

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009931.7

[43] 公开日 2007 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1938388A

[22] 申请日 2005.2.9

[21] 申请号 200580009931.7

[30] 优先权

[32] 2004.3.12 [33] US [31] 60/552,648

[86] 国际申请 PCT/US2005/004158 2005.2.9

[87] 国际公布 WO2005/092995 英 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.27

[71] 申请人 太阳化学公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 纳萨莉·勒鲁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 刘 慧 杨 青

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

可逆压致变色体系

[57] 摘要

本发明提供了可逆压致变色体系，在对所述体系施加压力之后，其产生高对比图像。所述体系具有短的彩色反转时间，并且通过混合合适的给电子化合物和合适的受电子化合物，可以廉价地进行制备。本发明的可逆压致变色体系对于制备印刷油墨有帮助，所述印刷油墨可以被用于例如印刷钞票，以防止伪造。

1. 可逆压致变色体系，包括给电子化合物和受电子化合物，其中所述给电子化合物和受电子化合物的组合是可逆压致变色的，并且颜色变化是通过人眼、比色测量或者人眼和比色测量二者可检测的。

2. 权利要求 1 所述的体系，其中所述给电子化合物包括 pH 敏感染料。

3. 权利要求 2 所述的体系，其中所述 pH 敏感染料是无色染料。

4. 权利要求 2 所述的体系，其中所述给电子化合物是螺内酯。

5. 权利要求 4 所述的体系，其中所述给电子化合物是荧烷衍生物。

6. 权利要求 5 所述的体系，其中所述给电子化合物选自 3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基-荧烷和 3-(N,N-二乙氨基)-7-(N,N-二苄氨基)荧烷。

7. 权利要求 4 所述的体系，其中所述给电子化合物是 2-苯并[c]呋喃酮衍生物。

8. 权利要求 7 所述的体系，其中所述给电子化合物选自 3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮；3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮；3,3-双(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮；和 3,3-双(1-正辛基-2-甲基-吡啶-3-基)-2-苯并[c]呋喃酮。

9. 权利要求 1 所述的体系，其中所述受电子化合物具有相对于每 1 克受电子化合物为约 5 mg 至约 10 mg KOH 之间的酸值。

10. 权利要求 1 所述的体系，其中所述受电子化合物具有在约 4.0 至约 5.0 之间的 pK_a 。

11. 权利要求 1 所述的体系，其中所述受电子化合物包括：长链脂族酸，其主链结构上具有至少 11 个碳原子，和具有在约 20℃ 和约 24℃ 的温度范围内的熔点；或者弱酸性大分子，其在所述温度范围内是同形的；或者它们的混合物。

12. 权利要求 11 所述的体系，其中所述受电子化合物是具有至少约 10 个分支的超支化聚合物。

13. 权利要求 11 所述的体系，其中所述受电子化合物是具有末端醇基团的聚硅氧烷。

14. 权利要求 11 所述的体系，其中所述受电子化合物是十一酸。

15. 权利要求 1 所述的体系，其中所述给电子化合物与所述受电子化合物的重量比为至少 1:1。

16. 权利要求 1 所述的体系，其中所述体系的颜色从第一颜色变化至第二颜色，并且反之亦然。

17. 权利要求 1 所述的体系，其中所述体系的颜色从基本无色变化至有色状态，并且反之亦然。

18. 印刷油墨，包括权利要求 1 所述的可逆压致变色体系。

19. 权利要求 18 所述的印刷油墨，其中所述油墨是能量可固化的。

20. 权利要求 18 所述的印刷油墨，其中所述油墨是凹版印刷油墨，

或者筛网印刷油墨。

21. 用于生产可逆压致变色体系的方法，包括组合给电子化合物和受电子化合物，其中所述给电子化合物和受电子化合物的组合是可逆压致变色的。

可逆压致变色体系

技术领域

本发明涉及适合制备印刷油墨的可逆压致变色(piezochromic)体系。本发明的可逆压致变色体系提供了具有高对比和短彩色反转时间的印刷图像。此外，与现有体系相比，本发明的压致变色体系制备便宜，且对例如印刷钞票以防止伪造是有帮助的。

