



(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 I619776 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：103120521

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 13 日

(51)Int. Cl. : C09D11/17 (2014.01)

C09D11/18 (2006.01)

C07C69/73 (2006.01)

C07C69/76 (2006.01)

(30)優先權：2013/06/14 日本

2013-125226

2014/03/28 日本

2014-067383

(71)申請人：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：

US 4720301

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 62 頁

(54)名稱

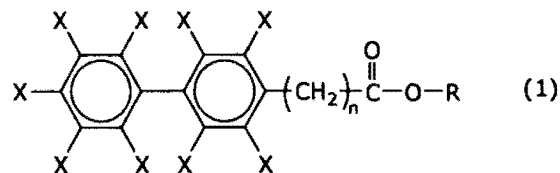
感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料

(57)摘要

本發明提供一種感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，其係能有效表現可互變性地記憶維持色彩的特性，且在各式各樣的領域具有適用性。

一種感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，該組成物係含有下述而成者：(a)電子供予性呈色性有機化合物所構成之成分；(b)電子接受性化合物所構成之成分；及(c)含有下述式(1)所示之酯化合物所構成之控制前述(a)及(b)之呈色反應的反應介質；

[化1]



(式中，R 表示碳數 4 至 22 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基烷基、碳數 4 至 8 之環烷基、碳數 4 至 22 之烯基之任一者，X 表示氫原子、碳數 1 至 4 之烷基、碳數 1 至 4 之烷氧基、鹵素原子之任一者，n 表示 0 或 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]本發明係有關感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。更詳細而言，為有關感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，其係藉由溫度變化表現巨大之遲滯特性呈現發色與消色之可逆性變色，且即使在變色所需之熱或冷熱之應用被除去後，亦能夠互變且可逆地維持著色狀態與消色狀態之任一者。

## 【先前技術】

發明背景

[0002]有關此種感溫變色性色彩記憶性材料，本案申請人已經預先提案(例如，參考專利文獻1至3)。

前述感溫變色性色彩記憶性材料，係與以往之可逆熱變性材料進行比較，不但可在常溫範圍下選擇性維持較變色溫度低溫方之顏色與較高溫方之顏色的任一者，亦可因應必要藉由應用熱或冷熱互變地維持，適用於感溫記錄材料、玩具類、裝飾、印刷領域等各式各樣的領域。其中，前述可逆熱變性材料為具有下述特徵之類型，其特徵為以

變色溫度為分界於其前後進行變色，且在常溫範圍下只會存在變色前後兩狀態中之特定一方的狀態，另一方的狀態在表現該狀態所需之熱或冷熱被應用的期間受到維持，若沒有熱或冷熱之應用則會恢復在常溫範圍所呈現之狀態。

先行技術文獻

專利文獻

[0003] 專利文獻1：日本特開2005-1369號公報

專利文獻2：日本特開2006-137886號公報

專利文獻3：日本特開2006-188660號公報

## 【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0004] 此種之色彩記憶性效果係為僅於將選自控制呈色反應之酯、酮、醚等化合物中之特定化合物作為構成成分使用之類所表現者。本發明之目的係在於追求關於成為表現前述色彩記憶性效果之反應介質的化合物，且提高反應介質之選擇自由度，進一步提高此種感溫變色性色彩記憶性材料之利用度。

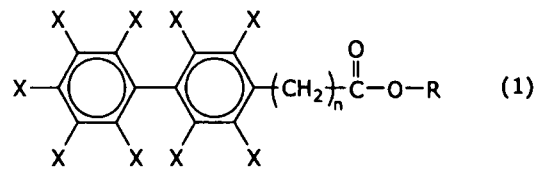
用以欲解決課題之手段

[0005] 本發明人等，係發現在將具有特定構造之化合物使用作為呈色反應之反應介質的情況下，可顯示遲滯範圍(以下記為 $\Delta H$ )大之熱變色特性，且表現有效之色彩記憶性效果，而得以完成本發明。

[0006] 本發明係有關一種感溫變色性色彩記憶性組成

物，其係含有下述(a)~(c)之成分而成：(a)電子供予性呈色性有機化合物所構成之成分；(b)電子接受性化合物所構成之成分；及(c)含有下述式(1)所示之酯化合物而成且可控制前述(a)及(b)之呈色反應的反應介質(以下，根據不同情況，分別稱為「成分a」、「成分b」、及「成分c」)。

[化1]



(式中，R表示碳數4至22之烷基、碳數5至12之環烷基、碳數4至8之環烷基、或碳數4至22之烯基之任一者，X表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1至4之烷氧基、或鹵素原子之任一者，n表示0或1。)

[0007]此外，本發明亦為有關內包前述感溫變色性色彩記憶性組成物之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料者。

[0008]再者，本發明亦為有關含有前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料之墨水組成物者。

[0009]再者，本發明亦為有關具備收容前述墨水組成物的軸筒及將前述軸筒內之前述墨水組成物導出的筆體之筆記具者。

[0010]再者本發明係亦為有關具備前述筆記具、及摩擦體之筆記具組者。

發明效果

[0011]本發明之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，係

為可發生發色與消色之可逆性變色者，且為在發生此可逆性變色時在關於色濃度-溫度曲線表示寬廣之遲滯範圍( $\Delta H$ )者。而且，此顏料可互變性地記憶維持較變色溫度低溫方的顏色與較高溫方的顏色，並可有效表現藉由因應必要應用熱或冷熱，可將任一者的顏色以可逆性方式再現且記憶維持之特性。因此，根據本發明，可提供一種感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，其係在示溫、裝飾、玩具、或教學要素等各式各樣的領域具有應用性。

### 【圖式簡單說明】

[0012] 圖1係為說明本發明之感溫變色性色彩記憶性組成物之色濃度-溫度曲線之遲滯特性的圖表。

### 【實施方式】

用以實施發明之形態

[0013] 以下根據圖1之色濃度-溫度曲線所示之圖表來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之可逆熱變色性微膠囊顏料)的遲滯特性。

[0014] 在圖1中，縱軸表示色濃度，橫軸表示溫度。因溫度變化之色濃度係沿著箭頭變化。在此，A為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)之濃度的點，B為表示可維持完全發色狀態之溫度 $T_3$ (以下，稱為消色開始溫度)之濃度的點，C為表示可維持完全消色狀態之溫度

$T_2$ (以下，稱為發色開始溫度)之濃度的點， $D$ 為達到完全發色狀態之 $T_1$ (以下，稱為完全發色溫度)之濃度的點。

[0015]變色溫度範圍係為前述 $T_1$ 與 $T_4$ 間的溫度範圍， $T_2$ 與 $T_3$ 間的溫度範圍為實質變色溫度範圍，亦即，為可維持著色狀態或消色狀態之任一狀態的溫度範圍。

[0016]具體而言，處於消色狀態之感溫變色性色彩記憶性組成物，藉由將其冷卻至發色開始溫度以下之溫度可使其開始朝發色狀態變化，藉由將其冷卻至完全發色溫度以下之溫度可使其成為完全之發色狀態，只要不將感溫變色性色彩記憶性組成物之溫度提高至消色開始溫度，便可維持其狀態。

[0017]此外，對處於發色狀態之感溫變色性色彩記憶性組成物加上摩擦等所產生的熱，藉由加熱至消色開始溫度以上之溫度為止可使其開始往消色狀態之變化，藉由加熱至完全消色溫度以上之溫度為止可使其成為完全之消色狀態，只要不將感溫變色性色彩記憶性組成物之溫度降低至發色開始溫度以下，便可維持其狀態。

[0018]此外，線段 $EF$ 之長度為表示變色之對比的尺度，線段 $HG$ 之長度為表示遲滯之程度的溫度範圍(遲滯範圍)，此 $\Delta H$ 值越大，變色前後之各狀態的維持為越容易。可維持變色前後之各狀態的 $\Delta H$ 值為 $8^\circ\text{C}$ 以上，具體而言為 $8^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 的範圍。在此，為 $T_4$ 與 $T_3$ 之差，或者，為 $T_2$ 與 $T_1$ 之差的 $\Delta t$ 為表示變色之敏銳性的尺度，在 $1^\circ\text{C}$ 至 $15^\circ\text{C}$ 的範圍，宜為在 $1^\circ\text{C}$ 至 $10^\circ\text{C}$ 的範圍為實用。

[0019]再者，爲了使變色前後之兩狀態中在常溫範圍下僅存在特定一方的狀態，宜爲完全消色溫度( $T_4$ )爲 $40^{\circ}\text{C}$ 以上，較宜爲 $50^{\circ}\text{C}$ 以上，更宜爲 $60^{\circ}\text{C}$ 以上，且發色開始溫度( $T_2$ )宜爲 $0^{\circ}\text{C}$ 以下，較宜爲 $-5^{\circ}\text{C}$ 以下，更宜爲 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0020]作爲一例，於以下，說明有關發色狀態及消色狀態下，感溫變色性色彩記憶性組成物所含有的具有內酯環之電子供予性呈色性有機化合物所構成之成分(a)、電子接受性化合物所構成之成分(b)、及含有酯化合物之成分(c)的狀態。

[0021]首先，在發色狀態下，與本發明有關之感溫變色性色彩記憶性組成物所含有之成分(a)及(b)係相互進行作用，構成成分(a)之電子供予性呈色性有機化合物所具有之內酯環進行開環，此時成分(c)所含有之酯化合物爲已結晶化之狀態。

[0022]藉由使此感溫變色性色彩記憶性組成物的溫度爲成分(c)所含有之酯化合物的熔點以上，該酯化合物會熔融。藉此，由於原本爲固相之反應相變化爲液相，且構成成分(a)之化合物及構成成分(b)之化合物爲溶解於成分(c)中的狀態，因此構成成分(a)之化合物及構成成分(b)之化合物之間的相互作用係被遮斷，構成成分(a)之化合物的內酯環進行閉環，感溫變色性色彩記憶性組成物變成消色狀態。

[0023]此外，藉由使爲消色狀態之感溫變色性色彩記憶性組成物的溫度爲成分(c)所含有之酯化合物之凝固點以下

的溫度，使該酯化合物開始凝固，且原本為液相之反應相變化為固相。因此，構成成分(a)及成分(b)之化合物被析出，且由於此等再次進行相互作用，使構成成分(a)之化合物具有之內酯環開環，且感溫變色性色彩記憶性組成物變成發色狀態。

[0024]此外，各成分係亦可分別為2種以上的混合物。此外，本發明之微膠囊顏料，在不影響功能的範圍內亦可進一步含有抗氧化劑、紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、助溶劑等。

[0025]以下例示有關成分(a)、(b)、及(c)之功能及各成分的具體化合物。

[0026]本發明之成分(a)為決定顏色的成分，其係將電子供給至為顯色劑之成分(b)，並發色之電子供給性呈色性有機化合物所構成。

[0027]作為本發明之成分(a)，亦即電子供給性呈色性有機化合物，係可舉出酞內酯化合物、螢光黃母體化合物、苯乙烯喹啉化合物、二氮雜若丹明內酯化合物、吡啶化合物、喹啉化合物、雙喹啉化合物，此等中以酞內酯化合物及螢光黃母體化合物為佳。作為酞內酯化合物，例如可舉出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，即使在此等中，亦以苯基吡啶基氮雜酞內酯化合物、及其等之衍生物為佳。此外，作為螢光黃母體化合物，例如可舉出胺基

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。

[0028] 以下例示電子供給性呈色性有機化合物。

3,3-雙(對二甲基胺苯基)-6-二甲基胺基酞內酯、

3-(4-二乙基胺苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)酞內酯、

3,3-雙(1-正丁基-2-甲基吡啶-3-基)酞內酯、

3,3-雙(2-乙氧基-4-二乙基胺苯基)-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-甲基吡啶-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-對甲苯基胺基)螢光黃母體、

