



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400560 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101131156

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : C09D11/16 (2006.01)

C07D493/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/27 日本

2012-143893

(71)申請人：三菱鉛筆股份有限公司 (日本) MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED (JP)  
日本

(72)發明人：市川秀壽 ICHIKAWA, SYUJI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 32 頁

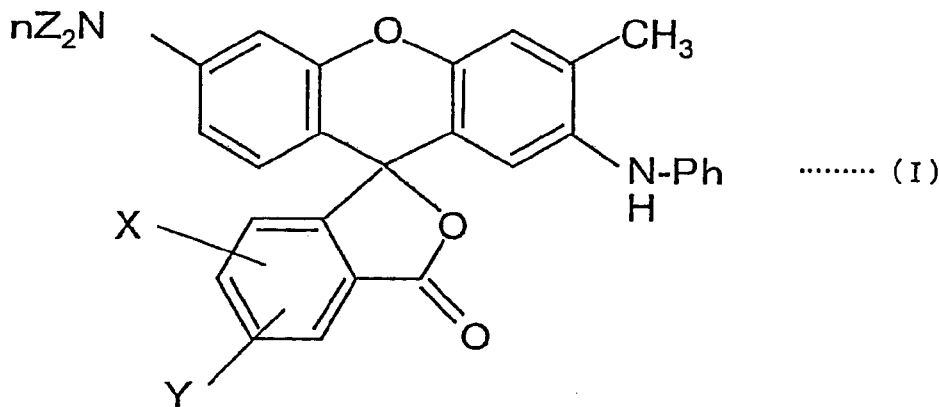
(54)名稱

色素、使用此的微膠囊顏料及書寫用具用的油墨組成物

(57)摘要

本發明提供一種展色濃度與耐光性優異之色素、以及使用該色素之微膠囊顏料及書寫用具用之油墨組成物，

【化 1】



[上述式(I)中之 X、Y 係表示氫原子或碳數 1~4 之烷基，或鹵素原子，該等可彼此相同亦可不同，但，X、Y 均為氫原子之情況除外，且，Z 表示乙基或丁基]。本發明提供至少含有特徵為由以上述式(1)表示之無色染料(leuco dye)所成之色素、顯色劑及變色溫度調整劑之微膠囊顏料、以及特徵為含有該為膠囊顏料之書寫用具用之油墨組成物。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400560 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101131156

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : C09D11/16 (2006.01)

C07D493/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/27 日本

2012-143893

(71)申請人：三菱鉛筆股份有限公司 (日本) MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED (JP)  
日本

(72)發明人：市川秀壽 ICHIKAWA, SYUJI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 32 頁

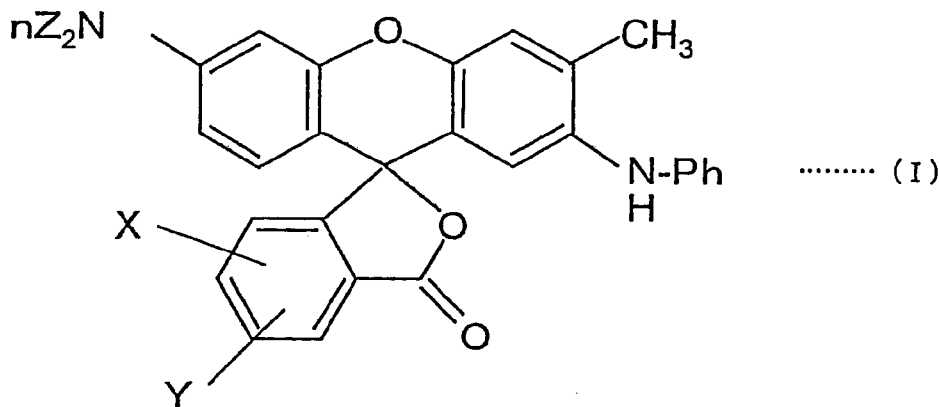
(54)名稱

色素、使用此的微膠囊顏料及書寫用具用的油墨組成物

(57)摘要

本發明提供一種展色濃度與耐光性優異之色素、以及使用該色素之微膠囊顏料及書寫用具用之油墨組成物，

[化 1]



[上述式(I)中之 X、Y 係表示氫原子或碳數 1~4 之烷基，或鹵素原子，該等可彼此相同亦可不同，但，X、Y 均為氫原子之情況除外，且，Z 表示乙基或丁基]。本發明提供至少含有特徵為由以上述式(1)表示之無色染料(leuco dye)所成之色素、顯色劑及變色溫度調整劑之微膠囊顏料、以及特徵為含有該為膠囊顏料之書寫用具用之油墨組成物。

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101131156

※申請日：101年08月28日

※IPC分類：

C09D 11/16 (2006.01)

C07D 413/10 (2006.01)

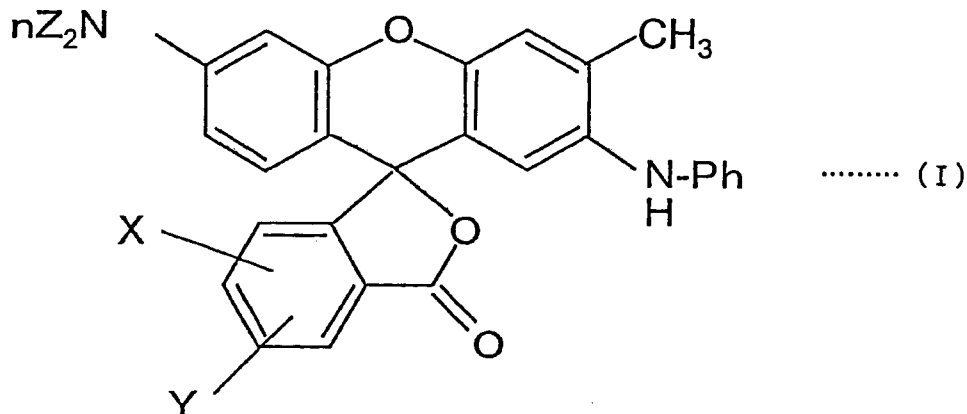
## 一、發明名稱：(中文/英文)

