

(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
2018年11月1日(01.11.2018)

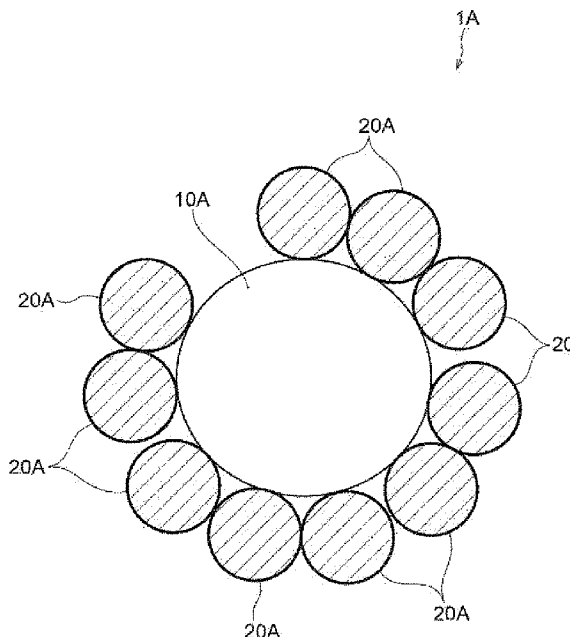


(10) 国際公開番号
WO 2018/199044 A1

- (51) 国際特許分類:
G01L 1/00 (2006.01) G01K 11/12 (2006.01)
B01J 2/00 (2006.01) G01L 5/00 (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/016502
- (22) 国際出願日: 2018年4月23日(23.04.2018)
- (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 2017-088912 2017年4月27日(27.04.2017) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 八田 政宏 (HATTA, Masahiro); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
川上 浩 (KAWAKAMI, Hiroshi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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,

(54) Title: STIMULI-RESPONSIVE COMPOSITE PARTICLES AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 刺激応答性複合粒子及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are stimuli-responsive composite particles and a manufacturing method for the same, the particles being formed by adhering microcapsules which encapsulate an electron-donating dye precursor onto at least a portion of the surface of electron-accepting-compound particles which cause the electron-donating dye precursor to color.

(57) 要約: 電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる刺激応答性複合粒子及びその製造方法。



WO 2018/199044 A1

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： 刺激応答性複合粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、刺激応答性複合粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、圧力、熱等の刺激に応答して色相が変化する材料が知られており、種々の分野で利用されている。例えば、圧力の測定に用いられる材料としては、富士フィルム（株）から提供されているプレスケール（商品名；登録商標）に代表される圧力測定フィルムがある。また、熱分布の測定に用いられる材料としては、同じく富士フィルム（株）から提供されているサーモスケール（商品名；登録商標）に代表される熱分布測定フィルムがある。

[0003] 近年、製品の高機能化及び高精細化により、圧力又は熱を測定する必要性が増す傾向にある。

このような傾向に鑑み、例えば、微小な圧力で視認ないし読み取りが可能な濃度を実現できる圧力測定用材料として、0.05 MPaでの加圧前後における発色濃度差 ΔD が0.02以上である、電子供与性無色染料前駆体と電子受容性化合物との発色反応を利用した圧力測定用材料が提案されている（例えば、特開2009-19949号公報参照）。

また、大きな温度差（例えば、30℃以上）の熱分布の表示が可能であり、熱分布表示体の生保存性に優れた熱分布表示体として、支持体上に、電子供与性染料前駆体及びポリマーを含有する有機高分子複合体と、電子供与性染料前駆体を発色させる特定構造を有する電子受容性化合物A及び特定構造を有する電子受容性化合物Bと、バインダーとを含有し、電子受容性化合物A及び電子受容性化合物Bの含有比率（A：B）が、質量基準で95：5～50：50であり、かつ、全電子受容性化合物中に占める電子受容性化合物Aの含有比率が40質量%以上である熱分布表示層を有する熱分布表示体が提案されている（例えば、特開2010-181218号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、近年では、様々なプロセス中にかかる圧力、熱等を目視により測定したいという要望が高まっている。

これに対し、従来の測定用材料（例えば、特開2009-19949号公報に記載の圧力測定用材料及び特開2010-181218号公報に記載の熱分布表示体）は、フィルム、シート等の形態を有しているため、例えば、外面全体の圧力又は熱のバランス、分布、大きさ等の目視による測定はできるものの、内部にかかる圧力、熱等の目視による測定は困難である。

[0005] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、発色性に優れる刺激応答性複合粒子を提供することである。

本発明の他の実施形態が解決しようとする課題は、発色性に優れる刺激応答性複合粒子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、上記電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる刺激応答性複合粒子。

<2> 圧力測定及び熱測定のいずれか一方の測定に用いられる<1>に記載の刺激応答性複合粒子。

<3> 上記電子受容性化合物が、活性白土、酸性白土、カオリン、フェノール系化合物、サリチル酸系化合物、及びヒドロキシ安息香酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種である<1>又は<2>に記載の刺激応答性複合粒子。

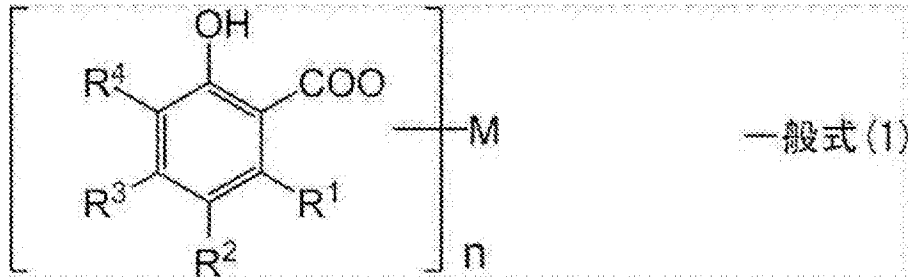
<4> 上記電子受容性化合物が、活性白土、ビスフェノール系化合物、及びサリチル酸系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である<1>~<3>のいずれか1つに記載の刺激応答性複合粒子。

<5> 上記電子受容性化合物が、活性白土であり、かつ、圧力測定に用

いられる<1>~<4>のいずれか1つに記載の刺激応答性複合粒子。

[0007] <6> 上記電子受容性化合物が、下記の一般式(1)で表される化合物であり、かつ、熱測定に用いられる<1>~<4>のいずれか1つに記載の刺激応答性複合粒子。

[0008] [化1]



[0009] 一般式(1)中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アルキル基、又はアリアル基を表す。R¹、R²、R³、及びR⁴のうち、隣接する2つは、互いに結合して環構造を形成していてもよい。Mは、n価の金属原子を表し、nは、1~3の整数を表す。

[0010] <7> 上記電子受容性化合物の粒子の質量に対する上記電子供与性染料前駆体の質量の割合(上記電子供与性染料前駆体の質量/上記電子受容性化合物の粒子の質量)が、0.02~20である<1>~<6>のいずれか1つに記載の刺激応答性複合粒子。

<8> 平均円相当径が、1 μm~500 μmである<1>~<7>のいずれか1つに記載の刺激応答性複合粒子。

[0011] <9> <1>~<8>のいずれか1つに記載の刺激応答性複合粒子の製造方法であり、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを含有する液を、上記電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する工程を有する刺激応答性複合粒子の製造方法。

<10> <1>~<8>のいずれか1つに記載の刺激応答性複合粒子の製造方法であり、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、上

記電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子と、を含有する液を噴霧して乾燥させる工程を有する刺激応答性複合粒子の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の一実施形態によれば、発色性に優れる刺激応答性複合粒子が提供される。

本発明の他の実施形態によれば、発色性に優れる刺激応答性複合粒子の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]第1実施形態に係る刺激応答性複合粒子の概略図である。

[図2]第2実施形態に係る刺激応答性複合粒子の概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を適用した複合粒子及びその製造方法の実施形態の一例について説明する。但し、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜、変更を加えて実施することができる。

[0015] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の含有量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計の含有量を意味する。

[0016] 本開示において、「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工

程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。

[0017] 本開示において、刺激応答性における「刺激」とは、圧力、熱等の外部から与えられる物理的な刺激を意味する。

[0018] [刺激応答性複合粒子]

本開示の刺激応答性複合粒子（以下、単に「複合粒子」ともいう。）は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる。

本開示の複合粒子は、発色性に優れる。

[0019] 従来から、圧力、熱等の刺激に応答して色相が変化する材料が知られており、種々の分野で利用されている。近年は、製品の高機能化及び高精細化により、圧力又は熱を測定する必要性が増す傾向にあり、例えば、特開2009-19949号公報には、微小な圧力で視認ないし読み取りが可能な濃度を実現できる圧力測定用材料が開示されている。しかし、様々なプロセス中にかかる圧力、熱等を目視により測定したいという要望が高まっている中、特開2009-19949号公報に記載の圧力測定用材料を含め、従来の圧力、熱等の測定用材料は、フィルム、シート等の形態を有しているため、外面にかかる圧力、熱等は目視にて測定できるものの、内部にかかる圧力、熱等の目視による測定は困難である。

[0020] これに対し、本開示の複合粒子は、粒子の形態を有しているため、測定対象の材料と混合又は混練することで、外面のみならず、内部にかかる圧力、熱等を目視にて測定することができる。すなわち、本開示の複合粒子は、従来のフィルム、シート等の形態では、測定が困難な測定対象に対しても適用することができる。したがって、様々なプロセス検討に非常に有用である。

また、本開示の複合粒子では、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着しており、電子供与性染料前駆体と電子受容性

化合物とが非常に近い位置に存在するため、発色反応が生じやすく、発色性に優れる。

[0021] なお、例えば、本開示の複合粒子に対して圧力がかかった場合には、マイクロカプセルが壊れることで、マイクロカプセルに内包された電子供与性染料前駆体と、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物と、が接触して化学反応することで発色する。

また、例えば、本開示の複合粒子に対して熱がかかった場合には、熱によりマイクロカプセル壁に物質透過性が発生することで、或いは、熱により電子受容性化合物の粒子が溶融し、かつ、熱によりマイクロカプセル壁に物質透過性が発生することで、マイクロカプセルに内包された電子供与性染料前駆体と、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物と、が接触して化学反応することで発色する。

