(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月8日(08.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/255254 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/28 (2006.01) *B41M 5/333* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/021764

(22) 国際出願日： 2022年5月27日(27.05.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-091290 2021年5月31日(31.05.2021) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

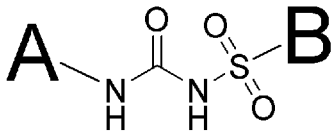
(72) 発明者: 河井 潤也(**KAWAI, Junya**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 稲田 圭一郎(**INADA, Keiichiro**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 上原 久俊(**UEHARA, Hisatoshi**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 小林 高雄(**KOBAYASHI, Takao**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人秀和特許事務所(**IP FIRM SHUWA**); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目４番１０号 アクロポリス２１ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** REVERSIBLE THERMOCHROMIC COMPOSITION, AND WRITING INSTRUMENT AND TOY USING SAID REVERSIBLE THERMOCHROMIC COMPOSITION

(54) 発明の名称： 可逆熱変色性組成物、該可逆熱変色性組成物を用いた筆記具及び玩具



（1）

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a reversible thermochromic composition that has a non-phenolic structure with low load on a human body and the environment and that has both excellent color development sensitivity and decoloring property; a writing instrument that accommodates the reversible thermochromic composition; and a toy that contains the reversible thermochromic composition. This problem is solved by a reversible thermochromic composition containing: a color developer that contains a compound which has a sulfonylurea (-NH-CO-NH-SO_2-) moiety represented by formula (1); a leuco dye; and a discoloration temperature adjusting agent. (In formula (1), A is an optionally substituted aryl group, heteroaryl group, alkyl group, or cycloalkyl group, and B is an optionally substituted aryl group, heteroaryl group, or alkyl group.)

(57) 要約：人体や環境への負荷が低い非フェノール構造を有し、優れた発色感度と消色性とを両立する可逆熱変色性組成物、及び該可逆熱変色性組成物を収容してなる筆記具や該可逆熱変色性組成物を含む玩具を提供することを課題とする。下記式（１）で表されるスルホニルウレア（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ－$ＳＯ_2$－）部位を有する化合物を含む顕色剤、ロイコ色素、及び変色温度調整剤を含む、可逆熱変色性組成物により解決する。（上記式（１）中、Ａは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、又はシクロアルキル基であり、Ｂは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基である。）

WO 2022/255254 A1

［続葉有］

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

可逆熱変色性組成物、該可逆熱変色性組成物を用いた筆記具及び玩具

技術分野

[0001] 本発明は、可逆熱変色性組成物、該可逆熱変色性組成物を収容してなる筆記具及び該可逆熱変色性組成物を含む玩具に関する。

背景技術

[0002] 可逆熱変色性組成物は、塩基性（電子供与性）ロイコ色素（以下「ロイコ色素」と略称することがある）、電子受容性顕色剤（以下「顕色剤」と略称することがある）、及び変色温度調整剤を主成分とする。変色温度調整剤は、ロイコ色素と顕色剤との間の電子授受反応を特定温度域において可逆的に生起させることにより、消色状態と発色状態の切り替えを調節する（例えば、特許文献１）。

[0003] 上記可逆熱変色性組成物に含まれる顕色剤としては２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールＡ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン（ビスフェノールＡＦ）等に代表されるビスフェノール構造を主体とする化合物が多く用いられる。一方、ビスフェノール構造の環境ホルモン等への影響の観点から、ビスフェノール構造やフェノール構造を有さない化合物を顕色剤として用いることが好ましいと考えられる。

[0004] 特許文献２、３及び４には、ビスフェノール構造やフェノール構造を有さない顕色剤として、ジフェニルウレアやジフェニルチオウレアを含む可逆熱変色性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－２１３３６１号公報

特許文献2：特開昭６２－１４０８８１号公報

特許文献3：特開昭６２－０７９２８３号公報

特許文献4：特開昭６２－１０１６８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の通り、ビスフェノール構造やフェノール構造を主体とする化合物に比べて、より人体や環境に対して負荷の低い顕色剤の開発が望まれている。また、本発明者が特許文献２～４に開示された顕色剤を用いて可逆性変色性組成物を作成して発色感度及び消色性を評価したが、十分な発色感度、及び消色性を示さなかった。

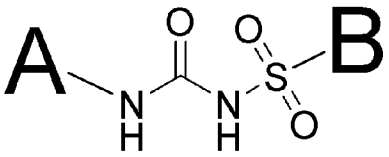
即ち、本発明の課題は、人体や環境への負荷が低い非フェノール構造を有し、優れた発色感度と消色性とを両立する可逆熱変色性組成物、及び該可逆熱変色性組成物を収容してなる筆記具や該可逆熱変色性組成物を含む玩具を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等が鋭意検討した結果、スルホニルウレア部位を有する化合物を顕色剤に用いることにより上記課題を解決し得ることを見出した。即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

[0008] ［１］ 下記式（１）で表されるスルホニルウレア（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ－$ＳＯ_2$－）部位を有する化合物を含む顕色剤、ロイコ色素、及び変色温度調整剤を含む、可逆熱変色性組成物。

[化1]



（１）

（上記式（１）中、Ａは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、又はシクロアルキル基であり、Ｂは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基である。）

［２］　前記式（１）中、Ａがアリール基又はヘテロアリール基であり、Ａが水素原子以外の置換基Ｒ^{0}を有し、Ｒ^{0}がＡに隣接するＮＨ基に対してｏ－位の位置で結合している、［１］に記載の可逆熱変色性組成物。

但し、Ａは、Ｒ^{0}以外の置換基を有してもよい。

［３］　前記Ｒ^{0}が、ハロゲン原子、ニトリル基、カルボキシル基、又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、エーテル基、チオエーテル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノ基、カルボニルアミノ基、アミノカルボニル基、ウレア基、スルホニルアミド基、アミノスルホニル基、スルフィニル基、スルホニル基、もしくはスルホニルオキシ基である、［２］に記載の可逆熱変色性組成物。

［４］　前記Ｒ^{0}がフルオロ基、又は少なくとも一つのフルオロ基を有するアルキル基である、［３］に記載の可逆熱変色性組成物。

［５］　前記式（１）中、Ａが、２級もしくは３級のアルキル基又はシクロアルキル基である、［１］に記載の可逆熱変色性組成物。

［６］　［１］～［５］のいずれかに記載の可逆熱変色性組成物がマイクロカプセルに内包された、マイクロカプセル顔料。

［７］　［１］～［５］のいずれかに記載の可逆熱変色性組成物又は［６］に記載のマイクロカプセル顔料を収容してなる筆記具。

［８］　［１］～［５］のいずれかに記載の可逆熱変色性組成物又は［６］に記載のマイクロカプセル顔料を含む玩具。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、発色感度及び消色性に優れた可逆熱変色性組成物、及び該可逆熱変色性組成物を収容してなる筆記具や該可逆熱変色性組成物を含む玩具が提供される。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。なお、本発明において、「～」を用いてその前後に数値又

は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。

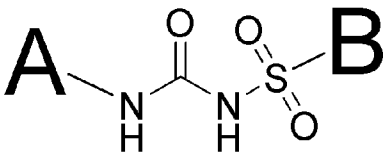
[0011] 本発明に係る可逆熱変色性組成物は、スルホニルウレア（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ－$ＳＯ_2$－）部位を有する化合物を含む顕色剤、ロイコ色素、及び変色温度調整剤を含む。

[0012] 本発明に係る可逆熱変色性組成物は、発色感度及び熱を加えた際の消色性に優れるという顕著な効果を奏する。上記可逆熱変色性組成物は特に、ロイコ色素との反応性が高いスルホニルウレア基を有することで、高い発色感度を示すと考えられる。

[0013] 〔顕色剤〕

本発明の一実施形態に係る可逆熱変色性組成物は、下記式（１）で表される化合物を含む顕色剤を含む。なお、本明細書において、式（１）で表される化合物を「化合物（１）」と称することがある。

[化2]



（１）

（上記式（１）中、Ａは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、又はシクロアルキル基であり、Ｂは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基である。）

[0014] 上記式（１）中、Ａは、アリール基（芳香族炭化水素基ともいう）、ヘテロアリール基（芳香族複素環基ともいう）、アルキル基、又はシクロアルキル基である。好ましくは、炭素数６～２０の芳香族炭化水素基、炭素数２～２０の芳香族複素環基、炭素数１～２２のアルキル基、又は炭素３～２２のシクロアルキル基である。

[0015] 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ビフェニル基、アントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオランテニル基、ナフタセニル基、ペ

リレニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基及びクオーターフェニル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

[0016] 芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾリル基、フェノキサチエニル基、キサンテニル基、ベンゾフラニル基、チアントレニル基、インドリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基及びキノキサリニル基等が挙げられる。これらの中でも、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾリル基、キサンテニル基又はフェノキサジニル基が好ましい。

[0017] アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基のうち、ロイコ色素や変色温度調整剤との相溶性を良くすることで発色感度や消色性を高めやすいことから、芳香族炭化水素基又はアルキル基が好ましく、中でも、フェニル基が好ましい。

[0018] Ａがアリール基又はヘテロアリール基である場合、アリール基及びヘテロアリール基は、好ましくは、水素原子以外の置換基Ｒ^{0}を有しており、Ｒ^{0}がＡに隣接するＮＨ基に対してｏ－位の位置で結合している。この時、Ａは、Ｒ^{0}以外の置換基を有してもよい。

[0019] Ｒ^{0}は、特に限定されないが、ハロゲン原子、ニトリル基、カルボキシル基、又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、エーテル基、チオエーテル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノ基、カルボニルアミノ基、アミノカルボニル基、ウレ

ア基、スルホニルアミド基、アミノスルホニル基、スルフィニル基、スルホニル基、もしくはスルホニルオキシ基が挙げられる。

[0020] ハロゲン原子としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、及びヨード基が挙げられるが、ロイコ色素との反応性が高くなることから、フルオロ基、クロロ基又はブロモ基が好ましく、耐光性が高くなりやすいことから、特にフルオロ基又はクロロ基が好ましく、さらに好ましくはフルオロ基である。

[0021] アルキル基は、置換基を有してもよい炭素数１～２２の直鎖又は分岐のアルキル基が好ましい。アルキル基により、変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができる。炭素数が大きすぎると融点が下がりすぎて発色状態の保存性が低くなったり、発色性が低下すると考えられることから、好ましくは炭素数１２以下、さらに好ましくは６以下、特に好ましくは炭素数４以下である。

[0022] アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、１－エチルペンチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、エイコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、又はｔ－ブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0023] アルキル基は、置換基を有してもよく、電子吸引性によりロイコ色素との反応性が高められることから、好ましい置換基としては、ハロゲン原子が挙げられる。これらの中でもフルオロ基、クロロ基又はブロモ基が好ましく、フルオロ基が特に好ましい。

[0024] アルキル基のうち、Ｒ⁰は、少なくとも一つのフルオロ基を有するアルキル基であることが特に好ましい。Ｒ⁰が少なくとも一つのフルオロ基を有すると、その電子吸引性により発色感度を高めることができる。フルオロ基の位置や数に制限はないが、フルオロ基の数が多いと電子吸引性が高まりロイコ色素との反応性が高まることから、Ｒ⁰はパーフルオロアルキル基が好ましい。一方、フルオロ基の数が多すぎると、ロイコ色素や変色温度調整剤との相溶性が低下することで発色感度や消色性が低下すると考えられる。強い電子吸引性によりロイコ色素との反応性が高くなり、且つ適度な相溶性を与えることから、Ｒ⁰はトリフルオロメチル基が特に好ましい。

[0025] アリール基又はヘテロアリール基は、それぞれ置換基を有してもよい炭素数６～２０の芳香族炭化水素基、又は置換基を有してもよい炭素数２～２０の芳香族複素環基である。

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ビフェニル基、アントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオランテニル基、ナフタセニル基、ペリレニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基及びクオーターフェニル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

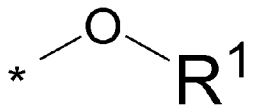
[0026] 芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾリル基、フェノキサチエニル基、キサンテニル基、ベンゾフラニル基、チアントレニル基、インドリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基及びキノキサリニル基等が挙げられる。これらの中でも、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基、アクリジ

ニル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾリル基、キサンテニル基及びフェノキサジニル基が好ましい。

[0027] アリール基及びヘテロアリール基の中では、ロイコ色素や変色温度調整剤との相溶性を良くすることで発色感度や消色性を高めやすいことから、芳香族炭化水素基が好ましく、中でも、フェニル基が好ましい。

[0028] エーテル基は、下記式（２）で表される。

[化3]



（２）

[0029] 上記式（２）中、Ｒ[1]は、任意の置換基を有してもよい炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１４の芳香族炭化水素基又は炭素数２～１０の芳香族複素環基である。

結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基が好ましい。

なお、式（２）中、＊がＡに結合する部位である。

[0030] アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、１－エチルペンチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基が挙げられる。鎖長が長すぎると、変色温度調整剤との相溶性が高くなりすぎて、発色状態の安定性が低下しやすいことから、好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基又はデシル基である。

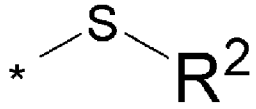
[0031] 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ビフェニル基、アントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ア

ズレニル基、アセナフテニル基、フルオランテニル基、ナフタセニル基、ペリレニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基及びクオーターフェニル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

[0032] 芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾリル基、フェノキサチエニル基、キサンテニル基、ベンゾフラニル基、チアントレニル基、インドリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基及びキノキサリニル基等が挙げられる。これらの中でも、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェニルカルバゾリル基、キサンテニル基又はフェノキサジニル基が好ましい。

[0033] チオエーテル基は、下記式（３）で表される。

[化4]



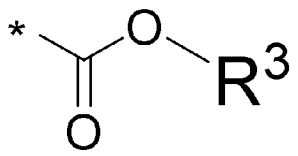
（３）

[0034] 上記式（３）中、R^2は、R^1と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

なお、式（３）中、＊がＡに結合する部位である。

[0035] オキシカルボニル基は、下記式（４）で表される。

[化5]



（４）

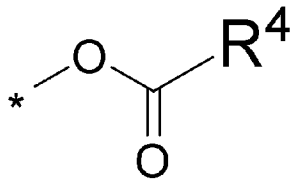
[0036] 上記式（４）中、Ｒ^{3}は、Ｒ^{1}と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

Ｒ^{0}がオキシカルボニル基である場合、その電子吸引性によりロイコ色素との反応性を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（４）中、＊がＡに結合する部位である。

[0037] カルボニルオキシ基は、下記式（５）で表される。

[化6]