背景技术

当被施加压力时，压致变色物质改变颜色。对使用此类物质的体系已经进行了试验研究，但是这些研究产生非常少的商业应用。

压致变色物质的固有颜色是由于光在激发光谱的特定区域中的吸收，这是作为从基态向较高能量状态的电子跃迁的跃迁结果。当将压力施加于所述物质时，这些能态被扰动，产生了物质的颜色上的变化。已经注意到，当结晶固体经历从一种晶体结构到另一种晶体结构的一级相变时，发生了颜色的不连续变化。颜色上的变化也可以由组成该物质的分子几何上的变化引起。在介晶物质的情况下，发生压致变色效应，原因在于对于特定波长在布拉格衍射角上发生变化，这又是由机械力例如剪切力和摩擦力产生，该机械力引起折射率的变化。

已知的可逆压致变色物质包括咪唑的衍生物、吡咯的衍生物、二蒽酮的衍生物、亚咕吨基(xanthylidene)蒽醌的衍生物、dixanthylene 的衍生物、半日花酮的衍生物和中萘二蒽酮(mesonaphthobianthrone)的衍生物。

已知很多方法可用于产生压致变色体系。日本专利公开 42880 公开了基于螺苯并吡喃并噻二唑啉衍生物的压致变色化合物。日本专利

公开 46079 描述了基于螺吡喃噻喃的压致变色化合物。日本专利公开 132857 描述了基于羧酸衍生物的压致变色化合物。美国专利第 5,320,784 号描述了压致变色化合物,其可以被强烈着色并且是基于二氢吲哚并螺苯并噻喃衍生物的单晶。美国专利第 5,501,945 号公开了染料,其属于包装材料中的聚合物,该染料对特定刺激(例如温度、压力、化学品、辐射等)作出反应,并且是热致变色的、压致变色的、化学致变色的和光致变色的。美国专利第 6,261,469 和 6,517,763 号描述了基于三维结构的压致变色体系,所述三维结构在光波长的范围下具有周期性。

上面所讨论的体系中存在主要的缺点。例如,如果可观察到任何效应的话,仅观察到微弱的对比效应。此外,该效应不是可逆的,或者如果该效应是可逆的,这些介质的弛豫时间(即对于它们而言,返回至最初颜色状态所需的时间)非常长(例如 5 分钟或更多)。最后,对于这些体系而言,需要一定的厚度以及黑色背景,以便产生可见的效果。而且,所述体系一般需要昂贵的多步工艺进行化学品的合成。基于这些原因,先前已知的压致变色体系并不适合应用于印刷油墨制剂。

因此,存在对于适合用在印刷油墨中的可逆压致变色体系的需求。进一步存在对具有短弛豫时间的高对比可逆压致变色体系的需求。此外,存在对可以在任何基底和/或背景颜色上印刷的可逆压致变色体系的需求。最后,存在对易于加工且不需要冗长且昂贵的多步制备合成的可逆压致变色体系的需求。

发明内容

本发明部分地基于本发明人的发现,即上述目标可以通过一种或多种离子变色(ionochromic)化合物和显色剂的组合而被实现,显色剂包括一种组分或者组分的混合物,所述组分具有足够强的酸性以通过质子化显色离子化合物颜色,然而酸性也足够弱以允许体系发生可逆。在两种组分之间的离子交换引起所述混合物的颜色变化,并且仅仅通