[0022] (複合粒子の構造)

本開示の複合粒子の態様としては、例えば、以下で説明する、第1実施形態に係る複合粒子及び第2実施形態に係る複合粒子が挙げられる。

以下、本開示の複合粒子の態様について、図面を参照しながら説明する。図1は、第1実施形態に係る複合粒子の概略図であり、図2は、第2実施形態に係る複合粒子の概略図である。各図面において、同一の符号を用いて示される構成要素は、同一の構成要素であることを意味する。

第1実施形態に係る複合粒子1Aは、図1に示すように、電子受容性化合物の粒子10Aと、電子供与性染料前駆体を内包する複数のマイクロカプセル20Aと、から形成されており、電子受容性化合物の粒子10Aの表面に、電子供与性染料前駆体を内包する複数のマイクロカプセル20Aが付着した構造を有している。

また、第2実施形態に係る複合粒子1Bは、図2に示すように、複数の電子受容性化合物の粒子10Bと、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル20Bと、から形成されており、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル20Bの表面に、複数の電子受容性化合物の粒子10Bが

付着した構造を有している。

第1実施形態に係る複合粒子1A及び第2実施形態に係る複合粒子1Bは、いずれも、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル（20A及び20B）が、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子（10A及び10B）と隣接して存在しているため、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との接触による発色反応が生じやすく、発色性に優れる。

[0023] 本開示の複合粒子において、電子受容性化合物の粒子は、単一の粒子として存在していてもよく、複数の粒子の集合体（例えば、凝集体）として存在していてもよい。

[0024] 本開示の複合粒子では、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着した態様を有していれば、電子受容性化合物の粒子は、電子受容性化合物以外の他の成分の粒子と複合粒子化していてもよい。

他の成分としては、例えば、電子受容性化合物が、フェノール系化合物、ヒドロキシ安息香酸エステル、サリチル酸系化合物等の有機化合物である場合には、吸油性を有する白色顔料、増感剤等が挙げられる。

[0025] 本開示の複合粒子において、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルは、電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着していればよく、電子受容性化合物の粒子の表面に付着しているマイクロカプセルの割合は、特に制限されない。電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルは、電子受容性化合物の粒子の表面の1/4以上に付着していてもよく、1/2以上に付着していてもよく、全体に付着していてもよい。

[0026] 本開示の複合粒子における、電子受容性化合物の粒子の質量に対する電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルの質量の割合（電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルの質量/電子受容性化合物の粒子の質量）は、特に制限されないが、例えば、電子受容性化合物の粒子とマイクロカプセルとの接触性の観点から、0.05~20であることが好ましく、0

、1～10であることがより好ましく、0.2～5であることが更に好ましい。

[0027] 本開示の複合粒子における、電子受容性化合物の粒子の質量に対する電子供与性染料前駆体の質量の割合（電子供与性染料前駆体の質量／電子受容性化合物の粒子の質量）は、例えば、発色性の観点から、0.02～20であることが好ましく、0.05～10であることがより好ましく、0.1～5であることが更に好ましい。

[0028] （複合粒子の物性）

本開示の複合粒子の平均円相当径は、特に制限されないが、例えば、1 μm ～500 μm であることが好ましく、2 μm ～200 μm であることがより好ましく、5 μm ～100 μm であることが更に好ましい。

本開示の複合粒子の平均円相当径が1 μm 以上であると、ハンドリング性がより良好となる。

本開示の複合粒子の平均円相当径が500 μm 以下であると、刺激が微小な部分の解像力がより向上し得る。

[0029] 本開示の複合粒子の平均円相当径は、以下の方法により測定する。

透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）にて観察して得られた複合粒子のTEM像を、画像処理ソフトImageJ（アメリカ国立衛生研究所（NIH：National Institutes of Health）提供）に取り込み、画像処理を施す。より詳細には、数視野のTEM像から任意に選択した5個の複合粒子に関して画像解析を行い、同面積円相当直径を算出する。得られた5個の複合粒子の同面積円相当直径を単純平均（所謂、数平均）することにより、複合粒子の平均円相当径を求める。

[0030] （複合粒子の用途）

本開示の複合粒子は、粒子の形態を有しているため、測定対象の材料と混合又は混練することで、外面のみならず、従来、目視による測定が困難であった内部にかかる圧力、熱等を測定することができる。特に、本開示の複合粒子は、水になじみ難い材料と混合又は混練しやすいという利点を有するた

め、例えば、測定対象の材料が樹脂である場合にも適用可能である。したがって、本開示の複合粒子は、様々なプロセス検討に非常に有用である。

例えば、本開示の複合粒子の一態様は、圧力に対する発色性が優れるため、圧力測定用材料として使用した場合には、圧力によって良好に発色し、かつ、圧力の差に対応した良好な発色（即ち、濃度階調）を得ることができる。したがって、本開示の複合粒子は、圧力測定用材料として好適である。

さらに、本開示の複合粒子の一態様は、熱に対する発色性が優れるため、熱測定用材料として使用した場合には、温度の差に対応した良好な発色（即ち、濃度階調）を得ることができる。したがって、本開示の複合粒子は、熱測定用材料として好適である。

具体的な適用場面としては、錠剤を製造する際の打錠圧、乾燥処理する際の温度分布等の測定、樹脂材料を加熱成形する際の熱分布の測定、樹脂材料を加圧成形する際の圧力分布の測定などが挙げられる。

[0031] <マイクロカプセル>

マイクロカプセルは、カプセル壁とカプセル壁に内包されている成分（以下、「カプセル内包物」ともいう。）とからなる。

以下、カプセル壁及びカプセル内包物について、詳細に説明する。

[0032] (カプセル壁)

マイクロカプセルのカプセル壁としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンポリウレア等が挙げられる。

カプセル壁としては、保存安定性の観点から、イソシアネート化合物と有機溶媒とを用いて得られるポリマーが好ましく、ウレタン結合及びウレア結合の少なくとも一方の結合を有する高分子がより好ましく、ポリウレタンポリウレアが更に好ましい。

[0033] (カプセル内包物)

—電子供与性染料前駆体—

マイクロカプセルは、電子供与性染料前駆体を内包する。

電子供与性染料前駆体としては、電子を供与して、或いは、酸等のプロトン（水素イオン； H^+ ）を受容して発色する性質を有するものであれば、特に制限なく使用することができ、無色であることが好ましい。

特に、電子供与性染料前駆体としては、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、後述する電子受容性化合物と接触した場合に、これらの部分骨格が開環又は開裂する無色の化合物が好ましい。

電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物、ピリジン系化合物、ピラジン系化合物等の化合物が挙げられる。

これらの化合物の詳細については、特開平5-257272号公報の記載を参照することができる。

[0034] マイクロカプセルは、電子供与性染料前駆体を1種のみ内包していてもよく、色相調整等の観点から、2種以上内包していてもよい。

[0035] マイクロカプセルにおける電子供与性染料前駆体の内包率は、例えば、発色性の観点から、マイクロカプセルの内包物の全質量に対して、1質量%~100質量%であることが好ましく、5質量%~99質量%であることがより好ましく、10質量%~98質量%であることが更に好ましい。

[0036] ー溶媒ー

マイクロカプセルは、溶媒（所謂、オイル成分）を内包していてもよい。

溶媒としては、感熱記録紙、感圧複写紙等の用途において、オイル成分として公知の化合物を用いることができる。

溶媒の例としては、ジイソプロピルナフタレン等のアルキルナフタレン系化合物、1-フェニル-1-キシリルエタン等のジアリールアルカン系化合物、イソプロピルビフェニル等のアルキルビフェニル系化合物、トリアリー

ルメタン系化合物、アルキルベンゼン系化合物、ベンジルナフタレン系化合物、ジアリールアルキレン系化合物、アリアルインダン系化合物等の芳香族炭化水素；フタル酸ジブチル、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素；大豆油、コーン油、綿実油、菜種油、オリーブ油、ヤシ油、ひまし油、魚油等の天然動植物油；鉱物油等の天然物高沸点留分などが挙げられる。

[0037] マイクロカプセルが溶媒を内包する場合、溶媒を1種のみ内包していてもよく、2種以上内包していてもよい。

[0038] マイクロカプセルにおける溶媒の内包率は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、複合粒子を圧力測定に使用する場合、マイクロカプセルにおける溶媒の内包率は、マイクロカプセル内包物の全質量に対して、5質量%～90質量%の範囲とすることができる。

例えば、複合粒子を熱測定に使用する場合、マイクロカプセルにおける溶媒の内包率は、マイクロカプセル内包物の全質量に対して、0質量%～70質量%の範囲とすることができる。

[0039] ー他の成分ー

マイクロカプセルは、電子供与性無色染料、及び任意成分である溶媒以外の他の成分を内包していてもよい。

他の成分としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、ワックス、臭気抑制剤等の各種添加剤、補助溶媒などが挙げられる。なお、補助溶媒については後述する。

マイクロカプセルにおける添加剤の種類及び内包率は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

[0040] 本開示の複合粒子におけるマイクロカプセルの平均一次粒径は、特に制限されないが、例えば、0.1 μm 以上1000 μm 未満とすることができる。

本開示の複合粒子におけるマイクロカプセルの平均一次粒径は、具体的には、以下の方法により測定される。

まず、複合粒子を、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）を用いて観察し、任意の100個のマイクロカプセルを選択する。選択した個々のマイクロカプセルを観察し、粒径を計測して、平均値を算出する。

[0041] 本開示の複合粒子におけるマイクロカプセルの数平均壁厚は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

本開示の複合粒子におけるマイクロカプセルの数平均壁厚は、カプセルの壁材の種類、カプセル内包物の内包量、カプセルの粒径等の種々の条件に依存するが、例えば、10nm～1000nmの範囲とすることができる。

