

(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2016-166319

(P2016-166319A)

(43) 公開日 平成28年9月15日 (2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09D 11/17 (2014.01)	C09D 11/17	4 J 0 3 9
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46	A
C09B 11/28 (2006.01)	C09B 11/28	H

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-84537 (P2015-84537)	(71) 出願人	597151921
(22) 出願日	平成27年4月16日 (2015.4.16)		木本 三夫
(31) 優先権主張番号	特願2015-43470 (P2015-43470)		愛知県名古屋市千種区丸山町1の7 1
(32) 優先日	平成27年3月5日 (2015.3.5)	(74) 代理人	100095577
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 小西 富雅
		(74) 代理人	100100424
			弁理士 中村 知公
		(74) 代理人	100188411
			弁理士 阪下 典子
		(72) 発明者	木本 三夫
			名古屋市千種区丸山町1の7 1
		Fターム (参考)	4J039 BC07 BC16 BC20 BC29 BE02
			BE33 CA06 DA02 EA29 GA27

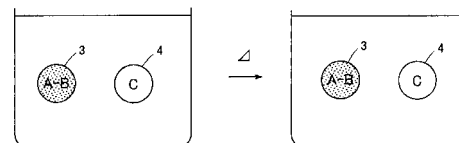
(54) 【発明の名称】 熱消去性インク組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】紙面上に描かれた筆跡等を昇温によって容易に消去できるとともに、インク組成物自体は昇温させても消色し難い熱消去性インク組成物を提供する。

【解決手段】本発明の熱消去性インク組成物は、顕色剤（例えばビスフェノールA等のフェノール性の水酸基を有する化合物）によって発色状態とされたロイコ染料と、前記ロイコ染料に接触して、温度に応じて、前記ロイコ染料の発色状態を消色状態とする反応媒体（例えば脂肪酸エステル化合物）と、前記ロイコ染料と前記反応媒体とを独立した分散質として分散させ、紙面上で消失する水系の分散媒とを含む。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顕色剤によって発色状態とされた染料と、
前記染料に接触して、温度に応じて、前記染料の発色状態を消色状態とする反応媒体と

、
前記染料と前記反応媒体とを独立した分散質として分散させ、紙面上で消失する分散媒と、を含む熱消去性インク組成物。

【請求項 2】

前記顕色剤は電子受容性化合物を含み、前記染料は電子供与性呈色有機化合物を含む、
請求項 1 に記載の熱消去性インク組成物。

10

【請求項 3】

前記電子供与性呈色有機化合物はロイコ染料であり、前記電子受容性化合物はフェノール性水酸基を有する化合物である、請求項 2 に記載の熱消去性インク組成物。

【請求項 4】

前記反応媒体は、熔融状態において前記顕色剤と接触することにより前記染料を消色状態とし、融点においてヒステリシスが得られる有機化合物である、請求項 1 から 3 の何れかに記載の熱消去性インク組成物。

【請求項 5】

前記結晶性有機化合物はアルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物及び酸アミド化合物の少なくとも 1 種である、請求項 4 に記載の熱消去性インク組成物。

20

【請求項 6】

前記染料と前記反応媒体の混合比はモル濃度比で 1 : 0.5 ~ 1 : 10 である、請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の熱消去性インク組成物。

【請求項 7】

前記分散媒は水を含む、請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の熱消去性インク組成物。

【請求項 8】

紙面上で消失する分散媒へ、顕色剤によって発色状態とされた染料を分散させて第 1 の分散液を準備する第 1 のステップと、

前記分散媒へ、染料に接触して、温度に応じて、前記染料の発色状態を消色状態とする
反応媒体を分散させて第 2 の分散液を準備する第 2 のステップと、

30

前記第 1 の分散液と前記第 2 の分散液とを混合する第 3 のステップと、

を含む熱消去性インク組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 のステップは、

前記顕色剤はフェノール性水酸基を有する化合物を含み、前記染料はロイコ染料を含み、
これらを結合させて発色状態としたインク原液を準備するステップと、

前記分散媒は水を含み、包接化合物を形成可能な化合物を第 1 の分散剤として、前記インク原液を前記分散媒へ分散させるステップと

を含み、

40

前記第 2 のステップは、

前記反応媒体はアルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物及び酸アミド化合物の少なくとも 1 種を含み、包接化合物を形成可能な化合物を第 2 の分散剤として、該アルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物及び酸アミド化合物の少なくとも 1 種を前記分散媒へ分散させるステップ、