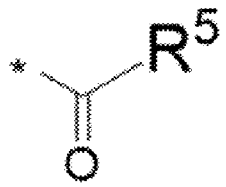
（５）

[0038] 上記式（５）中、Ｒ^{4}は、Ｒ^{1}と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

なお、式（５）中、＊がＡに結合する部位である。

[0039] カルボニル基は、下記式（６）で表される。

[化7]



（６）

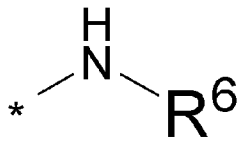
[0040] 上記式（６）中、Ｒ^{5}は、Ｒ^{1}と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

Ｒ^{0}がカルボニル基である場合、その電子吸引性によりロイコ色素との反応性を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（６）中、＊がＡに結合する部位である。

[0041] アミノ基は、下記式（７）で表される。

[化8]



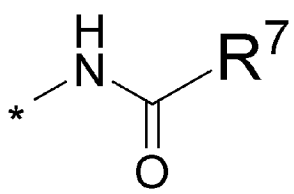
（７）

[0042] 上記式（７）中、Ｒ^{6}は、Ｒ^{1}と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。Ｒ^{0}がアミノ基である場合、ロイコ色素との反応に寄与する水素原子の数が増えることになり、発色感度を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。Ｒ^{0}のプロトン供与性を高めることができることから、特に好ましくは、Ｒ^{6}は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であり、中でも芳香族炭化水素基が好ましい。

なお、式（７）中、＊がＡに結合する部位である。

[0043] カルボニルアミノ基は、下記式（８）で表される。

[化9]



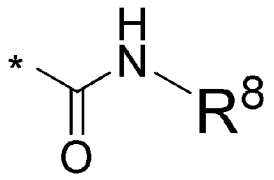
（８）

[0044] 上記式（８）中、Ｒ^{7}は、Ｒ^{1}と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。Ｒ^{0}がカルボニルアミノ基である場合、ロイコ色素との反応に寄与する水素原子の数が増えることになり、発色感度を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（８）中、＊がＡに結合する部位である。

[0045] アミノカルボニル基は、下記式（９）で表される。

[化10]



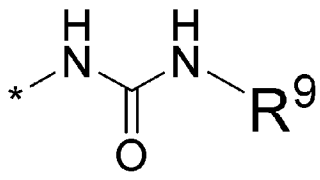
（９）

[0046] 上記式（９）中、Ｒ^{8}は、Ｒ^{1}と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。Ｒ^{0}がアミノカルボニル基である場合、その電子吸引性によりロイコ色素との反応性を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（９）中、＊がＡに結合する部位である。

[0047] ウレア基は、下記式（１０）で表される。

[化11]



（１０）

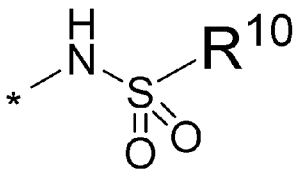
[0048] 上記式（１０）中、Ｒ^{9}は、Ｒ^{1}と同様である。結晶性を低下させることで

変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。R^0がウレア基である場合、ロイコ色素との反応に寄与する水素原子の数が増えることになり、発色感度を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（１０）中、＊がＡに結合する部位である。

[0049] スルホニルアミド基は、下記式（１１）で表される。

[化12]



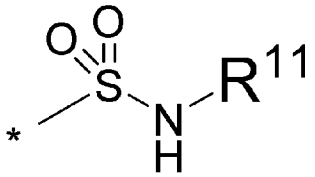
（１１）

[0050] 上記式（１１）中、R^{10}は、R^1と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。R^0がスルホニルアミド基である場合、ロイコ色素との反応に寄与する水素原子の数が増えることになり、発色感度を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（１１）中、＊がＡに結合する部位である。

[0051] アミノスルホニル基は、下記式（１２）で表される。

[化13]



（１２）

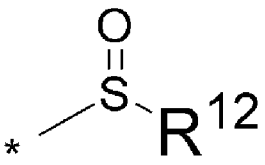
[0052] 上記式（１２）中、R^{11}は、R^1と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができること

からアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。R^0がアミノスルホニル基である場合、その電子吸引性によりロイコ色素との反応性を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（１２）中、＊がＡに結合する部位である。

[0053] スルフィニル基は、下記式（１３）で表される。

[化14]



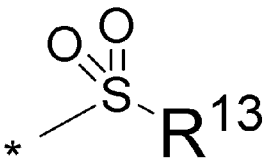
（１３）

[0054] 上記式（１３）中、R^{12}は、R^1と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。R^0がスルフィニル基である場合、その電子吸引性によりロイコ色素との反応性を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（１３）中、＊がＡに結合する部位である。

[0055] スルホニル基は、下記式（１４）で表される。

[化15]



（１４）

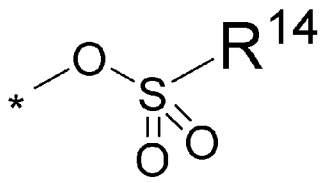
[0056] 上記式（１４）中、R^{13}は、R^1と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向

上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。Ｒ⁰がスルホニル基である場合、その電子吸引性によりロイコ色素との反応性を高めることができると同時に、変色温度調整剤との相溶性を向上させて消色性を向上させることができる。

なお、式（１４）中、＊がＡに結合する部位である。

[0057] スルホニルオキシ基は、下記式（１５）で表される。

[化16]



（１５）

[0058] 上記式（１５）中、Ｒ¹⁴は、Ｒ¹と同様である。結晶性を低下させることで変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができることからアルキル基が好ましく、変色温度調整剤との相溶性を高めて消色性が向上することから芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

なお、式（１５）中、＊がＡに結合する部位である。

[0059] Ｒ⁰は、クロロ基、フルオロ基、ニトリル基、カルボキシル基、アルキル基、少なくとも一つのフルオロ基を有するアルキル基、又は置換基を有してもよいエーテル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基、スルフィニル基、スルホニル基もしくはスルホニルオキシ基から選ばれることが好ましく、フルオロ基、アルキル基、少なくとも一つのフルオロ基を有するアルキル基、又は置換基を有してもよいエーテル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、もしくはスルホニルオキシ基から選ばれることがより好ましい。Ｒ⁰がこれらの置換基であると、変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させやすいためである。特に、フルオロ基又は少なくとも一つのフルオロ基を有するアルキル基は、強い電子吸引性によるロイコ色素との反応性の向上と、ロイコ色素との相溶性の向上を両立しやすいことから好ましく、中でもトリフルオロメチル基が好ましい。

[0060] Ｒ⁰は、式（１）中のＡに隣接するＮＨ基に対してｏ－位の位置で置換している。このように、ｏ－位の位置で置換していることにより、その立体障害や電子的な反発により、ロイコ色素と反応した発色状態の安定性を適度に低下させることができ、熱を加えた際の消色性を効果的に向上させることができると考えられる。

[0061] 上記式（１）中、Ａは、Ｒ⁰以外の置換基を有してもよい。Ｒ⁰以外の置換基の種類や数に特に限定は無いが、置換基の種類としてはＲ⁰と同様のものが挙げられる。

[0062] Ｒ⁰以外の置換基としては、電子吸引性により発色性を高めることができるため、ハロゲン原子、ニトリル基、カルボキシル基、又は置換基を有してもよいオキシカルボニル基、カルボニル基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基、スルフィニル基、もしくはスルホニル基が好ましく、この中でも、ロイコ色素との相溶性を高めやすいことから、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいオキシカルボニル基もしくはカルボニル基が好ましい。ハロゲン原子としては、フルオロ基又はクロロ基が好ましい。

プロトン供与性の官能基であることにより発色性を高めることができる観点からは、Ｒ⁰以外の置換基は、カルボキシル基、又は置換基を有してもよいアミノ基、カルボニルアミノ基、ウレア基、もしくはスルホニルアミド基が好ましい。

ロイコ色素及び変色温度調整剤との相溶性を高めやすい観点からは、Ｒ⁰以外の置換基は、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、もしくはスルホニルオキシ基が好ましく、中でもハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、エーテル基、もしくはチオエーテル基が好ましい。

[0063] Ｒ⁰以外の置換基として特に好ましくは、フルオロ基、クロロ基、又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、もしくはスルホ

ニルオキシ基であり、中でも特に好ましくは、フルオロ基、クロロ基、又は置換基を有してもよいアルキル基、エーテル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基もしくはスルホニルオキシ基である。

[0064] R^0以外の置換基の数は、特に限定されないが、０以上４以下が挙げられ、１以上であってよく、２以上であってよい。R^0以外の置換基の数が２以上である場合、複数のR^0以外の置換基は互いに異なってよく、同一であってよい。

[0065] Ａがアルキル基又はシクロアルキル基である場合、アルキル基又はシクロアルキル基としては、好ましくは、置換基を有してもよい炭素数１～２２の直鎖もしくは分岐のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数３～２２のシクロアルキル基である。アルキル基又はシクロアルキル基であることにより、アリール基又はヘテロアリール基である場合に比べて、隣接するＮＨのプロトン性を弱めることができるために、ロイコ色素と反応した発色状態の安定性を適度に低下させることで、熱を加えた際の消色性を効果的に向上させることができると考えられる。また、アルキル基により、変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができる。炭素数が大きすぎると融点が下がりすぎて発色状態の保存性が低くなったり、発色性が低下すると考えられることから、直鎖又は分岐アルキル基の場合、好ましくは炭素数１２以下、さらに好ましくは６以下、特に好ましくは炭素数４以下である。また、シクロアルキル基の場合は、好ましくは炭素数１２以下、さらに好ましくは８以下である。

[0066] 直鎖又は分岐のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、エイコシル基、ヘンイコシル、ドコシル基が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プ

ロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、又はｔ－ブチル基である。特に好ましくは、立体障害により発色状態の安定性を適度に低下させることができる為に、２級又は３級のアルキル基であり、具体的には、イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、又はｔ－ブチル基である。

[0067] シクロアルキル基は、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基が挙げられる。好ましくは、シクロブチル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基であり、特に好ましくは、シクロヘキシル基である。

[0068] アルキル基の中でも、２級もしくは３級のアルキル基、又はシクロアルキル基が好ましく、中でもイソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基が好ましく、特にイソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、又はシクロヘキシル基が好ましい。

[0069] これらの基は置換基を有してもよい。当該置換基としては、前述した、Ａが有してもよいＲ^{0}以外の置換基と同様のものが挙げられる。

[0070] 上記式（１）中、Ｂは、置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基である。

アリール基及びヘテロアリール基はＡと同様である。

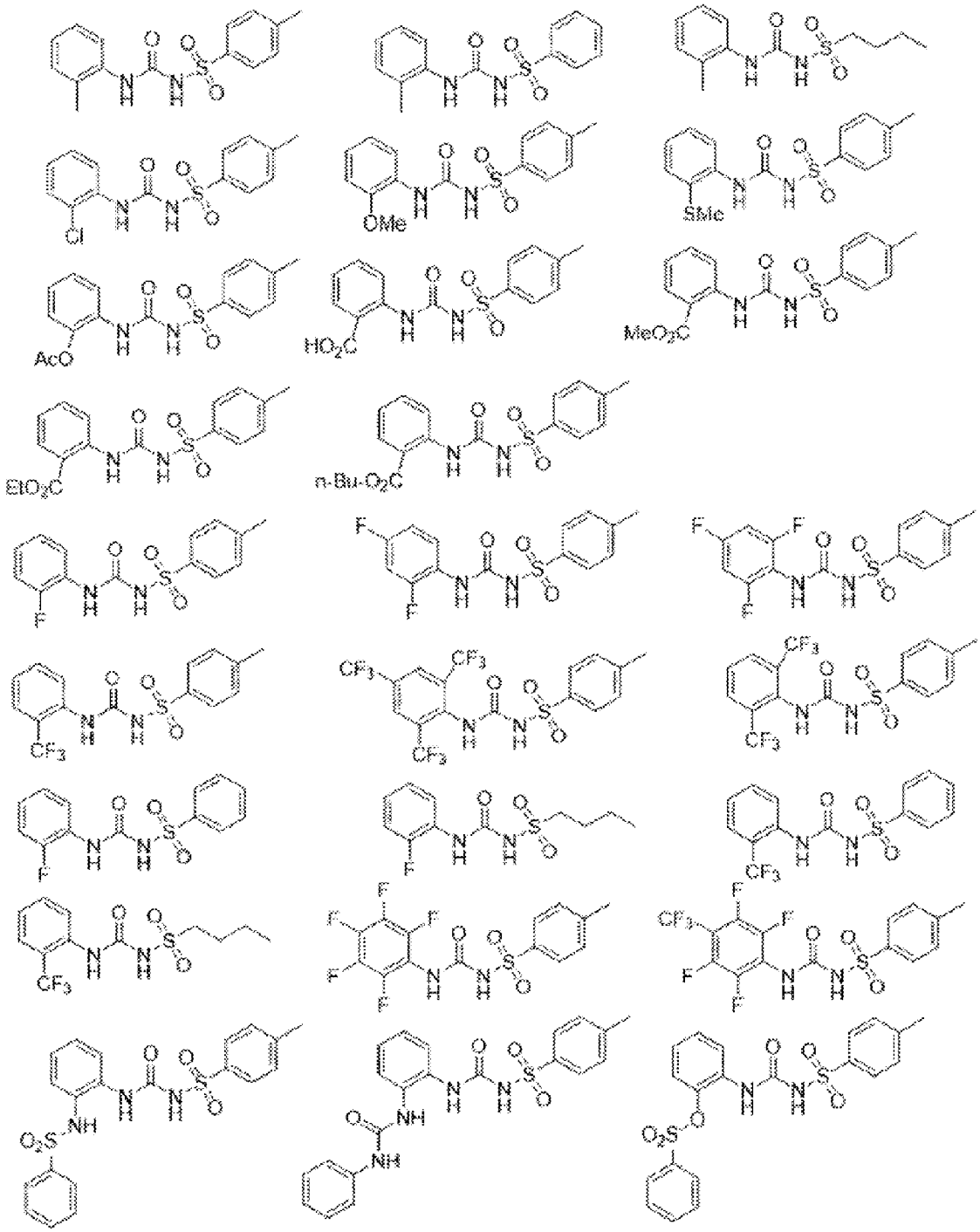
[0071] アルキル基は、置換基を有してもよい炭素数１～２２の直鎖又は分岐のアルキル基が好ましい。アルキル基により、変色温度調整剤との相溶性が高まり、消色性を向上させることができる。炭素数が大きすぎると融点が下がりすぎて発色状態の保存性が低くなったり、発色性が低下すると考えられることから、好ましくは炭素数１２以下、さらに好ましくは６以下、特に好ましくは炭素数４以下である。

