるがこれらに限定されない。シェル用の他の例示的なポリマーには、以下に限定するものではないが、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、これらの混合物及び他の同様の重縮合生成物が含まれ、これらは任意でそのポリマー構造中に特定の軟質及び可撓性セグメント、例えばポリエーテル又はポリメチレン部分を取り込み得る。

【0038】

シェル材料は、どのマイクロカプセル封入技法がサーモクロミック顔料カプセルの形成にとって最も効率的となるかに影響し得る。適切なカプセル封入工程には、ポリマーカプセルを形成するための公知の化学的及び物理的方法が含まれる。化学的な方法の代表的な例には、複合コアセルベーション、界面重合（I F P）、ポリマー/ポリマー非相溶性、i n - s i t u 重合、遠心力法及び浸漬ノズル法が含まれる。物理的な方法の代表的な例

には、噴霧乾燥、流動層コーティング、遠心押出及び回転懸濁分離が含まれる。選択されるカプセル封入法はサーモクロミックカプセルのサイズ要件に左右され、サーモクロミックカプセルのサイズ要件は適用方法及びアプリケータに左右される（以下で更に詳細に説明する通りである）。

【 0 0 3 9 】

代表的なコアセルベーション法においては、カプセル封入するコア成分を典型的には適切な分散媒中で乳化させる又は分散させる。この媒体は典型的には水性だが、ポリマー高含有相の形成を伴う。殆どの場合、この媒体は、意図するカプセル壁材料の溶液である。この媒体の溶媒の特徴を、壁材料の相分離が起きるように変化させる。これによって壁材料は液相に含まれ、液相もまた、意図するカプセルコア材料と同じ媒体中に分散する。壁材料の液相は、内相又はカプセルコア材料の分散した液滴の周りに連続コーティングとして堆積する。次に壁材料は固化する。米国特許第 7 7 3 6 6 9 5 号明細書にはこのような方法が開示されていて、また参照により本明細書に全て組み込まれる。

10

【 0 0 4 0 】

代表的な界面重合法においては、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリウレア又は同様のもののマイクロカプセル壁を 2 つの相の界面に形成する。界面重合において、カプセル壁を形成する材料は別々の相中にあり、1 つは水相であり、もう一方は充填相である。重合は相境界で起きる。このため、ポリマーカプセルシェル壁がこれら 2 つの相の界面で形成されて、コア材料がカプセル封入される。ポリエステル、ポリアミド及びポリウレアカプセルの壁形成は、典型的には界面重合を経て進行する。参照により全て本明細書に組み込まれる米国特許第 4 6 2 2 2 6 7 号明細書ではマイクロカプセルを調製するための界面重合技法が開示されていて、コア材料を最初に溶媒に溶解させ、この溶媒混合物に可溶の脂肪族ジイソシアネートを添加する。続いて、濁り点 (turbidity point) にかろうじて達するまで、脂肪族ジイソシアネートにとっての非溶媒を添加する。次に、この有機相を水性溶液中で乳化させ、反応性アミンを水相に添加する。アミンは界面へと拡散し、そこでジイソシアネートと反応してポリマーポリウレタンシェルを形成する。水にほぼ不溶性の塩をポリウレタンシェルにカプセル封入するのに用いる同様の技法が、米国特許第 4 5 4 7 4 2 9 号明細書に開示されていて、この文献もまた参照により全て本明細書に組み込まれる。

20

【 0 0 4 1 】

米国特許第 3 5 1 6 9 4 1 号は重合反応について教示していて、カプセル封入する材料又はコア材料を、水相に分散させる有機疎水性油相に溶解させる。水相にはアミノプラスト樹脂を生成する材料が溶解していて、重合するとマイクロカプセル壁を形成する。微細な油滴の分散物を、高せん断撹拌を用いて調製する。酸性触媒の添加は、アミノプラスト樹脂を水相内で生成する重縮合を開始させ、その結果、両方の相に不溶であるアミノプラストポリマーが生成される。重合が進行するにつれて、アミノプラストポリマーは水相から分離し、油相の分散した液滴の表面上に堆積し、2 つの相の界面でカプセル壁を形成し、それによってコア材料がカプセル封入される。この方法ではマイクロカプセルが形成される。アミン及びアルデヒドを使用する重合は、アミノプラストカプセル封入として公知である。ウレア - ホルムアルデヒド (U F)、ウレア - レゾルシノール - ホルムアルデヒド (U R F)、ウレア - メラミン - ホルムアルデヒド (U M F) 及びメラミン - ホルムアルデヒド (M F) カプセル形成は同様に進行する。

30

40

【 0 0 4 2 】

シェルは、例えば、油溶性モノマー（前駆体）の重合により形成し得る。方法に応じて、マイクロカプセル封入法中のマイクロ液滴相中に存在する油溶性シェル形成前駆体は好ましくは、その分子構造中にポリメチレン又はポリエーテルセグメント等の軟質及び可撓性部分を有するジイソシアネート、ジアシルクロリド及びビスクロロホルメートから構成される。任意で、適切な多官能性架橋剤、例えばトリイソシアネート又はトリアシルクロリドも、有効量、例えば約 1 ~ 約 2 5 重量 % で添加して架橋されたシェルポリマーを生成することでその機械的強度を改善し得る。シェル前駆体の事例には、ポリエーテル系ポリ

