



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I655248 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：104104086

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 06 日

(51)Int. Cl. : C09B67/08 (2006.01)

C09D11/037 (2014.01)

C09D11/17 (2014.01)

C09K9/02 (2006.01)

B41M5/337 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/06 日本

2014-020878

2014/12/11 日本

2014-250568

(71)申請人：日商百樂墨水股份有限公司(日本) THE PILOT INK CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小野義明 ONO, YOSHIAKI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 201120154A1

EP 1657073A2

JP 3-147886A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 48 頁

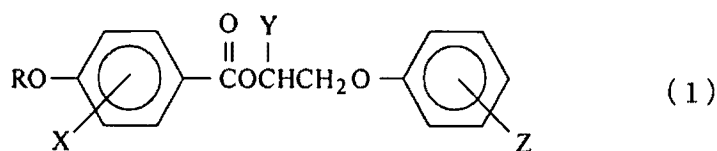
(54)名稱

感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料

(57)摘要

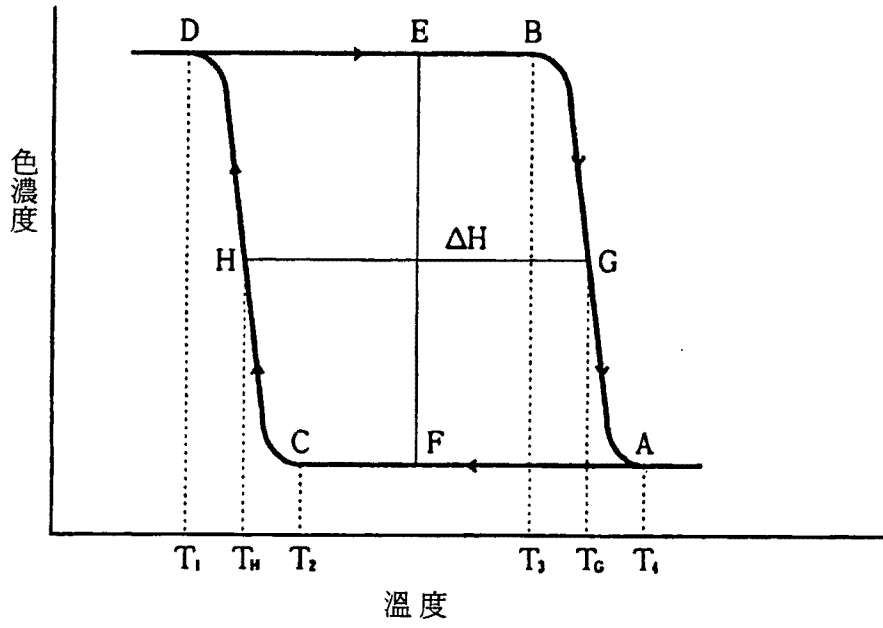
提供一種可有效顯現可互變地記憶保持色彩之特性且得以適用於多種領域之感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。一種感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，該感溫變色性色彩記憶性組成物含有：成分(a)，係由電子供給性呈色性有機化合物所構成；成分(b)，係由電子受容性化合物所構成；及成分(c)，係作為控制前述成分(a)與前述成分(b)之呈色反應的反應介質，由下述式(1)所示酯化合物所構成。

[化1]



(式中，R 表示碳數 3 至 18 之烷基、碳數 3 至 18 之脂肪族醯基中之任一者，X 表示氫原子、碳數 1 至 3 之烷基、碳數 1 或 2 之烷氧基、鹵素原子中之任一者，Y 表示氫原子、甲基中之任一者，Z 表示氫原子、碳數 1 至 4 之烷基、碳數 1 或 2 之烷氧基、鹵素原子中之任一者)。

指定代表圖：



符號簡單說明：

T_1 . . . 完全發色溫度

T_2 . . . 發色開始溫度

T_3 . . . 消色開始溫度

T_4 . . . 完全消色溫度

ΔH . . . 遲滯幅度

圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於一種感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。更詳細來說，係有關於一種可藉由溫度變化顯示大幅的遲滯特性，呈現發色與消色之可逆變色，即使去除變色所需之熱或冷熱之適用後，仍可互變地且可逆地保持著色狀態與消色狀態中之任一者的感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。

【先前技術】

發明背景

[0002]關於此種感溫變色性色彩記憶性材料，本申請人以前已曾提議(例如參照專利文獻1至6)。

如習知之可逆熱變色性材料，係以變色溫度為界在其前後變色，而在變色前後之兩狀態中，在常溫區域下僅可存在特定一者之狀態，另一者之狀態雖可在其狀態顯現所需之熱或冷熱適用期間維持呈現，然而當熱或冷熱之適用一旦消失，便恢復至常溫區域下呈現之狀態，與此類型相較下，前述感溫變色性色彩記憶性材料在常溫區域中可選

擇性地保持比變色溫度更低溫側的顏色或更高溫側的顏色之其中一者，並且可因應需求藉由適用熱或冷熱而互變地保持，是以可適用在感熱記錄材料、玩具、印刷領域等多種領域。

先前技術文獻

專利文獻

[0003] 專利文獻1：特開2005-1369號公報

專利文獻2：特開2006-137886號公報

專利文獻3：特開2006-188660號公報

專利文獻4：特開2008-280523號公報

專利文獻5：國際公開第2010/131684號冊子

專利文獻6：國際公開第2012/046837號冊子

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0004] 此種色彩記憶性效果係適用從可控制呈色反應之酯類所選出之化合物當中特定化合物來作為構成成分之系統而顯現者。

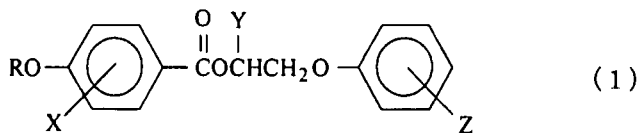
本發明針對可成為使前述色彩記憶性效果顯現之反應介質的化合物進行追究，目的在於提高反應介質之選擇自由度，進而提高此種感溫變色性色彩記憶性材料之利用度。用以解決課題之手段

[0005] 本發明人發現在適用具有特定結構之酯化合物作為呈色反應之反應介質的系中，可顯示大幅的遲滯幅度

(ΔH)之熱變色特性而顯現出有效的色彩記憶性，進而完成本發明。

本發明係有關於一種感溫變色性色彩記憶性組成物，其含有：成分(a)，係由電子供給性呈色性有機化合物所構成；成分(b)，係由電子受容性化合物所構成；及成分(c)，係作為控制前述成分(a)與前述成分(b)之呈色反應的反應介質，由下述式(1)所示酯化合物所構成；

[化1]



(式中，R表示碳數3至18之烷基、碳數3至18之脂肪族醯基中之任一者，X表示氫原子、碳數1至3之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者，Y表示氫原子、甲基中之任一者，Z表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者)。

更以內包前述感溫變色性色彩記憶性組成物而成之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料為主旨。

發明效果

[0006]本發明之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料係可引發發色與消色之可逆變色者，在該可逆變色之際，於色濃度-溫度曲線方面會顯示大幅的遲滯幅度(ΔH)，引發發色與消色之可逆變色，因而可有效地顯現下述特性：將比變色溫度更低溫側之顏色與更高溫側之顏色兩者予以可互

變地記憶保持，及因應需求藉由適用熱或冷熱而使任一顏色可逆地重現並予以記憶保持，所以可提供一種得以適用於感熱記錄材料、玩具、裝飾、示溫、教習元素、印刷領域等多種領域的感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。

【圖式簡單說明】

[0007]圖1係說明本發明之感溫變色性色彩記憶性組成物之色濃度-溫度曲線中之遲滯特性的圖表。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0008]以下將依據以圖1之色濃度-溫度曲線表示之圖表，說明本發明之感溫變色性色彩記憶性組成物及使用其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(具有色彩記憶性之可逆熱變色性組成物及使用其之具有色彩記憶性的可逆熱變色性微膠囊顏料)的遲滯特性。

圖1中，縱軸表示色濃度，橫軸表示溫度。溫度變化所致之色濃度隨箭頭而變化。在此，A係表示達到完全消色狀態之溫度 T_4 (以下稱為完全消色溫度)下之濃度的點，B係表示可保持完全發色狀態之溫度 T_3 (以下稱為消色開始溫度)下之濃度的點，C係表示可保持完全消色狀態之溫度 T_2 (以下稱為發色開始溫度)下之濃度的點，D係表示達到完全發色狀態之溫度 T_1 (以下稱為完全發色溫度)下之濃度的點。

變色溫度區域為前述 T_1 與 T_4 間之溫度區， T_2 與 T_3 間之溫

度區為實質變色溫度區，即可保持著色狀態或消色狀態中之任一狀態的溫度區。

[0009]具體來說，藉由將處於消色狀態之可逆熱變色性微膠囊顏料冷卻至發色開始溫度以下之溫度，即可使得朝發色狀態之變化開始，而藉由冷卻至完全發色溫度以下之溫度則可達到完全的發色狀態，只要不將可逆熱變色性微膠囊顏料之溫度提高至消色開始溫度，便可維持其狀態。