过对该系统施加强压而被引发。

根据下面的描述和权利要求书，本发明的其它目标和优势将是显而易见的。

发明详述

本发明是可逆压致变色体系，包括给电子化合物和受电子化合物。所述给电子化合物是离子变色物质，其为 pH 敏感染料，经常被称为成色剂。受电子化合物作为显色剂起作用。

通过组合离子变色物质(一种或多种)与显色剂(一种或多种)，获得本发明的可逆压致变色，其满足下面的要求：

1. 所述显色剂功能是通过向所述体系施加压力而被引发的，并且该效应是可逆的。

2. 所述显色剂具有酸性，其足够强以通过质子化而改变离子变色物质的颜色，然而该酸性又足够弱以允许体系保持可逆，即允许所述体系回到离子变色物质的最初颜色。优选地，所述显色剂具有相对于每克所述显色剂为约 5 mg 与约 10 mg KOH 之间的酸值，更优选相对于每克所述显色剂为约 7 mg 和约 10 mg KOH 之间，最优选相对于每克所述显色剂为约 10 mg KOH 的酸值。

3. 所述体系具有足够的柔顺性，以允许在所述成色剂与所述显色剂之间以两种方式发生电子交换，即，从最初颜色到最终颜色和从最终颜色到最初颜色。

此处所用的术语“酸值 (acid value 或 acid number)”指的是存在于物质中的游离酸的量，以中和 1 g 该物质所需的 KOH 的毫克数进行计量。

适合本发明的离子变色化合物是给电子化合物，其包括但不限于 pH 敏感染料，优选无色染料，或其它成色剂等。最常被使用的那些染

料常常属于螺内酯类。通过弱酸显色剂使无色或基本无色的内酯质子化使得内酯环打开，导致有色化合物的形成。

并不是作为限制，特别合适的离子变色化合物包括：2-苯并[c]呋喃酮衍生物例如 3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮、3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮和 3,3-双(1-正辛基-2-甲基-吡啶-3-基)-2-苯并[c]呋喃酮，和荧烷(fluoran)衍生物例如 3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基-荧烷和 3-(N,N-二乙氨基)-7-(N,N-二苄氨基)荧烷。

适合本发明的显色剂是受电子化合物，其表现出足够高的酸性以显示离子变色化合物的颜色；然而酸性也足够低，以允许所述体系可逆，也就是，回到最初颜色。优选地，在一个方面中，所述显色剂具有相对于每克所述显色剂为约 5 mg 与约 10 mg KOH 之间的酸值，更优选相对于每克所述显色剂为约 7 mg 和约 10 mg KOH 之间，最优选相对于每克所述显色剂为约 10 mg KOH 的酸值。在另一个方面中，所述显色剂具有在约 4.0 至约 5.0 之间的 pKa，更优选在约 4.5 和约 5.0 之间，最优选在约 4.8 和约 5.0 之间。仅仅通过对所述体系施加强压，可以引发两种组分之间的离子交换。

在一个优选的实施方案，所述显色剂是在主链结构上具有至少约 7 个碳原子的长链脂族酸，更优选具有至少 9 个碳原子，最优选具有至少 11 个碳原子，并且优选地具有接近室温的熔点(即在约 20°C 与 24°C 之间)；或者为弱酸性的大分子，其在室温下是同形的(例如，诸如具有末端醇基团的聚硅氧烷)；或者它们的混合物。

在另一个优选的实施方案中，所述显色剂包括具有多个低酸性基团，优选包括约 10 个基团或更多，更优选包括约 14 个基团或更多，最优选包括约 16 个基团或更多，以及长脂族基，例如具有约 6 至 20

个碳原子，优选具有约 8 至 18 个碳原子的酯基的超支化聚合物(hyper-branched polymer)。

此处所用的术语“超支化聚合物”指的是树枝状结构，其另外被描述为球状尺寸单分散大分子，其中所有的键从中心焦点或核呈放射状露出，其具有规则的分支模式和重复单元，每一个重复单元促成一个分支点，例如形成至少约 10 个分支，更优选至少约 14 个分支，最优选至少约 16 个分支。低酸性基团，例如羟基，形成“官能表面”，其参与与离子变色化合物的离子交换，而长的脂族酯基团在酸性核(或树枝状核)周围形成柔性的尾。因此，所述显色剂形成巨大的球形类胶束(micelle-like)结构。当将压力施加于该显色剂时，脂族链被移动，使离子变色化合物与已经被该脂族链保护起来的低酸性基团之间发生离子交换，如在图 1 中所描绘。该现象产生了诱导的亲液性介晶现象的临时状态。