3-氨基-6-環己基胺基螢光黃母體、

2-甲基-6-環己基胺基螢光黃母體、

2-(2-氨基胺基)-6-二丁基胺基螢光黃母體、

2-(2-氨基苯胺基)-6-二-正丁基胺基螢光黃母體、

2-(3-三氟甲基苯胺基)-6-二乙基胺基螢光黃母體、

2-(N-甲基苯胺基)-6-(N-乙基-N-對甲苯基胺基)螢光黃母體、

1,3-二甲基-6-二乙基胺基螢光黃母體、

2-氨基-3-甲基-6-二乙基胺基螢光黃母體、

2-苯胺基-3-甲基-6-二乙基胺基螢光黃母體、

2-苯胺基-3-甲基-6-二-正丁基胺基螢光黃母體、

2-萘胺基-3-甲基-6-二乙基胺基螢光黃母體、

1,2-苯并-6-二乙基胺基螢光黃母體、

1,2-苯并-6-(N-乙基-N-異丁基胺基)螢光黃母體、

1,2-苯并-6-(N-乙基-N-異戊基胺基)螢光黃母體、

2-(3-甲氧基-4-十二烷氧基苯乙烯基)喹啉、

螺環[5H-(1)苯并哌啶(2,3-d)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3'-酮、

2-(二乙基胺基)-8-(二乙基胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌啶(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、

2-(二-正丁基胺基)-8-(二-正丁基胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌啶(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、

2-(二-正丁基胺基)-8-(二乙基胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌啶(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、

2-(二-正丁基胺基)-8-(N-乙基-N-i-戊基胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌啶(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、

2-(二丁基胺基)-8-(二戊基胺基)-4-甲基-螺環[5H-(1)苯并哌啶(2,3-g)嘧啶-5,1'(3'H)異苯并呋喃]-3-酮、

3-(2-甲氧基-4-二甲基胺苯基)-3-(1-丁基-2-甲基吡啶-3-基)-4,5,6,7-四氫酞內酯、

3-(2-乙氧基-4-二乙基胺苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4,5,6,7-四氫酞內酯、

3-(2-乙氧基-4-二乙基胺苯基)-3-(1-戊基-2-甲基吡啶-3-

基)-4,5,6,7-四氯酞內酯、

4,5,6,7-四氯基-3-[4-(二甲基胺基)-2-甲基苯基]-3-(1-乙基-2-甲基-1H-吡啶-3-基)-1(3H)-異苯并呋喃酮、

3',6'-雙[苯基(2-甲基苯基)胺基]-螺環[異苯并呋喃-1(3H),9'-[9H]二苯并呋喃]-3-酮、

3',6'-雙[苯基(3-甲基苯基)胺基]-螺環[異苯并呋喃-1(3H),9'-[9H]二苯并呋喃]-3-酮、

3',6'-雙[苯基(3-乙基苯基)胺基]-螺環[異苯并呋喃-1(3H),9'-[9H]二苯并呋喃]-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'-二甲基胺苯基)-4-甲氧基-喹啉、

4,4'-(伸乙二氧基)-雙[2-(4-二乙基胺苯基)喹啉]

[0029]另外，作為螢光黃母體類，除了於形成二苯并呋喃環之苯基具有取代基前述化合物之外，亦可為在於形成二苯并呋喃環之苯基具有取代基的同時，於形成內酯環之苯基亦具有取代基(例如甲基等烷基、氯基等鹵素原子)之呈現藍色或黑色的化合物。

[0030]本發明之成分(b)係由自成分(a)接受電子，作為成分(a)之顯色劑表現功能的電子接受性化合物所構成。

[0031]作為成分(b)之電子接受性化合物，係為選自具有活性質子之化合物群及其衍生物、偽酸性化合物群(非酸，但在組成物中作為酸產生作用而使成分(a)發色之化合物群)、具有電洞之化合物群等所構成之化合物群中的化合物，即使在此等中亦以選自具有活性質子之化合物群的化合物

為佳。

[0032]作為具有活性質子之化合物群及其衍生物，係例如可舉出具有酚式羥基之化合物及其金屬鹽、羧酸及其金屬鹽，宜舉出芳族羧酸、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、及唑類化合物及其衍生物，宜舉出1,2,3-三唑及其衍生物，即使在此等中，從可表現有效之熱變色特性的觀點來看，亦以具有酚式羥基之化合物為佳。具有酚式羥基之化合物係廣泛包含在單酚化合物至聚酚化合物，再者雙酚、三酚等及酚-醛縮合樹脂等亦包含在此。即使在具有酚式羥基之化合物中，亦以至少具有2個以上之苯環者或具有雙羥苯基硫化物構造者為佳。此外，此等化合物亦可具有取代基，作為取代基可舉出烷基、芳基、醯基、烷氧羰基、羧基及其酯或醯胺基、鹵基等。此外，作為具有活性質子之化合物的金屬鹽所含的金屬，係例如可舉出鈉、鉀、鈣、鋅、鎳、鋁、鎂、鎳、鈷、錫、銅、鐵、鈳、鈦、鉛、及鉬等。

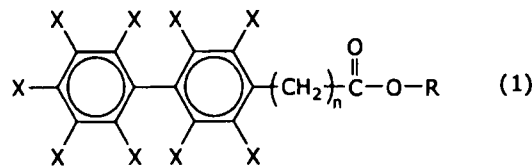
[0033]以下舉出具有酚式羥基之化合物的具體例。

酚、鄰甲酚、三級丁基兒茶酚、壬酚、正辛酚、正十二酚、正硬脂酚、對氯酚、對溴酚、鄰苯基酚、對羥基苯甲酸正丁酯、對羥基苯甲酸正辛酯、間苯二酚、沒食子酸十二酯、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、4,4-二羥基二苯基砒、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、雙(4-羥苯基)硫化物、1-苯基-1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3-甲基丁烷、1,1-雙(4-羥苯基)-2-甲基丙烷、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-乙基己烷、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、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)六氟丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)正庚烷、2,2-雙(4-羥苯基)正壬烷。

[0034]成分(c)係含有酯化合物，作為使前述之成分(a)及(b)造成之電子移動反應在特定溫度範圍內以可逆方式產生的反應介質發揮功能。藉由將酯化合物使用作為成分(c)，可獲得各種不同變色溫度之感溫變色性色彩記憶性組成物。

[0035][化2]



[0036]本發明所使用之成分(c)所含之酯化合物，係為上述式(1)所示之化合物，式中之R表示碳數4至22之烷基、碳數5至12之環烷基烷基、碳數4至8之環烷基、碳數4至22之烯基之任一者，宜表示碳數7至18之烷基、碳數5至11之環烷基烷基、碳數5至8之環烷基、碳數7至18之烯基，之任一者，較宜表示碳數9至15之烷基、碳數6至11之環烷基烷基、碳數5至7之環烷基、碳數9至15之烯基之任一者。

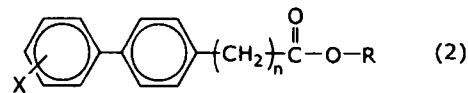
式中之n表示0或1，宜為1。

式中之X表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1至4之烷

氧基、鹵素原子之任一者，宜為氫原子、碳數1至4之烷基，較宜為氫原子、碳數1至2之烷基。

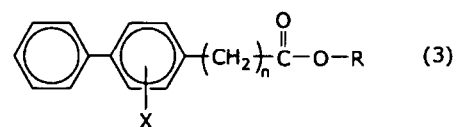
[0037]較宜為上述式(1)係為滿足下述式(2)或式(3)的構造。

[化3]



(式中，R表示碳數4至22之烷基、碳數5至12之環烷基、碳數4至8之環烷基、碳數4至22之烯基之任一者，宜表示碳數7至18之烷基、碳數5至11之環烷基、碳數5至8之環烷基、碳數7至18之烯基，之任一者，較宜表示碳數9至15之烷基、碳數6至11之環烷基、碳數5至7之環烷基、碳數9至15之烯基；X表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1至4之烷氧基、或鹵素原子，宜表示氫原子、碳數1至4之烷基，較宜表示氫原子、碳數1至2之烷基之任一者；n表示0或1，宜表示1。)

[化4]



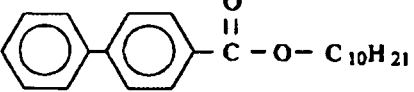
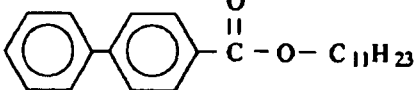
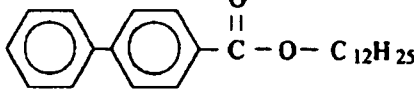
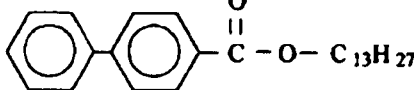
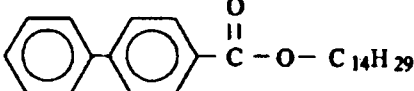
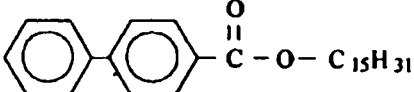
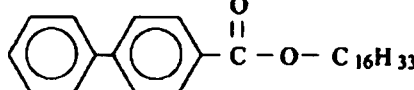
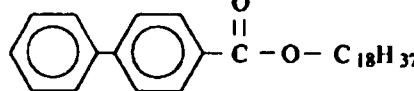
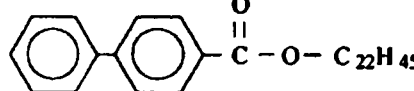
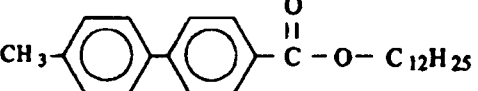
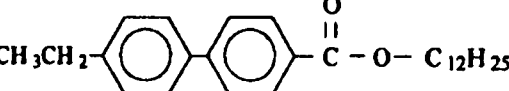
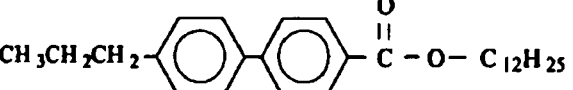
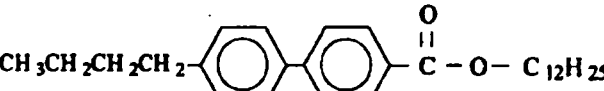
(式中，R表示碳數4至22之烷基、碳數5至12之環烷基、碳數4至8之環烷基、碳數4至22之烯基之任一者，宜表示碳數7至18之烷基、碳數5至11之環烷基、碳數5至8之環烷基、碳數7至18之烯基，之任一者，較宜表示碳數9

至15之烷基、碳數6至11之環烷基烷基、碳數5至7之環烷基、碳數9至15之烯基；X表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1至4之烷氧基、或鹵素原子，宜表示氫原子、碳數1至4之烷基，較宜表示氫原子、碳數1至2之烷基之任一者；n表示0或1，宜表示1。）