[0072] アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、エイコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、又はｔ－ブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

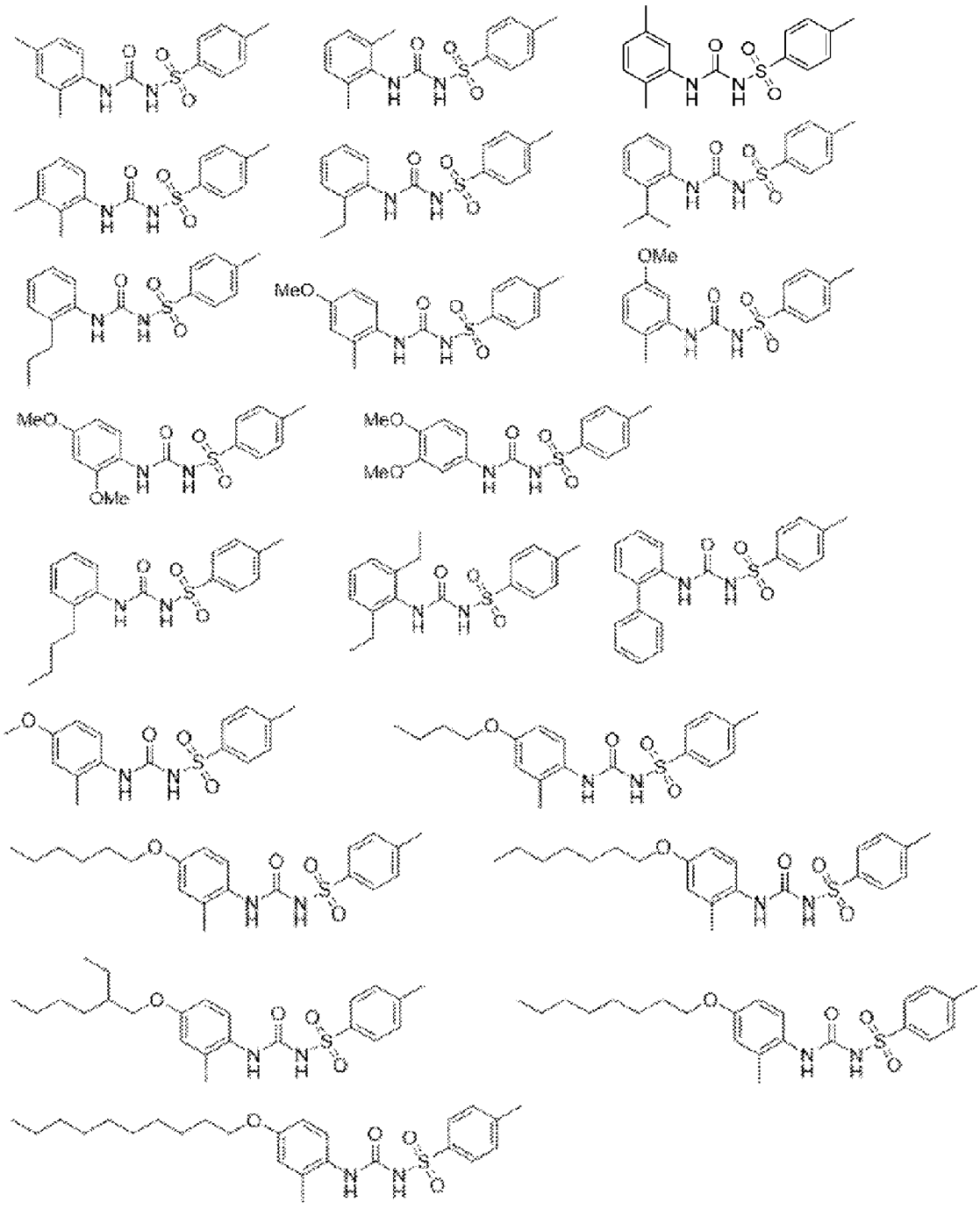
[0073] これらの基は置換基を有してもよい。置換基の種類や数に特に限定は無いが、置換基の種類としては上記R^0と同様のものが挙げられる。

[0074] 上記式（１）の具体例としては、限定するわけではないが、下記が挙げられる。

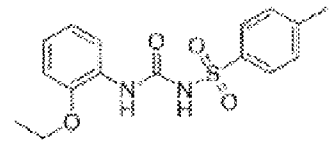
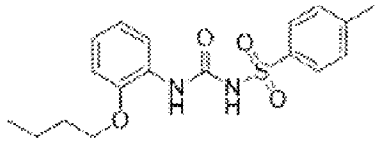
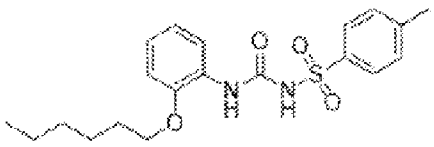
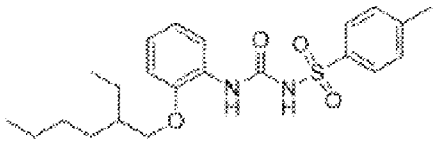
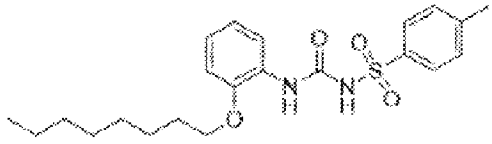
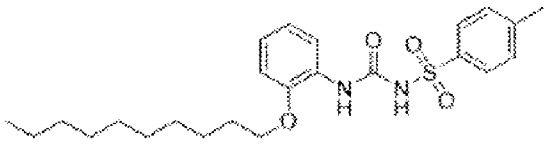
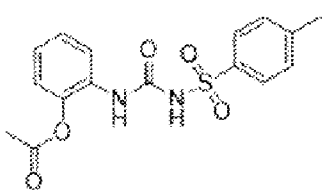
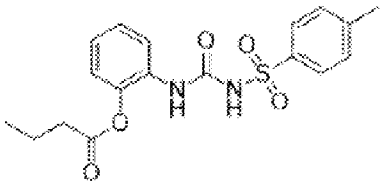
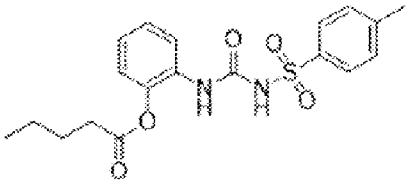
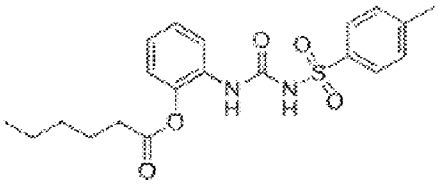
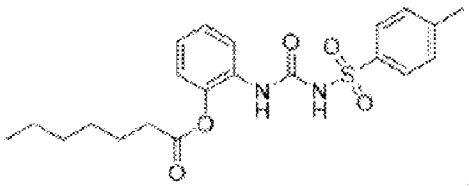
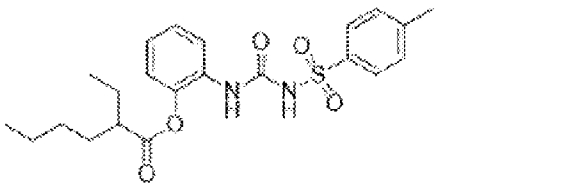
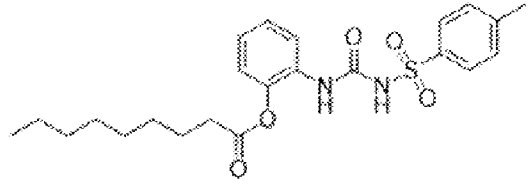
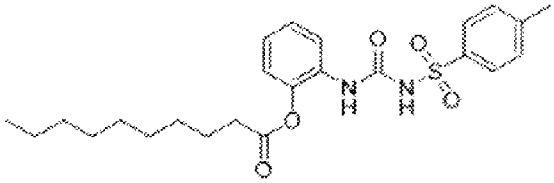
[化17]



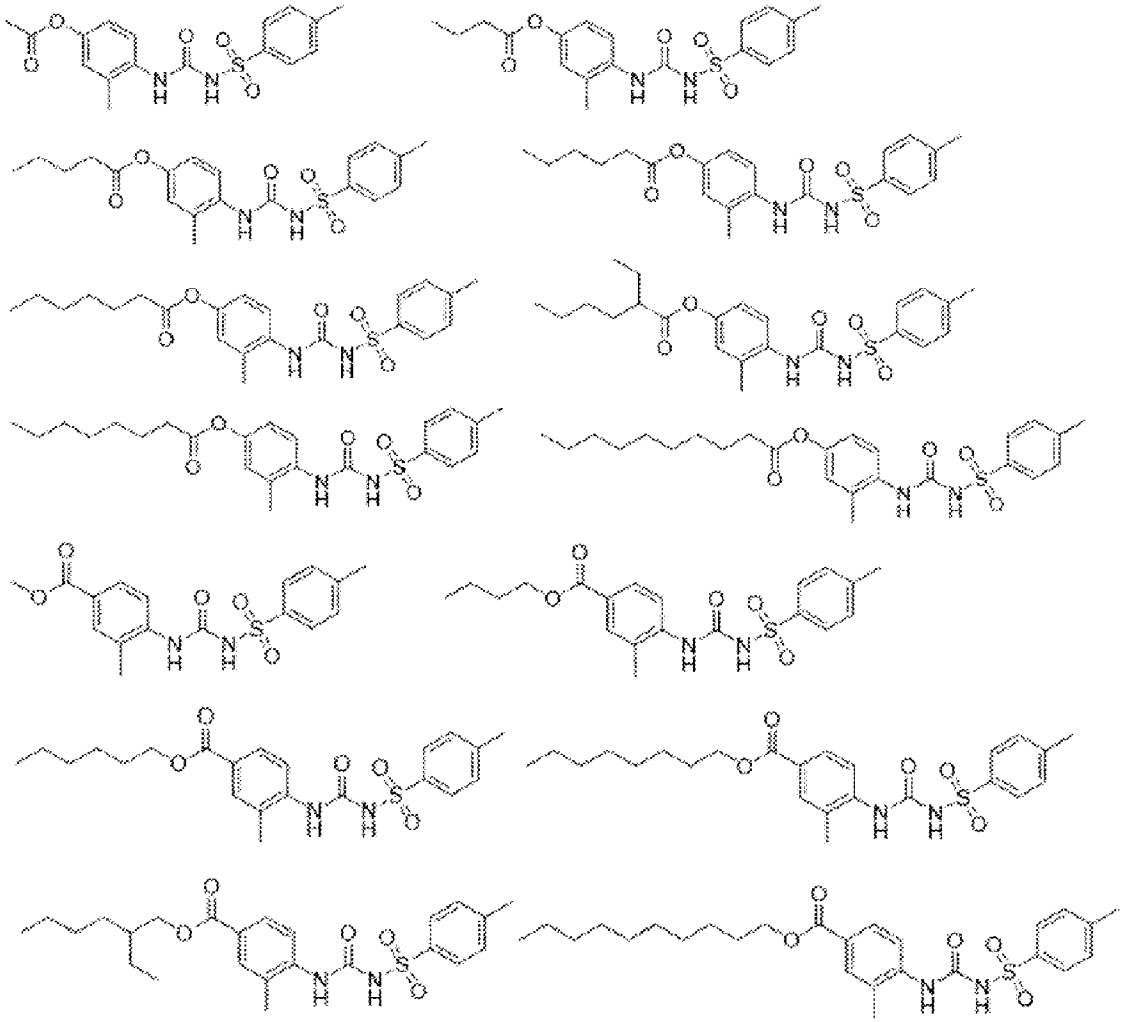
[化18]



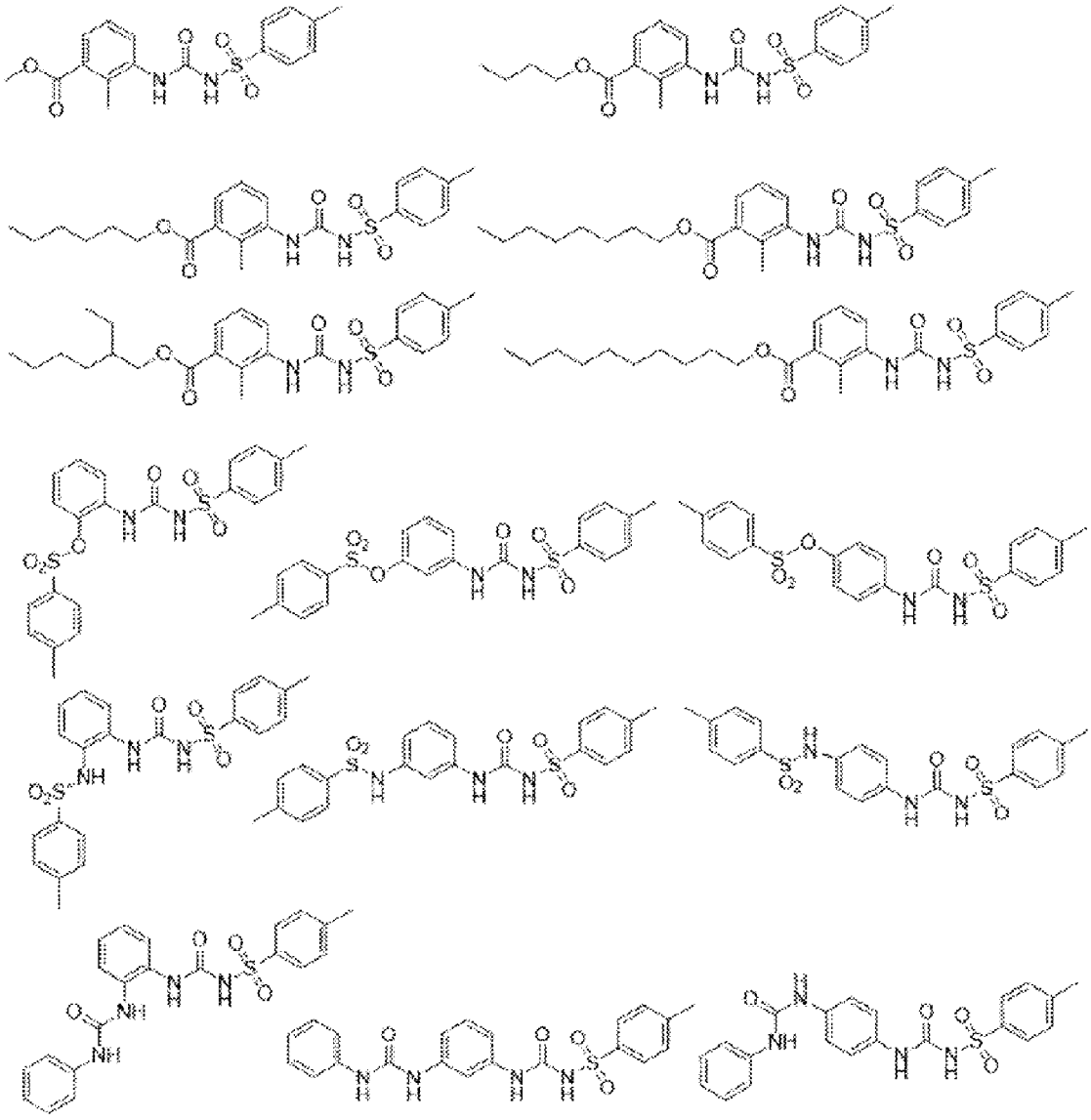
[化19]