[0042] 本開示でいう、「マイクロカプセルの数平均壁厚」とは、マイクロカプセルのカプセル粒子を形成する樹脂膜（所謂、カプセル壁）の厚み（単位：nm）を指し、「数平均壁厚」とは、5個のマイクロカプセルの個々のカプセル壁の厚み（単位：nm）を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）により求めて平均した値をいう。

[0043] 本開示の複合粒子におけるマイクロカプセルの数平均壁厚は、具体的には、以下の方法により測定される。

まず、複合粒子の分散液を得る。得られた複合粒子の分散液を任意の支持体上に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する。得られた塗布膜の断面切片を形成し、形成された断面を、SEMを用いて観察し、任意の5個のマイクロカプセルを選択する。選択した個々のマイクロカプセルの断面を観察し、カプセル壁の厚みを計測して、平均値を算出する。

[0044] マイクロカプセルの壁厚（カプセル壁の厚み）は、下記の式で表されるように、カプセル壁及び内包物とマイクロカプセルの粒径との関係に支配され、マイクロカプセルの粒径（平均一次粒径）、カプセル壁の密度（壁密度）、マイクロカプセルに内包される溶質、溶媒及び補助溶媒の量、マイクロカプセルに内包される溶質、溶媒及び補助溶媒の密度、壁材の量（壁材量）等により調整が可能である。

具体的には、例えば、マイクロカプセルに内包される溶質、溶媒及び補助

溶媒（即ち、内包物）の量を増やすことにより、カプセル壁を薄厚に調整することができる。

[0045] [数1]

$$\delta = D \times 10^3 / 2 \times \{ [(S \times \rho + W \times \gamma \times G) / (S \times \rho)]^{1/3} - 1 \}$$

δ	カプセル壁の厚み	[nm]
D	マイクロカプセルの粒径	[μm]
S	マイクロカプセルに内包される溶質、溶媒及び補助溶媒の量	[kg]
ρ	壁密度	[kg/L]
W	壁材量	[kg]
γ	反応率	[—]
G	マイクロカプセルに内包される溶質、溶媒及び補助溶媒の密度	[kg/L]

[0046] 本開示の複合粒子におけるマイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、複合粒子を圧力測定に使用する場合、マイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、0.1 μm ~ 200 μm の範囲とすることができる。

例えば、複合粒子を熱測定に使用する場合、マイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、0.1 μm ~ 10 μm の範囲とすることができる。

[0047] 本開示において、「マイクロカプセルの体積標準のメジアン径」とは、マイクロカプセル全体について、体積累計が50%となる粒子径を閾値として2つに分けた場合に、大径側と小径側での粒子の体積の合計が等量となる径をいう。

[0048] 本開示の複合粒子におけるマイクロカプセルの体積標準のメジアン径は、具体的には、以下の方法により測定される。

まず、複合粒子の分散液を得る。得られた複合粒子の分散液を任意の支持体上に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する。得られた塗布膜の表面を光学顕微鏡により150倍の倍率で撮影し、2cm×2cmの範囲にある全ての複合粒子におけるマイクロカプセルの大きさを計測して算出する。

[0049] <電子受容性化合物>

電子受容性化合物としては、活性白土、酸性白土、アタパルジャイト、ゼオライト、ベントナイト、カオリン等の粘土物質、フェノール系化合物、ヒ

ドロキシ安息香酸エステルなどが挙げられる。

これらの中でも、電子受容性化合物としては、活性白土、酸性白土、カオリン、フェノール系化合物（例えば、ビスフェノール系化合物）、サリチル酸系化合物、及びヒドロキシ安息香酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、活性白土、ビスフェノール系化合物、及びサリチル酸系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0050] 電子受容性化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔別名:ビスフェノールA〕、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〔別名:ビスフェノールAF〕、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3, 5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸及びその多価金属塩、3, 5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸及びその多価金属塩、3- α , α -ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。

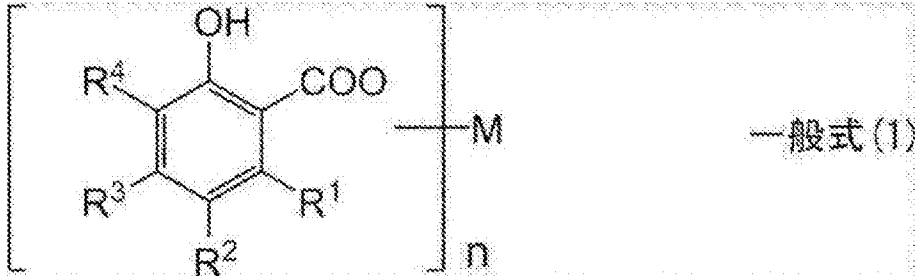
[0051] 例えば、本開示の複合粒子を圧力測定に用いる場合には、複合粒子の発色性がより優れるとの観点から、電子受容性化合物としては、活性白土がより好ましい。

また、例えば、本開示の複合粒子を熱測定に用いる場合には、複合粒子の発色性がより優れるとの観点から、電子受容性化合物としては、下記の一般式(1)で表される化合物がより好ましい。

一般式(1)で表される化合物は、例えば、カプセル壁のガラス転移温度

(T_g) を下げる効果が小さく、小さな温度差に対して小さな変化を発現し得るので、小さい温度差に対応した発色濃度の差を表すことができるという利点を有する。

[0052] [化2]



[0053] 一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アルキル基、又はアリール基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、隣接する2つは、互いに結合して環構造を形成していてもよい。 M は、 n 価の金属原子を表し、 n は、1～3の整数を表す。

[0054] 一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、又は R^4 で表されるアルキル基は、無置換でもよく、置換基を有していてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、又は R^4 で表されるアルキル基の炭素数は、1～8であることが好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、又は R^4 で表されるアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよく、環状でもよく、更にフェニル基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、又は R^4 で表されるアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 t -ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、又は R^4 で表されるアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状の構造を有し、かつ、炭素数が1～4（但し、置換基の炭素数を含まない。）であるものがより好ましい。

[0055] R^1 、 R^2 、 R^3 、又は R^4 で表されるアリール基は、無置換でもよく、置換

基を有していてもよい。R¹、R²、R³、又はR⁴で表されるアリール基は、炭素数が3～6（但し、置換基の炭素数を含まない。）の3員環、4員環、5員環、又は6員環であることが好ましく、ヘテロ原子を有していてもよい。

R¹、R²、R³、又はR⁴で表されるアリール基の例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基等が挙げられる。

R¹、R²、R³、又はR⁴で表されるアリール基は、炭素数が6～8（但し、置換基の炭素数を含まない。）の6員環のアリール基であることがより好ましい。

[0056] R¹、R²、R³、又はR⁴で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0057] アミノ基、カルバモイル基、アルキル基、及びアリール基が更に有し得る置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホニル基、アルキル基、アリール基等における置換基の炭素数は1～8であることが好ましい。

[0058] より好ましい態様は、R¹、R²、R³、及びR⁴が、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す態様である。

R¹、R²、R³、及びR⁴のより好ましい組み合わせとしては、R¹が水素原子であり、R²がフェニル基を有する炭素数2又は3のアルキル基（フェニル基の炭素数を含めると炭素数8又は9）であり、R³が水素原子であり、R⁴がフェニル基を有する炭素数2又は3のアルキル基（フェニル基の炭素数を含めると炭素数8又は9）である。

[0059] 一般式（1）中のMは、n個の金属原子を表し、nは1～3の整数を表す。

Mとしては、ナトリウム原子、カリウム原子、銅原子、アルミニウム原子、カルシウム原子、亜鉛原子等が挙げられる。

これらの中でも、Mは、多価の金属原子、即ち、2価以上の金属原子であることが好ましく、アルミニウム原子、カルシウム原子、又は亜鉛原子であることがより好ましく、亜鉛原子であることが更に好ましい。

[0060] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、4-ペンタデシルサリチル酸、3,5-ビス(α -メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ(*tert*-オクチル)サリチル酸、5- α -(*p*- α -メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3- α -メチルベンジル-5-*tert*-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等の、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅等の塩などが挙げられる。

[0061] 電子受容性化合物の粒子の形状としては、特に制限されず、例えば、球状、楕円状、方体状、針状、不定形状等のいずれの形状であってもよい。電子受容性化合物の粒子が複数の粒子の集合体である場合も同様である。

[0062] 本開示の複合粒子における電子受容性化合物の粒子の平均円相当径は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、複合粒子を圧力測定に使用する場合、電子受容性化合物の粒子の平均円相当径は、0.1 μm ~50 μm の範囲とすることができる。

例えば、複合粒子を熱測定に使用する場合、電子受容性化合物の粒子の平均円相当径は、0.1 μm ~10 μm の範囲とすることができる。

[0063] 電子受容性化合物の粒子の平均円相当径は、以下の方法により測定する。

透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察して得られた電子受容性化合物の粒子のTEM像を、画像処理ソフトImageJ(アメリカ国立衛生研究所提供)に取り込み、画像処理を施す。より詳細には、数視野のTEM像から任意に選択した5個の電子受容性化合物の粒子に関して画像解析を行い、同面積円相当直径を算出する。得られた5個の電子受容性化合物の粒子の同面積円相当直径を単純平均(所謂、数平均)することにより、電子受容性化合物

の粒子の平均円相当径を求める。

[0064] 本開示の複合粒子は、電子受容性化合物を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

[0065] また、本開示の複合粒子中における電子受容性化合物の含有量は、特に制限されないが、例えば、発色濃度の観点から、電子供与性染料前駆体100質量部に対して、30質量部～3000質量部であることが好ましく、50質量部～1500質量部であることがより好ましい。

[0066] [刺激応答性複合粒子の製造方法]

本開示の刺激応答性複合粒子の製造方法は、既述の刺激応答性複合粒子を製造することができれば、特に制限されるものではない。

本開示の刺激応答性複合粒子の製造方法としては、既述の刺激応答性複合粒子を得やすく、かつ、得られる刺激応答性複合粒子の発色性がより優れるとの観点から、以下で説明する、第1の実施形態の刺激応答性複合粒子の製造方法（以下、「第1の実施形態の製造方法」ともいう。）が好ましい。