[0010]又，藉由對處於發色狀態之可逆熱變色性微膠囊顏料加諸以摩擦等所生成之熱，使其加熱至消色開始溫度以上之溫度，即可使得朝消色狀態之變化開始，而藉由加熱至完全消色溫度以上之溫度，則可達到完全的消色狀態，只要不將可逆熱變色性微膠囊顏料之溫度降低至發色開始溫度，便可維持其狀態。

[0011]又，線段EF之長度為表示變色對比之尺度，線段HG之長度為表示遲滯程度之溫度幅度(以下，遲滯幅度表記為 ΔH)，該 ΔH 值愈大，愈容易保持變色前後之各狀態。可保持變色前後之各狀態的 ΔH 值為 8°C 以上，具體來說為 8°C 至 80°C 之範圍。在此， T_4 與 T_3 之差或 T_2 與 T_1 之差的 Δt 係表示變色敏銳性之尺度，實用上來說，理想為 1°C 至 15°C 之範圍，較理想為 1°C 至 10°C 之範圍。

此外，為了使變色前後之兩狀態中在常溫區域下僅存在特定一者之狀態，完全消色溫度(T_4)在 40°C 以上為佳，在 50°C 以上較佳，在 60°C 以上更佳。發色開始溫度(T_2)在 0°C 以下為佳，在 -5°C 以下較佳，在 -10°C 以下更佳。

[0012]本發明中之成分(a)、(b)及(c)之構成比率受色濃度、變色溫度、變色形態或各成分種類左右，一般來說，可獲得期望特性之成分比係以相對於成分(a)1份計，成分(b)理想為0.1~50份，較理想為0.5~20份，成分(c)理想為1~800份，較理想為5~200份之範圍(前述比率均為質量基準)。

又，各成分可各自組合2種以上使用，並可在不阻礙功能的範圍內添加抗氧化劑、紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、溶解助劑等。

[0013]以下，將就(a)、(b)及(c)之各成分具體例示化合物。

就本發明之成分(a)即電子供給性呈色性有機化合物，可列舉酞內酯化合物、螢光黃母體化合物、苯乙烯基喹啉化合物、二氮雜玫瑰紅化合物、吡啶化合物、喹啉化合物、雙喹啉化合物等，該等中以酞內酯化合物及螢光黃母體化合物為佳。就酞內酯化合物而言，舉例如有二苯甲烷酞內酯化合物、苯基吡啶基酞內酯化合物、吡啶基酞內酯化合物、二苯甲烷氮雜酞內酯化合物、苯基吡啶基氮雜酞內酯化合物及其等之衍生物等，該等中又以苯基吡啶基氮雜酞內酯化合物以及其等之衍生物為佳。又，就螢光黃母體化合物而言，舉例如有胺基螢光黃母體化合物、烷氧基螢光黃母體化合物及其等之衍生物。

[0014]以下將例示電子供給性呈色性有機化合物。

3,3-雙(p-二甲胺基苯基)-6-二甲胺基酞內酯、

- 3-(4-二乙胺基苯基)-3-(1-乙基-2-甲吡啶-3-基)酞內酯、
3,3-雙(1-正丁基-2-甲吡啶-3-基)酞內酯、
3,3-雙(2-乙氧基-4-二乙胺基苯基)-4-氮雜酞內酯、
3-[2-乙氧基-4-(N-乙基苯胺基)苯基]-3-(1-乙基-2-甲吡
啶-3-基)-4-氮雜酞內酯、
3,6-二苯基胺基螢光黃母體、
3,6-二甲氧基螢光黃母體、
3,6-二正丁氧基螢光黃母體、
2-甲基-6-(N-乙基-N-對甲苯胺基)螢光黃母體、
3-氯-6-環己胺基螢光黃母體、
2-甲基-6-環己胺基螢光黃母體、
2-(2-氯胺基)-6-二丁胺基螢光黃母體、
2-(2-氯苯胺基)-6-二-正丁胺基螢光黃母體、
2-(3-三氟甲基苯胺基)-6-二乙胺基螢光黃母體、
2-(N-甲基苯胺基)-6-(N-乙基-N-對甲苯胺基)螢光黃母
體、
1,3-二甲基-6-二乙胺基螢光黃母體、
2-氯-3-甲基-6-二乙胺基螢光黃母體、
2-苯胺基-3-甲基-6-二乙胺基螢光黃母體、
2-苯胺基-3-甲氧基-6-二乙胺基螢光黃母體、
2-苯胺基-3-甲基-6-二-正丁胺基螢光黃母體、
2-苯胺基-3-甲氧基-6-二-正丁胺基螢光黃母體、
2-萘胺基-3-甲基-6-二乙胺基螢光黃母體、
1,2-苯并-6-二乙胺基螢光黃母體、

- 1,2-苯并-6-(N-乙基-N-異丁胺基)螢光黃母體、
- 1,2-苯并-6-(N-乙基-N-異戊胺基)螢光黃母體、
- 2-(3-甲氧基-4-十二烷氧苯乙烯基)喹啉、
- 螺環[5H-(1)苯并哌喃基(2,3-d)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3'-酮、
- 2-(二乙胺基)-8-(二乙胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌喃基(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、
- 2-(二-正丁胺基)-8-(二-正丁胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌喃基(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、
- 2-(二-正丁胺基)-8-(二乙胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌喃基(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、
- 2-(二-正丁胺基)-8-(N-乙基-N-i-戊胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌喃基(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、
- 2-(二丁胺基)-8-(二戊胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌喃基(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)-異苯并呋喃]-3-酮、
- 3-(2-甲氧基-4-二甲胺基苯基)-3-(1-丁基-2-甲吡啶-3-基)-4,5,6,7-四氫酞內酯、
- 3-(2-乙氧基-4-二乙胺基苯基)-3-(1-乙基-2-甲吡啶-3-基)-4,5,6,7-四氫酞內酯、
- 3-(2-乙氧基-4-二乙胺基苯基)-3-(1-戊基-2-甲吡啶-3-基)-4,5,6,7-四氫酞內酯、
- 4,5,6,7-四氫-3-[4-(二甲胺基)-2-甲基苯基]-3-(1-乙基-2-甲基-1H-吡啶-3-基)-1(3H)-異苯并呋喃、
- 3',6'-雙[苯基(2-甲基苯基)胺基]-螺環[異苯并呋喃

-1(3H),9'-[9H]吡啶]-3-酮、

3',6'-雙[苯基(3-甲基苯基)胺基]-螺環[異苯并吡啶]

-1(3H),9'-[9H]吡啶]-3-酮、

3',6'-雙[苯基(3-乙基苯基)胺基]-螺環[異苯并吡啶]

-1(3H),9'-[9H]吡啶]-3-酮、

4-[2,6-雙(2-乙氧基苯基)-4-吡啶基]-N,N-二甲基苯胺、

2-(4'-二甲胺基苯基)-4-甲氧基-喹啉、

4,4'-(伸乙基二氧基)-雙[2-(4-二乙胺基苯基)喹啉]

[0015]而，就螢光黃母體化合物而言，除了形成吡啶環之苯基上具有取代基之前述化合物以外，亦可為形成吡啶環之苯基上具有取代基且形成內酯環之苯基上亦具取代基(例如，甲基等烷基、氯基等鹵素原子)之化合物。

[0016]就成分(b)即電子受容性化合物來說，舉例如有具有活性質子之化合物群、偽酸性化合物群(非酸，但在組成物中係作為酸起作用使成分(a)發色之化合物群)及具有電洞之化合物群等。

[0017]就具有活性質子之化合物來說，舉例如有：具有苯酚性羥基之化合物及其金屬鹽、羧酸及其金屬鹽且理想為芳香族羧酸、碳數2~5之脂肪族羧酸及其等之金屬鹽、酸性磷酸酯及其金屬鹽以及唑系化合物及其衍生物且理想為1,2,3-三唑及其衍生物，從可顯現有效的熱變色特性的觀點來看，該等中又以具有苯酚性羥基之化合物為佳。具有苯酚性羥基之化合物中廣泛包含有單苯酚化合物至聚苯酚化合物，其中更亦包含雙型、參型苯酚等及苯酚-醛縮合樹

脂等。具有苯酚性羥基之化合物中，又以至少具有2以上苯環者或具有雙羥苯基硫醚結構者為佳。又，該等化合物可具有取代基，就取代基來說，舉例有烷基、芳基、醯基、烷氧羰基、羧基及其酯或胺基、鹵素基等。又，具有活性質子之化合物為金屬鹽時，就其金屬鹽所含之金屬來說，可列舉如鈉、鉀、鈣、鋅、鋯、鋁、鎂、鎳、鈷、錫、銅、鐵、鈳、鈦、鉛及鉬等。就具有苯酚性羥基之化合物來說，有單苯酚類至聚苯酚類，此外可列舉具有烷基、芳基、醯基、烷氧羰基、羧基及其酯或胺基、鹵素基等作為其取代基者及雙型、參型苯酚等苯酚-醛縮合樹脂等。又，亦可為具有前述苯酚性羥基之化合物的金屬鹽。

