

(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8月9日(09.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/143473 A1

(51) 国際特許分類:

C09B 67/08 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)
C09B 47/12 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 5/26 (2006.01) C09K 9/02 (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003995

(22) 国際出願日: 2018年2月6日(06.02.2018)

(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 2017-019767 2017年2月6日(06.02.2017) JP

(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).

(71) 出願人: 国立大学法人 東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).

規則4.17に規定する申立て:
一 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v))

(72) 発明者: 石井 和之 (ISHII Kazuyuki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 石田 虎太郎 (ISHITA Kotaro); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 小野 誠, 外 (ONO Makoto et al.); 〒1070051 東京都港区元赤坂一丁目2番7号 赤坂Kタワー アンダーソン・毛利・友常法律事務所 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,

(54) Title: TEMPERATURE-RESPONSIVE COLORANT

(54) 発明の名称: 温度応答性色材

(57) Abstract: [Problem] To provide a novel temperature-responsive colorant. [Solution] A colorant including (i) an organic compound having a transition point such as a melting point close to room temperature, and (ii) at least one pigment, organic dye, or infrared absorbing dye, the organic compound and the pigment, organic dye, or infrared absorbing dye being encapsulated by capsules.

(57) 要約: 【解決課題】 新規な温度応答性色材を提供すること。【解決手段】 (i) 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び (ii) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記有機化合物、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はカプセルにより内包されている色材。



WO 2018/143473 A1

明 細 書

発明の名称： 温度応答性色材

技術分野

[0001] 本発明は、温度により光学特性が変化する色材に関する。

背景技術

[0002] 温度により光学特性、即ち各波長における吸収、反射率、透過率が変化するものをサーモクロミズムと呼ぶ。有機・無機化合物を問わずサーモクロミック特性を有する物質は多く知られており、分子構造の変化、コンフォメーションの変化等様々なタイプのものが存在する。

[0003] カプセル内包型ロイコ染料は、ある温度領域で分子構造の変化を起こすサーモクロミック材料として知られており（非特許文献１）、市販されている。しかしながら、カプセル内包型ロイコ染料のような分子構造が変化するタイプの材料は長時間紫外線や高温に曝されると退色するという問題がある。

[0004] 近年、サーモクロミック材料の新たな応用として、反射材との組み合わせによる温度可変型遮熱効果が報告されている（非特許文献２）。このシステムでは、高温時には吸収帯が消失し、太陽光を反射することでさらなる昇温を防ぐ一方、低温時には吸収帯が発現し、太陽光を吸収することで昇温することができる。このサーモクロミック材料を用いたシステムでは、太陽光吸収率の変化、耐光性及び耐熱性が重要となる。

[0005] フタロシアニン錯体は、低濃度溶液中では単量体として存在し、700 nm付近にシャープなQ吸収帯を有する。一方、固体（すべての分子が会合している）状態では、フタロシアニン錯体間の強い $\pi-\pi$ 相互作用により、Q吸収帯はブロードになる（図１）。このような劇的なスペクトル変化を、室温付近の温度変化により達成できれば、新規な温度可変型遮熱材料へ発展することが期待できる。しかしながら、このような温度可変型遮熱材料に用いることができる有効な色材は開発されていなかった。

先行技術文献

非特許文献

- [0006] 非特許文献1 : T. Horiguchi et al., Thin Solid Films 2008, 516, 2591.
非特許文献2 : T. Karlessi et al. Solar Energy, 2009, 83, 538.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、新規な温度応答性色材を提供することを目的とする。より具体的には、本発明は、化学反応に伴う分子構造が変化するタイプではなく、分子の会合による光吸収の変化を用いた温度応答性（サーモクロミック）色材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、分子の会合状態の変化により光吸収が変化するフタロシアニン錯体等の色素に着目し、その光吸収の変化を制御する方法を検討したところ、室温付近に相転移温度を有する液晶性分子や有機溶媒中にフタロシアニン錯体を混合することにより、フタロシアニン錯体等のサーモクロミック特性を制御できることを見出した。即ち、液晶性分子や有機溶媒が固体状態にある場合はフタロシアニン錯体等の色素も分子会合しているためブロードなQ吸収帯を有するが、液晶性分子等が液晶又は液体状態になるとフタロシアニン錯体等は単量体として存在し、シャープなQ吸収帯を有する。

しかしながら、液晶性分子や有機溶媒が液晶又は液体状態になると、サーモクロミック色材として安定した形態を保持することが困難となるため、実用的に使用する上で制約があった。

- [0009] そこで、本発明者らは鋭意検討したところ、室温付近に相転移温度を有する液晶性分子や有機溶媒と、フタロシアニン錯体等の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素との混合物をカプセル化することにより、サーモクロミック特性を効率的に制御できる色材を提供できることを見出し、本発明を完成した。

更に、本発明者らは検討したところ、室温付近に相転移温度を有する脂肪

酸、蠟、油脂類、イオン液体、天然高分子、合成高分子、リン脂質等の有機化合物中にフタロシアニン錯体を混合することにより、フタロシアニン錯体等のサーモクロミック特性を制御できることを見出した。そして、これら有機化合物と、フタロシアニン錯体等の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素との混合物をカプセル化することにより、サーモクロミック特性を効率的に制御できる色材を提供できることを見出し、本発明を完成した。

更に、本発明者らは、カプセル化した色材に特定のカチオンを含有させることにより、水難溶性の色材が得られることを見出した。

[0010] 即ち、本発明は、

[1] (i) 少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び

(i i) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記有機化合物、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はカプセルにより内包されている色材。

[2] 前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、分子の会合状態の変化により光の吸収スペクトルが変化する、[1]に記載の色材。

[3] 前記有機化合物は、液晶性化合物、有機溶媒、脂肪酸、蠟、油脂類、イオン液体、天然高分子、合成高分子、リン脂質又はこれらの組合せから選択される、[1]又は[2]に記載の色材。

[4] 前記カプセルは、ミセル又は脂質二重膜（リポソーム）からなる、[1]～[3]のいずれか1項に記載の色材。

[5] (i) 少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する脂肪酸、及び

(i i) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記脂肪酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、当該脂肪酸の金属塩により形成されたミセルにより内包されている色材。

[6] [1]～[5]のいずれか1項に記載の色材を含有する溶液。

[7] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の色材を含有する分散液。

[8] (i) 少なくとも 1 種の室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び

(i i) 少なくとも 1 種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記有機化合物、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はミセル又はリポソームからなるカプセルにより内包されており、前記ミセル又はリポソームの表面においてカチオンが結合又は付着している、色材。

[9] 前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、分子の会合状態の変化により光の吸収スペクトルが変化する、[8] に記載の色材。

[10] 前記有機化合物は、液晶性化合物、有機溶媒、脂肪酸、蠟、油脂類、イオン液体、天然高分子、合成高分子、リン脂質又はこれらの組合せから選択される、[8] 又は [9] に記載の色材。

[11] 前記液晶性化合物は、4-シアノー-4'-ヘプチルビフェニル、4-シアノー-4'-オクチロキシビフェニル、4-シアノー-4'-ペンチルビフェニル、4-シアノー-4'-ヘキシルビフェニル、4-シアノー-4'-n-オクチルビフェニル、4-(トランス-4-アミルシクロヘキシル)ベンゾニトリル、4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル、(S)-4-シアノー-4'-(2-メチルブチル)ビフェニル、3,4,5-トリフルオロ-4'-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ビフェニル、4'-エトキシベンジリデン-4-ブチルアニリン、TK-LQ 3858、TK-LQ 2040、リノール酸コレステロール、コレステロールオレイルカルボナート、リン脂質及びこれらの 2 以上の混合物からなる群から選択される、[10] に記載の色材。

[12] 前記有機溶媒は、シクロヘキサノール、グリセロール、p-キシレン、ジフェニルメタン、1,3-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテル、アセトフェノン、プロピオフェノン、安息香酸ベンジル、p-クロロトルエン、1,2,4-トリクロロベンゼン、及びこれら 2 以上の混合溶媒からなる群から選択される、[10] に記載の色材。

〔13〕前記脂肪酸は、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカノン酸、ドデカン酸、トリデカノン酸、ヘキサデセー９－エン酸、（9Z）－オクタデセー９エン酸、（9E）－９－オクタデセン酸、（9E，11E，13Z）－9，11，13－オクタデカトリエン酸、（13Z）－13－ドコセン酸、（Z）－テトラコセー15－エン酸及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択される、〔10〕に記載の色材。

〔14〕前記蠟は、パラフィンワックス、ワセリン、ラノリン、木蠟、白蠟、蜜蠟、鯨蠟及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択される、〔10〕に記載の色材。