考虑到所述显色剂的酸性为足够高以显示颜色或者显色离子变色化合物，然而还足够低以允许体系可逆，本领域普通技术人员将知道可使用哪些显色剂。优选地，在一个方面中，所述显色剂具有相对于每克所述显色剂在约 5 mg 与约 10 mg KOH 之间的酸值，更优选相对于每克所述显色剂在约 7 mg 和约 10 mg KOH 之间，最优选相对于每克所述显色剂为约 10 mg KOH。在另一个方面中，显色剂具有在约 4.0 至约 5.0 之间的 pKa，更优选在约 4.5 和约 5.0 之间，最优选在约 4.8 和约 5.0 之间的 pKa。

可以根据期望的对比、颜色变化和弛豫时间，离子变色化合物与显色剂的比率可以变化。优选的是，比率为至少 1 比 1，更优选地，比率为 1 比 2，或更大。

在一个具体实施方案中，优选的离子变色化合物是 3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮(来自

Yamamoto chemical 的 GN-169), 并且所述显色剂为十一酸。这两种组分的优选比率为 1 比 2。可以在室温下或在较低温度下将所述组分混合在一起。

通过压力可以获得的颜色取决于所使用的离子变色染料和它们的固有颜色。可以获得所有范围内的颜色。一些例子如下:

-通过使用 3-二乙氨基-7,8-苯并荧烷 (来自 Yamamoto Chemical 的 Red 3)、或成色剂(来自 Ciba Specialty Chemical 的 Pergascript I-6B)、或成色剂 (来自 Yamada Chemical 的 Red 520)、或 6'-二乙氨基-2'-氯荧烷等, 可以获得粉红色。

-通过使用 3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基-荧烷(来自 Yamamoto Chemical 的 ODB2)等, 可以获得黑色。

-通过使用 3-(N,N-二乙氨基)-7-(N,N-二苄氨基)荧烷(来自 Hodogaya Chemical 的 Green DCF)、或 3,3-双(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮(来自 Yamamoto Chemical 的 GN-2), 等, 可以获得绿色。

-通过使用 3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮(来自 Yamamoto Chemical 的 Blue 63)、或 3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮(来自 Yamamoto Chemical 的 GN-169)等, 可以获得蓝色。

颜色变化可以从无色或基本无色状态至有色状态, 或反之亦然, 或者使用混合物形式的颜料, 颜色变化可以从从第一颜色变至第二颜色, 或反之亦然。例如, 通过在所述体系中将蓝色成色剂加入到黄色颜料中, 可以获得黄色至绿色体系。在一个具体实施方案中, 颜色变化是既可通过人眼测量又可通过比色测量检测的。在另一个具体实施方案中, 颜色变化是通过人眼或通过比色测量进行检测的。例如, 如果颜色变化仅仅是通过比色测定可检测的, 则压致变色反应不会被伪造者轻易检测到。

本发明的可逆压致变色体系可以被用在印刷油墨中，例如，用于防止伪造钞票。本发明的可逆压致变色体系可以与合适的油墨媒介物混合，该油墨载体不会与所述体系的离子变色化合物或显色剂反应。本领域普通技术人员可以容易地选择哪些油墨媒介物适合特定的应用。本发明的印刷油墨可以被风干或紫外固化。对于钞票应用，优选凹印油墨。