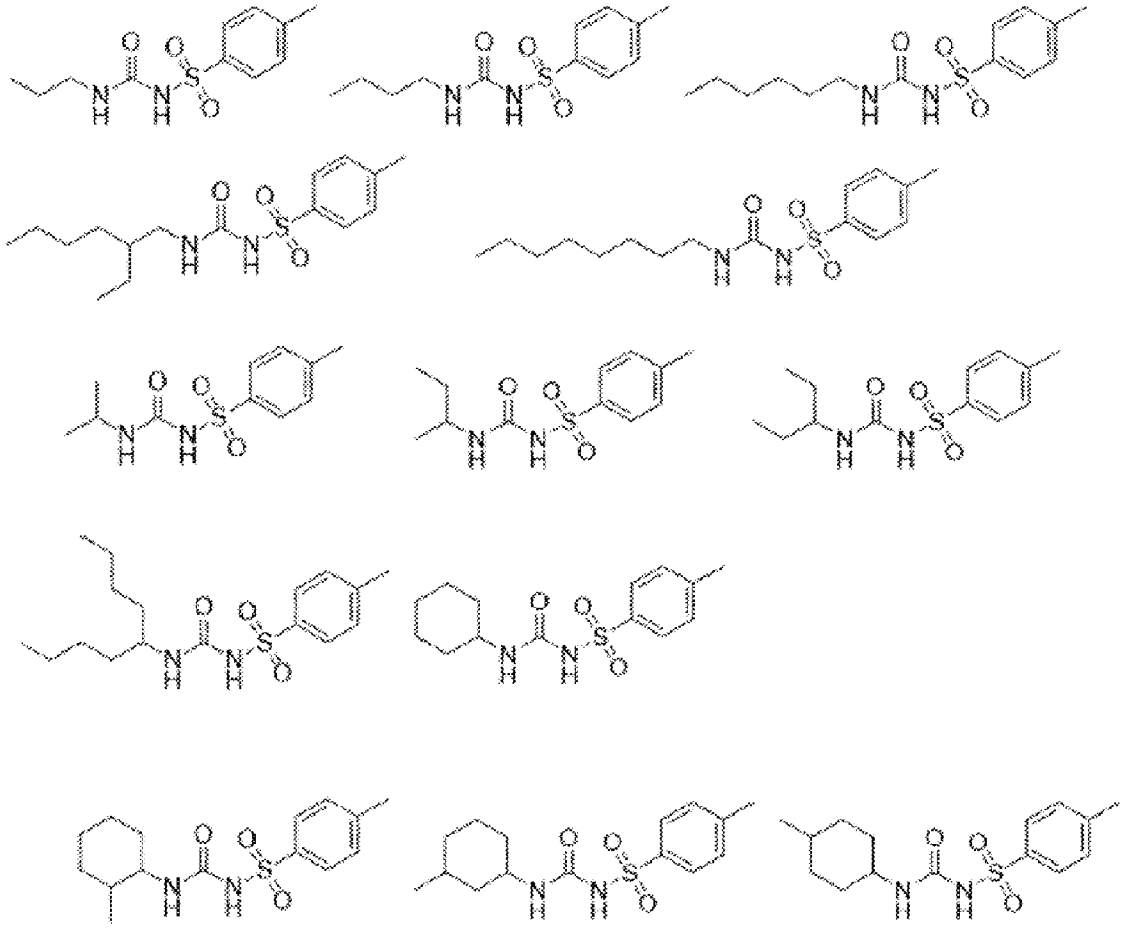
[化20]



[化21]



[化22]



[0075] 〔ロイコ色素〕

本発明の実施形態に係る可逆熱変色性組成物は、ロイコ色素を含む。ロイコ色素は通常、塩基性であり、公知のもの全て使用することができる。ロイコ色素として、具体的には、従来より公知のジフェニルメタンフタリド類、フェニルインドリルフタリド類、インドリルフタリド類、ジフェニルメタンアザフタリド類、フェニルインドリルアザフタリド類、フルオラン類、スチリノキノリン類、ジアザローダミンラクトン類等が挙げられる。

これらのロイコ色素（ロイコ色素前駆体）は、１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ロイコ色素１重量部に対し、顕色剤を０．１～５０重量部で使用することが好ましく、より好ましくは０．５～２０重量部である。

[0076] 以下にロイコ色素の具体例を挙げる。

３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス（１－ｎ－ブチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４－アザフタリド、３－〔２－エトキシ－４－（Ｎ－エチルアニリノ）フェニル〕－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド、３，６－ジフェニルアミノフルオラン、３，６－ジメトキシフルオラン、３，６－ジ－ｎ－ブトキシフルオラン、２－メチル－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－ｐ－トリルアミノ）フルオラン、３－クロロ－６－シクロヘキシルアミノフルオラン、２－メチル－６－シクロヘキシルアミノフルオラン、２－（２－クロロアニリノ）－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－（３－トリフルオロメチルアニリノ）－６－ジエチルアミノフルオラン、２－（Ｎ－メチルアニリノ）－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－ｐ－トリルアミノ）フルオラン、１，３－ジメチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－クロロ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－ジ－ｎ－ブチルアミノフルオラン、２－キシリジノ－３－メチル－６－ジエチルアミノフルオラン、１，２－ベンツ－６－ジエチルアミノフルオラン、１，２－ベンツ－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）フルオラン、１，２－ベンツ－６－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）フルオラン、２－（３－メトキシ－４－ドデコキシスチリル）キノリン、スピロ〔５Ｈ－（１）ベンゾピラノ（２，３－ｄ）ピリミジン－５，１’（３’Ｈ）イソベンゾフラン〕－３’－オン、２－（ジエチルアミノ）－８－（ジエチルアミノ）－４－メチル－スピロ〔５Ｈ－（１）ベンゾピラノ（２，３－ｄ）ピリミジン－５，１’（３’Ｈ）イソベンゾフラン〕－３’－オン、２－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－８－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－４－メチル－スピロ〔５Ｈ－（１）ベンゾピラノ（２，３－ｄ）ピリミジン－５，１’（３’Ｈ）イソベンゾフラン〕－３’－オン、２－（ジ－ｎ

－ブチルアミノ）－８－（ジエチルアミノ）－４－メチル－スピロ〔５Ｈ－（１）ベンゾピラノ（２，３－ｄ）ピリミジン－５，１’（３’Ｈ）イソベンゾフラン〕－３’－オン、２－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－８－（Ｎ－エチル－Ｎ－ｉ－アミルアミノ）－４－メチル－スピロ〔５Ｈ－（１）ベンゾピラノ（２，３－ｄ）ピリミジン－５，１’（３’Ｈ）イソベンゾフラン〕－３’－オン、２－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－８－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－４－フェニル－スピロ〔５Ｈ－（１）ベンゾピラノ（２，３－ｄ）ピリミジン－５，１’（３’Ｈ）イソベンゾフラン〕－３’－オン、３－（２－メトキシ－４－ジメチルアミノフェニル）－３－（１－ブチル－２－メチルインドール－３－イル）－４，５，６，７－テトラクロロフタリド、３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４，５，６，７－テトラクロロフタリド、３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－ペンチル－２－メチルインドール－３－イル）－４，５，６，７－テトラクロロフタリド等を挙げることができる。

更には、蛍光性の黄色～赤色の発色を発現させるのに有効な、ピリジン系、キナゾリン系、ビスキナゾリン系化合物等を挙げることができる。

[0077] 〔変色温度調整剤〕

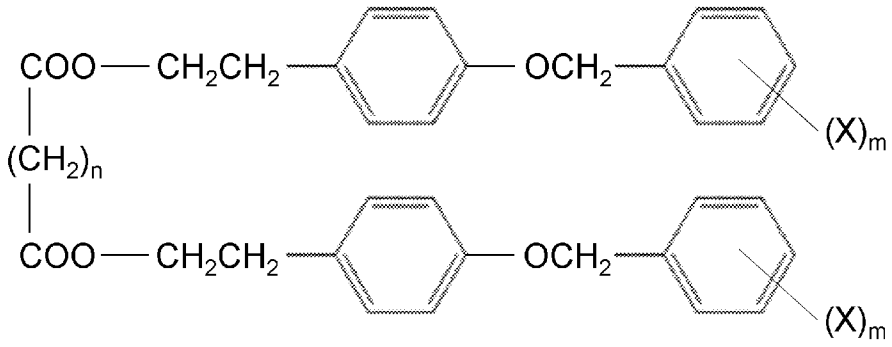
本実施形態の可逆熱変色性組成物は、変色温度調整剤を含む。変色温度調整剤は、顕色剤とロイコ色素との間の電子授受反応を可逆的に生起させる物質である。

変色温度調整剤は公知のものを用いることができるが、具体的には、鎖式炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、エーテル、酸アミドが挙げられる。これらのうち、炭素数８以上のものが好ましく、１０以上のものがより好ましい。また、炭素数３０以下が好ましい。

[0078] 上記エステルとして具体的には、以下の式（１６）～（１９）で表される化合物（以下、化合物（１６）～（１９）と称することがある）を挙げるこ

とができる。

[化23]



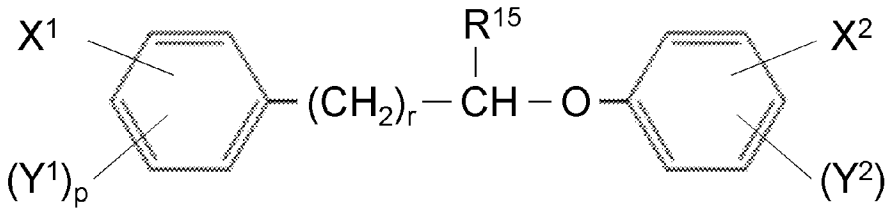
（１６）

（式（１６）中、Ｘは独立して水素原子、炭素数１～４のアルキル基、メトキシ基、又はハロゲン原子であり、ｍは独立して１～３の整数であり、ｎは１～８の整数である。）

[0079] 化合物（１６）としては、マロン酸と２－〔４－（４－クロロベンジルオキシ）フェニル）〕エタノールとのジエステル、こはく酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、こはく酸と２－〔４－（３－メチルベンジルオキシ）フェニル）〕エタノールとのジエステル、グルタル酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、グルタル酸と２－〔４－（４－クロロベンジルオキシ）フェニル）〕エタノールとのジエステル、アジピン酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、ピメリン酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、スベリン酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、スベリン酸と２－〔４－（３－メチルベンジルオキシ）フェニル）〕エタノールとのジエステル、スベリン酸と２－〔４－（４－クロロベンジルオキシ）フェニル）〕エタノールとのジエステル、スベリン酸と２－〔４－（２，４－ジクロロベンジルオキシ）フェニル）〕エタノールとのジエステル、アゼライン酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、セバシン酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、１，１０－デカンジカルボン酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、１，１

８－オクタデカンジカルボン酸と２－（４－ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル、１，１８－オクタデカンジカルボン酸と２－〔４－（２－メチルベンジルオキシ）フェニル）〕エタノールとのジエステルを例示できる。

[0080] [化24]



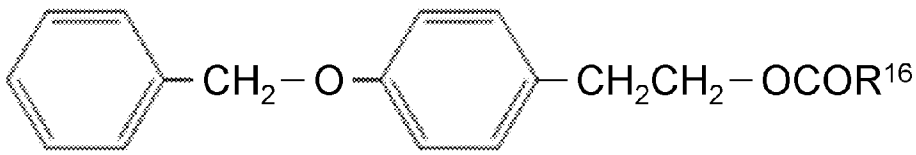
（１７）

（式（１７）中、R^{15}は水素原子又はメチル基であり、ｒは０～２の整数であり、X^1、X^2のいずれか一方は－（CH_2）$_n$ＯＣＯR^{16}又は－（CH_2）$_n$ＣＯＯR^{16}、他方は水素原子であり、ｎは０～２の整数であり、R^{16}は炭素数４以上のアルキル基又はアルケニル基であり、Y^1及びY^2はそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～４のアルキル基、メトキシ基、又はハロゲン原子であり、ｐ及びｑはそれぞれ独立して１～３の整数である。）

[0081] 前記式（１７）においてR^{15}が水素原子の場合、より広いヒステリシス幅を有する可逆熱変色性組成物が得られるため好適であり、R^{15}が水素原子であり、且つ、ｍが０の場合がより好適である。

[0082] なお、化合物（１７）のうち、より好ましくは下記式（１８）で表される化合物である。

[化25]



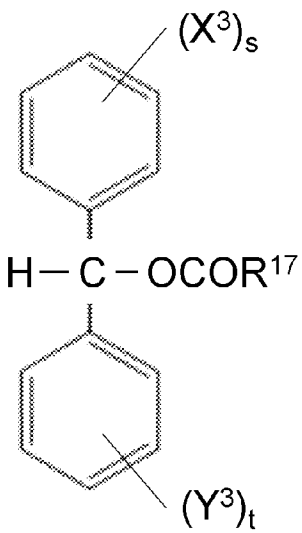
（１８）

（式（１８）中、R^{16}は炭素数７以上のアルキル基又はアルケニル基であり、好ましくは炭素数９～２４のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数９～２０のアルキル基である。）

[0083] 化合物（１８）としては、オクタン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチ

ル、ノナン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、デカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、ウンデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、ドデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、トリデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、テトラデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、ペンタデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、ヘキサデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、ヘプタデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチル、オクタデカン酸－４－ベンジルオキシフェニルエチルを例示できる。

[0084] [化26]



（１９）

（式（１９）中、R^{17}は炭素数７以上のアルキル基又はアルケニル基であり、ｓ及びｔはそれぞれ独立して１～３の整数であり、X^3及びY^3はそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、又はハロゲン原子である。）