以下、第1の実施形態の製造方法における各工程について詳細に説明する。なお、各工程で用いる成分の種類及び好ましい態様については、「刺激応答性複合粒子」の項に記載したとおりであるため、ここでは説明を省略する場合がある。

[0067] [第1の実施形態の製造方法]

第1の実施形態の製造方法は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを含有する液を、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する工程（以下、「造粒工程」ともいう。）を有する。

[0068] <造粒工程>

造粒工程は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを含有する液（以下、単に「マイクロカプセル含有液」ともいう。）を、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する工程である。

造粒工程では、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる、本開示の刺激応答性複合粒子が造粒される。

[0069] 電子受容性化合物の粒子の表面に付与するマイクロカプセル含有液の量は、電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが付着した形態の粒子が得られる量であれば、特に制限されない。

電子受容性化合物の粒子の表面に付与するマイクロカプセル含有液の量は、特に制限されないが、例えば、発色性の観点から、マイクロカプセル含有液に内包される電子供与性染料前駆体の質量が、電子受容性化合物の粒子の質量に対して、0.03倍～3倍の範囲であることが好ましく、0.05倍～2倍の範囲であることがより好ましい。

[0070] マイクロカプセル含有液は、電子受容性化合物の粒子の表面に付与できればよく、マイクロカプセル含有液の付与対象は、電子受容性化合物からなる単一の粒子であってもよく、電子受容性化合物からなる単一の粒子が複数集合した集合体であってもよく、電子受容性化合物からなる単一の粒子と、電子受容性化合物以外の他の成分の粒子と、の複合粒子であってもよい。

電子受容性化合物の粒子が微粒子の場合には、あらかじめ電子受容性化合物の粒子を、造粒機を用いて顆粒化したもの、即ち、複数の粒子の集合体を、マイクロカプセル含有液の付与対象とすることが好ましい。

また、電子受容性化合物が、フェノール系化合物、ヒドロキシ安息香酸エステル、サリチル酸系化合物等の有機化合物である場合には、電子受容性化合物の粒子と、吸油性を有する白色顔料、増感剤等の他の成分の粒子とを造粒機を用いて顆粒化したもの、即ち、電子受容性化合物の粒子と他の成分の粒子との複合粒子を、マイクロカプセル含有液の付与対象としてもよい。

電子受容性化合物以外の他の成分の詳細は、既述のとおりである。

[0071] マイクロカプセル含有液を電子受容性化合物の粒子の表面に付与する方法としては、例えば、造粒機を用いる方法が挙げられる。造粒機を用いて、電

子受容性化合物の粒子の表面にマイクロカプセル含有液を付与する方法は、特に制限されず、電子受容性化合物の量、電子受容性化合物の物理的強度等に応じて、適宜設定することができる。

[0072] マイクロカプセル含有液を電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する方法としては、流動層造粒法、スプレードライ法、攪拌造粒法等が挙げられる。

これらの中でも、マイクロカプセル含有液を電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する方法としては、流動層造粒法が好ましい。

流動層造粒法によれば、電子受容性化合物の粒子を空気で流動させることで、電子受容性化合物の粒子に対し各方向から均一にマイクロカプセル含有液を付与することができ、かつ、溶媒等の揮発成分の除去を電子受容性化合物の粒子へのマイクロカプセル含有液の付与と一括して行うことができる。

[0073] 流動層造粒法としては、転動流動層造粒法、噴流流動層造粒法、ワースター流動層造粒法、機械攪拌複合型流動層造粒法等が挙げられる。

流動層造粒法に使用できる造粒機としては、流動層造粒機、転動流動層造粒機、噴流流動層造粒機、機械攪拌複合型流動層造粒機等が挙げられる。

造粒機の実例としては、パウレック（株）の流動層造粒機（型式：FD-MP-01）、フロイント産業（株）のフローコーター（型式：FL-1）等が挙げられる。

[0074] 造粒機に供給される気体の給気温度としては、例えば、30℃～150℃であることが好ましく、40℃～120℃であることがより好ましく、50℃～100℃であることが更に好ましい。

[0075] マイクロカプセル含有液を電子受容性化合物の粒子の表面に付与する際の速度及び時間は、特に制限されず、例えば、マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの含有量、マイクロカプセル含有液の粘度等に応じて、適宜設定することができる。

[0076] 造粒工程を経て得られた刺激応答性複合粒子中に残留する水等の溶媒の量は、特に制限されず、例えば、刺激応答性複合粒子の用途に応じて、適宜設

定することができる。

[0077] <その他の工程>

第1の実施形態の製造方法は、造粒工程の前に、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを形成する工程（以下、「マイクロカプセル形成工程」ともいう。）を有することが好ましい。

[0078] (マイクロカプセル形成工程)

マイクロカプセル形成工程では、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを形成する。

マイクロカプセル形成工程は、電子供与性染料前駆体及び壁材を含む油相を、水性媒体を含む水相に分散させて乳化液を調製する工程（以下、「乳化工程」ともいう。）と、マイクロカプセルの壁（即ち、カプセル壁）を形成する壁材を油相と水相との界面で重合させてカプセル壁を形成し、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを形成する工程（以下、「カプセル化工程」ともいう。）と、を含むことが好ましい。

[0079] -乳化工程-

乳化工程では、電子供与性染料前駆体及び壁材を含む油相を、水性媒体を含む水相に分散させることにより、乳化液を調製することができる。

油相は、電子供与性染料前駆体及び壁材を少なくとも含む。

電子供与性染料前駆体の詳細は、既述のとおりである。

[0080] カプセル壁を形成する壁材としては、イソシアネート化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。これらの中でも、壁材としては、イソシアネート化合物が好ましく、1分子内に2以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物がより好ましい。

[0081] イソシアネート化合物としては、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'

’-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4’-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4, 4’-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4’-ジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン及び1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

以上では、2官能のイソシアネート化合物であるジイソシアネート化合物を例示したが、壁材としては、これらに類推される3官能のイソシアネート化合物であるトリイソシアネート化合物、4官能のイソシアネート化合物であるテトライソシアネート化合物等であってもよい。

また、壁材としては、上記のイソシアネート化合物と、エチレングリコール系化合物、若しくは、ビスフェノール系化合物等の2官能アルコール、又はフェノールと、の付加物も挙げられる。

[0082] イソシアネート化合物を用いた縮合体、重合体、又は付加体の例としては、上記の2官能のイソシアネート化合物の3量体であるビューレット体又はイソシアヌレート体、トリメチロールプロパン等のポリオールと2官能のイソシアネート化合物との付加体として多官能とした化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物の重合体、リジントリイソシアネート等が挙げられる。

イソシアネート化合物については、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行(1987))に記載されている。

[0083] 上記の中でも、カプセル壁を形成する壁材は、3官能以上のイソシアネート化合物を含むことが好ましい。

3官能以上のイソシアネート化合物としては、3官能以上の芳香族イソシアネート化合物、3官能以上の脂肪族イソシアネート化合物等が挙げられる。

3官能以上のイソシアネート化合物としては、2官能のイソシアネート化合物（分子中に2つのイソシアネート基を有する化合物）と分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物（3官能以上のポリオール、ポリアミン、ポリチオール等）とのアダクト体（付加物）として3官能以上としたイソシアネート化合物（アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物）、2官能のイソシアネート化合物の3量体（ビウレット型又はイソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物）等が好ましい。

3官能以上のイソシアネート化合物としては、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート又はキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、ビウレット体、イソシアヌレート体等であってもよい。

[0084] アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物としては、上市されている市販品を用いてもよい。

アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品の例としては、三井化学（株）のタケネート（登録商標）D-102、D-103、D-103H、D-103M2、P49-75S、D-110N、D-120N（イソシアネート価=3.5mmol/g）、D-140N、D-160N、住化バイエルウレタン（株）のデスモジュール（登録商標）L75、UL57SP、日本ポリウレタン（株）のコロネート（登録商標）HL、HX、L、旭化成（株）のP301-75E、DIC（株）のバーノック（登録商標）D-750等が挙げられる。

これらの中でも、アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物としては、三井化学（株）のタケネート（登録商標）D-110N、D-120N

、D-140N、及びD-160Nからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0085] イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物としては、上市されている市販品を用いてもよい。

イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品の例としては、三井化学(株)のタケネート(登録商標)D-127N、D-170N、D-170HN、D-172N、D-177N、コベストロジャパン(株)のスミジュールN3300、デスマジュール(登録商標)N3600、N3900、Z4470BA、日本ポリウレタン工業(株)のコロネート(登録商標)HX、HK、旭化成(株)のデュラネート(登録商標)TPA-100、TKA-100、TSA-100、TSS-100、TLA-100、TSE-100等が挙げられる。

ビウレット型の3官能以上のイソシアネート化合物としては、上市されている市販品を用いてもよい。

ビウレット型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品の例としては、三井化学(株)のタケネート(登録商標)D-165N、NP1100、コベストロジャパン(株)のデスマジュール(登録商標)N3200、旭化成(株)のデュラネート(登録商標)24A-100等が挙げられる。

[0086] 油相は、必要に応じて、溶媒、添加剤等を含んでもよい。

溶媒及び添加剤の詳細は、既述のとおりである。

また、油相は、壁材の油相への溶解性を高める観点から、補助溶媒を含んでもよい。なお、補助溶媒には、既述の溶媒(所謂、オイル成分)は含まれない。

補助溶媒としては、メチルエチルケトン等のケトン系化合物、酢酸エチル等のエステル系化合物、イソプロピルアルコール等のアルコール系化合物などが挙げられる。なお、補助溶媒は、沸点が130℃以下であることが好ましい。

[0087] 水相は、水性媒体を含み、かつ、乳化剤を含むことが好ましい。

水性媒体としては、例えば、水、アルコール、及び水とアルコールとの混合液が挙げられ、好ましくは水である。

水としては、特に制限されず、例えば、イオン交換水が挙げられる。

[0088] 乳化剤には、分散剤若しくは界面活性剤、又はこれらの組み合わせが含まれる。

分散剤としては、ポリビニルアルコール及びその変性物、ポリアクリル酸アミド及びその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉及びその誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

