

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B41M 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99806396.7

[43] 公开日 2001 年 6 月 27 日

[11] 公开号 CN 1301217A

[22] 申请日 1999.5.20 [21] 申请号 99806396.7

[30] 优先权

[32] 1998.7.1 [33] US [31] 09/108526

[86] 国际申请 PCT/US99/11207 1999.5.20

[87] 国际公布 WO00/01533 英 2000.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.20

[71] 申请人 宾尼及史密斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·J·凯泽 A·N·乌尔班斯基

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 标记系统

[57] 摘要

公开了一种标记系统,它有效地将使用过程中的沾污减至最小。该标记系统包括一种标记组合物,标记组合物包括至少一种无色染料形式的颜色前体。一种标记器具可以用来贮存该标记组合物和/或使该标记组合物涂布于理想的基体。该基体备有一种涂层,该涂层包括至少一种引发颜色的显色剂。一旦使无色染料涂布于基体就会形成一种发色团,从而形成颜色。当然,如果颜色在非预定表面上因偶然引发,从而得到不理想的污点,该污点能够被容易地去除。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种标记系统, 包括:

一种至少包括一种颜色前体的组合物;

一种配有涂层的基体, 所述涂层包括一种引发颜色的显色剂; 和

5 一种标记器具, 使所说组合物涂布于所说基体上形成至少一种颜色标记。

2、权利要求 1 的标记系统, 其中所说的组合物进一步包括至少一种选自表面活性剂、抗氧剂、缓冲剂、含卤素的阻燃剂和任何它们的组合的添加剂。

10 3、权利要求 2 的标记系统, 其中所说的组合物包括至少一种选自下列物质的抗氧剂: 3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸, 2,2-双[[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙氧基]甲基]1,3-丙烷二基酯; 维他命 E; Tinuvin; 丁基化羟基甲苯; 丁基化羟基苯甲醚; 和任何它们的组合。

15 4、权利要求 2 的标记系统, 其中所说组合物包括至少一种抗氧剂, 其存在浓度为所说组合物重量的约 1wt% ~ 约 30wt%。

5、权利要求 2 的标记系统, 其中缓冲剂选自不溶于水的叔胺及其组合。

20 6、权利要求 5 的标记系统, 其中不溶于水的叔胺选自三丁基胺、三己基胺、三(十二烷基)胺、三癸基胺、三辛基胺及其组合。

7、权利要求 6 的标记系统, 其中至少一种不溶于水的叔胺的存在浓度为所说组合物重量的约 0.0002wt% ~ 约 1.5wt%。

8、权利要求 7 的标记系统, 其中至少一种不溶于水的叔胺的存在浓度为所说组合物重量的约 0.05wt% ~ 约 1.5wt%。

25 9、权利要求 1 的标记系统, 其中颜色前体的存在浓度为所说组合物重量的约 0.1wt% ~ 约 10wt%。

10、权利要求 9 的标记系统, 其中颜色前体的存在浓度为所说组合物重量的约 0.5wt% ~ 约 2wt%。

30 11、权利要求 1 的标记系统, 其中颜色前体至少包括一种无色染料中间体。

12、权利要求 11 的标记系统, 其中无色染料中间体不溶于水。

13、权利要求 2 的标记系统, 其中该标记组合物至少包括一种表

面活性剂，表面活性剂的亲水-亲油平衡值约为 6 或小于 6。

14、权利要求 2 的标记组合物，其中该标记组合物至少包括一种形成表面活性剂共混物的表面活性剂，其中该表面活性剂共混物的亲水-亲油平衡值为约 3~约 6。

5 15、权利要求 2 的标记组合物，其中该标记组合物至少包括一种选自下列物质的表面活性剂：炔二醇基表面活性剂、乙氧基化的炔二醇、包含水的二价酸酯微乳液浓缩物、和它们的组合。

16、权利要求 11 的标记系统，其中无色染料中间体选自二芳基 2-苯并[c]呋喃酮染料、荧烷(fluoran)染料、吲哚基 2-苯并[c]呋喃酮染料、酰基无色吡嗪染料、无色金胺染料、螺吡喃染料、若丹明内酰胺染料、三芳基甲烷染料、苯并吡喃染料和它们的组合。

17、权利要求 11 的标记系统，其中无色染料中间体选自螺(12-氢-苯并咕吨-12, 1'(3'H)-异苯并呋喃-3'-酮, 9-(二乙氨基), 3-[丁基 2-甲基吲哚-3-基]-3-(1-辛基-2-甲基吲哚-3-基)-1(3H)异苯并[c]呋喃酮, 2-‘苯氨基-3’-甲基-6’-(二丁氨基)螺[异苯并呋喃-1(3H), 9’-(9H)-咕吨]-3-酮, 取代的 2-苯并[c]呋喃酮, COPIKEM®7 Grape, 2’-二(苯基甲基)氨基-6’-(二乙氨基)螺(异苯并呋喃-1(3H), 9’-(9H)-咕吨]-3-酮。