[0085] 化合物（１９）としては、オクタン酸１，１－ジフェニルメチル、ノナン酸１，１－ジフェニルメチル、デカン酸１，１－ジフェニルメチル、ウンデカン酸１，１－ジフェニルメチル、ドデカン酸１，１－ジフェニルメチル、トリデカン酸１，１－ジフェニルメチル、テトラデカン酸１，１－ジフェニルメチル、ペンタデカン酸１，１－ジフェニルメチル、ヘキサデカン酸１，１－ジフェニルメチル、ヘプタデカン酸１，１－ジフェニルメチル、オクタ

デカン酸１，１－ジフェニルメチルを例示できる。

これらの変色温度調整剤は、１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0086] 変色温度調整剤はロイコ色素１重量部に対し、１～８００重量部で使用することが好ましく、より好ましくは５～２００重量部である。

[0087] 変色温度調整剤の融点を超える温度に加熱することにより、ロイコ色素と顕色剤との間の電子授受反応により生起された発色状態を消色状態へと変化させることができる。

[0088] 〔その他の添加剤〕

本実施形態に係る可逆熱変色性組成物は、化合物（１）以外の顕色剤（以下「その他の顕色剤」と称することがある）等を含んでいてもよい。

[0089] ＜その他の顕色剤＞

可逆熱変色性組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、その他の顕色剤を含有していてもよい。その他の顕色剤としては、公知のものはすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが好ましくは電子受容性顕色剤である。その他の顕色剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。その他の顕色剤を使用する場合、その使用量は、式（１）で表される化合物を含む顕色剤１００重量部に対して、好ましくは、１～５０００重量部、より好ましくは、５～１０００重量部、さらに好ましくは、１０～５００重量部である。

その他の顕色剤を使用することにより、高い発色感度を維持すると共に、消色性を向上した可逆熱変色性組成物とすることができる。

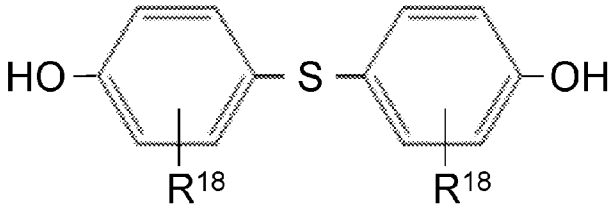
[0090] その他の顕色剤としては、モノフェノール類又はポリフェノール類を挙げることができる。これらはさらに置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基及びそのエステル、アミド基、並びにハロゲン基等を有してもよい。また、ビス型又はトリス型フェノール、フェノール－アルデヒド縮合樹脂等が挙げられる。また、フェノール性水酸基を有する化合物の金属塩であってもよい。

[0091] 以下に具体例を挙げる。

フェノール、ｏ－クレゾール、ｔ－ブチルカテコール、ノニルフェノール、ｎ－オクチルフェノール、ｎ－ドデシルフェノール、ｎ－ステアリルフェノール、ｐ－クロロフェノール、ｐ－ブロモフェノール、ｏ－フェニルフェノール、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ｎ－ブチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ｎ－オクチル、レゾルシン、没食子酸ドデシル、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４－ジヒドロキシジフェニルスルホン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、１－フェニル－１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）－３－メチルブタン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）－２－メチルプロパン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－ヘキサン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－ヘプタン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－オクタン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－ノナン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－デカン、１，１－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－ドデカン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）エチルプロピオネート、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）－４－メチルペンタン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－ヘプタン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ｎ－ノナン等がある。

[0092] なお、前記フェノール性水酸基を有する化合物として、少なくとも３以上のベンゼン環を有し、且つ、分子量が２５０以上、好ましくは分子量が２５０以上５００以下のフェノール性水酸基を有する化合物、又は、下記式（２０）で示されるフェノール性水酸基を有する化合物を用いると、発色状態と消色状態との間の変色具合をより鋭敏にすることができる。

[化27]



（２０）

（式（２０）中、Ｒ^{18}は炭素数１～８のアルキル基である。）

[0093] 前記少なくとも３以上のベンゼン環を有し、且つ、分子量が２５０以上のフェノール性水酸基を有する化合物としては、４，４’，４”－メチリデントリスフェノール、２，６－ビス〔（２－ヒドロキシ－５－メチルフェノール）メチル〕－４－メチルフェノール、４，４’－〔１－［４－［１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン〕ビスフェノール、４，４’，４”－エチリデントリス〔２－メチルフェノール〕、４，４’－〔（２－ヒドロキシフェニル）メチレン〕ビス［２，３，６－トリフェニルフェノール］、２，２－メチレンビス［６－［（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）メチル］－４－メチルフェノール］、２，４，６－トリス（４－ヒドロキシフェニルメチル）１，３－ベンゼンジオール、４，４’，４”－エチリデントリスフェノール、４，４’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－メチルフェノール］、４，４’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，６－ジメチルフェノール］、４，４’－［（４－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）メチレン］ビス［２，６－ジメチルフェノール］、２，４－ビス［（５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）メチル］－６－シクロヘキシルフェノール、４，４’－［１－［４－［１－（４－ヒドロキシ－３－メチルフェノール）－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビス［２－メチルフェノール］、４，４’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－シクロヘキシル－５－メチルフェノール］、４，６－ビス［（４－ヒドロキシフェニル）メチル］１，３－ベンゼンジオール、４，４’－［（３，４－ジ－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，６－ジメチルフェノール］、４，４’－（１－フ

ェニルエチリデン）ビスフェノール、５，５’－（１－メチルエチリデン）ビス［１－フェニル－２－オール］、４，４’－［１－［４－［１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビスフェノール、４，４’－（フェニルメチレン）ビスフェノール、４，４’－［１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビス［２－メチルフェノール］、５，５’－（１，１－シクロヘキシリデン）ビス－［１－ビフェニル－２－オール］等が挙げられる。

[0094] 前記式（２０）で示されるフェノール性水酸基を有する化合物としては、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）、ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３，５－ジエチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－プロピル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３，５－ジプロピル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３，５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－ペンチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－ヘキシル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－ヘプチル－４－ヒドキシフェニル）スルフィド、ビス（５－オクチル－２－ヒドロキシフェニル）スルフィド等が挙げられる。

[0095] 前記フェノール性水酸基を有する化合物が最も有効な熱変色特性を発現させることができるが、その他の顕色剤は、芳香族カルボン酸及び炭素数２～５の脂肪族カルボン酸、カルボン酸金属塩、酸性リン酸エステル及びそれらの金属塩、１，２，３－トリアゾール及びその誘導体から選ばれる化合物等であってもよい。

[0096] 本発明の実施形態に係る可逆熱変色性組成物は、マイクロカプセルに内包されることによって、マイクロカプセル顔料としてもよい。マイクロカプセルに内包されると、酸性物質、塩基性物質、過酸化物等の化学的に活性な物質又は他の溶剤成分と接触しても、その機能が低下することがない。また、

耐熱安定性が保持でき、種々の使用条件において可逆熱変色性組成物の組成が同一に保たれ、同一の作用効果を奏する。

[0097] マイクロカプセル顔料の具体的態様は特に限定されず、例えば、特許第６８５１７８７号を参照することができる。具体的には、公知の界面重合法、ｉｎ Ｓｉｔｕ重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライング法等によって作製することができる。

[0098] また、マイクロカプセル顔料の平均粒子径は０．１～１００μｍであることが好ましく、３～３０μｍの範囲であることがより好ましい。なお、粒子径、粒度分布の測定はレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置〔株式会社堀場製作所製；ＬＡ－３００〕を用いて測定し、その数値を基に平均粒子径（メジアン径）を体積基準で算出することができる。

[0099] マイクロカプセル顔料を構成する内包物と壁膜との構成比は、内包物：壁膜＝７：１～１：１（質量比）の範囲であることが好ましい。この範囲内にあることにより、発色時の色濃度及び鮮明性の低下を防止することができる。より好適には、内包物と壁膜との構成比は内包物：壁膜＝６：１～１：１（質量比）である。

[0100] 本発明の実施形態に係る可逆熱変色性組成物、及びマイクロカプセル顔料は、例えば、印刷用インキ、筆記具用インキ及び塗料等に用いることができる。具体的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビヤ印刷、コーター、タンポ印刷、転写等の印刷手段、刷毛塗り、スプレー塗装、静電塗装、電着塗装、流し塗り、ローラー塗り、浸漬塗装、等の塗装手段により、任意の支持体上に可逆熱変色層を形成したり、支持体中に分散することができる。

[0101] また、上記可逆熱変色性組成物又はマイクロカプセル顔料を収容してなる筆記具としてもよい。

筆記具は、可逆熱変色性組成物又はマイクロカプセル顔料を収容した軸筒及び軸筒内の可逆熱変色性組成物又はマイクロカプセル顔料を導出するペン

体を備える。ペン体としては、マーキングペン体、ボールペン体、筆ペン体等が挙げられる。マーキングペン体としては、繊維チップ、フェルトチップ、プラスチックチップ等のマーキングチップが挙げられる。ボールペン体としては、ボールペンチップが挙げられる。

[0102] また、上記可逆熱変色性組成物又はマイクロカプセル顔料を含む玩具としてもよい。

上記玩具として具体的には、人形又は動物形象玩具、人形又は動物形象玩具用毛髪、人形の家や家具、衣類、帽子、鞄、靴等の人形用付属品、アクセサリー玩具、ぬいぐるみ、描画玩具、玩具用絵本、ジグソーパズル等のパズル玩具、積木玩具、ブロック玩具、粘土玩具、流動玩具、こま、凧、楽器玩具、料理玩具、鉄砲玩具、捕獲玩具、背景玩具、乗物、動物、植物、建築物、食品等を模した玩具を例示できる。

[0103] 上記玩具において、可逆熱変色性組成物又はマイクロカプセル顔料を含む態様は特に限定されず、上記印刷手段や塗装手段等により、玩具の表面に可逆熱変色層を形成したり、玩具を構成する材料中に可逆熱変色性組成物又はマイクロカプセル顔料を分散することができる。

上記玩具の使用方法は特に限定されないが、例えば上記玩具に温水や冷水を接触させることで可逆熱変色性組成物を変色させることができる。

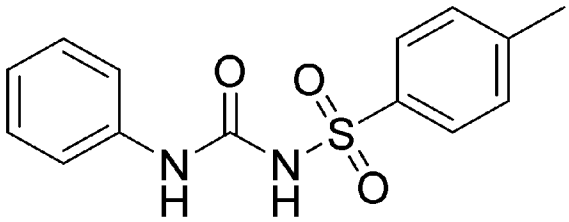
実施例

[0104] 以下、本発明について、実施例及び比較例を用いて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお以下の実施例及び比較例における「部」及び「%」は、特段の記載が無い限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

[0105] ＜合成例１＞

４－メチル－Ｎ－（フェニルアミノカルボニル）ベンゼンスルホンアミドの合成

[化28]



アニリン及びｐ－トルエンスルホニルイソシアネートを原料に用いて、特許文献３（特許第２６７９４５９号）と同様の操作により、目的物を得た。

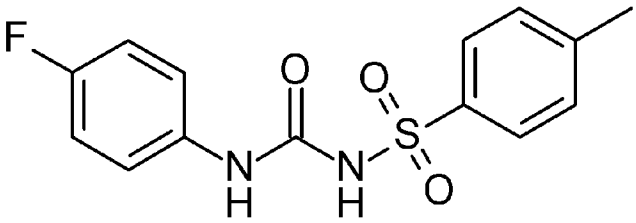
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．３７（ｓ，３Ｈ），６．９８－７．０２（ｍ，１Ｈ），７．２３－７．２７（ｍ，２Ｈ），７．３１－７．３３（ｍ，２Ｈ），７．４２（ｄ，２Ｈ），７．８５（ｄ，２Ｈ），８．８１（ｓ，１Ｈ），１０．６８（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0106] ＜合成例２＞

４－メチル－Ｎ－［［［４－フルオロフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化29]



合成例１において、アニリンの代わりに４－フルオロアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

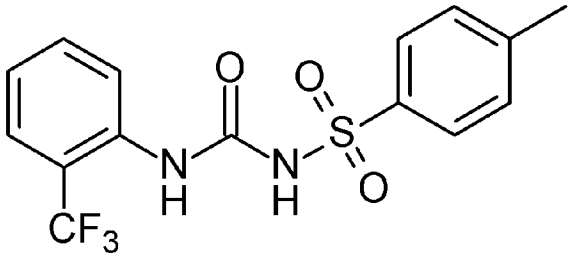
重メタノール溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトル（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．４３（ｓ，３Ｈ），６．９９（ｔ，２Ｈ），７．３１－７．３４（ｍ，２Ｈ），７．３９（ｄ，２Ｈ），７．９０（ｄ，２Ｈ）

[0107] ＜合成例３＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－（トリフルオロメチル）フェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化30]



合成例１において、アニリンの代わりに２－（トリフルオロメチル）アニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

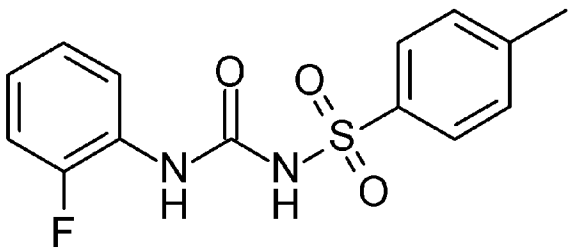
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトル（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．４７（ｓ，３Ｈ），７．２５－７．３０（ｍ，１Ｈ），７．３６（ｄ，２Ｈ），７．５６（ｔ，１Ｈ），７．６６（ｄ，１Ｈ），７．８７（ｄ，２Ｈ），７．９９（ｄ，１Ｈ），８．７７（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0108] ＜合成例４＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－フルオロフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化31]



合成例１において、アニリンの代わりに２－フルオロアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

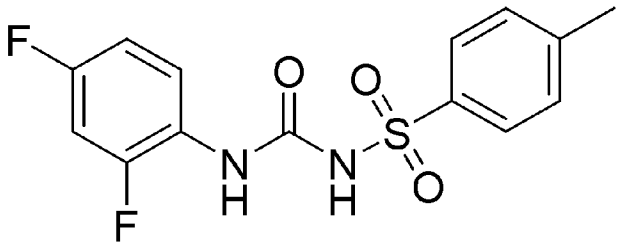
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトル（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．４７（ｓ，３Ｈ），７．１０－７．１４（ｍ，３Ｈ），７．３６（ｄ，２Ｈ），７．８６（ｄ，２Ｈ），８．００－８．０３（ｍ，１Ｈ），８．７６（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0109] ＜合成例５＞

４－メチル－Ｎ－［［［２，４－ジフルオロフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化32]



合成例１において、アニリンの代わりに２，４－ジフルオロアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