を含む、請求項 8 に記載の熱消去性インク組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記第 3 のステップにおいて、前記反応媒体が結晶を維持する温度で前記第 1 の分散液と前記第 2 の分散液とが混合される、請求項 8 又は 9 に記載の熱消去性インク組成物の製造方法。

50

【請求項 11】

顕色剤によって発色状態とされた染料と、発色状態を消色状態とする反応媒体と、をグレンミル及び／又はボールミルを用いて紙面上で消失する分散媒へ分散させる熱消去性インク組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱消去性インク組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

従来より、昇温により消去することのできる熱消去性インク組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。この熱消去性インク組成物は、顕色剤によって発色状態とされた染料と、昇温により所定の温度で染料の発色状態を消色状態とする反応媒体との混合物が分散媒に分散されている。このため、紙面上に描かれた筆跡等は、擦過による摩擦熱によって容易に消去することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平7-186588号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記従来の熱消去性インク組成物では、インク組成物自体も昇温によって色が消去するため、車の中や窓際等、温度が高くなる環境に置かれた場合、インク組成物自体が消色してしまい、筆記できなくなるという問題があった。本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであり、紙面上に描かれた筆跡等を昇温によって容易に消去できるとともに、インク組成物自体は昇温させても消色し難い熱消去性インク組成物を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

上記従来の熱消去性インク組成物が昇温によって消色する原因は、発色状態の染料が昇温下で反応媒体と接触するためであると考えられる。本発明者らは、発色状態の染料と反応媒体とを分散媒の中で独立した分散質として分散させておけば、染料と反応媒体との接触が阻止され、消色現象を防げるのではないかと考え、鋭意研究を行った結果、本発明を完成した。

【0006】

すなわち、本発明の熱消去性インク組成物は、顕色剤によって発色状態とされた染料と、前記染料に接触して、温度に応じて、前記染料の発色状態を消色状態とする反応媒体と、前記染料と前記反応媒体とを独立した分散質として分散させ、紙面上で消失する分散媒とを含む。

40

【0007】

本発明の熱消去性インク組成物では、顕色剤によって発色状態とされた染料と、発色状態とされた染料に接触して、温度に応じて、発色状態を消色状態とする反応媒体とが、独立した分散質として分散媒中に分散している。分散媒中の分散質どうしは表面電荷によって互いに反発するため、インク組成物の温度が高くなっても、発色状態の染料と反応媒体とが接触することはない、発色状態の染料の色が消えることはない。

一方、本発明の熱消去性インク組成物によって描かれた筆跡等は、紙面上の分散媒が蒸発したり紙に吸収されたりして消失し、紙面上に残された発色状態の染料と反応媒体とが接触する状態となる。このため、擦過やドライヤー等によって紙面を昇温させれば、両者が反応して、発色状態の染料は消色状態になる。

50

したがって、本発明の熱消去性インク組成物によれば、紙等に描かれた筆跡等を昇温によって消去できるにもかかわらず、インク組成物自体は昇温によっても色が消え難くなる。

【0008】

本発明の熱消去性インク組成物に用いられる顕色剤は電子受容性化合物を含み、染料は電子供与性呈色有機化合物を含むことが好ましい。電子受容性化合物としてはブレンステッド酸やルイス酸を用いることができる。この中でもフェノール性水酸基を有する化合物が特に好適である。また、電子供与性呈色有機化合物は電子受容性化合物である顕色剤から電子を受け取り発色するものであれば特に限定はない。ロイコ染料は、ラクトン環が顕色剤によって開環して鋭敏に発色するため、電子供与性呈色有機化合物として特に好適である。

10

【0009】

本発明の熱消去性インク組成物に用いられる反応媒体は、溶融状態において顕色剤と接触することにより染料を消色状態とし、融点においてヒステリシスが得られる有機化合物が好ましい。ここで、「融点においてヒステリシスが得られる」とは、結晶状態から溶融状態へ変化する温度と、溶融状態から結晶状態へ変化する温度とが異なることを指し、前者の温度が後者の温度より高い。前者は凡そ60℃以下であり、硬質な物質をインクに当接させてこれを人が擦ることにより生じる摩擦熱でインクに含まれる反応媒体は結晶状態から溶融状態に変態する。他方、後者の温度は室温より充分低く設定される。熱によって消去された箇所が、冷却によって再発色することを防ぐためである。