[0018]以下列舉具有苯酚性羥基之化合物的具體例。

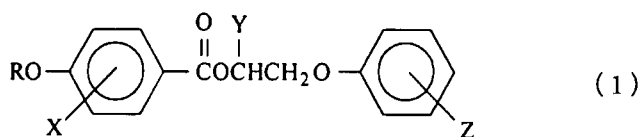
苯酚、鄰甲酚、三級丁基兒茶酚、壬苯酚、正辛苯酚、正十二苯酚、正十八苯酚、對氯苯酚、對溴苯酚、鄰苯苯酚、對羥安息香酸正丁酯、對羥安息香酸正辛酯、間苯二酚、沒食子酸十二酯、4,4-二羥二苯基砜、雙(4-羥苯基)硫醚、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)正丁烷、1,1-雙(4-羥苯基)正戊烷、1,1-雙(4-羥苯基)正己烷、1,1-雙(4-羥苯基)正庚烷、1,1-雙(4-羥苯基)正辛烷、1,1-雙(4-羥苯基)正壬烷、1,1-雙(4-羥苯基)正癸烷、1,1-雙(4-羥苯基)正十二烷、1,1-雙(4-羥苯基)-2-甲基丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3-甲基丁烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3-甲基戊烷、1,1-雙(4-羥苯基)-2,3-二甲基戊烷、1,1-雙(4-羥苯基)-2-乙基丁烷、1,1-雙(4-羥苯基)-2-乙基己烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3,7-

二甲基辛烷、1-苯基-1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)正丁烷、2,2-雙(4-羥苯基)正戊烷、2,2-雙(4-羥苯基)正己烷、2,2-雙(4-羥苯基)正庚烷、2,2-雙(4-羥苯基)正辛烷、2,2-雙(4-羥苯基)正壬烷、2,2-雙(4-羥苯基)正癸烷、2,2-雙(4-羥苯基)正十二烷、2,2-雙(4-羥苯基)乙基丙酸酯、2,2-雙(4-羥苯基)-4-甲基戊烷、2,2-雙(4-羥苯基)-4-甲基己烷、2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-羥-3-甲基苯基)丙烷。

[0019] 成分(c)係作為控制成分(a)與成分(b)之呈色反應的反應介質發揮功能。

[0020] 本發明使用之成分(c)為下述式(1)所示之酯化合物，可藉由烷氧基安息香酸與苯氧基乙醇或苯氧基丙醇之反應等獲得。

[化2]



前述式中之R表示碳數3至18之烷基、碳數3至18之脂肪族醯基中之任一者，理想是表示碳數4至14之烷基、碳數6至16之脂肪族醯基，較理想是表示碳數4至12之烷基、碳數8至14之脂肪族醯基中之任一者。

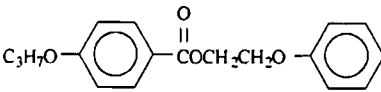
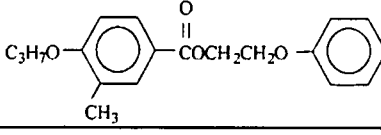
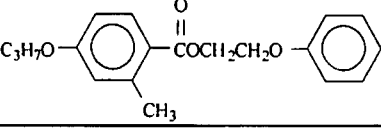
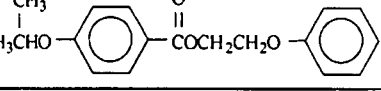
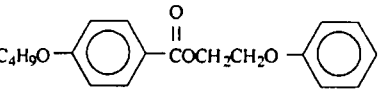
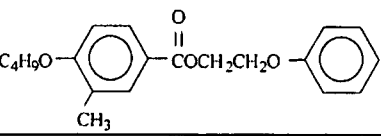
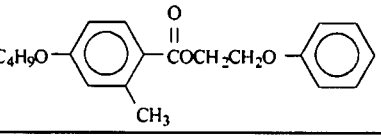
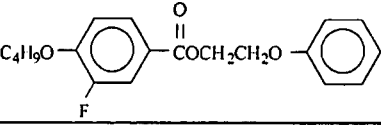
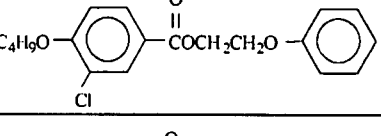
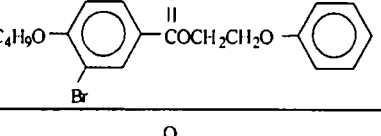
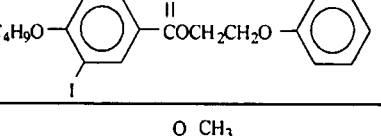
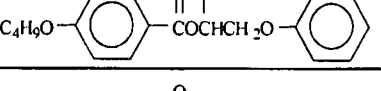
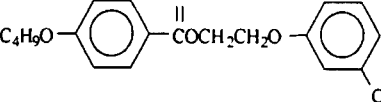
X表示氫原子、碳數1至3之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者，理想是表示氫原子、甲基、甲氧基中之任一者。

Y表示氫原子、甲基中之任一者，理想是表示氫原子。

Z表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者，理想是表示氫原子、甲基、甲氧基中之任一者，較理想是表示氫原子。

[0021]前述式(1)所示之酯化合物具體例示於下。

[化3]

化合物 1	
化合物 2	
化合物 3	
化合物 4	
化合物 5	
化合物 6	
化合物 7	
化合物 8	
化合物 9	
化合物 10	
化合物 11	
化合物 12	
化合物 13	

[0022][化4]

化合物 14	
化合物 15	
化合物 16	
化合物 17	
化合物 18	
化合物 19	
化合物 20	
化合物 21	
化合物 22	
化合物 23	
化合物 24	
化合物 25	
化合物 26	

[0023][化5]

化合物 27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 29	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 30	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 31	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 32	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$
化合物 33	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$
化合物 34	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 36	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$
化合物 37	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$

[0024][化6]

化合物 38	
化合物 39	
化合物 40	
化合物 41	
化合物 42	
化合物 43	
化合物 44	
化合物 45	
化合物 46	
化合物 47	
化合物 48	
化合物 49	

[0025][化7]

化合物 50	
化合物 51	
化合物 52	
化合物 53	
化合物 54	
化合物 55	
化合物 56	
化合物 57	

[0026] 前述酯化合物可獲得與習知之感溫變色性色彩記憶性組成物所使用的酯化合物相同程度之大幅的遲滯幅度，且可選擇性地保持比變色溫度區更低溫側之顏色及更高溫側之顏色中之任一者的功能優異，對於各種用途之應用性亦佳。

[0027] 本發明之組成物中可併用二種以上結構相異之成分(c)來使用。又，亦可併用其他酯類、醇類、羧酸類、酮類、醯胺類等，在併用成分(c)之情況下，其中宜併用化學性狀類似的酯類。

[0028] (a)、(b)及(c)之三成分亦可使其內包於微膠囊而

形成感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，藉由以膠囊膜壁進行保護，即使與酸性物質、鹼性物質或過氧化物等化學活性的物質或其他溶劑成分相接觸，理所當然既不會使其功能降低，還可提升耐熱穩定性。

[0029]此外，亦可藉由於微膠囊顏料表面因應目的設置輔助的樹脂被膜賦予耐久性或將表面特性改質以供於實用。

[0030]微膠囊顏料平均粒徑以 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 為佳， $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 較佳， $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 更佳，藉由使微膠囊顏料纖平均粒徑在此範圍內，可提升實用性。

而，平均粒徑、粒度分布之測定例如可使用雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置[(股)堀場製作所製；LA-300]進行測定，以其數值為依據以體積基準算出平均粒徑(中徑)來決定。

藉由微膠囊顏料之平均粒徑在 $50 \mu\text{m}$ 以下，在混合至印墨、塗料或熱可塑性樹脂中時可維持分散穩定性或加工適性。

又，藉由平均粒徑在 $0.1 \mu\text{m}$ 以上，可顯示高濃度的發色性。

[0031]又，與未將微膠囊顏料微粒子化之情況相較下，藉由將微膠囊顏料微粒子化可擴大 ΔH 值。

[0032]構成微膠囊顏料之內包物與壁膜之構成比以內包物：壁膜 = $7:1 \sim 1:1$ (質量比)之範圍為有效，藉由使內包物與壁膜之構成比在前述範圍內，可防止發色時之色濃

度及鮮明性的降低。理想是內包物：壁膜 = 6 : 1 ~ 1 : 1 (質量比)。

[0033] 微膠囊化之方法有自習知即公知之使用異氰酸酯的界面聚合法、三聚氰胺-福馬林等原位(in Situ)聚合法、液中硬化被覆法、從水溶液之相分離法、從有機溶媒之相分離法、融解分散冷卻法、氣中懸浮被覆法、噴霧乾燥法等，可因應用途適當選擇。

[0034] 而，亦可於微膠囊顏料摻混一般的染料或顏料(非熱變色性)，製成可呈現從有色(1)到有色(2)之變色舉動者。

[0035] 感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料可因應需求分散至含有添加劑之媒液中而製成感溫變色性色彩記憶性液狀組成物。就此種組成物之具體例來說，可列舉：(i)使用於網版印刷、平版印刷、彩色印刷、凹版印刷、塗佈機、移印等之印刷印墨；(ii)使用於刷塗、噴霧塗裝、靜電塗裝、電鍍塗裝、流動塗膜、輥塗、浸漬塗裝等之塗料；(iii)標示筆用、圓珠筆用、萬年筆用、墨筆用等筆記具用印墨；(iv)塗佈具用印墨；(v)色料；(vi)化妝材料；及(vii)纖維用著色液等。

[0036] 在一實施形態中，相對於該感溫變色性色彩記憶性液狀組成物之總質量，感溫變色性色彩記憶性液狀組成物理想上可含有5~40質量%之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，較理想上可含有10~40質量%，更理想為含有10~30質量%。藉由微膠囊顏料之含量在上述範圍，可達

成期望的發色濃度，更可防止印墨流出性之降低等。

[0037]就添加劑來說，可列舉樹脂、交聯劑、硬化劑、乾燥劑、可塑劑、黏度調整劑、分散劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、光穩定劑、沉降防止劑、平滑劑、膠化劑、消泡劑、消光劑、滲透劑、pH調整劑、發泡劑、耦合劑、保濕劑、防霉劑、防腐劑、防鏽劑等。

[0038]就媒液而言，可列舉含有有機溶劑之油性媒液、或含有水及因應需求的有機溶劑之水性媒液。

[0039]就有機溶劑而言，可列舉乙醇、丙醇、丁醇、甘油、山梨醇、三乙醇胺、二乙醇胺、單乙醇胺、乙二醇、二乙二醇、硫二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、丁二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、丙二醇單丁基醚、乙二醇單甲基醚醋酸酯、環丁砜、2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等。

[0040]就筆記具用印墨組成物來說，舉例如有：媒液中含有剪切減黏性給予劑的剪切減黏性印墨組成物、及媒液中含有水溶性高分子凝聚劑可使顏料懸浮成和緩的凝聚狀態的凝聚性印墨組成物。

[0041]藉由含有剪切減黏性給予劑，可抑制顏料之凝聚、沉降，同時可抑制筆跡滲出，因此可形成良好的筆跡。此外，將印墨組成物充填於圓珠筆時，可防止不使用時從圓珠與筆嘴間隙的印墨洩漏，或可防止筆記前端部以向上方式(直立狀態)放置之情況下的印墨組成物逆流。

[0042]就剪切減黏性給予劑來說，可例示如：黃原膠、威蘭膠(welan gum)、構成單醣為葡萄糖與半乳糖之有機酸修飾異元多醣體的琥珀醯聚糖(平均分子量約100萬至800萬)、瓜爾膠、刺槐豆膠及其衍生物、羥乙基纖維素、海藻酸烷基酯類、以甲基丙烯酸之烷基酯為主成分且重量平均分子量10萬~15萬之聚合物、葡甘露聚糖、具有藉由寒天或紅藻膠等海藻萃取之膠化能的增稠多醣類、苯亞甲基山梨醇及苯亞甲基木糖醇或該等之衍生物、交聯性丙烯酸聚合物、無機質微粒子、聚甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯、聚乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、脂肪酸醯胺等HLB值為8~12之非離子性界面活性劑、二烷基或二烯基磺琥珀酸脂鹽類、N-烷基-2-吡咯啉酮與陰離子界面活性劑之混合物、聚乙烯醇與丙烯酸性樹脂之混合物。

[0043]就水溶性高分子凝聚劑，可列舉聚乙烯吡咯啉酮、聚環氧乙烷、水溶性多醣類等。

[0044]就水溶性多醣類，可列舉紫雲英樹膠、瓜爾膠、聚三葡萄糖、環糊精、水溶性纖維素衍生物等，就水溶性纖維素衍生物之具體例則可列舉甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素等。

[0045]藉由與高分子凝聚劑一起併用側鏈具有羧基之梯形高分子分散劑及有機氮硫化合物，可提升由高分子凝聚劑而得之微膠囊顏料之微弱的凝聚物分散性。

[0046]就側鏈具有羧基之梯形高分子分散劑來說，只要是側鏈具有多數羧基之梯形高分子化合物即無特別限定，以側鏈具有多數羧基之丙烯酸高分子化合物為宜，例示如日本Lubrizol公司製商品名：SOLSPERSE 43000。

[0047]有機氮硫化合物在將印墨組成物充填於筆記具供於實用時，可進一步抑制因振動所造成的微膠囊顏料之沉降。此乃是因為可藉由側鏈具有羧基之梯形高分子分散劑讓微膠囊顏料之微弱的凝聚物分散之分散性進一步提升所致。

[0048]就有機氮硫化合物，可使用選自噻唑化合物、異噻唑化合物、苯并噻唑化合物及苯并異噻唑化合物之化合物。

[0049]就有機氮硫化合物具體來說，可使用選自2-(4-噻唑基)-苯并咪唑(TBZ)、2-(硫氰酸鹽甲硫基)-1,3-苯并噻唑(TCMTB)、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮中之一種或二種以上化合物，理想上可使用選自2-(4-噻唑基)-苯并咪唑(TBZ)、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮中之一種或二種以上化合物。

[0050]就有機氮硫化合物而言，可例示(股)Permachem Asia製商品名：TOPSIDE 88、同133、同170、同220、同288、同300、同400、同500、同600、同700Z、同800、同950；北興產業(股)製商品名：HOKUSTAR HP、同E50A；及HOKUSIDE P200、同6500、同7400、同MC、同369、同R-150。

[0051]而，側鏈具有羧基之梯形高分子分散劑與有機氮

硫化化合物之質量比率以1:1~1:10為佳，1:1~1:5較佳。藉由滿足前述範圍，可充分顯現微膠囊顏料之微弱的凝聚物分散性及振動所致之微膠囊顏料的沉降抑制。

[0052]此外，藉由添加水溶性樹脂，可賦予顏料之筆跡對於紙面的固著性及黏性。該水溶性樹脂組成物亦具有可在前述含有側鏈具有羧基之梯形高分子分散劑及有機氮硫化化合物之印墨組成物中進一步提升微膠囊顏料之穩定性的效果。

[0053]就水溶性樹脂來說，可列舉醇酸樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯馬來酸共聚物、纖維素衍生物、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯醇、糊精等，該等中理想上可使用聚乙烯醇。

[0054]此外，聚乙烯醇中又以皂化度為70~89莫耳%之部分皂化度型聚乙烯醇即便在印墨組成物之pH為酸性區域之情況下仍富有可溶性，所以較適合使用。

[0055]就水溶性樹脂之添加量來說，於印墨組成物中，理想上可添加0.3~3.0質量%且較理想在0.5~1.5質量%之範圍。

[0056]又，將印墨組成物充填於圓珠筆使用時，宜添加油酸等高級脂肪酸、具有長鏈烷基之非離子性界面活性劑、聚醚改質矽油、硫代亞磷酸三(烷氧基羰基甲基酯)或硫代亞磷酸三(烷氧基羰基乙基酯)等硫代亞磷酸三酯、聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基芳基醚等磷酸單酯、聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基芳基醚等磷酸二酯、或其等之金屬鹽、銨鹽、胺鹽、或烷醇胺鹽等之潤滑劑以防止圓珠承座

之摩耗。

[0057]此外，藉由含有2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑及/或其鹽，即使印墨組成物之pH在酸性區域或鹼性域，仍可抑制曾一度凍結之印墨再度被解凍後可能產生的微膠囊顏料之分散不良或凝聚，可防止印墨組成物的黏度上升或隨之而來的筆跡刻痕或淡化，並且，使用於圓珠筆時可防止圓珠之腐蝕。

[0058]其他，亦可因應需求對印墨組成物添加：(i)丙烯酸樹脂、苯乙烯馬來酸共聚物、纖維素衍生物、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯醇、糊精等用以賦予對紙面之筆跡固著性及黏性的樹脂；(ii)碳酸鈉、磷酸鈉、醋酸鈉等無機鹽類及水溶性胺化合物等有機鹼性化合物等之pH調整劑；(iii)苯并三唑、甲苯基三唑、二環己基亞硝酸銨、二異丙基亞硝酸銨、皂素等之防鏽劑；(iv)石碳酸、1,2-苯并噻唑啉3-酮之鈉鹽、安息香酸鈉、去氫醋酸鈉、山梨酸鉀、對羥苯甲酸丙酯、2,3,5,6-四氫-4-(甲基磺醯基)吡啶等之防腐劑或防黴劑；(v)尿素、非離子系界面活性劑、還原或非還原澱粉水解物、繭糖等寡糖類、蔗糖、環糊精、葡萄糖、糊精、山梨醇、甘露糖醇、焦磷酸鈉等之濕潤劑；(vi)消泡劑；(vii)分散劑；(viii)用以提升印墨組成物之滲透性的含氟界面活性劑或非離子性界面活性劑。

[0059]針對收容印墨組成物之筆記具加以說明。在一實施形態中，筆記具係具備收容有印墨組成物之軸筒及導出軸筒內之印墨組成物的筆體而成。以筆體來說，可列舉標

示筆體、圓珠筆體、墨筆筆體等。就標示筆體，可舉如纖維筆嘴、毛氈筆嘴、塑膠筆嘴等標示筆嘴。就圓珠筆體，可舉如圓珠筆筆嘴。就墨筆筆體，則可舉如將纖維相互於長邊方向成束為密接狀之纖維成束體、具有連續氣孔之塑膠多孔體、合成樹脂纖維之熱封或樹脂加工體、及軟質性樹脂或彈性體之擠出成形加工體。

[0060]以下將針對將印墨組成物使用於圓珠筆、標示筆之情況進一步詳細說明。

將印墨組成物充填於圓珠筆時，圓珠筆本身之結構、形狀並無特別限定，例如可例示一於充填有剪切減黏性印墨組成物之印墨收容管的前端部連通有已裝設圓珠之圓珠筆筆嘴，且軸筒內收容有圓珠筆替換筆蕊的圓珠筆，該圓珠筆替換筆蕊於印墨組成物端面密接有印墨逆流防止體組成物(液栓)。

以圓珠筆筆嘴而言，可適用：於將金屬製管之前端附近從外面朝內面擠壓變形而成之圓珠抱持部，抱持有圓珠而成的筆嘴；或於藉由鑽頭等將金屬材料切削加工所形成之圓珠抱持部，抱持有圓珠而成的筆嘴；於金屬或塑膠製筆嘴內部設置有樹脂製圓珠承座的筆嘴；又或藉由彈簧體使已抱持於前述筆嘴之圓珠朝前方賦予勢能者等。

[0061]又，圓珠可適用超硬合金、不鏽鋼、紅寶石、陶瓷、樹脂、橡膠等直徑理想為0.3~2.0mm、較理想為0.3~1.5mm且更理想為0.3~1.0mm程度者。

[0062]收容印墨組成物之印墨收容管例如可使用由聚

乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、尼龍等熱可塑性樹脂所構成之成形體及金屬製管狀體。

[0063]於印墨收容管除了直接連結筆嘴以外，亦可藉由連接構件連結印墨收容管與筆嘴。

[0064]又，可例示一已於前端部直接或藉由連接構件裝設有圓珠筆筆嘴之軸筒內充填有剪切減黏性印墨組成物且於印墨組成物端面密接有印墨逆流防止體組成物的圓珠筆。

[0065]圓珠筆可為具備覆蓋圓珠筆筆嘴之筆蓋者，亦可為不具筆蓋之伸縮式圓珠筆。

[0066]伸縮式圓珠筆之結構、形狀並無特別限定，只要是設置於圓珠筆替換筆蕊之筆記前端部可在曝露於外氣之狀態下收納在軸筒內且筆記前端部可藉由伸縮機構之動作從軸筒開口部突出之結構，可使用任意形狀。

[0067]伸縮式圓珠筆例如可分類成推動式圓珠筆、旋轉式圓珠筆、滑動式圓珠筆等。

[0068]推動式圓珠筆可例示如下述構成：於軸筒後端部或軸筒側面具有推動部，藉由該推動部之擠壓使圓珠筆筆嘴從軸筒前端開口部伸縮之構成；或藉由擠壓設置於軸筒之扣夾部，使圓珠筆筆嘴從軸筒前端開口部伸縮之構成。

[0069]旋轉式圓珠筆可例示如下述構成：於軸筒後部具有旋轉部，藉由選轉該旋轉部使圓珠筆筆嘴從軸筒前端開口部伸縮之構成。

[0070]滑動式圓珠筆可例示如下述構成：於軸筒側面具有滑動部，藉由操作該滑動使圓珠筆筆嘴從軸筒前端開口

部伸縮之構成；或藉由使設於軸筒之扣夾部滑動，使圓珠筆筆嘴從軸筒前端開口部伸縮之構成。

[0071]伸縮式圓珠筆亦可為複合類型伸縮式圓珠筆，該複合類型伸縮式圓珠筆係軸筒內收容有複數圓珠筆替換筆蕊，藉由伸縮機構之動作使任一圓珠筆替換筆蕊之筆記前端部從軸筒前端開口部伸縮。

[0072]以下針對已充填於圓珠筆替換筆蕊中之充填在印墨組成物後端的印墨逆流防止體組成物加以說明。

[0073]印墨逆流防止體組成物係由不揮發性液體或難揮發性液體構成。

具體來說，可列舉凡士林、錠子油、蓖麻油、橄欖油、純化礦油、流動石蠟、聚丁烯、 α -烯烴、 α -烯烴之寡聚物或共寡聚物、二甲基矽油、甲基苯基矽油、胺基改質矽油、聚醚改質矽油、脂肪酸改質矽油等，可使用一種或併用二種以上。

[0074]不揮發性液體及/或難揮發性液體宜添加增稠劑使其增稠至適當黏度，就增稠劑來說，可列舉表面經疏水處理之二氧化矽、表面經甲基化處理之微粒子二氧化矽、矽酸鋁、膨潤性雲母、已施行疏水處理之膨土或蒙脫土等黏土系增稠劑、硬脂酸鎂、硬脂酸鈣、硬脂酸鋁、硬脂酸鋅等脂肪酸金屬皂、三苯亞甲基山梨醇、脂肪酸醯胺、醯胺改質聚乙烯蠟、氫化蓖麻油、脂肪酸糊精等糊精化合物、纖維素化合物等。

此外，亦可併用液狀之印墨逆流防止體組成物及固體

之印墨逆流防止體。

[0075]將印墨組成物充填於標示筆時，標示筆本身的結構、形狀並無特別限定，可例示如：在一於軸筒內內藏由纖維成束體所構成之印墨吸藏體，將由形成有毛細間隙之纖維加工體所構成的標示筆筆嘴直接或藉由中繼構件裝設於軸筒並使印墨吸藏體及筆嘴相互連結而成的標示筆中，使凝聚性印墨組成物浸滲於該標示筆之印墨吸藏體的標示筆；或是隔著藉由筆嘴之擠壓而開放之閥體配置筆嘴與印墨收容管，並使印墨組成物直接收容於該印墨收容管內的標示筆等。

[0076]筆嘴係選自例如纖維之樹脂加工體、熱熔融性纖維之熔接加工體、毛氈體等自習知即通用之氣孔率大概在30~70%之範圍的連通氣孔之多孔質構件，一般係將一端加工成砲彈形、長方形、鑿形等因應目的之形狀而供於實用。

[0077]印墨吸藏體係將捲縮狀纖維於長邊方向製成束狀者，將其內包於塑膠筒體或薄膜等被覆體並將氣孔率調整至大概40~90%之範圍而構成。

[0078]又，閥體可使用自習知即通用的泵取式形態，惟以設定成可藉由筆壓擠壓開放的彈簧壓者為宜。

[0079]此外，圓珠筆或標示筆之形態不限於前述，亦可為裝設有相異形態之筆嘴或裝設有可導出相異色調之印墨組成物之筆尖的兩頭式筆記具。

[0080]而，使用收容有印墨組成物之筆記具於被筆記面

進行筆記而得的筆跡可藉由加熱具或冷卻具使其變色。

[0081]就加熱具來說，可列舉裝備有電阻發熱體之通電加熱變色具、已充填溫水等之加熱變色具、吹風機之適用，理想上就可藉由簡便方法變色的手段可使用摩擦構件。

[0082]就摩擦構件來說，以富有彈性感、擦過時可產生適度的摩擦使摩擦熱發生的彈性體、及塑膠發泡體等彈性體為佳。尤其，以擦過時實質上不會磨耗之彈性體為佳。

[0083]而，雖亦可使用用以消去鉛筆筆跡的一般橡皮擦來摩擦筆跡，但摩擦時會產生橡皮擦屑，所以適合使用幾乎不會發生橡皮擦屑的前述摩擦構件。

[0084]就摩擦構件之材質來說，可使用聚矽氧樹脂或SEBS樹脂(苯乙烯乙烯丁二烯苯乙烯嵌段共聚物)、聚酯樹脂等。

[0085]摩擦構件雖可將筆記具與另一個體之任意形狀的構件(摩擦體)組合而獲得筆記具組，但藉由將摩擦構件設置於筆記具，有利於攜帶性。

[0086]在具備筆蓋之筆記具的情況下，設置摩擦構件的部位並無特別限定，例如可藉由摩擦構件形成筆蓋本身，或可藉由摩擦構件形成軸筒本身，而設置扣夾時，可藉由摩擦構件形成扣夾本身，或可於筆蓋前端部(頂部)或軸筒後端部(未設有筆記前端部的部分)設置摩擦構件。

[0087]在伸縮式筆記具之情況下，設置摩擦構件的部位並無特別限定，例如可藉由摩擦構件形成軸筒本身，而設置扣夾時則可藉由摩擦構件形成扣夾本身，或於軸筒開口

部附近、軸筒後端部(未設有筆記前端部的部分)或推動部設置摩擦構件。

[0088]以冷卻具來說，可列舉利用帕耳帖元件的冷熱變色具、充填有冷水、冰片等冷媒的冷熱變色具、或冰箱及冷凍庫之適用。

[0089]可塗佈或印刷感溫變色性色彩記憶性液狀組成物來形成積層體。此時，支持體之材質並無特定，均有效，例示如紙、合成紙、纖維、布帛、合成皮革、皮革、塑膠、玻璃、陶磁材、金屬、木材、石材等，且不限平面狀，亦可為凹凸狀。

[0090]於支持體上設置含有感溫變色性色彩記憶性組成物之可逆熱變色層，可製得積層體(印刷物)。

[0091]預先於支持體上形成有非熱變色性著色層(含像)者，可藉溫度變化使前述著色層藉由可逆熱變色層隱顯，讓變化的樣相更多樣化。

[0092]此外，前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料亦可熔融混合於熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、蠟類等，以顆粒、粉末或糊漿形態作為感溫變色性色彩記憶性成形用樹脂組成物來利用，並可藉由通用的射出成形、擠出成形、吹模成形或鑄塑成形等手段，製得任意形象的立體造形物、薄膜、薄片、板、絲狀物、棒狀物、管狀物等形態的成形體。

[0093]又，亦可熔融混合於熱可塑性樹脂或蠟類中，獲得鉛筆芯或蠟筆。

[0094]藉由於積層體或使用樹脂組成物成形之成形體上積層含有光穩定劑及/或透明性金屬光澤顏料之層，可提升耐光性，或可設置表塗層使耐久性提升。

[0095]以光穩定劑來說，可舉例如紫外線吸收劑、抗氧化劑、單重態氧消光劑、超氧化物陰離子消光劑、臭氧消光劑。

[0096]以透明性金屬光澤顏料來說，可列舉以氧化鈦等金屬氧化物被覆作為芯材的天然雲母、合成雲母、玻璃片、氧化鋁、透明性薄膜片之表面的顏料。

[0097]就感溫變色性色彩記憶性組成物、內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料及使用印墨組成物之製品具體來說，可列舉以下物品。

(1)玩具類

人偶或動物形象玩具、人偶或動物形象玩具用毛髮、人偶的家或家具、衣類、帽子、背包及鞋子等人偶用附屬品、配飾玩具、布偶、繪圖玩具、玩具用繪本、拼圖等解謎玩具、積木玩具、方塊玩具、黏土玩具、流動玩具、棋子、風箏、樂器玩具、料理玩具、槍砲玩具、捕捉玩具、背景玩具及汽車、動物、植物、建築物及食品等模仿玩具等。

(2)衣類

T-shirt、汗衫、女性襯衫、洋裝、泳衣、雨衣及滑雪衣等服飾、鞋子或鞋帶等鞋類、手帕、毛巾及包巾等布製個人用品、手套、領帶、帽子等。

(3)屋內裝飾品

絨毯、窗簾、窗簾帶、桌巾、地毯、軟墊、框緣、人造花、相框等。

(4)家具

棉被、枕頭、床墊等寢具、照明器具及冷暖氣器具等。

(5)裝飾品

指輪、手鍊、頭飾、耳環、髮圈、假指甲、緞帶及圍巾等手錶、眼鏡等。

(6)文具類

筆記具、圖章、橡皮擦、墊板、規尺、膠帶等。

(7)日用品

口紅、眼影、指甲油、染毛劑、假指甲、假指甲用塗料等化妝品、牙刷等。

(8)廚房用品

杯、盤、筷、勺、叉、鍋、平底鍋等。

(9)其他

日曆、標籤、卡片、記錄材及偽造防止用各種印刷物、繪本等書籍、背包、包裝用容器、刺繡線、運動用具、釣具、杯墊、樂器、暖暖包、蓄冷劑、錢包等袋子、傘、汽車、建造物、溫度檢測用指示器及教習具等。

實施例

[0098]以下顯示本發明之實施例，惟本發明不受該等限定。

針對各實施例中之感溫變色性色彩記憶性組成物及內

包其之微膠囊顏料的製造方法、變色溫度之測定方法、遲滯特性加以說明。

而，實施例中之份表示質量份。

實施例1

感溫變色性色彩記憶性組成物之調製方法

將作為成分(a)之3-(2-乙氧基-4-二乙胺基苯基)-3-(1-乙基-2-甲吡啶-3-基)-4-氮雜酞內酯1份、作為成分(b)之2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷2份及作為成分(c)之4-丁氧基安息香酸苯氧基乙酯(化合物5)50份所構成的三成分混合，進行加溫使該等均質溶解而獲得感溫變色性色彩記憶性組成物。

前述感溫變色性色彩記憶性組成物係可從藍色變色成無色者。

[0099]測定試料製作

將前述感溫變色性色彩記憶性組成物於內徑1mm、長度78mm之透明玻璃製毛細管中從毛細管底部封裝至約10mm之高度而獲得測定試料。

[0100]變色溫度測定

將已封裝有前述測定試料之感溫變色性色彩記憶性組成物的部分整體浸漬於透明熱介質中，使透明熱介質之溫度發生變化並同時以目視觀察感溫變色性色彩記憶性組成物之變色狀態，測定 T_1 (完全發色溫度)、 T_2 (發色開始溫度)、 T_3 (消色開始溫度)、 T_4 (完全消色溫度)，求出 T_H [T_1 與 T_2 之中間溫度(T_1+T_2)/2]、 T_G [T_3 與 T_4 之中間溫度(T_3+T_4)/2]及 ΔH (遲滯幅度 T_G-T_H)。

前述感溫變色性色彩記憶性組成物表現出 T_1 ：14°C、 T_2 ：18°C、 T_3 ：57°C、 T_4 ：61°C、 T_H ：16°C、 T_G ：59°C及 ΔH ：43°C之遲滯特性。

[0101]實施例2~6

將感溫變色性色彩記憶性組成物之成分(a)、成分(c)與各成分之摻混量變更成以下表中所記載之內容，除此以外以與實施例1同樣的方法調製出實施例2~6之感溫變色性色彩記憶性組成物，並以與實施例1同樣的方式測定變色溫度。

[0102][表1]

實施例	(a)		(b)		(c) 成分	摻混量
	成分	摻混量	成分	摻混量		
1	P	1份	S	2份	4-丁氧基安息香酸苯氧基乙酯 (化合物5)	50份
2	Q	1份	S	2份	4-丁氧基安息香酸苯氧基乙酯 (化合物5)	50份
3	R	1份	S	2份	4-丁氧基安息香酸苯氧基乙酯 (化合物5)	50份
4	P	1份	S	2份	4-十四氧基安息香酸苯氧基乙酯 (化合物42)	50份
5	P	1份	S	2份	4-羥基安息香酸苯氧基乙酯與十二酸之酯 (化合物51) 癸酸十八酯	50份 5份
6	P	1份	S	2份	香草酸苯氧基乙酯之十二基醚 (化合物40) 癸酸十八酯	50份 5份

[0103]表中

P為3-(2-乙氧基-4-二乙胺基苯基)-3-(1-乙基-2-甲吡啶)-3-基)-4-氮雜酞內酯；

Q為1,2-苯并-6-(N-乙基-N-異戊胺基)螢光黃母體；

R為2-(2-氯苯胺基)-6-二-正丁胺基螢光黃母體；

S為2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷。

[0104] 實施例1~6之感溫變色性色彩記憶性組成物之色變化、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_H 、 T_G 及 ΔH 之值顯示於下表。

[表2]

實施例	色變化 發色時 ↔ 消色時	變色特性 (°C)						
		T_1	T_2	T_3	T_4	T_H	T_G	ΔH
1	藍色 ↔ 無色	14	18	57	61	16	59	43
2	粉紅色 ↔ 無色	16	20	55	61	18	58	40
3	黑色 ↔ 無色	16	20	55	61	18	58	40
4	藍色 ↔ 無色	23	29	36	46	26	41	15
5	藍色 ↔ 無色	12	14	46	60	13	53	40
6	藍色 ↔ 無色	10	14	38	48	12	43	31

[0105] 實施例7

感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料之調製方法

將作為成分(a)之3-(2-乙氧基-4-二乙胺基苯基)-3-(1-乙基-2-甲吡啶-3-基)-4-氮雜酞內酯1份、作為成分(b)之2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷5份、作為成分(c)之4-丁氧基安息香酸苯氧基乙酯(化合物5)45份及癸酸鯨蠟酯5份所構成之感溫變色性色彩記憶性組成物混合並均勻加溫溶解，再將混合有作為壁膜材料之芳香族多元異氰酸酯預聚物20份及作為醋酸乙酯40份之溶液投入15%明膠水溶液100份中，使其乳化分散成微小滴。在70°C下將前述分散液持續攪拌約1小時後，一邊攪拌一邊徐緩地添加使水溶性胺化合物(三菱化學股份有限公司製、商品名：jERCURE U、環氧樹脂之胺加成物)2份溶解於水23份的水溶液，並進一步將液溫保持在90°C下持續攪拌約3小時而獲得感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料之懸浮液。