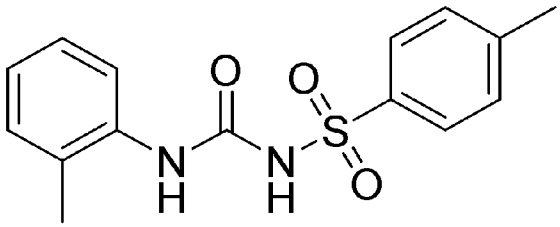
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．３８（ｓ，３Ｈ），６．９８－７．０３（ｍ，１Ｈ），７．２７－７．３２（ｍ，１Ｈ），７．４３（ｄ，２Ｈ），７．７１－７．７８（ｍ，１Ｈ），７．８３（ｄ，２Ｈ），８．５６（ｓ，１Ｈ），１０．９（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0110] ＜合成例６＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－メチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化33]



合成例１において、アニリンの代わりにｏ－トルイジン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

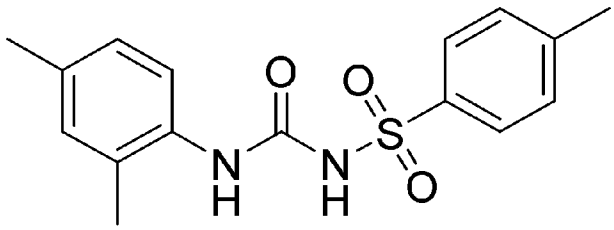
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．２４（ｓ，３Ｈ），２．４５（ｓ，３Ｈ），７．０７－７．１２（ｍ，１Ｈ），７．１７－７．２３（ｍ，２Ｈ），７．３４（ｄ，２Ｈ），７．６９（ｄ，１Ｈ），７．８５（ｄ，２Ｈ），８．３（ｂｒｓ，１Ｈ），８．４（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0111] ＜合成例７＞

４－メチル－Ｎ－［［［２，４－ジメチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化34]



合成例１において、アニリンの代わりに２，４－ジメチルアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

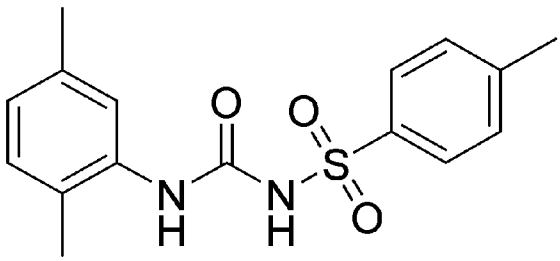
δ：２．１９（ｓ，３Ｈ），２．２９（ｓ，３Ｈ），２．４５（ｓ，３Ｈ）

，６．９８－７．０２（ｍ，２Ｈ），７．３４（ｄ，２Ｈ），７．４５－７．５０（ｍ，１Ｈ），７．８５（ｄ，２Ｈ），８．１（ｂｒｓ，１Ｈ），８．２（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0112] ＜合成例８＞

４－メチル－Ｎ－［［［２，５－ジメチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化35]



合成例１において、アニリンの代わりに２，５－ジメチルアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

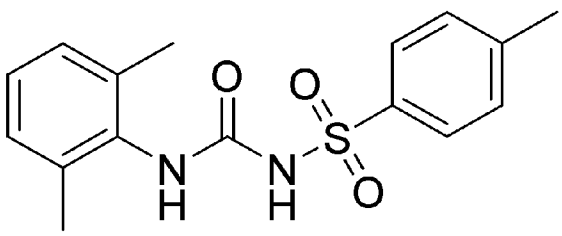
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．０７（ｓ，３Ｈ），２．１９（ｓ，３Ｈ），２．３９（ｓ，３Ｈ），６．８０（ｄ，１Ｈ），７．０２（ｄ，１Ｈ），７．４１－７．４４（ｍ，３Ｈ），７．８４（ｄ，２Ｈ），７．９９（ｓ，１Ｈ），１０．９（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0113] ＜合成例９＞

４－メチル－Ｎ－［［［２，６－ジメチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化36]



合成例１において、アニリンの代わりに２，６－ジメチルアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

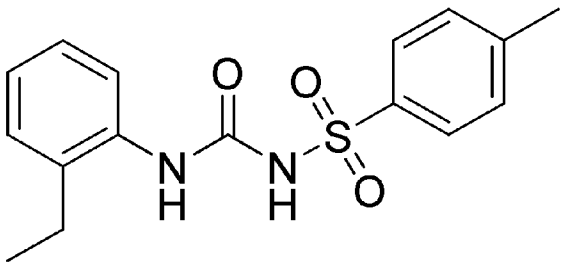
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：１．９９（ｓ，６Ｈ），２．３９（ｓ，３Ｈ），６．９８－７．０７（ｍ，３Ｈ），７．４１（ｄ，２Ｈ），７．８２（ｄ，２Ｈ），７．９３（ｂｒｓ，１Ｈ），１０．９（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0114] ＜合成例１０＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－エチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化37]



合成例１において、アニリンの代わりに２－エチルアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

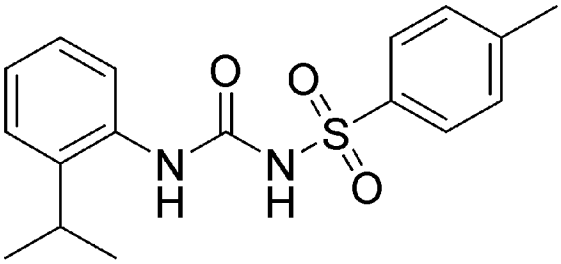
δ：１．２１（ｔ，３Ｈ），２．４５（ｓ，３Ｈ），７．１２－７．２４（ｍ，３Ｈ），７．３４（ｄ，２Ｈ），７．６３－７．７０（ｍ，１Ｈ），７．８６（ｄ，２Ｈ），８．３７（ｂｒｓ，１Ｈ），８．５３（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0115] ＜合成例１１＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－イソプロピルフェニル］アミノ］カルボニル］

ベンゼンスルホンアミドの合成

[化38]



合成例１において、アニリンの代わりに２－イソプロピルアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

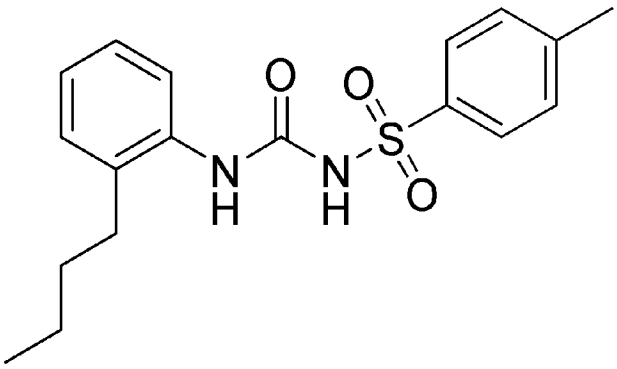
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：１．２２（ｄ，６Ｈ），２．４６（ｓ，３Ｈ），２．９７（ｍ，１Ｈ），７．１７－７．２３（ｍ，２Ｈ），７．２７－７．３２（ｍ，１Ｈ），７．３５（ｄ，２Ｈ），７．５２－７．５７（ｍ，１Ｈ），７．８６（ｄ，２Ｈ），８．２３（ｂｒｓ，１Ｈ），８．３４（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0116] ＜合成例１２＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－ブチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化39]



合成例１において、アニリンの代わりに２－ブチルアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目

的物を得た。

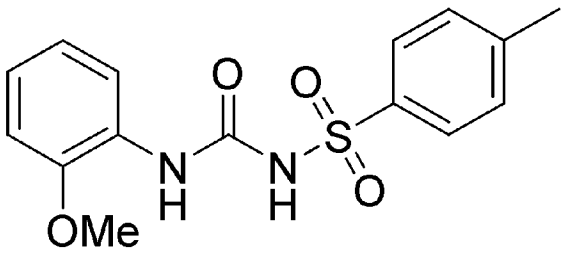
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．９４（ｔ，３Ｈ），１．３７－１．４１（ｍ，２Ｈ），１．５３－１．５７（ｍ，２Ｈ），２．４５（ｓ，３Ｈ），２．５７（ｔ，２Ｈ），７．０９－７．１５（ｍ，１Ｈ），７．１７－７．２２（ｍ，２Ｈ），７．３４（ｄ，２Ｈ），７．６５－７．７０（ｍ，１Ｈ），７．８４（ｄ，２Ｈ），８．１５（ｂｒｓ，１Ｈ），８．４２（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0117] ＜合成例１３＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－メトキシフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化40]



合成例１において、アニリンの代わりに２－メトキシアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

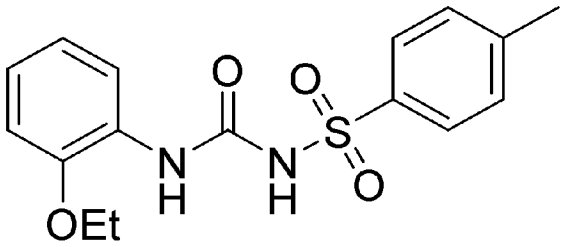
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．３８（ｓ，３Ｈ），３．８３（ｓ，３Ｈ），６．８５－６．８７（ｍ，１Ｈ），６．９９－７．００（ｍ，２Ｈ），７．４３（ｄ，２Ｈ），７．８２－７．８５（ｍ，３Ｈ），８．３９（ｓ，１Ｈ），１１．０（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0118] ＜合成例１４＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－エトキシフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化41]



合成例１において、アニリンの代わりに２－エトキシアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

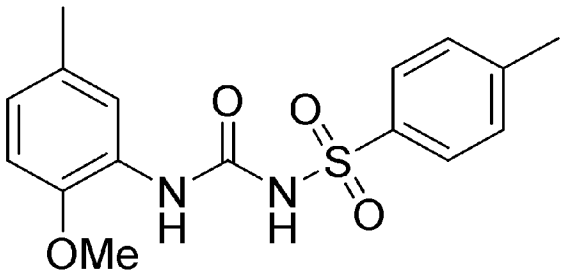
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：１．３８（ｔ，３Ｈ），２．３９（ｓ，３Ｈ），４．０７（ｑ，２Ｈ），６．８３－６．８５（ｍ，１Ｈ），６．９６－６．９９（ｍ，２Ｈ），７．４３（ｄ，２Ｈ），７．８３－７．８８（ｍ，３Ｈ），８．３２（ｓ，１Ｈ），１１．３（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0119] ＜合成例１５＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－メトキシ－５－メチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化42]



合成例１において、アニリンの代わりに２－メトキシ－５－メチルアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

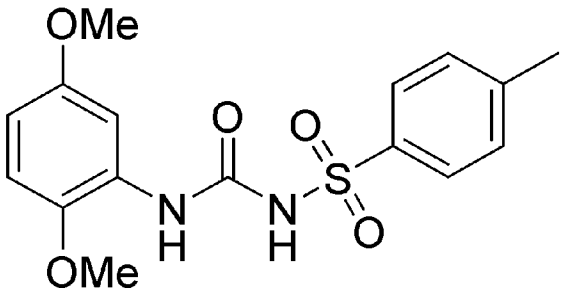
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．１７（ｓ，３Ｈ），２．３９（ｓ，３Ｈ），３．７９（ｓ，３Ｈ），６．７８－６．８０（ｍ，１Ｈ），６．８８（ｄ，１Ｈ），７．４３（ｄ，２Ｈ），７．６９（ｓ，１Ｈ），７．８３（ｄ，２Ｈ），８．３３（ｓ，１Ｈ），１１．１（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0120] ＜合成例１６＞

４－メチル－Ｎ－［［［２，５－ジメトキシフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化43]



合成例１において、アニリンの代わりに２，５－ジメトキシアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

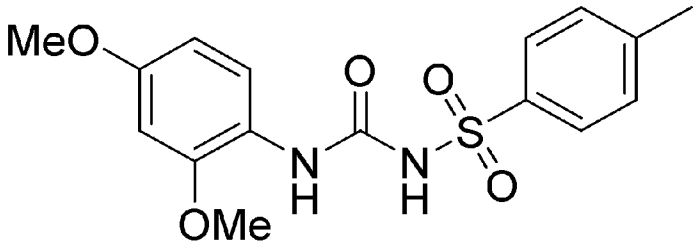
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．４３（ｓ，３Ｈ），３．７６（ｓ，３Ｈ），３．９２（ｓ，３Ｈ），６．６０（ｄｄ，１Ｈ），６．８３（ｄ，１Ｈ），７．３２（ｄ，２Ｈ），７．６７（ｂｒｓ，１Ｈ），７．７６（ｄ，１Ｈ），７．８６（ｄ，２Ｈ），９．０９（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0121] ＜合成例１７＞

４－メチル－Ｎ－［［［２，４－ジメトキシフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化44]



合成例１において、アニリンの代わりに２，４－ジメトキシアニリン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

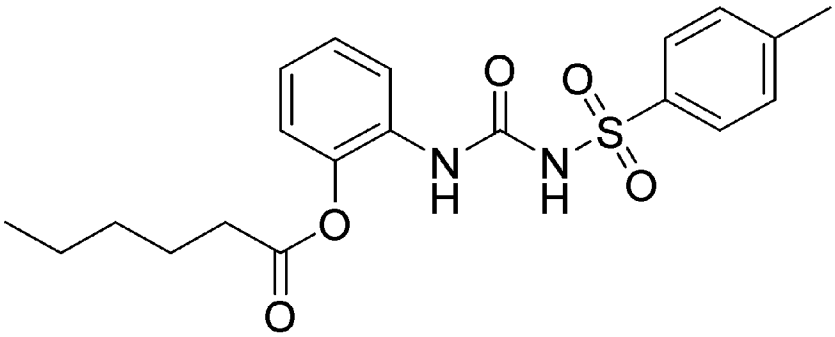
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．３８（ｓ，３Ｈ），３．７０（ｓ，３Ｈ），３．８１（ｓ，３Ｈ），６．４２（ｄｄ，１Ｈ），６．５９（ｄ，１Ｈ），７．４２（ｄ，２Ｈ），７．６６（ｄ，１Ｈ），７．８２（ｄ，２Ｈ），８．１６（ｓ，１Ｈ），１０．９（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0122] ＜合成例１８＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－（ペンチルカルボニルオキシ）フェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化45]



合成例１において、アニリンの代わりに２－（ペンチルカルボニルオキシ）アニリン（非特許文献（Ｂｉｏｏｒｇａｎｉｃ　＆　Ｍｅｄｉｃｉｎａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｌｅｔｔｅｒｓ　２００６年１６巻１１６０－１１６３頁）を参考に合成）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操