20

融点においてヒステリシスが得られる化合物からなる反応媒体が結晶状態において、当該反応媒体と顕色剤により発色状態となった染料が接触した時、顕色剤と染料との結合状態は維持された状態である。他方、反応媒体が溶融状態となると、顕色剤及び／又は染料との結合状態が溶融状態の反応媒体中において分離され、もって、消色状態となる。

このような反応媒体として、例えば、アルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、酸アミド化合物が挙げられる。

染料と反応媒体の混合比はモル濃度比で1:0.5~1:10であることが好ましい。より好ましくは1:1.5~1:10である。

また、分散媒は水を含むことが好ましい。分散媒に水が含まれていれば、顕色剤によって発色状態とされた染料や反応媒体を溶解することなく分散させることができる。また、本発明の熱消去性インク組成物によって筆記した場合、筆跡から水分が蒸発して紙面に固着し易くなる。

30

【0010】

本発明の熱消去性インク組成物は、次のようにして製造することができる。

すなわち、本発明の第1の局面の熱消去性インク組成物の製造方法は、紙面上で消失する分散媒へ、顕色剤によって発色状態とされた染料を分散させて第1の分散液を準備する第1のステップと、前記分散媒へ、染料に接触して、温度に応じて、前記染料の発色状態を消色状態とする反応媒体を分散させて第2の分散液を準備する第2のステップと、前記第1の分散液と前記第2の分散液とを混合する第3のステップと、を含む方法である。

本発明者の試験結果によれば、発色状態とされた染料が分散された第1の分散液と、反応媒体が分散された第2の分散液とを混合すれば、第1と第2の分散液において共通した分散媒中に染料と反応媒体とが独立した分散質として分散された状態となる。この分散状態は反応媒体の融点より高い温度となっても維持されるので、インクが高い温度環境にさらされても、消色することがない。

40

なお、分散媒は、溶融状態の反応媒体を溶解しないものとする。

【0011】

本発明の熱消去性インク組成物の製造方法において、

第1のステップは、前記顕色剤はフェノール性水酸基を有する化合物を含み、前記染料はロイコ染料を含み、これらを結合させて発色状態としたインク原液を準備するステップと、

50

前記分散媒は水を含み、包接化合物を形成可能な化合物（例えばシクロデキストリン）を第1の分散剤として、前記インク原液を前記分散媒へ分散させるステップとを含み、

前記第2のステップは、前記反応媒体はアルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物及び酸アミド化合物の少なくとも1種を含み、包接化合物を形成可能な化合物（例えばシクロデキストリン）を第2の分散剤として、該アルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物及び酸アミド化合物の少なくとも1種を前記分散媒へ分散させるステップを含むことが好ましい。

【0012】

本発明の熱消去性インク組成物の製造方法においては、第3のステップにおいて、反応媒体が結晶を維持する温度で第1の分散液と前記第2の分散液とが混合されることが好ましい。混合液中において、とくにその攪拌時において、溶解した反応媒体が染料に接触する状態を確実に避けるためである。

10

【0013】

本発明の熱消去性インク組成物は、次のようにしても製造することができる。

すなわち、本発明の第2の局面の熱消去性インク組成物の製造方法は、顕色剤によって発色状態とされた染料と、発色状態を消色状態とする反応媒体と、をグレンミル及び／又はボールミルを用いて紙面上で消失する分散媒へ分散させる方法である。

顕色剤によって発色状態とされた染料と、発色状態を消色状態とする反応媒体と、をグレンミルやボールミルを用いて分散させれば、染料や反応媒体が粉碎されるときに摩擦熱が分散媒へ散逸するため、発色した染料を反応媒体によって消色するために必要な温度まで上がることはない。また、染料や反応媒体が粉碎されたと同時に、分散媒の中に独立した分散質として分散していく。このため、本発明の熱消去性インク組成物をワンステップで製造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】熱消去性インク組成物の原理を示す図である。

