

【發明說明書】

【中文發明名稱】 刺激反應性複合粒子及其製造方法

【英文發明名稱】 STIMULATION RESPONSIVE COMPOSITE

PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

【技術領域】

【0001】 本揭示有關一種刺激反應性複合粒子及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 以往已知一種反應於壓力、熱等刺激而色相發生變化之材料，其使用於各種領域。例如，作為壓力的測量中使用之材料，有由 Fujifilm Corporation 提供且以 Prescale(商品名；註冊商標)為代表之壓力測量薄膜。又，作為熱分佈的測量中使用之材料，有同樣地由 Fujifilm Corporation 提供且以 Thermoscale(商品名；註冊商標)為代表之熱分佈測量薄膜。

【0003】 近年來，有因產品的高功能化及高精細化而測量壓力或熱之必要性增加之傾向。

鑑於該種傾向，例如作為能夠實現能夠以微小的壓力進行辨識以及讀取之濃度之壓力測量用材料，提出一種壓力測量用材料，該壓力測量用材料中，在 0.05 MPa 下的加壓前後的顯色濃度差 ΔD 為 0.02 以上，且利用了供電子無色染料前驅物與電子受體性化合物的顯色反應（例如，參閱日本特開 2009-19949 號公報）。

又，作為能夠顯示大的溫度差(例如，30℃ 以上)的熱分佈，且

熱分佈顯示體的生保存性優異之熱分佈顯示體，提出一種熱分佈顯示體，該熱分佈顯示體中，於支撐體上包含含有供電子染料前驅物及聚合物之有機高分子複合體、使供電子染料前驅物顯色且具有特定結構之電子受體性化合物 A 及具有特定結構之電子受體性化合物 B 及黏合劑，電子受體性化合物 A 及電子受體性化合物 B 的含有比率(A:B)以質量基準計為 95:5～50:50，並且具有總電子受體性化合物中所佔之電子受體性化合物 A 的含有比率為 40 質量%以上之熱分佈顯示層(例如，參閱日本特開 2010-181218 號公報)。

【0004】 近年來，欲藉由肉眼觀察而測量各種製程中施加之壓力、熱等之期待變高。

相對於此，習知之測量用材料（例如，日本特開 2009-19949 號公報中所記載之壓力測量用材料及日本特開 2010-181218 號公報中所記載之熱分佈顯示體）具有薄膜、薄片等形態，因此例如雖能夠藉由肉眼觀察來測量外面整體的壓力或熱的平衡、分佈、大小等，但難以藉由肉眼觀察來測量施加於內部之壓力、熱等。

【發明內容】

【0005】 本發明的一實施形態欲解決之課題為提供一種顯色性優異之刺激反應性複合粒子。

本發明的其他實施形態欲解決之課題為提供一種顯色性優異之刺激反應性複合粒子的製造方法。

【0006】 用於解決上述課題之機構中包含以下態樣。

< 1 > 一種刺激反應性複合粒子，其藉由內含供電子染料前驅

物之微膠囊附著於使上述供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成。

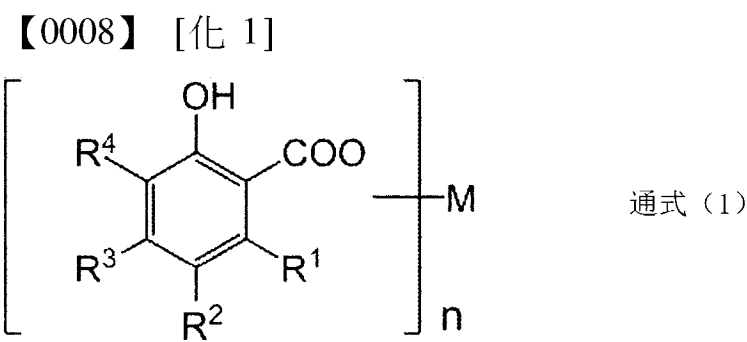
< 2 > 如 < 1 > 所述之刺激反應性複合粒子，其使用於壓力測量及熱測量中的任一種測量中。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述之刺激反應性複合粒子，上述電子受體性化合物為選自包括活性白土、酸性白土、高嶺土、酚系化合物、水楊酸系化合物及羥基苯甲酸酯之群組中之至少一種。

< 4 > 如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所述之刺激反應性複合粒子，上述電子受體性化合物為選自包括活性白土、雙酚系化合物及水楊酸系化合物之群組中之至少一種。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述之刺激反應性複合粒子，上述電子受體性化合物為活性白土，並且使用於壓力測量中。

【0007】 < 6 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述之刺激反應性複合粒子，上述電子受體性化合物為下述通式（1）所表示之化合物，並且使用於熱測量。



【0009】 通式（1）中，R¹、R²、R³及 R⁴各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、胺基、羧基、胺甲醯基、羥基、烷基磺醯基、烷基或芳基。R¹、R²、R³及 R⁴中，相鄰之 2 個可以彼此鍵結而形成環結構。

M 表示 n 價金屬原子，n 表示 1~3 的整數。

【0010】 < 7 > 如 < 1 > 至 < 6 > 中任一項所述之刺激反應性複合粒子，上述供電子染料前驅物的質量相對於上述電子受體性化合物的粒子的質量的比例（上述供電子染料前驅物的質量/上述電子受體性化合物的粒子的質量）為 0.02~20。

< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述之刺激反應性複合粒子，平均等效圓直徑為 1 μm ~500 μm 。

【0011】 < 9 > 一種刺激反應性複合粒子的製造方法，其為 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述之刺激反應性複合粒子的製造方法，上述製造方法具有如下步驟：對使上述供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面賦予含有內含供電子染料前驅物之微膠囊之液而進行造粒的步驟。

< 10 > 一種刺激反應性複合粒子的製造方法，其為 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述之刺激反應性複合粒子的製造方法，上述製造方法具有如下步驟：噴塗含有內含供電子染料前驅物之微膠囊及使上述供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子之液並進行乾燥的步驟。

[發明效果]

【0012】 依本發明的一實施形態，可提供一種顯色性優異之刺激反應性複合粒子。

依本發明的其他實施形態，可提供一種顯色性優異之刺激反應性複合粒子的製造方法。

【圖式簡單說明】**【0013】**

圖 1 為第 1 實施形態之刺激反應性複合粒子的示意圖。

圖 2 為第 2 實施形態之刺激反應性複合粒子的示意圖。

【實施方式】

【0014】 以下，對適用了本發明之複合粒子及其製造方法的實施形態的一例進行說明。但是，本發明並不受以下實施形態的任何限定，於本發明的目的的範圍內，能夠適當施以變更來實施。

【0015】 本揭示中，用“～”表示之數值範圍將“～”前後中所記載之數值分別作為最小值及最大值而包含之範圍。

本揭示中階段性記載之數值範圍中，某數值範圍內所記載之上限值或下限值可以替換成其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。又，本揭示中所記載之數值範圍中，某數值範圍內所記載之上限值或下限值可以替換成實施例中所示出之值。

本揭示中，2 個以上的較佳的態樣的組合為更佳的態樣。

本揭示中，當符合各成分之物質存在複數種時，各成分的含量並無特別限定，而是指複數種物質的合計含量。

【0016】 本揭示中，“步驟”這一術語不僅包含於獨立地步驟，於無法與其他步驟明確區分之情況下，只要可實現對該步驟的所期待的目的則亦包含於本術語中。

【0017】 本揭示中，刺激反應性中的“刺激”是指壓力、熱等從外部賦予之物理刺激。

【0018】 [刺激反應性複合粒子]

本揭示的刺激反應性複合粒子(以下，還簡稱為“複合粒子”。)藉由內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成。

本揭示的複合粒子的顯色性優異。

【0019】 以往已知一種反應於壓力、熱等刺激而色相發生變化之材料，其使用於各種領域。近年來，有因產品的高功能化及高精細化而測量壓力或熱之必要性增加之傾向，例如，日本特開 2009-19949 號公報中揭示了一種能夠實現能夠以微小的壓力進行辨認以及讀取之濃度之壓力測量用材料。然而，藉由肉眼觀察而測量了各種製程中施加之壓力、熱等之期待變高期間，包含日本特開 2009-19949 號公報中所記載的壓力測量用材料，習知之壓力、熱等的測量用材料具有薄膜、薄片等形態，因此雖能夠藉由肉眼而測量施加於外面的壓力、熱等，但難以藉由肉眼觀察而測量施加於內部的壓力、熱等。

【0020】 相對於此，本揭示的複合粒子具有粒子的形態，因此藉由與測量對象的材料進行混合或混煉，能夠藉由肉眼觀察而測量不僅外面，施加於內部的壓力、熱等。亦即，本揭示的複合粒子以習知之薄膜、薄片等形態對於難以測量之測量對象亦能夠適用。因此，於各種製程研究中非常有用。

又，本揭示的複合粒子中，內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面

的至少一部分，供電子染料前驅物與電子受體性化合物存在於非常接近的位置，因此易發生顯色反應，且顯色性優異。

【0021】 此外，例如當對本揭示的複合粒子施加了壓力時，微膠囊被破壞而內含於微膠囊之供電子染料前驅物與使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物接觸並進行化學反應，藉此顯色。

又，例如當對本揭示的複合粒子施加了熱時，因熱而微膠囊壁中產生物質滲透性，或者因熱而電子受體性化合物的粒子熔融，並且因熱而微膠囊壁中產生物質滲透性，藉此內含於微膠囊之供電子染料前驅物與使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物接觸並進行化學反應，藉此顯色。

【0022】 （複合粒子的結構）

作為本揭示的複合粒子的態樣，例如可舉出以下進行說明之第 1 實施形態之複合粒子及第 2 實施形態之複合粒子。

以下，參閱圖式對本揭示的複合粒子的態樣進行說明。圖 1 為第 1 實施形態之複合粒子的示意圖，圖 2 為第 2 實施形態之複合粒子的示意圖。各圖式中，用相同的符號表示之構成要件是指相同的構成要件。

如圖 1 所示，第 1 實施形態之複合粒子 1A 由電子受體性化合物的粒子 10A 與內含供電子染料前驅物之複數個微膠囊 20A 形成，且具有於電子受體性化合物的粒子 10A 的表面附著有內含供電子染料前驅物之複數個微膠囊 20A 之結構。

