(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4067405号
(P4067405)

(45)発行日　平成20年3月26日(2008.3.26)　(24)登録日　平成20年1月18日(2008.1.18)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 2/44	(2006.01)	C08F	2/44	B
C08K 5/01	(2006.01)	C08K	5/01	
C08L 57/00	(2006.01)	C08L	57/00	
G02C 7/10	(2006.01)	G02C	7/10	

請求項の数 34　(全 19 頁)

(21)出願番号	特願2002-556632 (P2002-556632)
(86)(22)出願日	平成14年1月11日 (2002.1.11)
(65)公表番号	特表2004-527593 (P2004-527593A)
(43)公表日	平成16年9月9日 (2004.9.9)
(86)国際出願番号	PCT/FR2002/000116
(87)国際公開番号	WO2002/055564
(87)国際公開日	平成14年7月18日 (2002.7.18)
審査請求日	平成16年5月19日 (2004.5.19)
(31)優先権主張番号	01/00343
(32)優先日	平成13年1月11日 (2001.1.11)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(73)特許権者　594116183
エシロール　アテルナジオナール　カンパニー　ジェネラーレ　デ　オプティック
ＥＳＳＩＬＯＲ　ＩＮＴＥＲＮＡＴＩＯＮＡＬ　ＣＯＭＰＡＧＮＩＥ　ＧＥＮＥＲＡＬＥ　Ｄ’　ＯＰＴＩＱＵＥ
フランス国　Ｆ－９４２２７　シャラントン　セデックス　ルー　ド　パリ　１４７
(74)代理人　100080159
弁理士　渡辺　望稔
(74)代理人　100090217
弁理士　三和　晴子
(72)発明者　タルデュ　パスカル
フランス国　Ｆ－７５０１１　パリ　リュ　プリション　７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】安定化されたフォトクロミックラテックスを得る方法、該方法で得られたラテックスおよび該ラテックスの眼鏡レンズにおける使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

フリーラジカル機構で重合可能な、Ｃ＝Ｃ基を含む１またはそれ以上の有機モノマー類と、１またはそれ以上のフォトクロミック化合物と、を含む開始時の重合可能な混合物を、水性乳濁液中で最終的なラテックスが得られるまで重合させることを含むフォトクロミックラテックスを得る方法であって、

前記開始時の重合可能な混合物の重合中に該開始時の重合可能な混合物に、または最終的なラテックスに、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキセン化合物、シクロヘプテン、シクロオクテン、および芳香環の一部を形成しないエチレン不飽和基と、該エチレン不飽和基に関してα位にフリーな水酸基を持った炭素原子と、を有する化合物からなる群から選択される少なくとも１つのフォトクロミック特性を安定化する安定化剤を有効量添加することを含むことを特徴とするフォトクロミックラテックスを得る方法。

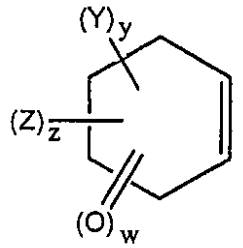
【請求項２】

前記安定化剤は、シクロヘキセンまたはシクロヘキセン化合物であることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記安定化剤は、下記式で表されることを特徴とする請求項２に記載の方法。

【化１】



(I)

式中、Ｙは独立して炭素数１～４のアルキル基であり、Ｚは水酸基、２－オキソエチル基、炭素数１～３のヒドロキシアルキル基、炭素数２～５のアルコキシカルボニル基またはＲ’ＣＯＯＲ”基（式中、Ｒ’は炭素数１～４のアルキルラジカルであり、Ｒ”は炭素数２～４のアルカン－ジ－イルラジカルまたは炭素数１～５のアルキリデンラジカルである。）であり、ｙは０～３の整数であり、ｚは０または１であり、ｗは０または１であり、ｚおよびｗの和は０または１である。

【請求項４】

前記安定化剤は、シクロヘキセン、α－テルピネオール、テルピネン－４－オール、α－テルピニルアセテート、α－テルピニルプロピオネート、α－テルピニルブチレート、１－メチル－１－シクロヘキセン、３－メチル－１－シクロヘキセン、４－メチル－１－シクロヘキセン、メチル－１－シクロヘキセン－１－カルボキシレート、３－メチル－２－シクロヘキセン－１－オール、３－メチル－２－シクロヘキセン－１－オン、４－イソプロピル－２－シクロヘキセン－１－オン、３，５－ジメチル－２－シクロヘキセン－１－オン、４，４－ジメチル－２－シクロヘキセン－１－オン、イソホロン、２，６，６－トリメチル－１－シクロヘキセン－１－アセトアルデヒドおよび３，５，５－トリメチル－２－シクロヘキセン－１－オールから選択されることを特徴とする請求項３に記載の方法。