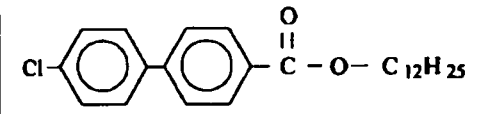
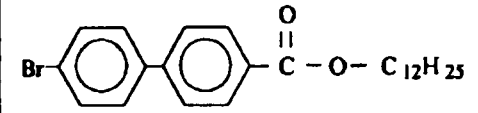
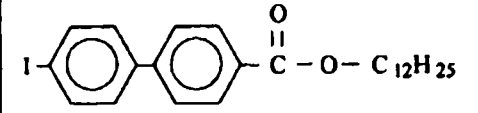
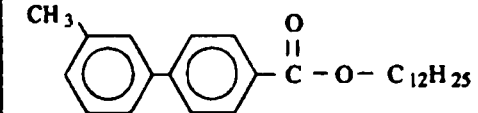
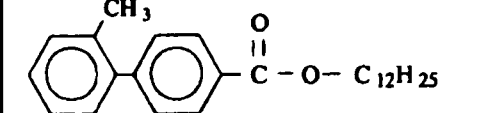
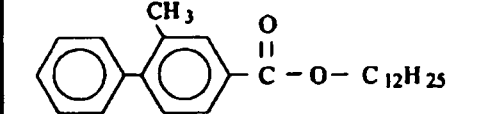
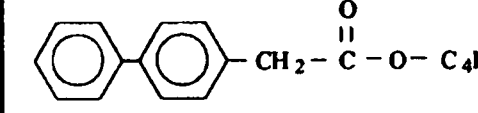
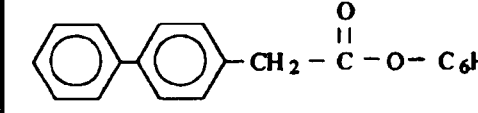
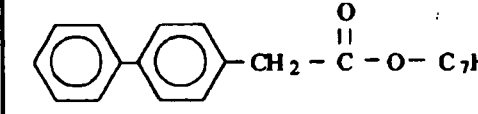
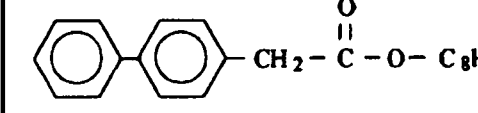
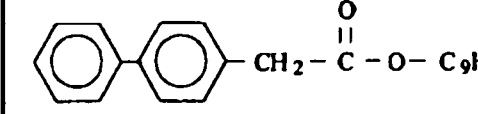
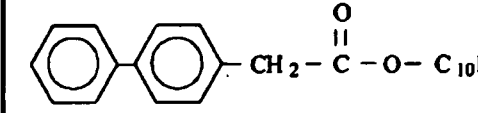
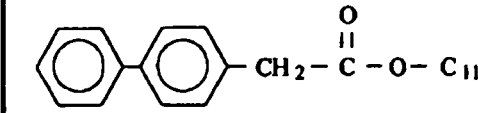
[0038]另外，作為前述環烷基烷基，係可舉出環丁基乙基、環丁基丙基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丙基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丙基、環庚基甲基、環庚基乙基等。

[0039]將前述式(1)所示之酯化合物具體例示如下。

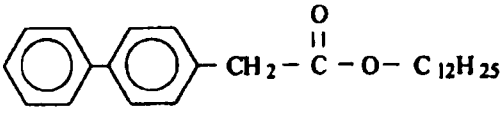
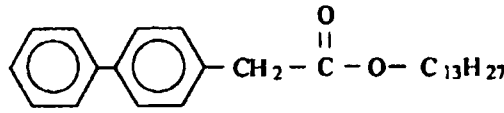
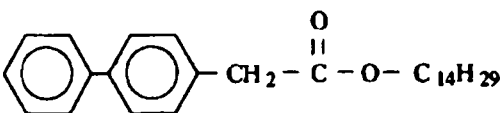
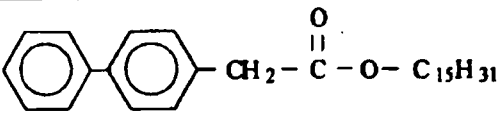
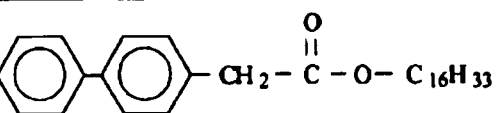
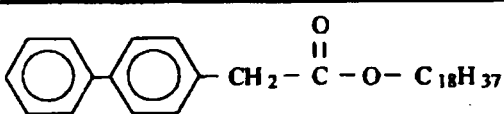
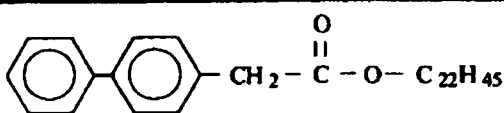
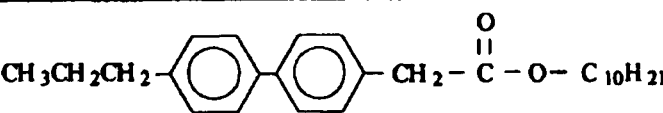
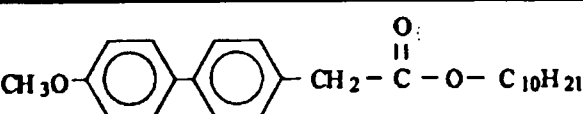
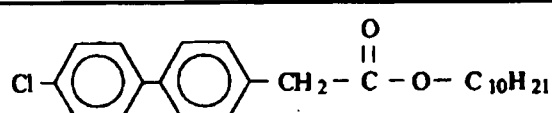
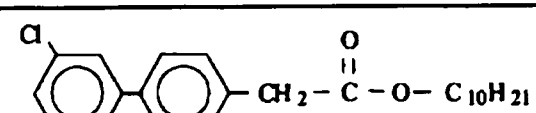
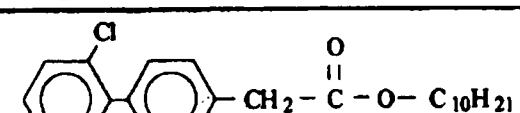
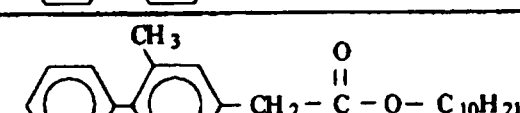
[化5]

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	

[0040][化6]

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	

[0041][化7]

化合物 27	
化合物 28	
化合物 29	
化合物 30	
化合物 31	
化合物 32	
化合物 33	
化合物 34	
化合物 35	
化合物 36	
化合物 37	
化合物 38	
化合物 39	

[0042][化8]

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	
化合物 50	
化合物 51	
化合物 52	

[0043][化9]

化合物 53	
化合物 54	
化合物 55	
化合物 56	
化合物 57	
化合物 58	
化合物 59	

[0044]本發明之感溫變色性色彩記憶性組成物，係藉由含有前述酯化合物，可達成與使用以往之酯化合物之組成物同程度以上的寬廣遲滯範圍，在選擇性維持較變色溫度範圍低溫方之顏色與高溫方之顏色中之一的功能為優良，在對各種用途的應用性為優良。

[0045]前述成分(c)係亦可為含有二種以上滿足式(1)之化合物而成者。此外，前述成分(c)亦可為進一步含有不滿足式(1)之其他的酯、醇、羧酸、酮、及醯胺等，以往公知

的成分(c)而成者。

[0046]作為前述其他之酯、醇、羧酸、酮、及醯胺，係可舉出具有以預定之溫度(變色點)為分界於其前後進行變色，在高溫方變色點以上之溫度範圍呈現消色狀態，在低溫方變色點以下之溫度範圍呈現發色狀態，在常溫範圍下只會存在變色前後之兩狀態中之特定一方的狀態，另一方的狀態在表現該狀態所需之熱或冷熱被應用的期間受到維持，但若沒有熱或冷熱之應用則會恢復在常溫範圍所呈現之狀態，遲滯範圍小之特性的可逆熱變色性組成物所使用的化合物；關於色濃度-溫度曲線，表示較大之遲滯特性(將溫度變化造成之著色濃度變化製圖而成的曲線，在溫度從低溫方變化至高溫方的情況，與在溫度從高溫方變化至低溫方的情況不同)進行變色，表示色彩記憶性之可逆熱變色性組成物所使用的化合物。

[0047]作為前述其他之酯，係可舉出羧酸酯化合物。作為羧酸酯化合物，可舉出脂肪酸與脂肪族醇的酯、脂肪酸與含芳環之醇或者酚的酯、具有芳環之羧酸與具有芳環之醇或者酚的酯、及具有芳環之羧酸與脂肪族醇的酯。在此，芳環亦可具有取代基。此外，脂肪族醇及脂肪酸可具有支鏈，亦可形成環狀構造。此外，前述羧酸亦可在化合物中具有2個以上的羧基。再者，前述醇及酚亦可在化合物中具有2個以上的羥基。

[0048]具體而言，例如可舉出自碳數8以上之脂肪酸與脂肪族醇可得到的酯，宜舉出自碳數10~16之偶數的脂肪酸

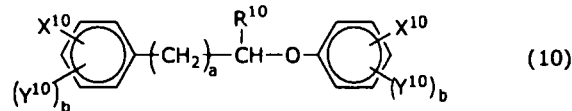
與正戊醇或正庚醇可得到之總碳數17~23的酯；自碳數6以上之脂肪酸與無取代芳族醇或酚可得到的酯；自含芳族環之羧酸與碳數10以上之脂肪族醇可得到的酯；自二羧酸與芳族醇、支鏈脂肪族醇或者碳數10以上之直鏈脂肪族醇可得到的酯；及，自碳數為偶數之脂肪酸與碳數9以上之奇數的脂肪族醇可得到的酯。

[0049]更具體而言，作為酯係可舉出桂皮酸苄酯、硬脂酸正甲基苄酯、醋酸正十五酯、酪酸正十三酯、酪酸正十五酯、羊油酸正十一酯、羊油酸正十三酯、羊油酸正十五酯、羊羶酸正壬酯、羊羶酸正十一酯、羊羶酸正十三酯、羊羶酸正十五酯、羊脂酸正庚酯、羊脂酸正壬酯、羊脂酸正十一酯、羊脂酸正十三酯、羊脂酸正十五酯、羊脂酸硬脂酯、月桂酸正戊酯、月桂酸正庚酯、月桂酸正壬酯、月桂酸正十一酯、月桂酸正十三酯、月桂酸正十五酯、肉豆蔻酸正戊酯、肉豆蔻酸正庚酯、肉豆蔻酸正壬酯、肉豆蔻酸正十一酯、肉豆蔻酸正十三酯、肉豆蔻酸正十五酯、棕櫚酸正戊酯、棕櫚酸正庚酯、棕櫚酸正壬酯、棕櫚酸正十一酯、棕櫚酸正十三酯、棕櫚酸正十五酯、硬脂酸正庚酯、硬脂酸正壬酯、硬脂酸正十一酯、硬脂酸正十三酯、硬脂酸正十五酯、花生酸正壬酯、花生酸正十一酯、花生酸正十三酯、花生酸正十五酯、蘿酸正壬酯、蘿酸正十一酯、蘿酸正十三酯、或蘿酸正十五酯、肥酸二癸酯、肥酸二月桂酯、肥酸二肉豆蔻酯、肥酸二鯨蠟酯、肥酸二硬脂酯、二肉豆蔻酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯、三月桂酸甘油酯、

三肉豆蔻酸甘油酯、及三硬脂酸甘油酯等。

[0050] 前述成分(c)係亦可為含有以下述通式(10)所示之酯化合物而成者。

[0051][化10]

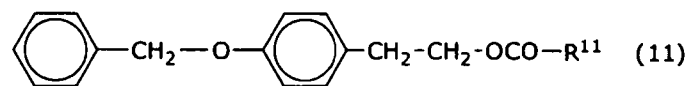


(式中， $\text{R}^{10}$ 表示氫原子或甲基， $a$ 表示0~2的整數， $\text{X}^{10}$ 之任一者之一方表示 $-(\text{CH}_2)_n\text{OCOR}'$ 或 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}'$ ，另一方表示氫原子， $n$ 表示0~2的整數， $\text{R}'$ 表示碳數4以上之烷基或烯基， $\text{Y}^{10}$ 分別獨立表示氫原子、碳數1~4之烷基、甲氧基或鹵素， $b$ 分別獨立表示1~3的整數。)