又，如圖 2 所示，第 2 實施形態之複合粒子 1B 由複數個電子

受體性化合物的粒子 10B 與內含供電子染料前驅物之微膠囊 20B 形成，且具有於內含供電子染料前驅物之微膠囊 20B 的表面附著有複數個電子受體性化合物的粒子 10B 之結構。

第 1 實施形態之複合粒子 1A 及第 2 實施形態之複合粒子 1B 中，內含供電子染料前驅物之微膠囊（20A 及 20B）均與使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子（10A 及 10B）相鄰而存在，因此藉由供電子染料前驅物與電子受體性化合物的接觸而易產生顯色反應，且顯色性優異。

【0023】本揭示的複合粒子中，電子受體性化合物的粒子可以作為單一粒子而存在，亦可以作為複數個粒子的集合體（例如，凝聚體）而存在。

【0024】本揭示的複合粒子中，只要具有內含供電子染料前驅物之微膠囊與電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分附著之態樣，則電子受體性化合物的粒子可以與除了電子受體性化合物以外的其他成分的粒子複合粒子化。

作為其他成分，例如當電子受體性化合物為酚系化合物、羥基苯甲酸酯、水楊酸系化合物等有機化合物時，可舉出具有吸油性之白色顏料、增感劑等。

【0025】本揭示的複合粒子中，內含供電子染料前驅物之微膠囊只要與電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分附著，則附著在電子受體性化合物的粒子的表面之微膠囊的比例並無特別限制。內含供電子染料前驅物之微膠囊可以與電子受體性化合物的

粒子的 $1/4$ 以上的表面附著，亦可以與 $1/2$ 以上的表面附著，亦可以與整體附著。

【0026】 本揭示的複合粒子中的內含供電子染料前驅物之微膠囊的質量相對於電子受體性化合物的粒子的質量的比例（內含供電子染料前驅物之微膠囊的質量/電子受體性化合物的粒子的質量）並無特別限制，例如從電子受體性化合物的粒子與微膠囊的接觸性的觀點考慮， $0.05 \sim 20$ 為較佳， $0.1 \sim 10$ 為更佳， $0.2 \sim 5$ 為進一步較佳。

【0027】 關於本揭示的複合粒子中的供電子染料前驅物的質量相對於電子受體性化合物的粒子的質量的比例（供電子染料前驅物的質量/電子受體性化合物的粒子的質量），例如從顯色性的觀點考慮， $0.02 \sim 20$ 為較佳， $0.05 \sim 10$ 為更佳， $0.1 \sim 5$ 為進一步較佳。

【0028】 （複合粒子的物性）

本揭示的複合粒子的平均等效圓直徑並無特別限制，例如係 $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 為較佳， $2 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 為更佳， $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 為進一步較佳。

若本揭示的複合粒子的平均等效圓直徑係 $1 \mu\text{m}$ 以上，則操作性變得進一步良好。

若本揭示的複合粒子的平均等效圓直徑係 $500 \mu\text{m}$ 以下，則刺激微小的部分的分辨力可進一步提高。

【0029】 本揭示的複合粒子的平均等效圓直徑藉由以下的方法進行測量。

由圖像處理軟體 ImageJ(美國國立衛生研究所(NIH :National Institutes of Health)提供)讀取可藉由透射型電子顯微鏡(TEM : Transmission Electron Microscope)觀察到之複合粒子的 TEM 像，並實施圖像處理。更詳細而言，對從數視野的 TEM 像任意選擇之 5 個複合粒子進行圖像解析，並計算相同面積等效圓直徑。藉由對所得到之 5 個複合粒子的相同面積等效圓直徑進行單純平均(所謂數平均)，求出複合粒子的平均等效圓直徑。

【0030】 (複合粒子的用途)

本揭示的複合粒子具有粒子的形態，因此藉由與測量對象的材料進行混合或混煉，不僅外面，亦能夠測量以往難以藉由肉眼觀察而測量之施加於內部之壓力、熱等。尤其，本揭示的複合粒子具有易與不易溶於水之材料進行混合或混煉之優點，因此例如即使當測量對象的材料為樹脂時亦能夠應用。因此，本揭示的複合粒子於各種製程研究中非常有用。

例如，本揭示的複合粒子的一態樣中，對壓力的顯色性優異，因此當用作壓力測量用材料時，能夠藉由壓力而良好地顯色，並且得到與壓力之差對應之良好的顯色(亦即，濃度梯度)。因此，本揭示的複合粒子作為壓力測量用材料而適宜。

進而，本揭示的複合粒子的一態樣中，對熱的顯色性優異，因此當用作熱測量用材料時，能夠得到與溫度之差對應之良好的顯色(亦即，濃度梯度)。因此，本揭示的複合粒子作為熱測量用材料而適宜。

作為具體的使用場面，可舉出製造片劑時的壓片壓力、乾燥處理時的溫度分佈等的測量、對樹脂材料進行加熱成形時的熱分佈的測量、對樹脂材料進行加壓成形時的壓力分佈的測量等。

【0031】 <微膠囊>

微膠囊由膠囊壁與內含於膠囊壁之成分（以下，還稱為“膠囊內含物”。）構成。

以下，對膠囊壁及膠囊內含物進行詳細說明。

【0032】（膠囊壁）

作為微膠囊的膠囊壁，可舉出聚乙烯、聚苯乙烯、聚乙炔、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚胺基甲酸酯聚脲等。

作為膠囊壁，從保存穩定性的觀點考慮，使用異氰酸酯化合物和有機溶劑而得到之聚合物為較佳，具有胺基甲酸酯鍵及脲鍵中的至少一種鍵之高分子為更佳，聚胺基甲酸酯聚脲為進一步較佳。

【0033】（膠囊內含物）

-供電子染料前驅物-

微膠囊內含供電子染料前驅物。

作為供電子染料前驅物，只要為具有供給電子或者接受酸等質子（氫離子； H^+ ）而顯色之性質者，則能夠無特別限制地使用，無色為較佳。

尤其，作為供電子染料前驅物，具有內酯、內醯胺、磺內酯、螺吡喃、酯、醯胺等部分骨架，當與後述之電子受體性化合物接觸時，該等部分骨架係開環或開裂之無色化合物為較佳。

作為供電子染料前驅物，例如可舉出三苯基甲烷酞內酯系化合物、熒光黃母體系化合物、啡噻吡系化合物、吡啶基酞內酯系化合物、白色黃金胺系化合物、羅丹明內醯胺系化合物、三苯基甲烷系化合物、二苯基甲烷系化合物、三氮烯系化合物、螺吡喃系化合物、蒽系化合物、吡啶系化合物、吡嗪系化合物等化合物。

關於該等化合物的詳細內容，能夠參閱日本特開平 5-257272 號公報的記載。

【0034】 微膠囊可以僅內含一種供電子染料前驅物，從色相調整等的觀點考慮，亦可以內含兩種以上。

【0035】 關於微膠囊中的供電子染料前驅物的內含率，例如從顯色性的觀點考慮，相對於微膠囊的內含物的總質量係 1 質量%～100 質量%為較佳，5 質量%～99 質量%為更佳，10 質量%～98 質量%為進一步較佳。

【0036】 -溶劑-

微膠囊可以內含溶劑（所謂的油成分）。

作為溶劑，於感熱記錄紙、感壓複寫紙等的用途中，作為油成分能夠使用公知的化合物。

作為溶劑的例子，可舉出二異丙基萘等烷基萘系化合物、1-苯基-1-二甲苯基乙烷等二芳基烷烴系化合物、異丙基聯苯等烷基聯苯系化合物、三芳基甲烷系化合物、烷基苯系化合物、苄基萘系化合物、二芳基伸烷基系化合物、芳基茛滿系化合物等芳香族烴；鄰苯二甲酸二丁酯、異鏈烷烴等脂肪族烴；大豆油、玉米油、棉籽油、

菜籽油、橄欖油、椰子油、蓖麻油、魚油等天然動植物油；礦物油等天然物高沸點餾分等。

【0037】 當微膠囊內含溶劑時，可以僅包含一種溶劑，亦可以內含兩種以上。

【0038】 微膠囊中的溶劑的內含率並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

例如，當將複合粒子使用於壓力測量時，能夠將微膠囊中的溶劑的內含率相對於微膠囊內含物的總質量設為 5 質量%~90 質量%的範圍。

例如，當將複合粒子使用於熱測量時，能夠將微膠囊中的溶劑的內含率相對於微膠囊內含物的總質量設為 0 質量%~70 質量%的範圍。

【0039】 -其他成分-

微膠囊亦可以內含除了供電子無色染料及作為任意成分的溶劑以外的其他成分。

作為其他成分，可舉出紫外線吸收劑、光穩定劑、抗氧化劑、石蠟、抑臭劑等各種添加劑、補助溶劑等。此外，關於補助溶劑於後面進行敘述。

微膠囊中的添加劑的種類及內含率並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

【0040】 本揭示的複合粒子中的微膠囊的平均一次粒徑並無特別限制，例如能夠設為 0.1 μm 以上且小於 1000 μm 。

關於本揭示的複合粒子中的微膠囊的平均一次粒徑，具體而言，可藉由以下方法進行測量。

首先，用掃描型電子顯微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）觀察複合粒子，並選擇任意 100 個微膠囊。觀察所選擇之各個微膠囊，並計測粒徑而計算平均值。

【0041】 本揭示的複合粒子中的微膠囊的數平均壁厚並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

本揭示的複合粒子中的微膠囊的數平均壁厚依賴膠囊的壁材的種類、膠囊內含物的內含量、膠囊的粒徑等各種條件，例如能夠設為 10 nm～1000 nm 的範圍。

【0042】 本揭示中所述之“微膠囊的數平均壁厚”是指形成微膠囊的膠囊粒子之樹脂膜（所謂的膠囊壁）的厚度（單位：nm），“數平均壁厚”是指用掃描型電子顯微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）求出 5 個微膠囊各自的膠囊壁的厚度（單位：nm）並進行平均而得之值。