作により、目的物を得た。

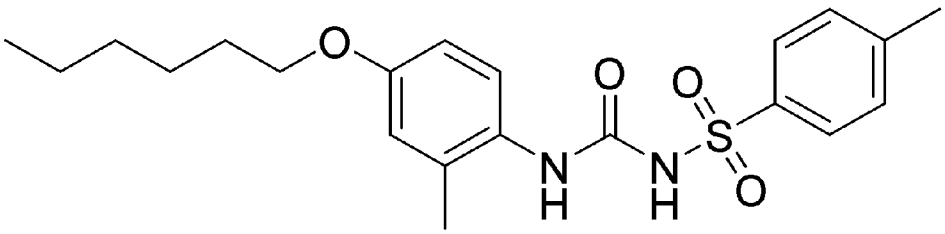
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．９２（ｔ，３Ｈ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），１．３５－１．４５（ｍ，４Ｈ），１．７５－１．８５（ｍ，２Ｈ），２．７４（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），７．１－７．２５（ｍ，３Ｈ），７．３２（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．７８（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．９８（ｓ，１Ｈ），８．０９（ｄ，１Ｈ，７．６Ｈｚ），８．９６（ｓ，１Ｈ）

[0123] ＜合成例１９＞

４－メチル－Ｎ－［［［４－ヘキシルオキシ－２－メチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化46]



合成例１において、アニリンの代わりに４－ヘキシルオキシ－２－メチルアニリン（特許文献（ＵＳ２０１５／０１５２０４９Ａ１）を参考に合成）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

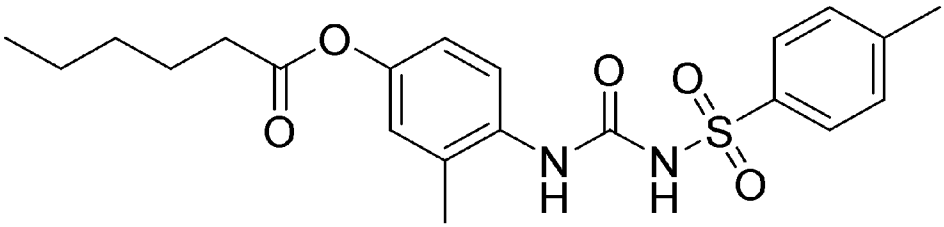
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．９１（ｔ，３Ｈ），１．３０－１．３７（ｍ，４Ｈ），１．４２－１．４８（ｍ，２Ｈ），１．７３－１．８０（ｍ，２Ｈ），２．１８（ｓ，３Ｈ），２．４６（ｓ，３Ｈ），３．９２（ｔ，２Ｈ），６．６９－６．７７（ｍ，２Ｈ），７．３５－７．４５（ｍ，４Ｈ），７．８６（ｄ，２Ｈ），８．１７（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0124] ＜合成例２０＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－メチル－（４－ペンチルカルボニルオキシ）フェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化47]



合成例１において、アニリンの代わりに２－メチル－（４－ペンチルカルボニルオキシ）アニリン（特許文献（ＷＯ２０１０／１２０３８２Ａ１）を参考に合成）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

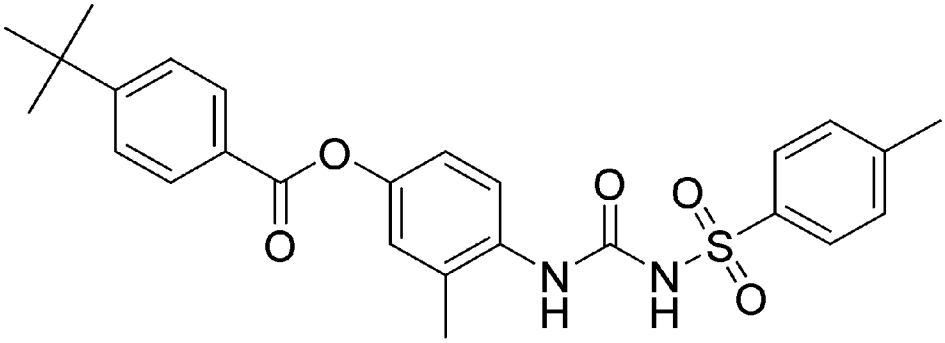
重クロロホルム溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．９４（ｔ，３Ｈ），１．３５－１．４５（ｍ，４Ｈ），１．７２－１．８０（ｍ，２Ｈ），２．２１（ｓ，３Ｈ），２．４５（ｓ，３Ｈ），２．５５（ｔ，２Ｈ），６．８８－６．９１（ｍ，２Ｈ），７．３５（ｄ，２Ｈ），７．６９（ｄ，１Ｈ），７．８４（ｄ，２Ｈ），８．０６（ｂｒｓ，１Ｈ），８．２７（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0125] ＜合成例２１＞

４－メチル－Ｎ－［［［４－（４－ｔ－ブチルフェニルカルボニルオキシ）－２－メチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化48]



合成例１において、アニリンの代わりに４－（４－ｔ－ブチルフェニルカルボニルオキシ）－２－メチルアニリン（特許文献（ＷＯ２０１０／１２０３８２Ａ１）を参考に合成）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

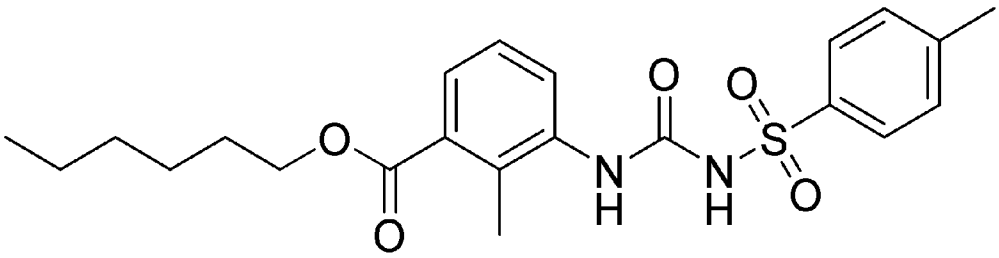
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：１．３２（ｓ，９Ｈ），２．１４（ｓ，３Ｈ），２．４０（ｓ，３Ｈ），７．００－７．０５（ｍ，１Ｈ），７．０９（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝３．２Ｈｚ），７．４３（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．５９－７．６２（ｍ，３Ｈ），７．８６（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），８．０３（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），８．１５（ｓ，１Ｈ），１０．９（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0126] ＜合成例２２＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－メチル－（３－ヘキシルオキシカルボニル）フェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化49]



合成例１において、アニリンの代わりに２－メチル－（３－ヘキシルオキ

シカルボニル）アニリン（非特許文献（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２０１８年５１巻（１９号）７８００－７８０６頁）を参考に合成）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

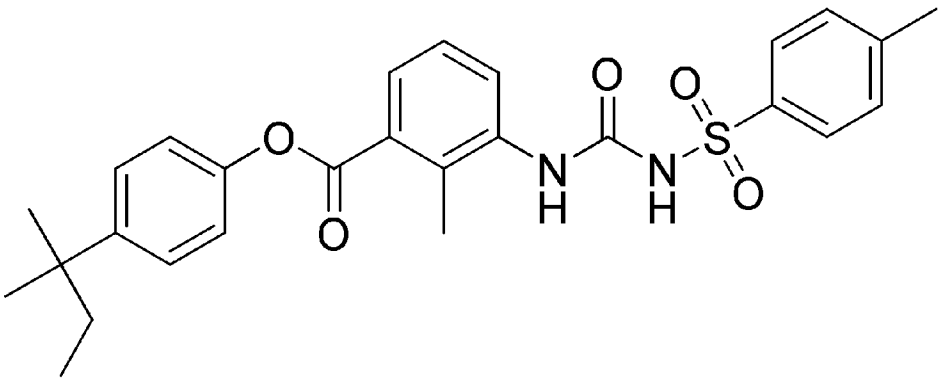
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．８６（ｔ，３Ｈ，Ｊ＝６．８Ｈｚ），１．２５－１．４（ｍ，６Ｈ），１．６－１．７（ｍ，２Ｈ），２．２１（ｓ，３Ｈ），２．３９（ｓ，３Ｈ），４．２２（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝６．８Ｈｚ），７．２－７．２５（ｍ，１Ｈ），７．４－７．４７（ｍ，３Ｈ），７．６４（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝８．０Ｈｚ），７．８４（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），８．２８（ｓ，１Ｈ），１１．０（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0127] ＜合成例２３＞

４－メチル－Ｎ－［［［３－（４－ｔ－アミルフェニルオキシカルボニル）－２－メチルフェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化50]



合成例１において、アニリンの代わりに３－（４－ｔ－アミルフェニルオキシカルボニル）－２－メチルアニリン（特許文献（ＥＰ１４６２４８５Ａ１）を参考に合成）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ

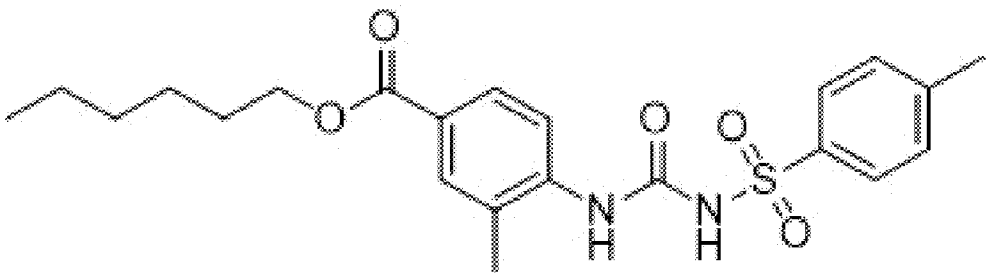
）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．６５（ｔ，３Ｈ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），１．２６（ｓ，６Ｈ），１．６３（ｑ，２Ｈ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），２．３５（ｓ，３Ｈ），２．３７（ｓ，３Ｈ），７．１９（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．２－７．３（ｍ，１Ｈ），７．３０（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．４０（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．８Ｈｚ），７．６１（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），７．７６（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．０Ｈｚ），７．８４（ｍ，１Ｈ），８．０４（ｓ，１Ｈ）

[0128] ＜合成例２４＞

４－メチル－Ｎ－［［［２－メチル－（４－ヘキシルオキシカルボニル）フェニル］アミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化51]



合成例１において、アニリンの代わりに２－メチル－（４－ヘキシルオキシカルボニル）アニリン（非特許文献（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２０１８年５１巻（１９号）７８００－７８０６頁）を参考に合成）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

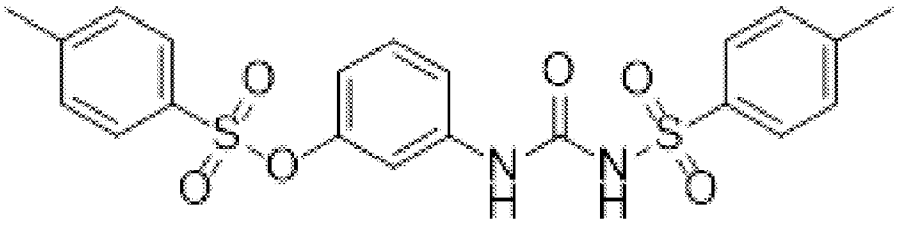
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．８５（ｔ，３Ｈ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），１．２－１．４（ｍ，６Ｈ），１．６－１．７（ｍ，２Ｈ），２．２１（ｓ，３Ｈ），２．３９（ｓ，３Ｈ），４．２１（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝６．８Ｈｚ），７．４３（ｄ，２Ｈ，８．０Ｈｚ），７．７－７．７７（ｍ，２Ｈ），７．８４－７．９（ｍ，３Ｈ），８．２２（ｓ，１Ｈ），１１．１（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0129] ＜合成例２５＞

Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニル）－Ｎ′－（３－ｐ－トルエンスルホニルオキシフェニル）尿素の合成

[化52]



特許文献（特許第４６０１１７４号）の合成例４を参考に、同様の操作により、目的物を得た。

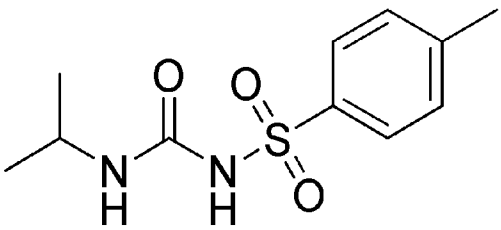
重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトル（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：２．４０（ｓ，６Ｈ），６．５７－６．６１（ｍ，１Ｈ），７．１８－７．２６（ｍ，３Ｈ），７．４４（ｄ，４Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．７２（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．８５（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），９．０９（ｓ，１Ｈ），１０．８（ｂｒｓ，１Ｈ）

[0130] ＜合成例２６＞

４－メチル－Ｎ－［［イソプロピルアミノ］カルボニル］ベンゼンスルホンアミドの合成

[化53]



合成例１において、アニリンの代わりにイソプロピルアミン（東京化成社より購入）を同じモル比で使用した以外は合成例１と同様の操作により、目的物を得た。

重ＤＭＳＯ溶媒中で測定したプロトンＮＭＲスペクトラム（４００ＭＨｚ）におけるケミカルシフト（δｐｐｍ）は下記の通りであった。

δ：０．９９（ｄ，６Ｈ，Ｊ＝６．８Ｈｚ），２．３９（ｓ，３Ｈ），３．５－３．６５（ｍ，１Ｈ），６．２７（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），７．４０（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ），７．７７（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

[0131] ＜比較例１＞

ロイコ色素として、２’－（２－クロロアニリノ）－６’－（ジブチルアミノ）フルオラン１部、顕色剤として１，３－ジフェニルウレア（東京化成社より購入）４部、変色温度調整剤としてカプリン酸４－ベンジルオキシフェニルエチル２５部を混合して可逆熱変色性組成物を得た。

[0132] ＜比較例２＞

顕色剤として１，３－ジフェニルチオウレア（東京化成社より購入）４部を用いた以外は、比較例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0133] ＜実施例１＞

ロイコ色素として、２’－（２－クロロアニリノ）－６’－（ジブチルアミノ）フルオラン１部、顕色剤として４－メチル－Ｎ－（フェニルアミノカルボニル）ベンゼンスルホンアミド４部、変色温度調整剤としてカプリン酸４－ベンジルオキシフェニルエチル２５部を混合して可逆熱変色性組成物を得た。