從前述微膠囊顏料之懸浮液藉由離心分離單離出感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，而獲得可從藍色變色成無色的感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(平均粒徑 $2.0\ \mu\text{m}$)。

[0106] 測定試料製作

使前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料40份均勻分散至由乙烯-醋酸乙烯酯樹脂乳液50份、調平劑1份、消泡劑1份、黏度調整劑0.5份及水7.5份所構成之水性印墨媒液中，調製出感溫變色性色彩記憶性印墨組成物。

使用前述印墨組成物於道林紙網版印刷陰版圖案而獲得測定試料。

[0107] 變色溫度測定

將前述測定試料裝設於色差計(TC-3600型色差計、東京電色股份有限公司製)之測定部分，使試料部分在 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 之速度下升溫、降溫，並測定各溫度下之色濃度作為明度值，製出色濃度-溫度曲線。由前述色濃度-溫度曲線求出 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_H [T_1 與 T_2 之中間溫度 $(T_1+T_2)/2$]、 T_G [T_3 與 T_4 之中間溫度 $(T_3+T_4)/2$]、 ΔH (遲滯幅度 T_G-T_H)。

前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料顯示出 T_1 ： -16°C 、 T_2 ： 0°C 、 T_3 ： 43°C 、 T_4 ： 59°C 、 T_H ： -8°C 、 T_G ： 51°C 及 ΔH ： 59°C 之遲滯特性。

[0108] 實施例8

將內包於微膠囊之感溫變色性色彩記憶性組成物之(a)成分變更成1,2-苯并-6-(N-乙基-N-異戊胺基)螢光黃母體2.0份、將(c)成分變更成4-丁氧基安息香酸苯氧基乙酯(化合物

5)50份及月桂酸十八酯5份，除此以外以與實施例7同樣的方法調製出感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，獲得可從粉紅色變色成無色的感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(平均粒徑 $1.8\ \mu\text{m}$)。

前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料顯示出 T_1 ： -18°C 、 T_2 ： 0°C 、 T_3 ： 36°C 、 T_4 ： 56°C 、 T_H ： -9°C 、 T_G ： 46°C 、 ΔH ： 55°C 之遲滯特性。

[0109] 實施例9

將內包於微膠囊之感溫變色性色彩記憶性組成物的(c)成分變更成4-戊基氧基安息香酸苯氧基乙酯(化合物29)50份及癸酸十八酯5份，除此以外以與實施例7同樣的方法調製出感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，獲得可從藍色變色成無色之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(平均粒徑 $2.2\ \mu\text{m}$)。

前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料顯示出 T_1 ： -23°C 、 T_2 ： -13°C 、 T_3 ： 36°C 、 T_4 ： 52°C 、 T_H ： -18°C 、 T_G ： 44°C 及 ΔH ： 62°C 之遲滯特性。

[0110] 應用例1

將實施例7中所調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料27份(已預先冷卻至 -16°C 以下且發色為藍色者)均勻分散於由琥珀醯聚糖(剪切減黏性給予劑)0.3份、糖混合物[三和澱粉工業(股)製、商品名：SANDEC 70]3.0份、磷酸酯界面活性劑0.5份、防黴劑0.1份、三乙醇胺1.0份及水68.1份所構成之媒液，調製出印墨組成物A。

[0111]筆記具製作

將前述印墨組成物A吸引充填於由聚丙烯製管所構成之印墨組成物收容管，藉由連接構件(樹脂製托座)使其與前端抱持有0.5mm不鏽鋼圓珠之圓珠筆筆嘴連結。

接下來由前述聚丙烯製管後端充填以聚丁烯作為主成分且具有黏彈性的印墨逆流防止體組成物(液栓)，獲得圓珠筆替換筆蕊。

將前述圓珠筆替換筆蕊組裝至軸筒內而獲得筆記具(伸縮式圓珠筆)。

而，前述筆記具的結構係在設置於圓珠筆替換筆蕊之筆嘴曝露在外氣之狀態下收納於軸筒內，藉由設置於軸筒側面之扣夾形狀的伸縮機構(滑動機構)之動作使筆嘴從軸筒前端開口部突出。

而，於軸筒後端部設有SEBS樹脂製摩擦構件。

在藉由伸縮機構之動作使圓珠筆筆嘴前端從軸筒前端開口部伸縮之狀態下，於紙面上進行筆記而形成藍色文字(筆跡)。

前述筆跡若使用設置於軸筒後端部之SEBS樹脂製摩擦構件加以摩擦，該文字即可消色變成無色，且此狀態在室溫下得以維持。

而，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-16°C以下之溫度後，便顯示出文字再次成為藍色之變色舉動，即前述舉動有重複重現。

[0112]應用例2

將實施例7中所調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料27份(已預先冷卻至 -16°C 以下且發色為藍色者)均勻分散至由黃原膠(剪切減黏性給予劑)0.33份、尿素10.0份、甘油10份、非離子性界面活性劑0.6份、含改質聚矽氧消泡劑0.1份、防黴劑0.2份及水51.77份所構成之水性印墨媒液，調製出印墨組成物B。

[0113] 筆記具製作

將前述印墨組成物B吸引充填於聚丙烯製管，並藉由連接構件(樹脂製托座)使其與前端抱持有0.5mm不鏽鋼圓珠之圓珠筆筆嘴連結。

接下來，從前述聚丙烯製管後端充填以聚丁烯作為主成分且具有黏彈性之印墨逆流防止體組成物(液栓)，再將尾栓嵌合於管的後部，將前軸筒及後軸筒予以組裝並套上筆蓋而獲得筆記具(圓珠筆)。

而，於前述後軸筒後部設有SEBS樹脂製摩擦構件。

使用前述筆記具於紙面上進行筆記而形成藍色文字(筆跡)。

前述筆跡在室溫(25°C)下呈現藍色，一使用摩擦構件擦過文字，該文字即消色成無色，且此狀態在室溫下得以維持。

而，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至 -16°C 以下之溫度，便顯示出文字再次成為藍色之變色舉動，即前述舉動有重複重現。

[0114] 應用例3

將實施例8中所調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料25份(已預先冷卻至-18°C以下且發色為粉紅色者)、羥乙基纖維素0.5份、梯形高分子分散劑[日本Lubrizol(股)製、商品名：SOLSPERSE 43000]0.2份、有機氮硫化合物[北興化學工業(股)製、商品名：HOKUSIDE R-150、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮及5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之混合物]1.0份、聚乙烯醇0.5份、甘油25.0份、消泡劑0.02份及水47.78份混合而獲得印墨組成物C。

[0115]內填式筆記具製作

使前述印墨組成物C浸滲於以合成樹脂薄膜被覆聚酯纖維束之印墨組成物吸藏體內，將之收容於由聚丙烯樹脂所構成之軸筒內，並藉由連接構件將其組裝於軸筒前端部與聚酯纖維之樹脂加工筆體(砲彈型)成為連接狀態，裝設筆蓋而獲得筆記具(標示筆)。

於前述軸筒後端部設有SEBS樹脂製摩擦構件。

[0116]使用前述筆記具於紙面上進行筆記而形成粉紅色文字(筆跡)。

前述筆跡在室溫(25°C)下呈現粉紅色，一使用摩擦構件擦過文字，該文字即消色成無色，且此狀態得以在室溫下維持。

而，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-18°C以下之溫度，便顯示出文字再次成為粉紅色之變色舉動，即前述舉動有重複重現。

[0117]應用例4

將實施例7中所調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料2.5份及非熱變色性螢光粉紅色顏料1.5份分散於由氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚樹脂12.5份、二甲苯38.3份、醋酸丁酯45份及黏度調整劑0.2份所構成之油性印墨媒液，調製出塗料D。

將前述塗料D冷卻至 -16°C 以下之溫度，使其變色成紫色後，噴霧塗裝於家庭用電線之插頭部分(白色)，設置可逆熱變色層而獲得感溫變色性色彩記憶性插頭。

前述插頭在室溫(25°C)下呈現紫色，但藉由加溫在 59°C 以上之溫度下即成為粉紅色。一從該變色狀態加以冷卻，在 -16°C 以下之溫度下即再次成為紫色。

前述感溫變色性色彩記憶性插頭一旦在 59°C 以上之溫度下成為粉紅色，只要未冷卻至 -16°C 以下之溫度便會保持粉紅色的變色狀態，所以可以目視檢測當插頭成為異常過熱狀態達到 59°C 以上之高溫區域時的溫度歷程。