【0043】 關於本揭示的複合粒子中的微膠囊的數平均壁厚，具體而言，可藉由以下方法進行測量。

首先，得到複合粒子的分散液。將所得到之複合粒子的分散液塗佈於任意支撐體上，並乾燥而形成塗佈膜。形成所得到之塗佈膜的斷面切片，用 SEM 觀察所形成之斷面，並選擇任意 5 個微膠囊。觀察所選擇之各個微膠囊的斷面，並計測膠囊壁的厚度而計算平均值。

【0044】 如下述式所示，微膠囊的壁厚（膠囊壁的厚度）由膠囊壁及內含物與微膠囊的粒徑的關係支配，且能夠依微膠囊的粒徑（平均一次粒徑）、膠囊壁的密度（壁密度）、內含於微膠囊之溶質、溶劑及補助溶劑的量、內含於微膠囊之溶質、溶劑及補助溶劑的密度、壁材的量（壁材量）等進行調整。

具體而言，例如藉由增加內含於微膠囊之溶質、溶劑及補助溶劑（亦即，內含物）的量，能夠調整膠囊壁的薄厚。

【0045】 [數 1]

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

- δ：膠囊壁的厚度 [nm]
- D：微膠囊的粒徑 [μm]
- S：內含於微膠囊中之溶質、溶劑及補助溶劑的量 [Kg]
- ρ：壁密度 [Kg/L]
- W：壁材量 [Kg]
- γ：反應率 [-]
- G：內含於微膠囊中之溶質、溶劑及補助溶劑的密度 [Kg/L]

【0046】 以本揭示的複合粒子中的微膠囊的體積標準計之中值粒徑並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

例如，當將複合粒子使用於壓力測量時，能夠將以微膠囊的體積標準計之中值粒徑設為 0.1 μm～200 μm 的範圍。

例如，當將複合粒子使用於熱測量時，能夠將以微膠囊的體積標準計之中值粒徑設為 0.1 μm～10 μm 的範圍。

【0047】 本揭示中，“微膠囊的體積標準的中值粒徑”是指，當對於

微膠囊整體，將體積累積成為 50%之粒徑作為閾值而二等分時，大徑側與小徑側的粒子體積的合計成為等量之直徑。

【0048】 關於本揭示的複合粒子中的微膠囊的體積標準的中值粒徑，具體而言，可藉由以下方法進行測量。

首先，得到複合粒子的分散液。將所得到之複合粒子的分散液塗佈於任意支撐體上，並乾燥而形成塗佈膜。用光學顯微鏡以 150 倍的倍率對所得到之塗佈膜的表面進行攝影，並計測 2 cm×2 cm 的範圍內的所有的複合粒子中的微膠囊的大小而進行計算。

【0049】 <電子受體性化合物>

作為電子受體性化合物，可舉出活性白土、酸性白土、綠坡縷石、沸石、膨潤土、高嶺土等黏土物質、酚系化合物、羥基苯甲酸酯等。

該等之中，作為電子受體性化合物，選自包括活性白土、酸性白土、高嶺土、酚系化合物(例如，雙酚系化合物)、水楊酸系化合物及羥基苯甲酸酯之群組中之至少一種為較佳，選自包括活性白土、雙酚系化合物及水楊酸系化合物之群組中之至少一種為更佳。

【0050】 作為電子受體性化合物的具體例，可舉出 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[別名：雙酚 A]、2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷[別名：雙酚 AF]、2,2-雙(對羥基苯基)戊烷、2,2-雙(對羥基苯基)乙烷、2,2-雙(對羥基苯基)丁烷、2,2'-雙(4'-羥基-3',5'-二氯苯基)丙烷、1,1-(對羥基苯基)環己烷、1,1-(對羥基苯基)丙烷、1,1-(對羥基苯基)戊烷、1,1-(對羥基苯基)-2-乙基己烷、3,5-雙(α

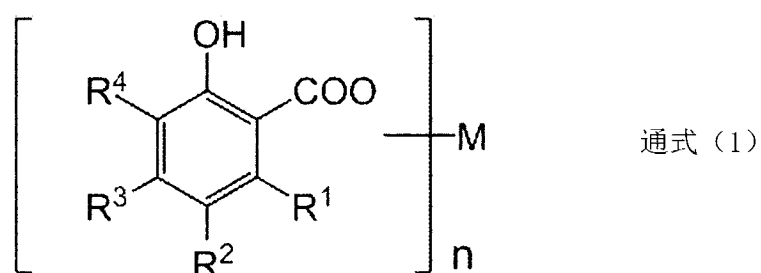
-甲基苄基)水楊酸及其多價金屬鹽、3,5-二(第三丁基)水楊酸及其多價金屬鹽、3- α,α -二甲基苄基水楊酸及其多價金屬鹽、對羥基苯甲酸丁酯、對羥基苯甲酸苄酯、對羥基苯甲酸 2-乙基己酯、對苯基苯酚、對枯基苯酚等。

【0051】 例如，當將本揭示的複合粒子使用於壓力測量時，從複合粒子的顯色性進一步優異這一觀點考慮，作為電子受體性化合物，活性白土為更佳。

又，例如，當將本揭示的複合粒子使用於熱測量時，從複合粒子的顯色性進一步優異這一觀點考慮作為電子受體性化合物，下述通式（1）所表示之化合物為更佳。

通式(1)所表示之化合物具有如下優點，亦即例如降低膠囊壁的玻璃化轉變溫度(T_g)之效果小，可對小的溫度差顯現小的變化，因此能夠表示與小溫度差對應之顯示濃度之差。

【0052】 [化 2]



【0053】 通式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、胺基、羧基、胺甲醯基、羥基、烷基磺醯基、烷基或芳基。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中，相鄰之2個可以彼此鍵結而形成環結構。 M 表示 n 價金屬原子， n 表示1~3的整數。

【0054】 通式(1)中，R¹、R²、R³或R⁴所表示之烷基可以未經取

代，亦可以具有取代基。 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之烷基的碳原子數係 1~8 為較佳。 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀，亦可以為環狀，進而可以具有苯基、鹵素原子等取代基。

作為 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之烷基的例子，可舉出甲基、乙基、第三丁基、環己基、苄基、2-苯基乙基等。

R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之烷基具有直鏈狀或分支鏈狀結構，並且碳原子數係 1~4（其中，不包含取代基的碳原子數。）者為更佳。

【0055】 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之芳基可以未經取代，亦可以具有取代基。 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之芳基係碳原子數係 3~6（其中，不包含取代基的碳原子數。）的 3 員環、4 員環、5 員環或 6 員環為較佳，且可以具有雜原子。

作為 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之芳基的例子，可舉出苯基、甲苯基、萘基、2-呋喃基、2-噻吩基、2-吡啶基等。

R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之芳基係碳原子數為 6~8（其中，不包含取代基的碳原子數。）的 6 員環的芳基為更佳。

【0056】 作為 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 所表示之鹵素原子，可舉出氯原子、溴原子、碘原子等。

【0057】 作為胺基、胺甲醯基、烷基及芳基可進一步具有之取代基，可舉出鹵素原子、胺基、羧基、胺甲醯基、羥基、烷基磺醯基、烷基、芳基等。烷基磺醯基、烷基、芳基等中的取代基的碳原子數係

1～8 為較佳。

【0058】 更佳的態樣係 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子、烷基或芳基之態樣。

作為 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的更佳的組合， R^1 係氫原子， R^2 係具有苯基之碳原子數 2 或 3 的烷基（若包含苯基的碳原子數則碳原子數係 8 或 9）， R^3 係氫原子， R^4 係具有苯基之碳原子數 2 或 3 的烷基（若包含苯基的碳原子數則碳原子數係 8 或 9）。

【0059】 通式（1）中的 M 表示 n 價金屬原子，n 表示 1～3 的整數。

作為 M，可舉出鈉原子、鉀原子、銅原子、鋁原子、鈣原子、鋅原子等。

該等之中，M 係多價金屬原子、亦即 2 價以上的金屬原子為較佳，鋁原子、鈣原子或鋅原子為更佳，鋅原子為進一步較佳。

【0060】 作為通式（1）所表示之化合物的具體例，可舉出 4-十五烷基水楊酸、3,5-雙（ α -甲基苄基）水楊酸、3,5-二（第三辛基）水楊酸、5- α -（p- α -甲基苄基苯基）乙基水楊酸、3- α -甲基苄基-5-第三辛基水楊酸、5-十四烷基水楊酸、4-己氧基水楊酸、4-環己氧基水楊酸、4-癸氧基水楊酸、4-十二烷氧基水楊酸、4-十五烷氧基水楊酸、4-十八烷氧基水楊酸等鋅、鋁、鈣、銅等的鹽等。

【0061】 作為電子受體性化合物的粒子的形狀，並無特別限制，例如可以為球狀、橢圓狀、立方體狀、針狀、不定形等中的任一種形狀。當電子受體性化合物的粒子為複數個粒子的集合體時亦相同。

【0062】 本揭示的複合粒子中的電子受體性化合物的粒子的平均等效圓直徑並無特別限制，能夠以複合粒子的用途而適當設定。

例如，當將複合粒子使用於壓力測量時，能夠將電子受體性化合物的粒子的平均等效圓直徑設為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的範圍。

例如，當將複合粒子使用於熱測量時，能夠將電子受體性化合物的粒子的平均等效圓直徑設為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 的範圍。

【0063】 電子受體性化合物的粒子的平均等效圓直徑藉由以下方法進行測量。

用圖像處理軟體 ImageJ（美國國立衛生研究所提供）讀取藉由透射型電子顯微鏡（TEM）觀察而得到之電子受體性化合物的粒子的 TEM 像，並實施圖像處理。更詳細而言，對從數視角的 TEM 像任意選擇之 5 個電子受體性化合物的粒子進行圖像解析，從而計算相同面積等效圓直徑。藉由將所得到之 5 個電子受體性化合物的粒子的相同面積等效圓直徑設為單純平均（所謂的數平均），求出電子受體性化合物的粒子的平均等效圓直徑。

【0064】 本揭示的複合粒子可以僅包含一種電子受體性化合物，亦可以包含兩種以上。

【0065】 又，本揭示的複合粒子中的電子受體性化合物的含量並無特別限制，例如，從顯示濃度的觀點考慮，相對於供電子染料前驅物 100 質量份係 30 質量份 $\sim$ 3000 質量份為較佳，50 質量份 $\sim$ 1500 質量份為更佳。

【0066】 [刺激反應性複合粒子的製造方法]

本揭示的刺激反應性複合粒子的製造方法只要能夠製造已敘述刺激反應性複合粒子，則並無特別限制。

作為本揭示的刺激反應性複合粒子的製造方法，從易得到已敘述的刺激反應性複合粒子，並且得到之刺激反應性複合粒子的顯色性進一步優異這一觀點考慮，以下進行說明之第 1 實施形態的刺激反應性複合粒子的製造方法（以下，簡稱為“第 1 實施形態的製造方法”。）為較佳。

以下、對第 1 實施形態的製造方法中的各步驟進行詳細說明。此外，關於各步驟中使用之成分的種類及優選的態樣，與“刺激反應性複合粒子”項中所記載相同，因此在此有時省略說明。

【0067】 [第 1 實施形態的製造方法]

第 1 實施形態的製造方法具有如下步驟（以下，還稱為“造粒步驟”），亦即對使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面賦予含有包含供電子染料前驅物之微膠囊之液而進行造粒（以下、還稱為“造粒步驟”。）。

【0068】 <造粒步驟>

造粒步驟為如下步驟，該步驟中使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面賦予含有內含於供電子染料前驅物之微膠囊之液（以下，還簡稱為“含微膠囊液”。）。

造粒步驟中，製造內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成之本揭示的刺激反應性複合粒子。

【0069】 對電子受體性化合物的粒子的表面賦予之含微膠囊液的量只要為可得到於電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊之形態的粒子之量，則並無特別限制。

對電子受體性化合物的粒子的表面賦予之含微膠囊液的量並無特別限制，例如從顯色性的觀點考慮，含微膠囊液中內含之供電子染料前驅物的質量相對於電子受體性化合物的粒子的質量係0.03 倍～3 倍的範圍為較佳，0.05 倍～2 倍的範圍為更佳。

【0070】 含微膠囊液只要能夠對電子受體性化合物的粒子的表面賦予，則含微膠囊液的賦予對象可以為由電子受體性化合物構成之單一的粒子，亦可以為集合有複數個由電子受體性化合物構成之單一的粒子之集合體，亦可以為由電子受體性化合物構成之單一的粒子與由除了電子受體性化合物以外的其他成分的粒子的複合粒子。

當電子受體性化合物的粒子為微粒子時，將預先使用造粒機將電子受體性化合物的粒子顆粒化而成者、亦即將複數個粒子的集合體作為含微膠囊液的賦予對象為較佳。

又，當電子受體性化合物為酚系化合物、羥基苯甲酸酯、水楊酸系化合物等有機化合物時，可以將使用造粒機將電子受體性化合物的粒子和具有吸油性之白色顏料、增感劑等其他成分的粒子顆粒化而成者、亦即將電子受體性化合物的粒子與其他成分的粒子的複合粒子作為含微膠囊液的賦予對象。

除了電子受體性化合物以外的其他成分的詳細內容如上述。

【0071】 作為對電子受體性化合物的粒子的表面賦予含微膠囊液之方法，例如可舉出使用造粒機之方法。使用造粒機，對電子受體性化合物的粒子的表面賦予含微膠囊液之方法並無特別限制，能夠依電子受體性化合物的量、電子受體性化合物的物理強度等而能夠適當設定。

【0072】 作為對電子受體性化合物的粒子的表面賦予含微膠囊液來進行造粒之方法，可舉出流動層造粒法、噴霧乾燥法、攪拌造粒法等。

該等之中，作為對電子受體性化合物的粒子的表面賦予含微膠囊液來進行造粒之方法，流動層造粒法為較佳。

依流動層造粒法，藉由使電子受體性化合物的粒子於空氣中流動，能夠從各方向對電子受體性化合物的粒子均勻地賦予含微膠囊液，並且能夠一併進行溶劑等的揮發成分的去除與對電子受體性化合物的粒子的含微膠囊液的賦予。

【0073】 作為流動層造粒法，可舉出轉動流動層造粒法、噴流流動層造粒法、底噴（Wurster）流動層造粒法、機械攪拌複合型流動層造粒法等。

作為能夠使用於流動層造粒法之造粒機，可舉出流動層造粒機、轉動流動層造粒機、噴流流動層造粒機、機械攪拌複合型流動層造粒機等。

作為造粒機的具體例，可舉出 powrex corp.的流動層造粒機

(型式：FD-MP-01)、freund corp.的流動塗佈機(型式：FL-1)等。

【0074】 作為向造粒機供給之氣體的供氣溫度，例如係 30℃～150℃為較佳，40℃～120℃為更佳，50℃～100℃為進一步較佳。

【0075】 對電子受體性化合物的粒子的表面賦予含微膠囊液時的速度及時間並無特別限制，例如能夠依含微膠囊液中的微膠囊的含量、含微膠囊液的黏度等而適當設定。

【0076】 經造粒步驟而得到之刺激反應性複合粒子中所殘留之水等的溶劑的量並無特別限制，例如能夠依刺激反應性複合粒子的用途而適當設定。

【0077】 <其他步驟>

第 1 實施形態的製造方法中，於造粒步驟之前具有形成內含供電子染料前驅物之微膠囊之步驟（以下，還稱為“微膠囊形成步驟”。）為較佳。

【0078】 （微膠囊形成步驟）

微膠囊形成步驟中，形成內含供電子染料前驅物之微膠囊。

微膠囊形成步驟包括將包含供電子染料前驅物及壁材之油相分散於包含水性介質之水相來製備乳化液之步驟（以下，還稱為“乳化步驟”。）和使形成微膠囊的壁（亦即，膠囊壁）之壁材於油相與水相的界面聚合而形成膠囊壁，並形成內含供電子染料前驅物之微膠囊之步驟（以下，還稱為“膠囊化步驟”。）為較佳。

【0079】 -乳化步驟-

乳化步驟中，藉由使包含供電子染料前驅物及壁材之油相分

散於包含水性介質之水相，能夠製備乳化液。

油相至少包含供電子染料前驅物及壁材。

供電子染料前驅物的詳細內容如上述。

【0080】 作為形成膠囊壁之壁材，可舉出異氰酸酯化合物、矽烷偶合劑等。該等之中，作為壁材，異氰酸酯化合物為較佳，於 1 分子內具有 2 個以上的異氰酸酯基之異氰酸酯化合物為更佳。

【0081】 作為異氰酸酯化合物，可舉出間苯二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、萘-1,4-二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-聯苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、苯二甲基-1,4-二異氰酸酯、苯二甲基-1,3-二異氰酸酯、4-氯亞二甲苯基-1,3-二異氰酸酯、2-甲基亞二甲苯基-1,3-二異氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基六氟丙烷二異氰酸酯、三亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、丙烯-1,2-二異氰酸酯、伸丁基-1,2-二異氰酸酯、伸環己基-1,2-二異氰酸酯、伸環己基-1,3-二異氰酸酯、亞環己基-1,4-二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、1,4-雙（異氰酸酯甲基）環己烷及 1,3-雙（異氰酸酯甲基）環己烷、異佛爾酮二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯等。

以上例示了作為 2 官能的異氰酸酯化合物之二異氰酸酯化合物，但作為壁材，亦可以為由該等類推之作為 3 官能的異氰酸酯化合物之三異氰酸酯化合物、作為 4 官能的異氰酸酯化合物之四異氰酸酯化合物等。

又，作為壁材，亦可舉出上述異氰酸酯化合物與乙二醇系化合物或雙酚系化合物等 2 官能醇或苯酚的加成物。

【0082】 作為使用異氰酸酯化合物之縮合物、聚合物或加成物的例子，可舉出作為上述 2 官能的異氰酸酯化合物的 3 聚體之縮二脲體或異氰脲酸酯體、作為三羥甲基丙烷等多元醇與 2 官能的異氰酸酯化合物的加成物而經多官能化之化合物、苯異氰酸酯的甲醛縮合物、甲基丙烯酸醯氧乙基異氰酸酯等具有聚合性基之異氰酸酯化合物的聚合物、賴胺酸三異氰酸酯等。

關於異氰酸酯化合物，記載在“聚胺基甲酸酯樹脂手冊”(岩田敬治編著，日刊工業新聞社發行(1987))中。

【0083】 上述中，形成膠囊壁之壁材包含 3 官能以上的異氰酸酯化合物為較佳。

作為 3 官能以上的異氰酸酯化合物，可舉出 3 官能以上的芳香族異氰酸酯化合物、3 官能以上的脂肪族異氰酸酯化合物等。

作為 3 官能以上的異氰酸酯化合物，作為 2 官能的異氰酸酯化合物(分子中具有 2 個異氰酸酯基之化合物)與分子中具有 3 個以上的活性氫基之化合物(3 官能以上的多元醇、多胺、聚硫醇等)的加合物(加成物)而 3 官能以上之異氰酸酯化合物(加合物型 3 官能以上的異氰酸酯化合物)、2 官能的異氰酸酯化合物的 3 聚體(縮二脲型或異氰脲酸酯型 3 官能以上的異氰酸酯化合物)等為較佳。

作為 3 官能以上的異氰酸酯化合物，可以為苯二甲基-1,4-二異氰酸酯或苯二甲基-1,3-二異氰酸酯與三羥甲基丙烷的加成物、

縮二脲體、異氰脲酸酯體等。

【0084】 作為加合物型 3 官能以上的異氰酸酯化合物，亦可以使用上市之市售品。

作為加合物型 3 官能以上的異氰酸酯化合物的市售品的例子，可舉出 Mitsui Chemicals, Inc.的 Takenate（註冊商標）D-102、D-103、D-103H、D-103M2、P49-75S、D-110N、D-120N（異氰酸酯值=3.5 mmol/g）、D-140N、D-160N、Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd.的 Desmodur（註冊商標）L75、UL57SP、Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.的 CORONATE（註冊商標）HL、HX、L、Asahi Kasei Corporation.的 P301-75E、DIC CORPORATION 的 BURNOCK（註冊商標）D-750 等。