【請求項５】

前記安定化剤は、シクロヘキセンであることを特徴とする請求項３に記載の方法。

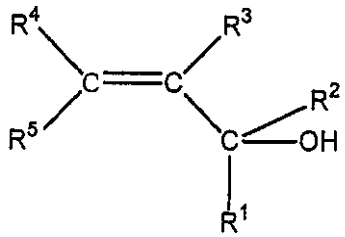
【請求項６】

前記エチレン不飽和基を有する化合物の前記α位の炭素原子は、少なくとも１つの水素原子と結合していることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項７】

前記エチレン不飽和基を有する化合物は、下記式で表されることを特徴とする請求項６に記載の方法。

【化２】



(II)

式中、R^1 およびR^2 はともに水素であるか、

R^1 およびR^2 のうちいずれか一方が水素であって、他方がR^5 とともに、炭素数５～１０の環を形成しているか（該環は、１またはそれ以上の直鎖もしくは分岐している炭素数１～４のアルキル基、または１またはそれ以上の炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい。）、

またはR[1] およびR[2] のうちいずれか一方が水素であって、他方が炭素数１～６の脂肪族アルキル基、炭素数４～１６の環状炭化水素基もしくは炭素数６～１６の芳香族炭化水素基であり、

R[3] 、R[4] およびR[5] は、独立して水素、炭素数１～６のアルキル基（該アルキル基は、１もしくはそれ以上の水酸基で置換されていてもよく、炭素鎖がエーテル、エステル、またはケトン基で中断されていてもよい）、炭素数６～１６の芳香族炭化水素基または炭素数４～１６の環状炭化水素基であり、

R[5] は、R[1] またはR[2] のいずれか１つとともに、炭素数５～１０の環（該環は、１もしくはそれ以上の直鎖もしくは分岐している炭素数１～４のアルキル基、または１もしくはそれ以上の炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい）を形成していてもよく、

R[3] およびR[4] は、炭素数５～１０の環（該環は１もしくはそれ以上の炭素数１～４のアルキル基または炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい）を形成していてもよく、

R[1] またはR[2] のいずれか１つと、R[5] とで形成される炭素数５～１０の環、またはR[3] およびR[4] で形成される炭素数５～１０の環、の２またはそれ以上の炭素原子は、炭化水素架橋により結合していてもよい。

【請求項８】

前記R[1] およびR[2] は水素であり、前記R[3] はメチル基であり、前記R[4] は水素またはメチル基であり、前記R[5] は水素、メチル基、エチル基もしくはCH_2 ＯＨ基であることを特徴とする請求項７に記載の方法。

【請求項９】

前記式（ＩＩ）の化合物は、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、２－シクロヘキセン－１－オール、トランス－２－ヘキセン－１－オール、シス－２－ブテン－１，４－ジオール、３－メチル－２－ブテン－１－オール、トランス－２－メチル－３－フェニル－２－プロペン－１－オール、３－ブテン－２－オール、カルベオール、ミルテノール（ｍｙｒｔｅｎｏｌ）、バーベノール（ｖｅｒｂｅｎｏｌ）およびトランス－シンナミルアルコールの化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項７に記載の方法。

【請求項１０】

前記式（ＩＩ）の化合物は、３－メチル－２－ブテン－１－オールの化合物であることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１１】

前記フォトクロミック特性を安定化する安定化剤の添加量は、前記開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して、０．１～１０質量％であることを特徴とする請求項１ないし１０のいずれかに記載の方法。

【請求項１２】

前記フォトクロミック特性を安定化する安定化剤の添加量は、前記開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して、１～１０質量％であることを特徴とする請求項１ないし１０のいずれかに記載の方法。

【請求項１３】

前記フォトクロミック特性を安定化する安定化剤の添加量は、前記開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して、５質量％であることを特徴とする請求項１ないし１０のいずれかに記載の方法。

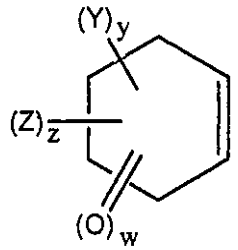
【請求項１４】

前記開始時の重合可能な混合物の水性乳濁液は、ミニエマルジョンであることを特徴とする請求項１ないし１３のいずれかに記載の方法。

【請求項１５】

前記フリーラジカル機構により重合可能なモノマー類は、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項１

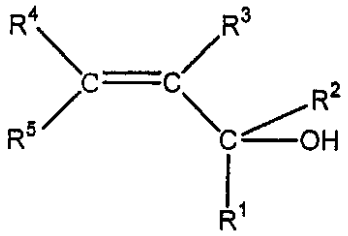
ないし１４のいずれかに記載の方法。
【請求項１６】
前記フォトクロミック化合物は、クロメン類、スピロオキサジン類およびこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項１ないし１５のいずれかに記載の方法。
【請求項１７】
前記フォトクロミック特性を安定化する安定化剤は、開始時の重合可能な混合物に添加することを特徴とする請求項１ないし１６のいずれかに記載の方法。
【請求項１８】
Ｃ＝Ｃ基を含む１またはそれ以上の有機モノマー類と、１またはそれ以上のフォトクロミック化合物と、のフリーラジカル重合で得られるポリマーパーティクルの水分散を含む安定化されたフォトクロミックラテックスであって、
シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキセン化合物、シクロヘプテン、シクロオクテン、および芳香環の一部を形成しないエチレン不飽和基と、該エチレン不飽和基に関して、α位にフリーヒドロキシ基を持った炭素原子と、を有する化合物からなる群から選択される少なくとも１つのフォトクロミック特性を安定化する安定化剤を有効量含むことを特徴とする安定化されたフォトクロミックラテックス。
【請求項１９】
前記安定化剤は、シクロヘキセンまたはシクロヘキセン化合物であることを特徴とする請求項１８に記載のラテックス。
【請求項２０】
前記安定化剤は、下記式で表されることを特徴とする請求項１９に記載のラテックス。
【化３】



(I)

式中、Ｙは独立して炭素数１～４のアルキル基であり、Ｚは水酸基、２－オキソエチル基、炭素数１～３のヒドロキシアルキル基、炭素数２～５のアルコキシカルボニル基またはＲ’ＣＯＯＲ”基（式中、Ｒ’は炭素数１～４のアルキルラジカルであり、Ｒ”は炭素数２～４のアルカン－ジ－イルラジカルまたは炭素数１～５のアルキリデンラジカルである。）であり、ｙは０～３の整数であり、ｚは０または１であり、ｗは０または１であり、ｚとｗの合計は０または１である。
【請求項２１】
前記安定化剤は、シクロヘキセン、α－テルピネオール、テルピネン－４－オール、α－テルピニルアセテート、α－テルピニルプロピオネート、α－テルピニルブチレート、１－メチル－１－シクロヘキセン、３－メチル－１－シクロヘキセン、４－メチル－１－シクロヘキセン、メチル－１－シクロヘキセン－１－カルボキシレート、３－メチル－２－シクロヘキセン－１－オール、３－メチル－２－シクロヘキセン－１－オン、４－イソプロピル－２－シクロヘキセン－１－オン、３，５－ジメチル－２－シクロヘキセン－１－オン、４，４－ジメチル－２－シクロヘキセン－１－オン、イソホロン、２，６，６，－トリメチル－１－シクロヘキセン－１－アセトアルデヒドおよび３，５，５－トリメチル－２－シクロヘキセン－１－オールからなる群から選択されることを特徴とする請求項２０に記載のラテックス。
【請求項２２】
前記安定化剤は、シクロヘキセンであることを特徴とする請求項２０に記載のラテック

ス。
【請求項２３】
前記エチレン不飽和基を有する化合物の前記α位の炭素は、少なくとも１つの水素原子と結合していることを特徴とする請求項１８に記載のラテックス。
【請求項２４】
前記エチレン不飽和基を有する化合物は、下記式で表されることを特徴とする請求項１８に記載のラテックス。
【化４】



(II)