[0052] 前述式(10)所示之化合物中，由於在 $\text{R}^{10}$ 為氫原子的情況下，可獲得具有更寬廣遲滯範圍之可逆熱變色性組成物因此為適宜，再者 $\text{R}^{10}$ 為氫原子，且 $a$ 為0的情況下為更適宜。

[0053] 另外，(10)所示之化合物中，較宜使用下述通式(11)所示之化合物。

[0054][化11]



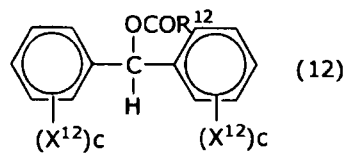
(式中之 $\text{R}^{11}$ 為碳數8以上之烷基或烯基，宜為碳數10~24之烷基，更宜為碳數12~22之烷基。)

[0055] 作為滿足前述通式(10)及(11)之酯化合物，具體而言可例示有辛酸-4-苄氧基苯乙酯、壬酸-4-苄氧基苯乙酯、

癸酸-4-苄氧基苯乙酯、十一酸-4-苄氧基苯乙酯、十二酸-4-苄氧基苯乙酯、十三酸-4-苄氧基苯乙酯、十四酸-4-苄氧基苯乙酯、十五酸-4-苄氧基苯乙酯、十六酸-4-苄氧基苯乙酯、十七酸-4-苄氧基苯乙酯、或十八酸-4-苄氧基苯乙酯等。

[0056]再者，前述成分(c)係亦可為含有下述通式(12)所示之酯化合物而成者。

[0057][化12]

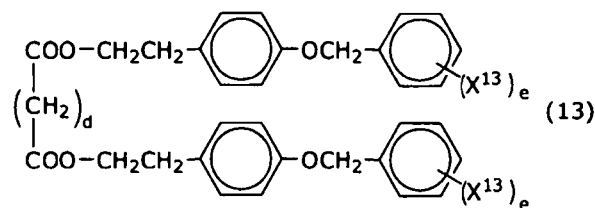


(式中之 $R^{12}$ 表示碳數8以上之烷基或烯基， $c$ 分別獨立表示1~3的整數， $X^{12}$ 分別獨立表示氫原子、碳數1~4之烷基、碳數1~4之烷氧基、或鹵素。)

[0058]作為滿足前述通式(12)之酯化合物，具體而言可例示辛酸1,1-二苯甲酯、壬酸1,1-二苯甲酯、癸酸1,1-二苯甲酯、十一酸1,1-二苯甲酯、十二酸1,1-二苯甲酯、十三酸1,1-二苯甲酯、十四酸1,1-二苯甲酯、十五酸1,1-二苯甲酯、十六酸1,1-二苯甲酯、十七酸1,1-二苯甲酯、或十八酸1,1-二苯甲酯等。

[0059]再者，前述成分(c)係亦可為含有下述通式(13)所示之酯化合物而成者。

[0060][化13]

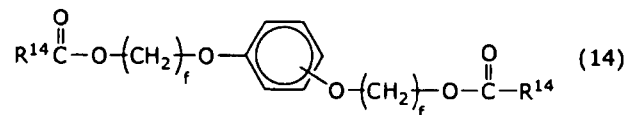


(式中， $X^{13}$ 係分別獨立表示氫原子、碳數1~4之烷基、甲氧基、或鹵素原子之任一者， $e$ 分別獨立表示1~3的整數， $d$ 表示1~20的整數。)

[0061]作為滿足前述通式(13)之酯化合物，係可例示縮蘋果酸與2-[4-(4-氨基苄氧基)苯基]乙醇的二酯、琥珀酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、琥珀酸與2-[4-(3-甲基苄氧基)苯基]乙醇的二酯、濃膠酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、濃膠酸與2-[4-(4-氨基苄氧基)苯基]乙醇的二酯、肥酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、蒲桃酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、栓酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、栓酸與2-[4-(3-甲基苄氧基)苯基]乙醇的二酯、栓酸與2-[4-(4-氨基苄氧基)苯基]乙醇的二酯、栓酸與2-[4-(2,4-二氨基苄氧基)苯基]乙醇的二酯、杜鵑花酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、泌脂酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、1,10-癸烷二羧酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、1,18-十八烷二羧酸與2-(4-苄氧基苯基)乙醇的二酯、或1,18-十八烷二羧酸與2-[4-(2-甲基苄氧基)苯基]乙醇的二酯等。

[0062]再者，前述成分(c)係亦可為含有下述通式(14)所示之酯化合物而成者。

[0063][化14]

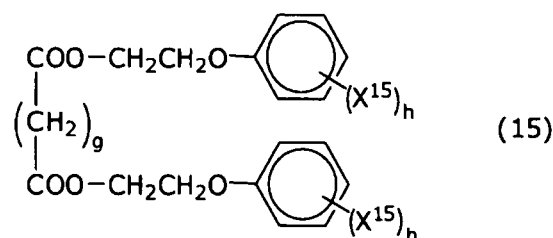


式中， $R^{14}$ 係表示碳數1~21之烷基或烯基， $f$ 分別獨立表示1~3的整數。)

[0064]作為滿足前述通式(14)之酯化合物，係可例示1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯與羊脂酸的二酯、1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯與十一酸的二酯、1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯與月桂酸的二酯、1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯與肉豆蔻酸的二酯、1,4-雙(羥基乙氧基)苯與酪酸的二酯、1,4-雙(羥基乙氧基)苯與異纈草酸的二酯、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與醋酸的二酯、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與丙酸的二酯、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與纈草酸的二酯、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與羊油酸的二酯、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與羊羶酸的二酯、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與羊脂酸的二酯、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與月桂酸的二酯、或1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯與肉豆蔻酸的二酯等。

[0065]再者，前述成分(c)係亦可為含有下述通式(15)所示之酯化合物而成者。

[0066][化15]



(式中， $X^{15}$ 係分別獨立表示氫原子、碳數1~4之烷基、碳數1~4之烯基、或鹵素原子之任一者， $h$ 表示1~3的整數， $g$ 表示1~20的整數。)

[0067]作為滿足前述通式(15)之酯化合物，係可舉出琥珀酸與2-苯氧基乙醇的二酯、栓酸與2-苯氧基乙醇的二酯、泌脂酸與2-苯氧基乙醇的二酯、1,10-癸烷二羧酸與2-苯氧基乙醇的二酯、或1,18-十八烷二羧酸與2-苯氧基乙醇的二酯等。

[0068]在成分(c)含有不滿足式(1)之其他酯等的情況下，其含量係相對於成分(c)之全質量，宜為1~30質量份，較宜為5~30質量份，更宜為5~25質量份。

[0069]本發明之成分(a)、(b)、(c)的構成比例，係受到濃度、變色溫度、變色形態或各成分之種類左右，但一般而言可得到期望之特性的成分比，相對於成分(a)1，成分(b)宜為在0.1~50的範圍，較宜為在0.5~20的範圍，更宜為在2~20的範圍，成分(c)宜為在1~800的範圍，較宜為在5~200的範圍，更宜為在10~200的範圍(前述比例皆為質量份)。

[0070]前述三成分係亦可內包於微膠囊形成感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，藉由以膠囊膜壁保護，即使與酸性物質、鹼性物質、過氧化物等化學上之活性物質或其他溶劑成分接觸，不僅不會使其功能降低，更可提升耐熱穩定性。

[0071]再者於微膠囊顏料之表面，亦可因應目的設置次要之樹脂包膜以賦予耐久性，將表面特性改質以供實用。

[0072]前述微膠囊顏料係在粒徑為以下範圍的情況下實用性會提升，其範圍宜為0.1~50 $\mu\text{m}$ ，較宜為0.1~30 $\mu\text{m}$ ，更宜為0.5~20 $\mu\text{m}$ 。

[0073]另外，粒徑、粒度分布之測定係使用雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置[(股)堀場製作所製；LA-300]，將其數值為基礎以體積基準算出平均粒徑(中值)。

[0074]前述微膠囊顏料係在摻入至墨水、塗料、或者熱可塑性樹脂中時，為了維持分散穩定性或加工適性，平均粒徑以為50 $\mu\text{m}$ 以下為佳。

[0075]另一方面，為了實現高濃度之發色性，平均粒徑以為0.1 $\mu\text{m}$ 以上為佳。

[0076]此外，藉由將微膠囊顏料微粒子化，可使 $\Delta\text{H}$ 值在與三成分之組成物的 $\Delta\text{H}$ 相比之下變得較大。

[0077]前述微膠囊顏料係以內包物/壁膜=7/1~1/1的範圍為佳，藉由使壁膜的比率為在前述範圍內，可防止發色時之色濃度及鮮明性降低，更適宜為內包物/壁膜=6/1~1/1(質量比)。

[0078]前述之微膠囊化係可使用以往公知之異氰酸類之界面聚合法、三聚氰胺-福馬林類等之就地聚合法、液中硬化包覆法、來自水溶液之相分離法、來自有機溶劑之相分離法、熔融分散冷卻法、氣體懸濁包覆法、噴霧乾燥法等進行，因應用途進行適當選擇。

[0079]另外，亦可在微膠囊顏料調配一般的染顏料(非熱變色性)，呈現自有色(1)至有色(2)的變色動作。

[0080] 前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，係可利用於印刷墨水，被分散在因應必要含有添加劑之載色劑中，使用於網版印刷、平版印刷、彩色印刷、凹版印刷、塗布、移印等；塗料，使用於刷毛塗布、噴塗、靜電塗裝、電泳塗裝、淋塗、輥塗、浸塗等；筆記具用墨水或塗布具用墨水，為麥克筆用、原子筆用、鋼筆用、墨筆用等；繪畫顏料；化妝顏料；纖維用著色液等的感溫變色性色彩記憶性液狀組成物。

[0081] 作為前述添加劑，係可舉出樹脂、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、抗沉降劑、平滑劑、膠化劑、消泡劑、消光劑、浸透劑、pH調整劑、發泡劑、耦合劑、保濕劑、防霉劑、防腐劑、防鏽劑等。

[0082] 在本發明中，墨水組成物係相對於該墨水組成物之全質量，宜為可含有5~40質量%，較宜為可含有10~40質量%，更宜為可含有10~30質量%之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。藉由使微膠囊顏料之含量為在上述範圍，可達成期望之發色濃度，並可進一步防止墨水流出性的降低。

[0083] 墨水組成物中作為筆記具用墨水組成物所使用之筆記具用載色劑，係可舉出含有機溶劑之油性載色劑、或者水與因必要含有機溶劑之水性載色劑。

[0084] 作為前述有機溶劑，係可舉出乙醇、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、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、環丁砜、2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等。

[0085]作為前述筆記具用墨水組成物，係可舉出在載色劑中含有剪切減黏性賦予劑的剪切減黏性墨水組成物；在載色劑中含有水溶性高分子凝結劑，使顏料在鬆散之凝聚狀態下懸濁的凝結性墨水組成物。

[0086]藉由添加前述剪切減黏性賦予劑，由於在可抑制顏料之凝結、沉降的同時，亦可抑制筆跡之滲出，因此可形成良好的筆跡。

[0087]再者，在充填前述墨水組成物之筆記具為原子筆的情況下，可防止墨水自不使用時之圓珠與筆尖的空隙滲漏，或可防止在將筆記前端部朝上(豎立狀態)放置的情況下造成的墨水組成物逆流。

[0088]作為前述剪切減黏性賦予劑，係可例示三仙膠、汶萊膠(welan gum)、構成單糖為葡萄糖與半乳糖之有機酸修飾雜多糖的琥珀醯聚糖(succinoglycan, 平均分子量約100萬至800萬)、關華豆膠、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之分子量10萬~15萬的聚合物、葡甘露聚糖、洋菜膠或鹿角菜膠等自海藻萃取出具有膠化能力的增黏多醣類、亞苳基山梨醇酯及亞苳基木糖醇酯或此等之衍生物、交聯型丙烯