50

イソシアネート、例えばUniroyal Chemicalのジフェニルメタンジイソシアネート系液体ポリエーテルVIBRATHANES（登録商標）B-635及びB-843並びにトルエンジイソシアネート系液体ポリエーテルVIBRATHANES（登録商標）B-604及びB-614並びにMobay Chemical Corporationの液体ポリエーテルイソシアネートプレポリマー、E-21又はE-21A、743、744、アジポイルクロリド、フマリルクロリド、スベロイルクロリド、スクシニルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エチレングリコールビスクロロホルメート、ジエチレングリコールビスクロロホルメート並びにトリエチレングリコールビスクロロホルメートが含まれる。加えて、機械的強度及び感圧性等のシェル特性を改善するために、他の多官能性試薬も共反応物として添加し得る。一実施形態において、上記の共反応物は、ベンゼンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、MONDUR（登録商標）CB-60、MONDUR（登録商標）CB-75、MONDUR（登録商標）MR、MONDUR（登録商標）MRS 10、PAPI（登録商標）27、PAPI（登録商標）135、ISONATE（登録商標）143L、ISONATE（登録商標）181、ISONATE（登録商標）125M、ISONATE（登録商標）191及びISONATE（登録商標）240から成る群から選択し得る。

10

【0043】

シェルは、例えば、水溶性モノマーの重合によっても形成し得る。水溶性シェル形成モノマー成分を水相に添加し得て、ポリアミン又はビスフェノールを含むポリオールが含まれる。水溶性シェルモノマーの実例には、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、1,8-ジアミノオクタン、キシリレンジアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン及び2,5-ジメチルペンタメチレンジアミン、ビスフェノールA及びビスフェノールZが含まれる。要望に応じて、機械的強度を強化するために、水溶性架橋成分、例えばトリアミン又はトリオールも、シェルポリマー構造に架橋を導入するのに十分な有効量で添加し得る。

20

30

【0044】

上記の技法のそれぞれにおいて、カプセル厚を（意図する）最終カプセルサイズ及びカプセルを破るのに必要な圧力という観点から制御することができる。カプセルの壁厚が厚すぎると粒径は（少なくとも、カプセルを含有するインク組成物の適用に使用する系に対して）相対的に大きくなり、サーモクロミックカプセルはこのサーモクロミックインクの入った筆記具のペン先又は繊維質貯留部を通過不可能になり得る。他方で、シェル厚が薄すぎると、カプセルが、インク堆積工程で時期尚早に破れ得る。当業者ならば、これらの懸念事項を適切に調節することができる。サーモクロミックカプセルシェルは、典型的には概して例えば約5ミクロン未満であるが約0.5ミクロンよりは大きい、例えば約0.5~2ミクロンの壁厚を有する。

40

【0045】

添加剤

本明細書で開示の全ての不可逆サーモクロミックインク組成物は、他の添加剤を含み得る。好ましい添加剤には、例えば殺生物剤、表面張力調節剤、他の相乗作用性樹脂（synergistic resin）、界面活性剤、湿潤剤、分散剤及び当該分野で公知の他の添加剤が含まれる。これらの添加剤を不可逆サーモクロミックインク組成物溶媒に添加し得る及び/又

50

はカプセル封入を行うならば不可逆サーモクロミック顔料カプセルのコアに含め得る。添加剤は、インク組成物の性能全体にどのような面でも悪影響を及ぼさないような任意の量で添加し得る。

【0046】

開示の不可逆サーモクロミックインク組成物は、多種多様なアプリケーション筆記具、例えばボールペン、万年筆及びマーカー、プリンター及びプリントカートリッジ並びにスタンプで使用し得る。

【0047】

以下の実施例は説明のためのものであり、いかなる形でも本発明の範囲を限定しない。

【実施例】

10

【0048】

実施例 1

3部のキンヒドロソール (Aldrich Chemical、ミルウォーキー、WI) を 97部のアセトン (Aldrich Chemical、ミルウォーキー、WI) に溶解させた。この溶液を、繊維質貯留部と流体連通したペン先を有する SHARPIE (登録商標) マーカー (Sanford LP、オークブルック、IL) に装填し、乾燥すると青みがかった黒色となる書き込みをした。書かれたものを約 100 ~ 約 150 の温度に 15 秒間にわたって供し、書かれたものの青みがかった黒色は実質的な無色へと変化した。書かれたものの最初の色は再生されなかった。この流体をカプセル封入することによって、本明細書で開示されるような不可逆サーモクロミック顔料カプセルを製造することもできる。

20

【手続補正書】

【提出日】平成25年10月31日 (2013.10.31)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体の担体と前記担体に分散させたサーモクロミックカプセルとを含み、前記サーモクロミックカプセルがシェルとコアとを含み、前記コアが揮発性溶媒と前記コアの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含み、前記液体の担体が、揮発性溶媒を含み、前記シェルが易壊性である、不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 2】