〔15〕前記油脂類は、パーム油、ヤシ油、ラード、牛脂、カカオバター、パームバター、アーモンドバター、マカダミアバター、ヘンプシードバター、ホホバター、コーヒーバター、シアバター、大豆バター、パーム硬化油、牛脂硬化油、ラード硬化油、大豆硬化油、菜種硬化油及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択される、〔10〕に記載の色材。

〔16〕前記顔料は、フタロシアニン系顔料、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、黄鉛又はウルトラマリンから選択される少なくとも1つである、〔8〕～〔15〕のいずれか1項に記載の色材。

〔17〕前記有機色素は、アゾ系化合物、キノン系化合物、トリアリールメタン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物又はインジゴ系化合物から選択される少なくとも1つである、〔8〕～〔16〕のいずれか1項に記載の色材。

〔18〕前記赤外線吸収色素は、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラコシアニン系化合物、アゾ系化合物、キノン系化合物又はスクアリウム系化合物から選択される少なくとも1つである、〔8〕～〔17〕のいずれか1項に記載の色材。

〔19〕前記ミセルは、スルホン基又はカルボキシル基を有する界面活性剤により形成されている、〔8〕～〔18〕のいずれか1項に記載の色材。

〔20〕前記カチオンは、バリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウム

ムイオン、亜鉛イオン、鉛イオン、銅イオン、水銀イオン、銀イオン又はストロンチウムイオンである、[8]～[19]のいずれか1項に記載の色材。

[21] (i) 少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する脂肪酸、及び

(ii) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記脂肪酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、当該脂肪酸の金属塩により形成されたミセルにより内包されており、前記ミセルの表面においてカチオンが結合又は付着している、色材。

[22] 水に難溶性である[8]～[21]のいずれか1項に記載の色材。

[23] (1) 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び、少なくとも1種の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含む組成物を形成する工程、

(2) 前記組成物、及び界面活性剤又はリン脂質を水に添加して水溶液を得る工程、及び

(3) 前記水溶液に、カチオンを生成する化合物を添加する工程を含む、色材を調製する方法。

[24] (1) 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、少なくとも1種の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素、及び界面活性剤又はリン脂質を水に添加して水溶液を得る工程、及び

(2) 前記水溶液に、カチオンを生成する化合物を添加する工程を含む、色材を調製する方法。

[25] [8]～[22]のいずれか1項に記載の色材、及び、水、有機溶媒又はこれらの混合物を含む分散液。

[26] [8]～[22]のいずれか1項に記載の色材；水、有機溶媒又はこれらの混合物；及び樹脂を含む塗料組成物。

[27] 反射材、及び当該反射材の上に設けられた[8]～[22]のい

れか1項に記載の色材を含む層を備える遮熱材。

を、提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明により、化学反応に伴う分子構造が変化するタイプではなく、分子の会合による光吸収の変化を用いたサーモクロミック色材を提供することが可能である。本発明のサーモクロミック材料は、従来のカプセル内包型染料のような化学変化タイプのサーモクロミック材料に比べて、熱や光による退色を抑制することが可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] $\text{SiPc}(\text{OH})_2$ のトルエン溶液の電子吸収スペクトル及び $\text{SiPc}(\text{OH})_2$ の粉末の拡散反射スペクトル

[図2] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / 8\text{OCB}$ 混合薄膜（フィルム）の作製方法の模式図

[図3] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / (\text{シクロヘキサノール} + \text{グリセロール})$ フィルムの電子吸収スペクトルの測定結果

[図4] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / 8\text{OCB}$ フィルムの電子吸収スペクトルの測定結果

[図5] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / 8\text{OCB}$ 混合物の不溶化したカプセルの拡散反射スペクトルの測定結果

[図6] 不溶化の処理を行った $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / 8\text{OCB}$ 混合物、 $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / 7\text{CB}$ 混合物の遮熱効果の評価結果

[図7] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / 8\text{OCB}$ 薄膜の拡散反射スペクトルの測定結果

[図8] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / 8\text{OCB}$ 薄膜のエネルギーダイアグラム概念図

[図9] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / \text{ドデカン酸}$ 混合薄膜（フィルム）の電子吸収スペクトルの測定結果

[図10] $\text{SiPc}(\text{OH})_2 / (13Z) - 13$ - ドコセンエルカ酸混合薄膜（フィルム）の電子吸収スペクトルの測定結果

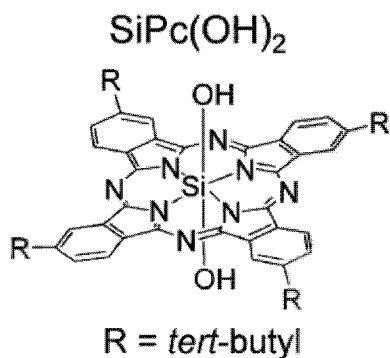
発明を実施するための形態

[0013] 本発明の1つの実施態様は、(i) 少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び(ii) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記有機化合物、及び前記顔料又は有機色素はカプセルにより内包されている色材である（以下「実施態様1」とも言う）。

[0014] 本発明に用いることができる顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、好ましくは、分子の会合状態の変化により光の吸収スペクトルが変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素である。具体的には、顔料、有機色素又は赤外線吸収色素が固体状態にある場合と、溶液中にある場合とで光の吸収スペクトルが変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素である。

[0015] 本発明に用いることができる顔料としては上記のような特性を示す顔料であればその種類は特に制限されないが、有機顔料としては、例えば、フタロシアニン系顔料等、無機顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、黄鉛、ウルトラマリン等が挙げられる。フタロシアニン系顔料としては、中心に金属が入っているもの（フタロシアニン錯体）、入っていないものの何れも用いることができる。

[0016] フタロシアニン錯体としては、以下の構造を有する $t\text{-BuSiPc}(\text{OH})_2$ （シリコン2, 9, 16, 23-テトラ-*tert*-ブチル-29H, 31H-フタロシアニンジヒドロキシド）が特に好ましい。



[0017] また、本発明に用いることができる有機色素としては上記のような特性を示す有機色素であればその種類は特に制限されないが、例えば、アゾ系化合物、キノン系化合物、トリアリールメタン系化合物、シアニン系化合物、フ

タロシアニン系化合物、インジゴ系化合物等が挙げられる。

[0018] 本発明に用いることができる赤外線吸収色素としては、上記のような特性を示す赤外線吸収色素であればその種類は特に制限されないが、例えば、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、アントラコシアニン系化合物、アゾ系化合物、キノン系化合物、スクアリウム系化合物等が挙げられる。

なお、本明細書においては、赤外線吸収色素には近赤外線吸収色素も含まれる。

[0019] 本発明の色材は、2種以上の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含んでもよく、また、顔料、有機色素又は赤外線吸収色素から任意に選択される2以上の組み合わせを含んでもよい。

[0020] 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物は、室温付近に融点等の転移点を有する液晶性化合物、有機溶媒、脂肪酸、蠟、油脂類、イオン液体、天然高分子、合成高分子、リン脂質又はこれらの組合せから選択される。

ここで、転移点としては、融点が挙げられる。

[0021] 本発明で利用できる液晶性化合物は、室温付近で相転移する液晶性化合物、具体的には、0℃～50℃に融点等の転移点を有する液晶性化合物であれば特に制限なく用いることができるが、4-シアノー-4'-ヘプチルビフェニル(7CB)、4-シアノー-4'-オクチロキシビフェニル(8OCB)、4-シアノー-4'-ペンチルビフェニル、4-シアノー-4'-ヘキシルビフェニル、4-シアノー-4'-n-オクチルビフェニル、4-(トランス-4-アミルシクロヘキシル)ベンゾニトリル、4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル、(S)-4-シアノー-4'-(2-メチルブチル)ビフェニル、3,4,5-トリフルオロ-4'-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ビフェニル、4'-エトキシベンジリデン-4-ブチルアニリン、TK-LQ 3858、TK-LQ 2040、リノール酸コレステロール、コレステロールオレイルカルボナート、リン脂質等が挙げられる。

リン脂質としては、例えば、 0°C ～ 50°C に融点等の転移点を有するホスファチジン酸（例えば、ジミリストイルホスファチジルコリン、ジパルミトイルホスファチジルコリン、ジステアリルホスファチジルコリン等）、ホスファチジリエタノールアミン、ホスファチジルコリン、ホスファチジルセリン、ホスファチジルグリセロール等が挙げられる。

液晶性化合物は、これらの2以上の混合物を用いることもできる。

[0022] 本発明で利用できる有機溶媒は、室温付近で相転移する有機溶媒、具体的には、 0°C ～ 50°C に融点等の転移点を有する有機溶媒であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、シクロヘキサノール、グリセロール、*p*-キシレン、ジフェニルメタン、1,3-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテル、アセトフェノン、プロピオフェノン、安息香酸ベンジル、*p*-クロロトルエン、1,2,4-トリクロロベンゼン等が挙げられる。有機溶媒としては、これら2以上からなる混合溶媒も用いることができ、例えば、シクロヘキサノールとグリセロールの混合溶媒等を好適に用いることができる。

[0023] 本発明で利用できる脂肪酸は、室温付近で相転移する脂肪酸、具体的には、 0°C ～ 50°C に融点等の転移点を有する脂肪酸であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカノン酸、ドデカン酸、トリデカノン酸、ヘキサデセ-9-エン酸、(9*Z*)-オクタデセ-9エン酸、(9*E*)-9-オクタデセン酸、(9*E*, 11*E*, 13*Z*)-9, 11, 13-オクタデカトリエン酸、(13*Z*)-13-ドコセン酸、(Z)-テトラコセ-15-エン酸及びこれらの2以上の混合物を用いることができる。

[0024] 本発明で利用できる蠟は、室温付近で相転移する蠟、具体的には、 0°C ～ 50°C に融点等の転移点を有する蠟であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、パラフィンワックス、ワセリン、ラノリン、木蠟、白蠟、蜜蠟、鯨蠟及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択することができる。

[0025] 本発明で利用できる油脂類は、室温付近で相転移する油脂類、具体的には、 0°C ～ 50°C に融点等の転移点を有する油脂類であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、パーム油、ヤシ油、散水添馬油、ラード、牛脂、カカオバター、パームバター、アーモンドバター、マカダミアバター、ヘンプシードバター、ホホバター、コーヒーバター、シアバター、大豆バター、マカダミアナッツバター、アサイーバター、アボカドバター、アルガンバター、オリーブバター、オレンジバター、カモミールバター、クランベリーバター、ザクロバター、タンジェリンバター、ツクシバター、パンプキンシードバター、ピスタチオバター、ブラジルナッツバター、ブルーベリーバター、モノイバター、ライムバター、ラベンダーバター、レモンバター、ココナッツバター、コクムバター、マンゴバター、サラソウジュバター、アロエバター、ムルムルバター、ツクマバター、クパスバター、パーム硬化油、牛脂硬化油、ラード硬化油、大豆硬化油、菜種硬化油、オーストリッチオイル等、及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択される。上記の油脂類の中でも、パーム油、ヤシ油、ラード、牛脂、カカオバター、パームバター、アーモンドバター、マカダミアバター、ヘンプシードバター、ホホバター、コーヒーバター、シアバター、大豆バター、パーム硬化油、牛脂硬化油、ラード硬化油、大豆硬化油、菜種硬化油及びこれらの2以上の混合物が、入手がし易く好適に用いることができる。

[0026] 本発明で利用できるイオン液体は、室温付近で相転移するイオン液体、具体的には、 0°C ～ 50°C に融点等の転移点を有するイオン液体であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、N, N, N-トリメチル-N-プロピルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド、N-メチル-N-プロピルピペリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド、N-(2-メトキシエチル)-N-メチルピロリジウム テトラフルオロボラート、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム テトラフルオロボラート、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムア

イオダイド等を用いることができる。

[0027] 本発明で利用できる天然高分子は、室温付近で相転移する天然高分子、具体的には、0℃～50℃に融点等の転移点を有する天然高分子であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、0℃～50℃に融点等の転移点を有するポリアミン、天然ゴム、ポリペプチド等を用いることができる。

[0028] 本発明で利用できる合成高分子は、室温付近で相転移する合成高分子、具体的には、0℃～50℃に融点等の転移点を有する合成高分子であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、0℃～50℃に融点等の転移点を有する合成樹脂（プラスチック）（ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、フェノール樹脂、ポリテトラメチレンオキシド、ポリエチレンアジペートなど）、シリコン樹脂（シリコンゴム、シリコンオイル）、合成繊維（ナイロン、ビニロン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなど）、合成ゴム（*cis*-1,4-ポリブタジエン、*cis*-1,4-ポリイソプレン）等を用いることができる。

[0029] 本発明で利用できるリン脂質は、室温付近で相転移するリン脂質、具体的には、0℃～50℃に融点等の転移点を有するリン脂質であれば特に制限なく用いることができるが、例えば、ジミリスチルホスファチジルコリン、ジパルミトイルホスファチジルコリン、ジステアシルホスファチジルコリン等を用いることができる。

[0030] 本発明のカプセル化された色材において、好ましくは、カプセルはミセル又は脂質二重膜（リポソーム）からなる。

[0031] ミセルは、好ましくは、界面活性剤により形成されている。界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤が好ましく、特に、スルホン基、カルボキシ基を有する界面活性剤、具体的には、脂溶性部位とスルホ基、又は、脂溶性部位とカルボキシ基から構成される界面活性剤が好ましい。

本発明で利用できる界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0032] 脂質二重膜（リポソーム）は、通常リン脂質から形成されている。リン脂

質としては、例えば、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルセリン、ホスファチジルグリセロール、ジホスファチジルグリセロール、スフィンゴミエリン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0033] 本発明のカプセル化された色材の製造方法は、（１）室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び、少なくとも１種の分子の会合状態の変化により光の吸収スペクトルが変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含む組成物を形成する工程、及び（２）前記組成物、及び界面活性剤又はリン脂質を水に添加して水溶液を得る工程、を含む。

[0034] 前記有機化合物、及び、前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含む組成物を調製するには、例えば、室温付近に融点等の転移点を有する液晶性化合物等の有機化合物、顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を有機溶媒（例えば、クロロホルム等）に溶解し、得られた溶液を基板（ガラス板、プラスチックフィルム等）上に滴下して溶媒を真空で乾燥する等して蒸発させて有機化合物と顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含む組成物からなるキャストフィルムを得る。

ここで、有機溶媒に添加する液晶性化合物等の有機化合物、顔料、有機色素又は赤外線吸収色素の濃度としては、使用する有機化合物、顔料等の種類により適宜定めることができる。

[0035] 次に、上記のキャストフィルムを基板から取り除き、これを界面活性剤又はリン脂質が溶解した水溶液に添加し、溶液を攪拌することにより、界面活性剤により形成されるミセル又はリン脂質により形成されるリポソームを形成させ、これらの内部に有機化合物、及び顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を内包させることにより、カプセル化された色材を含む水溶液を得ることができる。攪拌は、超音波処理、機械的ホモジナイザー（コロイドミル）、高圧ホモジナイザー等で行うことができる。

界面活性剤又はリン脂質の濃度は、使用する界面活性剤等の種類により適宜定めることができるが、通常、 $0.1\text{ mM} \sim 10^3\text{ mM}$ である。

また、キャストフィルム（即ち、液晶性化合物等の有機化合物、顔料等の組成物）の添加量は適宜定めることができるが、通常、 $0.1 \sim 1000 \text{ g/L}$ である。

[0036] 本発明のカプセル化された色材は、室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、少なくとも1種の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素、及び界面活性剤を水に添加して水溶液を得る工程、を含む製造方法により調製することもできる。

溶液の攪拌方法、界面活性剤の濃度等は上記の製造方法と同様である。

[0037] カプセル化された色材（即ち、ミセル）の粒径は、使用する有機化合物、顔料、有機色素又は赤外線吸収色素、界面活性剤の種類、添加量により変化するが、通常、 $1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0038] 本発明の色材の1つの側面は、上記した色材を含有する溶液である。

また、本発明の色材のもう1つの側面は、上記した色材を含有する分散液である。

[0039] 実施態様1の色材の1つの側面は、（i）少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する脂肪酸、及び（ii）少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記脂肪酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はミセルにより内包されている色材である。

脂肪酸の種類によっては、その金属塩は界面活性剤として作用しミセルを形成する。即ち、ミセル内部においては、顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は脂肪酸に溶解又は分散し、当該脂肪酸の金属塩（ナトリウム塩等）はミセルを形成している色材を提供することができる。

このような色材の好ましい例として、ラウリン酸、及び少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、ラウリン酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、ラウリン酸ナトリウムにより形成されるミセルにより内包されている色材である。

[0040] 実施態様1のカプセル化された色材は、基本的に水に溶解性であり、色材

として実用的に使用するにはこれを水、有機溶媒に不溶化することが好ましい。本発明においては、上記のカプセル化された色材に特定のカチオンを含有させることにより、水に難溶性の色材を提供することができる。

[0041] 即ち、本発明のもう1つの実施態様は、(i) 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び(ii) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記有機化合物、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はミセル又はリポソームからなるカプセルにより内包されており、前記ミセル又はリポソームの表面においてカチオンが結合又は付着している、色材である（以下「実施態様2」とも言う）。

実施態様2の色材は、好ましくは水難溶性色材である。ここで、水難溶性色材とは、水に全く溶けない色材に加えて、水に僅かに溶ける色材（例えば、溶解度として、1 mM未満）も包含する。

上記の液晶性化合物、有機溶媒、顔料、有機色素、赤外線吸収色素、ミセル、リポソームは、実施態様1で説明したものと同様である。

[0042] 実施態様2で用いられるカチオンは、バリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、鉛イオン、銅イオン、水銀イオン、銀イオン又はストロンチウムイオンである。これらのカチオンを使用すると、ミセル表面上のアニオンと結合してカプセル化された色材が沈殿し、水難溶性の色材を提供することができる。

[0043] 本発明の実施態様2の色材の製造方法は、(1) 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び、少なくとも1種の分子の会合状態の変化により光の吸収スペクトルが変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含む組成物を形成する工程、(2) 前記組成物、及び界面活性剤又はリン脂質を水に添加して水溶液を得る工程、(3) 前記水溶液に、カチオンを生成する化合物を添加する工程を含む。

[0044] 本発明の実施態様2の色材の製造方法の(1)と(2)の工程は、実施態様1のカプセル化された色材の製造方法で説明した通りである。

理論に拘束されることを意図するものではないが、(2)の工程において

、室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を内包するミセル又はリポソームを含む水溶液が生成し、当該水溶液にカチオンを添加することにより、ミセル又はリポソームが凝集して、水難溶性色材が生成すると考えられる。

[0045] カチオンとしては、バリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、鉛イオン、銅イオン、水銀イオン、銀イオン又はストロンチウムイオンが挙げられ、これらのカチオンを生成する化合物としては、例えば、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化鉛、塩化銅、塩化水銀、塩化銀、塩化ストロンチウム等が挙げられる。

[0046] また、実施態様2の色材は、（1）室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、少なくとも1種の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素、及び界面活性剤又はリン脂質を水に添加して水溶液を得る工程、及び（2）前記水溶液に、カチオンを生成する化合物を添加する工程を含む、製造方法により調製することもできる。

[0047] 実施態様2の色材の1つの側面は、（i）少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する脂肪酸、及び（i i）少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記脂肪酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はミセルにより内包されており、前記ミセルの表面においてカチオンが結合又は付着している色材である。

脂肪酸の種類によっては、その金属塩は界面活性剤として作用しミセルを形成する。即ち、ミセル内部においては、顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は脂肪酸に溶解又は分散し、当該脂肪酸の金属塩（ナトリウム塩等）はミセルを形成している色材を提供することができる。

このような色材の好ましい例として、ドデカン酸、及び少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、ドデカン酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、ドデカン酸ナトリウムにより形成されるミセルにより内包されており、前記ミセルの表面においてカチオンが結合又は付着している色材である。ここで、カチオンとしては、カルシウムイオンが好

ましい。

[0048] 本発明の1つの態様は、実施態様2の色材、及び水、有機溶媒又はこれらの混合物を含む分散液である。

[0049] 本発明のもう1つの態様は、実施態様2の色材、水、有機溶媒又はこれらの混合物、及び樹脂を含む塗料組成物である。

実施態様2の色材は、水、有機溶媒に難溶性であることから、当該色材を水、有機溶媒等に分散して塗料として好適に使用することができる。

[0050] 本発明の塗料組成物において、樹脂成分として使用できる樹脂や塗装時の硬化により樹脂成分から形成される樹脂としては、特に限定されるものではなく、塗料業界において通常使用されている樹脂を例示することができる。具体的には、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ふっ素樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、ブチラール樹脂、マレイン酸樹脂、フマル酸樹脂、ビニル樹脂（ポリ塩化ビニリデン等）、アミン樹脂、ケチミン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂を一種単独で用いても良く、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0051] 本発明の塗料組成物において使用できる有機溶媒としては、特に限定されるものではなく、塗料において通常使用されている有機溶媒を例示することができる。例えば、アルコール（イソプロピルアルコール、エタノール、ブタノール等）、ケトン系溶媒（メチルエチルケトン、アセトン等）、エステル系（酢酸エチル、酢酸ブチル）、トルエン、キシレン、アミド系溶媒（ジメチルアセトアミド等）等を使用することができる。

有機溶媒は二種以上を混合して用いることができ、また、水と有機溶媒の混合物を使用することもできる。

[0052] 本発明の塗料組成物においては、実施態様2の色材を2種以上併用してもよい。

また、本発明の塗料組成物は、実施態様2の色材以外の顔料を含有してもよい。このような顔料は、特に限定されるものではなく、塗料業界において通常使用されている顔料を使用できる。具体例としては、二酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等の着色顔料、シリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の体質顔料、亜鉛、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ハイドロカルマイト等の防錆顔料、アルミニウム、ニッケル、クロム、錫、銅、銀、白金、金、ステンレス、ガラスフレーク等の光輝顔料等が挙げられる。

[0053] 本発明の塗料組成物においては、顔料分散剤、増粘剤、表面調整剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、防錆剤等、当業者によってよく知られている各種成分を含むことができる。

[0054] 本発明の塗料組成物の塗装手段は、特に限定されず、既知の塗装手段、例えば、スプレー塗装、ローラー塗装、刷毛塗装、コテ塗装、ヘラ塗装等が利用できる。

[0055] 本発明の塗料組成物は、低温状態では太陽光を吸収し、温度が上昇すると太陽光を透過する特性を有することから機能性の塗料として使用することができる。非限定的な具体例として、冬場には太陽光を吸収し熱に変換し、夏場には太陽光を透過し温度上昇を防ぐという特性を有する建築用塗料として使用することが可能である。

[0056] 本発明のもう1つの態様は、反射材、及び当該反射材の上に設けられた本発明の水難溶性色材を含む層を備える遮熱材である。

[0057] 反射材としては、例えば、アルミを主成分とする遮熱材、酸化チタンに代表される高反射顔料を用いた遮熱塗料等を使用することができる。

[0058] 実施態様2の色材を含む層は、例えば、上記した本発明の塗料組成物を反射材の上に塗布することにより形成することができる。また、実施態様2の色材を樹脂に混合してフィルムを形成し、当該フィルムを反射材の上に積層することによっても層を形成することができる。

反射材と実施態様2の色材を含む層を反射材に設ける際に、反射材と当該

層の間に接着層を設けてもよい。

[0059] 本発明の遮熱材は、実施態様2の色材は冬場には太陽光を吸収し熱に変換し、夏場には太陽光を透過して反射材により太陽光を反射するため温度上昇を防ぐことができる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0061] [参考例1]

SiPc(OH)₂／(シクロヘキサノール+グリセロール) フィルムの調製

SiPc(OH)₂をシクロヘキサノール0.2 mLに溶解し、さらにグリセロール0.4 mLを加えることで、濃度10⁻⁵Mの溶液を作製した。溶液を入れる容器には1 cmディスポセルセルを用いた。

[0062] [実施例1]

SiPc(OH)₂／8OCBフィルム調製、及びそのカプセル化と不溶化

SiPc(OH)₂／8OCB混合薄膜（フィルム）の作製方法の模式図を図2に示す。

SiPc(OH)₂ (2.0×10⁻⁸ mol) と8OCB (2.0×10⁻⁴ mol、60 mg) をトルエンに溶解し混合溶液を作製した。混合溶液を厚さ0.5 mmの貼り合わせセルに滴下し、8OCBが液晶相となる60℃で真空乾燥することにより、溶媒トルエンを除去した。その後、上からガラス基板を貼り合わせることで厚さの均一なフィルムを得た。

[0063] 上記の手法と同様に、サンプル瓶中でフィルムを作製し、その後界面活性剤として0.5 mLの2% SDS（ドデシル硫酸ナトリウム）水溶液を加えた。サンプルに超音波処理を3時間行うことで、SiPc(OH)₂／8OCB混合物を含有するSDSミセル水溶液を得た。

[0064] 作製したSDSミセル水溶液に0.2%塩化バリウム水溶液を0.5 mL加えた。その後、真空乾燥により水を除去した。

[0065] 1. 調製した試料の光学特性の測定

(1) $\text{SiPc}(\text{OH})_2$ / (シクロヘキサノール+グリセロール) フィルムの電子吸収スペクトル

測定には J A S C O 社製 V-570 型分光光度計を用いた。また、サンプルの温度調節には高低温サーキュレータ (J u l a b o、F25-ED)、スターラー付き恒温セルホルダ (J A S C O、STR-458) を用いた。溶液を入れる容器には 1 cm ディスポセルセルを用いた。また、測定はサーキュレータの水温が設定温度に達してから 3 分後に行った。測定結果を図 3 に示す。

図 3 に示されているように、サンプルの温度が 10℃、50℃、80℃と上昇するに従い、電子吸収スペクトルに大きな変化が観察された。

[0066] (2) $\text{SiPc}(\text{OH})_2$ / 8OCB フィルムの電子吸収スペクトル

8OCB の相転移温度前後での電子吸収を調べるため、フィルム温度を制御し、各温度で電子吸収スペクトルを測定した。サンプルの温度調節には高低温サーキュレータ (J u l a b o、F25-ED)、スターラー付き恒温セルホルダ (J A S C O、STR-458) を用いた。また、測定はサーキュレータの水温が設定温度に達してから 3 分後に行った。 $\text{SiPc}(\text{OH})_2$ / 8OCB フィルムの測定結果を図 4 に示す。

$\text{SiPc}(\text{OH})_2$ / 8OCB フィルムは、サンプル温度が 30℃では電子吸収スペクトルがブロードな吸収帯を示すのに対して、60℃、80℃では、シャープな吸収帯を示しており、電子吸収スペクトルが室温付近で大きく変化することが観察された。このことから、30℃付近では $\text{SiPc}(\text{OH})_2$ は会合状態であるのに対して、60℃、80℃と高温になるにつれて 8OCB が液晶、液体状態となり、 $\text{SiPc}(\text{OH})_2$ は単量体として存在していると考えられる。

[0067] (3) 不溶化したカプセルの拡散反射スペクトル

不溶化したカプセルを 0.5 mm 貼り合わせセルに入れて測定に用いた。測定には、J A S C O 社製 V-570 型分光光度計と積分球を用いた。また、温調器を組み合わせることで、サンプルの温度制御を可能にした。測定結

果を図5に示す。

サンプル温度が30℃では、拡散反射スペクトルがブロードな吸収帯を示すのに対して、約60℃ではシャープな吸収帯を示している。図5から、SiPc(OH)₂/8OCBフィルムが有していた会合挙動は不溶化したカプセル中において保持されていることが確認された。

[0068] [実施例2]

遮熱効果の評価

カプセル化、不溶化の処理を行ったSiPc(OH)₂/8OCB混合物、SiPc(OH)₂/7CB混合物をポリ塩化ビニリデン(PVDC)のDMA溶液に分散させ、塗料とした。これらの塗料をアルミ箔に滴下し、真空乾燥によりDMAを除去することで塗膜を作製した。

アルミ箔上に塗布した塗膜に、キセノンランプ(浜松ホトニクス、C2577)を照射し、それぞれの塗膜の温度上昇を調べた。このとき、SiPc(OH)₂の紫外線による退色を防ぐため、カットフィルター(>390nm、シグマ光機、SCF-39L)を用いた。

測定結果を図6に示す。図6の上段は、SiPc(OH)₂/7CB混合物を含有する塗膜のキセノンランプ照射実験の結果を示し、図6の下段は、SiPc(OH)₂/8OCB混合物を含有する塗膜のキセノンランプ照射実験の結果を示す。

キセノンランプ照射下で、SiPc(OH)₂/8OCB混合物を含有する塗膜は34.4℃まで温度上昇したのに対し、SiPc(OH)₂/7CB混合物を含有する塗膜は29.5℃までしか温度上昇しなかった。また照射後、SiPc(OH)₂/7CB混合物を含有する塗膜では、肉眼で色が変わっているのが確認できた。したがって、7CBの相転移に伴いSiPc(OH)₂の吸収スペクトルが変化したことで、塗膜内のSiPc(OH)₂による光熱変換が抑えられたのではないかと考えられる。

[0069] [実施例3]

メカノクロミックの評価

$\text{SiPc}(\text{OH})_2/8\text{OCB}$ フィルムは、室温に放置してもすぐには結晶相へと相転移せず、過冷却状態をとる。そこで、貼り合わせセル上側のガラス基板を動かして、過冷却状態のフィルムに機械的刺激を与えたところ、即座に結晶相へと相転移した。また、機械的刺激を与える前後のフィルムを用いて、拡散反射スペクトルを測定した。測定にはJASCO社製V-570型分光光度計と積分球を用いた。

$\text{SiPc}(\text{OH})_2/8\text{OCB}$ 薄膜の拡散反射スペクトルの測定結果を図7に示す。図7の左の図は過冷却状態での測定結果で、右の図は結晶相での測定結果を示す。ここで、900nmでのOD値を0とした。

過冷却状態では電子吸収スペクトルがシャープな吸収帯を示すのに対して、機械的刺激を与え相転移させた後は、シャープな吸収帯を示すことがわかった。このことから、フィルムに機械的刺激を与えたことで8OCBの相転移が誘起され、それに伴って電子吸収スペクトルが変化することを確認された。図8は、 $\text{SiPc}(\text{OH})_2/8\text{OCB}$ 薄膜のエネルギーダイアグラム概念図である。

[0070] [実施例4]

(1) $\text{SiPc}(\text{OH})_2/$ ドデカン酸混合薄膜（フィルム）の作製

$\text{SiPc}(\text{OH})_2$ ($1.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$) とドデカン酸 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 、50mg) をクロロホルムに溶解し混合溶液を作製した。

混合溶液を厚さ0.5mmの貼り合せセルに滴下し、40℃で真空乾燥することにより、溶媒のクロロホルムを除去した。その後、上からガラス基板を貼り合わせることで厚さの均一なフィルムを得た。

[0071] (2) 調製した試料の光学特性の測定

$\text{SiPc}(\text{OH})_2/$ ドデカン酸混合フィルムの電子吸収スペクトル

ドデカン酸の相転移温度（融点）前後での電子吸収を調べるため、フィルム温度を制御し、各温度で電子吸収スペクトルを測定した。

測定にはJASCO社製V-570型分光光度計を用いた。また、サンプルの温度調節には高低温サーキュレータ（Julabo、F25-ED）、

スターラー付き恒温セルホルダ（J A S C O、S T R-4 5 8）を用いた。
また、測定はサーキュレータの水温が設定温度に達してから3分後に行った。
。

ドデカン酸の融点44℃前後で電子吸収スペクトルが大きく変化することが観察された（図9）。ここでは、900nmのOD値を0とした。

[0072] [実施例5]

(1) SiPc(OH)₂／(13Z)-13-ドコセン酸混合薄膜（フィルム）の作製

SiPc(OH)₂ (7.4×10^{-9} mol) と (13Z)-13-ドコセン酸 (1.5×10^{-4} mol、50mg) をクロロホルムに溶解し混合溶液を作製した。

混合溶液を厚さ0.5mmの貼り合せセルに滴下し、27℃で真空乾燥することにより、溶媒のクロロホルムを除去した。その後、上からガラス基板を貼り合わせることで厚さの均一なフィルムを得た。

[0073] (2) 調製した試料の光学特性の測定

SiPc(OH)₂／(13Z)-13-ドコセン酸混合薄膜の電子吸収スペクトル

(13Z)-13-ドコセン酸の相転移温度（融点）前後での電子吸収を調べるため、フィルム温度を制御し、各温度で電子吸収スペクトルを測定した。

測定にはJ A S C O社製V-570型分光光度計を用いた。また、サンプルの温度調節には高低温サーキュレータ（J u l a b o、F25-ED）、スターラー付き恒温セルホルダ（J A S C O、S T R-4 5 8）を用いた。
また、測定はサーキュレータの水温が設定温度に達してから3分後に行った。
。

(13Z)-13-ドコセン酸の融点34℃前後で電子吸収スペクトルが大きく変化することが観察された（図10）。ここでは、900nmのOD値を0とした。

請求の範囲

- [請求項1] (i) 少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び
- (ii) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記有機化合物、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はカプセルにより内包されている色材。
- [請求項2] 前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、分子の会合状態の変化により光の吸収スペクトルが変化する、請求項1に記載の色材。
- [請求項3] 前記有機化合物は、液晶性化合物、有機溶媒、脂肪酸、蠟、油脂類、イオン液体、天然高分子、合成高分子、リン脂質又はこれらの組合せから選択される、請求項1又は2に記載の色材。
- [請求項4] 前記カプセルは、ミセル又は脂質二重膜（リポソーム）からなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の色材。
- [請求項5] (i) 少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する脂肪酸、及び
- (ii) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記脂肪酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、当該脂肪酸の金属塩により形成されたミセルにより内包されている色材。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の色材を含有する溶液。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の色材を含有する分散液。
- [請求項8] (i) 少なくとも1種の室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び
- (ii) 少なくとも1種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記有機化合物、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素はミセル又はリポソームからなるカプセルにより内包されており、前記ミセル又はリポソームの表面においてカチオンが結合又は付着している、色材。

- [請求項9] 前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、分子の会合状態の変化により光の吸収スペクトルが変化する、請求項8に記載の色材。
- [請求項10] 前記有機化合物は、液晶性化合物、有機溶媒、脂肪酸、蠟、油脂類、イオン液体、天然高分子、合成高分子、リン脂質又はこれらの組合せから選択される、請求項8又は9に記載の色材。
- [請求項11] 前記液晶性化合物は、4-シアノー-4'-ヘプチルビフェニル、4-シアノー-4'-オクチロキシビフェニル、4-シアノー-4'-ペンチルビフェニル、4-シアノー-4'-ヘキシルビフェニル、4-シアノー-4'-n-オクチルビフェニル、4-(トランス-4-アミルシクロヘキシル)ベンゾニトリル、4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル、(S)-4-シアノー-4'-(2-メチルブチル)ビフェニル、3,4,5-トリフルオロ-4'-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ビフェニル、4'-エトキシベンジリデン-4-ブチルアニリン、TK-LQ 3858、TK-LQ 2040、リノール酸コレステロール、コレステロールオレイルカルボナート、リン脂質及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択される、請求項10に記載の色材。
- [請求項12] 前記有機溶媒は、シクロヘキサノール、グリセロール、p-キシレン、ジフェニルメタン、1,3-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテル、アセトフェノン、プロピオフェノン、安息香酸ベンジル、p-クロロトルエン、1,2,4-トリクロロベンゼン、及びこれら2以上の混合溶媒からなる群から選択される、請求項10に記載の色材。
- [請求項13] 前記脂肪酸は、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカノン酸、ドデカン酸、トリデカノン酸、ヘキサデセ-9-エン酸、(9Z)-オクタデセ-9エン酸、(9E)-9-オクタデセン酸、(9E,11E,13Z)-9,11,13-オクタデカトリエン酸、(13Z)-13-ドコセン酸、(Z)-テトラコセ-15-エン酸及びこ

これらの2以上の混合物からなる群から選択される、請求項10に記載の色材。

[請求項14] 前記蠟は、パラフィンワックス、ワセリン、ラノリン、木蠟、白蠟、蜜蠟、鯨蠟及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択される、請求項10に記載の色材。

[請求項15] 前記油脂類は、パーム油、ヤシ油、ラード、牛脂、カカオバター、パームバター、アーモンドバター、マカダミアバター、ヘンプシードバター、ホホバター、コーヒーバター、シアバター、大豆バター、パーム硬化油、牛脂硬化油、ラード硬化油、大豆硬化油、菜種硬化油及びこれらの2以上の混合物からなる群から選択される、請求項10に記載の色材。

[請求項16] 前記顔料は、フタロシアニン系顔料、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、黄鉛又はウルトラマリンから選択される少なくとも1つである、請求項8～15のいずれか1項に記載の色材。

[請求項17] 前記有機色素は、アゾ系化合物、キノン系化合物、トリアリールメタン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物又はインジゴ系化合物から選択される少なくとも1つである、請求項8～16のいずれか1項に記載の色材。

[請求項18] 前記赤外線吸収色素は、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラコシアニン系化合物、アゾ系化合物、キノン系化合物又はスクアリウム系化合物から選択される少なくとも1つである、請求項8～17のいずれか1項に記載の色材。

[請求項19] 前記ミセルは、スルホン基又はカルボキシル基を有する界面活性剤により形成されている、請求項8～18のいずれか1項に記載の色材。

[請求項20] 前記カチオンは、バリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、鉛イオン、銅イオン、水銀イオン、銀イオン

又はストロンチウムイオンである、請求項 8～19 のいずれか 1 項に記載の色材。

- [請求項21] (i) 少なくとも 1 種の室温付近に融点等の転移点を有する脂肪酸、及び
- (ii) 少なくとも 1 種の顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含み、前記脂肪酸、及び前記顔料、有機色素又は赤外線吸収色素は、当該脂肪酸の金属塩により形成されたミセルにより内包されており、前記ミセルの表面においてカチオンが結合又は付着している、色材。

- [請求項22] 水に難溶性である請求項 8～21 のいずれか 1 項に記載の色材。

- [請求項23] (1) 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、及び、少なくとも 1 種の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素を含む組成物を形成する工程、
- (2) 前記組成物、及び界面活性剤又はリン脂質を水に添加して水溶液を得る工程、及び
- (3) 前記水溶液に、カチオンを生成する化合物を添加する工程を含む、色材を調製する方法。

- [請求項24] (1) 室温付近に融点等の転移点を有する有機化合物、少なくとも 1 種の分子の会合状態の変化により光吸収が変化する顔料、有機色素又は赤外線吸収色素、及び界面活性剤又はリン脂質を水に添加して水溶液を得る工程、及び
- (2) 前記水溶液に、カチオンを生成する化合物を添加する工程を含む、色材を調製する方法。

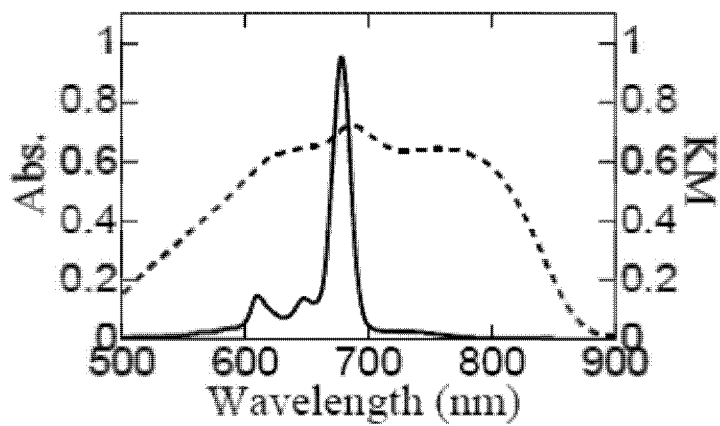
- [請求項25] 請求項 8～22 のいずれか 1 項に記載の色材、及び、水、有機溶媒又はこれらの混合物を含む分散液。

- [請求項26] 請求項 8～22 のいずれか 1 項に記載の色材；水、有機溶媒又はこれらの混合物；及び樹脂を含む塗料組成物。

- [請求項27] 反射材、及び当該反射材の上に設けられた請求項 8～22 のいずれ

か 1 項に記載の色材を含む層を備える遮熱材。

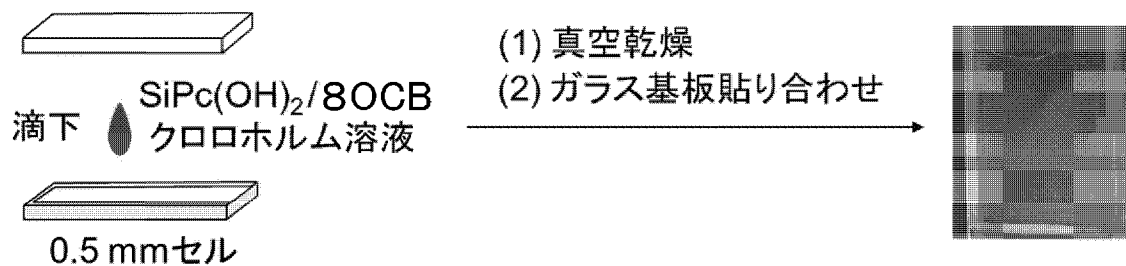
[図1]