式中、R^1 およびR^2 はともに水素であるか、
R^1 およびR^2 のうちいずれか一方が水素であって、他方がR^5 とともに、炭素数５～１０の環を形成しているか（該環は、１またはそれ以上の直鎖もしくは分岐している炭素数１～４のアルキル基、または１またはそれ以上の炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい。）、
またはR^1 およびR^2 のうちいずれか一方が水素であって、他方が炭素数１～６の脂肪族アルキル基、炭素数４～１６の環状炭化水素基もしくは炭素数６～１６の芳香族炭化水素基であり、
R^3 、R^4 およびR^5 は、独立して水素、炭素数１～６のアルキル基（該アルキル基は、１もしくはそれ以上の水酸基で置換されていてもよく、炭素鎖がエーテル、エステル、またはケトン基で中断されていてもよい）、炭素数６～１６の芳香族炭化水素基または炭素数４～１６の環状炭化水素基であり、
R^5 は、R^1 またはR^2 のいずれか１つとともに、炭素数５～１０の環（該環は、１もしくはそれ以上の直鎖もしくは分岐している炭素数１～４のアルキル基、または１もしくはそれ以上の炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい）を形成していてもよく、
R^3 およびR^4 は、炭素数５～１０の環（該環は１もしくはそれ以上の炭素数１～４のアルキル基または炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい）を形成していてもよく、
R^1 またはR^2 のいずれか１つと、R^5 とで形成される炭素数５～１０の環、またはR^3 およびR^4 で形成される炭素数５～１０の環、の２またはそれ以上の炭素原子は、炭化水素架橋により結合していてもよい。
【請求項２５】
R^1 およびR^2 は水素であり、R^3 はメチル基であり、R^4 は水素またはメチル基であり、R^5 は水素、メチル基、エチル基またはCH_2OH基であることを特徴とする請求項２４に記載のラテックス。
【請求項２６】
前記式（ＩＩ）の化合物は、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、２－シクロヘキセン－１－オール、トランス－２－ヘキセン－１－オール、シス－２－ブテン－１，４ジオール、３－メチル－２－ブテン－１－オール、トランス－２－メチル－３－フェニル－２－プロペン－１－オール、３－ブテン－２－オール、カルベオール、ミルテノール、バーベノールおよびトランス－シンナミルアルコールの化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項２４に記載のラテックス。
【請求項２７】

前記式（ＩＩ）の化合物は、３－メチル－２－ブテン－１－オールであることを特徴とする請求項２６に記載のラテックス。
【請求項２８】
前記ラテックス中に存在するフォトクロミック特性を安定化する安定化剤の量は、前記開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して０．１～１０質量％であることを特徴とする請求項１８～２７のいずれかに記載のラテックス。
【請求項２９】
前記ラテックス中に存在するフォトクロミック特性を安定化する安定化剤の量は、前記開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して１～１０質量％であることを特徴とする請求項１８～２７のいずれかに記載のラテックス。
【請求項３０】
前記ラテックス中に存在するフォトクロミック特性を安定化する安定化剤の量は、前記開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して５質量％であることを特徴とする請求項１８～２７のいずれかに記載のラテックス。
【請求項３１】
前記ポリマーは、アルキルポリアクリレート、アルキルポリメタクリレートまたはアルキルアクリレートとアルキルメタクリレートとの共重合体であることを特徴とする請求項１８～３０のいずれかに記載のラテックス。
【請求項３２】
前記フォトクロミック化合物は、クロメン類、スピロオキサジン類およびそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項１８～３１のいずれかに記載のラテックス。
【請求項３３】
請求項１８～３２のいずれかに記載のラテックスを乾燥して形成されるフィルムでコートされた基質。
【請求項３４】
眼鏡レンズからなることを特徴とする請求項３３に記載の基質。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、概してその特性、特にフォトクロミック特性が、経時的に安定なフォトクロミックラテックスを得る方法、該方法により得られた安定化されたフォトクロミックラテックスおよび眼鏡レンズにおけるその使用に関する。
【０００２】
水性乳濁液中で１またはそれ以上のフォトクロミック化合物を含んだ、アクリルモノマーまたはメタクリルモノマーを重合して、フォトクロミックラテックス類を調製することは公知である。
【０００３】
これらのフォトクロミックラテックス類は、従来モノマー（類）およびフォトクロミック化合物（類）を含む第１の溶液と、分散媒体（通常は水である）および界面活性剤を含む第２の溶液と、を調製し、激しく攪拌させることで、これら２つの溶液を混合させて、プレ乳濁液を調製することで得られていた。該プレ乳濁液は、その後反応容器中に単一のステップで移され、窒素下で攪拌しながらガス抜きされる。ガス抜き後、通常は溶媒（一般的には水）中に溶解させた重合開始剤を添加して、加熱して重合させることでラテックスを得ていた。
【０００４】
得られたラテックスは、その後織物（ｆａｂｒｉｃ）で粗くろ過され、遮光環境で保存される。
【０００５】
このようなフォトクロミック特性を有するラテックスを得る方法は、仏国特許２，７９０，２６４号明細書に開示されている。
【０００６】

２０００年１１月１７日に出願された仏国特許願第００　１４９０３号には、フォトクロミックラテックスを調製する際のミニエマルジョンの使用が開示されている。

【０００７】

より具体的には、この方法によれば、フォトクロミックラテックスの調製は、フリーラジカル機構で重合可能な、Ｃ＝Ｃ基を有する１またはそれ以上のモノマー（類）、少なくとも１つの有機フォトクロミック化合物、少なくとも１つの界面活性剤、水および随意に重合開始剤を含む混合物を調製し、得られた混合物を処理して、直径５０～５００ｎｍ、好ましくは５０～３００ｎｍ、を有する滴状の油相が水相中に分散されたミニエマルジョンを調製し、開始時に導入していなかった場合は新たに、または開始時に導入していた場合には、開始時の導入量に対して追加量の開始剤を添加して、得られた反応混合物を重合させて、フォトクロミックラテックスを回収することを含む。

【０００８】

開始時の混合物は、好ましくはモノマー（類）、フォトクロミック化合物（類）および随意に安定化する剤を含む第１の溶液と、水および界面活性剤を含む第２の溶液と、を別々に調製し、その後２つの溶液を組み合わせて得られる。

【０００９】

ミニエマルジョンは、例えば、米国特許第４，５３３，２５４号明細書に開示されたミクロ流体化装置（ｍｉｃｒｏ－ｆｌｕｉｄｉｚｅｒ）のようなミクロ流体化装置を用いて、乳化させることで得られる。

【００１０】

乳濁液の重合におけるミニエマルジョンの使用は、仏国特許第２，７８５，９０４号、欧州特許第８５２，２３９号、米国特許第５，５５６９，７１６号、米国特許第５，５６５３，９６５号明細書および国際公開第９８／５０４３６号パンフレットにも開示されている。

【００１１】

従来の方法およびミニエマルジョン中での重合による方法で得られるラテックスは、調製後すぐに析出させ、乾燥させた際、満足のいく結果が得られるが、経時的にフォトクロミック特性が著しく失われるという問題点を有している。

【００１２】

より正確には、高圧液相クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）による分析では、従来の方法またはミニエマルジョンによる方法の場合、どのような方法を用いた場合であっても、液状のラテックス中のフォトクロミック化合物の濃度は、時間を関数として減少することが示されている。この劣化は、通常非常に速く、１ヶ月で液状のラテックス中のフォトクロミック化合物が５０％まで減少する場合もある。

【００１３】

薄膜フィルム中に存在するフォトクロミック化合物の安定化の問題は、従来技術で既に取り組まれているが、それらは主に光、特にＵＶ放射線、のような外的な劣化に対する安定化に関する。

【００１４】

そのようなものとして、米国特許第５，９１４，１７４号明細書は、酸化防止剤、ラジカルトラップ剤およびＵＶ吸収剤のような添加剤を含んだフォトクロミック樹脂を開示している。具体的には、該特許明細書では、ヒンダードアミンおよび励起状態にある種を除去する剤の使用は、悪天候に対する性能を改善すると述べられている。

【００１５】

ラテックス類の場合、技術的問題は、液状のラテックス中のフォトクロミック化合物の劣化であり、言い換えると、フィルムとして使用する前の、フォトクロミック化合物の特性を変性させ、または劣化させる可能性がある外的要因が存在しない状態での劣化である。

【００１６】

特に重要な点として、大気や光から遮断された密閉コンテナ内での保存時でさえ、フォトクロミック化合物の劣化は起こる。したがって、これは完全にラテックス類に固有の問題

である。

【００１７】

したがって、本発明の目的は、特性、特にフォトクロミック特性、が経時的に安定な、特にラテックスを空気および光から遮断された状態で密閉コンテナに保存している際に、安定なフォトクロミックラテックスを得る方法である。

【００１８】

本発明の別の目的は、フォトクロミック特性が経時的に安定である、特にラテックスを大気および光から遮断した状態で保存している際に、安定化されたラテックスである。

【００１９】

本発明のさらに別の目的は、上記のラテックス類を乾燥させたフィルムでコートされた基質、特に眼鏡レンズに関する。

【００２０】

上記の目的は、フリーラジカル機構で重合可能な、Ｃ＝Ｃ基を含む１またはそれ以上の有機モノマー類と、１またはそれ以上のフォトクロミック化合物と、を含む開始時の重合可能な混合物を、水性乳濁液中で最終的なラテックスが得られるまで重合させることを含むフォトクロミックラテックスを得る方法であって、