可以被用作油墨媒介物以携带压致变色体系的树脂体系包括，但不限于油树脂性凹印媒介物和紫外筛网载体。对于凹印媒介物体系，可以观察到一些稳定性上的问题，例如，一个凹印媒介物体系，其包括约 50-70%的聚酯增量基质（polyester extender base）、约 100-30%的植物油、约 1-10%的干燥剂（例如钴干燥剂）、约 1-10%的醇酸和约 1-10%石油溶剂。尽管不束缚于理论，据认为，在一个方面，不稳定性是由钴干燥剂或醇酸与离子变色染料之间的酸反应引起的。用钙干燥剂取代钴干燥剂且去除醇酸改善了该体系的稳定性。然而，尽管 Ca 可以改善油墨膜的稳定性，但是它可能延长干燥时间，从而引起长的周转时间，并且降低印刷油墨的机械阻力。在另一个方面，在该体系已经被完全氧化之后，聚合物链的缠结可以限制脂族酸的流动性，并影响体系的稳定性。在本领域普通技术人员遇到问题时，他们将意识到可以采用的调整，以解决这些问题。

已经发现一些染料比其它染料更适合于本发明的压致变色体系。对染料的选择取决于染料的着色强度和彩色反转所需的时间，这又取决于压力被去除之后着色的离子变色染料的稳定性。例如，产生颜色上的变化所需的压力越大，颜色反转的越快。该现象遵循下面的热力学原理。

本发明的可逆压致变色体系进一步通过下面的非限定性实施例予以阐明，在所述实施例中，所有份数和百分比都是按重量计算，所有温度使用摄氏度，除非另外说明。

实施例 1

本发明的可逆压致变色体系是通过在约 18℃ 下将 3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮(来自 Yamamoto Chemical 的 GN-169) (20 份)加入到十一酸(80 份)中配制而成的, 使得两种组分均处于粉末状态。

混合物被铺展在两个玻璃板之间, 且混合物显示为白色。当将少许剪切力施用于两板之间时, 出现蓝色, 并且一旦去除剪切力, 蓝色消失, 且混合物再次是无色的。因此, 该效应是可逆的。

实施例 2

本发明的可逆压致变色体系是直接油墨体系中配制而成的, 是通过在室温下将 3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮(来自 Yamamoto Chemical 的 GN-169; 43 份)加入到十一酸(101 份)、来自 Cray Valley LTD 的聚氨酯醇酸树脂(E20175; 144 份)和来自 Borchers 的干燥剂 Ca 41 DBP (8.7 份)中进行的。用 90 目的筛网将所形成的油墨印刷在一张纸上。干燥印迹的颜色为淡蓝色。一旦将摩擦力应用于该印刷样品, 则深蓝色出现, 而在去除摩擦力之后蓝色消失。该效应是可逆的。

实施例 3

本发明的可逆压致变色体系也是直接油墨体系中配制而成的, 是通过在室温下将 3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮(来自 Yamamoto Chemical 的 GN-169; 60.6 份)加入到十一酸(51.2 份)、来自 Cray Valley LTD 的聚氨酯醇酸树脂(E20175; 115 份)、天然碳酸钙(来自 Omya UK Ltd 的 Britomya M; 16.6 份)、钴干燥剂混合物(Sun Chemical Gibbon; 2 份)、Durham 锰 10 (Elementis Pigments; 2 份)和锆 HF 级(Ellis & Everard; 2 份)中进行的。

用 90 目的筛网将所形成的油墨印刷在一张纸上。干燥印迹的颜色为奶油色或非常浅的棕色。一旦将摩擦力应用于该印刷样品，则蓝色出现，在去除摩擦力之后蓝色随后消失。该效应是可逆的。

实施例 4

本发明的可逆压致变色体系是直接在油墨体系中配制而成的，是通过在室温下将 3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基-茚烷(来自 Ciba SC 的 Pergascript I-2R; 40 份)加入到十一酸(100 份)、紫外可固化油墨媒介物(来自 UCB 的 Viascreen 500; 150 份)、光引发剂(来自 Ciba 的 Irgacure 754; 27 份)、双丙烯酸己二酯(来自 UCB 的 HDDA; 40 份)和丙烯酸化胺低聚物双丙烯酸己二酯(来自 UCB 的 Ebecryl 7100; 30 份)中进行的。