色素、使用此的微膠囊顏料及書寫用具用的油墨組成物

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種展色濃度與耐光性優異之色素、以及使用該色素之微膠囊顏料及書寫用具用之油墨組成物，

【化1】



[上述式 (I) 中之 X、Y 係表示氫原子或碳數 1~4 之烷基，或鹵素原子，該等可彼此相同亦可不同，但，X、Y 均為氫原子之情況除外，且，Z 表示乙基或丁基]。

本發明提供至少含有特徵為由以上述式 (1) 表示之無色染料 (leuco dye) 所成之色素、顯色劑及變色溫度調整劑之微膠囊顏料、以及特徵為含有該為膠囊顏料之書寫用具用之油墨組成物。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於色素、使用其之微膠囊顏料及書寫用具用之油墨組成物，更詳言之，係關於由展色濃度與耐光性優異之無色色素所組成之色素、利用該色素之顯色、消色機構之熱變色性微膠囊顏料以及含有該微膠囊顏料之書寫用具用油墨組成物。

### 【先前技術】

過去以來，使用利用無色色素之顯色、消色機構之熱變色性之色劑的書寫用具用油墨組成物通常使用將上述色素微膠囊化之顏料。

已知有例如，（壹）作為電子供給性呈色性有機化合物之特定螢烷（fluoran）類，（貳）顯色劑的電子接受性化合物，（參）使在特定溫度區域中因前述二成分可逆性地引起電子授受反應之反應介質內包在微小膠囊中而成之可逆熱變色性微膠囊顏料（參照例如專利文獻 1），該文獻 1 之段落[0005]中作為具體色素（化合物）列舉有多數螢烷類。

然而，上述文獻 1 中所記載之螢烷類之展色濃度及耐光性尚不充分，使用其之微膠囊顏料及書寫用具用油墨之描線濃度不足，而有描線經時褪色之情況等之課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：特開 2002-294096 號公報（申請專利範圍、實施例等）

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明係鑑於上述先前技術之課題及現狀，為解決該等而完成者，其目的係提供一種由展色濃度與耐光性優異之無色色素所成之色素，利用該色素之顯色、消色機構之展色/消色性優異之熱變色性微膠囊顏料及含有該微膠囊顏料之書寫用具用油墨組成物。

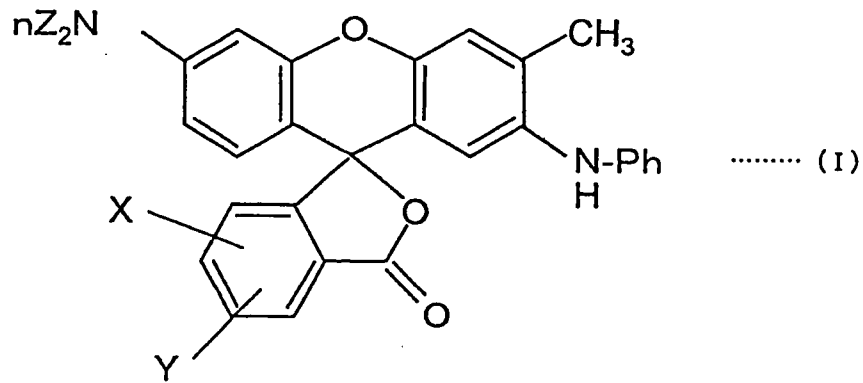
[用以解決課題之手段]

本發明人鑑於上述以往之問題等，而進行積極研究之結果，發現特定之無色色素，藉由使用利用該色素之微膠囊顏料，獲得上述目的之色素、使用其之微膠囊顏料及書寫用具用油墨組成物，因而完成本發明。

亦即，本發明有如下之（1）～（4）。

（1）一種色素，其特徵為由以下述式（I）表示之無色色素所組成，

[化1]



[上述式 (I) 中之 X、Y 係表示氫原子或碳數 1~4 之烷基、或鹵素原子，該等可彼此相同亦可不同，但，X、Y 均為氫原子之情況除外，且，Z 表示乙基或丁基]。

(2) 如上述 (1) 項所記載之色素，其中上述式 (I) 中之 X、Y 中之至少一個為甲基或氯原子。

(3) 一種微膠囊顏料，其特徵為至少含有如上述 (1) 或 (2) 項之色素、顯色劑及變色溫度調整劑。

(4) 一種書寫用具用之油墨組成物，其特徵為含有如上述 (3) 項所記載之微膠囊顏料。

[發明效果]

依據本發明，係提供一種由展色濃度與耐光性優異之無色色素所成之色素，利用該色素之顯色、消色機構之展色/消色性優要之熱變色性微膠囊顏料，及含有該微膠囊顏料之書寫用具用油墨組成物。