【図2】従来の熱消去性インク組成物の加熱前後の模式図である。

【図3】本発明の熱消去性インク組成物の加熱前後の模式図である。

【図4】本発明の熱消去性インク組成物によって文字等が紙面上に描かれた場合の、加熱前後の模式図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0015】

まず、従来から知られた熱消去性インク組成物の原理を説明する。図1はロイコ染料として3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide（クリスタルバイオレットラクトン）を用いた場合の熱消去性インク組成物の原理を示す図である。熱消去性インク組成物内において、ロイコ染料は顕色剤（例えばビスフェノールA）に電子を供与してラクトン環が開環した複合体構造をとっている（図1左側）。この構造においては π 電子の共鳴構造が長くなるため、吸収スペクトルは長波長側に移動して発色する。また、共存する反応媒体が固体状態であれば、発色状態の染料とは作用し得ないため、消色状態になることはない。このインクによって紙面上に描かれた筆跡等は、擦過等によって温度を高くすると、反応媒体が溶融状態となり、反応媒体によって染料と顕色剤との結合が切れて、 π 電子の共鳴構造が短くなり、消色状態となる（図1右側）。

40

【0016】

このような消色現象は、従来の熱消去性インク組成物自体の温度を高くしても起こりうる。従来の熱消去性インク組成物では、図2の左側の図に示すように、顕色剤Bによって発色状態とされた染料Aと、昇温により所定の温度で染料の発色状態を消色状態とする反応媒体Cとが混合状態で分散質1として分散されている。このため、この熱消去性インク組成物自体を所定の温度以上にした場合、図2の右側の図に示すように、反応媒体Cが溶融し、顕色剤Bや染料Aに作用して染料Aが消色状態となった分散質2となるからである。

50

【0017】

これに対して、本発明の熱消去性インク組成物では、図3に示すように、顕色剤Bによって発色状態とされた染料Aと、反応媒体Cとがそれぞれ独立した分散質3及び分散質4として分散媒に分散されている（図3左図）。このため、この分散状態を保ったまま所定の温度以上にしても、反応媒体Cは発色した染料Aとは接触することはない、発色状態の染料Aの色が消えることはない（図3右図）。

一方、本発明の熱消去性インク組成物を用いたボールペン等によって紙面上に記載された場合は、分散媒は蒸発したり、紙に吸収されたりするため、紙面上には図4に示すように、顕色剤で発色した染料からなる分散質3と、反応媒体からなる分散質4とが接触する状態で残留する。そして、擦過やドライヤー等によって加熱されると、反応媒体からなる分散質4が溶融して顕色剤で発色した染料からなる分散質3を消色する。

10

【0018】

分散質3及び分散質4を独立した状態で分散媒に分散させるためには、分散質3を分散媒に分散させた第1の分散液と、分散質4を分散媒に分散させた第2の分散液とを混合すればよい。こうであれば、分散質3と分散質4とが、表面荷電によって反発し、お互い位接触することが防止される。また、第1の分散液や第2の分散液を調製する場合に、分散剤を用いることが好ましい。こうであれば、分散質3や分散質4を分散媒中に容易に分散させることができる。また、それらの分散質表面に吸着した分散剤による保護コロイドとしての効果や表面荷電による斥力によって分散質3と分散質4との接触が防止される。

第1及び第2の分散液に用いられる分散剤は、選択される分散媒及び分散質に応じて任意に選択できる。

20

第1の分散液の分散媒と第2の分散液の分散媒とは紙面上で消失し、第1の分散液と第2の分散液とを混合したときに相手方の分散状態に干渉しないものであれば、任意に選択可能である。

ここに、紙面上で消失するとは、筆記具から分離して紙面上に乗せられたとき紙面への吸収や蒸発等により、紙面上に存在しなくなることを指し、その結果、第1及び第2の分散液の媒質は相互に接触可能となる。なお、紙面とは、筆記対象となる媒体であり、その材質は必ずしも紙に限定されるものでない。

第1の分散液の分散媒が第2の分散液の分散状態に干渉しないとは、第1の分散液の分散媒が第2の分散液の分散質を溶解させたり、凝縮させたりせず、また第2の分散媒とも化学反応を起こさないことをいう。従って、第1及び第2の分散液の分散媒は同一若しくは同種とすることが好ましいが、勿論、上記の機能を有する分散媒であれば、第1の分散液と第2の分散液において異種を採用できる。