20 18、权利要求 1 的标记系统，其中所说的标记组合物还包括至少一种溶剂。

19、权利要求 1 的标记系统，其中至少一种溶剂的存在浓度为所说组合物重量的约 30wt%~约 90wt%。

20、权利要求 18 的标记系统，其中至少一种溶剂选自己二酸二甲酯、丁二酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、氯化的氟化的甲苯，和它们的组合。

21、权利要求 1 的标记系统，其中涂层还包括一种粘合剂。

22、权利要求 21 的标记系统，其中粘合剂是一种淀粉改性的胶乳。

30 23、权利要求 21 的标记系统，其中涂层还包括一种使粘合剂交联的交联剂。

24、权利要求 22 的标记系统，其中交联剂选自镉盐、锌盐，和

它们的组合。

25、 权利要求 1 的标记系统，其中所说的基体由选自纸和塑料的材料形成。

26、 权利要求 1 的标记系统，其中显色剂选自路易斯酸及其组合
5 物。

27、 权利要求 26 的标记系统，其中路易斯酸选自活性粘土、酚类树脂、含锌树脂，和它们的组合。

28、 权利要求 27 的标记系统，其中路易斯酸选自含锌树脂及其组合。

10 29、 权利要求 26 的标记系统，其中显色剂包括一种锌酸盐化的羧酸类树脂。

30、 权利要求 1 的标记系统，其中显色剂的存在浓度为涂层重量的至少 12wt%。

31、 权利要求 1 的标记系统，其中显色剂分散在水中。

15 32、 权利要求 1 的标记系统，其中涂层还包括一种孔洞前体。

33、 权利要求 32 的标记系统，其中孔洞前体包括碳酸钙。

34、 权利要求 1 的标记系统，其中涂层的提供浓度为每平方米基体表面至少有约 10 克的干燥涂料。

20 35、 权利要求 1 的标记系统，其中所说的标记器具选自记号笔、颜料刷、铅笔、钢笔、印章、印章垫和粉笔。

36、 权利要求 1 的标记系统，其中基体还包括一种包覆后的溶剂，当所说的标记器具使所说组合物涂布于所说基体上时包覆后的溶剂能够破裂。

25 37、 权利要求 1 的标记系统，其中颜色标记具有以 ΔE 定义的织物褪色性，其中 ΔE 约为 5 或小于 5。

38、 权利要求 37 的标记系统，其中颜色标记具有以 ΔE 定义的织物褪色性，其中 ΔE 约为 3 或小于 3。

39、 权利要求 1 的标记系统，其中标记组合物还包括至少一种染料阻滞剂。

30 40、 权利要求 39 的标记系统，其中至少一种染料阻滞剂选自线性酚醛环氧清漆和鞣酸。

41、 权利要求 39 的标记系统，其中至少一种染料阻滞剂的存在

浓度为标记组合物重量的约 0.5wt% ~ 约 15wt%。

42、权利要求 2 的标记系统，其中标记组合物包括至少一种选自亚磷酸三壬基苯基酯、溴化氯化的烯烃，和它们的组合的含有卤素的阻燃剂。

5 43、权利要求 1 的标记系统，其中涂层还包括至少一种增塑剂。

44、权利要求 43 的标记系统，其中增塑剂选自柠檬酸酯、邻苯二甲酸二丁酯，和它们的组合。

45、权利要求 43 的标记系统，其中基体还包括一种微胶囊，其中至少一种增塑剂结合在微胶囊中。

说明书

标记系统

发明领域

5 本发明一般涉及标记或着色材料。特别是，本发明涉及一种防止非预定表面上出现杂乱的着色标记的标记系统，因此也许对儿童特别有用。

发明背景

10 众所周知，图形被视作儿童智力的重要开发工具。例如，标记材料诸如颜料笔和记号笔可用于儿童画图、画画和上色等目的，目的是刺激他们的创造性和想象力。当然，普通标记材料的一个显著缺点是它们在使用过程中会弄得非常肮脏。事实上，父母经常限制儿童使用标记材料，因为标记材料除了可能沾污皮肤和衣服外还可能沾污诸如地毯和家具等家庭用品。

15 事实上令人讨厌的污点通常很难被去除，这就恶化了已知标记材料的固有沾污性。鉴于这一点，在皮肤和衣服上留下持久污点的倾向是幼儿所用的大多数上色器具所固有的最令人讨厌的性能之一。因此，这些器具的生产者多年来已经作出了很多努力以减少或消除沾污性。这可由相当数量的所谓“可洗涤”记号笔来证实，仔细的检测发现，
20 从通常用于儿童服装的织物中很难去除这种标记。

例如，欧洲专利公开 No. 0017889 描述了提供基于化学显色反应的书写系统的现有技术方法。然而，欧洲专利公开 No. 0017889 中所描述的配方是不理想的，因为它们有毒并且染料会不理想地从溶液中快速沉淀。此外，当使用这种方法中公开的材料时，一个特别明显的问题
25 是出现过早着色。甚至，欧洲专利公开 No. 0017889 所公开的配方存在很严重的污点扩散，它们极难去除并且基本上是不可洗净的。

因此应当理解，需要有一种标记系统，它能够防止家庭用品或其他非预定表面在使用时形成偶然的污点。特别是，需要有一种这样的标记系统，即它不仅对于家庭用品和其他非预定表面基本上没有污染
30 性，而且它无毒、制造和使用均简单、化学稳定且能够快速生成各种各样的颜色。同时应当理解，需要有一种标记系统，其中任何不需要的污点能够容易地通过洗涤而除去。本发明的一个目的是提供这样一

种能满足这些需要的标记系统。本发明的所有目的、优点和附加的发明特征会在这里提供的本发明的说明书中明确指出。

发明概述

本发明提供一种包括标记器具和基体的标记系统，该标记器具至少包括一种无色染料中间体颜色前体（color precursor），该基体包括一种处理过的表面。在处理过的基体的表面上用标记器具书写会在基体上产生对应于标记器具中的无色染料中间体的所选择颜色的颜色。这种标记器具与除了处理过的表面以外的其他表面接触时很少产生或不产生着色标记，这些其他表面例如包括皮肤、衣服、地毯、墙壁或其他家庭用品的表面。这种标记器具能够以任何不同形式存在，包括记号笔、铅笔、粉笔或其他，甚至是颜料笔。在标记组合物中能够包括一种或多种添加剂，例如表面活性剂、抗氧剂、缓冲剂、染料阻滞剂（dye blocker）和/或含卤素的阻燃剂。

处理过的基体表面含有一种涂层，它包括一种引发颜色的显色剂。该显色剂与颜色前体发生化学反应生成发色团，结果在基体上产生可见的颜色。该涂层也可以包括一种粘合剂，使涂层组分保留在基体上。

有利之处是，当儿童或其他使用者根据本发明将标记组合物涂布于处理过的基体表面时，在基体上会形成一种鲜艳、醒目、清晰的颜色。这种颜色不容易自基体转移。如果儿童在自己的皮肤上、衣服上或其他非预定的表面上书写时，本发明可防止颜色标记的形成。然而，如果不希望污点在家庭用品表面或其他非预定表面上出现时，根据本发明，这种污点可易于通过洗涤而除去。

实施方案详述

根据本发明，标记组合物至少包括一种颜色前体，特别是一种无色染料中间体。该无色染料呈无色状态，直到与一种置于基体上的涂层所提供的引发颜色的显色剂发生反应。

该标记组合物通过标记器具涂布于特殊涂层的基体。该标记器具包括记号笔、铅笔、粉笔、印章、印章垫、笔等。此外，该标记组合物能够以颜料形式存在，从而能够以颜料刷方式涂布。

该标记组合物也要求包括一种或多种添加剂，例如表面活性剂、抗氧剂、缓冲剂（如非水溶性的叔胺）、染料阻滞剂和含卤素的阻燃剂。添加剂能够以任何有效量供给，只要保持本发明所要求的特征。

颜色前体至少包括一种无色染料中间体。无色染料中间体对氧化作用和/或酸性环境敏感。无色染料的适宜例子包括，但是不局限于二芳基 2-苯并[c]呋喃酮染料、荧烷 (fluoran) 染料、吲哚基 2-苯并[c]呋喃酮染料、酰基无色吡嗪染料 (acylluecoazine) 无色金胺染料、螺吡喃染料、若丹明内酰胺染料、三芳基甲烷染料和苯并吡喃染料。优选的无色染料包括，但是不局限于螺 (12H-苯并咕吨-12, 1'(3'H)-异苯并呋喃-3'-酮, 9-(二乙基氨基)(例如 COPIKEM®35), 3-[丁基 2-甲基吲哚-3-基]-3-(1-辛基-2-甲基吲哚-3-基)-1(3H) 异苯并[c]呋喃酮 (furanone) (例如 COPIKEM®洋红), 20 2-'苯氨基-3'-甲基-6'-(二丁氨基)螺[异苯并呋喃-1(3H), 9'-(9H)-咕吨]-3-酮 (例如 COPIKEM®34 黑), 取代的 2-苯并[c]呋喃酮 (例如 COPIKEM®14 桔黄), 例如 COPIKEM®7 Grape, 2'-二(苯基甲基)氨基-6'-(二乙氨基)螺(异苯并呋喃-1(3H), 9'-(9H)-咕吨]-3-酮 (例如 COPIKEM®5 绿)。以 COPIKEM®商 15 标命名的产品购自 Ohio 州 Cincinnati 市的 Hilton Davis 公司。

无色染料中间体优选以基于标记组合物的约 0.5wt%~约 6wt% 浓度存在。例如，无色染料中间体可以以基于该组合物的约 0.5wt%~约 2wt% 浓度存在。然而，某些无色染料中间体能够以较高浓度特别以复合形式提供。作为一个例子，通过应用一种三类不同黑色的无色染料 20 的组合能够提供一种黑色发色团，其中每一类无色染料的浓度约为组合物的约 2wt%。

无色染料中间体希望加入液体介质中，它用作一种载体或展色料。优选地，颜色前体溶解于溶剂中。希望溶剂 (或溶剂组合) 基本上是光学透明的，所选择的溶剂 (或溶剂组合) 能使溶解后的染料与引发 25 颜色的显色剂发生反应时产生良好的成色性 (即该溶剂应该溶解足够浓度的无色染料，以便在引发颜色后最终能得到基于肉眼观察的良好成色性)。此外，在室温下随时间的进程无色染料不应该从溶液中析出。本领域的普通技术人员应当理解，染料的沉析倾向可以通过使用冻-融循环的方法来测定。例如，在经约 4~5 次冻融循环时，染料 30 不应当自溶液中析出。此外，希望溶剂的粘度约为 12 厘泊或小于 12 厘泊 (更优选 10 厘泊或小于 10 厘泊)，以便适用于特别是本发明中所要求的毛细管系统。溶剂应该是无毒和不燃的 (例如闪点大于约 280

F)，因此应该具有低挥发性。此外，溶剂基本上应该是无气味的。严格地说，作为例子，用于承载颜色前体的溶剂可以选自例如己二酸二甲基酯、丁二酸二乙基酯、邻苯二甲酸二丁基酯、氯化物和氯化甲苯如
 5 如对氯苯三甲酰氟（parachlorobenzotrifluoride）（如 OXSOL®100，购自 Texas, Dallas 的 Occidental 化学公司），或者它们的组合。应该说明的是 OXSOL®100 在许多方面都是一种特别需要的溶剂，除了它显示出卫生球状气味外，因此它在某种程度上可以被认为不是所希望的溶剂，尽管气味面具能够用来减少这种气味。溶剂的优选含量为标记组合物重量的约 30wt% ~ 约 90wt%，更优选含量为标记组合物重量的约 55wt% ~ 约 75wt%。
 10

要求标记组合物至少包括一种缓冲剂（例如上述的一种胺），目的是防止染料的过早酸化。鉴于此，某些溶剂和基体含有酸官能团，它们能够引发发色团的形成而显示所要求的颜色，而不是过早引发。例如，棉织物和洗涤剂能够含有脂肪酸和/或两性离子，后者可能引发
 15 发色团的产生。相应地，胺类提供了一种缓冲组合物溶液的通用方法。大多数所要求的缓冲剂是非挥发性胺类，它们不蒸发，在除去染料之前，例如可能通过漂洗该基体不会以织物中洗出。最后，重要的是该缓冲剂显示出很小的水溶解度或没有水溶解性并具有相对高的沸点（例如 100℃ 或更高）。鉴于此，使水溶解度降至最低是重要的，因为否
 20 则，例如，当缓冲剂在洗衣机中与洗涤剂接触时，它可能会被“洗出”。由于洗涤剂经常含有酸性物质，当织物处于洗衣机内时，染料实际上会在织物中显色。例如，如果缓冲剂的分子量太低，则缓冲剂能够乳化并不希望地被洗出。此外，如果沸点太低，缓冲剂能够在衣服干燥机中蒸发而除去，衣服干燥机的操作温度通常约为 80 ~ 85℃。

25 胺的浓度尽可能低，当浓度约为组合物重量的 0.0002wt% 时也是有效的。优选地，胺的存在浓度约是组合物重量的 0.05wt% ~ 约 1.50wt%。胺类可以选自，例如三丁基胺、三（十二烷基）胺、二甲基哌啶酮（DMPD）（dimethylpiperdone）、二环己基胺（DCHA）、4,4'-亚甲基双环己胺、二氮杂双环（5.4.0）十一碳-7-烯-1,8，混合
 30 多环脂肪胺、四甲基丙邻二胺、1,3-二氨基丙烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基癸烷（1,9-diaminodecane）、1,12-二氨基十二烷、十八烷基胺、二乙基环己基胺、Jeffamine D-230、

Jeffamine XTJ-502、Jeffamine XTJ-504、Jeffamine XTJ-510、Jeffamine XTJ-5000、三丁基胺、三辛基胺或它们的组合。应该说明的是 Jeffamine 产品购自 Huntsman。同时也可以选择伯胺、仲胺、叔胺和季胺，叔胺的例子如三丁基胺、三己基胺、三辛基胺、三癸基胺、三（十二烷基）胺及其组合，叔胺效果最好，且一般具有最低级别的毒性。

标记组合物优选配入至少一种抗氧剂，目的是防止染料的过早氧化。因为染料浸在氧气氛中，一旦当它们处于溶液中时，最后它们就能发生氧化（不受妨碍地），例如在记号笔或其他标记器具中贮存过程中。所以配入抗氧剂可以防止发色团在所要求发色之前的显色。合适的抗氧剂的例子包括，但是不局限于维他命 E、Tinuvin（购自 Ciba Geigy）、3,5-双（1,1-二甲基乙基）-4-羟基-苯丙酸、2,2-双[[3-[3,5-双（1,1-二甲基乙基）-4-羟基苯基]-1-氧代丙氧基]甲基]1,3-丙烷二基酯（购自 Ciba 的 Irganox 1010）、Irganox 1076（购自 Ciba）、丁基化羟基甲苯（BHT）、丁基化羟基苯甲醚（BHA）例如三丁基氢醌（TBHQ）和它们的组合。希望抗氧剂基本上不溶于水（以免洗出）并当受热时不会挥发。就挥发性而言，希望抗氧剂在衣服干燥机的典型操作温度下（例如约 80~85℃ 温度下）耐挥发和蒸发。标记组合物中包括的抗氧剂含量可根据特定抗氧剂的化学性质而变化。例如，维他命 E 在标记组合物中的适宜用量约为 5wt% 或大于 5wt%。其他抗氧剂如 Tinuvin 在较低浓度下即可很好地起作用，例如，也许是标记组合物重量的 2wt% 左右。此外，紫外吸收材料也可能被加入以防止所生成颜色的褪色。Tinuvin 对此是非常有帮助的。