前記揮発性の担体の溶媒が、約 300 未満の沸点を有する、請求項 1 に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 3】

前記揮発性のコアの溶媒が、約 300 未満の沸点を有する、請求項 1 又は 2 に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 4】

前記昇華性染料が、約 120 ~ 約 300 、約 130 ~ 約 220 、約 140 ~ 約 220 及び / 又は約 120 ~ 約 170 の温度で昇華する染料を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 5】

前記昇華性染料が、90 kJ / モル未満、75 kJ / モル未満及び / 又は 60 kJ / モル未満の蒸発エンタルピーを有する染料を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 6】

前記昇華性染料が、ニトロアリールアミン染料化合物、アゾ染料化合物、アントラキノ

ン染料化合物及びこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 7】

前記シェルがポリマーを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 8】

殺生物剤、表面張力調節剤、相乗作用性樹脂、界面活性剤、湿潤剤、分散剤及びこれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の添加剤を更に含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 9】

サーモクロミックインク組成物の総重量を基準として、約 20 ~ 約 60 重量%、約 30 ~ 約 50 重量% 及び / 又は約 35 ~ 約 45 重量% の不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物。

【請求項 10】

シェルとコアとを含み、前記コアが揮発性の溶媒と前記揮発性の溶媒に溶解させた昇華性染料とを含み、前記シェルが易壊性である、不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 11】

前記揮発性のコアの溶媒が、約 300 未満の沸点を有する、請求項 10 に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 12】

前記昇華性染料が、約 120 ~ 約 300 、約 130 ~ 約 220 、約 140 ~ 約 220 及び / 又は約 120 ~ 約 170 の温度で昇華する染料を含む、請求項 10 又は 11 に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 13】

前記昇華性染料が、90 kJ / モル未満、75 kJ / モル未満及び / 又は 60 kJ / モル未満の蒸発エンタルピーを有する染料を含む、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 14】

前記昇華性染料が、ニトロアリールアミン染料化合物、アゾ染料化合物、アントラキノン染料化合物及びこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 15】

前記シェルがポリマーを含む、請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミック顔料カプセル。

【請求項 16】

(i) 基体に、液体の担体と前記担体に分散させた不可逆サーモクロミック顔料カプセルとを含む不可逆サーモクロミックインク組成物で書き込み、前記不可逆サーモクロミック顔料カプセルはシェルとコアとを含み、前記コアは揮発性溶媒と前記コアの溶媒に溶解させた昇華性染料とを含み、前記液体の担体が、揮発性溶媒を含み、前記シェルが易壊性であり、前記書かれたものは前記基体上で複数の前記不可逆サーモクロミック顔料カプセルを含むコーティングとなり、

(i i) 前記書かれたものに力指向性コンポーネントをあてて破れた不可逆サーモクロミック顔料カプセルを形成することで前記昇華性染料を昇華させ、前記書かれたものが変色する又は実質的に無色となることを含む、書かれたものを消去する方法。

【請求項 17】

前記書かれたものに熱源をあてることを更に含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の不可逆サーモクロミックインク組成物を収容する筆記具。

【請求項 19】

前記筆記具が、ボールペン、万年筆及びマーカーから選択される、請求項 18 に記載の筆記具。

【請求項 20】

請求項 16 に記載の方法であって、前記書かれたものに力指向性コンポーネントをあてて破れた不可逆サーモクロミック顔料カプセルを形成することによって、前記コアの溶媒及び前記昇華性染料を大気条件に曝露する、該方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/070590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09B67/00 C09D11/00
ADD.

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)

C09D C09B

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 469 046 A1 (KONISHIROKU PHOTO IND [JP]) 20 October 2004 (2004-10-20) paragraph [0037]; examples -----	1-34
A	EP 1 820 662 A2 (PILOT INK CO LTD [JP]) 22 August 2007 (2007-08-22) examples -----	1-34
A	EP 0 787 779 A2 (PILOT INK CO LTD [JP]) 6 August 1997 (1997-08-06) examples -----	1-34

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

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2013

Date of mailing of the international search report

06/03/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, Volker

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/070590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1469046	A1	20-10-2004	EP 1469046 A1 20-10-2004
		US 2005043435 A1	24-02-2005
		WO 03055951 A1	10-07-2003

EP 1820662	A2	22-08-2007	EP 1820662 A2 22-08-2007
		JP 2007223302 A	06-09-2007
		KR 20070078721 A	01-08-2007
		SG 134291 A1	29-08-2007
		TW 200800645 A	01-01-2008
		US 2007189836 A1	16-08-2007

EP 0787779	A2	06-08-1997	CA 2196512 A1 06-08-1997
		CN 1162610 A	22-10-1997
		DE 69705645 D1	23-08-2001
		DE 69705645 T2	23-05-2002
		EP 0787779 A2	06-08-1997
		TW 429267 B	11-04-2001
		US 5785746 A	28-07-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC