



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104010825 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201280064961. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 19

*B41M 5/28* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C09B 67/00* (2006. 01)

13/342, 004 2011. 12. 31 US

*B41M 5/323* (2006. 01)

*C09D 11/16* (2014. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/070560 2012. 12. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/101586 EN 2013. 07. 04

(71) 申请人 桑福德有限合伙人公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 颖琛·文森·关

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 章蕾

权利要求书3页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

不可逆热致变色墨水组合物

(57) 摘要

一种不可逆热致变色墨水组合物可包括分散于载剂中的热致变色颜料胶囊。所述不可逆热致变色颜料胶囊可包括具有变色染料、用于活化所述变色染料的颜色活化剂和蜡的内部核心、围绕所述内部核心且包含脱色剂的外部核心和围绕所述外部核心的壳体。或者,所述不可逆热致变色颜料胶囊可包括具有脱色剂和蜡的内部核心、围绕所述内部核心且包含变色染料和用于活化所述变色染料的颜色活化剂的外部核心和围绕所述外部核心的壳体。利用所述不可逆热致变色墨水所制作的书写标记可通过施加足够量的热以熔融或实质上液化所述不可逆热致变色颜料胶囊中的所述蜡而呈现不同的颜色或实质上无色。

1. 一种不可逆热致变色胶囊,其包含  
内部核心,其包含变色染料、用于活化所述变色染料的颜色活化剂和蜡,其中所述变色染料和所述颜色活化剂形成经活化变色染料;  
围绕所述内部核心且包含脱色剂的外部核心;和  
围绕所述外部核心的壳体,  
其中所述经活化变色染料当接触所述脱色剂时能够改变颜色或变得实质上无色。
2. 一种不可逆热致变色胶囊,其包含:  
内部核心,其包含脱色剂和蜡;  
外部核心,其围绕所述内部核心且包含变色染料和用于活化所述变色染料的颜色活化剂,所述变色染料和所述颜色活化剂在所述外部核心中形成经活化变色染料;和  
围绕所述外部核心的壳体,  
其中所述经活化变色染料当接触所述脱色剂时能够改变颜色或变得实质上无色。
3. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述内部核心进一步包含内部核心溶剂。
4. 根据权利要求 3 所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述内部核心载剂溶剂选自自由烃和卤基取代的烃组成的群组。
5. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述变色染料包含隐色染料。
6. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述颜色活化剂包含酚类化合物。
7. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述蜡的熔点为约 50°C 到约 120°C、约 60°C 到约 110°C、约 80°C 到约 120°C、约 90°C 到约 110°C 和 / 或约 70°C 到约 100°C。
8. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述蜡选自自由以下组成的群组:石蜡、精制或全精制的石蜡、软蜡、片状蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、矿脂、白油、回收蜡和其组合。
9. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述脱色剂是选自酯、二元酯、醚、醇、多元醇、酮、环丁砜、砜、亚砜、碳酸酯、甲酸酯、硅酮、胺和其组合。
10. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述脱色剂包含椰子油。
11. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述壳体包含聚合物。
12. 根据权利要求 11 所述的不可逆热致变色胶囊,其中所述聚合物选自自由聚脲、聚酰胺、聚酯、聚氨酯和其混合物组成的群组。
13. 一种不可逆热致变色墨水,其包含:  
载剂;和  
根据前述权利要求中任一权利要求所述的不可逆热致变色胶囊。
14. 一种不可逆热致变色墨水,其包含:  
载剂;

分散或溶解于所述载剂中的变色染料，

分散或溶解于所述载剂中的颜色活化剂，

所述变色染料和所述颜色活化剂在所述载剂中形成经活化变色染料，和

分散于所述载剂中的蜡基组合物，所述蜡基组合物包含蜡和脱色剂。

15. 一种不可逆热致变色墨水，其包含：

载剂；

分散或溶解于所述载剂中的脱色剂，和

分散于所述载剂中的蜡基组合物，所述蜡基组合物包含蜡、变色染料和颜色活化剂，所述变色染料和所述颜色活化剂在所述蜡基组合物中形成经活化变色染料。

16. 一种不可逆热致变色墨水，其包含：

脱色剂，和

分散于所述脱色剂中的蜡基组合物，所述蜡基组合物包含蜡、变色染料和颜色活化剂，所述变色染料和所述颜色活化剂在所述蜡基组合物中形成经活化变色染料。

17. 根据权利要求 13 到 15 中任一权利要求所述的不可逆热致变色墨水，其中所述载剂包含溶剂、树脂或其混合物。

18. 根据权利要求 14 到 16 中任一权利要求所述的不可逆热致变色墨水，其中所述变色染料包含隐色染料。

19. 根据权利要求 14 到 17 中任一权利要求所述的不可逆热致变色墨水，其中所述颜色活化剂包含酚类化合物。

20. 根据权利要求 14 到 18 中任一权利要求所述的不可逆热致变色墨水，其中所述脱色剂包含椰子油。

21. 根据权利要求 13 到 20 中任一权利要求所述的不可逆热致变色墨水，其进一步包含至少一种选自以下组成的群组的添加剂：杀生物剂、表面张力调节剂、协效树脂、表面活性剂、湿润剂、分散剂和其混合物。

22. 一种擦除书写标记的方法，其包含：

使用根据权利要求 13 所述的不可逆热致变色墨水制作书写标记，所述书写标记包含多个热致变色颜料胶囊；和

将包含所述多个不可逆热致变色颜料胶囊的所述书写标记加热到高于所述蜡的熔点的温度，由此使所述脱色剂与所述颜色活化剂和所述变色染料相互作用，以便所述变色染料改变颜色或变得实质上无色。

23. 一种擦除书写标记的方法，其包含：

使用根据权利要求 14 到 21 中任一权利要求所述的不可逆热致变色墨水制作书写标记；和

将所述书写标记加热到高于所述蜡的熔点的温度，由此使所述脱色剂与所述颜色活化剂和所述变色染料相互作用，以便所述变色染料改变颜色或变得实质上无色。

24. 根据权利要求 22 和 23 中任一权利要求所述的方法，其中所述加热到高于所述蜡的熔点的温度包含将力引导元件施加到所述书写标记以在所述力引导元件与所述书写标记之间生成摩擦。

25. 一种书写工具，其包含根据权利要求 12 到 21 中任一权利要求所述的不可逆热致变

色墨水。

26. 一种制作热致变色胶囊的方法,其包含:

将变色染料、颜色活化剂和蜡在高于所述蜡的熔点的温度下混合以形成实质上均质混合物,其中所述蜡的所述熔点高于 50°C ;

将所述混合物冷却以形成固体内部核心;

用脱色剂涂覆所述固体内部核心以形成围绕所述内部核心的外部核心,其中所述涂覆步骤是在低于所述蜡的所述熔点的温度下执行;和

将所述内部和外部核心囊封于壳体中。

27. 一种制作热致变色胶囊的方法,其包含:

将脱色剂和蜡在高于所述蜡的熔点的温度下混合以形成实质上均质混合物,其中所述蜡的所述熔点高于 50°C ;

将所述混合物冷却以形成固体内部核心;

用包含变色染料和颜色活化剂的混合物涂覆所述固体内部核心以形成围绕所述内部核心的外部核心,其中所述涂覆步骤是在低于所述蜡的所述熔点的温度下执行;和

将所述内部和外部核心囊封于壳体中。

## 不可逆热致变色墨水组合物

### 技术领域

[0001] 本发明大体来说涉及不可逆热致变色墨水组合物,且更特定地涉及不可逆热致变色墨水组合物和颜料胶囊,其包括变色染料、颜色活化剂、脱色剂和用于化学上将所述变色染料和颜色活化剂与所述脱色剂分离的蜡,其中所述经活化变色染料在与脱色剂相互作用/接触时能够变得实质上无色。

### 背景技术

[0002] 热致变色墨水响应于温度的改变而改变颜色。已知的热致变色墨水通常包括隐色染料作为变色组份。隐色染料通常以两种不同的形式存在,即有色形式和实质上无色形式。响应于局部 pH 的改变而改变形式的隐色染料通常用于已知的热致变色墨水中。可通过使隐色染料与颜色活化剂/显影剂接触而在此些系统中引起 pH 的改变,此可诱使质子转移到隐色染料且由此使隐色染料采取其有色形式,但从实质上无色到有色的类似颜色改变也可由电子转移和/或质子转移反应引起。从结构的角度来看,从实质上无色到有色的改变通常是通过内酯环裂解以形成在可见范围内吸收的更高度共轭的物质来诱导。因此从有色到实质上无色的逆向改变可通过质子抽取和重新形成内酯环而引起。

[0003] 已知热致变色墨水通常展示与颜色改变相关联的‘滞后’,即,利用此些墨水所制作的书写标记的颜色改变是可逆的。一个代表性实例,美国专利第 5,558,699 号揭示热致变色颜色记忆组合物,其包含三种基本组份的均质增溶混合物,其包括 (a) 供电子性显色有机化合物、(b) 受电子性化合物和 (c) 用于控制 (a) 与 (b) 的的反应的反应介质。所述‘699 专利的热致变色组合物以从 8°C 到 80°C 的大滞后宽度 ( $\Delta H$ ) 改变颜色。因此,使用所述热致变色墨水所制作的书写标记通常在室温下展示有色状态,当施加热时从有色状态变为实质上无色(即,可将热施加到衬底以擦除先前在其上所制作的书写标记),且当冷却到某一温度时变回初始有色状态(即,衬底经冷却,由此书写标记的颜色‘重新形成’)。因此,已知热致变色墨水通常包括在某些温度下可促进或阻碍隐色染料与活化剂之间的反应的反应介质,以便隐色染料在通常实质上高于室温的某些温度下呈现其无色形式。

[0004] 颜色改变的可逆性在某些情形中可尤其不希望,例如如果消费者不希望原始的书写标记被‘重新显露’。

### 附图说明

[0005] 图 1 是根据本发明的实施例的不可逆热致变色颜料胶囊的示意图;且

[0006] 图 2 是根据本发明的另一实施例的不可逆热致变色墨水颜料胶囊的示意图。

### 具体实施方式

[0007] 本文所揭示者是不可逆热致变色墨水组合物、制备和使用所述不可逆热致变色墨水组合物的方法和不可逆热致变色颜料胶囊。

[0008] 根据本发明的不可逆热致变色颜料胶囊和含有其的墨水能够在施加热时(例如

在擦除过程期间)不可逆地改变颜色。此颜色改变甚至在冷却时也有利地不可逆。

[0009] 不可逆热致变色颜料胶囊包括至少一种蜡,其最初维持经活化变色染料(即,呈其有色形式的变色染料)与脱色剂之间的化学分离。经活化变色染料通常由变色染料和颜色活化剂的复合物提供。当不可逆热致变色颜料胶囊的温度增加到(例如)等于或高于蜡的熔点的温度时,蜡熔融或实质上液化,由此允许并促进经活化变色染料与脱色剂之间的接触。脱色剂干扰变色染料与颜色活化剂之间的相互作用,由此改变不可逆热致变色颜料胶囊的颜色,或更通常地,由此使不可逆热致变色颜料胶囊实质上无色。不可逆热致变色颜料胶囊的温度可通过(例如)由擦除过程期间生成的摩擦力所生成的热来增加。当然,也可使用使不可逆热致变色颜料胶囊和/或墨水的温度增加到高于蜡的熔点的任何其它方法来实现颜色改变和/或使胶囊实质上无色。相同的原理可适用于下文所述包含蜡基组合物的不可逆热致变色墨水组合物。

[0010] 参照图 1,根据本发明的一个方面,热致变色胶囊 10 包括内部核心 12 和围绕内部核心 12 的外部核心 14。胶囊可进一步包括围绕外部核心 14 的壳体 16。壳体 16 提供囊封且含有内部和外部核心 12、14 的连续外表面。如本发明的此方面中所描述,内部核心 12 包与蜡混合/分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂。优选地,变色染料和颜色活化剂是均质地与蜡混合/分布于蜡中。例如,可将变色染料、颜色活化剂和蜡混合并加热到超过蜡的熔点的温度以确保变色染料、颜色活化剂和蜡的均质混合物。此混合物可有助于并增加经活化变色染料的形成。混合物在冷却时形成固体核心,且变色染料和颜色活化剂以使在需要时使固体核心带颜色的量分散于整个蜡基质(即,固体核心)中。熔融材料可引入到模具中以提供适当大小的内部(固体)核心 12。或者,固体核心可视需要根据常规技术处理以提供适当大小的内部核心 12。

[0011] 可以液体、固体和/或半固体形式提供的外部核心 14 包括脱色剂。外部核心 14 组合物应经选择以便内部核心 12 的蜡基质维持经活化变色染料(即,由变色染料和颜色活化剂/在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式)与脱色剂之间的化学分离。蜡可通过将不可逆热致变色颜料胶囊加热到最通常超过蜡的熔点的温度来熔融或充分液化,由此允许脱色剂与经活化变色染料相互作用。脱色剂通常破坏变色染料与颜色活化剂之间的相互作用,由此使变色染料恢复为其无色形式,且因此也使得不可逆热致变色胶囊采取不同的颜色和/或变得实质上无色。

[0012] 参照图 2,在本发明的另一方面中,热致变色胶囊 20 包括由外部核心 24 围绕的内部核心 22。胶囊可进一步包括围绕外部核心 24 的壳体 26。壳体 26 提供囊封且含有内部和外部核心 22、24 的连续外表面。如本发明的此方面中所描述,内部核心 22 包括与蜡混合/分布于蜡中的脱色剂。优选地,脱色剂均质地与蜡混合/分布于蜡中。例如,可将脱色剂和蜡混合同时加热到超过蜡的熔点的温度以确保脱色剂和蜡的均质混合物。混合物在冷却时形成固体核心,且脱色剂分散于整个蜡基质(即固体核心)中。熔融材料可引入到模具中以提供适当大小的内部(固体)核心 22。或者,固体核心可视需要根据常规技术处理以提供适当大小的内部核心 22。

[0013] 可以液体、固体和/或半固体形式提供的外部核心 24 包括变色染料和颜色活化剂。与图 1 中所示的实施例一样,外部核心 14 组合物应经选择以便蜡基质维持经活化变色染料(即,由变色染料和颜色活化剂/在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的

有色形式)与脱色剂之间的化学分离。蜡可通过将不可逆热致变色颜料胶囊加热到最通常超过蜡的熔点的温度来熔融或充分液化,由此允许脱色剂与经活化变色染料相互作用,此通常破坏变色染料与颜色活化剂之间的相互作用,由此使变色染料恢复为其无色形式,且因此也使得不可逆热致变色颜料胶囊采取不同的颜色和/或变得实质上无色。

[0014] 在另一方面中,不可逆热致变色墨水组合物可包括分散于载剂中的任一上述实施例中的不可逆热致变色颜料胶囊。载剂可包括溶剂、树脂或其混合物。为在由其制得的书写标记中实现足够的颜色强度,基于不可逆热致变色墨水组合物的总重量,不可逆热致变色墨水组合物通常含有至少约 1wt. %、至少约 5wt. %、至少约 10wt. %、例如介于约 1wt. % 与约 60wt. % 之间、介于约 5wt. % 与约 50wt. % 之间、介于约 20wt. % 与约 50wt. % 之间和/或介于约 35wt. % 与约 45wt. % 之间的不可逆热致变色颜料胶囊。

[0015] 在另一方面中,热致变色墨水组合物可包括载剂、溶解或分散于载剂中的脱色剂和分散于载剂中的蜡基组合物。蜡基组合物包括与蜡混合/分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂,如上文所述(即,上文参照内部核心 12)。然而,根据此方面,脱色剂和蜡基组合物未经囊封。载剂可包括溶剂、树脂或其混合物。蜡维持经活化变色染料(例如,由变色染料和颜色活化剂/在变色染料与颜色活化剂之间所形成的复合物)与溶解或分散于载剂中的脱色剂之间的化学分离。蜡可通过将不可逆热致变色墨水加热到最通常超过蜡的熔点的温度来熔融或充分液化,由此允许经活化变色染料与分散或溶解于载剂中的脱色剂相互作用。经活化变色染料与脱色剂之间的相互作用通常破坏变色染料与颜色活化剂之间的相互作用,由此使变色染料恢复为其无色形式,且因此也使得不可逆热致变色墨水采取不同颜色和/或变得实质上无色。

[0016] 在另一方面中,热致变色墨水组合物可包括脱色剂和分散于脱色剂中的蜡基组合物。在此方面中,脱色剂也起到墨水组合物的载剂的作用(即,脱色剂包含多于 50wt % 的载剂,例如 90wt. % 的载剂或甚至 95wt. % 的载剂)。载剂可进一步包括相对较小量的功能溶剂(例如湿润剂)、树脂或其混合物。蜡基组合物包括与蜡混合/分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂,如上文所述(即,上文参照内部核心 12)。根据此方面(如在紧接前述中),脱色剂和固体蜡基组合物未经囊封。蜡维持经活化变色染料(即,由变色染料和颜色活化剂/在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式)与脱色剂载剂之间的化学分离。蜡可通过将不可逆热致变色墨水加热到最通常超过蜡的熔点的温度来熔融或充分液化,由此允许经活化变色染料与脱色剂相互作用。经活化变色染料与脱色剂之间的相互作用通常破坏变色染料与颜色活化剂之间的相互作用,由此使变色染料恢复为其无色形式,且因此也使得不可逆热致变色墨水采取不同颜色和/或变得实质上无色。

[0017] 在另一方面中,热致变色墨水组合物可包括载剂、溶解或分散于载剂中的变色染料和颜色活化剂和分散于载剂中的蜡基组合物。在此方面中,蜡基组合物包括与蜡混合/分布于蜡中的脱色剂以及蜡,如上文所述(即,上文参照内部核心 22)。根据此方面,变色染料、颜色活化剂和蜡基组合物未经囊封。载剂可包括溶剂、树脂或其混合物。蜡维持经活化变色染料(即,由变色染料和颜色活化剂/在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式)与溶解或分散于载剂中的脱色剂之间的化学分离。蜡可通过将不可逆热致变色墨水加热到最通常超过蜡的熔点的温度来熔融或充分液化,由此允许脱色剂与分散或溶解于载剂中的经活化变色染料相互作用,此通常破坏变色染料与颜色活化剂之间的相互

作用,由此使变色染料恢复为其无色形式,且因此也使得不可逆热致变色墨水采取不同的颜色和 / 或变得实质上无色。

[0018] 根据本发明任一方面的不可逆热致变色墨水可经设计用于任何施用器。举例来说,墨水可用于书写工具,例如圆珠笔、钢笔、签字笔和标记笔。墨水也可用于压印施用器。在不可逆热致变色墨水包括热致变色颜料胶囊的实施例中,胶囊的粒径(或直径)在不同施用器中可有所变化。举例来说,用于圆珠笔的不可逆热致变色墨水组合物,高度希望热致变色颜料胶囊的直径介于约 0.1 微米与约 5 微米之间、介于约 0.1 微米与约 3 微米之间和 / 或介于约 0.1 微米与 2 微米之间。对于用于标记笔中的热致变色墨水组合物来说,可使用直径介于约 1 微米与约 50 微米之间、介于约 1 微米与约 30 微米之间、介于约 1 微米与约 15 微米之间和 / 或介于约 1 微米与约 10 微米之间的热致变色颜料胶囊。对于用于印花的热致变色墨水组合物来说,直径超过 100 微米的胶囊通常是优选的,例如直径介于约 100 微米与约 500 微米之间的热致变色颜料胶囊。

[0019] 在一个方面中,书写工具包括不可逆热致变色墨水,其包含载剂和分散于载剂中的热致变色颜料胶囊。不可逆热致变色颜料胶囊包含内部核心、外部核心和壳体。内部核心包含与蜡混合 / 分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂。外部核心包含脱色剂。由于所述(至少一种)蜡维持内部核心的经活化变色染料与外部核心的脱色剂之间的化学分离的能力,外部核心可以液体、半固体或固体形式提供,只要其组合物实质上与内部核心不混溶即可。

[0020] 在另一方面中,书写工具包括不可逆热致变色墨水,其包含载剂和分散于载剂中的热致变色颜料胶囊。不可逆热致变色颜料胶囊包含内部核心、外部核心和壳体。内部核心包含与蜡混合 / 分布于蜡中的脱色剂。外部核心包含变色染料和颜色活化剂。由于所述(至少一种)蜡维持外部核心的经活化变色染料与内部核心的脱色剂之间的化学分离的能力,外部核心可以液体、半固体或固体形式提供,只要其组合物实质上与内部核心不混溶即可。

[0021] 在另一方面中,书写工具包括不可逆热致变色墨水,其包含载剂、溶解或分散于载剂中的脱色剂和分散于载剂中的蜡基组合物。蜡基组合物包括与蜡混合 / 分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂,如上文所述(即,上文参照内部核心 12)。由于所述(至少一种)蜡维持载剂的经活化变色染料与包含脱色剂的蜡基组合物之间的化学分离的能力,当蜡基组合物实质上与载剂不混溶时,蜡基组合物可存在于载剂中而不囊封。

[0022] 在另一方面中,书写工具包括不可逆热致变色墨水,其包含脱色剂和分散于脱色剂中的蜡基组合物。蜡基组合物包括与蜡混合 / 分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂,如上文所述(即,上文参照内部核心 12)。由于所述(至少一种)蜡维持载剂的经活化变色染料与包含脱色剂的蜡基组合物之间的化学分离的能力,当蜡基组合物实质上与载剂不混溶时,蜡基组合物可存在于载剂中而不囊封。

[0023] 在另一方面中,书写工具包括不可逆热致变色墨水,其包含载剂、溶解或分散于载剂中的变色染料和颜色活化剂和分散于载剂中的蜡基组合物。蜡基组合物包括与蜡混合 / 分布于蜡中的脱色剂,如上文所述(即,上文参照内部核心 22)。由于所述(至少一种)蜡维持载剂的经活化变色染料与包含脱色剂的蜡基组合物之间的化学分离的能力,当蜡基组合物实质上与载剂不混溶时,蜡基组合物可存在于载剂中而不囊封。



[0024] 如本文所用,术语“不可逆热致变色”是指能够经历颜色改变和 / 或变得实质上无色的墨水组合物或墨水胶囊,以便改变不能通过施加温度变化逆转 / 恢复。因此,所揭示热致变色墨水组合物和墨水胶囊不会展示滞后(至少在蜡熔融和经活化变色染料与脱色剂相互作用时)且因此有利地视为永久可擦除。

[0025] 书写标记可利用不可逆热致变色墨水组合物在衬底上制作且然后通过(例如)擦除过程呈现不同颜色或实质上无色。擦除过程可包括(例如)通过向标记施加摩擦力施加加热,以便在接触区域实现加热且由此使不可逆热致变色颜料胶囊和 / 或蜡基组合物的温度增加到最通常超过蜡的熔点的温度,以允许如上文所述的经活化变色染料与脱色剂的灵活组合,且还使书写标记中存在的任一不可逆热致变色胶囊破裂(当施加摩擦力时)。当脱色剂与经活化变色染料相互作用时,标记将变得实质上无色。摩擦力可(例如)使用力引导组件(例如常规擦除器)施加。能够施加摩擦力到衬底的任何材料可为适宜的力引导组件以破裂和 / 或加热不可逆热致变色颜料胶囊,包括(但不限于)(相对较硬)热塑性材料、热塑性弹性体、金属,且可使用木材。或者,擦除过程可包括加热标记而不施加摩擦力或与施加摩擦力组合。标记可以任何已知方式加热,包括引导光或激光于其上、在其上方引导加热的空气、施加加热元件,例如加热的块体元件(例如,熨烫元件)等。

[0026] 在一个方面中,擦除书写标记的方法包括(i)利用包含载剂和分散于载剂中的热致变色颜料胶囊的不可逆热致变色墨水在衬底上制作书写标记,所述不可逆热致变色颜料胶囊包含具有分散于蜡中的变色染料和颜色活化剂的内部核心、包含脱色剂的外部核心和壳体,书写标记在衬底上提供包含多个不可逆热致变色颜料胶囊的涂层,和(ii)将热以足以熔融或液化内部核心的蜡的量施加到书写标记,由此使经活化变色染料(即,由变色染料和颜色活化剂所形成的复合物)与脱色剂相互作用,由此使变色染料恢复为其无色形式,且因此还使书写标记采取不同颜色和 / 或实质上无色。

[0027] 在另一方面中,擦除书写标记的方法包括(i)利用包含载剂和分散于载剂中的热致变色颜料胶囊的不可逆热致变色墨水在衬底上制作书写标记,所述不可逆热致变色颜料胶囊包含具有分散于蜡中的脱色剂的内部核心、包含变色染料和颜色活化剂的外部核心和壳体,书写标记在衬底上提供包含多个不可逆热致变色颜料胶囊的涂层,和(ii)将热以足以熔融或液化内部核心的蜡的量施加到书写标记,由此使经活化变色染料(即,由变色染料和颜色活化剂 / 在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式)与脱色剂相互作用,由此使变色染料恢复为其无色形式,且因此还使书写标记采取不同颜色和 / 或实质上无色。

[0028] 在另一方面中,擦除书写标记的方法包括(i)利用不可逆热致变色墨水在衬底上制作书写标记,所述不可逆热致变色墨水包含载剂、分散或溶解于载剂中的脱色剂、分散于载剂中且包含蜡、变色染料和颜色活化剂(变色染料和颜色活化剂分散于蜡中)的蜡基组合物,和(ii)将热以足以熔融或液化蜡基组合物的蜡的量施加到书写标记,由此使经活化变色染料(即,由变色染料和颜色活化剂 / 在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式)与脱色剂相互作用,由此使变色染料恢复为其无色形式且因此还使书写标记采取不同颜色和 / 或实质上无色。

[0029] 在另一方面中,擦除书写标记的方法包括(i)利用不可逆热致变色墨水在衬底上制作书写标记,所述不可逆热致变色墨水包含脱色剂和分散于脱色剂中且包含蜡、变色染

料和颜色活化剂（变色染料和颜色活化剂分散于蜡中）的蜡基组合物，和 (ii) 将热以足以熔融或液化蜡基组合物的蜡的量施加到书写标记，由此使经活化变色染料（即，由变色染料和颜色活化剂 / 在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式）与脱色剂相互作用，由此使变色染料恢复为其无色形式且因此还使书写标记采取不同颜色和 / 或实质上无色。在此方面中，脱色剂也可用作墨水组合物的载剂。载剂可进一步包括少量的功能溶剂（例如湿润剂）、树脂或其混合物。

[0030] 在另一方面中，擦除书写标记的方法包括 (i) 利用不可逆热致变色墨水在衬底上制作书写标记，所述不可逆热致变色墨水包含载剂、分散或溶解于载剂中的变色染料和颜色活化剂、分散于载剂中且包含蜡和脱色剂（脱色剂分散于蜡中）的蜡基组合物，和 (ii) 将热以足以熔融或液化蜡基组合物的蜡的量施加到书写标记，由此使经活化变色染料（即，由变色染料和颜色活化剂 / 在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式）与脱色剂相互作用，由此使变色染料恢复为其无色形式且因此还使书写标记采取不同颜色和 / 或实质上无色。

#### [0031] 变色染料

[0032] 如本文所用，术语“变色染料”是指在颜色活化剂的存在下可展示第一颜色（通过形成先前所提及的经活化变色染料）且当颜色活化剂不存在或失活时展示第二颜色或变得实质上无色的染料（例如隐色染料）。因此，在颜色活化剂的存在下，变色染料在室温下通常呈其有色形式。从有色到不同的颜色和 / 或实质上无色的颜色改变可由电子转移和 / 或质子转移反应引起。举例来说，颜色的改变可通过内酯环裂解以形成在可见范围内吸收的更高度共轭的物质来诱导。

[0033] 适宜染料包括（但不限于）染料，例如咕吨隐色染料、噻吨隐色染料、吡啶隐色染料、吩噻嗪隐色染料、吩嗪隐色染料、部花青隐色染料、噻嗪隐色染料、噻吩隐色染料、吡嗪隐色染料、甲川隐色染料、偶氮隐色染料、吡唑啉隐色染料、芪隐色染料、香豆素隐色染料、三芳基甲烷隐色染料（包括（但不限于）苯基甲烷，例如二苯基甲烷、三苯基甲烷、氨基三芳基甲烷和双苯基甲烷）、螺吡喃隐色染料、苯酞隐色染料（包括（但不限于）二芳基苯酞和吲哚基苯酞）、荧烷隐色染料、酰基隐色吡嗪 (acylleucoazaine) 染料、隐色金胺 (leucoauramine) 染料、若丹明内酰胺 (rhodaminelactam) 隐色染料、色烯隐色染料、奎宁隐色染料、氨基氢化肉桂酸隐色染料（包括（但不限于）氰基乙烷和隐色甲川）和其相应酯、2-(对-羟基苯基)-4,5-二苯基咪唑隐色染料、茚酮隐色染料、吲达胺隐色染料、胍隐色染料、靛蓝隐色染料、氨基-2,3-二氢蒽醌隐色染料、四卤基-对,对'-双苯酚隐色染料、苯乙基苯胺隐色染料和其混合物。

[0034] 实例荧烷基隐色染料包括（例如）3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-(N-乙基-对-甲苯胺基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-二乙基氨基-6-甲基-7-(邻,对-二甲基苯胺基)荧烷；3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-哌啶基-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-(N-环己基-N-甲基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-二乙基氨基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷；3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷；3-二丁基氨基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷；3-二乙基氨基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷；3-二-n-戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-二-n-丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷；3-(n-乙基-n-异

戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷;3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷;4,5,6,7-四氯-3,3-双[2-[4-(二甲基氨基)苯基]-2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]-1(3H)-异苯并呋喃酮;和其混合物。

[0035] 实例性氨基三芳基甲烷隐色染料包括(例如)三(N,N-二甲基氨基苯基)甲烷(LCV);氘代-三(N,N-二甲基氨基苯基)甲烷(D-LCV);三(N,N-二乙基氨基苯基)甲烷(LECV);氘代-三(4-二乙基氨基苯基)甲烷(D-LECV);三(N,N-二-正丙基氨基苯基)甲烷(LPCV);三(N,N-二-正丁基氨基苯基)甲烷(LBCV);双(4-二乙基氨基苯基)-(4-二乙基氨基-2-甲基-苯基)甲烷(LV-1);双(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)-(4-二乙基氨基-苯基)甲烷(LV-2);三(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)甲烷(LV-3);氘代-双(4-二乙基氨基苯基)-(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)甲烷(D-LV-1);氘代-双(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)(4-二乙基氨基苯基)甲烷(D-LV-2);双(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)(3,4-二甲氧基苯基)甲烷(LB-8);具有键结到氨基部分的不同烷基取代基的氨基三芳基甲烷隐色染料,其中每一烷基独立地选自C1-C4烷基;和基于任一前述结构的氨基三芳基甲烷隐色染料,所述结构进一步在芳基环上经一或多个烷基取代,其中后面的烷基独立地选自C1-C3烷基。

[0036] 适宜变色染料以 **PERGASCRIP<sup>®</sup>** 商品名(汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Corporation),北卡罗来纳州格林斯博罗(Greensboro,NC)) 和 **COPIKEM<sup>®</sup>** 商品名(希尔顿戴维斯公司(Hilton Davis Company),俄亥俄州辛辛那提(Cincinnati,OH)) 进行市售。特定实例性颜色改变染料包括结晶紫内酯、孔雀绿内酯、**PERGASCRIP<sup>®</sup>** 红 I-6B(双-吡啶基苯酞染料)、**PERGASCRIP<sup>®</sup>** 黑色 I-2R(二氨基荧烷染料)、**PERGASCRIP<sup>®</sup>** I-2G(咕吨染料)、**COPIKEM<sup>®</sup>** 1 蓝色 CVL(结晶紫内酯)、朱红-DCF(保土谷化学(Hodogaya Chemical)(美国(USA))有限公司)、红色-DCF(保土谷化学(美国)有限公司)和橙色-DCF(保土谷化学(美国)有限公司)。

[0037] 许多隐色染料和其化学品揭示于穆萨拉(Muthyala),“隐色染料的化学和应用(Chemistry and Application of Leuco Dyes)”,应用化学专题(Topics in Applied Chemistry),普莱纽姆出版社(Plenum Press),纽约(New York)(1997),其整体以引用的方式并入本文中。额外变色染料揭示于(例如)美国专利第3,658,543号和美国专利第6,251,571号中,其每一者的整体以引用的方式并入本文中。

[0038] 在另一方面中,当变色染料存在于热致变色颜料胶囊或热致变色墨水中时,变色染料可为pH敏感染料,其在碱性或酸性条件下有色且根据局部pH改变从有色变为实质上无色。在本发明的实施例中,酸浓度或碱浓度的局部改变通常由颜色活化剂与包含酸或碱的脱色剂相互作用引起。

[0039] 在碱性条件下有色的适宜pH敏感染料包括(例如)酞型染料(例如邻甲酚酞、苯酚酞和百里酚酞)和酚型染料(例如间-硝基苯酚和对-硝基苯酚)、青色素和双-(2,4-二硝基-苯基)乙酸乙酯。包含一或多种酸的脱色剂可与前述pH敏感染料组合使用。

[0040] 在酸性条件下有色的适宜pH敏感染料包括(例如)苯酞型颜色形成染料(例如二芳基苯酞染料和吡啶基苯酞染料)、荧烷染料、隐色染料(例如酰基隐色吡啶染料和隐色金胺染料)、螺吡喃染料、若丹明内酰胺染料、三芳基甲烷染料和色烯染料。包含一或多种碱

的脱色剂可与前述 pH 敏感染料组合使用。

[0041] 通常,分别基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量,不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括变色染料(且未囊封)的蜡基组合物或包括变色染料的不可逆热致变色墨水组合物的载剂(即,不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合/分布于蜡中的脱色剂的蜡基组合物)包括至少 1 重量%(wt. %)、至少 5wt. %和/或至少 10wt. %的变色染料。举例来说,分别基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量,不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括变色染料(且未经囊封)的蜡基组合物或包括变色染料的不可逆热致变色墨水组合物的载剂(即,不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合/分布于蜡中的脱色剂的蜡基组合物)中存在的变色染料的量通常介于约 1wt. %与约 25wt. %之间、约 2.5wt. %与约 20wt. %之间、约 2wt. %与约 18wt. %之间、约 4wt. %与约 16wt. %之间、约 5wt. %与约 17.5wt. %之间、约 6wt. %与约 14wt. %之间和/或约 8wt. %与约 12wt. %之间。分别基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量,不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括变色染料(且未经囊封)的蜡基组合物或包括变色染料的不可逆热致变色墨水组合物的载剂(即,不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合/分布于蜡中的脱色剂的蜡基组合物)中的变色染料的其它适宜量包括约 1wt. %、2wt. %、3wt. %、4wt. %、5wt. %、6wt. %、7wt. %、8wt. %、9wt. %、10wt. %、11wt. %、12wt. %、13wt. %、14wt. %、15wt. %、16wt. %、17wt. %、18wt. %、19wt. %、20wt. %、21wt. %、22wt. %、23wt. %、24wt. %和 25wt. %。墨水组合物中的变色染料的量可经调整以(例如)视需要增加颜色强度,尤其鉴于透明/半透明的不可逆热致变色胶囊壳体(如果经囊封)。

#### [0042] 颜色活化剂

[0043] 如本文所用,术语“颜色活化剂”是指在颜色活化剂的存在下使变色染料展示颜色(通过形成前述提及的经活化变色染料)的任何化合物或化合物的混合物。因此,变色染料在不存在颜色活化剂或当颜色活化剂失活时实质上无色。举例来说,当变色染料为隐色染料时,颜色活化剂可包括酸性质子以活化隐色染料。

[0044] 适宜颜色活化剂包括(例如)酚类化合物(即,包括酚部分的化合物)。酚类化合物可经(例如)烷基部分(其可为直链或具支链)或芳基部分取代。烷基或芳基部分可包括一或多个选自由硝基、氰基、氨基、羟基、卤素、烷基、卤烷基、烷氧基烷基、芳氧基和烷氧基组成的群组的取代基。实例性颜色活化剂包括(但不限于)(例如)对甲酚;间甲酚;邻甲酚;对-乙基苯酚;间-乙基苯酚;间-乙基苯酚;对-辛基苯酚;对-叔丁基苯酚;1,1-双(对-羟基苯基)丙烷;2,2-双(对-羟基苯基)丙烷;1,1-双(对-羟基苯基)环己烷;4,4-硫代双酚;4,4-磺酰基联苯酚;双(3-烯丙基 4-羟基苯基)砒;壬基苯酚;4-特戊基苯酚;2-苯基苯酚;3-(羟基甲基)苯酚;4-(羟基甲基)苯酚;4-羟基-3-甲氧基苯甲醛;和 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙酮。包括酚部分的其它有用颜色活化剂包括(但不限于)香草醛(包括其各种衍生物)、(其它)甲酚(包括其衍生物)、二甲苯酚(包括其衍生物)、三甲基苯酚(包括其衍生物)、萘酚(包括其衍生物)、经卤素取代的苯酚(包括其各种衍生物)等等。

[0045] 通常,分别基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量,不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括颜色活化剂(且未经囊封)的蜡

基组合物或包括颜色活化剂的不可逆热致变色墨水组合物的载剂（即，不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合 / 分布于蜡中的脱色剂的蜡基组合物）包括至少 1wt. %、至少 5wt. %、至少 10wt. % 和 / 或至少 20wt. % 的颜色活化剂。举例来说，基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量，不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括颜色活化剂（且未经囊封）的蜡基组合物或包括包括颜色活化剂的不可逆热致变色墨水组合物的载剂（即，不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合 / 分布于蜡中的脱色剂的蜡基组合物）中存在的颜色活化剂的量通常介于约 1wt. % 与约 55wt. % 之间、约 5wt. % 与约 50wt. %、约 10wt. % 与约 45wt. %、约 2wt. % 与约 18wt. %、约 4wt. % 与约 16wt. %、约 6wt. % 与约 14wt. % 和 / 或约 8wt. % 与约 12wt. %。基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量，不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括颜色活化剂（且未经囊封）的蜡基组合物或包括包括颜色活化剂的不可逆热致变色墨水组合物的载剂（即，不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合 / 分布于蜡中的脱色剂的蜡基组合物）中的颜色活化剂的适宜量包括约 1wt. %、2wt. % wt%、3wt. %、4wt. %、5wt. %、6wt. %、7wt. %、8wt. %、9wt. %、10wt. %、11wt. %、12wt. %、13wt. %、14wt. %、15wt. %、16wt. %、17wt. %、18wt. %、19wt. %、20wt. %、25wt. %、30wt. %、35wt. %、40wt. %、45wt. %、50wt. % 和 55wt. %。如同变色染料的量一样，颜色活化剂的量可经调整以（例如）视需要增加颜色强度，尤其鉴于透明的不可逆热致变色胶囊壳体（如果经囊封）。为实现实质程度的颜色活化，不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的载剂（即，不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合 / 分布于蜡中的脱色剂的蜡基组合物）中的颜色活化剂对变色染料的重量比优选为至少 1:1，例如至少 2:1、至少 3:1 和 / 或至少 4:1。

#### [0046] 脱色剂

[0047] 如本文所用，术语“脱色剂”是指（例如）在与经活化变色染料混合时破坏经活化变色染料中的颜色活化剂与变色染料的相互作用、由此改变变色染料的颜色或使变色染料实质上无色的任何化合物或化合物的混合物。优选地，脱色剂对变色染料和颜色活化剂（且期间所形成的经活化变色染料）展示强溶解力。然而，脱色剂不能溶解或溶剂化蜡或壳体材料。脱色剂可为（例如）溶剂、相容性溶剂的混合物、树脂、树脂组合和其组合。在本发明其中脱色剂与蜡混合（且由此溶解 / 分散于蜡中）的实施例中，脱色剂应与蜡具有足够相容性以便在达到或超过蜡的熔点之前不会从蜡中浸出。

[0048] 适宜脱色剂包括（例如）酯、二元酯、醚、醇、多元醇、酮、环丁砜、砜、亚砜、碳酸酯、甲酸酯、硅酮和胺。

[0049] 适宜醇包括（例如）乙醇、丙醇、丁醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正月桂醇、正肉豆蔻醇、正鲸蜡醇、正硬脂醇、正二十烷醇、正二十二烷醇、正三十烷醇、异鲸蜡醇、异硬脂醇、异二十二烷醇、油醇、环己醇、环戊醇、苯甲醇和肉桂酰醇。

[0050] 适宜酯包括（例如）乙酸乙酯、乙酸戊基酯、乙酸辛基酯、丙酸丁基酯、丙酸辛基酯、丙酸苯基酯、己酸乙基酯、己酸戊基酯、辛酸乙基酯、辛酸戊基酯、壬酸乙基酯、壬酸丁基酯、壬酸己基酯、癸酸乙基酯、癸酸戊基酯、癸酸辛基酯、月桂酸甲基酯、月桂酸乙基酯、月桂酸丁基酯、月桂酸己基酯、月桂酸辛基酯、月桂酸十二烷基酯、月桂酸鲸蜡基酯、月桂酸硬脂基酯、肉豆蔻酸甲基酯、肉豆蔻酸乙基酯、肉豆蔻酸丁基酯、肉豆蔻酸己基酯、肉豆蔻酸辛基

酯、肉豆蔻酸月桂基酯、肉豆蔻酸肉豆蔻基酯、肉豆蔻酸鲸蜡基酯、肉豆蔻酸硬脂基酯、棕榈酸甲基酯、棕榈酸乙基酯、棕榈酸丁基酯、棕榈酸己基酯、棕榈酸辛基酯、棕榈酸月桂基酯、棕榈酸肉豆蔻基酯、棕榈酸鲸蜡基酯、棕榈酸硬脂基酯、硬脂酸甲基酯、硬脂酸乙基酯、硬脂酸丁基酯、硬脂酸己基酯、硬脂酸辛基酯、硬脂酸月桂基酯、硬脂酸肉豆蔻基酯、硬脂酸鲸蜡基酯、硬脂酸硬脂基酯、山萘酸甲基酯、山萘酸乙基酯、山萘酸丙基酯、山萘酸丁基酯、苯甲酸乙基酯、苯甲酸丁基酯、苯甲酸戊基酯、苯甲酸苯基酯、乙酰乙酸乙基酯、油酸甲基酯、油酸丁基酯、丙烯酸丁基酯、草酸二乙基酯、草酸二丁基酯、丙二酸二甲基酯、丙二酸二乙基酯、丙二酸二丁基酯、酒石酸二丁基酯、癸二酸二甲基酯、癸二酸二丁基酯、邻苯二甲酸二甲基酯、邻苯二甲酸二丁基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、富马酸二丁基酯、柠檬酸二乙基酯和柠檬酸三乙基酯。

[0051] 脱色剂可为(例如)二元酯。适宜二元酯包括(例如)草酸二硬脂基酯、草酸二(二十烷基)酯、草酸山萘基酯、琥珀酸二硬脂基酯、琥珀酸二十烷基酯、琥珀酸山萘基酯、戊二酸二硬脂基酯、戊二酸二(二十烷基)酯、戊二酸山萘基酯、己二酸二肉豆蔻基酯、己二酸二鲸蜡基酯、己二酸二硬脂基酯、己二酸二十烷基酯、己二酸山萘基酯、辛二酸二鲸蜡基酯、辛二酸二硬脂基酯、辛二酸二(二十烷基)酯、辛二酸山萘基酯、壬二酸肉豆蔻基酯、壬二酸二鲸蜡基酯、壬二酸二硬脂基酯、壬二酸二十烷基酯、壬二酸山萘基酯、癸二酸二肉豆蔻基酯、癸二酸二鲸蜡基酯、癸二酸二硬脂基酯、癸二酸二(二十烷基)酯、癸二酸二山萘基酯、1,14-十四亚甲基二甲酸二(十三烷基)酯、1,14-十四亚甲基二甲酸二肉豆蔻基酯、1,14-十四亚甲基二甲酸二鲸蜡基酯、1,14-十四亚甲基二甲酸二棕榈基酯、1,14-十四亚甲基二甲酸二硬脂基酯、1,14-十四亚甲基二甲酸二(二十烷基)酯、1,14-十四亚甲基二甲酸二山萘基酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二月桂基酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二(十三烷基)酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二肉豆蔻基酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二鲸蜡基酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二棕榈基酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二硬脂基酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二(二十烷基)酯、1,16-十六亚甲基二甲酸二山萘基酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二癸基酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二月桂基酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二(十三烷基)酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二肉豆蔻基酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二鲸蜡基酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二棕榈基酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二硬脂基酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二(二十烷基)酯、1,18-十八亚甲基二甲酸二山萘基酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二癸基酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二月桂基酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二(十三烷基)酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二肉豆蔻基酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二鲸蜡基酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二棕榈基酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二硬脂基酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二(二十烷基)酯、1,20-二十亚甲基二甲酸二山萘基酯、三肉豆蔻酸甘油酯、三棕榈酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、十九烷酸甘油三酯、胆固醇己酸酯、胆固醇辛酸酯、胆固醇癸酸酯、胆固醇十一烷酸酯、胆固醇月桂酸酯、胆固醇肉豆蔻酸酯、胆固醇棕榈酸酯、胆固醇硬脂酸酯、胆固醇二十烷酸酯和胆固醇山萘酸酯。

[0052] 在分子中含有两个以上酯官能团之酯也可用作脱色剂。例如,可使用脂肪或油。脂肪和油可为植物或动物来源。例如,脱色剂可为向日葵油、菜籽油、脱水蓖麻油、椰子油、玉米油、棉籽油、鱼油、亚麻籽油、奥蒂树油、大豆油、桐油、动物油脂、蓖麻油、猪油、棕榈仁油、花生油、紫苏子油、红花油、牛油、核桃油等等。在优选的实施例中,脱色剂为椰子油。不打

算受理论约束,相信椰子油是有效的脱色剂,因为其有效渗透且因此破坏变色染料与提供经活化变色染料(呈其有色形式)的颜色活化剂之间的相互作用的能力。

[0053] 实例性醚包括(例如)二乙二醇二甲基醚、二苯基醚、二硬脂基醚、丁基醚、己基醚、二异丙基苄基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二丁基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二苯基醚、乙二醇单苯基醚。

[0054] 适宜经修饰硅酮包括(例如)硅酮聚醚或硅酮多元醇,例如聚二甲硅氧烷共聚醇;硅酮烷基链接的聚醚,例如 GOLDSCHMIDT ABIL EM-90 或 GOLDSCHMIDT ABIL EM-97;悬垂状、耙状、梳状配置的硅氧烷表面活性剂;三硅氧烷配置的硅酮表面活性剂;ABA/ $\alpha$ - $\omega$  嵌段共聚物的硅酮表面活性剂,例如聚氧化烯、聚氧化乙烯或乙氧基化、聚氧化丙烯或氧化丙烯、聚氧化乙烯/聚氧化丙烯或乙氧基化/丙氧基化;芳香族取代的硅酮软化剂,例如苯基、 $\alpha$ -甲基苯乙烯基、苯乙烯基、甲基苯基、烷基苯基;具有其它官能团的硅酮共聚物,包括氢、羟基、羟基烷基、多羟基烷基、烷基、甲基、氨基、三氟丙基、乙烯基、烷氧基、芳基烷基、芳基、苯基、苯乙烯基、聚醚、酯、羧酸;末端基团为硅烷醇或三甲基硅氧基的非离子性功能硅氧烷共聚物;骨架基团经三硅氧烷或聚甲基硅氧烷链接的非离子性功能硅氧烷;非离子性硅酮表面活性剂;四乙氧基硅烷;四甲氧基硅烷;六甲氧基硅酮;氧基甲氧基三硅氧烷;硅酮乳化剂;硅酮或硅氧烷树脂;烷基硅酮树脂;聚氧化烯硅酮树脂;MQ 树脂;烷氧基硅氧烷;烷氧基硅烷;聚甲基硅氧烷;和其组合。

[0055] 以下从道康宁公司(Dow Corning)购得的经修饰硅酮也适宜用作脱色剂:DC-556 化妆品级流体(苯基聚三甲基硅氧烷);DC-704 扩散泵用流体(四甲基-四苯基-三硅氧烷);DC-705 扩散泵用流体;DC-1784 乳液;DC-AF 乳液;DC-1520;DC-593 流体(聚二甲硅氧烷和三甲基硅氧基硅酸盐);DC-3225C 或 DC-5225C 流体(环聚甲基硅氧烷和聚二甲硅氧烷共聚醇);DC-190 流体(聚二甲硅氧烷共聚醇);DC-193 流体(聚二甲硅氧烷共聚醇);BY-11-030(环聚甲基硅氧烷和聚二甲硅氧烷共聚醇);DC-1732、DC-5732、DC-5750、DC-1401(环聚甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷醇);DC-5200 流体(月桂基聚甲基硅氧烷共聚醇);DC-6603 聚合物粉末;DC-5640 粉末;DC-Q2-5220(聚二甲硅氧烷共聚醇);DCQ2-5324(聚二甲硅氧烷共聚醇);DC-1-3563(聚二甲基硅氧烷醇);DC-X2-1286(聚二甲基硅氧烷醇);DC-X2-1146A(环聚甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷醇);DC-8820 流体(氨基官能化);DC-Q2-8220(三甲基硅烷基-氨端聚二甲基硅氧烷);DC-7224(三甲基硅烷基氨端聚二甲基硅氧烷);DC-X2-1318 流体(环聚甲基硅氧烷和乙烯基聚二甲基硅氧烷);DC-QF1-3593A 流体(三甲基硅氧基硅酸盐);和其组合。

[0056] 以下从通用电气公司(General Electric)购得的经修饰硅酮适宜用作脱色剂:GESF-1023(二甲基-二苯基-硅氧烷);GE SF-1066、GE CF-1142(甲基苯基硅氧烷流体);GESF-1153(二甲基-二苯基-硅氧烷);GE SF-1265(二苯基-二甲基-硅氧烷);GE SF-1188(聚二甲硅氧烷共聚醇);GE SF-1188A(硅酮聚醚共聚物);GE SF-1288(硅酮聚醚共聚物,二甲基-甲基 3-羟基丙基乙氧基化硅氧烷);GE SF-1318(甲基酯硅氧烷);GE SF-1328(硅酮表面活性剂,二甲基-甲基 3-羟基丙基乙氧基化-丙氧基化硅氧烷);GE SF-1550(甲基苯基硅氧烷,六甲基-3-苯基-3-[[三甲基硅烷基]氧基]三硅氧烷);GE SS-4267(聚二甲硅氧烷和三甲基硅氧基硅酸盐)和其组合。

[0057] 用作脱色剂的经修饰硅酮的其它实例包括(例如)来自 PPG 专用化学品公司

(PPG Specialty Chemicals) 的 MASIL756 (四丁氧基丙基三硅氧烷); 双-苯基聚六甲基硅氧烷 (作为 SILBIONE OILS70633V30 从罗纳普朗克 (Rhone-Poulenc) 获得); SILBIONE OILS70646 (聚二甲硅氧烷共聚醇, 来自罗纳普朗克); Unisil SF-R (聚二甲基硅氧烷醇, 来自 UPI); 来自奥林 (Olin) 的 SILICATE CLUSTER (三[三丁氧基硅氧基]甲基硅烷); 硅酮共聚物 F-754 (聚二甲硅氧烷共聚醇, 来自 SWS 硅酮公司 (SWS Silicones)); 和其组合。

[0058] 分别基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量, 脱色剂可以约 5wt. % 到约 80wt. %、约 10wt. % 到约 70wt. %、约 20wt. % 到约 60wt. % 或约 30wt. % 到约 60wt. % 的量包括在不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括脱色剂 (且未经囊封) 的蜡基组合物或包括脱色剂的不可逆热致变色墨水组合物的载剂 (即, 不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合 / 分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂的蜡基组合物) 中。分别基于不可逆热致变色颜料墨水胶囊、蜡基组合物或不可逆热致变色墨水组合物的总重量, 不可逆热致变色墨水颜料胶囊、包括脱色剂 (且未经囊封) 的蜡基组合物或包括脱色剂的不可逆热致变色墨水组合物的载剂 (即, 不可逆热致变色墨水组合物包括具有与蜡混合 / 分布于蜡中的变色染料和颜色活化剂的蜡基组合物) 中的脱色剂的其它适宜量包括 (例如) 约 5wt. %、10wt. %、15wt. %、20wt. %、25wt. %、30wt. %、35wt. %、40wt. %、45wt. %、50wt. %、55wt. %、60wt. %、65wt. %、70wt. %、75wt. % 和 80wt. %。

#### [0059] 蜡

[0060] 蜡包括在不可逆热致变色胶囊中或不可逆热致变色墨水组合物中 (当未囊封时) 以化学分离经活化变色染料 (即, 由变色染料和颜色活化剂 / 在变色染料与颜色活化剂之间所形成的变色染料的有色形式) 与脱色剂。

[0061] 在一个实施例中, 变色染料和颜色活化剂与蜡组合以形成热致变色颜料胶囊的内部核心。在此实施例中, 蜡化学上分离经活化变色染料与提供于围绕内部核心的外部核心中的脱色剂。

[0062] 在另一实施例中, 变色染料和颜色活化剂与蜡组合以形成蜡基组合物, 其如上文所述分散或溶解于热致变色墨水的载剂中。在此实施例中, 蜡化学上分离经活化变色染料与载剂中存在的脱色剂。

[0063] 在另一实施例中, 脱色剂与蜡组合以形成热致变色颜料胶囊的内部核心。在此实施例中, 蜡化学上分离脱色剂与提供于围绕内部核心的外部核心中的经活化变色染料。

[0064] 在另一实施例中, 脱色剂与蜡组合以形成蜡基组合物, 其如上文所述分散或溶解于热致变色墨水的载剂中。如在其它实施例中一样, 蜡化学上分离载剂的脱色剂与经活化变色染料。

[0065] 在每一实施例中, 内部核心或蜡基组合物中所含有的成份 (变色剂和颜色活化剂或脱色剂) 在 (例如) 蜡呈熔化或融化状态时与蜡混合。优选地, 内部核心或蜡基组合物均质地与蜡混合 / 分布于蜡中。然后使蜡混合物冷却以形成其中内部核心或蜡基组合物纳入 (例如, 分散于) 整个蜡基质中的固体结构。熔融材料可引入到模具中以提供适当大小的内部 (固体) 核心或蜡基组合物。或者, 固体核心可可视需要根据常规技术处理以提供适当大小的内部核心或蜡基组合物。

[0066] 蜡的熔点应使得蜡在 (例如) 环境温度下使用不可逆热致变色颜料胶囊或热致变色墨水将不会熔融, 但在施加热时 (例如, 施加擦除过程期间所产生的力所生成的热) 将熔



融或充分液化,由此允许经活化变色染料与脱色剂之间的化学接触。举例来说,蜡的熔点可超过 50℃、超过 55℃和 / 或超过 60℃。举例来说,蜡的熔点可为约 50℃到约 120℃、约 60℃到约 110℃、约 80℃到约 120℃、约 90℃到约 110℃和 / 或约 70℃到约 100℃。其它适宜蜡的熔点可包括(例如)约 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃和 120℃。

[0067] 适宜蜡包括(例如)石蜡、精制或全精制的石蜡、软蜡、片状蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、矿脂、白油和回收蜡。也可使用来自植物或动物来源的蜡。植物蜡的实例包括伏牛花蜡、棕榈蜡、大豆蜡、蒙旦蜡(Montan wax)、米糠蜡、巴西棕榈蜡(carnauba wax)、日本木蜡和小烛树蜡等。动物蜡的实例包括蜂蜡、羊毛脂和鲸蜡。也可使用前述蜡的组合。

[0068] 基于形成胶囊的内部核心(如果经囊封)的组份的总重量或基于形成蜡基组合物(当未囊封时)的组份的总重量,蜡通常以约 20wt. %到约 90wt. %、约 30wt. %到约 80wt. %、约 40wt. %到约 70wt. %或约 50wt. %到约 60wt. %的量包括在不可逆热致变色颜料胶囊和 / 或不可逆热致变色墨水组合物的蜡基组合物中。基于形成胶囊的内部核心(如果经囊封)的组份的总重量或基于形成蜡基组合物(当未囊封时)的组份的总重量,其它适宜量包括(例如)约 20wt. %、25wt. %、30wt. %、35wt. %、40wt. %、45wt. %、50wt. %、55wt. %、60wt. %、65wt. %、70wt. %、75wt. %、80wt. %、85wt. %和 90wt. %。

#### [0069] 内部核心 / 蜡基组合物溶剂

[0070] 在本发明其中内部核心或蜡基组合物包含脱色剂的实施例中,内部核心和蜡基组合物可进一步包括内部核心溶剂以促进代表性组份在蜡基质中的均质分布。所选溶剂优选地对脱色剂展示强的溶解力。内部核心或蜡基组合物溶剂并无特别限制,但应经选择以便在达到或超过蜡的熔点之前脱色剂不会从蜡基质浸出。因此,蜡维持脱色剂与经活化变色染料的化学分离,如上文所述。

[0071] 在本发明其中内部核心或蜡基组合物包含变色染料和颜色活化剂的实施例中,内部核心和蜡基组合物也可进一步包括内部核心溶剂以促进代表性组份在蜡基质中的均质分布。所选溶剂优选对变色染料、颜色活化剂和其间所形成的经活化变色染料展示强的溶解力。内部核心或蜡基组合物溶剂应经选择以便变色染料和颜色活化剂在达到或超过蜡的熔点之前不会从蜡基质浸出。因此,蜡维持脱色剂与经活化变色染料的化学分离,如上文所述。而且,内部核心或蜡基组合物溶剂必须经选择以便不会破坏变色染料与颜色活化剂之间的相互作用(即,起脱色剂作用的溶剂不能作为内部核心或蜡基组合物溶剂)。

[0072] 代表性内部核心或蜡基组合物溶剂包括(但不限于)烃和卤基取代的烃。

[0073] 实例性烃包括具有约 4 到约 30 个碳原子、优选约 4 到约 20 个碳原子、更优选约 6 到约 20 个碳原子的挥发性具支链烃。这些烃包括(例如)异链烷烃,从艾克森化学公司(Exxon Chemical Company)(美国德克萨斯州贝敦(Baytown, Tex. U. S. A.))作为 ISOPAR M(C13-C14 异链烷烃)、ISOPAR C(C7-C8 异链烷烃)、ISOPAR E(C8-C9 异链烷烃)、ISOPAR G(C10-C11 异链烷烃)、ISOPAR L(C11-C13 异链烷烃)、ISOPAR H(C11-C12 异链烷烃)购得者。适宜具支链烃的其它非限制性实例是从普瑞斯帕斯公司(Presperse, Inc.)(新泽西州南普莱恩菲尔德(South Plainfield, NJ))作为 PERMETHYL99A(异十二烷)、PERMETHYL102A(异二十烷)和 PER PERMETHYL101A(异十六烷)购得者。适宜具支链烃的其它非限制性实例包括石油馏出物,例如从菲利普斯化学公司(Phillips Chemical)作

为 SOLTROL130、SOLTROL170 购得者和从壳牌公司 (Shell) 作为 SHELL SOL70、SHELL SOL71 和 SHELL SOL2033 购得者。其它适宜烃包括十二烷、辛烷、癸烷、氢化聚异丁烷和其组合。举例来说,从艾克森化学公司购得的 NORPAR 系列链烷烃 (例如 NORPAR12、NORPAR13 和 NORPAR15) 可用作载剂溶剂。再另一实例包括 C11-C15 烷烃 / 环烷烃,例如从艾克森公司作为 EXXSOL™ D80 购得者。

#### [0074] 壳体

[0075] 不可逆热致变色颜料胶囊包括围绕胶囊的外部核心的壳体。壳体提供囊封且容纳内部和外部核心的连续外表面。壳体可经设计以便在施加力时 (例如擦除过程期间) 破裂。因此,壳体可易碎且由此经制作以便当向其施加压力时破裂而非塑性变形。壳体通常不会破裂成多个碎片,而是在施加压力时破裂 (或爆裂),以便其中的组份暴露于大气条件。因此,当将力引导组件施加到利用包含热致变色颜料胶囊的墨水组合物制作的书写标记时,一部分不可逆热致变色颜料胶囊通常将破裂。优选地,胶囊在小于约 25psi (172.4 千帕)、小于约 20psi (137.9 千帕) 和 / 或小于 10psi (69.0 千帕) 的力下破裂。或者,壳体可经设计以便防止胶囊在施加力 (例如擦除过程期间生成的力) 时破裂。

[0076] 壳体可由聚合物形成。用于壳体的实例性聚合物包括 (但不限于) 聚脲、聚酰胺、聚酯、聚氨酯、其混合物和其它类似缩聚产物,其可任选地具有纳入其聚合物结构内的某些软和柔性片段 (例如聚醚或聚亚甲基部分)。壳体也可由其它材料形成,包括 (但不限于) 阿拉伯树胶 (gum Arabic)、明胶、乙基纤维素、聚 (乳交酯)、聚 (乳交酯 - 乙交酯) (即,聚 (乳酸 - 共 - 乙醇酸))、脲 - 甲醛缩合物和麦芽糊精。

[0077] 壳体可为以不可逆热致变色颜料胶囊的重量计约 5wt. % 到约 30wt. %、约 10wt. % 到约 25wt. % 或约 15wt. % 到约 20wt. %, 且内部和外部核心包含剩余组份。其它适宜量包括 (例如) 以不可逆热致变色颜料胶囊的重量计约 5wt %、6wt %、7wt %、8wt %、9wt %、10wt %、11wt %、12wt %、13wt %、14wt %、15wt %、16wt %、17wt %、18wt %、19wt %、20wt %、21wt %、22wt %、23wt %、24wt %、25wt %、26wt %、27wt %、28wt %、29wt % 和 30wt %。

[0078] 不可逆热致变色颜料胶囊的尺寸一般取决于胶囊的应用。举例来说,如上文所述,如果胶囊打算用于圆珠笔用墨水组合物,那么直径为 5 微米或更小的胶囊是希望的。对于标记笔用墨水应用来说,胶囊优选具有约 1 微米到约 50 微米的直径。对于压印墨水应用来说,胶囊可具有超过 100 微米的直径,例如胶囊可具有约 100 微米到约 500 微米的直径。壳体通常使用已知水包油包固体乳液微囊封方法围绕外部核心形成,其中固体相对应于内部核心,油相对应于外部核心,且水相对应于壳体。

[0079] 在代表性工艺中,打算囊封的核心组份通常在适宜分散介质中乳化或分散以形成水包油包固体乳液或分散液。此介质通常为水性,但涉及富含聚合物相的形成。最经常地,此介质是所要胶囊壁材料的溶液。改变介质的溶剂特性以 (例如) 使壁材料与核心组份相分离。由此壁材料包含在液相中,液相又分散在同一介质中作为所要的胶囊核心材料。壁材料液相自身围绕内部相或胶囊核心材料的分散液滴沉积为连续涂层。然后将壁材料固化。美国专利第 7,736,695 号揭示此一工艺且其整体以引用的方式并入本文中。

[0080] 在此些技术中,胶囊厚度可根据 (所要) 最终胶囊大小和破裂胶囊所需的压力进行控制。如果胶囊壁厚度太高而导致相对较大的粒径 (至少相对于用于施加含胶囊的墨水

组合物的系统),那么不可逆热致变色胶囊不能穿过含有不可逆热致变色墨水的书写工具的书写点或纤维性储存器。另一方面,如果壳体厚度太小,那么胶囊可在墨水沉积过程期间过早地破裂。所属领域的技术人员能够适当地平衡这些考虑因素。不可逆热致变色胶囊壳体的厚度通常为(例如)小于约5微米,但大于约0.1微米。举例来说,壳体厚度可为约0.1微米到约5微米、约0.5微米到约2微米、约1微米到约4微米和/或约2微米到约3微米。其它适宜厚度包括(例如)约0.1微米、0.2微米、0.3微米、0.4微米、0.5微米、0.6微米、0.7微米、0.8微米、0.9微米、1微米、1.5微米、2微米、2.5微米、3微米、3.5微米、4微米、4.5微米和5微米。

#### [0081] 载剂

[0082] 本文所述的不可逆热致变色颜料胶囊通常分散于载剂中以形成热致变色墨水组合物。而且,在本文所述的含有蜡基组合物的实施例,通常存在载剂。例如,变色染料和颜色活化剂可分散或溶解于载剂中且包含脱色剂的蜡基组合物可分散于载剂中。或者,脱色剂可(直接)分散或溶解于载剂中且包含变色染料和颜色活化剂的蜡基组合物可(直接)分散于载剂中。在这些情况中的每一者中,载剂可包括溶剂、树脂或其混合物。载剂优选对分散或分布于其中的组份展示强的溶解力。而且,当变色染料和颜色活化剂分散或溶解于载剂中时,载剂组份(例如,溶剂、树脂)必须经选择以便不会破坏变色染料与颜色活化剂之间的相互作用(即,不能使用起脱色剂作用的溶剂或树脂)。当然,溶剂必须经选择以便不会溶剂化不可逆热致变色颜料胶囊或不可逆热致变色墨水组合物的蜡基组合物,以使得其中分布的组份在达到或超过蜡的熔点之前不会从蜡基质浸出。

[0083] 适宜溶剂可为极性或非极性的。适宜载剂溶剂可包括(例如)水、醇、烃(直链和具支链)、卤基取代的烃、甘油等等。

#### [0084] 添加剂

[0085] 包括不可逆热致变色颜料胶囊的墨水组合物和/或不可逆热致变色颜料胶囊自身可包括一或多种此项技术中已知的添加剂。此些添加剂包括(例如)杀生物剂、表面张力调节剂、其它协效树脂、表面活性剂、湿润剂、分散剂和此项技术中已知的其它添加剂。添加剂可添加到墨水组合物和/或包括在不可逆热致变色颜料胶囊中。添加剂可以任何适宜量添加以便不会不利地影响墨水组合物或不可逆热致变色颜料胶囊任一方面的总体性能。

[0086] 提供以下实例用于说明性目的且并不打算以任何方式限制本发明的范围。

#### [0087] 实例

##### [0088] 实例 1

[0089] 将包括一份 PERGASCRIP 黑色 I-2R(巴斯夫公司(BASF),新泽西州弗洛厄姆帕尔克(Florham Park NJ))的组合物、三份对-叔辛基苯酚(SI 集团公司(SI Group Inc.),纽约斯克内克塔迪(Schenectady, NY))和四份巴西棕榈蜡通过加热超过巴西棕榈蜡的熔点来混合。用所得混合物涂覆一张复印纸并然后冷却到室温。混合物在冷却时固化以形成黑色涂层。将温度超过 100°C 的椰子油滴落于涂层上。接触热油的涂层部分脱色。当在设定在约 -22°C 的冰箱中冷却时,脱色区域不再有颜色。

##### [0090] 实例 2

[0091] 将包括一份 PERGASCRIP 红色 I-6B(巴斯夫公司,新泽西州弗洛厄姆帕尔克)的组合物、三份对-叔辛基苯酚(SI 集团公司,纽约斯克内克塔迪)和四份巴西棕榈蜡通过加

热超过巴西棕榈蜡的熔点来混合。用所得混合物涂覆一张复印纸并然后冷却到室温。混合物在冷却时固化以形成红色涂层。将温度超过 100°C 的椰子油滴落于涂层上。接触热油的涂层部分脱色。当在设定在约 -22°C 的冰箱中冷却时,脱色区域不再有颜色。

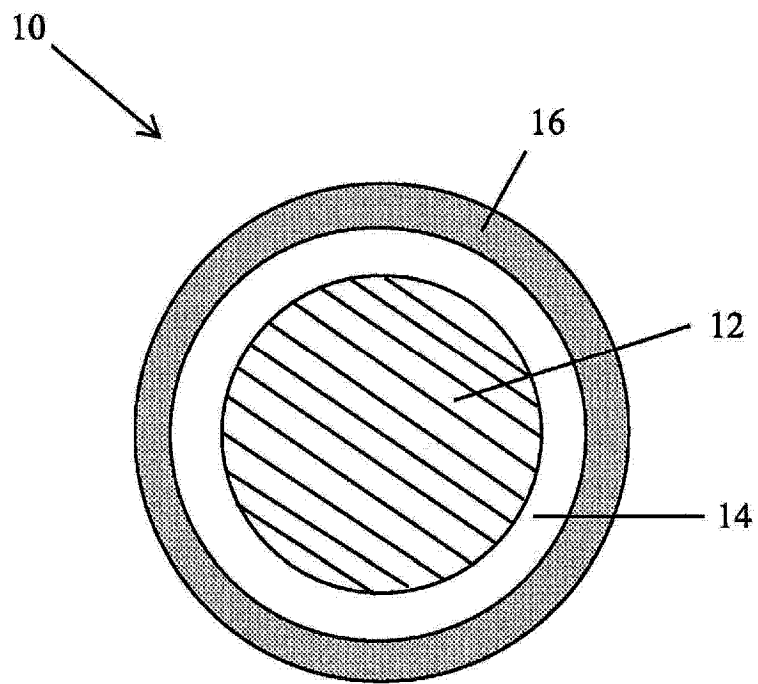


图 1

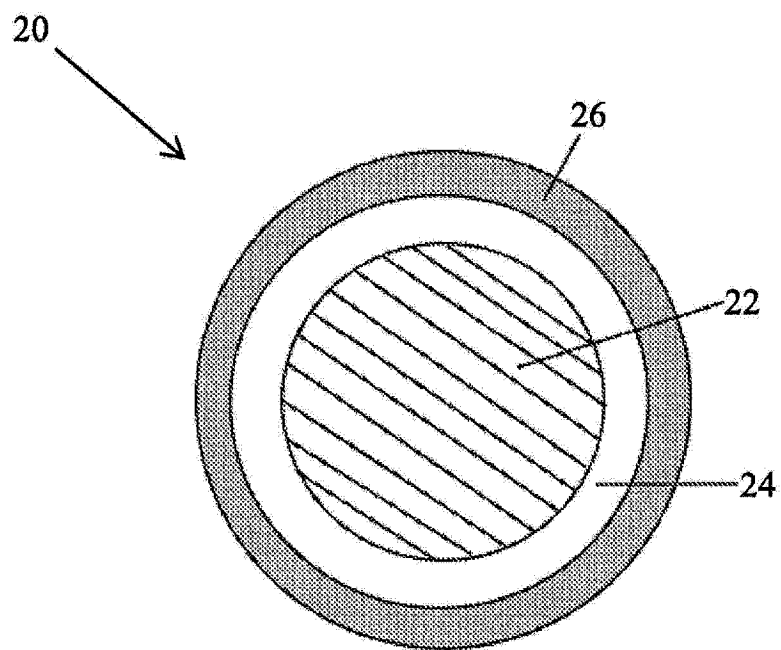


图 2