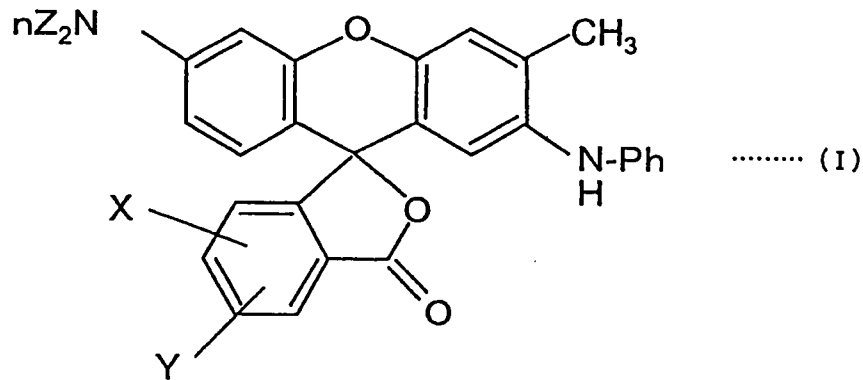
【實施方式】

以下，詳細說明本發明之實施形態。

## [色素]

本發明之色素之特徵為由以下述式 (I) 表示之無色色素所成者。

## [化2]



[上述式 (I) 中之 X、Y 係表示氫原子或碳數 1~4 之烷基、或鹵素原子，該等可彼此相同亦可不同，但，X、Y 均為氫原子之情況除外，且，Z 表示乙基或丁基]。

本發明所使用之以上述式 (I) 表示之色素係作為黑色之無色色素之展色濃度及耐光性優異，且成為濃度高之黑色色調之色素。

黑色之無色色素已知有專利文獻 1 中例示之螢烷類等，但本發明藉由使用以上述式 (I) 表示之色素，而成為展色濃度及耐光性更優異，濃度更高之黑色者。

上述式 (I) 中之 X、Y 為由甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基等所組成之碳數 1~4 之烷基，或氟原子 (-F)、氯原子 (-Cl)、溴原子 (-Br)、碘原子 (-I) 等。

上述式 (I) 中，X、Y 為氫原子、或由甲基、乙基、

正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基等所組成之碳數 1~4 之烷基、或氟原子 (-F)、氯原子 (-Cl)、溴原子 (-Br)、碘原子 (-I) 等，該等可彼此相同亦可不同。但，X、Y 均為氫原子之情況除外。又，Z 表示乙基或丁基。

以上述式 (I) 表示之具體的無色色素可列舉為例如 6-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、7-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6-乙基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、7-乙基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、7-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6-氟-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、7-氟-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6-溴-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、7-溴-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6-碘-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、7-碘-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、7-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6-乙基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、7-乙基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、7-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6-氟-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、7-氟-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二

丁基胺基螢烷、6-溴-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、7-溴-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6-碘-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、7-碘-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6,7-二氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6,7-二氟-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6,7-二溴-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6,7-二碘-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷、6,7-二氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6,7-二氟-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6,7-二溴-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷、6,7-二碘-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二丁基胺基螢烷等，該等可使用一種或混合兩種以上使用。較好，就展色濃度、耐光性、製造性等觀點而言，以 Z 為乙基或丁基，且 X、Y 中之至少一個為甲基（-CH<sub>3</sub>）、或氯原子（-Cl）者較佳。藉由導入上述基，可實現高的濃度及優異之耐光性。更好 X、Y 均為鹵原子，尤其為氯原子（-Cl）時可進一步提高耐光性。

以上述式（I）表示之各無色色素之製造可藉由在酸觸媒存在下，使市售或以廣用之合成手段獲得之三芳基胺衍生物與苯二酸酐衍生物經加熱反應，而容易地獲得以上述式（I）表示之展色濃度及耐光性優異之無色色素。

#### [微膠囊顏料]

接著，本發明之微膠囊顏料為內含至少由以上述式（

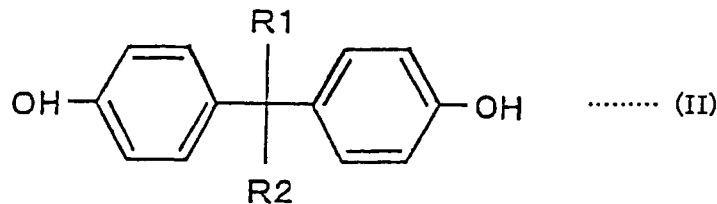
I) 表示之色素、顯色劑、變色溫度調整劑構成之熱變色性組成物者。

〈顯色劑〉

所用之顯色劑為具有使以上述式 (I) 表示之色素展色之能力之成分者。所用之顯色劑可使用以往習知者，列舉為例如無機酸、芳香族羧酸及其酸酐或金屬鹽類、有機磺酸、其他有機酸及酚性化合物等。

較好，為雙酚衍生物，列舉為以下述式 (II) 之化合物表示者。

[化3]



[上述式 (II) 中之 R1 表示氫原子或碳數 1~2 之烷基，R2 表示碳數 4~10 之直鏈或分支之烷基]。

上述以外亦可較好地使用磺醯基脲化合物。

前述式 (II) 之化合物具體而言可列舉為 4,4'-(2-乙基亞己基) 雙酚、4,4'-(2-乙基亞戊基) 雙酚、4,4'-亞辛基雙酚、4,4'-亞己基雙酚、4,4'-(4-甲基亞辛基) 雙酚、4,4'-亞癸基雙酚、4,4'-(1,3-二甲基亞丁基) 雙酚、4,4'-(3-甲基亞丁基) 雙酚、4,4'-(1-甲基亞庚基) 雙酚、4,4'-(1,2-二甲基亞丁基) 雙酚、4,4'-(1,5-二甲基亞己基) 雙酚、4,4'-(1-乙基-3-甲基亞戊基) 雙酚、4,4'-(