[0134] ＜実施例２＞

顕色剤として合成例２で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0135] ＜実施例３＞

顕色剤として合成例３で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0136] ＜実施例４＞

顕色剤として合成例４で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0137] ＜実施例５＞

顕色剤として合成例５で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0138] ＜実施例６＞

顕色剤として合成例６で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0139] ＜実施例７＞

顕色剤として合成例７で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0140] ＜実施例８＞

顕色剤として合成例８で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0141] ＜実施例９＞

顕色剤として合成例９で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0142] ＜実施例１０＞

顕色剤として合成例１０で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0143] ＜実施例１１＞

顕色剤として合成例１１で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0144] ＜実施例１２＞

顕色剤として合成例１２で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0145] ＜実施例１３＞

顕色剤として合成例１３で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0146] ＜実施例１４＞

顕色剤として合成例１４で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同

様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0147] ＜実施例１５＞

顕色剤として合成例１５で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0148] ＜実施例１６＞

顕色剤として合成例１６で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0149] ＜実施例１７＞

顕色剤として合成例１７で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0150] ＜実施例１８＞

顕色剤として合成例１８で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0151] ＜実施例１９＞

顕色剤として合成例１９で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0152] ＜実施例２０＞

顕色剤として合成例２０で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0153] ＜実施例２１＞

顕色剤として合成例２１で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0154] ＜実施例２２＞

顕色剤として合成例２２で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0155] ＜実施例２３＞

顕色剤として合成例２３で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0156] ＜実施例２４＞

顕色剤として合成例２４で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0157] ＜実施例２５＞

顕色剤として合成例２５で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0158] ＜実施例２６＞

顕色剤として合成例２６で得られた化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして可逆熱変色性組成物を得た。

[0159] ＜比較例３＞

変色温度調整剤を用いない以外は、実施例３と同様にして組成物を得た。

[0160] ＜比較例４＞

変色温度調整剤を用いない以外は、実施例６と同様にして組成物を得た。

[0161] ＜比較例５＞

変色温度調整剤を用いない以外は、実施例１２と同様にして組成物を得た。

[0162] ＜発色感度＞

比較例及び実施例で得られた各組成物３０部をメチルエチルケトン１２０部に溶解した後、上質紙（日本製紙パピリア（株）製、白銀）に塗布を行い一晩養生させることで測定試料を作製した。

作製した測定試料の画像濃度をＸ－Ｒｉｔｅ社分光濃度・測色計（ｅＸａｃｔ）で測定した。結果を表１～３に示す。なお、本試験の画像濃度はその値が大きい程発色感度が良好であることを示す。

[0163] ＜消色性＞

作製した測定試料を、オオクラエンジニアリング社製の感熱紙静発色試験装置を用いて熱源温度７０℃又は９０℃で５秒間圧締を行い、熱源を取除いた後の消色性を目視評価した。結果を表１～３に示す。なお、本試験の消色性評価の記号に関する説明は以下の通りである。

Ａ：熱源圧締前の試料と比較して著しい消色がみられる。

Ｂ：熱源圧締前の試料と比較して消色がみられる。

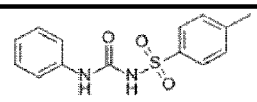
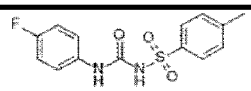
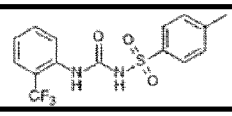
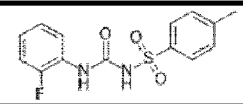
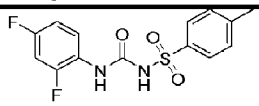
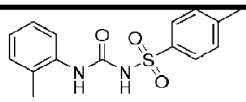
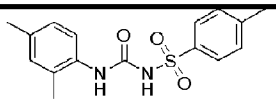
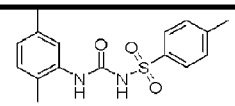
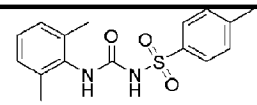
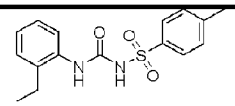
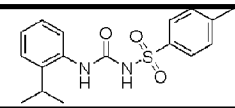
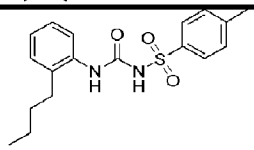
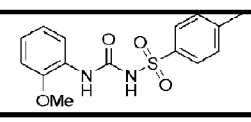
Ｃ：熱源圧締前の試料と比較して多少の消色がみられる。

Ｄ：熱源圧締前の試料と比較して差はみられない。

[0164]

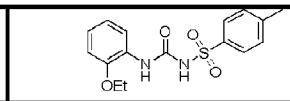
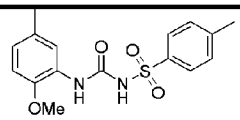
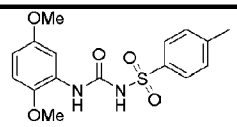
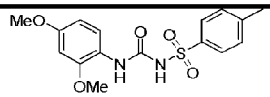
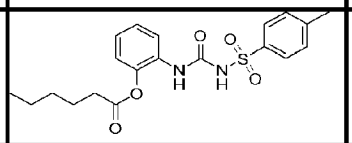
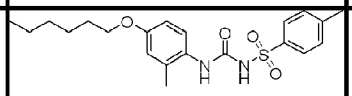
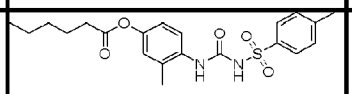
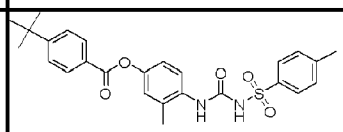
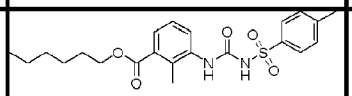
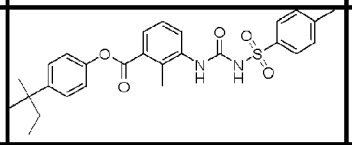
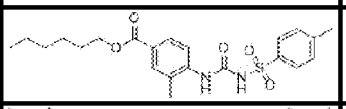
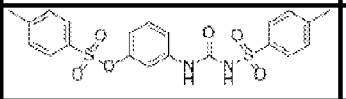
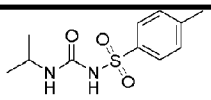
[表1]

表１

	顕色剤		発色感度	消色性	
			画像濃度	７０℃／５ｓｅｃ	９０℃／５ｓｅｃ
実施例１	合成例１		0.85	B	B
実施例２	合成例２		0.80	B	B
実施例３	合成例３		0.84	A	A
実施例４	合成例４		0.78	A	A
実施例５	合成例５		0.82	A	A
実施例６	合成例６		0.77	A	A
実施例７	合成例７		0.78	A	A
実施例８	合成例８		0.75	A	A
実施例９	合成例９		0.70	A	A
実施例１０	合成例１０		0.85	A	A
実施例１１	合成例１１		0.72	A	A
実施例１２	合成例１２		0.71	A	A
実施例１３	合成例１３		0.71	A	A

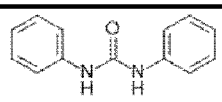
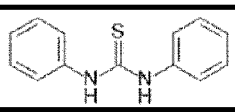
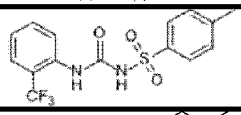
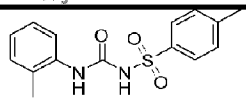
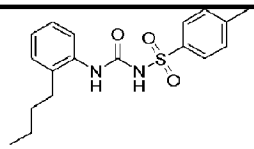
[表2]

表２

	顕色剤		発色感度	消色性	
			画像濃度	７０℃／５ｓｅｃ	９０℃／５ｓｅｃ
実施例１４	合成例１４		0.54	A	A
実施例１５	合成例１５		0.68	A	A
実施例１６	合成例１６		0.69	A	A
実施例１７	合成例１７		0.66	A	A
実施例１８	合成例１８		0.65	A	A
実施例１９	合成例１９		0.60	A	A
実施例２０	合成例２０		0.71	A	A
実施例２１	合成例２１		0.58	A	A
実施例２２	合成例２２		0.71	A	A
実施例２３	合成例２３		0.68	A	A
実施例２４	合成例２４		0.76	A	A
実施例２５	合成例２５		0.85	C	C
実施例２６	合成例２６		0.64	A	A

[表3]

表３

	顕色剤		発色感度	消色性	
			画像濃度	７０℃／５ｓｅｃ	９０℃／５ｓｅｃ
比較例１	市販品		0.13	D	D
比較例２	市販品		0.14	D	D
比較例３	合成例３		0.79	D	D
比較例４	合成例６		0.86	D	D
比較例５	合成例１２		0.73	D	D

[0165] 表１～３から明らかなように、実施例１～２６に記載の化合物は、比較例１、２と比較してスルホニル基を有することによりウレア基の反応性が向上し、十分な画像濃度を示しつつ、変色温度調整剤への相溶性が高く、良好な消色性を示す。さらに、実施例３～２４に記載の化合物は、スルホニルウレア基のＮＨ基に隣接するベンゼン環が、その隣接しているＮＨ基に対してｏ－位に置換基を有することで、立体障害によりロイコ色素から乖離しやすくなり、さらに優れた消色性を示す。また、実施例２６に記載の化合物のように、式（１）においてＡがアルキル基である場合においても、スルホニルウレア基のＮＨ基のプロトン性を弱めることによりロイコ色素から乖離しやすくなり、優れた消色性を示す。よって、本願に記載の化合物は、スルホニルウレア基によりロイコ色素と反応した際の優れた発色性を発現しつつ、変色温度調整剤への相溶性や立体障害を利用して、ロイコ色素から乖離することができるため消色性にも優れる点で、非フェノール型の可逆熱変色性組成物の顕色剤として優れた効果を発揮する。

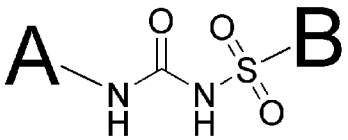
また、表３から明らかなように、変色温度調整剤を含まない場合は、消色

性を示さないことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるスルホニルウレア（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ－ＳＯ$_2$－）部位を有する化合物を含む顕色剤、ロイコ色素、及び変色温度調整剤を含む、可逆熱変色性組成物。

[化1]



（１）

（上記式（１）中、Ａは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、又はシクロアルキル基であり、Ｂは置換基を有してもよいアリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基である。）

[請求項2] 前記式（１）中、Ａがアリール基又はヘテロアリール基であり、Ａが水素原子以外の置換基Ｒ^{0}を有し、Ｒ^{0}がＡに隣接するＮＨ基に対してｏ－位の位置で結合している、請求項１に記載の可逆熱変色性組成物。

但し、Ａは、Ｒ^{0}以外の置換基を有してもよい。

[請求項3] 前記Ｒ^{0}が、ハロゲン原子、ニトリル基、カルボキシル基、又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、エーテル基、チオエーテル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノ基、カルボニルアミノ基、アミノカルボニル基、ウレア基、スルホニルアミド基、アミノスルホニル基、スルフィニル基、スルホニル基、もしくはスルホニルオキシ基である、請求項２に記載の可逆熱変色性組成物。

[請求項4] 前記Ｒ^{0}がフルオロ基、又は少なくとも一つのフルオロ基を有するアルキル基である、請求項３に記載の可逆熱変色性組成物。

[請求項5] 前記式（１）中、Ａが、２級もしくは３級のアルキル基又はシクロアルキル基である、請求項１に記載の可逆熱変色性組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の可逆熱変色性組成物がマイクロカプセルに内包された、マイクロカプセル顔料。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載の可逆熱変色性組成物又は請求項６に記載のマイクロカプセル顔料を収容してなる筆記具。

[請求項8] 請求項１～５のいずれか１項に記載の可逆熱変色性組成物又は請求項６に記載のマイクロカプセル顔料を含む玩具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/021764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M 5/28(2006.01)i; ***B41M 5/333***(2006.01)i
FI: B41M5/333 220; B41M5/28 280

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/00-5/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-324127 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 10 December 1996 (1996-12-10) paragraph [0019]	1-4, 7-8
Y	paragraph [0019]	6
X	JP 2019-502578 A (BAKE, Kyu-Chul) 31 January 2019 (2019-01-31) paragraphs [0010]-[0028]	1, 5, 7-8
Y	paragraphs [0010]-[0028]	6
X	JP 9-77741 A (OJI PAPER CO., LTD.) 25 March 1997 (1997-03-25) paragraph [0011]	1, 7-8
Y	paragraph [0011]	6
X	JP 2002-283738 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 03 October 2002 (2002-10-03) paragraph [0014]	1, 7-8
Y	paragraph [0014]	6

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 July 2022	**26 July 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-295081 A (NEW OJI PAPER CO., LTD.) 12 November 1996 (1996-11-12) paragraph [0014]	1, 7-8
Y	paragraph [0014]	6
Y	WO 2018/193680 A1 (HITACHI INDUSTRIAL EQUIPMENT SYSTEMS CO., LTD.) 25 October 2018 (2018-10-25) paragraphs [0026]-[0028]	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/021764

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 8-324127 A	10 December 1996	(Family: none)	
JP 2019-502578 A	31 January 2019	US 2018/0361770 A1 paragraphs [0009]-[0023]	
JP 9-77741 A	25 March 1997	(Family: none)	
JP 2002-283738 A	03 October 2002	(Family: none)	
JP 8-295081 A	12 November 1996	(Family: none)	
WO 2018/193680 A1	25 October 2018	JP 2018-178001 A paragraphs [0026]-[0028]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/021764

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B41M 5/28(2006.01)i; B41M 5/333(2006.01)i
FI: B41M5/333 220; B41M5/28 280

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B41M5/00-5/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 8-324127 A (日本製紙株式会社) 10.12.1996 (1996-12-10) [0019]	1-4,7-8
Y	[0019]	6
X	JP 2019-502578 A (ペク, キューチョル) 31.01.2019 (2019-01-31) [0010]-[0028]	1,5,7-8
Y	[0010]-[0028]	6
X	JP 9-77741 A (王子製紙株式会社) 25.03.1997 (1997-03-25) [0011]	1,7-8
Y	[0011]	6
X	JP 2002-283738 A (三井化学株式会社) 03.10.2002 (2002-10-03) [0014]	1,7-8
Y	[0014]	6
X	JP 8-295081 A (新王子製紙株式会社) 12.11.1996 (1996-11-12) [0014]	1,7-8
Y	[0014]	6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.07.2022	26.07.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
中山　千尋 2C 7859
電話番号 03-3581-1101 内線 3219

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2018/193680 A1（株式会社　日立産機システム）25.10.2018（2018-10-25） [0026]-[0028]	6

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/021764

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 8-324127 A	10.12.1996	（ファミリーなし）	
JP 2019-502578 A	31.01.2019	US 2018/0361770 A1 [0009]-[0023]	
JP 9-77741 A	25.03.1997	（ファミリーなし）	
JP 2002-283738 A	03.10.2002	（ファミリーなし）	
JP 8-295081 A	12.11.1996	（ファミリーなし）	
WO 2018/193680 A1	25.10.2018	JP 2018-178001 A [0026]-[0028]	