該等之中，作為加合物型 3 官能以上的異氰酸酯化合物，選自包括 Mitsui Chemicals, Inc.的 Takenate（註冊商標）D-110N、D-120N、D-140N 及 D-160N 之群組中之至少一種為更佳。

【0085】 作為異氰脲酸酯型 3 官能以上的異氰酸酯化合物，可以使用上市之市售品。

作為異氰脲酸酯型 3 官能以上的異氰酸酯化合物的市售品的例子，可舉出 Mitsui Chemicals, Inc.的 Takenate（註冊商標）D-127N、D-170N、D-170HN、D-172N、D-177N、Covestro Japan Ltd.的 SUMIDUR N3300、Desmodur（註冊商標）N3600、N3900、Z4470BA、Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.的 CORONATE（註冊商標）HX、HK、Asahi Kasei Corporation.的 DURANATE（註冊商標）TPA-

100、TKA-100、TSA-100、TSS-100、TLA-100、TSE-100 等。

作為縮二脲型 3 官能以上的異氰酸酯化合物，可以使用上市之市售品。

作為縮二脲型 3 官能以上的異氰酸酯化合物的市售品的例子，可舉出 Mitsui Chemicals, Inc.的 Takenate（註冊商標）D-165N、NP1100、Covestro Japan Ltd.的 Desmodur（註冊商標）N3200、Asahi Kasei Corporation.的 DURANATE(註冊商標)24A-100 等。

【0086】 油相可以依需要而包含溶劑、添加劑等。

溶劑及添加劑的詳細內容如上述。

又，從提高對壁材的油相的溶解性之觀點考慮，油相可以包含補助溶劑。此外，補助溶劑中不包含上述溶劑（所謂的油成分）。

作為補助溶劑，可舉出甲基乙基酮等酮系化合物、乙酸乙酯等的酯系化合物、異丙醇等醇系化合物等。此外，補助溶劑的沸點係 130℃ 以下為較佳。

【0087】 水相包含水性介質，並且包含乳化劑為較佳。

作為水性介質，例如可舉出水、醇及水與醇的混合液，較佳為水。

作為水，並無特別限制，例如可舉出離子交換水。

【0088】 乳化劑中包含分散劑或界面活性劑或該等的組合。

作為分散劑，可舉出聚乙烯醇及其改質物、聚丙烯酸醯胺及其衍生物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、異丁烯-順丁烯二酸酐共聚物、聚乙烯

吡咯烷酮、乙烯-丙烯酸共聚物、乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物、羧甲基纖維素、甲基纖維素、酪蛋白、明膠、澱粉及其衍生物、阿拉伯膠、海藻酸鈉等。

該等之中，作為分散劑，聚乙醇醇為較佳。

分散劑係不與壁材反應或極其不易反應者為較佳，當於分子鏈中使用具有反應性胺基之分散劑（例如，明膠）時，預先實施失去反應性處理為較佳。

【0089】 作為界面活性劑，並無特別限制，能夠使用以往公知者。

作為界面活性劑的例子，可舉出非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑等。

【0090】 當水相包含乳化劑時，可以僅包含一種乳化劑，亦可以包含兩種以上。

此外，乳化劑包含於水相中為較佳，亦可以包含於油相。

【0091】 水相可以依需要而包含紫外線吸收劑、抗氧化劑、防腐劑等其他成分。

【0092】 第 1 實施形態的製造方法中的、從包含於油相之成分(以下，還稱為“油相成分”。)及包含於水相之成分(以下，還稱為“水相成分”。)去除了溶劑、補助溶劑及水性介質之成分的總量(以下，還稱為“總固體分量”。)與製造之微膠囊的總固體分量對應。

油相中的供電子染料前驅物的含有率並無特別限制，例如能夠將相對於上述總固體分量設為 5 質量%～95 質量%。

油相中的壁材的含有率並無特別限制，鑑於微膠囊的大小、壁

厚等而適當設定。油相中的壁材的含有率例如相對於上述總固體成分量能夠設為 5 質量%～80 質量%。

油相中的溶劑的含有率並無特別限制，能夠依包含於油相中的成分的種類、量等而適當設定。油相中的溶劑的含有率例如相對於上述總固體成分量能夠設為 0 質量%～80 質量%。

油相中的補助溶劑的含有率並無特別限制，能夠依包含於油相成分中之壁材的種類、量等而適當設定。當油相包含補助溶劑時，油相中的補助溶劑的含量例如相對於壁材 100 質量份能夠設為大於 0 質量份且為 500 質量份。

當油相包含添加劑時，油相中的添加劑的含有率並無特別限制，能夠依添加劑的種類等而適當設定。

【0093】 水相中的水性介質的含有率並無特別限制，可依包含於水相中之成分的種類、量等而適當設定。

水相中的乳化劑的含有率並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

例如，當將複合粒子使用於壓力測量時，能夠將水相中的乳化劑的含有率相對於油相成分及水相成分的總質量設為 1 質量%～40 質量%的範圍。

例如，當將複合粒子使用於熱測量時，能夠將水相中的乳化劑的含有率相對於油相成分及水相成分的總質量設為 2 質量%～50 質量%的範圍。

【0094】 作為使油相分散於水相而製備乳化液之方法，並無特別

限制，例如可舉出使用均質機、曼頓高林（Manton Gaulin）、超音波分散機、溶解器（dissolver）、凱迪磨機（Keddy mill）等公知的乳化裝置（例如，分散機）之方法。

【0095】 油相成分的量相對於水相成分的量（油相成分的量/水相成分的量）以質量基準計係 0.1～1.5 為較佳，0.2～1.2 為更佳，0.4～1.0 為進一步較佳。

若油相成分的量相對於水相成分的量為上述範圍內，則能夠適當保持乳化液的黏度，從而成為製造適性優異，並且乳化液的穩定性優異者。

【0096】 -膠囊化步驟-

膠囊化步驟中，藉由使形成微膠囊的壁（亦即，膠囊壁）之壁材於油相與水相的界面聚合而形成膠囊壁，形成內含供電子染料前驅物之微膠囊。微膠囊可以含有微膠囊之液（亦即，含微膠囊液）的形態得到。

【0097】 聚合使包含於乳化液中的油相之壁材與水相的界面聚合反應，較佳為於加熱下進行。

聚合溫度依壁材的種類等而不同，通常係 40℃～100℃，50℃～80℃ 為較佳。

關於聚合時間，依壁材的種類等而不同，通常係 0.5 小時～10 小時左右，1 小時～5 小時左右為較佳。

聚合溫度越高，越能夠縮短聚合時間，但當使用有可能在高溫下分解之內含物或壁材時，選擇在低溫下起作用之聚合起始劑，並

於相對較低的低溫下聚合為較佳。

例如，當作為壁材而使用矽烷偶合劑時，聚合溫度較佳為 15℃～40℃，更佳為 20℃～30℃，聚合時間較佳為 1 小時～40 小時，更佳為 5 小時～30 小時。

【0098】 為了在聚合中防止微膠囊彼此的凝聚，進而添加水性介質（水、乙酸水溶液等）而降低微膠囊彼此的衝突概率為較佳。又，進行充分的攪拌亦為較佳。又，亦可以於聚合中預先添加凝聚防止用分散劑。進而，依需要，亦可以添加苯胺黑等的電荷調節劑或其他任意的補助劑。補助劑能夠在形成膠囊壁時或任意時點添加。

【0099】 含微膠囊液中的微膠囊的平均一次粒徑係 0.1 μm 以上且小於 1000 μm 為較佳。

微膠囊的平均一次粒徑能夠藉由乳化步驟中的分散條件等的變更而進一步進行調整。

含微膠囊液中的微膠囊的粒徑能夠使用任意的測量機器，例如使用 Nikkiso Co., Ltd.的 micro track MT3300EXII 進行測量。

【0100】 含微膠囊液中的微膠囊的以體積標準計的中值粒徑並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

例如，當將複合粒子使用於壓力測量時，能夠將含微膠囊液中的微膠囊的以體積標準計的中值粒徑設為 1 μm～100 μm 的範圍。

例如，當將複合粒子使用於熱測量時，能夠將含微膠囊液中的微膠囊的以體積標準計的中值粒徑設為 0.1 μm～10 μm 的範圍。

微膠囊的以體積標準計的中值粒徑能夠藉由乳化步驟中的分

散條件等的變更進行控制。

【0101】 含微膠囊液中的微膠囊的以體積標準計的中值粒徑可使用雷射衍射/散射式粒度分佈測量裝置進行測量。作為雷射衍射/散射式粒度分佈測量裝置，例如能夠使用 micro track MT3300EXII (Nikkiso Co., Ltd.)。但是，測量裝置並不限定於此。

【0102】 含微膠囊液中的微膠囊的數平均壁厚並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

例如，能夠將含微膠囊液中的微膠囊的數平均壁厚設為 10 nm ～1000 nm 的範圍。

微膠囊的數平均壁厚如上述，能夠藉由微膠囊的粒徑、膠囊壁的密度(壁密度)、微膠囊內的溶劑及補助溶劑的量、微膠囊內的溶劑及補助溶劑的密度、微膠囊內的壁材的量(壁材量)等而進行調整。

【0103】 含微膠囊液中的微膠囊的數平均壁厚可藉由以下方法進行測量。

首先，將含微膠囊液塗佈於任意支撐體上，並乾燥而形成塗佈膜。形成所得到之塗佈膜的斷面切片，用 SEM 觀察所形成之斷面，並選擇任意 5 個微膠囊。觀察所選擇之各個微膠囊的斷面，並計測膠囊壁的厚度而計算平均值。

【0104】 [第二實施形態的製造方法]

作為除了上述第 1 實施形態的製造方法以外的其他實施形態的製造方法，例如可舉出以下所示之第二實施形態的製造方法。

以下，對第二實施形態的製造方法中的各步驟進行詳細說明。

此外，關於各步驟中使用之成分的種類及較佳地態樣，由於如“刺激反應性複合粒子”的項中所記載，因此在此省略其說明。

【0105】 第二實施形態的製造方法為包括如下步驟之刺激反應性複合粒子的製造方法，該步驟噴塗含有內含供電子染料前驅物之微膠囊及使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子之液並進行乾燥（以下，還稱為“噴塗乾燥步驟”。）。

【0106】 <噴塗乾燥步驟>

噴塗乾燥步驟為噴塗至少含有內含供電子染料前驅物之微膠囊及使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子之液（以下，還稱為“噴霧液”。）並進行乾燥之步驟。

噴塗乾燥步驟中，製造內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成之本揭示的刺激反應性複合粒子。

【0107】 除了內含供電子染料前驅物之微膠囊及電子受體性化合物以外，噴霧液亦可以依需要而含有增感劑、吸油性顏料、紫外線吸收劑等其他成分。

【0108】 噴霧液中的微膠囊的含有率並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

例如，當將複合粒子使用於壓力測量時，能夠將噴霧液中的微膠囊的含有率相對於噴霧液的總質量設為 2 質量%～40 質量%的範圍。

例如，當將複合粒子使用於熱測量時，能夠將噴霧液中的微膠

囊的含有率相對於噴霧液的總質量設為 1 質量%～30 質量%的範圍。

【0109】 噴霧液中的電子受體性化合物的粒子的含有率並無特別限制，能夠依複合粒子的用途而適當設定。

例如，當將複合粒子使用於壓力測量時，能夠將噴霧液中的電子受體性化合物的粒子的含有率相對於噴霧液的總質量設為 3 質量%～40 質量%的範圍。

例如，當將複合粒子使用於熱測量時，能夠將噴霧液中的電子受體性化合物的粒子的含有率相對於噴霧液的總質量設為 2 質量%～30 質量%的範圍。

【0110】 噴霧液的固體成分濃度並無特別限制，例如係 5 質量%～50 質量%為較佳。

【0111】 噴霧液的溫度並無特別限制，例如可依含有於噴霧液之各成分的種類及量而適當設定。

【0112】 作為噴塗噴霧液並乾燥之方法，並無特別限制，可舉出公知的噴塗乾燥機（所謂的噴霧乾燥器）之方法。

作為噴塗乾燥機的具體例，可舉出 OHKAWARA KAKOHKI CO.,LTD.的盤式噴霧乾燥器（型式：L-8i 型）。

【0113】 噴霧液的噴塗速度並無特別限制，例如可依噴霧液的黏度等而適當設定。

作為乾燥溫度，例如係 30℃～150℃為較佳，40℃～100℃為更佳。

【0114】 <其他步驟>

第二實施形態的製造方法於噴塗乾燥步驟之前具有形成內含上述供電子染料前驅物之微膠囊之步驟（亦即，微膠囊形成步驟）為較佳。

關於微膠囊形成步驟，由於如“第 1 實施形態的製造方法”的項中所記載，因此在此省略說明。

將於微膠囊形成步驟中得到之含微膠囊液與電子受體性化合物的粒子進行混合，且能夠將所得到之混合物用作噴塗乾燥步驟中的噴霧液。

【0115】 此外，作為本揭示的刺激反應性複合粒子的製造方法，從可得到對於刺激具有進一步高的反應性，並且顯示進一步優異的顯色性之刺激反應性複合粒子之觀點考慮，上述第 1 實施形態的製造方法為更佳。

[實施例]

【0116】 以下，藉由實施例對本發明進行進一步具體的說明，但本發明在不脫離其宗旨之範圍內，並不限定於以下實施例。此外，若無特別說明，則“%”及“份”為質量基準。

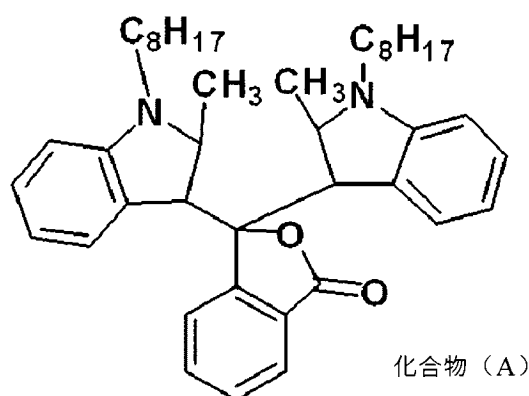
【0117】 <實施例 1>

-內含供電子染料前驅物之微膠囊液的製備-

於直鏈烷基苯（商品名：等級烯烴 L、JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION；溶劑）57 份中溶解作為供電子染料前驅物之下述化合物（A）（吡啶基酞內酯系化合物）20 份而得到

了溶液 A。接著，將合成異鏈烷烴（商品名：IP 溶劑 1620、異鏈烷烴系溶劑、Idemitsu Kosan Co., Ltd.；溶劑（油））15 份與溶解在乙酸乙酯（補助溶劑）1.2 份之 N,N,N',N'-四（2-羥丙基）乙二胺（商品名：Adeka Polyether EDP-300、ADEKA CORPORATION；壁材）0.2 份添加於經攪拌之溶液 A 而得到了溶液 B。接著，將溶解在乙酸乙酯（補助溶劑）3 份之甲苯二異氰酸酯的三羥甲基丙烷加成物（商品名：BURNOCK（註冊商標）D-750（3 官能異氰酸酯）、DIC CORPORATION；壁材）1.2 份添加於經攪拌之溶液 B 而得到了溶液 C（油相）。接著，向於水 140 份中溶解聚乙烯醇（商品名：PVA-205、KURARAY CO.,LTD；分散劑）9 份而成之溶液（水相）中添加於上述中得到之溶液 C 並進行混合，且對所得到之混合液進行了乳化。向所得到之乳化液添加水 340 份，攪拌的同時加溫至 70℃，並攪拌 1 小時之後進行了冷卻。向冷卻之後的液進而添加水而調整濃度，從而得到了固體成分濃度 20% 的內含供電子染料前驅物之微膠囊液。

【0118】 [化 3]



【0119】 內含供電子染料前驅物之微膠囊的以體積標準計的中值

粒徑為 8 μm 。

此外，實施例中，內含供電子染料前驅物之微膠囊以體積標準計的中值粒徑使用雷射衍射/散射式粒度分佈測量裝置（產品名：micro track MT3300EXII、Nikkiso Co., Ltd.）進行了測量。

【0120】 -複合粒子的製作-

將作為電子受體性化合物之活性白土(商品名:SILTON NCP、用硫酸對酸性白土進行熱處理而成者、MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS,LTD.) 20 份投入到流動層造粒機(型式:FDMP-01、powrex corp.)。接著，將流動層造粒機的供氣溫度調整為 80℃，並且將排氣溫度調整為 30℃～40℃，將上述中得到之內含供電子染料前驅物之微膠囊液 80 份噴塗到流動層造粒機內。噴塗之後，進行乾燥，由此得到了實施例 1 的複合粒子。

【0121】 所得到之實施例 1 的複合粒子的平均等效圓直徑為 30 μm 。

此外，實施例中，複合粒子的平均等效圓直徑藉由以下方法進行了測量。

用圖像處理軟體 ImageJ（美國國立衛生研究所提供）讀取藉由透射型電子顯微鏡（TEM）觀察而得到之複合粒子的 TEM 像，並實施了圖像處理。更詳細而言，對從數視野的 TEM 像任意選擇之 5 個複合粒子進行圖像解析，並計算相同面積等效圓直徑。藉由對所得到之 5 個複合粒子的相同面積等效圓直徑進行單純平均（所謂數平均），求出複合粒子的平均等效圓直徑。

【0122】 藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 1 的複合粒子進行觀察之結果，確認到於作為電子受體性化合物的活性白土的粒子的表面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又，對實施例 1 的複合粒子，施加一分鐘的 10 MPa 的壓力之結果，確認到顯色。

【0123】 <評價>

-基於加壓的顯色性評價-

將聚乙烯（PE）顆粒 100 份與實施例 1 的複合粒子 50 份進行混合而得到了混合物。

接著，將所得到之混合物添加到模具，並在 150℃ 下進行了加熱成形。從模具取出成形體，用分光濃度計（產品名：X-Rite504、X-Rite, Incorporated.）測量了成形體的表面的顯色部的濃度。

從成形體的表面的最大顯色部的濃度（亦即，最大顯色濃度）減去最小顯色部的濃度（亦即，最小顯色濃度）而計算濃度差（還稱為“ Δ 顯色濃度”），並依照下述評價基準對複合粒子的基於加壓的顯色性進行了評價。將結果示於表 1。

關於 Δ 顯色濃度，數值越高，則複合粒子對加壓具有越優異的反應性，且顯示顯色性優異。若為“A”或“B”，則實際使用上無問題。

【0124】 ～評價基準～

A： Δ 顯色濃度為 0.5 以上。

B： Δ 顯色濃度為 0.1 以上且小於 0.5。

C： Δ 顯色濃度小於 0.1。

【0125】 <實施例 2>

實施例 1 中，將作為供電子染料前驅物的“化合物（A）”替代為“化合物（B）：2'-甲基-6'-（N-對甲苯基-N-乙基胺基）螺[異苯并呋喃-1（3H）,9'-[9H]氧雜蒽]-3-酮”，除此以外，進行與實施例 1 相同的操作，從而得到了固體成分濃度 20%的內含供電子染料前驅物之微膠囊液。

所得到之內含供電子染料前驅物之微膠囊以體積標準計的中值粒徑為 8 μm 。

【0126】 接著，使用所得到之內含供電子染料前驅物之微膠囊液，並進行與實施例 1 相同的操作而得到了實施例 2 的複合粒子。使用所得到之實施例 2 的複合粒子，並進行與實施例 1 相同的操作而進行了基於加壓的顯色性評價。將結果示於表 1。

【0127】 此外，所得到之實施例 2 的複合粒子的平均等效圓直徑為 30 μm 。

藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 2 的複合粒子進行了觀察之結果，確認到於作為電子受體性化合物的活性白土的粒子的表面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又，對實施例 2 的複合粒子施加了 1 分鐘的 10 MPa 的壓力之結果，確認到顯色。

【0128】 <實施例 3>

實施例 1 中，將作為電子受體性化合物的“活性白土”替代為

“3,5-雙（ α -甲基苄基）水楊酸鋅”，除此以外進行與實施例 1 相同的操作而得到了實施例 3 的複合粒子。使用所得到之實施例 3 的複合粒子，並進行與實施例 1 相同的操作而進行了基於加壓的顯色性評價。將結果示於表 1。

【0129】 此外，所得到之實施例 3 的複合粒子的平均等效圓直徑為 30 μm 。

藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 3 的複合粒子進行了觀察之結果，確認到於作為電子受體性化合物之 3,5-雙（ α -甲基苄基）水楊酸鋅的粒子的表面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又，對實施例 3 的複合粒子施加了 1 分鐘的 10 MPa 的壓力之結果，確認到顯色。

【0130】 <實施例 4>

進行與實施例 1 相同的操作，得到了固體成分濃度 20%的內含供電子染料前驅物之微膠囊液。

接著，向六偏磷酸鈉（商品名、Koizumi Kagaku Kogyosho Co.,Ltd.）的 1%水溶液 100 份添加作為電子受體性化合物之活性白土（商品名：SILTON NCP、用硫酸對酸性白土進行了熱處理而成者、MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS,LTD.）20 份，並進行了分散。

將所得到之電子受體性化合物的分散液 120 份與內含供電子染料前驅物之微膠囊液 80 份進行混合，使用盤式噴霧乾燥器（型式：L-8i 型、OHKAWARA KAKOHKI CO.,LTD.）將所得到之混

合液在 120℃ 的熱風中噴塗並乾燥，藉此得到了實施例 4 的複合粒子。使用所得到之實施例 4 的複合粒子，並進行與實施例 1 相同的操作而進行了基於加壓的顯色性評價。將結果示於表 1。

【0131】 此外，所得到之實施例 4 的複合粒子的平均等效圓直徑為 30 μm 。

藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 4 的複合粒子進行了觀察之結果，確認到於作為電子受體性化合物的活性白土的粒子的表面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又，對實施例 4 的複合粒子施加了 1 分鐘的 10 MPa 的壓力之結果，確認到顯色。

【0132】 <比較例 1>

進行與實施例 1 相同的操作而得到了固體成分濃度 20% 的內含供電子染料前驅物之微膠囊液。接著將內含供電子染料前驅物之微膠囊液 111 份於結晶纖維素 27.8 份進行了混合。對所得到之混合液進行了真空乾燥之後，將真空乾燥物 50 份與作為電子受體性化合物的活性白土（商品名：SILTON NCP、用硫酸對酸性白土進行了熱處理而成者、MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD.）27.8 份進行混合而得到了粒子混合物。

進而，將所得到之粒子混合物 77.8 份與聚乙烯（PE）顆粒 100 份進行混合而得到了混合物，除此以外，進行與實施例 1 相同的操作，並進行了基於加壓的顯色性評價。將結果示於表 1。

【0133】 [表 1]

	供電子染料 前驅物	電子受體性化 合物	質量比（供電子 染料前驅物/電子 受體性化合物）	形態	製造方法	基於加壓的 顯色性評價
實施例 1	化合物（A）	活性白土	16/20	複合粒子	流動層造粒法	A
實施例 2	化合物（B）	活性白土	16/20	複合粒子	流動層造粒法	A
實施例 3	化合物（A）	3,5-雙(α-甲基 苄基)水楊酸鋅	16/20	複合粒子	流動層造粒法	B
實施例 4	化合物（A）	活性白土	16/20	複合粒子	噴霧乾燥法	B
比較例 1	化合物（A）	活性白土	16/20	粒子混合物	混合法	C

【0134】 如表 1 所示，內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成之實施例 1～實施例 4 的刺激反應性複合粒子對壓力顯示優異的顯色性。

另一方面，與實施例 1～實施例 4 的刺激反應性複合粒子相比，僅將內含供電子染料前驅物之微膠囊與使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子混合而成之比較例 1 的粒子混合物對壓力的顯色性差。

【0135】 作為電子受體性化合物，與使用了 3,5-雙(α-甲基苄基)水楊酸鋅之刺激反應性複合粒子(例如，實施例 3)相比，使用了活性白土之刺激反應性複合粒子(例如，實施例 1)對壓力的顯色性優異。

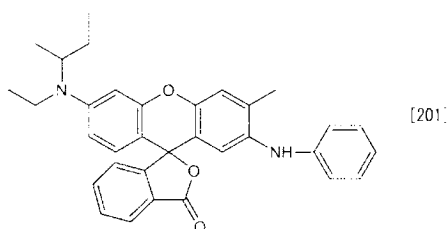
與藉由噴塗含有內含供電子染料前驅物之微膠囊與電子受體性化合物的粒子之液並進行乾燥之所謂的噴霧乾燥法製造之刺激反應性複合粒子（例如，實施例 4）相比，藉由對電子受體性化合物的粒子的表面賦予含有內含供電子染料前驅物之微膠囊之液而進行造粒之所謂的流動層造粒法製造之刺激反應性複合粒子（例如，實施例 1）對壓力的顯色性優異。

【0136】 <實施例 5>

-內含供電子染料前驅物之微膠囊液的製備-

將作為供電子染料前驅物之下述結構式[201]所表示之化合物（以下，還稱為“化合物[201]”。）20 份及紫外線吸收劑（商品名：TINUVIN（註冊商標）P、BASF 公司）0.8 份添加到乙酸乙酯（補助溶劑）40 份，於 70℃ 下進行加熱而使其溶解之後，冷卻至 45℃。向冷卻之後的溶液添加作為壁材的異氰脲酸酯型 3 官能異氰酸酯化合物（商品名：Takenate（註冊商標）D-127N、Mitsui Chemicals, Inc.）32 份並進行混合而得到了混合液。接著，將所得到之混合液添加到聚乙烯醇的 6% 水溶液（商品名：MP-103、KURARAY CO.,LTD）100 份的水相中之後，使用 ROBMIX（PRIMIX Corporation），以轉速 6800 rpm（revolutions per minute：每分鐘轉速）進行乳化分散而得到了乳化液。向所得到之乳化液添加水 8 份及四伸乙基五胺（Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.）2 份之後，於溫度 60℃ 下經 4 小時而進行了膠囊化反應。向膠囊化反應之後的液進而添加水而調整濃度，從而得到了固體成分濃度 20% 的內含供電子染料前驅物之微膠囊液。

【0137】 [化 4]



【0138】 所得到之內含供電子染料前驅物之微膠囊以體積標準計的中值粒徑為 0.7 μm。

【0139】 -複合粒子的製作-

將作為電子受體性化合物之 3,5-雙 (α -甲基苄基) 水楊酸鋅 (形狀:粒狀、SANKO CO.,LTD.) 20 份投入到流動層造粒機 (型式:FDMP-01、powrex corp.)。接著,將流動層造粒機的供氣溫度調整為 80℃,並且將排氣溫度調整為 30℃~40℃,將上述中得到之內含供電子染料前驅物之微膠囊液 80 份噴塗到流動層造粒機內。噴塗之後,進行乾燥,由此得到了實施例 5 的複合粒子。

【0140】 此外,所得到之實施例 5 的複合粒子的平均等效圓直徑為 20 μm 。

藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 5 的複合粒子進行了觀察之結果,確認到於作為電子受體性化合物的 3,5-雙 (α -甲基苄基) 水楊酸鋅的粒子的表面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又,對實施例 5 的複合粒子施加了 1 分鐘的 150℃的熱之結果,確認到顯色。

【0141】 <評價>**-基於加熱的顯色性評價-**

將實施例 5 的複合粒子 50 份與作為賦形劑的結晶纖維素 500 份進行混合而得到了壓片粉末。量取所得到之壓片粉末的規定量,並用旋轉式壓片機 (產品名:HT-AP-SS、HATA TEKKOSHO CO.,LTD.),且用 10 mm Φ 的隅角 R 面的沖模,以轉速 20 rpm 及壓片壓力 10 kN 壓縮成型而得到了片劑。用分光濃度計 (產品名:X-Rite504、X-Rite, Incorporated.) 測量所得到之片劑表面的濃度而

設為未顯色濃度。

接著，將所得之片劑放入烘箱，於 150℃ 下加熱了 1 小時。
從烘箱取出片劑，並用分光濃度計（產品名：X-Rite504、X-Rite, Incorporated.）測量了片劑的表面的顯色部的濃度。

從片劑表面的最大顯色部的濃度（亦即，最大顯色濃度）減去未顯色濃度而計算濃度差（還稱為“ Δ 顯色濃度”），並依照下述評價基準對複合粒子的基於加熱的顯色性進行了評價。將結果示於表 2。

關於 Δ 顯色濃度，數值越高，複合粒子對加熱具有越優異的反應性，且顯示優異的顯色性。若為“A”或“B”則實際使用上無問題。

【0142】 ～評價基準～

A： Δ 顯色濃度為 0.5 以上。

B： Δ 顯色濃度為 0.1 以上且小於 0.5。

C： Δ 顯色濃度小於 0.1。

【0143】 <實施例 6>

實施例 5 中，將作為供電子染料前驅物的“化合物[201]”替換為“化合物（B）：2'-甲基-6'-（N-對甲苯基-N-乙基胺基）螺[異苯并呋喃-1（3H）,9'-[9H]氧雜蒽]-3-酮”，除此以外，進行與實施例 5 相同的操作，從而得到了固體成分濃度 20%的內含供電子染料前驅物之微膠囊液。

所得之內含供電子染料前驅物之微膠囊以體積標準計的中

值粒徑為 0.7 μm 。

【0144】 接著，使用所得到之內含供電子染料前驅物之微膠囊液，並進行與實施例 5 相同的操作而得到了實施例 6 的複合粒子。使用所得到之實施例 6 的複合粒子，並進行與實施例 5 相同的操作而進行了基於加熱的顯色性評價。將結果示於表 2。

【0145】 此外，所得到之實施例 6 的複合粒子的平均等效圓直徑為 20 μm 。

藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 6 的複合粒子進行了觀察之結果，確認到於作為電子受體性化合物的 3,5-雙 (α -甲基苄基) 水楊酸鋅的粒子的表面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又，對實施例 6 的複合粒子施加了 1 分鐘的 150°C 的熱之結果，確認到顯色。