これらの中でも、分散剤としては、ポリビニルアルコールが好ましい。

分散剤は、壁材と反応しない又は極めて反応し難いものが好ましく、分子鎖中に反応性のアミノ基を有する分散剤（例えば、ゼラチン）を用いる場合には、予め反応性を失わせる処理を施すことが好ましい。

[0089] 界面活性剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。

界面活性剤の例としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

[0090] 水相が乳化剤を含む場合、乳化剤を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

なお、乳化剤は、水相に含まれていることが好ましいが、油相に含まれていてもよい。

[0091] 水相は、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤等の他の成分を含んでいてもよい。

[0092] 第1の実施形態の製造方法における、油相に含まれる成分（以下、「油相成分」ともいう。）及び水相に含まれる成分（以下、「水相成分」ともいう

。)から溶媒、補助溶媒及び水性媒体を除いた成分の全量（以下、「全固形分量」ともいう。）が、製造されるマイクロカプセルの全固形分量に対応する。

油相中における電子供与性染料前駆体の含有率は、特に制限されず、例えば、上記全固形分量に対して、5質量%～95質量%とすることができる。

油相中における壁材の含有率は、特に制限されず、マイクロカプセルの大きさ、壁厚等に鑑みて、適宜設定される。油相中における壁材の含有率は、例えば、上記全固形分量に対して、5質量%～80質量%とすることができる。

油相中における溶媒の含有率は、特に制限されず、油相中に含まれる成分の種類、量等により、適宜設定することができる。油相中における溶媒の含有率は、例えば、上記全固形分量に対して、0質量%～80質量%とすることができる。

油相中における補助溶媒の含有率は、特に制限されず、油相成分中に含まれる壁材の種類、量等により、適宜設定することができる。油相が補助溶媒を含む場合、油相中における補助溶媒の含有量は、例えば、壁材100質量部に対して、0質量部を超えて500質量部とすることができる。

油相が添加剤を含む場合、油相中における添加剤の含有率は、特に制限されず、添加剤の種類等により、適宜設定することができる。

[0093] 水相中における水性媒体の含有率は、特に制限されず、水相中に含まれる成分の種類、量等により、適宜設定される。

水相中における乳化剤の含有率は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、複合粒子を圧力測定に使用する場合、水相中における乳化剤の含有率は、油相成分及び水相成分の全質量に対して、1質量%～40質量%の範囲とすることができる。

例えば、複合粒子を熱測定に使用する場合、水相中における乳化剤の含有率は、油相成分及び水相成分の全質量に対して、2質量%～50質量%の範

用とすることができる。

[0094] 油相を水相に分散させて乳化液を調製する方法としては、特に制限されず、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置（例えば、分散機）を用いる方法が挙げられる。

[0095] 水相成分の量に対する油相成分の量（油相成分の量／水相成分の量）は、質量基準で、0.1～1.5であることが好ましく、0.2～1.2であることがより好ましく、0.4～1.0であることが更に好ましい。

水相成分の量に対する油相成分の量が上記の範囲内であると、乳化液の粘度を適度に保持することができ、製造適性に優れ、かつ、乳化液の安定性が優れたものとなる。

[0096] ーカプセル化工程ー

カプセル化工程では、マイクロカプセルの壁（即ち、カプセル壁）を形成する壁材を油相と水相との界面で重合させてカプセル壁を形成することにより、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを形成する。マイクロカプセルは、マイクロカプセルを含有する液（即ち、マイクロカプセル含有液）の形態で得られる。

[0097] 重合は、乳化液中の油相に含まれる壁材を水相との界面で重合反応させることであり、好ましくは加熱下で行われる。

重合温度は、壁材の種類等によって異なるが、通常は40℃～100℃であり、50℃～80℃が好ましい。

重合時間についても、壁材の種類等によって異なるが、通常は0.5時間～10時間程度であり、1時間～5時間程度が好ましい。

重合温度が高い程、重合時間を短くすることはできるが、高温で分解するおそれのある内包物又は壁材を使用する場合には、低温で作用する重合開始剤を選択して、比較的低温で重合させることが好ましい。

例えば、壁材としてシランカップリング剤を用いる場合には、重合温度は、好ましくは15℃～40℃であり、より好ましくは20℃～30℃であり

、重合時間は、好ましくは1時間～40時間であり、より好ましくは5時間～30時間である。

[0098] 重合中にマイクロカプセル同士の凝集を防止するために、水性媒体（水、酢酸水溶液等）を更に加えてマイクロカプセル同士の衝突確率を下げるのが好ましい。また、十分な攪拌を行うことも好ましい。また、重合中にあらためて凝集防止用の分散剤を添加してもよい。さらに、必要に応じて、ニグロシン等の荷電調節剤、又はその他任意の補助剤を添加してもよい。補助剤は、カプセル壁を形成する際、又は任意の時点で添加可能である。

[0099] マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルは、平均一次粒径が0.1 μm 以上1000 μm 未満であることが好ましい。

マイクロカプセルの平均一次粒径は、乳化工程における分散条件等の変更により調整することができる。

マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの粒径は、任意の測定機器、例えば、日機装（株）のマイクロトラックMT3300EXIIを用いて測定することができる。

[0100] マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、複合粒子を圧力測定に使用する場合、マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、1 μm ～100 μm の範囲とすることができる。

例えば、複合粒子を熱測定に使用する場合、マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、0.1 μm ～10 μm の範囲とすることができる。

マイクロカプセルの体積標準のメジアン径は、乳化工程における分散条件等の変更により制御することができる。

[0101] マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの体積標準のメジアン径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて測定される。レーザー回

折・散乱式粒度分布測定装置としては、例えば、マイクロトラックMT3300EXII（日機装（株））を用いることができる。但し、測定装置は、これに限定されない。

[0102] マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの数平均壁厚は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの数平均壁厚は、10nm～1000nmの範囲とすることができる。

マイクロカプセルの数平均壁厚は、既述したとおり、マイクロカプセルの粒径、カプセル壁の密度（壁密度）、マイクロカプセル内の溶媒及び補助溶媒の量、マイクロカプセル内の溶媒及び補助溶媒の密度、マイクロカプセル内の壁材の量（壁材量）等により調整が可能である。

[0103] マイクロカプセル含有液中のマイクロカプセルの数平均壁厚は、以下の方法により測定される。

まず、マイクロカプセル含有液を任意の支持体上に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する。得られた塗布膜の断面切片を形成し、形成された断面を、SEMを用いて観察し、任意の5個のマイクロカプセルを選択する。選択した個々のマイクロカプセルの断面を観察し、カプセル壁の厚みを計測して、平均値を算出する。

[0104] [第2の実施形態の製造方法]

既述の第1の実施形態の製造方法以外の他の実施形態の製造方法としては、例えば、以下に示す第2の実施形態の製造方法が挙げられる。

以下、第2の実施形態の製造方法における各工程について詳細に説明する。なお、各工程で用いる成分の種類及び好ましい態様については、「刺激応答性複合粒子」の項に記載したとおりであるため、ここでは説明を省略する。

[0105] 第2の実施形態の製造方法は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子と、を含有する液を噴霧して乾燥させる工程（以下、「噴霧乾燥工程」ともい

う。)を含む刺激応答性複合粒子の製造方法である。

[0106] <噴霧乾燥工程>

噴霧乾燥工程は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子と、を少なくとも含有する液（以下、「スプレー液」ともいう。）を噴霧して乾燥させる工程である。

噴霧乾燥工程では、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる、本開示の刺激応答性複合粒子が造粒される。

[0107] スプレー液は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル及び電子受容性化合物以外に、必要に応じて、増感剤、吸油性顔料、紫外線吸収剤等の他の成分を含有してもよい。

[0108] スプレー液中におけるマイクロカプセルの含有率は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、複合粒子を圧力測定に使用する場合、スプレー液中におけるマイクロカプセルの含有率は、スプレー液の全質量に対して、2質量%～40質量%の範囲とすることができる。

例えば、複合粒子を熱測定に使用する場合、スプレー液中におけるマイクロカプセルの含有率は、スプレー液の全質量に対して、1質量%～30質量%の範囲とすることができる。

[0109] スプレー液中における電子受容性化合物の粒子の含有率は、特に制限されず、複合粒子の用途に応じて、適宜設定することができる。

例えば、複合粒子を圧力測定に使用する場合、スプレー液中における電子受容性化合物の粒子の含有率は、スプレー液の全質量に対して、3質量%～40質量%の範囲とすることができる。

例えば、複合粒子を熱測定に使用する場合、スプレー液中における電子受容性化合物の粒子の含有率は、スプレー液の全質量に対して、2質量%～30質量%の範囲とすることができる。

[0110] スプレー液の固形分濃度は、特に制限されず、例えば、5質量%～50質量%であることが好ましい。

[0111] スプレー液の温度は、特に制限されず、例えば、スプレー液に含有させる各成分の種類及び量に応じて、適宜設定される。

[0112] スプレー液を噴霧して乾燥させる方法としては、特に制限されず、公知の噴霧乾燥機（所謂、スプレードライヤ）を用いる方法が挙げられる。

噴霧乾燥機の具体例としては、大川原加工機（株）のディスク式スプレードライヤ（型式：L-8i型）が挙げられる。

[0113] スプレー液の噴霧速度は、特に制限されず、例えば、スプレー液の粘度等に応じて、適宜設定される。

乾燥温度としては、例えば、30℃～150℃であることが好ましく、40℃～100℃であることがより好ましい。

[0114] <その他の工程>

第2の実施形態の製造方法は、噴霧乾燥工程の前に、既述の電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを形成する工程（即ち、マイクロカプセル形成工程）を有することが好ましい。

マイクロカプセル形成工程については、「第1の実施形態の製造方法」の項に記載したとおりであるため、ここでは説明を省略する。

マイクロカプセル形成工程にて得られたマイクロカプセル含有液と、電子受容性化合物の粒子と、を混合し、得られた混合物を、噴霧乾燥工程におけるスプレー液として使用することができる。