1-甲基-4-甲基亞戊基)雙酚、4,4'-(1-乙基-亞己基)雙酚、4,4'-(1-乙基-亞戊基)雙酚、4,4'-(1-乙基-亞辛基)雙酚等之至少一種(各單獨或兩種以上之混合物,以下同),當然並不限於該等。

本發明中使用一種或組合兩種以上之該等顯色劑使用時,或者,在不損及本發明顯色劑之諸特性之範圍內,藉由組合以往習知之顯色劑,可自由地調節展色時之色彩濃度。據此,其使用量只要依據期望之色彩濃度任意選擇即可,並無特別限制,但通常相對於前述以式(I)表示之色素1質量份,較好在0.1~100質量份左右之範圍內選擇。

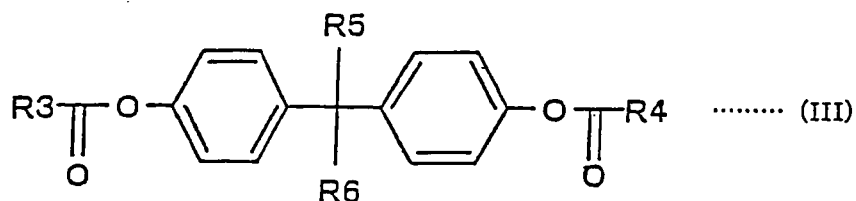
#### 〈變色溫度調整劑〉

本發明中使用之變色溫度調整劑為控制以前述式(I)表示之色素與顯色劑之呈色中之變色溫度之物質。

可使用之變色溫度調整劑可使用以往習知者,具體而言列舉為醇類、酯類、酮類、醚類、酸醯胺類、偶氮甲烷類、脂肪酸類、烴類等。

較好為由化學構造中具有羥基之化合物,與碳數8~22之飽和脂肪酸所構成之酯化合物,列舉為例如由雙酚衍生物與碳數8~22之飽和脂肪酸構成之酯化合物,例舉為下述式(III)者。

[化4]



[上述式 (III) 中之 R3 及 R4 表示直鏈或分支之碳數 7~21 之烷基，R5 及 R6 表示氫原子、碳數 1~2 之烷基、或 CF<sub>3</sub>]。

前述式 (III) 之化合物具體而言列舉為 4,4'- (六氟亞異丙基) 雙酚二己酸酯、4,4'- (六氟亞異丙基) 雙酚二月桂酸酯、4,4'- (六氟亞異丙基) 雙酚二肉豆蔻酸酯、4,4'- (六氟亞異丙基) 雙酚二棕櫚酸酯、4,4'- (六氟亞異丙基) 雙酚二-十一烷酸酯、4,4'- (六氟亞異丙基) 雙酚二-十三烷酸酯、4,4'- (亞異丙基) 雙酚二己酸酯、4,4'- (亞異丙基) 雙酚二月桂酸酯、4,4'- (亞異丙基) 雙酚二肉豆蔻酸酯、4,4'- (亞異丙基) 雙酚二棕櫚酸酯、4,4'- (亞異丙基) 雙酚二-十一烷酸酯、4,4'- (亞異丙基) 雙酚二-十三烷酸酯、4,4'-亞甲基雙酚二己酸酯、4,4'-亞甲基雙酚二月桂酸酯、4,4'-亞甲基雙酚二肉豆蔻酸酯、4,4'-亞甲基雙酚二棕櫚酸酯、4,4'-亞甲基雙酚二-十一烷酸酯、4,4'-亞甲基雙酚二-十三烷酸酯等之至少一種。

該變色溫度調整劑之使用量只要依據期望之滯環寬度 (hysteresis width) 及展色時之色彩濃度等適當選擇即可，並無特別限制，但通常相對於色素 1 質量份，較好以 1~1000 質量份左右之範圍使用。

又，只要不損及本發明組成物之諸特性之範圍內，亦可組合以往習知之變色溫度調整劑使用。

〈微膠囊顏料〉

本發明中使用之微膠囊顏料可藉由較好以使平均粒徑成爲  $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$  之方式，使至少由以上述式 (I) 表示之色素、顯色劑、變色溫度調整劑所成之熱變色性組成物微膠囊化而製造。

至於微膠囊化法可列舉爲例如界面聚合法、界面聚縮合法、直接 (in situ) 聚合法、液中硬化被覆法、自水溶液之相分離法、自有機溶劑之相分離法、熔解分散冷卻法、氣體中懸浮被覆法、噴霧乾燥法等，且可依據用途適當選擇。

例如，自水溶液之相分離法可藉由使以上述式 (I) 表示之色素、顯色劑、變色溫度調整劑加熱熔融後，投入乳化劑溶液中，經加熱攪拌分散成油滴狀，接著，使用樹脂原料等作爲膠囊膜劑，例如緩慢地導入胺基樹脂溶液，具體而言爲羥甲基三聚氰胺水溶液、尿素溶液、苯并胍溶液等各液體中，繼續反應調製後，過濾其分散液，而製造目的之熱變色性微膠囊顏料。

該等色素、顯色劑、變色溫度調整劑之含量，隨著使用之以上述式 (I) 表示之色素、顯色劑、變色溫度調整劑之種類、微膠囊化法等而變動，但相對於該色素 1，以質量比計顯色劑爲  $0.1\sim 100$ ，變色溫度調整劑爲  $1\sim 100$ 。

又，膠囊膜劑相對於膠囊內容物，以質量比計為 0.1~1。

本發明之微膠囊顏料可依據適當組合以上述式 (I) 表示之色素、顯色劑及變色溫度調整劑之種類、量等，而將黑色之展色溫度、消色溫度設定成較佳溫度。

本發明之微膠囊顏料就描線濃度、儲存安定性、書寫性之進一步提高方面而言，壁膜較好以胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、或胺基樹脂形成。至於胺基甲酸酯樹脂列舉為例如異氰酸酯與多元醇之化合物。環氧樹脂列舉為例如環氧樹脂與胺之化合物。胺基樹脂宜為例如三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、苯并胍樹脂等形成，就製造性、儲存安定性、書寫性方面而言，更好以三聚氰胺樹脂形成。

微膠囊顏料之壁膜之厚度係依據所需之壁膜強度或描線濃度適當決定。

又，為了以胺基樹脂形成壁膜，使用各微膠囊化法時，選擇適當之胺基樹脂原料（三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、苯并胍樹脂等）、以及分散劑、保護膠體等。

本發明中使用之微膠囊顏料之平均粒徑，就著色性、展色性、易消色性、安定性方面，以及抑制對書寫性之不良影響方面而言，較好宜為 0.3~1.0  $\mu\text{m}$ 。又，本發明（包含實施例等）中規定之「平均粒徑」係以粒度分布測定裝置 [粒徑測定器 N4Plus (COULTER 公司製)]，測定平均粒徑之值。

該平均粒徑未達 0.3  $\mu\text{m}$  時，無法獲得充分之描線濃度，另一方面，超過 1.0  $\mu\text{m}$  時，發生書寫性劣化或微膠

囊顏料之分散安定性降低，並不佳。

又，成爲上述平均粒徑之範圍（ $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$ ）之微膠囊顏料，雖依據微膠囊化法而變動，但可藉自水溶液之相分離法等，較好地組合製造微膠囊顏料時之攪拌條件而調製。

該種構成之本發明之微膠囊顏料具有優異之展色濃度及耐光性，同時易消色性、安定性優異，可較好地使用作爲書寫用具用之熱變色性之顏料，如後述，亦可使用作爲溶劑種類爲水性或者油性之書寫用具用油墨組成物之顏料，而不受該溶劑種類等之影響，可發揮上述效果者。

〈書寫用具用油墨組成物〉

本發明之書寫用具用油墨組成物之特徵爲含有上述構成之微膠囊顏料者，可使用作爲水性、或油性鋼珠筆用、麥克筆用等之書寫用具用油墨組成物。

本發明之微膠囊顏料之含量相對於各水性或油性之油墨組成物總量，較好爲 5~30 質量%（以下簡寫爲「%」），更好爲 10~25%。

該微膠囊顏料之含量未達 5% 時，著色力、展色性變得不充分，另一方面，超過 30% 時，容易產生書寫斷線留白故不好。

〈書寫用具用水性油墨組成物〉

本發明之書寫用具用油墨組成物中，於水性時，除上

述微膠囊顏料以外，其餘為溶劑水（自來水、純化水、蒸餾水、離子交換水、純水等），此外，依據各書寫用具用（鋼珠筆用、麥克筆用等）之用途，在不損及本發明效果之範圍內，可適當含有水性有機溶劑、增黏劑、潤滑劑、防鏽劑、防腐劑或防菌劑等。

可使用之水溶性有機溶劑可單獨或混合使用例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、3-丁二醇、硫代二乙二醇、丙三醇等二醇類，或乙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚。

可使用之增黏劑宜為例如由合成高分子、纖維素及多醣類所組成群組選出之至少一種。具體而言列舉為阿拉伯膠、黃耆膠（Tragacanth gum）、瓜耳膠（Guar gum）、刺槐豆（Locust beans）膠、海藻酸、鹿角菜膠（carrageenan）、明膠、黃原膠、威倫膠（Welan gum）、琥珀醯聚醣（succinoglycan）、迪特膠（Diutan gum）、葡聚糖（dextran）、甲基纖維素、乙基纖維素、羥基乙基纖維素、羧甲基纖維素、澱粉乙醇酸及其鹽、海藻酸丙二醇酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯甲基醚、聚丙烯酸及其鹽、羧基乙烯聚合物、聚環氧乙烷、乙酸乙烯酯與聚乙烯吡咯烷酮之共聚物、交聯型丙烯酸聚合物及其鹽、非交聯型丙烯酸聚合物及其鹽、苯乙烯-丙烯酸共聚物及其鹽等。

潤滑劑列舉為亦使用於顏料之表面處理劑中之多元醇之脂肪酸酯、糖之高級脂肪酸酯、聚氧伸烷基高級脂肪酸

酯、烷基磷酸酯等非離子系，或高級脂肪酸鹽胺之烷基磺酸鹽、烷基烯丙基磺酸鹽等陰離子系、聚烷二醇之衍生物或氟系界面活性劑、聚醚改質之聚矽氧等。另外，防鏽劑列舉為苯并三唑、甲苯基三唑、二環己基鉍硝酸鹽、皂素（saponin）類等，防腐劑或防菌劑列舉為酚、2-吡啶硫醇 1-氧化鈉（sodium Omadine）、苯甲酸鈉、苯并咪唑系化合物等。

製造該書寫用具用水性油墨組成物時，可採用以往已知之方法，例如藉由調配特定量之上述微膠囊顏料，以及上述水性中之各成分，利用均質機或者分散機等之攪拌機攪拌混合而獲得。進而亦可視需要以過濾或離心分離去除油墨組成物之粗大粒子。

#### 〈書寫用具用油性油墨組成物〉

本發明之書寫用具用油墨組成物中，為油性時，較好含有上述構成之微膠囊顏料，同時含有由聚丙二醇、聚丁二醇、聚氧伸丙基二甘油醚所選出之至少一種作為主溶劑。藉由選擇、使用該等溶劑作為主溶劑，而為使上述微膠囊顏料不會產生經時凝聚之作用者。

所用之聚丙二醇、聚丁二醇可使用各種聚合度者，但就更發揮本發明效果之觀點而言，聚丙二醇較好使用聚合度（重量平均）400~700 之範圍，聚丁二醇較好使用聚合度（重量平均）500~700 之範圍。

又，本發明中使用之聚氧伸丙基二甘油醚 [POP (n)]

二甘油醚]爲於二甘油之羥基上加成聚合聚氧伸丙基而成者。本發明中聚氧伸丙基二甘油醚[POP(n)二甘油醚]中之氧基伸丙基之加成莫耳數(n)就更發揮本發明效果之觀點而言，較好爲4~25，更好爲4~14。

該等主溶劑之含量相對於油墨組成物中之全部溶劑量，較好成爲50~100%，更好爲80~100%。藉由使該主溶劑之含量成爲50%以上，可極力抑制經時凝聚之發生。又，在不損及本發明效果之範圍內，亦可適當地含有除上述主溶劑以外之具有與主溶劑相溶性質之溶劑，例如甘油、二甘油、丙二醇等之溶劑。

該書寫用具用油墨組成物除上述微膠囊顏料、主溶劑以外，可依據各書寫用具用(鋼珠筆用、麥克筆用等)之用途，且，視需要含有不會對油性油墨造成不良影響之可相溶之樹脂或分散劑、防鏽劑、防腐劑、潤滑劑等。

可使用之樹脂列舉爲例如以酮樹脂、苯乙烯樹脂、苯乙烯-丙烯酸樹脂、萜烯酚樹脂、松脂改質之馬來酸樹脂、松脂酚樹脂、烷基酚樹脂、酚系樹脂、苯乙烯-馬來酸系樹脂、松脂系樹脂、丙烯酸系樹脂、尿素醛系樹脂、馬來酸系樹脂、環己酮系樹脂、聚乙烯縮丁醛、聚乙烯吡咯烷酮等爲代表之樹脂。

可使用之分散劑可自如上述列舉之樹脂中選擇使用可使微膠囊顏料分散者，且若符合目的則亦可含有界面活性劑或寡聚物。

具體之分散劑可列舉爲例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷

酮、聚乙烯縮丁醛、聚乙烯醚、苯乙烯-馬來酸共聚物、酮樹脂、羥基乙基纖維素或其衍生物、苯乙烯-丙烯酸共聚物等之合成樹脂，或 PO·EO 加成物、或聚酯之胺系寡聚物等。

又，作為防鏽劑、防腐劑、潤滑劑可使用上述水性中使用之各種防鏽劑、防腐劑、潤滑劑。

製造該書寫用具用油性油墨組成物時，可採用過去以來即已知之方法，例如藉由調配特定量之上述微膠囊顏料，以及上述油性中之各成分，且利用均質機或分散機等之攪拌機攪拌混合而獲得。進而亦可視需要以過濾或離心分離去除油墨組成物之粗大粒子。

如此構成之本發明之書寫用具用油墨組成物為含有至少含有以上述式 (I) 表示之展色濃度及耐光性優異之色素、顯色劑及變色溫度調整劑之微膠囊顏料之水性、或油性之油墨予以處方，成為獲得以搭載該油墨之鋼珠筆體、麥克筆體等之書寫用具於紙面等進行書寫時，亦不會發生經時微膠囊顏料之凝聚或變色且筆跡可良好變色之書寫用具用油墨組成物者。

#### 實施例

接著，藉由實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明並不限於下述實施例等。又，以下之調配單位的「份」意指質量份。

(製造例 1：以上述式 (I) 表示之色素之製造)

將 3-二乙胺基酚 45.0g (0.272 莫耳) 及 4-甲基苯二甲酸酐 46.4g (0.286 莫耳) 添加於甲苯中，在 102~103°C 過熱攪拌 5 小時。進行所得反應液之濃縮，獲得 4-N,N-二乙基胺基-2-羥基-4'-甲基-2'-羧基二苯甲酮及 4-N,N-二乙基胺基-2-羥基-5'-甲基-2'-羧基二苯甲酮之混合物 15.4g (0.047 莫耳)。使其與 3-甲基-4-苯胺基酚 9.8g (0.046 莫耳)、濃硫酸 100g 之混合物在 10°C 攪拌 12 小時。隨後，添加過量之氫氧化鈉與甲苯且在 60°C 加熱。分離甲苯層後，添加活性碳 2.5g，接著加熱至 60°C。熱時過濾。減壓濃縮濾液，過濾晶析之結晶後，經乾燥，獲得 6-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷與 7-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷之混合物 13.9g。

(製造例 2：以上述式 (I) 表示之色素之製造)

將 3-二乙胺基酚 51.2g (0.310 莫耳) 及 4-氯苯二甲酸酐 60g (0.32 莫耳) 添加於甲苯中，在 102~103°C 過熱攪拌 2 小時。進行所得反應液之濃縮，獲得 4-N,N-二乙基胺基-2-羥基-4'-氯-2'-羧基二苯甲酮及 4-N,N-二乙基胺基-2-羥基-5'-氯-2'-羧基二苯甲酮之混合物 16.3g (0.047 莫耳)。使其與 3-甲基-4-苯胺基酚 10.0g (0.046 莫耳)、濃硫酸 100g 之混合物在 10°C 攪拌 12 小時。隨後，添加過量之氫氧化鈉與甲苯且在 60°C 加熱。分離甲苯層後，添

加活性碳 3g，接著加熱至 60℃。熱時過濾。減壓濃縮濾液，過濾晶析之結晶後，經乾燥獲得 6-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷與 7-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷之混合物 15.8g。

(製造例 3：以上述式 (I) 表示之色素之製造)

將 3-二乙胺基酚 51.2g (0.310 莫耳) 及 3,4-二氯苯二甲酸酐 80g (0.369 莫耳) 添加於甲苯中，在 102~103℃ 過熱攪拌 2 小時。進行所得反應液之濃縮，獲得 4-N,N-二乙基胺基-2-羥基-4',5'-二氯-2'-羧基二苯甲酮 18g (0.047 莫耳)。使其與 3-甲基-4-苯胺基酚 10.0g (0.046 莫耳)、濃硫酸 100g 之混合物在 10℃ 攪拌 12 小時。隨後，添加過量之氫氧化鈉與甲苯且在 60℃ 加熱。分離甲苯層後，添加活性碳 3g，接著加熱至 60℃。熱時過濾。減壓濃縮濾液，過濾晶析之結晶後，經乾燥獲得 6,7-二氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷 16.6g。

(微膠囊顏料：A-1~A-6 之處方)

(微膠囊顏料：A-1~A-3)

將作為無色色素之以製造例 1~3 中獲得之各色素 (下述表 1) 分別顯示之色素 1 份、作為顯色劑之 4,4'-(2-乙基亞己基) 雙酚 2 份、及作為變色性溫度調整劑之 4,4'-(六氟亞異丙基) 雙酚二肉豆蔻酸酯 24 份加熱至 100℃ 熔融，獲得均質組成物 27 份。

邊將上述獲得之組成物 27 份之均勻熱溶液添加於將作為保護膠體之甲基乙炔基醚·馬來酸酐共聚物樹脂 [GANTREZ AN-179: ISP (股) 公司製造] 40 份溶解於以 NaOH 成 pH4 而成之 90°C 之水溶液 100 份中，邊加熱攪拌，分散成直徑約 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  之油滴狀，接著緩慢添加作為膠囊膜劑之三聚氰胺樹脂 (SUMITECH Resin M-3, 住友化學 (股) 製造) 20 份，在 90°C 加熱 30 分鐘進行微膠囊化，獲得膜劑為由三聚氰胺樹脂所成之可逆感溫變色性組成物之微膠囊分散液。色相為在展色狀態下呈現濃厚之黑色，在消色狀態下成為完全無殘色之無色者。

(微膠囊顏料: A-4)

上述 A-1 之處方中，除使用 4,4'- (1,3-二甲基亞丁基) 雙酚代替 4,4'- (2-乙基亞己基) 雙酚作為顯色劑，且使用 4,4'-亞乙基雙酚二月桂酸酯代替 4,4'- (六氟亞異丙基) 雙酚作為變色溫度調整劑以外，餘均與上述 A-1 之處方相同，獲得可逆感溫變色性組成物之微膠囊分散液。色相為在展色狀態下呈現濃厚之黑色，在消色狀態下成為完全無殘色之無色者。

(微膠囊顏料: A-5)

上述 A-2 之處方中，除使用 4,4'-亞異丙基雙酚二肉豆蔻酸酯代替上述 A-2 中使用之變色溫度調整劑作為無色色素以外，餘均與上述 A-2 之處方相同，獲得可逆感溫變

色性組成物之微膠囊分散液。色相為在展色狀態下呈現濃厚之黑色，在消色狀態下成為無色者。

(微膠囊顏料：A-6)

上述 A-1 之處方中，除使用 2-(2-氨基苯基)-6-二丁胺基螢烷代替上述 A-1 中使用之色素作為無色色素以外，餘均與上述 A-1 之處方相同，獲得可逆感溫變色性組成物之微膠囊分散液。色相為在展色狀態下呈現黑色，在消色狀態下為無色者。

(實施例 1~10 及比較例 1~2)

(油墨之處方)

依據下述表 2 所示之調配處方(微膠囊顏料:A-1~A-6，實施例 1~5 及比較例 1 中為水性油墨之各成分，實施例 6~10 及比較例 2 中為油性油墨之各成分)，以慣用方法調製各油性之鋼珠筆用水性油墨組成物。又，各微膠囊顏料 A-1~A-6 係藉由過濾各微膠囊分散液，並經乾燥而作為微膠囊顏料取出使用。

(水性鋼珠筆、油性鋼珠筆之製作)

使用上述獲得之各油墨組成物製作水性鋼珠筆、油性鋼珠筆。具體而言，係使用鋼珠筆(三菱鉛筆股份有限公司製造，商品名：SIGNO UM-100)之軸，且於由內徑 3.8mm、長度 113mm 聚丙烯製油墨收容管與不鏽鋼製筆尖

(超硬合金球珠、球徑 0.5mm) 及連結該收容管及該筆尖之接頭所組成之補充管中充填上述各水性、油性油墨，於油墨後端裝填以無機油為主成分之油墨追隨體，製作水性鋼珠筆、油性鋼珠筆。

使用所得之實施例 1~8 及比較例 1~2 之各鋼珠筆，以下述評價方法進行耐光性、描線濃度之評價。

該等結果示於下表 2。

(耐光性之評價方法)