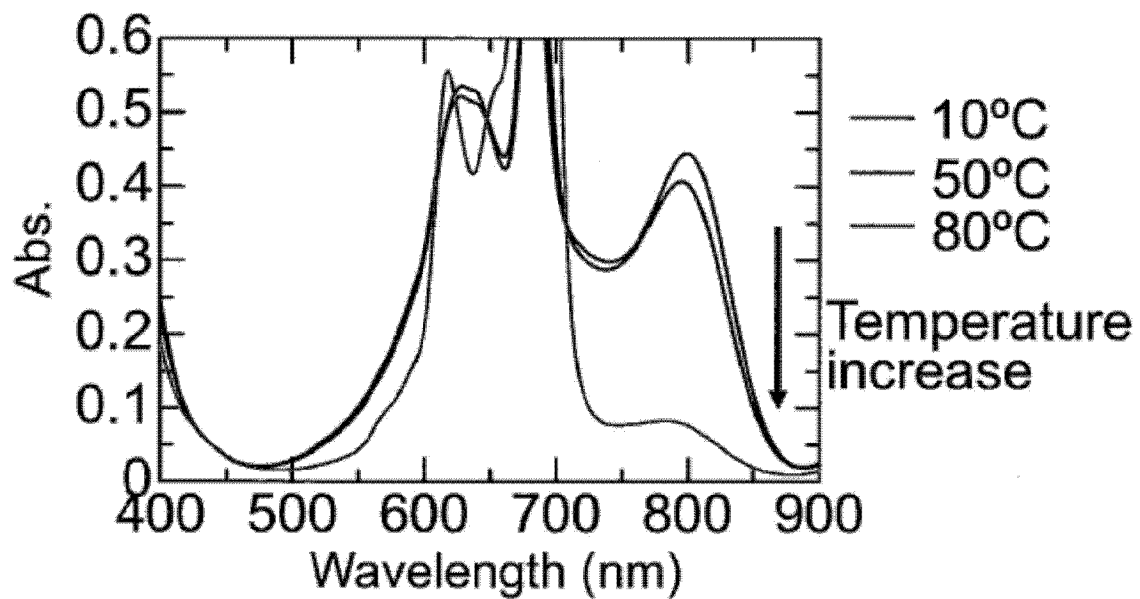
実線：SiPc(OH)₂のトルエン溶液の電子吸収スペクトル

破線：SiPc(OH)₂の粉末の拡散反射スペクトル

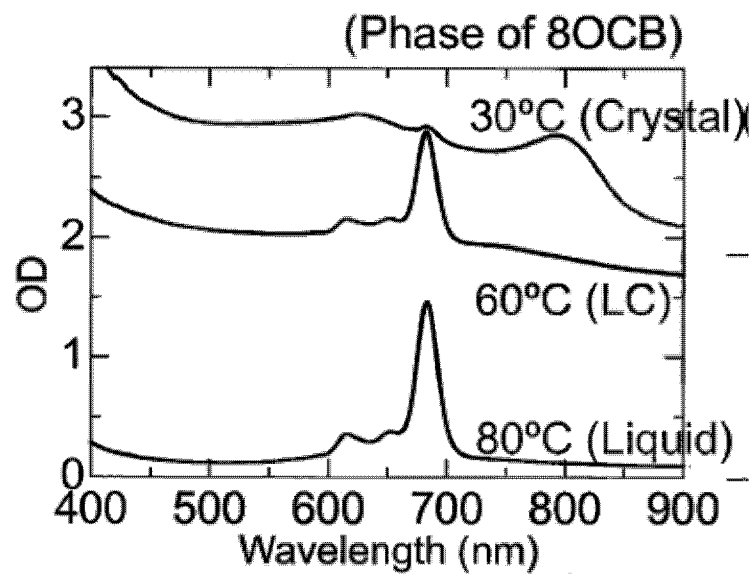
[図2]



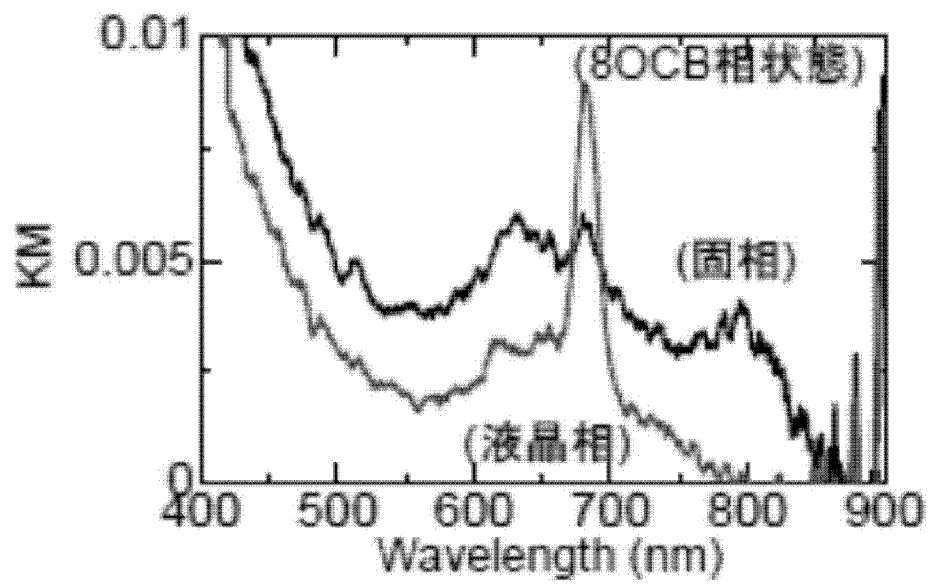
[図3]



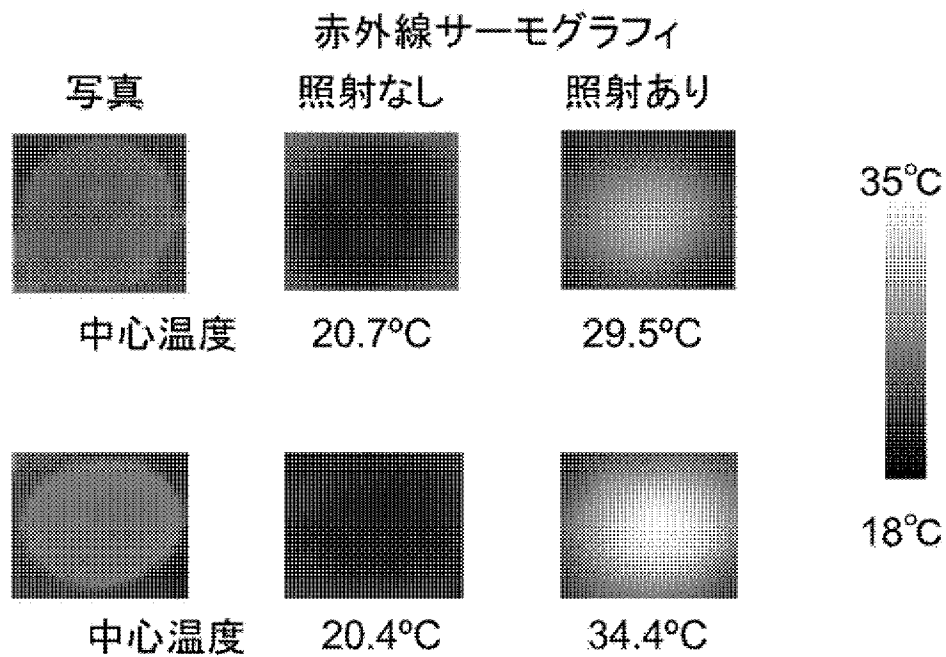
[図4]



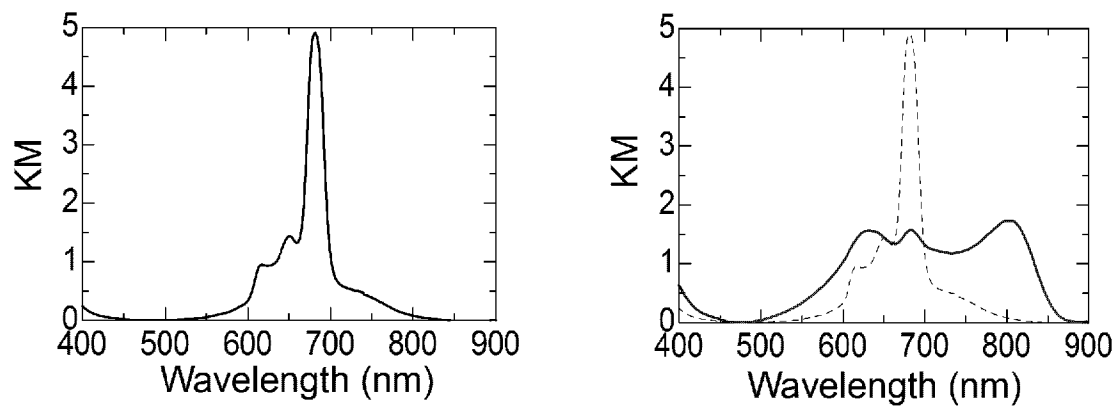
[図5]



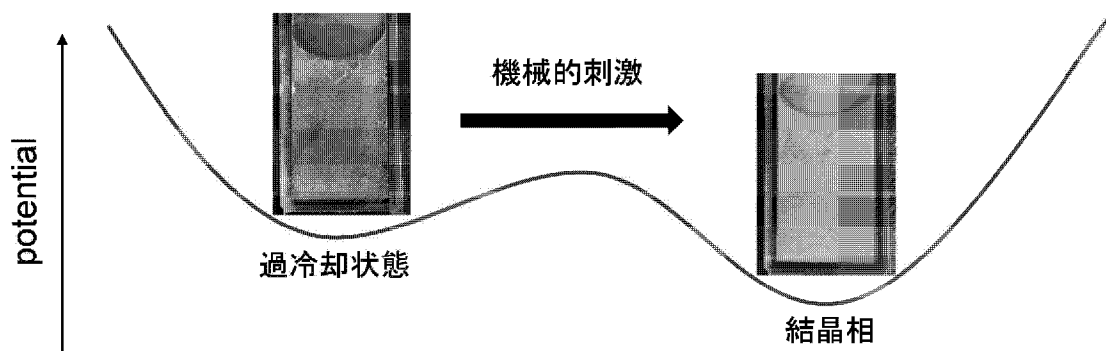
[図6]