在本发明的优选标记组合物中，任何有效量的表面活性剂也是有用的。合适的表面活性剂的例子包括，例如炔（acetylinic）属二元醇基化合物，如四甲基癸炔二醇的 2-乙基己醇溶液（例如 Surfynol 104A，购自 Air Products 公司）、Witconate P1059、乙氧基化的炔二元醇（例如 Dynol 604，购自 Air Products 公司）、Witcoamide 511、Witcoamide 5138、Surfynol CT-171、Surfynol CT-111、Surfynol CT-131、Surfynol TG、DBE 微乳液、Fluorad FC-431、Fluorad FC-430、Surfynol 104A、Dynol 604 和它们的组合。应该指出的是 Witco 产品购自 Witco 公司，而 Fluorad 产品购自 3M 公司。优选地，所配

入的表面活性剂的浓度为标记组合物重量的约 1wt% ~ 约 30wt%。提供表面活性剂组合目的是改善组合物的性能，如粘度和表面张力，以便改善染料的溶解度，并起到织物洗涤时织物中染料的抗再沉淀剂的作用。优选地，表面活性剂或表面活性剂的组合亲水-亲油平衡值约为 6 或小于 6，更优选约为 3~约 6。对此需指出的是，亲水-亲油平衡 (HLB) 的额定范围为 0~14。该平衡值表明了表面活性剂的相对疏水性和亲水性。最希望表面活性剂的 HLB 值为约 3~约 6，因为这类表面活性剂的疏水性大于亲水性，因此更容易溶于溶剂中而不是水中，但是仍然能部分溶于水。有利的是，所要求的 HLB 值甚至可以通过使表面活性剂混合的方法得到。例如，Surfynol TG 的 HLB 值太高以致于不能单独使用。然而 Surfynol TG 可以与一种 HLB 值低得多的表面活性剂混合以便使混合后的表面活性剂具有最佳的 HLB 值，即约为 3~6。因此，优选的表面活性剂能够提高染料的溶解度，还能够从织物中洗出以免沾污织物。

就水而言，二价酸酯或其他微乳液浓缩物（例如 DuPont 的二价酸酯微乳液浓缩物）使能够提高水的混入量。为此，由于水具有潜在的过早显色的能力，因此在系统中通常是不希望存在的。可以相信，水能够象路易斯酸那样起作用 and 引发偶然显色作用。然而用于溶解标记组合物中染料的某些溶剂能够轻易地“起化学反应”（即，使基体涂层中的显色剂或显色染料溶解）。结果使显现的颜色不理想地转移到皮肤、衣服或家庭用品的表面上。当使用这种可与显色剂起化学反应的溶剂时，例如通过微乳液浓缩物的方法混入水，有利于对这种显现的颜色所不希望有的转移提供“阻挡层”。特别是，水能够阻碍溶剂与涂层组合物的反应直至水闪蒸排出（例如一秒或几秒之后）。这种延迟有效地防止了颜色的转移或“抽出”。另外，为了防止由于水的存在引起的过早着色，水能够用一种缓冲剂理想地预中和，例如一种水溶性的胺。

普通类型的含卤素的阻燃剂能够任选地用于本发明的标记组合物。合适的含卤素的阻燃剂的例子包括亚磷酸三壬基苯基酯（例如 DOVERPHOS 4[®]，购自在 Ohio, Dover 的 Dover 化学公司）、液态溴代、氯代烯烃（例如 DOVERGUARD 8426，购自在 Ohio, Dover 的 Dover 化学公司）和它们的组合。含卤素的阻燃剂是特别希望的，因为它们特

别防止有关材料的燃烧，例如记号笔或其他标记器具中存在的塑料。含卤素的阻燃剂在使用闪点低于约 280°F（约 137°C）的溶剂的标记组合物中更有用处。进一步已经发现含卤素的阻燃剂经常提供充当染料加溶剂的附加好处。因此，含卤素阻燃剂的浓度优选为标记组合物中溶剂重量的约 25wt% ~ 约 100wt%。

此外，也能够要求标记组合物至少包括一种染料阻滞剂，例如线性酚醛环氧清漆、鞣酸和它们的任何组合。染料阻滞剂要求可溶于有机溶剂中，例如上述包含在标记组合物中的所选择的合适的溶剂。有利的是，染料阻滞剂防止或阻碍在织物上显色，特别当织物置于高温下时，典型的情况有：在高温下操作的洗衣机和高温下操作的衣服干燥机。优选地，所提供的染料阻滞剂的浓度为标记组合物重量的约 0.5wt% ~ 约 15wt%。更优选，所提供的染料阻滞剂的浓度为标记组合物重量的约 0.5wt% ~ 约 3wt%。

严格地说，基体涂层包括一种引发颜色的显色剂，它用作一种化学活性剂或引发剂，使颜色前体转化成含有发色团的染料，其显示醒目和清晰的颜色。当颜色前体是一种无色染料中间体时，该引发颜色的显色剂是一种路易斯酸。用作本发明中引发颜色的显色剂的最希望的路易斯酸是含锌树脂。很少使用活性粘土和酚类树脂，原因是它们的反应速率相对较低。此外，粘土和酚类树脂形成带颜色的配合物，该配合物可溶于水，这是不希望的。这种溶于水的特性即是问题所在，因为水随后能从涂层中除去颜色标记。用含锌的显色剂制造的标记颜色配合物对水不敏感，因此，颜色不容易从纸上去除并不会再产生潜在的污点。最优选，一种特别要求的引发颜色的显色剂是锌酸盐的羧酸类树脂，它分散于涂层中。例如，锌起到路易斯酸的作用并导致染料分子的重排，其结果是所要求的发色团的显色。特别地，当引发颜色的显色剂与无色染料中间体反应生产高度共轭化合物时，由此导致浓颜色的发色团，这就会发生显色作用。引发颜色的显示剂的存在浓度至少为涂层重量的 12wt% 左右，以便得到所要求强度的颜色。引发颜色的显色剂的浓度低于约 12wt% 时也能够使用，结果只能产生较淡的颜色。

显色剂优选分散于水中。涂层也要求包括一种孔洞前体(void cell former)，例如碳酸钙。碳酸钙形成精确的几何形成以便在涂层中形

成孔洞。孔洞由毛细管作用产生作用。碳酸钙经过特别设计，以保持孔洞中的显色墨水，防止墨水渗透进入和穿过基体，目的是防止显色墨水的涂抹。如果标记组合物溶剂呈非挥发性并且并不能保持在胶束中，则该溶剂就会透过纸并带走其所具有的发色团。结果使彩色图象变得模糊和不清晰。当在标记组合物中使用一种挥发性溶剂时，形成孔洞的物质如碳酸钙是不必要的，因为溶剂易于从基体中蒸发，从而使染料发色团残留在基体上。作为一个非限制性的例子，孔洞前体的存在浓度为涂层组合物重量的约 20wt% ~ 约 55wt%，更优选为涂层组合物重量的约 35wt% ~ 约 40wt%。

10 用至少一种粘合剂如淀粉改性的胶乳使碳酸钙和其他固体成分固定在基体上。胶乳可以是交联的，例如也许用锌或镉盐交联以增加薄膜的强度。例如，涂层在干燥后再特别通过加热产生交联。要求沉积到基体上的涂层浓度至少为每平方米基体约含 10 克干涂料。涂层沉积物的比率越低越不理想，因为它们通常产生浅颜色的结果。特别理想的基体包括具有阻隔性能的纸，例如用于谷类包装和其他要求耐溶剂的印刷用途中的纸。不过，基体可以由任何一种材料构成。因此，可以考虑其他基体特别是由纸和/或塑料构成的基体，并可包括在本发明中。

20 为了提高涂层和无色染料之间的反应性，特别是当标记组合物混入到蜡笔中时，液态增塑剂（例如非挥发性的溶剂）可以混入到涂层中。当水从涂层中蒸发并接着使标记组合物施加于涂层组合物中时，液态增塑剂使无色染料更迅速地渗透到涂层中，从而产生快速显色反应。因此，增塑剂提高了反应性（例如提高 10 倍）。增塑剂的例子包括，但是并不局限于邻苯二甲酸二丁酯和柠檬酸酯（例如 25 CitroflexA4）。此外，吸油增强剂如硅藻土可以包括在涂层组合物中。

替代地，该涂层可以结合一种包覆后的溶剂，当在涂层上书写时，包覆后的溶剂按要求破裂。这种溶剂是需要的，因为它提高了显色速度并使反应以可见的速率进行。例如，包覆后的溶剂特别理想的应用 30 领域是标记器具以蜡笔形式出现。为此应该理解，蜡是一种差的电子转移介质。因此溶剂允许使反应以可见的速率进行。特别要求增塑剂包括在包覆溶剂中。有利的是本发明的标记系统基本上对所有表面没

有沾污性，除了具有包含引发颜色的显色剂分子的涂层的基体以外。

重要的是，由无色染料颜色前体和路易斯酸的引发颜色显色剂形成的颜色标记万一在非预定表面上形成时是可洗涤的。关于这一点，当本发明阻止颜色标记在非预定表面上的形成时，在某些环境下颜色标记能够偶然形成。例如，洗涤剂含有两性离子，它设计成同时有酸性和碱性，以便易于去除脏物。当洗衣机洗涤衣服时，在用通常使用的最普通的洗涤剂洗涤期间，洗涤剂中的酸类物质能够引起由无色染料标记的织物上的显色。此外，许多织物如棉含有天然的脂肪酸，它们能够引发无色染料的显色，特别是当织物受热的情况下，这一点通常在衣服干燥机中可以发现。因此，加热能够加速颜色的形成。本发明阻止了颜色的形成，但是如果颜色确实形成了，这些非预定的标记是可以洗涤的。文中所描述的众多添加剂提供耐洗性。特别地，所形成的颜色标记显示 ΔE （如下文所描述）为 5 或小于 5，更优选 3 或小于 3。

下列实施例进一步说明本发明，当然不应该认为它们以任何方式限制了本发明的范围。其中的数量是指占总组合物重量的百分数。

包括本发明中无色染料中间体的标记组合物的例子提供在实施例 1~8 中。各组分按所列出的次序依次加入。在加热到约 90℃ 的同时使组分混合直到组合物变得透明。每种标记组合物暴露于引发颜色的显色剂中时最终会形成鲜艳、清晰的颜色。

实施例 1~8 还说明了本发明配方的耐洗性。关于这一点，以 ΔE 值表示的织物褪色性（fugitivity）数据可通过分光光度计测定。测定的 ΔE 值对应于肉眼观察的情况如下：

ΔE = 最高达 2.2	看不到污点
ΔE = 2.20 ~ 2.90	微量
ΔE = 2.90 ~ 4.90	少量
ΔE = 4.90 ~ 6.40	中等
ΔE 大于 6.40	浓

在实施例 1~8 中，使组合物标记到织物上后来测定耐洗性（以 ΔE 表示）。然后使织物在洗衣机中洗涤，洗衣机设定为温水洗涤状态，接着使织物在热定型衣服干燥机中干燥。然后测定和评价耐洗性。

实施例 1- 棕色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	62.50
Irganox 1010 (抗氧化剂)	10.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.25
三己基胺 (缓冲剂)	0.25
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00
Dynol 604 (表面活性剂)	15.00
Hodogaya Green DCF (颜色前体)	0.50
Hodogaya Orange DCF (颜色前体)	1.50
合计	100.00
ΔE 洗涤值	2.41

实施例 2- 红色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	62.90
Irganox 1010 (抗氧化剂)	10.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.25
三己基胺 (缓冲剂)	0.25
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00
Dynol 604 (表面活性剂)	15.00
Hodogaya Orange DCF (颜色前体)	1.52
COPIKEM [®] 7 Grape (颜色前体)	0.08
合计	100.00
ΔE 洗涤值	3.41

实施例 3- 兰色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	62.74
Irganox 1010 (抗氧化剂)	10.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.25
三己基胺 (缓冲剂)	0.25
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00

组分	Wt %
Dynol 604(表面活性剂)	15.00
Hodogaya Blue NC-1(颜色前体)	1.76
合计	100.00
ΔE 洗涤值	0.82

实施例 4- 橙色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	63.00
Irganox 1010 (抗氧化剂)	10.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.25
三己基胺 (缓冲剂)	0.25
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00
Dynol 604(表面活性剂)	15.00
Hodogaya Orange DCF(颜色前体)	1.50
合计	100.00
ΔE 洗涤值	2.51

实施例 5 绿色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	58.40
Irganox 1010 (抗氧化剂)	15.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.30
三己基胺 (缓冲剂)	0.30
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00
Dynol 604(表面活性剂)	15.00
Hodogaya Green DCF(颜色前体)	1.00
合计	100.00
ΔE 洗涤值	3.09

实施例 6 - 黑色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	57.90
Irganox 1010 (抗氧化剂)	15.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.3

组分	Wt %
三己基胺 (缓冲剂)	0.3
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00
Dynol 604(表面活性剂)	15.00
Copikem#34 Black(颜色前体)	0.5
Copikem#4 Black(颜色前体)	0.5
Hodogaya NC-Black-1(颜色前体)	0.5
合计	100.00
ΔE 洗涤值	2.47

实施例 7- 紫色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	58.90
Irganox 1010 (抗氧剂)	15.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.3
三己基胺 (缓冲剂)	0.3
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00
Dynol 604(表面活性剂)	15.00
Copikem#7 Grape(颜色前体)	0.5
合计	100.00
ΔE 洗涤值	2.1

实施例 8- 黄色

组分	Wt %
己二酸二甲酯 (溶剂)	57.56
Irganox 1010 (抗氧剂)	15.00
三癸基 胺 (缓冲剂)	0.1
三己基胺 (缓冲剂)	0.1
Surfynol 104A (表面活性剂)	10.00
Dynol 604(表面活性剂)	15.00
Copikem#37 Yellow(颜色前体)	0.24
Ciba Pergascript YellowI-3R(颜色前体)	2.00
合计	100.00
ΔE 洗涤值	2.47

实施例 9 提供了一种用于本发明标记组合物的典型配方，它包括使用一种染料阻滞剂，且特别是一种线性酚醛环氧清漆染料阻滞剂（购自 Shell 化学 Epon825）。该配方的耐洗性测试步骤如下：单层织物置于热洗涤的洗衣机中，接着在热定型衣服干燥机中受热干燥。

5 实施例 9

组分	Wt %
己二酸二甲酯（溶剂）	91.61
Epon 825（染料阻滞剂）	0.20
Irganox 1010（抗氧剂）	3.00
三己基胺（缓冲剂）	0.03
三癸基胺（缓冲剂）	0.03
Surfynol 104A（表面活性剂）	2.00
Dynol 604（表面活性剂）	3.00
Copikem 7 Grape（颜色前体）	0.13
ΔE 洗涤值	2.80