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、脂肪酸醯胺等之HLB值為8~12的非離子類界面活性劑、二烷基或二烯基磺基琥珀酸的鹽類、N-烷基-2-吡咯啉酮與陰離子類界面活性劑的混合物、聚乙烯醇與丙烯酸類樹脂的混合物。

[0089]作為前述水溶性高分子凝結劑，係可舉出聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯氧化物、水溶性多醣類等。

[0090]作為前述水溶性多醣類係可舉出黃耆膠、關華豆膠、聚三葡萄糖、環糊精、水溶性纖維素衍生物等，作為水溶性纖維素衍生物之具體例可舉出甲基纖維素、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。

[0091]藉由與前述高分子凝結劑一起併用於支鏈具有羧基的接枝高分子分散劑及有機氮硫磺化合物，可提升前述高分子凝結劑造成之微膠囊顏料之鬆散凝結體的分散性。

作為前述於支鏈具有羧基的接枝高分子分散劑，只要為於支鏈具有複數之羧基的接枝高分子化合物便無特別限定者，作為前述化合物可例示日本Lubrizol公司製之商品名：Solsperse43000。

[0092]前述有機氮硫磺化合物，係在將墨水組成物充填至筆記具以供實用時，更加抑制因振動造成之微膠囊顏料的沉降。

[0093]此係為藉由以於支鏈具有羧基的接枝高分子分散劑使微膠囊顏料之鬆散的凝結體分散，而使分散性進一步提升者。

[0094]作為前述有機氮硫磺化合物，係可使用選自噻唑類化合物、異噻唑類化合物、苯并噻唑類化合物、苯并異噻唑類化合物的化合物。

[0095]作為前述有機氮硫磺化合物，具體而言可使用選自2-(4-噻唑)-苯并咪唑(TBZ)、2-(硫氰酸甲硫酯)-1,3-苯并噻唑(TCMTB)、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氨基-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之一種或二種以上的化合物，宜使用選自2-(4-噻唑)-苯并咪唑(TBZ)、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氨基-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮之一種或二種以上的化合物。

[0096]作為前述有機氮硫磺化合物，係可例示(股)PERMACHEM ASIA製，商品名：TOPSIDE88、TOPSIDE133、TOPSIDE170、TOPSIDE220、TOPSIDE288、TOPSIDE300、TOPSIDE400、TOPSIDE500、TOPSIDE600、TOPSIDE700Z、TOPSIDE800、TOPSIDE950，北興產業(股)製，商品名：HOKUSTAR HP、HOKUSTAR E50A、HOKUSIDE P200、HOKUSIDE 6500、HOKUSIDE 7400、HOKUSIDE MC、HOKUSIDE 369、HOKUSIDE R-150。

[0097]另外，前述於支鏈具有羧基的接枝高分子分散劑與有機氮硫磺化合物的質量比率係宜為1：1~1：10，較宜為1：1~1：5，藉由滿足前述範圍，可充分發揮微膠囊顏料之鬆散凝結體的分散性，及因振動造成之微膠囊顏料的沉

降抑制。

[0098]再者，若添加用以賦予筆跡對紙面之固著性或黏性所使用之水溶性樹脂，則在含有前述於支鏈具有羧基的接枝高分子分散劑與有機氮硫磺化合物的墨水中，提高微膠囊顏料之穩定性的功能會更加提升。

[0099]作為前述水溶性樹脂，係可舉出醇酸樹脂、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，宜使用聚乙烯醇。

[0100]再者，在前述聚乙烯醇為皂化度70~89莫耳%之部分皂化型聚乙烯醇的情況下，由於即使墨水組成物在酸性範圍亦富有可溶性，因此更加適合使用。

[0101]作為前述水溶性樹脂的添加量，係在墨水組成物中宜為以0.3~3.0質量%的範圍添加，較宜為以0.5~1.5質量%的範圍添加。

[0102]此外，在將前述墨水組成物充填至原子筆使用的情況下，以添加油酸等高級脂肪酸、具有長鏈烷基之非離子類界面活性劑、聚醚改質矽油、硫代亞磷酸三(烷氧基羰基甲酯)或硫代亞磷酸三(烷氧基羰基乙酯)等之硫代亞磷酸三酯、聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基芳基醚之磷酸單酯、聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基芳基醚之磷酸二酯、或者、其等之金屬鹽、氨鹽、胺鹽、烷醇胺鹽等之潤滑劑防止圓珠承座的磨耗為佳。

[0103]再者，藉由含有2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑及/或其鹽，即使墨水之pH在酸性或鹼性範圍，亦可抑制在將已凍

結過之墨水組成物再次解凍後造成之微膠囊顏料之分散不良或凝結，並在可防止墨水組成物之黏度上升或伴隨其之筆跡斷續或淡色化的同時，防止在使用於原子筆的情況下之圓珠的腐蝕。

[0104]其他，因應必要添加丙烯酸樹脂、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、糊精等樹脂賦予對紙面之固著性或黏性，亦可添加碳酸鈉、磷酸鈉、醋酸鈉等之無機鹽類；水溶性之胺化合物等之有機鹼性化合物等之pH調整劑；苯并三唑、甲基苯并三唑、亞硝酸銨二環己酯、亞硝酸銨二異丙酯、皂素等之防鏽劑；石碳酸、1,2-苯并噻唑啉3-酮之鈉鹽、苯甲酸鈉、脫水醋酸鈉、山梨酸鉀、對羥苯甲酸丙酯、2,3,5,6-四氯基-4-(甲基磺醯基)吡啶等之防腐劑或防霉劑；尿素；非離子類界面活性劑；還原或非還原澱粉水解物；海藻糖等之寡醣類、蔗糖、環糊精、葡萄糖、糊精、山梨糖醇、甘露糖醇、焦磷酸鈉等之濕潤劑；消泡劑；分散劑；提升墨水組成物之滲透性的氟類界面活性劑或非離子類界面活性劑。

[0105]說明關於收容前述墨水組成物之筆記具。本案發明有關之筆記具，係具備收容前述墨水組成物的軸筒及將前述軸筒內之前述墨水組成物導出之筆體。作為筆體，可舉出麥克筆體、原子筆體、墨筆體等。作為麥克筆體，可舉出纖維筆尖、氈筆尖、塑膠筆尖等之麥克筆尖。作為原子筆體，可舉出原子筆尖等。作為墨筆體，可舉出將纖維相互於長邊方向摺成密接狀之纖維集束體、具有連續氣孔

之塑膠多孔體、合成樹脂纖維之熱熔融接合或者樹脂加工體、軟質性樹脂或者彈性物之擠製成形加工體。

[0106]於以下更詳細說明有關收容墨水組成物之原子筆、麥克筆。在充填至原子筆的情況下，原字筆本身的構造、形狀非為被特別限定者，例如，可例示使墨水組成物被含浸至收容於軸筒內部之纖維束所構成之墨水吸藏體，將墨水組成物供給至筆記前端部的機構；於軸筒內部直接收容墨水組成物，且隔介梳溝狀之墨水流量調節零件或纖維束所構成之墨水流量調節零件的構造；具有於軸筒內充填有剪切減黏性墨水組成物之墨水組成物收容管，該墨水組成物收容管連通至於前端部裝著有圓珠之原子筆筆尖，且進一步於墨水組成物收容管之端面密接有防止逆流用之液栓的原子筆。若更詳細說明有關前述原子筆筆尖，可使用在將金屬製之管靠近前端自外朝內擠壓變形而成之圓珠保持部保持圓珠而成的筆尖，或者，在將金屬材料藉由鑽石等進行切削加工所形成之圓珠保持部保持圓珠而成的筆尖；在金屬或塑膠製筆尖內部設置有樹脂製之圓珠承座的筆尖，或者，藉由彈簧體將前述筆尖所保持之圓珠朝前方加壓者等。

[0107]此外，前述圓珠可使用超硬合金、不鏽鋼、紅寶石、陶瓷、樹脂、橡膠等之宜為0.3~2.0mm，較宜為0.3~1.5mm，更宜為0.3~1.0mm直徑左右者。

[0108]收容前述墨水組成物之墨水組成物收容管，係例如可使用聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、尼龍等

之熱可塑性樹脂構成之成形體、金屬製管狀體。

[0109]前述墨水組成物收容管除了直接連結筆尖之外，亦可隔介連接零件連結前述墨水組成物收容管與筆尖。

[0110]另外，前述墨水組成物收容管係作為再裝填管的形態，可為將前述再裝填管收容於樹脂製、金屬製等之軸筒內者，且亦可將於前端部安裝筆尖之軸筒本身作為墨水組成物收容體，直接將墨水組成物充填至前述軸筒內。

[0111]此外，在將前述墨水組成物收容至伸縮式原子筆的情況下，伸縮式原子筆的構造、形狀係非為被特別限制者，設置於原子筆再裝填管之筆記前端部在暴露於外部的狀態收納於軸筒內，只要為藉由伸縮機構之致動使筆記前端部自軸筒開口部突出的構造便皆可使用。作為伸縮機構的操作方法，例如可舉出按掣式、旋轉式、滑動式等。

[0112]前述按掣式係可例示於軸筒後端部或軸筒側面具有按掣部，且藉由按壓該按掣部，使原子筆筆尖自軸筒前端開口部出入的構成，或者藉由按壓設置於軸筒之扣夾部，使原子筆筆尖自軸筒前端開口部出入的構成。

[0113]前述旋轉式係可例示於軸筒後部具有旋轉部，且藉由旋轉該旋轉部使原子筆筆尖自軸筒前端開口部出入的構成。

[0114]前述滑動式係可例示於軸筒側面具有滑動部，且藉由操作該滑動使原子筆筆尖自軸筒前端開口部出入的構成，或者藉由滑動設置於軸筒之扣夾部，使原子筆筆尖自軸筒前端開口部出入的構成。

[0115]前述伸縮式原子筆係亦可為於軸筒內收容複數之原子筆再裝填管，藉由伸縮機構之致動使任一之原子筆再裝填管之筆記前端部自軸筒前端開口部出入之複合類型的伸縮式原子筆。

[0116]在收容於前述墨水組成物收容管之墨水組成物的後端充填有墨水組成物逆流防止體。

[0117]前述墨水組成物逆流防止體組成物係由非揮發性液體或難揮發性液體所構成。

[0118]具體而言，可舉出凡士林、錠子油、蓖麻油、橄欖油、精製礦油、液體石蠟、聚丁烯、 $\alpha$ -油酸、 $\alpha$ -油酸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，亦可使用一種或將二種以上併用。

[0119]前述非揮發性液體及/或難揮發性液體，係以添加增黏劑增黏至適當的黏度為佳，作為前述增黏劑可舉出表面經過疏水處理之矽石、表面經過甲基化處理之微粒子矽石、矽酸鋁、膨潤性雲母、經過疏水處理之膨土或蒙脫石等黏土類增黏劑；硬脂酸鎂、硬脂酸鈣、硬脂酸鋁、硬脂酸鋅等脂肪酸金屬皂；三亞苳基山梨醇酯、脂肪酸醯胺、醯胺改質聚乙烯蠟、氫化蓖麻油、脂肪酸糊精等糊精類化合物；纖維素類化合物等。

[0120]再者，亦可併用前述液狀之墨水組成物逆流防止體與固體之墨水組成物逆流防止體。

[0121]在將墨水組成物充填至麥克筆的情況下，麥克筆

本身的構造、形狀非為被特別限定者，例如，可例示於軸筒內內藏由纖維集束體所構成之墨水組成物吸藏體，且將形成有毛細間隙之纖維加工體所構成之麥克筆筆尖直接或隔介中繼零件安裝於軸筒，並於將前述墨水組成物吸藏體與筆尖連結而成之麥克筆的前述墨水組成物吸藏體含浸有凝結性墨水組成物的麥克筆，或隔介藉由按壓筆尖開放之閥體配置筆尖與墨水組成物收容管，且於該墨水組成物收容管內直接收容墨水組成物的麥克筆。