用 90 目的筛网将所形成的油墨印刷在一张纸上。将印迹在紫外灯下于 1200 瓦特下照射进行固化，并且固化印迹的颜色为白色。一旦将摩擦力应用于该印刷样品，则出现深灰色，然后在去除摩擦力之后深灰色消失。该效应是可逆的。

实施例 5

超支化醇经测试作为本发明的可逆压致变色体系中的显色剂。测试完全为脂族并且仅由叔酯键组成的羟基官能树枝状聚酯，其显示出在印刷油墨中具有极佳的耐热性和耐化学品性。与直链对应物相比，广泛的分支也有助于它们更好的反应性以及较低的粘度。如在下面的表 1 中所示，所试验的超支化醇是多种 Boltorn 型树枝状聚酯(来自 Perstorp Specialty Chemical)。

表 1

Boltorn 名称	Tg (DMA)°C	粘度 Pas (°C)	OH 值 mg KOH/g*	酸值 mg KOH/g
U3000 (平均 14 个不饱和脂肪族酯, 事实上用干燥 C18 酸完全保护)	无可得数据	1 (23)	15	10
H2003 (12 个伯羟基: 官能度 12, 且链在 16 个原始 OH 基团的 4 个上通过 C8-C10 饱和脂肪酸中止)	-5	1 (110)	298	5.2
H2004 (6 个伯羟基: 官能度 6, 且链在 16 个原始 OH 基团的 10 个上通过 C8-C10 饱和脂肪酸中止)	-35	15(23)	119	5.1
H30 (32 个伯羟基: 官能度 32)	35	40 (110)	500	7.2

*此处所用的术语“OH 值”指的是 KOH 的毫克数, 其等于在 1g 物质中的 OH。

如下面表 3 中所述, 通过以不同的比率与成色剂混合在一起, 显色剂被直接配制在油树脂性印刷油墨体系中。显色剂和成色剂的混合物经常被称为“活性要素”, 并且在不同比率(即在下表中的活性要素/树脂比)下被加入到聚氨酯醇酸树脂(来自 Cray Valley LTD 的 E20175)中, 其中来自 Borchers 的干燥剂 Ca 41 DBP 为树脂+活性要素的量的约 10%至约 30%, 优选为约 16%。

下面的表 2 列出本实施例中所使用的成色剂的性质。

表 2

成色剂 名称	化学名称	显示颜色	生产商
Blue 63	3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮	蓝色	Yamamoto Chemical
GN-169	3-(2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基)-3-(4-二乙氨基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮	蓝色	Yamamoto Chemical
GN-2	3,3-双(4-二乙氨基-2-乙氧基-苯基)-4-氮杂-2-苯并[c]呋喃酮	绿色	Yamamoto Chemical
I-2GN	3-(N,N-二乙氨基)-7-(N,N-二苄氨基)荧烷	绿色	Ciba Specialty Chemical
I-6B	3,3-双(1-正辛基-2-甲基-吡啶-3-基)-2-苯并[c]呋喃酮	红色	Ciba Specialty Chemical

手工将印刷油墨以 120 目筛网印刷在纸上。对该油墨进行压致变色可逆性试验，通过在纸质基底上用抹刀的圆形端对印刷油墨施加摩擦力，并在数秒内测量颜色变化时间。如果弛豫时间(恢复至最初颜色的时间)超过 1,000 秒，油墨被认为是“过于缓慢”。下面的表 3 列出结果。