[0115] なお、本開示の刺激応答性複合粒子の製造方法としては、刺激に対してより高い応答性を有し、かつ、より優れた発色性を示す刺激応答性複合粒子が得られるとの観点から、既述の第1の実施形態の製造方法がより好ましい。

実施例

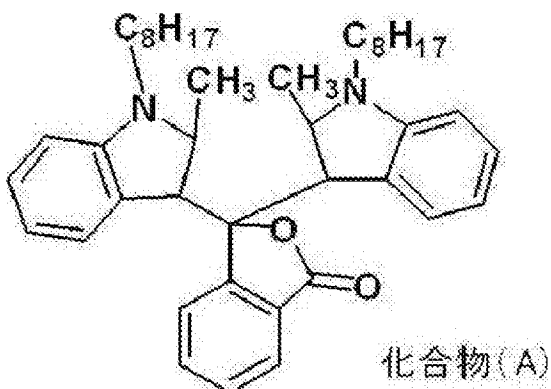
[0116] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」及び「部」は質量基準である。

[0117] <実施例 1 >

－電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液の調製－

直鎖アルキルベンゼン（商品名：グレードアルケンL、JXエネルギー（株）；溶媒）57部に、電子供与性染料前駆体である下記の化合物（A）（インドリルフタリド系化合物）20部を溶解し、溶液Aを得た。次に、合成イソパラフィン（商品名：IPソルベント1620、イソパラフィン系溶媒、出光興産（株）；溶媒（オイル））15部と、酢酸エチル（補助溶媒）1.2部に溶解したN, N, N', N'－テトラキス（2－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン（商品名：アデカポリエーテルEDP-300、（株）アデカ；壁材）0.2部と、を攪拌している溶液Aに加えて溶液Bを得た。次いで、酢酸エチル（補助溶媒）3部に溶解したトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物（商品名：バーノック（登録商標）D-750（3官能イソシアネート）、DIC（株）；壁材）1.2部を、攪拌している溶液Bに加えて溶液C（油相）を得た。次いで、水140部に、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-205、（株）クラレ；分散剤）9部を溶解した溶液（水相）中に、上記にて得られた溶液Cを加えて混合し、得られた混合液を乳化した。得られた乳化液に水340部を加え、攪拌しながら70℃まで加温し、1時間攪拌した後、冷却した。冷却後の液に、更に、水を加えて濃度を調整し、固形分濃度20%の電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。

[0118] [化3]



[0119] 電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、 $8\ \mu\text{m}$ であった。

なお、実施例において、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（製品名：マイクロトラックMT3300EXII、日機装（株））を用いて測定した。

[0120] ー複合粒子の作製ー

電子受容性化合物である活性白土（商品名：シルトンNCP、酸性白土を硫酸にて熱処理したもの、水澤化学工業（株））20部を流動層造粒機（型式：FDMP-01、（株）パウレック）に仕込んだ。次いで、流動層造粒機の給気温度を 80°C に、かつ、排気温度を $30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ に調整し、上記にて得られた電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液80部を流動層造粒機内に噴霧した。噴霧後、乾燥を行うことにより、実施例1の複合粒子を得た。

[0121] 得られた実施例1の複合粒子の平均円相当径は、 $30\ \mu\text{m}$ であった。

なお、実施例において、複合粒子の平均円相当径は、以下の方法により測定した。

透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察して得られた複合粒子のTEM像を、画像処理ソフトImageJ（アメリカ国立衛生研究所提供）に取り込み、画像処理を施した。より詳細には、数視野のTEM像から任意に選択した5個の複合粒子に関して画像解析を行い、同面積円相当直径を算出した。得られた5個の複合粒子の同面積円相当直径を単純平均（所謂、数平均）することにより、複合粒子の平均円相当径を求めた。

[0122] 得られた実施例1の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である活性白土の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例1の複合粒子に対して、 10MPa の圧力を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0123] <評価>

—加圧による発色性評価—

ポリエチレン（PE）ペレット100部と、実施例1の複合粒子50部と、を混合し、混合物を得た。

次いで、得られた混合物を金型に充填し、150℃にて加熱成形した。金型から成形体を取り出し、成形体の表面の発色部の濃度を、分光濃度計（製品名：X-Rite 504、X-Rite社）を用いて測定した。

成形体の表面の最大発色部の濃度（即ち、最大発色濃度）から最小発色部の濃度（即ち、最小発色濃度）を減算して濃度差（「Δ発色濃度」ともいう。）を算出し、下記の評価基準に従い、複合粒子の加圧による発色性を評価した。結果を表1に示す。

Δ発色濃度は、数値が高いほど、複合粒子が加圧に対して優れた応答性を有し、発色性に優れることを示す。「A」又は「B」であれば実用上問題がない。

[0124] ～評価基準～

A：Δ発色濃度が0.5以上である。

B：Δ発色濃度が0.1以上0.5未満である。

C：Δ発色濃度が0.1未満である。

[0125] <実施例2>

実施例1において、電子供与性染料前駆体である「化合物（A）」を「化合物（B）：2'-メチル-6'-(N-ポートリル-N-エチルアミノ)スピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-[9H]キサントレン]-3-オン」に代えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、固形分濃度20%の電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。

得られた電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、8μmであった。

[0126] 次いで、得られた電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を用いて、実施例1と同様の操作を行い、実施例2の複合粒子を得た。得られた実施

例2の複合粒子を用いて、実施例1と同様の操作を行い、加圧による発色性評価を行った。結果を表1に示す。

[0127] なお、得られた実施例2の複合粒子の平均円相当径は、 $30\ \mu\text{m}$ であった。

得られた実施例2の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である活性白土の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例2の複合粒子に対して、 $10\ \text{MPa}$ の圧力を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0128] <実施例3>

実施例1において、電子受容性化合物である「活性白土」を「3,5-ビス(α -メチルベンジル)サリチル酸亜鉛」に代えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、実施例3の複合粒子を得た。得られた実施例3の複合粒子を用いて、実施例1と同様の操作を行い、加圧による発色性評価を行った。結果を表1に示す。

[0129] なお、得られた実施例3の複合粒子の平均円相当径は、 $30\ \mu\text{m}$ であった。

得られた実施例3の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である3,5-ビス(α -メチルベンジル)サリチル酸亜鉛の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例3の複合粒子に対して、 $10\ \text{MPa}$ の圧力を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0130] <実施例4>

実施例1と同様の操作を行い、固形分濃度20%の電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。

次いで、ヘキサメタリン酸ナトリウム（商品名、小泉化学薬品（株））の1%水溶液100部に、電子受容性化合物である活性白土（商品名：シルト

ンNCP、酸性白土を硫酸にて熱処理したもの、水澤化学工業（株））20部を加えて、分散した。

得られた電子受容性化合物の分散液120部と、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液80部と、を混合し、得られた混合液を、ディスク式スプレードライヤ（型式：L-8i型、大川原加工機（株））を用いて、120℃の熱風中に噴霧して乾燥させることにより、実施例4の複合粒子を得た。得られた実施例4の複合粒子を用いて、実施例1と同様の操作を行い、加圧による発色性評価を行った。結果を表1に示す。

[0131] なお、得られた実施例4の複合粒子の平均円相当径は、30 μ mであった。

得られた実施例4の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である活性白土の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例4の複合粒子に対して、10MPaの圧力を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0132] <比較例1>

実施例1と同様の操作を行い、固形分濃度20%の電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。次いで、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液111部と、結晶セルロース27.8部と、を混合した。得られた混合液を真空乾燥した後、真空乾燥物50部と、電子受容性化合物である活性白土（商品名：シルトンNCP、酸性白土を硫酸にて熱処理したもの、水澤化学工業（株））27.8部と、を混合し、粒子混合物を得た。

そして、得られた粒子混合物77.8部と、ポリエチレン（PE）ペレット100部と、を混合し、混合物を得たこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、加圧による発色性評価を行った。結果を表1に示す。

[0133]

[表1]

	電子供与性染料前駆体	電子受容性化合物	質量比 (電子供与性染料前駆体 /電子受容性化合物)	形態	製造方法	加圧による 発色性評価
実施例 1	化合物 (A)	活性白土	1.6/2.0	複合粒子	流動層造粒法	A
実施例 2	化合物 (B)	活性白土	1.6/2.0	複合粒子	流動層造粒法	A
実施例 3	化合物 (A)	3, 5-ビス (α -メチルベンジル) サリチル酸亜鉛	1.6/2.0	複合粒子	流動層造粒法	B
実施例 4	化合物 (A)	活性白土	1.6/2.0	複合粒子	スプレードライ法	B
比較例 1	化合物 (A)	活性白土	1.6/2.0	粒子混合物	混合法	C

[0134] 表1に示すように、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる実施例1～実施例4の刺激応答性複合粒子は、圧力に対して優れた発色性を示した。

一方、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子と、を単に混合してなる比較例1の粒子混合物は、実施例1～実施例4の刺激応答性複合粒子と比較して、圧力に対する発色性が劣っていた。

[0135] 電子受容性化合物として、活性白土を使用した刺激応答性複合粒子（例えば、実施例1）は、3, 5-ビス (α -メチルベンジル) サリチル酸亜鉛を使用した刺激応答性複合粒子（例えば、実施例3）と比較して、圧力に対する発色性が優れていた。

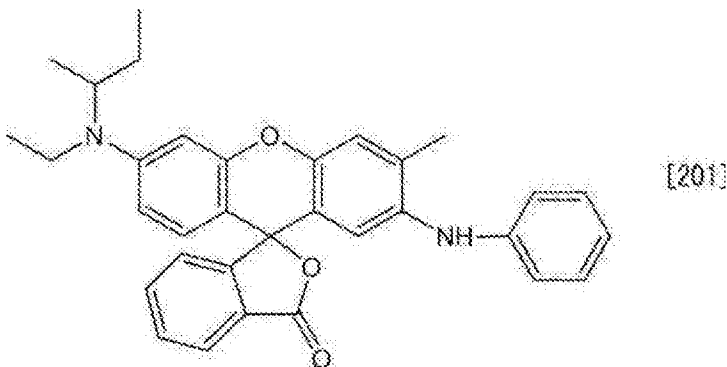
電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを含有する液を、電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する、いわゆる流動層造粒法により製造した刺激応答性複合粒子（例えば、実施例1）は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、電子受容性化合物の粒子と、を含有する液を噴霧して乾燥する、いわゆるスプレードライ法により製造した刺激応答性複合粒子（例えば、実施例4）と比較して、圧力に対する発色性が優れていた。