[0122] 前述筆尖係為選自纖維之樹脂加工體、熱熔性纖維之熔融接合加工體、氈體等以往通用之氣孔率為約30~70%範圍之連通氣孔的多孔質零件，將一端加工成砲彈形、長方形、鑿形等因應目的之形狀以供實用。

[0123] 前述墨水組成物吸藏體係為將捲縮纖維集束於長邊方向者，以內包於塑膠筒體或薄膜等包覆體，氣孔率被調整至約40~90%範圍的方式構成。

[0124] 此外，前述閥體係可使用以往通用之泵式形態，以設定成可藉由筆壓按壓開放之彈簧壓者為適宜。

[0125] 再者，前述原子筆或麥克筆之形態不限於前述者，亦可為安裝不同形態之筆尖，或者為安裝導出不同色調墨水之筆頭的雙頭式筆記具。

[0126] 再者前述筆記具係可進一步具備加熱具及/或冷卻具。使用收容前述墨水組成物之筆記具於被筆記面進行筆記所得之筆跡，可藉由該加熱具或冷卻具進行變色。

[0127] 作為前述加熱具，係可舉出裝備電阻發熱體之通

電加熱變色具、充填溫水等之加熱變色具、使用吹風機，宜使用摩擦零件作為可藉由簡便方法變色之手段。

[0128]作為前述摩擦零件，係以富有彈性感，在擦過時可造成適度摩擦而產生摩擦熱的彈性物，或塑膠發泡體等彈性體為適宜。

[0129]另外，雖亦可使用橡皮擦摩擦筆跡，但由於摩擦時會產生橡皮屑，因此適合使用幾乎不會產生橡皮屑之前述的摩擦零件。

[0130]作為前述摩擦零件的材質，係可使用矽氧樹脂或SEBS樹脂(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯塊狀共聚物)，或者聚酯類樹脂等。

前述摩擦零件係亦可將筆記具與其他任意形狀之零件(摩擦體)組合而獲得筆記具組，但藉由將摩擦零件設置於筆記具，在攜帶性上為優良。

[0131]在具備蓋子之筆記具的情況下，設置摩擦零件之部位係非為特別限定者，例如，可由摩擦零件形成蓋子本身，可由摩擦零件形成軸筒本身，在設置有扣夾的情況下可由摩擦零件形成扣夾本身，或者可於蓋子前端部(頂部)或軸筒後端部(沒有設置筆記前端部的部分)設置摩擦零件。

[0132]在伸縮式之筆記具的情況下，設置摩擦零件的部位係非為特別限定者，例如，可由摩擦零件形成軸筒本身，在設置有扣夾的情況下可由摩擦零件形成扣夾本身，或者可將摩擦零件設置在軸筒開口部附近、軸筒後端部(沒有設

置筆記前端部的部分)或按擊部。

[0133]作為前述冷卻具，可舉出利用帕耳帖元件之冷熱變色具；充填冷水、冰塊等冷媒之冷熱變色具；使用冷藏庫或冷凍庫。

[0134]在塗布或印刷前述感溫變色性色彩記憶性液狀組成物的情況下，支撐體的材質係無限定，全部皆為有效，可例示紙、合成紙、纖維、布疋、合成皮革、皮革、塑膠、玻璃、陶瓷材、金屬、木材、石材等，不限於平面狀，亦可為凹凸狀。

[0135]可在前述支撐體上，設置含有感溫變色性色彩記憶性組成物之可逆熱變色層獲得積層體(印刷物)。

[0136]在預先於前述支撐體上形成非熱變色性著色層(包含圖像)者，可藉由溫度變化使前述著色層，因可逆熱變色層而隱藏顯現，可使變化之狀態更加多樣化。

[0137]再者，前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，係亦可熔融混合至熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、或蠟類等以小丸、粉末、或糊形態作為感溫變色性色彩記憶性成形用樹脂組成物進行利用，可藉由通用之射出成形、擠壓成形、吹氣成形、或鑄塑等手段，獲得任意形狀之立體造型物、薄膜、片、板、絲、棒狀物、管等形態的成形體。

[0138]此外，亦可熔融混合至熱可塑性樹脂、蠟類獲得蠟筆。

[0139]另外，在前述液狀組成物或樹脂組成物中，亦可調配一般的染顏料(非熱變色性)，呈現自有色(1)至有色(2)

的變色動作。

[0140]在使用前述積層體或者樹脂組成物成形之成形體上，亦可藉由積層含有光穩定劑及/或透明性金屬光澤顏料之層提升耐光性，或者設置表塗層提升耐久性。

[0141]作為前述光穩定劑，係可例示紫外線吸收劑、抗氧化劑、單態氧淬火劑、超氧陰離子淬火劑、臭氧淬火劑。

[0142]作為前述透明性金屬光澤顏料，係可例示將作為芯材之天然雲母、合成雲母、玻璃片、礬土、透明性薄膜片之表面以氧化鈦等金屬氧化物包覆的顏料。

[0143]作為使用前述感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料之製品，具體而言可例示以下者。

#### (1)玩具類

人偶或動物形狀玩具；人偶或動物形狀玩具用毛髮；人偶的家或家具、衣物、帽子、提包、及鞋等之人偶用附屬品；裝飾品玩具；布偶；繪畫玩具；玩具用繪本；拼圖等之益智玩具；積木玩具；塊狀玩具；黏土玩具；流動玩具；陀螺；風箏；樂器玩具；料理玩具；槍砲玩具；捕獲玩具；背景玩具及模仿載具、動物、植物、建築物、及食品等之玩具；

#### (2)衣物

T恤、運動服、女用襯衫、女用禮服、泳裝、雨衣、及滑雪服等之服裝；鞋或鞋帶等之鞋類；手帕、毛巾、及包袱巾等之布製生活用品；手套；領帶；帽子等；

(3)屋內裝飾品

地毯、窗簾、窗簾繩、桌巾、墊布(rug)、襯墊、畫框、人造花、相框等；

(4)家具

被子、枕頭、床墊等之寢具；照明器具及冷暖房器具等；

(5)裝飾品

戒指、手鐲、頭飾、耳環、髮夾、假指甲、緞帶、及方巾等時鐘、眼鏡等；

(6)文房具類

筆記具、印章具、橡皮擦、墊板、尺、膠帶等；

(7)日用品

口紅、眼影、指甲油、染髮劑、假指甲、假指甲用塗料等之化妝品；牙刷等；

(8)廚房用品

杯子、盤子、筷子、湯匙、叉子、鍋、平底鍋等；

(9)其他

日曆、標籤、卡片、記錄材、及防偽用之各種印刷物；繪本等之書籍；提包、包裝用容器、刺繡線、運動用具、釣具、托盤、樂器、懷爐、蓄冷劑、皮包等之袋狀物；傘、載具、建造物、溫度檢測用指示器、及教學具等。

實施例

[0144]於以下表示本發明之實施例但本發明係非受此所限定者。

對各實施例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，感溫變色性色彩記憶性組成物及微膠囊顏料因溫度變化造成之遲滯特性的測定方法進行說明。另外，實施例中之份係表示質量份。

#### [0145] 實施例1

##### 感溫變色性色彩記憶性組成物之調制方法

混合作為成分(a)之3-(2-乙氧基-4-二乙基胺苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-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，作為(c)成分之4-苯基苯甲酸癸酯(化合物1)50份所構成之三成分，加溫進行均質地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為自藍色變色為無色者。

#### [0146] 測定試料之製作

將前述感溫變色性色彩記憶性組成物封入內徑1mm、長78mm之透明玻璃製毛細管至自毛細管底部算起約10mm的高度，獲得測定試料。

#### [0147] 變色溫度之測定

將封入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至透明加熱介質中，且在改變透明加熱介質之溫度的同時，以目視觀察感溫變色性色彩記憶性組成物的變色狀態，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)，求得 $T_H$ [ $T_1$ 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]、 $\Delta H$ (遲滯範圍 $T_G-T_H$ )。

[0148] 前述感溫變色性色彩記憶性組成物係顯示 $T_1$  : 24 $^{\circ}\text{C}$ 、 $T_2$  : 26 $^{\circ}\text{C}$ 、 $T_3$  : 34 $^{\circ}\text{C}$ 、 $T_4$  : 48 $^{\circ}\text{C}$ 、 $T_H$  : 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 $T_G$  : 41 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H$  : 16 $^{\circ}\text{C}$ 的遲滯特性。

[0149] 實施例2~9

除了將各成分之調配量變更爲記載於以下表格之感溫變色性色彩記憶性組成物的成分(a)、成分(b)、成分(c)以外係以與實施例1相同方法，調製實施例2~9之感溫變色性色彩記憶性組成物，且以與實施例1同樣的方法測定變色溫度。

[0150][表1]

實施例	成分(a)		成分(b)		成分(c)	
		調配量		調配量		調配量
1	A	1	E	2份	4-苯基苯甲酸癸酯 (化合物1)	50份
2	A	1	F	2份	4-聯苯基醋酸辛酯 (化合物23)	50份
3	A	1	E	2份	4-聯苯基醋酸月桂酯 (化合物27)	50份
4	A	1	E	2份	4-聯苯基醋酸肉豆蔻酯 (化合物29)	50份
5	A	1	E	2份	4-聯苯基醋酸十五酯 (化合物30)	50份
6	A	1	E	2份	4-聯苯基醋酸鯨蠟酯 (化合物31)	50份
7	A	1	E	2份	4-苯基苯甲酸環己基乙酯 (化合物44) 硬脂酸對甲基苄酯	40份 10份
8	A	1	E	2份	4-聯苯基醋酸環戊酯 (化合物52) 羊脂酸硬脂酯	50份 3份
9	A	1	E	2份	4-聯苯基醋酸環己基甲酯 (化合物55)	50份

[0151]表中之成分(a)之A為3-(2-乙氧基-4-二乙基胺苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮雜酞內酯，成分(b)之E為2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷，F為1,1-雙(4-羥苯基)-2-甲基丙烷。

[0152]將實施例1~9之感溫變色性色彩記憶性組成物之顏色變化， $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 、 $T_H$ 、 $T_G$ 、 $\Delta H$ 之值顯示於以下表格。

[表2]

實施例	顏色變化 發色時 $\leftrightarrow$ 消色時	變色特性(°C)						
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_H$	$T_G$	$\Delta H$
1	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	24	26	34	48	25	41	16
2	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	21	23	37	43	22	40	18
3	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	30	32	49	55	31	52	21
4	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	39	41	53	57	40	55	15
5	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	42	44	59	65	43	62	19
6	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	46	48	60	64	47	62	15
7	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	7	11	32	40	9	36	27
8	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	10	14	30	40	12	35	23
9	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	15	19	60	70	17	65	48

[0153] 實施例10

感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料之調製方法

混合作為成分(a)之3-(2-乙氧基-4-二乙基胺苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-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(c)成分之4-苯基苯甲酸月桂酯(化合物3)50份所構成之三成分，均勻加溫溶解，並進一步將作為壁膜材料之混合有芳族多元異氰酸預聚物20份、醋酸乙酯40份的溶液投入15%明膠水溶液100份中，進

行乳化分散成爲微小滴。

[0154]將前述分散液以70℃持續攪拌1小時後，在攪拌的同時緩緩添加將水溶性胺化合物(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，並進一步將液溫維持在90℃持續攪拌3小時而獲得感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料的懸濁液。