30

実施例では第1の分散媒と第2の分散媒としてともに水を採用している。

【0019】

本発明の用いる顕色剤、染料、及び反応媒体としては、従来使用されていた以下の化合物（例えば特開2008-076787に記載の化合物）を用いることができる。

顕色剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物（例えば、モノフェノール化合物、ポリフェノール化合物）や、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、ハロゲン基等が結合したフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。フェノール性水酸基を有する化合物は、ビス型、トリス型フェノールであってもよく、フェノールーアルデヒド縮合樹脂でもよい。さらには、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。

40

【0020】

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romo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、

50

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-ノナン等がある。

10

【0021】

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 $(C_6H_2R^1R^2OH)_2S$ (式中、 R^1 は炭素数1乃至8のアルキル基を示し、 R^2 は水素又は炭素数1乃至8のアルキル基を示す。) 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ため、好適である。

20

前述した少なくとも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〕、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〕、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-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〕、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〕〕、

30

40

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〕〕等が挙げられる。

【0022】

50

前記一般式 (C₆H₂R¹R²OH)₂S 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

【0023】

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。

【0024】

染料としては、ロイコ染料を好適に用いることができる。ロイコ染料としては、トリフェニルメタンフタリド化合物、ジフェニルメタンフタリド化合物、フェニルインドリルフタリド化合物、インドリルフタリド化合物、ジフェニルメタンアザフタリド化合物、フェニルインドリルアザフタリド化合物、フルオラン化合物、スチリノキノリン化合物、ジアザローダミンラクトン化合物等が挙げられ、以下にこれらの化合物を例示する。

20

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-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-(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

30

40

50

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。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。

【００２５】

また、反応媒体としては、染料に接触して、温度に応じて、染料の発色状態を消色状態とするものであればよい。例えば、アルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、酸アミド化合物が挙げられる。その中でも、色濃度－温度の関係においてヒステリシスが得られる結晶性有機化合物であることが好ましい。こうであれば消去された箇所が冷却によって再発色することを防止することができる。

このような大きなヒステリシス特性を示す化合物としてカルボン酸エステル化合物が挙げられる。例えば、分子中に置換芳香族環を含むカルボン酸エステル、無置換芳香族環を含むカルボン酸と炭素数１０以上の脂肪族アルコールのエステル、分子中にシクロヘキシル基を含むカルボン酸エステル、炭素数６以上の脂肪酸と無置換芳香族アルコール又はフェノールのエステル、炭素数８以上の脂肪酸と分岐脂肪族アルコール又はエステル、ジカルボン酸と芳香族アルコール又は分岐脂肪族アルコールのエステル、ケイ皮酸ジベンジル、ステアリン酸ヘプチル、アジピン酸ジデシル、アジピン酸ジラウリル、アジピン酸ジミリスチル、アジピン酸ジセチル、アジピン酸ジステアリル、トリラウリン、トリミリスチン、トリステアリン、ジミリスチン、ジステアリン等が用いられる。

【００２６】

また、炭素数９以上の奇数の脂肪族一価アルコールと炭素数が偶数の脂肪族カルボン酸から得られる脂肪酸エステル化合物、 n －ペンチルアルコール又は n －ヘプチルアルコールと炭素数１０乃至１６の偶数の脂肪族カルボン酸より得られる総炭素数１７乃至２３の脂肪酸エステル化合物も有効である。