[0118] 應用例5

將實施例7中所調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(已預先冷卻至 -16°C 以下且發色為藍色者)30份均勻分散至由丙烯酸性樹脂乳液(固體成分45%)60份、黏度調整劑1份、消泡劑0.2份及水8.8份所構成之水性印墨媒液，調製出印墨組成物E。

使用前述印墨組成物E於白底T-shirt(綿製)以100網目之網版網版印刷出多數個星形的圖案而獲得感溫變色性色彩記憶性T-shirt。

前述T-shirt在室溫(25°C)下可辨識出多數個藍色星形模樣，不會在體溫或環境溫度下起變化，惟一旦加熱至59°C以上，星形模樣部分即成爲無色，一冷卻至-16°C以下則可再次辨識出藍色的星形模樣。

可利用熨斗等之加溫使前述T-shirt的星形模樣的一部分消色，或可僅讓任意之星形消色，或可以任意之星形形成文字或圖案，可任意變化T-shirt之模樣。

又，可在室溫溫度區下保持其變色狀態，將整體加溫至59°C以上使星形模樣部分全面消色後，可冷卻至-16°C以下使星形模樣全面發色，再以如前述的方式形成任意的模樣。

[0119] 應用例6

以擠壓機將實施例8中所調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料5份、分散劑1份、非熱變色性藍色顏料0.1份及聚丙烯均聚物93.9份在180°C下加以熔融混合而獲得顆粒F。

使用前述顆粒F以射出成形機成形出葡萄形狀的擺設品。

將前述擺設品冷卻至-18°C以下後，在室溫(25°C)下雖呈現紫色，但經由加溫，在56°C以上之溫度下則成爲藍色。由此狀態加以冷卻，在-18°C以下之溫度下即再次成爲紫色。

[0120] 應用例7

將實施例9中所調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊

顏料20份(預先已冷卻至 -23°C 以下且發色成藍色者)均勻分散至由丙烯酸性樹脂乳液(固體成分40%)78.0份及消泡劑2.0份所構成之水性印墨媒液，調製出印墨組成物G。

於在道林紙上使用非熱變色性印墨印刷而成的商品券上，使用前述印墨組成物G藉由凹版印刷印刷出偽造辨別標示。

前述偽造辨別標示在室溫(25°C)下呈現藍色，不會在體溫或環境溫度下產生色變化，惟一旦加熱至 52°C 以上即成爲無色，冷卻至 -23°C 以下則再次成爲藍色。

由於前述商品券之偽造辨別標示在室溫溫度區下呈現藍色且不會產生色變化，所以無法辨識作偽造辨別標示，惟一旦加熱至 52°C 以上即成爲無色，因此具有偽造防止功能。

【符號說明】

[0121] T_1 …完全發色溫度

T_4 …完全消色溫度

T_2 …發色開始溫度

ΔH …遲滯幅度

T_3 …消色開始溫度

發明摘要

I655248

※ 申請案號：104104086

※ 申請日：104/02/06

※IPC 分類：C09B 67/08 (2006.01)
 C09D 11/037 (2014.01)
 C09D 11/17 (2014.01)
 C09K 9/02 (2006.01)
 B41M 5/337 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

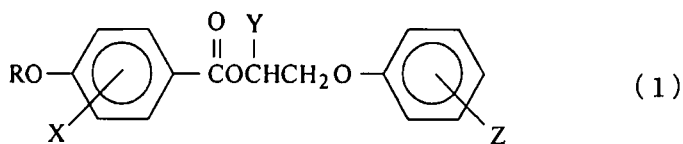
感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料

【中文】

[課題]提供一種可有效顯現可互變地記憶保持色彩之特性且得以適用於多種領域之感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。

[解決手段]一種感溫變色性色彩記憶性組成物以及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，該感溫變色性色彩記憶性組成物含有：成分(a)，係由電子供給性呈色性有機化合物所構成；成分(b)，係由電子受容性化合物所構成；及成分(c)，係作為控制前述成分(a)與前述成分(b)之呈色反應的反應介質，由下述式(1)所示酯化合物所構成。

[化1]



(式中，R表示碳數3至18之烷基、碳數3至18之脂肪族醯基中之任一者，X表示氫原子、碳數1至3之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者，Y表示氫原子、甲基中之任一者，Z表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者)。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

T_1 …完全發色溫度

T_2 …發色開始溫度

T_3 …消色開始溫度

T_4 …完全消色溫度

ΔH …遲滯幅度

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

圖式
1/1

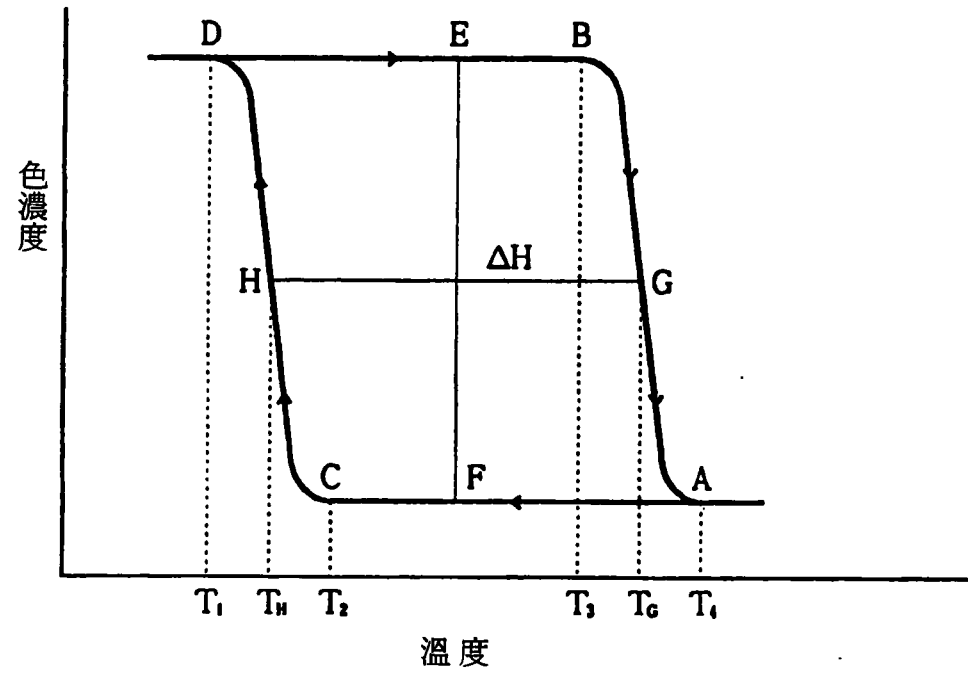


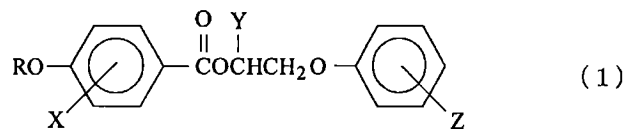
圖1

申請專利範圍

1. 一種感溫變色性色彩記憶性組成物，其特徵在於含有：
- 成分(a)，其由電子供給性呈色性有機化合物所構成；
- 成分(b)，其由電子受容性化合物所構成；及
- 成分(c)，其作為控制前述成分(a)與前述成分(b)之呈色反應的反應介質，係由下述式(1)所示酯化合物所構成；

相對於成分(a)1質量份計，成分(b)為0.1～50質量份，成分(c)為1～800質量份；

[化1]



(式中，R表示碳數3至18之烷基、碳數3至18之脂肪族醯基中之任一者，X表示氫原子、碳數1至3之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者，Y表示氫原子、甲基中之任一者，Z表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1或2之烷氧基、鹵素原子中之任一者)。

2. 如請求項1之組成物，其中前述式(1)所示酯化合物中，R表示碳數4至14之烷基、碳數6至16之脂肪族醯基中之任一者，X表示氫原子、甲基、甲氧基中之任一者，Y表示氫原子，Z表示氫原子、甲基、甲氧基中之任一者。

第 104104086 號專利申請案申請專利範圍替換本 107 年 10 月 9 日

3. 如請求項1或2之組成物，其中前述成分(a)係選自於由酞內酯化合物、螢光黃母體化合物、苯乙烯基喹啉化合物、二氮雜玫瑰紅化合物、吡啶化合物、喹啉化合物、雙喹啉化合物所構成群組中之化合物。
4. 如請求項1或2之組成物，其遲滯幅度 ΔH 為 8°C 至 80°C 。
5. 一種感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，其特徵在於：該感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料係將如請求項1至4中任一項之組成物內包而成。
6. 一種印墨組成物，其特徵在於：該印墨組成物係含有如請求項5之微膠囊顏料及媒液而成。
7. 一種筆記具，其特徵在於具備下述元件而成：
 軸筒，可收容如請求項6之印墨組成物；及
 筆體，可導出前述軸筒內之前述印墨組成物。
8. 如請求項7之筆記具，其更具備摩擦構件而成。
9. 一種筆記具組，其特徵在於具備如請求項7或8之筆記具及摩擦體而成。