实施例 10 说明一种典型组合物，它能够用于基体涂层。

实施例 10 - 涂层组合物

材料	说明	用量（g）	百分比
水	城市用水	39	6.03
Albagloss S 淤浆	碳酸钙分散体	150	23.20
AMP 95	异丙醇胺	3	0.46
山梨糖醇	增塑剂	12	1.66
Celite 281	硅藻土	50	7.73
Albagloss S 淤浆	碳酸钙淤浆	183	26.31
HRJ 10802	锌酸盐化的树脂	166	25.68
Pennsize 630	淀粉改性 SBR 胶乳	40	6.19
Bacote 120	有机锆交联剂	0.5	0.46
FC120	氟碳表面活性剂	646.5	100.00
总重量		646.5	100.00

在制备实施例 10 中所列的涂层组合物时，在低速运转的混合机 10 中使城市用水、Albagloss S 淤浆（碳酸钙分散体）、AMP95 和山梨

糖醇混合。然后加入 Celite281 并提高混合机的转速。混合机在分散速度下运转 10 分钟, 然后将混合物泵送至较大的混合罐中。然后加入 Albagloss S 淤浆(碳酸钙淤浆)、HRJ 10802、Pennsize 630、Bacote 120 和 FC 120 并充分混合 15 分钟。

- 5 实施例 11~12 提供比较例。实施例 11~12 所使用的配方是欧洲专利 NO.0017889 中描述的典型配方, 如表 1 和表 II 所示。

表 1

	配方(以克表示的数量)			
	紫色	黄色	兰色	橙色
双戊烯(溶剂)	9.00	9.00	9.00	9.00
COPIKEM®7 Grape(颜色前体)	0.50	—	—	—
Ciba Pergascript Yellow(颜色前体)	—	0.50	—	—
Hodogaya Orange DCF(颜色前体)	—	—	—	0.50
乙醇(溶剂)	0.50	0.50	0.50	0.50
六亚甲基四胺(缓冲剂)	0.05	0.05	0.05	0.05

表 2

	配方(以克表示的数量)			
	绿色	黑色	红色	棕色
双戊烯(溶剂)	9.00	9.00	9.00	9.00
Ciba Pergascript Yellow I-3R(颜色前体)	0.42	—	—	—
Hodogaya Blue NC-1(颜色前体)	0.08	—	—	—
COPIKEM®4 Black(颜色前体)	—	0.17	—	—
COPIKEM®34Black(颜色前体)	—	0.17	—	—
Hodogaya Black NC-1(颜色前体)	—	0.17	—	—
Hodogaya Orange DCF(颜色前体)	—	—	0.47	—
COPIKEM®7Grape(颜色前体)	—	—	0.03	0.38
Hodogaya Green DCF(颜色前体)	—	—	—	0.13
乙醇(溶剂)	0.50	0.50	0.50	0.50

六亚甲基四胺（缓冲剂）	0.05	0.05	0.05	0.05
-------------	------	------	------	------

所有在比较例中应用的配方证明是不稳定的。测试之前，每种配方经过 $0.8\mu\text{m}$ 过滤器过滤。这种经过过滤的材料仍然是不稳定的。使用每种配方以前，样品必须经过混合并加热得到一种有用的溶液。即使经过几次过滤后，染料仍然会从溶液中沉淀。比较例中所提供的配方在室温下经过一段时间后呈现不稳定。

实施例 11 和 12 说明，欧洲专利公开 NO.0017889 中所描述的配方展现了很差的耐洗性。在两种织物上测试该配方。织物 A 为 50% 聚酯/50% 棉混纺纱，织物 B 为 100% 棉织物。

实施例 11 ~ 比较例

10 织物经洗涤，然后在中等加热的衣服干燥机中暴露 20 分钟，测试该配方，织物以折叠状测试。

	ΔE 洗涤值	
样品	A	B
紫色	29.03	32.35
黄色	18.76	17.57
兰色	5.49	7.67
橙色	24.84	25.85
绿色	22.96	16.45
黑色	6.63	6.39
红色	21.23	22.11
棕色	15.64	15.92

实施例 12 - 比较例

织物经洗涤、空气干燥后测试其配方。织物以单层测试。

	ΔE 洗涤值	
样品	A	B
紫色	34.41	36.66
黄色	21.04	9.90
兰色	7.91	5.61
橙色	18.59	19.07
绿色	18.70	19.16

黑色	16.58	18.67
红色	18.12	19.30
棕色	13.03	15.18

通过比较实施例 1~9 和实施例 11~12（比较例），可以容易地发现，本发明中的标记组合物配方比欧洲专利公开 NO.0017889 中描述的配方具有显著优良的耐洗性。关于这一点，本发明的配方显示出“轻微”的污点或者更好的结果，而欧洲专利公开 NO.0017889 中所

5 公开的配方则提供了很“浓”的污点。

本发明经重点描述某些优选的实施方案而得到说明，同时本领域的普通技术人员应该明白，可以对优选的组合物和系统施行变更，并可以试图以与本文具体叙述的不同方式实施本发明。因此，本发明包括所有的改进，这些改进包括在本发明的思想和范围之内，正如下列

10 权利要求所限定的。