邊將三聚氰胺·甲醛縮合物添加於上述微膠囊之分散液中邊調整成顏料濃度 15 質量%。針對所得分散液，使用偏心塗布器 (10MIL/UESHIMA SEISAKUSHO 公司製造) 展色於白色中性 (peachkent) 紙上。以下列基準評價耐光性。針對此，以 XENON 耐光試驗機 (fadeometer) X25F (FLR40SW/M/36, Suga 試驗機股份有限公司製造) 照射 30 及 50 小時，以彩度電腦 (Suga 試驗機股份有限公司製造之 SC-P) 測定照射前後之 L 值 (明度)，且以照射後之 L 值/照射前之 L 值進行評價。又，測定條件為正反射光：除外，光源視野：D65/10 進行。

評價基準：

○：1.0~1.1

△：超過 1.1~未達 1.2

×：超過 1.2

( 描線濃度之評價方法 )

依據 ISO 規格，將各筆體以 FREE HAND 螺旋書寫於書寫用紙上後，依據以下基準以目視評價描線濃度。

評價基準：

○：展色狀態為濃郁黑色

△：展色狀態下濃度稍薄

×：展色狀態下濃度薄

[表 1]

## &lt;微膠囊顏料&gt;

(質量份)

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
色素	6-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷與 7-甲基-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷之混合物	1		1		
	6-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷與 7-氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷之混合物		1		1	
	6,7-二氯-2'-苯胺基-3'-甲基-6'-N,N-二乙基胺基螢烷					
	2-(2-氯苯胺基)-6-二丁胺基螢烷					1
	4,4'-(2-乙基亞己基)雙酚	2	2	2	2	2
顯色劑	4,4'-(1,3-二甲基亞丁基)雙酚			2		
	4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚二肉豆蔻酸酯	24	24	24		24
	4,4'-亞異丙基雙酚二肉豆蔻酸酯					24
	4,4'-亞乙基雙酚二月桂酸酯				24	

[表2]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	比較例1	比較例2
		15	15	15	15	15	20	20	20	20	20		
		(總量100質量%)											
微膠囊	A-1	15					20						
顏料	A-2		15					20					
	A-3			15					20				
	A-4				15					20			
	A-5					15					20		
	A-6											15	20
胺類	三乙醇胺	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1						0.1	
增黏劑	黃耆膠	※1	0.3	0.3	0.3	0.3						0.3	
防鏽劑	苯并三唑	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3						0.3	
防腐劑	苯并異噁唑啉等	※2	0.3	0.3	0.3	0.3						0.3	
潤滑劑	磷酸酯	※3					1	1	1	1	1		1
溶劑	甘油	10	10	10	10	10						10	
	聚氧丙烯(4) 二甘油醚						79						79
	聚氧丙烯(14) 二甘油醚							79					
	聚丙二醇 聚合度400								79				
	聚丁二醇 聚合度500									79			
水	純化水	74	74	74	74	74						74	
評價	耐光性 (30小時)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	耐光性 (50小時)	△	△	○	△	△	△	△	○	△	△	×	×
	描線濃度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

※1 KELZAN (三晶公司製造)  
 ※2 BIODEN 421 (大和化學工業公司製造)  
 ※3 RB-410 (東邦化學工業公司製造)

由上述表 1 及表 2 之結果可了解，成為本發明之實施例 1~10 之書寫用具用油墨組成物相較於本發明之範圍以外之比較例 1~2 之書寫用具用油墨組成物，可判明成為耐光性優異、良好滿足之充分描線濃度。

相對於此，比較例 1 及 2 之含有使用 2-(2-氯苯胺基)-6-二丁胺基螢烷作為無色色素之微膠囊顏料之各油墨組成物為無法獲得良好滿足之充分耐光性、描線濃度者。

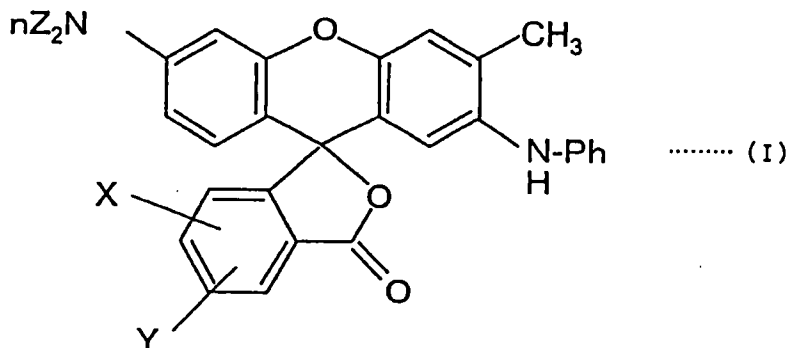
#### 產業上之可能利用性

本發明獲得適合水性、或油性之鋼珠筆、麥克筆等之書寫用具之色素，使用其之微膠囊顏料及書寫用具用油墨組成物。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種色素，其特徵為由以下述式 (I) 表示之無色色素所組成，

[化1]



[上述式 (I) 中之 X、Y 係表示氫原子或碳數 1~4 之烷基、或鹵素原子，該等可彼此相同亦可不同，但，X、Y 均為氫原子之情況除外，且，Z 表示乙基或丁基]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之色素，其中上述式 (I) 中之 X、Y 中之至少一個為甲基或氫原子。

3. 一種微膠囊顏料，其特徵為至少含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之色素、顯色劑及變色溫度調整劑。

4. 一種書寫用具用之油墨組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 3 項之微膠囊顏料。