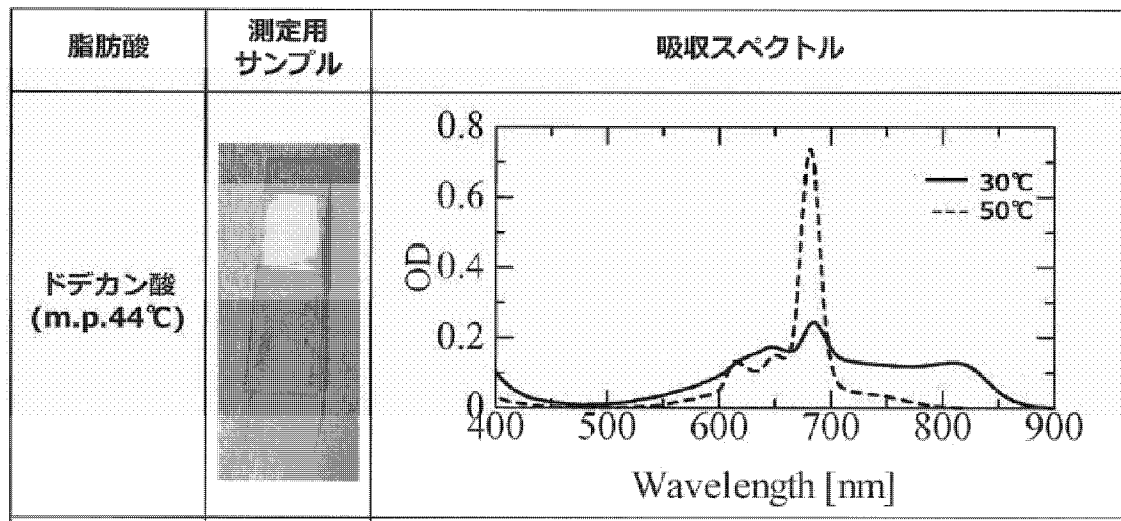
[図7]



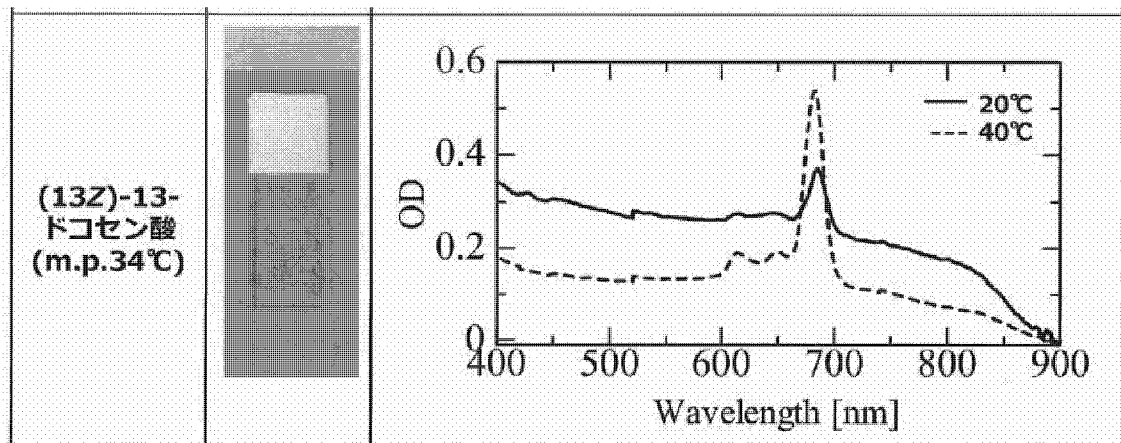
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09B67/08 (2006.01) i, C09B47/12 (2006.01) i, C09D5/26 (2006.01) i, C09D7/40 (2018.01) i, C09D201/00 (2006.01) i, C09K9/02 (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. C09B67/08, C09B47/12, C09D5/26, C09D7/40, C09D201/00, C09K9/02

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2003-096454 A (OJI PAPER CO, NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 03 April 2003, claims, paragraphs [0019], [0020], [0044], examples (Family: none)	1-3, 7 4, 8-20, 22, <u>25-27</u>
Y	JP 2009-203406 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 10 September 2009, claims, paragraphs [0105], [0106], examples (Family: none)	4, 8-19, 22, 25-27



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
11.04.2018

Date of mailing of the international search report
24.04.2018

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-231449 A (XEROX CORPORATION) 02 September 1998, claims, examples, fig. 1, 2 & US 5788749 A, claims, examples, fig. 1, 2	4, 8-20, 22, 25-27
X	JP 54-123589 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 September 1979, claims, page 3, upper left column, examples, table 1 (Family: none)	5-7, 21, 22, 25, 26
Y	JP 48-84962 U (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 16 October 1973, entire text (Family: none)	11
Y	JP 2017-002224 A (RICOH KK) 05 January 2017, paragraph [0029] (Family: none)	9, 17
Y	JP 2009-262378 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 12 November 2009, claims, fig. 3 (Family: none)	27
A	JP 2015-028001 A (CANON INC.) 12 February 2015, claims, paragraph [0011], examples & US 2014/0377180 A1	1-27
A	JP 09-176546 A (XEROX CORPORATION) 08 July 1997, claims, paragraph [0022], examples & US 5626654 A & EP 778322 A2	1-27
A	US 5911816 A (HEWLETT-PACKARD COMPANY) 15 June 1999, claims & EP 881270 A2	1-27
A	JP 2007-182514 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 19 July 2007, claims, paragraph [0094] (Family: none)	1-27
A	JP 2000-256590 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 19 September 2000, claims, example 3 (Family: none)	1-27
A	JP 11-236559 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 31 August 1999, claims, examples 3, 4 & US 6287485 B1	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B67/08(2006.01)i, C09B47/12(2006.01)i, C09D5/26(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i,
C09D201/00(2006.01)i, C09K9/02(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. C09B67/08, C09B47/12, C09D5/26, C09D7/40, C09D201/00, C09K9/02

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 Y —	JP 2003-096454 A (王子製紙株式会社, 独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.04.03, 特許請求の範囲, 段落 0019-0020, 0044, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7 4, 8-20, 22, 25-27
Y	JP 2009-203406 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.09.10, 特許請求の範囲, 段落 0105-0106, 実施例 (ファミリーなし)	4, 8-19, 22, 25-27

☑ 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

11.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

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)

鈴木 雅雄

4H

3493

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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
Y	JP 10-231449 A (ゼロックス コーポレーション) 1998.09.02, 特許請求の範囲, 実施例, 図 1-2 & US 5788749 A, 特許請求の範囲, 実施例, 図 1-2	4, 8-20, 22, 25-27
X	JP 54-123589 A (工業技術院長) 1979.09.25, 特許請求の範囲, 第 3 頁左上欄, 実施例, 第 1 表 (ファミリーなし)	5-7, 21, 22, 25, 26
Y	JP 48-84962 U (凸版印刷株式会社) 1973.10.16, 全文 (ファミリーなし)	11
Y	JP 2017-002224 A (株式会社リコー) 2017.01.05, 段落 0029 (ファミリーなし)	9, 17
Y	JP 2009-262378 A (ダイキン工業株式会社) 2009.11.12, 特許請求の範囲, 図 3 (ファミリーなし)	27
A	JP 2015-028001 A (キヤノン株式会社) 2015.02.12, 特許請求の範囲, 段落 0011, 実施例 & US 2014/0377180 A1	1-27
A	JP 09-176546 A (ゼロックス コーポレーション) 1997.07.08, 特許請求の範囲, 段落 0022, 実施例 & US 5626654 A & EP 778322 A2	1-27
A	US 5911816 A (HEWLETT-PACKARD COMPANY) 1999.06.15, 特許請求の範囲 & EP 881270 A2	1-27
A	JP 2007-182514 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.07.19, 特許請求の範囲, 段落 0094 (ファミリーなし)	1-27
A	JP 2000-256590 A (富士ゼロックス株式会社) 2000.09.19, 特許請求の範囲, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-27
A	JP 11-236559 A (富士ゼロックス株式会社) 1999.08.31, 特許請求の範囲, 実施例 3, 4 & US 6287485 B1	1-27