[0155]自前述微膠囊顏料之懸濁液，藉由離心分離將感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料分離出來，獲得自藍色變色爲無色的感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(平均粒徑2.8 $\mu\text{m}$ )。

[0156]測定試料之製作

將前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料40份，均勻分散至乙烯-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、水7.5份所構成之水性墨水載色劑，調製感溫變色性色彩記憶性墨水。使用前述墨水在上質紙以網版印刷印滿版獲得測定試料。

[0157]遲滯特性之測定

將前述測定試料安置於色差計(TC-3600型色差計，東京電色股份有限公司製)的測定部分，並將試料部分以10℃/分的速度進行升溫、降溫，測定各溫度下之作爲色濃度的亮度值，製作色濃度-溫度曲線。藉由前述色濃度-溫度曲線求得 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 、 $T_H$ [ $T_1$ 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 $(T_3+T_4)/2$ ]、 $\Delta H$ (遲滯範圍 $T_G-T_H$ )。前述感

溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料係顯示 $T_1$ ： $-6^{\circ}\text{C}$ 、 $T_2$ ： $0^{\circ}\text{C}$ 、 $T_3$ ： $43^{\circ}\text{C}$ 、 $T_4$ ： $49^{\circ}\text{C}$ 、 $T_H$ ： $-3^{\circ}\text{C}$ 、 $T_G$ ： $46^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H$ ： $49^{\circ}\text{C}$ 的遲滯特性。

[0158] 實施例11~21

除了將內包於微膠囊之感溫變色性色彩記憶性組成物的成分(a)、成分(b)、成分(c)成分、及其等之調配量變更爲以下表3所記載的化合物與調配量以外係以與實施例10相同方法，調製實施例11~21之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，且以與實施例10同樣的方法測定遲滯特性。

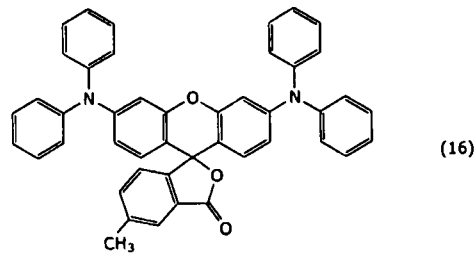
[表3]

實施例	成分(a)		成分(b)		成分(c)		平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )
		調配量		調配量		調配量	
10	A	1	E	5	4-苯基苯甲酸月桂酯 (化合物3)	50	2.8
11	A	1	E	5	4-苯基苯甲酸肉豆蔻酯 (化合物5)	50	2.8
12	A	1	E	5	4-聯苯基醋酸己酯 (化合物21)	50	2.5
13	A	1	E	5	4-聯苯基醋酸辛酯 (化合物23)	50	0.7
14	A	1	E	5	4-聯苯基醋酸壬酯 (化合物24)	50	2.6
15	A	1	E	5	4-聯苯基醋酸癸酯 (化合物25)	50	2.4
16	B	2	E	5	4-聯苯基醋酸癸酯 (化合物25)	50	2.6
17	C	3	E	5	4-聯苯基醋酸癸酯 (化合物25)	50	2.7
18	A	1	E	5	4-聯苯基醋酸月桂酯 (化合物27)	50	1
19	A	1	E	5	4-聯苯基醋酸十三酯 (化合物28)	50	2.6
20	D	1	E	5	4-聯苯基醋酸月桂酯 (化合物27)	50	1
21	A	1	E	5	4-聯苯基醋酸環己基甲酯 (化合物55)	50	2
					硬脂酸對甲基苄酯	5	

[0159]表中之成分(a)之A為3-(2-乙氧基-4-二乙基胺苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮雜酞內酯，B為1,2-苯并-6-(N-乙基-N-異戊基胺基)螢光黃母體，C為2-(2-氨基苯胺基)-6-二-正丁基胺基螢光黃母體，D為下述式(4)所示之

螢光黃母體化合物。

[化16]



表中之成分(b)之E為2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷。

[0160]將實施例10~21之感溫變色性色彩記憶性組成物之顏色變化， $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 、 $T_H$ 、 $T_G$ 、 $\Delta H$ 之值顯示於以下表格。

[表4]

實施例	顏色變化 發色時 $\leftrightarrow$ 消色時	變色特性(°C)						
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_H$	$T_G$	$\Delta H$
10	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-6	0	43	49	-3	46	49
11	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	6	16	50	58	11	54	43
12	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-30	-22	29	39	-26	34	60
13	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-34	-14	32	44	-24	38	62
14	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-9	-1	48	56	-5	52	57
15	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-9	-1	43	53	-5	48	53
16	粉紅色 $\leftrightarrow$ 無色	-9	-3	37	49	-6	43	49
17	黑色 $\leftrightarrow$ 無色	-10	-4	35	47	-7	41	48
18	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-19	-7	44	54	-13	49	62
19	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	3	15	54	62	9	58	49
20	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-19	-7	44	54	-13	49	62
21	藍色 $\leftrightarrow$ 無色	-18	-12	42	66	-15	54	69

[0161]應用例1

將在實施例10調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(預先冷卻至 $-6^{\circ}\text{C}$ 以下發色成藍色者)30份均勻分散至丙烯酸類樹脂乳液(固形物45%)60份、黏度調整劑1份、消泡劑0.2份、水8.8份所構成之水性墨水載色劑，調製墨水組成物1(印刷墨水)。

[0162]使用前述印刷墨水在白底的T恤(棉製)，以100網孔之網版進行網版印刷印上大量星星的圖案而獲得感溫變色性色彩記憶性T恤。

[0163]前述T恤係在室溫( $25^{\circ}\text{C}$ )視認有大量之藍色星形圖樣，雖不會因體溫或環境溫度變化，但若加熱至 $49^{\circ}\text{C}$ 以上則星形圖樣會變為無色，若冷卻到 $-6^{\circ}\text{C}$ 以下則可再次視認到藍色星形圖樣。

[0164]可將前述T恤之星形圖樣的一部分藉由熨斗等之加溫使其消色，形成只有任意之星星被消色之白色鏤空圖案，或在星星的部分形成文字或圖案，任意變化T恤的圖樣。此外，可在室溫溫度範圍維持其變色狀態，並可在將全體加溫至 $49^{\circ}\text{C}$ 以上使星形圖樣部分全面消色後，冷卻至 $-6^{\circ}\text{C}$ 以下使星形圖樣全面發色，再次以如前述的方式形成任意的圖樣。

#### [0165] 應用例2

將在實施例11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、非熱變色性粉紅色顏料0.1份、聚丙烯均聚物93.9份於擠壓機以 $180^{\circ}\text{C}$ 熔融混合而獲得成形用樹脂組成物(小丸)。

[0166]使用前述小丸，於射出成形機以料筒溫度180°C成形出塑膠杯。

[0167]前述塑膠杯係在冷卻至6°C以下後，於室溫(25°C)呈現紫色，在藉由加溫於50°C以上的溫度開始變色，且於58°C以上的溫度變為粉紅色。若自此狀態降溫則自16°C以下的溫度開始變色，且於6°C以下的溫度再次變為紫色。

[0168]在於前述塑膠杯裝入58°C以上的溫水時，會自紫色變色為粉紅色。在自變色為粉紅色之前述塑膠杯取出溫水，裝入6°C以下之冷水時會自粉紅色再次變色為紫色。

### [0169]應用例3

將在實施例14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，均勻分散至氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚樹脂12.5份、二甲苯38.3份、醋酸丁酯45份、黏度調整劑0.2份所構成之油性墨水載色劑，調製墨水組成物2(塗料)。

[0170]在將前述塗料冷卻至-9°C以下的溫度使其變色為紫色後，於家庭用電線之插頭部分(白色)進行噴塗設置可逆熱變色層，獲得感溫變色性色彩記憶性插頭。

[0171]前述插頭係在室溫(25°C)呈現紫色，藉由加溫在56°C以上的溫度變為粉紅色。若自該變色狀態冷卻，則在-9°C以下的溫度再次變為紫色。

[0172]前述感溫變色性色彩記憶性插頭，係由於可在56°C以上的溫度變為粉紅色及只要不冷卻至-9°C以下的溫度便可維持粉紅色的變色狀態，因此可藉由目視檢知插頭變

為異常過熱狀態，到達56°C以上高溫範圍之情況下的溫度履歷。

#### [0173] 應用例4

將在實施例15調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料27份(預先冷卻至-9°C以下發色成藍色者)，均勻分散至琥珀醯聚糖(剪切減黏性賦予劑)0.3份、糖混合物[三和澱粉工業(股)製，商品名：Sundeck70]3.0份、磷酸酯類界面活性劑0.5份、防霉劑0.1份、三乙醇胺1.0份、水68.1份之載色劑，調製墨水組成物3(筆記具用墨水)。

#### [0174] 筆記具之製作

將前述筆記具用墨水吸引充填至聚丙烯製管所構成之墨水收容管，且隔介樹脂製支架與於前端保持0.5mm不鏽鋼圓珠的原子筆筆尖連結。

[0175] 接著，自前述聚丙烯製管之後端，充填以聚丁烯為主成分之具有黏彈性的墨水逆流防止體(液栓)而獲得原子筆再裝填管。將前述原子筆再裝填管，裝進軸筒內，獲得筆記具(伸縮式原子筆)。

[0176] 另外，前述筆記具係為設置於原子筆再裝填管之筆尖以暴露於外的狀態收納於軸筒內，並藉由設置於軸筒側面之扣夾形狀之伸縮機構(滑動機構)的致動自軸筒前端開口部突出筆尖的構造。另外，於軸筒後端部，設置有SEBS樹脂製的摩擦零件。

[0177] 在藉由伸縮機構之致動使原子筆筆尖的前端自軸筒前端開口部伸出的狀態於紙面進行筆記而形成藍色的

文字(筆跡)。

前述筆跡係在使用設置於軸筒後端部之SEBS樹脂製摩擦零件進行摩擦後，該文字會消色變為無色，該狀態可在室溫下維持。

[0178]另外，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-9℃以下的溫度後，會表現文字再次變為藍色的變色動作，且前述動作可重複再現。

#### [0179] 應用例5

將在實施例16調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料20份(預先冷卻至-9℃以下發色成粉紅色者)，均勻分散至丙烯酸類樹脂乳液(固形物40%)78.0份、消泡劑2.0份所構成之水性墨水載色劑，調製墨水組成物4(印刷墨水)。

[0180]於使用非熱變色性墨水印刷於上質紙上的商品券，使用前述印刷墨水藉由凹版印刷印上防偽標誌。前述防偽標誌在室溫(25℃)呈現粉紅色，不會因體溫或環境溫度出現顏色變化，但加熱至49℃以上會變為無色，冷卻至-9℃以下後會再次變為粉紅色。

[0181]前述商品券之防偽標誌係由於在室溫溫度範圍呈現粉紅色且不會出現顏色變化，因此無法識別其為防偽標誌，但因為加熱至49℃以上會變為無色，所以具有防偽功能。

#### [0182] 應用例6

將在實施例18調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料27份(預先冷卻至-19℃以下發色成藍色者)，均勻分散至

三仙膠(剪切減黏性賦予劑)0.33份、尿素10.0份、甘油10份、非離子類界面活性劑0.6份、改質矽氧類消泡劑0.1份、防霉劑0.2份、水51.77份所構成之水性墨水載色劑，調製墨水組成物5(筆記具用墨水)。

#### [0183]筆記具之製作

將前述筆記具用墨水吸引充填至聚丙烯製管，且隔介樹脂製支架與於前端保持0.5mm不鏽鋼圓珠的原子筆筆尖連結。

[0184]接著，自前述聚丙烯製管之後端，充填以聚丁烯為主成分之具有黏彈性的墨水逆流防止體(液栓)，且進一步將尾栓嵌合至管之後部，在組裝前軸筒、後軸筒，蓋上蓋子後，藉由離心分離進行除氣處理，獲得筆記具(原子筆)。另外，於前述後軸筒後部安裝作為摩擦體之SEBS製橡膠。