表3

无色染料 (成色剂)	显色剂 Boltorn 树枝状聚合物 名称	无色染料 重量 g	树枝状 聚合物 重量 g	醇酸树脂 重量	无色染料/ 羟基数比	无色染料/ 料/酸值 比	施压下 显示的 颜色	可逆性 (秒)	注释
Blue 63	U3000	0.2	0.57	0.8	0.31	0.47	蓝色	太慢	
Blue 63	U3000	0.1	0.5	0.8	0.18	0.27	蓝色	40	快
Blue 63	U3000	0.05	0.54	0.5	0.08	0.12	浅蓝色	40	快
Blue 63	U3000	0.5	0.5	1.1	0.90	1.35	蓝色	600	非常慢
Blue 63	U3000	0.4	1.4	0	0.26	0.38	蓝色	90	
Blue 63	U3000	0.5	1	1	0.45	0.67	蓝色	60	
Blue 63	H2004	0.2	0.51	0.8	0.02	0.51	无	太慢	
Blue 63	H2004	0.1	0.69	0.8	0.01	0.19	无	太慢	
Blue 63	H2003	0.22	0.57	1	0.01	0.38	无	太慢	
GN-169	U3000	0.5	0.5	1	0.71	1.07	蓝色	600	非常慢
GN-169	U3000	0.29	0.59	1	0.35	0.52	蓝色	90	
GN-169	U3000	0.5	3	0	0.12	0.18	蓝色	120	
GN-169	U3000	0.1	0.5	0.6	0.14	0.21	蓝色	30	非常快
GN-169	U3000	0.22	0.54	0.7	0.29	0.43	蓝色	60	快
GN-169	U3000	0.13	0.67	1	0.14	0.21	蓝色	20	非常快
GN-169	H2003	0.5	0.5	1.5	0.01	0.79	蓝色	300	慢
GN-169	H2003	0.5	0.5	1.5	0.01	0.79		300	慢
GN-169	H2004	0.5	0.5	1.5	0.04	1.03	蓝色	90	
GN-169	H2004	0.25	0.3	1.5	0.04	0.86	蓝色	60	
GN-169	H2004	0.5	0.5	1	0.04	1.03	蓝色	60	

GN-2	H2003	0.5	0.5	1.5	0.02	0.93	无	太慢	
GN-2	U3000	0.2	0.54	0.7	0.31	0.47	无	太慢	
I-2GN	H2003	0.5	0.5	1	0.01	0.85		太慢	
I-2GN	U3000	0.52	0.5	1.5	0.80	1.19	绿色	120	
I-2GN	U3000	0.25	0.5	1	0.38	0.57	绿色	180	
I-2GN	U3000	0.5	1	0	0.38	0.57	绿色	120	
I-2GN	U3000	0.2	0.52	0.8	0.29	0.44	绿色	180	
I-2GN	U3000	0.5	0.8	1.2	0.48	0.72	绿色	40	快
I-2GN	U3000 + H2003	0.5	0.25 0.25	1			无	太慢	
I-2GN	U3000 + H2004			1			浅绿色	50	
I-2GN	H2003	0.5	0.5	1.5	0.01	0.85	绿色	300	慢
I-2GN	H2003	0.5	0.5	1.5	0.01	0.85	绿色	300	慢
I-2GN	H2003	0.5	0.5	1	0.01	0.85	浅绿色	120	成薄片
I-2GN	H2004	0.5	0.5	1.5	0.05	1.11	绿色	150	慢
I-2GN	H2004	0.1	0.5	1.3	0.01	0.22	无	150	慢
I-2GN	H2004	0.5	0.5	1	0.05	1.11	绿色	40	成薄片
I-6B	H2004	0.5	0.5	1.5	0.04	1.02	淡浅红色	15	非常快