具体的には、酢酸 n －ペンタデシル、酪酸 n －トリデシル、酪酸 n －ペンタデシル、カプロン酸 n －ウンデシル、カプロン酸 n －トリデシル、カプロン酸 n －ペンタデシル、カプリル酸 n －ノニル、カプリル酸 n －ウンデシル、カプリル酸 n －トリデシル、カプリル酸 n －ペンタデシル、カプリン酸 n －ヘプチル、カプリン酸 n －ノニル、カプリン酸 n －ウンデシル、カプリン酸 n －トリデシル、カプリン酸 n －ペンタデシル、ラウリン酸 n －ペンチル、ラウリン酸 n －ヘプチル、ラウリン酸 n －ノニル、ラウリン酸 n －ウンデシル、ラウリン酸 n －トリデシル、ラウリン酸 n －ペンタデシル、ミリスチン酸 n －ペンチル、ミリスチン酸 n －ヘプチル、ミリスチン酸 n －ノニル、ミリスチン酸 n －ウンデシル、ミリスチン酸 n －トリデシル、ミリスチン酸 n －ペンタデシル、パルミチン酸 n －ペンチル、パルミチン酸 n －ヘプチル、パルミチン酸 n －ノニル、パルミチン酸 n －ウンデシル、パルミチン酸 n －トリデシル、パルミチン酸 n －ペンタデシル、ステアリン酸 n －ノニル、ステアリン酸 n －ウンデシル、ステアリン酸 n －トリデシル、ステアリン酸 n －ペンタデシル、エイコサン酸 n －ノニル、エイコサン酸 n －ウンデシル、エイコサン酸 n －トリデシル、エイコサン酸 n －ペンタデシル、ベヘニン酸 n －ノニル、ベヘニン酸 n －ウンデシル、ベヘニン酸 n －トリデシル、ベヘニン酸 n －ペンタデシル等が挙げられる。

【００２７】

また、ケトン化合物としては、総炭素数が１０以上の脂肪族ケトン化合物が有効であり、２－デカノン、３－デカノン、４－デカノン、２－ウンデカノン、３－ウンデカノン、４－ウンデカノン、５－ウンデカノン、２－ドデカノン、３－ドデカノン、４－ドデカノン、５－ドデカノン、２－トリデカノン、３－トリデカノン、２－テトラデカノン、２－ペンタデカノン、８－ペンタデカノン、２－ヘキサデカノン、３－ヘキサデカノン、９－

10

20

30

40

50

ヘプタデカノン、2-ペンタデカノン、2-オクタデカノン、2-ノナデカノン、10-ノナデカノン、2-エイコサノン、11-エイコサノン、2-ヘンエイコサノン、2-ドコサノン、ラウロン、ステアロン等が挙げられる。

また、総炭素数が12乃至24のアリールアルキルケトン、例えば、*n*-オクタデカノフェノン、*n*-ヘプタデカノフェノン、*n*-ヘキサデカノフェノン、*n*-ペンタデカノフェノン、*n*-テトラデカノフェノン、4-*n*-ドデカアセトフェノン、*n*-トリデカノフェノン、4-*n*-ウンデカノアセトフェノン、*n*-ラウロフェノン、4-*n*-デカノアセトフェノン、*n*-ウンデカノフェノン、4-*n*-ノニルアセトフェノン、*n*-デカノフェノン、4-*n*-オクチルアセトフェノン、*n*-ノナノフェノン、4-*n*-ヘプチルアセトフェノン、*n*-オクタノフェノン、4-*n*-ヘキシルアセトフェノン、4-*n*-シクロヘキシルアセトフェノン、4-*tert*-ブチルプロピオフェノン、*n*-ヘプタフェノン、4-*n*-ペンチルアセトフェノン、シクロヘキシルフェニルケトン、ベンジル-*n*-ブチルケトン、4-*n*-ブチルアセトフェノン、*n*-ヘキサノフェノン、4-イソブチルアセトフェノン、1-アセトナフトン、2-アセトナフトン、シクロペンチルフェニルケトン等が挙げられる。

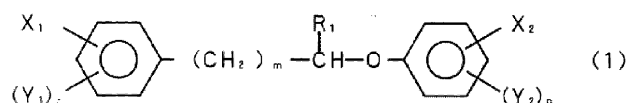
【0028】

また、エーテル化合物としては、総炭素数10以上の脂肪族エーテル化合物が有効であり、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジウンデシルエーテル、ジドデシルエーテル、ジトリデシルエーテル、ジテトラデシルエーテル、ジペンタデシルエーテル、ジヘキサデシルエーテル、ジオクタデシルエーテル、デカンジオールジメチルエーテル、ウンデカンジオールジメチルエーテル、ドデカンジオールジメチルエーテル、トリデカンジオールジメチルエーテル、デカンジオールジエチルエーテル、ウンデカンジオールジエチルエーテル等が挙げられる。

【0029】

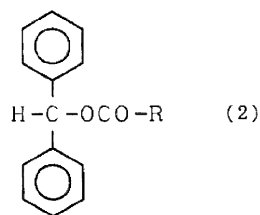
更に、反応媒体としてより好適には、特開2006-137886号公報に記載される下記一般式(1)や、特開2006-188660号公報に記載される下記一般式(2)で示される化合物が用いられる。