[0185]使用前述筆記具於紙面進行筆記形成藍色的文字(筆跡)。

[0186]前述筆跡係在室溫(25°C)呈現藍色，在使用摩擦體擦過文字後，該文字會消色變為無色，該狀態可在室溫下維持。

[0187]另外，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-19°C以下的溫度後，會表現文字再次變為藍色的變色動作，且前述動作可重複再現。

#### [0188]應用例7

將在實施例20調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料25份(預先冷卻至-19°C以下發色成藍色者)、羥乙基纖維

素0.5份、接枝高分子分散劑[日本Lubrizol(股)製，商品名：Solsperse43000]0.2份、有機氮硫磺化合物[北興化學工業(股)製，商品名：HOKUSIDE R-150，2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮與5-氨基-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮的混合物]1.0份、聚乙烯醇0.5份、甘油25.0份、消泡劑0.02份、水47.78份混合，獲得墨水組成物6(筆記具用墨水)。

#### [0189] 裝填式筆記具之製作

於以合成樹脂薄膜包覆聚酯纖維條之墨水吸藏體內含浸前述筆記具用墨水，收容至聚丙烯樹脂所構成之軸筒內，隔介支架於軸筒前端部與聚酯纖維之樹脂加工筆體(砲彈型)組合成連接狀態，安裝蓋子獲得筆記具(麥克筆)。

於前述軸筒後端部安裝作為摩擦零件的SEBS樹脂。

[0190] 使用前述筆記具於紙面進行筆記形成藍色的文字(筆跡)。前述筆跡係在室溫(25°C)呈現藍色，在使用摩擦體擦過文字後，該文字會消色變為無色，該狀態可在室溫下維持。另外，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-19°C以下的溫度後，會表現文字再次變為藍色的變色動作，且前述動作可重複再現。

#### [0191] 應用例8

除了使用在實施例21調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(預先冷卻至-18°C以下發色成藍色者)以外以與應用例4同樣的方法調製墨水組成物7(筆記具用墨水)，且以與應用例4同樣的方法製作筆記具(伸縮式原子筆)。

[0192] 在藉由前述筆記具伸縮機構之致動使原子筆筆

尖之前端自軸筒前端開口部伸出的狀態於紙面進行筆記形成藍色的文字(筆跡)。

[0193]前述筆跡係在使用設置於軸筒後端部之SEBS樹脂製摩擦零件摩擦後，該文字會消色變為無色，該狀態可在室溫下維持。

[0194]另外，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-18℃以下的溫度後，會表現文字再次變為藍色的變色動作，且前述動作可重複再現。

#### [0195]應用例9

除了使用在實施例21調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(預先冷卻至-18℃以下發色成藍色者)以外以與應用例6同樣的方法調製墨水組成物8(筆記具用墨水)，且以與應用例6同樣的方法獲得筆記具(原子筆)。

使用前述筆記具於紙面進行筆記形成藍色的文字(筆跡)。前述筆跡係在室溫(25℃)呈現藍色，在使用摩擦體擦過文字後，該文字會消色變為無色，該狀態可在室溫下維持。

[0196]另外，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-18℃以下的溫度後，會表現文字再次變為藍色的變色動作，且前述動作可重複再現。

#### [0197]應用例10

除了使用在實施例21調製之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料(預先冷卻至-18℃以下發色成藍色者)以外以與應用例7同樣的方法調製墨水組成物9(筆記具用墨水)，且以與

應用例7同樣的方法獲得筆記具(麥克筆)。

[0198]使用前述筆記具用墨水於紙面進行筆記形成藍色的文字(筆跡)。前述筆跡係在室溫(25°C)呈現藍色，在使用摩擦體擦過文字後，該文字會消色變為無色，該狀態可在室溫下維持。

[0199]另外，將消色後之前述紙面放入冷凍庫冷卻至-18°C以下的溫度後，會表現文字再次變為藍色的變色動作，且前述動作可重複再現。

### 【符號說明】

[0200] $T_1$ …完全發色溫度	$T_4$ …完全消色溫度
$T_2$ …發色開始溫度	$\Delta H$ …遲滯範圍
$T_3$ …消色開始溫度	

## 發明摘要

※ 申請案號：103120521

※ 申請日：103/06/13

※IPC 分類：

C09D 11/17 (2014.01)

C09D 11/18 (2006.01)

C07C 69/73 (2006.01)

C07C 69/76 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

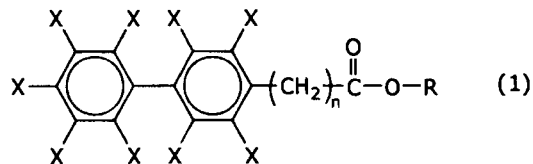
感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料

## 【中文】

本發明提供一種感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，其係能有效表現可互變性地記憶維持色彩的特性，且在各式各樣的領域具有適用性。

一種感溫變色性色彩記憶性組成物及內包其之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，該組成物係含有下述而成者：(a)電子供予性呈色性有機化合物所構成之成分；(b)電子接受性化合物所構成之成分；及(c)含有下述式(1)所示之酯化合物所構成之控制前述(a)及(b)之呈色反應的反應介質；

[化1]



(式中，R表示碳數4至22之烷基、碳數5至12之環烷基烷基、碳數4至8之環烷基、碳數4至22之烯基之任一者，X表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1至4之烷氧基、鹵素原子之任一者，n表示0或1)。

## 【英文】

# 圖式

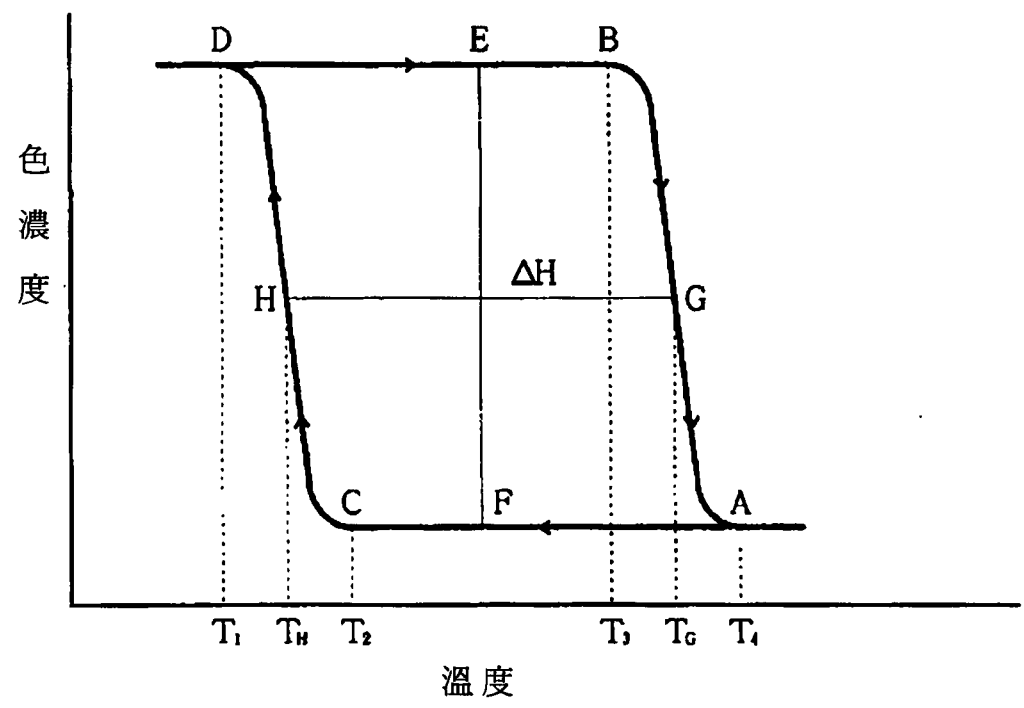


圖1

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 無 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

（無）

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

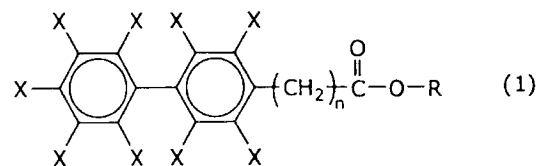


## 申請專利範圍

1. 一種感溫變色性色彩記憶性組成物，其特徵在於含有下述成分而成：

- (a) 電子供予性呈色性有機化合物所構成之成分；
- (b) 電子接受性化合物所構成之成分；及
- (c) 含有下述式(1)所示之酯化合物而成且可控制前述(a)及(b)之呈色反應的反應介質；

[化1]

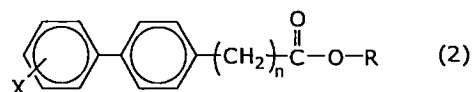


(式中，R表示碳數5至12之環烷基烷基、碳數4至8之環烷基之任一者，X表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1至4之烷氧基、鹵素原子之任一者，n表示0或1)。

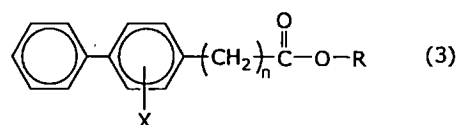
2. 如請求項1之感溫變色性色彩記憶性組成物，其中前述電子供予性呈色性有機化合物，係選自於由酞內酯化合物、螢光黃母體化合物、苯乙烯喹啉化合物、二氮雜若丹明內酯化合物、吡啶化合物、喹啉化合物、雙喹啉化合物所構成群組中的化合物。
3. 如請求項1或2之感溫變色性色彩記憶性組成物，其中前述電子接受性化合物係選自於具有活性質子之化合物群、偽酸性化合物群之化合物群。
4. 如請求項1或2之感溫變色性色彩記憶性組成物，其中前

述式(1)所示之酯化合物係下述式(2)或(3)所示之化合物：

[化2]



[化3]



(式中，R表示碳數5至12之環烷基烷基、碳數4至8之環烷基之任一者，X表示氫原子、碳數1至4之烷基、碳數1至4之烷氧基、鹵素原子之任一者，n表示0或1)。

5. 如請求項1或2之感溫變色性色彩記憶性組成物，其中前述R係選自於由碳數5至11之環烷基烷基及碳數5至8之環烷基所構成群組之基團。
6. 如請求項1或2之感溫變色性色彩記憶性組成物，其中前述感溫變色性色彩記憶性組成物中之前述成分(a)、成分(b)及成分(c)之構成比例如下：相對於成分(a)1質量份，成分(b)為0.1~50質量份，成分(c)為1~800質量份。
7. 如請求項1或2之感溫變色性色彩記憶性組成物，其中前述感溫變色性色彩記憶性組成物中之前述成分(a)、成分(b)及成分(c)之構成比例如下：相對於成分(a)1質量份，成分(b)為2~20質量份，成分(c)為1~200質量份。
8. 一種感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料，其特徵在於含

- 有請求項1~7中任一項之感溫變色性色彩記憶性組成物。
9. 一種墨水組成物，其特徵在於含有請求項8之感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料。
  10. 如請求項9之墨水組成物，其中前述感溫變色性色彩記憶性微膠囊顏料含量相對於前述墨水組成物之全質量為5~40質量%。
  11. 一種筆記具，其特徵在於係具備軸筒及筆體而成者，該軸筒已收容如請求項9或10之墨水組成物，該筆體可將前述軸筒內之前述墨水組成物導出。
  12. 如請求項11之筆記具，其中前述筆體為原子筆體或麥克筆體。
  13. 如請求項11或12之筆記具，其更具備摩擦構件。
  14. 一種筆記具組，其特徵在於係具備如請求項11或12之筆記具及摩擦體而成者。