[0136] <実施例5>

－電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液の調製－

電子供与性染料前駆体である、下記の構造式〔201〕で表される化合物（以下、「化合物〔201〕」ともいう。）20部と、紫外線吸収剤（商品名：TINUVIN（登録商標）P、BASF社）0.8部と、を酢酸エチル（補助溶媒）40部に添加し、70℃に加熱して溶解した後、45℃まで冷却した。冷却後の溶液に、壁材であるイソシアヌレート型の3官能イソシアネート化合物（商品名：タケネート（登録商標）D-127N、三井化学（株））32部を加えて混合し、混合液を得た。次いで、得られた混合液を、ポリビニルアルコールの6%水溶液（商品名：MP-103、（株）クラレ）100部の水相中に加えた後、ロボミクス（特殊機化（株））を用いて、回転数6800rpm（revolutions per minute）にて乳化分散を行い、乳化液を得た。得られた乳化液に、水8部及びテトラエチレンペンタミン（東京化成工業（株））2部を添加した後、温度60℃にて4時間かけてカプセル化反応を行った。カプセル化反応後の液に、更に、水を加えて濃度を調整し、固形分濃度20%の電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。

[0137] [化4]



[0138] 得られた電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、0.7 μmであった。

[0139] －複合粒子の作製－

電子受容性化合物である3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸

亜鉛（形状：粒子状、三光（株））20部を流動層造粒機（型式：FDMP-01、（株）パウレック）に仕込んだ。次いで、流動層造粒機の給気温度を80℃に、かつ、排気温度を30℃～40℃に調整し、上記にて得られた電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液80部を、流動層造粒機内に噴霧した。噴霧後、乾燥を行うことにより、実施例5の複合粒子を得た。

[0140] なお、得られた実施例5の複合粒子の平均円相当径は、20μmであった。

得られた実施例5の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例5の複合粒子に対して、150℃の熱を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0141] <評価>

—加熱による発色性評価—

実施例5の複合粒子50部と、賦形剤として結晶セルロース500部と、を混合し、打錠末を得た。得られた打錠末の規定量を量り取り、ロータリー打錠機（製品名：HT-AP-SS、畑鉄工所（株））を用いて、10mmφのスミ角R面の杵を用い、回転数20rpm及び打錠圧10kNで圧縮成型して、錠剤を得た。得られた錠剤の表面の濃度を、分光濃度計（製品名：X-Rite 504、X-Rite社）を用いて測定し、未発色濃度とした。

次いで、得られた錠剤をオープンに入れ、150℃にて1時間加熱した。オープンから錠剤を取り出し、錠剤の表面の発色部の濃度を、分光濃度計（製品名：X-Rite 504、X-Rite社）を用いて測定した。

錠剤の表面の最大発色部の濃度（即ち、最大発色濃度）から未発色濃度を減算して濃度差（「Δ発色濃度」ともいう。）を算出し、下記の評価基準に従い、複合粒子の加熱による発色性を評価した。結果を表2に示す。

△発色濃度は、数値が高いほど、複合粒子が加熱に対して優れた応答性を有し、発色性に優れることを示す。「A」又は「B」であれば実用上問題がない。

[0142] ～評価基準～

A：△発色濃度が0.5以上である。

B：△発色濃度が0.1以上0.5未満である。

C：△発色濃度が0.1未満である。

[0143] <実施例6>

実施例5において、電子供与性染料前駆体である「化合物[201]」を「化合物(B)：2'-メチル-6'-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)スピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-[9H]キサテン]-3-オン」に代えたこと以外は、実施例5と同様の操作を行い、固形分濃度20%の電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。

得られた電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルの体積標準でのメジアン径は、0.7 μmであった。

[0144] 次いで、得られた電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を用いて、実施例5と同様の操作を行い、実施例6の複合粒子を得た。得られた実施例6の複合粒子を用いて、実施例5と同様の操作を行い、加熱による発色性評価を行った。結果を表2に示す。

[0145] なお、得られた実施例6の複合粒子の平均円相当径は、20 μmであった。

得られた実施例6の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例6の複合粒子に対して、150℃の熱を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0146] <実施例7>

実施例5において、電子受容性化合物である「3, 5-ビス (α -メチルベンジル) サリチル酸亜鉛」を「下記の構造式で表される化合物 (2-1) : スミライザー (登録商標) WX-R (商品名)、住友化学 (株)」に代えたこと以外は、実施例5と同様の操作を行い、実施例7の複合粒子を得た。得られた実施例7の複合粒子を用いて、実施例5と同様の操作を行い、加熱による発色性評価を行った。結果を表2に示す。

[0147] なお、得られた実施例7の複合粒子の平均円相当径は、 $20\ \mu\text{m}$ であった。

得られた実施例7の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である下記の構造式で表される化合物 (2-1) の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例7の複合粒子に対して、 150°C の熱を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0148] <実施例8>

—電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液の調製—

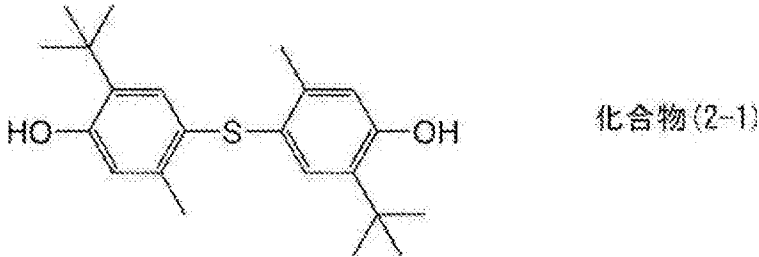
実施例5と同様の操作を行い、固形分濃度20%の電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。

[0149] —電子受容性化合物分散液の調製—

水190部に、ポリビニルアルコール (商品名:PVA-205、(株)クラレ;分散剤) の15%水溶液60部を加え、更に、電子受容性化合物である3, 5-ビス (α -メチルベンジル) サリチル酸亜鉛 (三光 (株)) 60部及び下記の構造式で表される化合物 (2-1) (商品名:スミライザー (登録商標) WX-R、住友化学 (株)) 3部と、特殊ポリカルボン酸型重合物のソーダ塩 (商品名:デモール (登録商標) EP、濃度:25%、花王 (株)) 6部と、を加えた液を、サンドグラインダーを用いて分散処理し、体積標準でのメジアン径が $0.7\ \mu\text{m}$ (ハネウエル社のマイクロトラックFR Aを用いて測定した値) の分散粒子を含む分散液を得た。得られた分散液

に、更に、水を加えて濃度を調整し、固形分濃度 22% の電子受容性化合物の分散液を得た。

[0150] [化5]



[0151] ー顔料分散液の調製ー

水 180 部に、炭酸カルシウム 40 部、ヘキサメタリン酸ナトリウム（小泉化学薬品（株））の 40% 水溶液 1 部、及びアクリル酸／マレイン酸共重合体ソーダ塩の 40% 水溶液（商品名：ポイズ 520、花王（株））0.6 部を加えた液を、サンドグラインダーを用いて分散処理し、体積標準でのメジアン径が $1.0 \mu\text{m}$ （（株）堀場製作所の LA750 を用いて測定した値）の炭酸カルシウム分散液である顔料分散液を得た。

[0152] 上記にて得られた、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液の全量と、電子受容性化合物分散液の全量と、顔料分散液の全量と、を混合し、得られた混合液を、ディスク式スプレードライヤ（型式：L-8i 型、大川原加工機（株））を用いて、 120°C の熱風中に噴霧して乾燥させることにより、実施例 8 の複合粒子を得た。得られた実施例 8 の複合粒子を用いて、実施例 5 と同様の操作を行い、加熱による発色性評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0153] なお、得られた実施例 8 の複合粒子の平均円相当径は、 $15 \mu\text{m}$ であった。

得られた実施例 8 の複合粒子を光学顕微鏡により観察したところ、電子受容性化合物である 3,5-ビス (α -メチルベンジル) サリチル酸亜鉛及び上記の構造式で表される化合物 (2-1) の粒子の表面に、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセルが付着していることが確認された。

また、実施例 8 の複合粒子に対して、150℃の熱を1分間加えたところ、発色することが確認された。

[0154] <比較例 2>

実施例 5 と同様の操作を行い、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。次いで、電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液 111 部と、結晶セルロース 27.8 部と、を混合した。得られた混合物を真空乾燥した後、真空乾燥物 50 部と、電子受容性化合物である 3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛 27.8 部と、を混合し、粒子混合物を得た。

そして、得られた粒子混合物 77.8 部と、結晶セルロース 472.2 部と、を混合し、混合物を得たこと以外は、実施例 5 と同様の操作を行い、加熱による発色性評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0155] [表2]

	電子供与性染料前駆体	電子受容性化合物	質量比 (電子供与性染料前駆体 /電子受容性化合物)	形態	製造方法	加熱による 発色性評価
実施例 5	化合物 [2011]	3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛	16/20	複合粒子	流動層造粒法	A
実施例 6	化合物 (B)	3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛	16/20	複合粒子	流動層造粒法	A
実施例 7	化合物 [2011]	化合物 (2-1)	16/20	複合粒子	流動層造粒法	B
実施例 8	化合物 [2011]	3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛 + 化合物 (2-1)	16/20	複合粒子	スレーブドライ法	B
比較例 2	化合物 [2011]	3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛	16/20	粒子混合物	混合法	C

[0156] 表 2 に示すように、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる実施例 5 ~ 実施例 8 の刺激応答性複合粒子は、熱に対して優れた発色性を示した。

一方、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子と、を単に混合してなる比較例 2 の粒子混合物は、実施例 5 ~ 実施例 8 の刺激応答性複合粒子と比較し