【化1】



〔式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 m は0～2の整数を示し、 X_1 、 X_2 のいずれか一方は $-(CH_2)_nOCOR_2$ 又は $-(CH_2)_nCOOR_2$ 、他方は水素原子を示し、 n は0～2の整数を示し、 R_2 は炭素数4以上のアルキル基又はアルケニル基を示し、 Y_1 及び Y_2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、メトキシ基、又は、ハロゲンを示し、 r 及び p は1～3の整数を示す。〕

【化2】



〔式中、 R は炭素数8以上のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕

【0030】

前記式(1)で示される化合物のうち、 R_1 が水素原子の場合、より広いヒステリシス幅を有する可逆熱変色性組成物が得られるため好適であり、更に R_1 が水素原子であり、

且つ、 m が0の場合がより好適である。

また、前記式(2)中のRは炭素数8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10～24のアルキル基、更に好ましくは炭素数12～22のアルキル基である。

【0031】

以下、本願発明の熱消去性インク組成物を具体的に記載した実施例について説明する。
(実施例1)

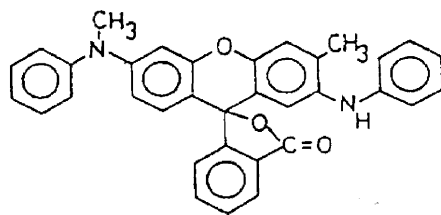
実施例1の熱消去性インク組成物は以下の方法によって製造する。

1) 第1分散液の調製(第1のステップ)

ロイコ染料としてPSD-150(日本曹達株式会社製)を5gと、顕色剤としてビスフェノールA 5gを混合機で粉碎混合した後、第1の分散剤としてシクロデキストリン1gを水300mlに溶解した液の中に投入し、攪拌混合することにより、黒色に発色した第1の分散液を調製する。

10

【化3】



PSD-150

20

2) 第2分散液の調製(第2のステップ)

反応媒体としてMARK-Ao50(n-octadecyl 3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate) 3g粉碎して得た粉体を、分散剤としてシクロデキストリン0.5gを水300mlに溶解した液の中に投入し、攪拌混合することにより第2の分散液を調製する。

3) 第3のステップ

上記のようにして得られた第1の分散液300mlと、第2の分散液100mlとを混合攪拌して実施例1の熱消去性インク組成物を得る。

30

【0032】

<評価>

上記のようにし得られた熱消去性インク組成物をボールペン用の軸体に注入し、ボールペン本体に装着してボールペンとした。このボールペンを恒温槽内に載置し、70℃で5時間の加熱し、加熱前後における色の変化を目視により判定する。その結果、加熱前後における色の変化は認められない。

その後、当該ボールペンを用いて汎用のコピー紙に文字を書き、その後、文字を摩擦することにより、文字の色が消失する。

【0033】

この発明は上記発明の実施の態様及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

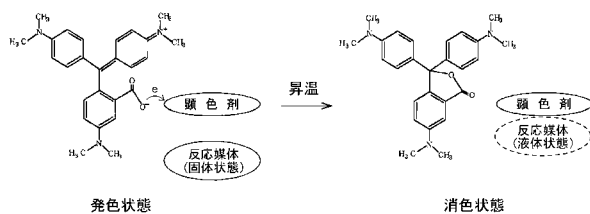
40

【符号の説明】

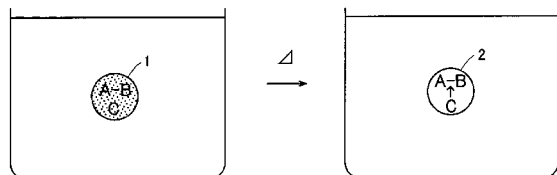
【0034】

3, 4…分散質

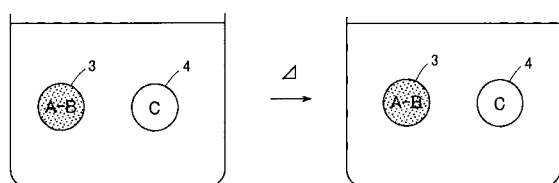
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