【0146】 < 實施例 7 >

實施例 5 中，將作為電子受體性化合物之“3,5-雙(α -甲基苄基) 水楊酸鋅”替代為“下述結構式所表示之化合物(2-1): SUMILIZER (註冊商標)WX-R(商品名)、Sumitomo Chemical co.,Ltd.”，除此以外，進行與實施例 5 相同的操作而得到了實施例 7 的複合粒子。使用所得到之實施例 7 的複合粒子，並進行與實施例 5 相同的操作而進行了基於加熱的顯色性評價。將結果示於表 2。

【0147】 此外，所得到之實施例 7 的複合粒子的平均等效圓直徑為 20 μm 。

藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 7 的複合粒子進行了觀察

之結果，確認到於作為電子受體性化合物的下述結構式所表示之化合物（2-1）的粒子的表面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又，對實施例 7 的複合粒子施加了 1 分鐘的 150℃ 的熱之結果，確認到顯色。

【0148】 < 實施例 8 >

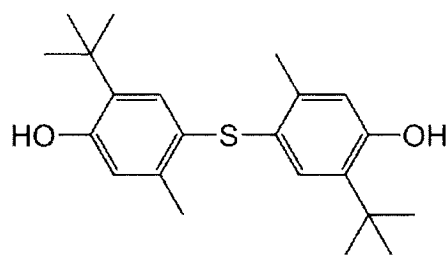
-內含供電子染料前驅物之微膠囊液的製備-

進行與實施例 5 相同的操作而得到了固體成分濃度 20% 的內含供電子染料前驅物之微膠囊液。

【0149】 -電子受體性化合物分散液的製備-

用砂磨機將向水 190 份添加聚乙烯醇（商品名：PVA-205、KURARAY CO.,LTD；分散劑）的 15% 水溶液 60 份，進而添加作為電子受體性化合物的 3,5-雙（ α -甲基苄基）水楊酸鋅（SANKO CO.,LTD.）60 份及下述結構式所表示之化合物（2-1）（商品名：SUMILIZER（註冊商標）WX-R、Sumitomo Chemical co.,Ltd.）3 份及特殊聚羧酸型聚合物的鈉鹽（商品名：DEMOL（註冊商標）EP、濃度：25%、Kao Corporation.）6 份而成之液進行分散處理，從而得到了包含以體積標準計算的中值粒徑為 0.7 μm （使用 Honeywell International 的 micro track FRA 測量之值）的分散粒子之分散液。向所得之分散液進而添加水而調整濃度，從而得到了固體成分濃度 22% 的電子受體性化合物的分散液。

【0150】 [化 5]



化合物 (2-1)

【0151】 -顏料分散液的製備-

用砂磨機對向水 180 份添加碳酸鈣 40 份、六偏磷酸鈉 (Koizumi Kagaku Kogyosho Co.,Ltd.) 的 40%水溶液 1 部及丙烯酸/順丁烯二酸共聚物鈉鹽的 40%水溶液 (商品名: POIZ520、Kao Corporation.) 0.6 份而成之液進行分散處理,從而得到了作為以體積標準計算的中值粒徑為 1.0 μm (使用 HORIBA, Ltd.的 LA750 測量之值) 的碳酸鈣分散液之顏料分散液。

【0152】 將上述中得到之內含供電子染料前驅物之微膠囊液的總量、電子受體性化合物分散液的總量及顏料分散液的總量進行混合,並使用盤式噴霧乾燥器(型式:L-8i 型、OHKAWARA KAKOHKI CO.,LTD.) 於 120℃ 的熱風中噴塗所得到之混合液並進行乾燥,藉此得到了實施例 8 的複合粒子。使用所得到之實施例 8 的複合粒子,並進行與實施例 5 相同的操作而進行了基於加熱的顯色性評價。將結果示於表 2。

【0153】 此外,所得到之實施例 8 的複合粒子的平均等效圓直徑為 15 μm 。

藉由光學顯微鏡對所得到之實施例 8 的複合粒子進行了觀察之結果,確認到於作為電子受體性化合物的 3,5-雙 (α -甲基苄基) 水楊酸鋅的粒子及上述結構式所表示之化合物 (2-1) 的粒子的表

面附著有內含供電子染料前驅物之微膠囊。

又，對實施例 8 的複合粒子施加了 1 分鐘的 150℃ 的熱之結果，確認到顯色。

【0154】 <比較例 2>

進行與實施例 5 相同的操作而得到了內含供電子染料前驅物之微膠囊液。接著，將內含供電子染料前驅物之微膠囊液 111 份與結晶纖維素 27.8 份進行了混合。對所得按動之混合物進行真空乾燥之後，將真空乾燥物 50 份與作為電子受體性化合物的 3,5-雙(α-甲基苄基)水楊酸鋅 27.8 份進行混合而得到了粒子混合物。

進而，將所得之粒子混合物 77.8 份與結晶纖維素 472.2 份進行混合而得到了混合物，除此以外，進行與實施例 5 相同的操作而進行了基於加熱的顯色性評價。將結果示於表 2。

【0155】 [表 2]

	供電子染料前驅物	電子受體性化合物	質量比(供電子染料前驅物/電子受體性化合物)	形態	製造方法	基於加熱的顯色性評價
實施例 5	化合物[201]	3,5-雙(α-甲基苄基)水楊酸鋅	16/20	複合粒子	流動層造粒法	A
實施例 6	化合物(B)	3,5-雙(α-甲基苄基)水楊酸鋅	16/20	複合粒子	流動層造粒法	A
實施例 7	化合物[201]	化合物(2-1)	16/20	複合粒子	流動層造粒法	B
實施例 8	化合物[201]	3,5-雙(α-甲基苄基)水楊酸鋅	16/20	複合粒子	噴霧乾燥法	B
比較例 2	化合物[201]	3,5-雙(α-甲基苄基)水楊酸鋅	16/20	粒子混合物	混合法	C

【0156】 如表 2 所示，內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成之實施例 5～實施例 8 的刺激反應性複合粒子對熱顯示了優異的顯色性。

另一方面，與實施例 5～實施例 8 的刺激反應性複合粒子相比，僅將內含供電子染料前驅物之微膠囊與使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子進行混合而成之比較例 2 的粒子混合物對熱的顯色性差。

【0157】 與使用了雙酚系化合物之刺激反應性複合粒子（例如，實施例 7）相比，作為電子受體性化合物而使用了 3,5-雙（ α -甲基苄基）水楊酸鋅之刺激反應性複合粒子（例如，實施例 5）對熱的顯色性優異。

與藉由噴塗含有內含供電子染料前驅物之微膠囊與電子受體性化合物的粒子之液並進行乾燥之所謂的噴霧乾燥法製造之刺激反應性複合粒子（例如，實施例 8）相比，藉由對電子受體性化合物的粒子的表面賦予含有內含供電子染料前驅物之微膠囊之液而進行造粒之所謂的流動層造粒法製造之刺激反應性複合粒子（例如，實施例 5）對熱的顯色性優異。

【符號說明】

【0158】

1A、1B：刺激反應性複合粒子

10A、10B：電子受體性化合物的粒子

20A、20B：微膠囊



201908009

【發明摘要】

【中文發明名稱】 刺激反應性複合粒子及其製造方法

【英文發明名稱】 STIMULATION RESPONSIVE COMPOSITE

PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

【中文】 本發明提供一種內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於使供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成之刺激反應性複合粒子及其製造方法。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1A：刺激反應性複合粒子

10A：電子受體性化合物的粒子

20A：微膠囊

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種刺激反應性複合粒子，其藉由內含供電子染料前驅物之微膠囊附著於使該供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面的至少一部分而成。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之刺激反應性複合粒子，其使用於壓力測量及熱測量中的任一種測量中。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之刺激反應性複合粒子，其中

該電子受體性化合物為選自包括活性白土、酸性白土、高嶺土、酚系化合物、水楊酸系化合物及羥基苯甲酸酯之群組中之至少一種。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之刺激反應性複合粒子，其中

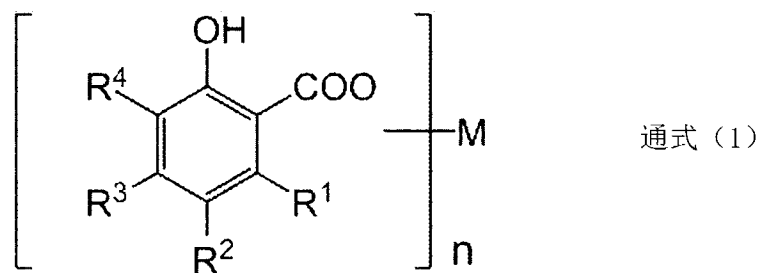
該電子受體性化合物為選自包括活性白土、雙酚系化合物及水楊酸系化合物之群組中之至少一種。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述之刺激反應性複合粒子，其中

該電子受體性化合物為活性白土，並且使用於壓力測量中。

【第6項】 如申請專利範圍第1項所述之刺激反應性複合粒子，其中

該電子受體性化合物為下述通式（1）所表示之化合物，並且使用於熱測量；



通式 (1) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、胺基、羧基、胺甲醯基、羥基、烷基磺醯基、烷基或芳基； R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中，相鄰之 2 個可以彼此鍵結而形成環結構； M 表示 n 價金屬原子， n 表示 1~3 的整數。

【第7項】 如申請專利範圍第1項所述之刺激反應性複合粒子，其中

該供電子染料前驅物的質量相對於該電子受體性化合物的粒子的質量的比例為 0.02~20。

【第8項】 如申請專利範圍第1項所述之刺激反應性複合粒子，其中

平均等效圓直徑為 1 μm ~500 μm 。

【第9項】 一種刺激反應性複合粒子的製造方法，其為申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之刺激反應性複合粒子的製造方法，該製造方法具有如下步驟：

對使該供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子的表面賦予含有內含供電子染料前驅物之微膠囊之液而進行造粒的步驟。

【第10項】 一種刺激反應性複合粒子的製造方法，其為申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之刺激反應性複合粒子的製造方法，該製造方法具有如下步驟：

噴塗含有內含供電子染料前驅物之微膠囊及使該供電子染料前驅物顯色之電子受體性化合物的粒子之液並進行乾燥的步驟。