て、熱に対する発色性が劣っていた。

[0157] 電子受容性化合物として、3, 5-ビス(α -メチルベンジル)サリチル酸亜鉛を使用した刺激応答性複合粒子(例えば、実施例5)は、ビスフェノール系化合物を使用した刺激応答性複合粒子(例えば、実施例7)と比較して、熱に対する発色性が優れていた。

電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを含有する液を、電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する、いわゆる流動層造粒法により製造した刺激応答性複合粒子(例えば、実施例5)は、電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、電子受容性化合物の粒子と、を含有する液を噴霧して乾燥する、いわゆるスプレードライ法により製造した刺激応答性複合粒子(例えば、実施例8)と比較して、熱に対する発色性が優れていた。

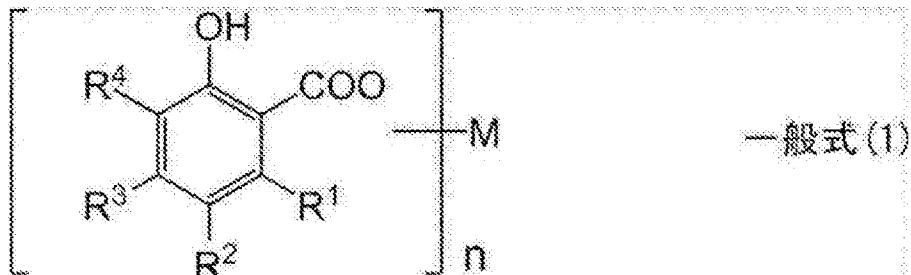
[0158] 2017年4月27日に出願された日本国特許出願2017-088912号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的に、かつ、個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルが、前記電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面の少なくとも一部に付着してなる刺激応答性複合粒子。
- [請求項2] 圧力測定及び熱測定のいずれか一方の測定に用いられる請求項1に記載の刺激応答性複合粒子。
- [請求項3] 前記電子受容性化合物が、活性白土、酸性白土、カオリン、フェノール系化合物、サリチル酸系化合物、及びヒドロキシ安息香酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載の刺激応答性複合粒子。
- [請求項4] 前記電子受容性化合物が、活性白土、ビスフェノール系化合物、及びサリチル酸系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の刺激応答性複合粒子。
- [請求項5] 前記電子受容性化合物が、活性白土であり、かつ、圧力測定に用いられる請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の刺激応答性複合粒子。
- [請求項6] 前記電子受容性化合物が、下記の一般式(1)で表される化合物であり、かつ、熱測定に用いられる請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の刺激応答性複合粒子。

[化1]



一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒ

ドロキシ基、アルキルスルホニル基、アルキル基、又はアリール基を表す。R¹、R²、R³、及びR⁴のうち、隣接する2つは、互いに結合して環構造を形成していてもよい。Mは、n個の金属原子を表し、nは、1～3の整数を表す。

[請求項7] 前記電子受容性化合物の粒子の質量に対する前記電子供与性染料前駆体の質量の割合が、0.02～20である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の刺激応答性複合粒子。

[請求項8] 平均円相当径が、1 μm～500 μmである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の刺激応答性複合粒子。

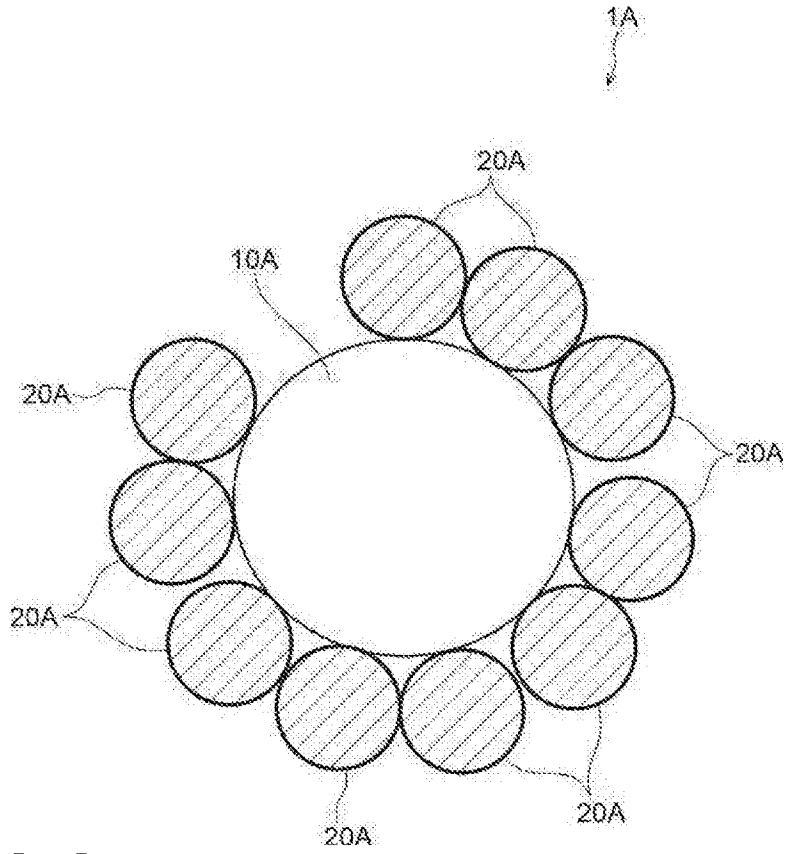
[請求項9] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の刺激応答性複合粒子の製造方法であり、

電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを含有する液を、前記電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子の表面に付与して造粒する工程を有する刺激応答性複合粒子の製造方法。

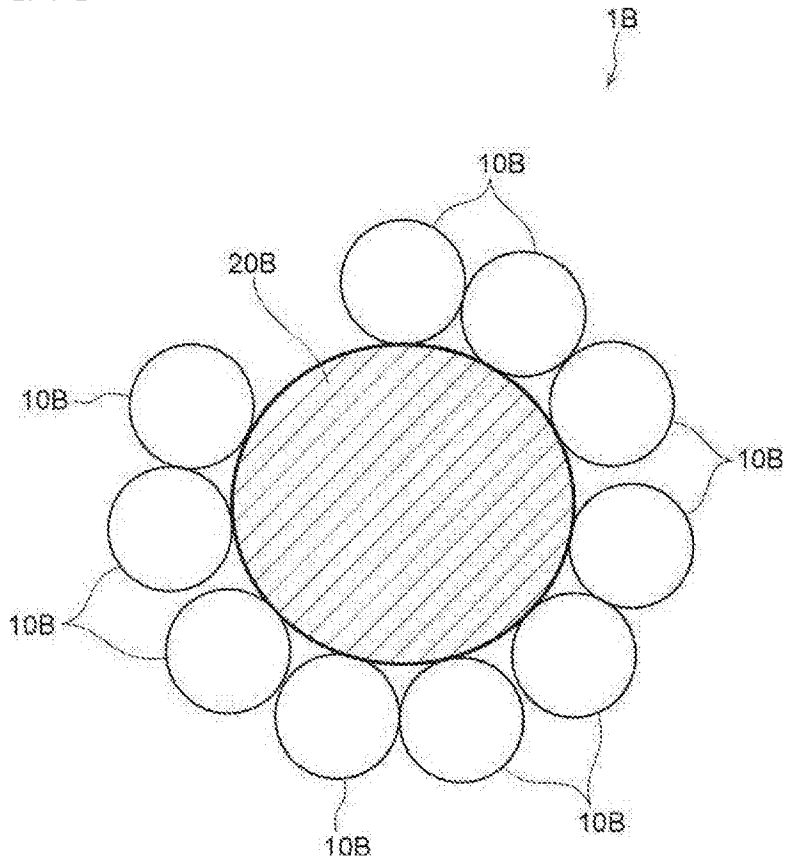
[請求項10] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の刺激応答性複合粒子の製造方法であり、

電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと、前記電子供与性染料前駆体を発色させる電子受容性化合物の粒子と、を含有する液を噴霧して乾燥させる工程を有する刺激応答性複合粒子の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/016502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01L1/00 (2006.01) i, B01J2/00 (2006.01) i, B01J2/04 (2006.01) i,
G01K11/12 (2006.01) i, G01L5/00 (2006.01) i

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)

Int.Cl. G01L1/00-1/26, G01L5/00-5/26, G01K11/00-11/32, B01J2/00-2/30, B41M5/124-5/165, B41M5/28

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-63512 A (FUJIFILM CORP.) 26 March 2009, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	US 2007/0197383 A1 (LUNA INNOVATIONS INCORPORATED) 23 August 2007, entire text, all drawings & WO 2006/105290 A2	1-10
A	JP 58-38190 A (KANZAKI PAPER MANUFACTURING CO., LTD.) 05 March 1983, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	US 2015/0267107 A1 (ZHU, Jiahua) 24 September 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2011-94974 A (RAILWAY TECHNICAL RESEARCH INSTITUTE) 12 May 2011, entire text, all drawings (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
09 July 2018 (09.07.2018)

Date of mailing of the international search report
17 July 2018 (17.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01L1/00(2006.01)i, B01J2/00(2006.01)i, B01J2/04(2006.01)i, G01K11/12(2006.01)i, G01L5/00(2006.01)i

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))

Int.Cl. G01L1/00-1/26, G01L5/00-5/26, G01K11/00-11/32, B01J2/00-2/30, B41M5/124-5/165, B41M5/28

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

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
A	JP 2009-63512 A (富士フイルム株式会社) 2009.03.26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	US 2007/0197383 A1 (LUNA INNOVATIONS INCORPORATED) 2007.08.23, 全文, 全図 & WO 2006/105290 A2	1-10
A	JP 58-38190 A (神崎製紙株式会社) 1983.03.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10

☑ 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矛盾するものではなく、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

09.07.2018

国際調査報告の発送日

17.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 卓弥

2 F

9206

電話番号 03-3581-1101 内線 3216

C (続き) . 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
A	US 2015/0267107 A1 (ZHU, Jiahua) 2015.09.24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-94974 A (財団法人鉄道総合技術研究所) 2011.05.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10