仅仅使用常规的试验，本领域普通技术人员将意识到，或者能够确定在此所述的本发明的具体实施方案的许多等价物。这样的等价物意欲被包括在权利要求中。

在本说明书中所提到的所有出版物、专利和专利申请在此被全部引入作为参考。对此处的参考文献的引用或讨论将不被解释为承认：其为本发明的现有技术。

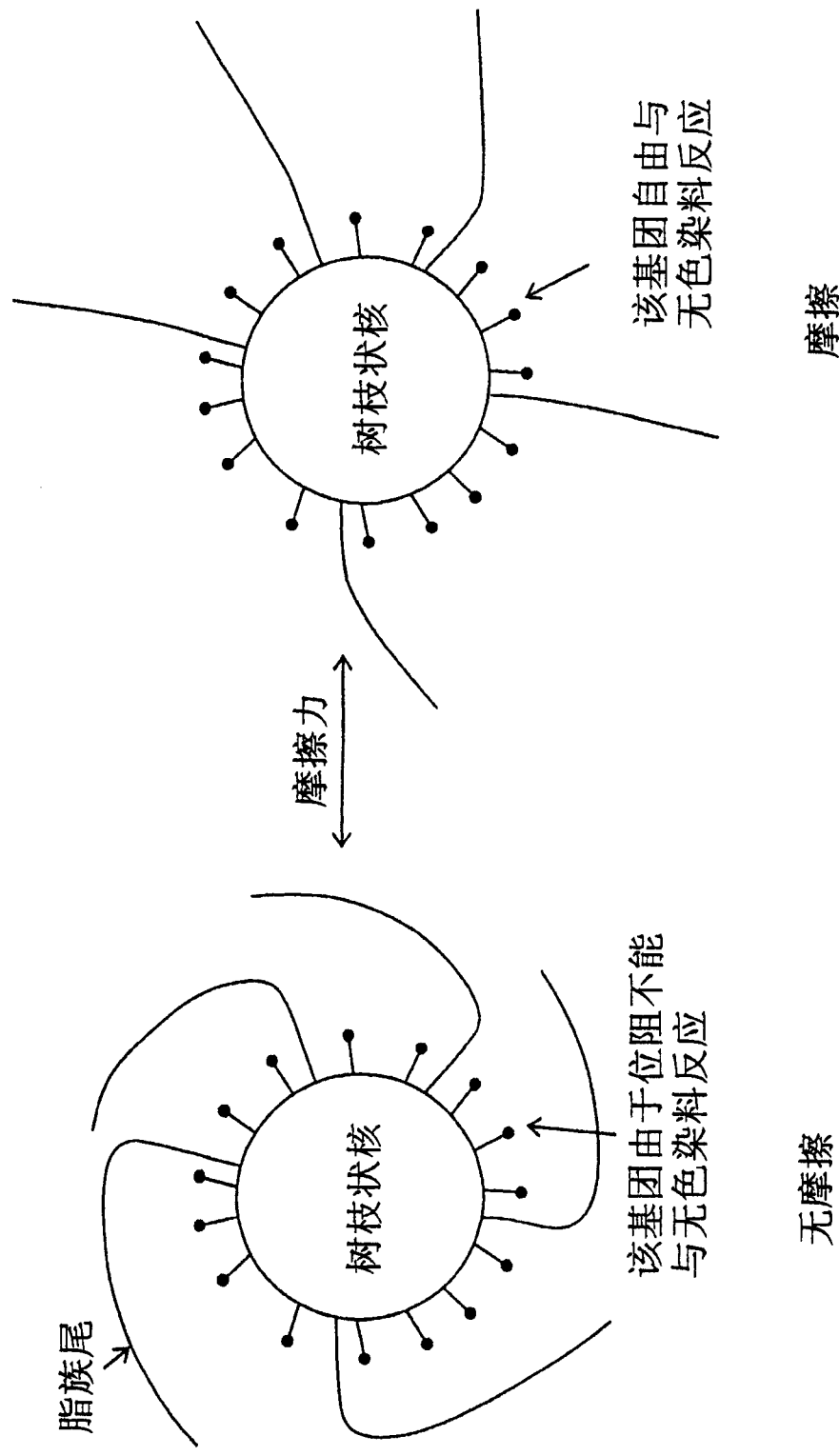


图1