前記開始時の重合可能な混合物の重合中に該開始時の重合可能な混合物に、または最終的なラテックスに、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキセン化合物、シクロヘプテン、シクロオクテン、および芳香環の一部を形成しないエチレン不飽和基と、該エチレン不飽和基に関してα位にフリーな水酸基を持った炭素原子と、を有する化合物からなる群から選択される少なくとも１つのフォトクロミック特性を安定化する剤（以下、「安定化剤」ともいう。）を有効量添加することを含むことを特徴とするフォトクロミックラテックスを得る方法により達成される。

【００２１】

前記安定化する剤は、好ましくは開始時の重合可能な混合物に導入される。

【００２２】

本願において、最終的なラテックスは、乾燥抽出物中におけるその濃度が経時的に変化しないものを指すと理解される。最終的なラテックスは、通常は約１時間の反応後に得られる。

【００２３】

また、本発明は、フリーラジカル重合機構で重合可能なＣ＝Ｃ基を含む１またはそれ以上の有機モノマー類、１またはそれ以上のフォトクロミック化合物ならびにシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキセン化合物、シクロヘプテン、シクロオクテン、および芳香環の一部を形成しないエチレン不飽和基と、該エチレン不飽和基に関して、α位にフリーヒドロキシ基を持った炭素原子と、を有する化合物からなる群から選択される少なくとも１つの、有効量のフォトクロミック特性を安定化する剤の混合物の水相中での重合により得られるポリマーパーティクルの水相中への分散よりなる安定化されたフォトクロミックラテックスに関する。

【００２４】

本発明において、フォトクロミック特性を安定化する剤は、ビスフェノールＡジメタクリレート類またはビスフェノールＡジアリルカルボネートをベースとする組成の黄変防止剤として公知の化合物である。これらの剤は、米国特許第５，７０２，８２５号明細書および欧州特許２２４，１２３号明細書に開示されている。

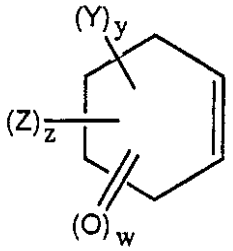
【００２５】

より具体的には、これらの安定化する剤は、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキセン化合物、シクロヘプテン、シクロオクテンおよび芳香環の一部を形成しないエチレン不飽和基と、該エチレン不飽和基に関してα位にフリーの水酸基を持った炭素原子と、を有する化合物である。

【００２６】

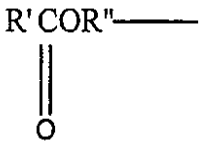
好ましい安定化剤は、シクロヘキセンまたはその誘導体であるシクロヘキセン化合物で

ある。安定化する剤としては、下記式で表されるものであってもよい。
【化５】



(I)

式中、Ｙは独立して炭素数１～４のアルキル基であり、Ｚは水酸基、２－オキソエチル基、炭素数１～３のヒドロキシアルキル基、炭素数２～５のアルコキシアルキル基または下記式で表される基であり、
【化６】



（式中、Ｒ’は炭素数１～４のアルキルラジカルであり、Ｒ”は炭素数２～４のアルカン－ジ－イルラジカルまたは炭素数１～５のアルキリデンラジカルである。）、ｙは０～３の整数であり、ｚは０または１であり、ｗは０または１であり、ｚとｗの和は０または１である。
【００２７】
Ｙは好ましくはメチル基である。Ｙで表される基は同一であってもよく、または異なっていてもよい。
【００２８】
Ｚがヒドロキシアルキル基である場合、通常はヒドロキシメチル値、２－ヒドロキシエチル基または１－ヒドロキシ－１－メチルエチル基である。Ｚがアルコキシカルボニル基である場合、通常は２個または３個の炭素原子を含む。好ましい基は、メトキシカルボニル基である。Ｒ’は、好ましくはメチル基、エチル基またはプロピル基である。Ｒ”がアルカン－ジ－イル基である場合、直鎖であってもよく、または分岐していてもよい。好ましい基は、エタン－ジ－イル基である。Ｒ”がアルキリデン基である場合、通常はメチレン基またはメチルエチリデン基である。ｙは好ましくは０または１である。ｚも同様に好ましくは０または１である。また、ｗは好ましくは０である。
【００２９】
本発明に使用してもよい安定化剤の具体例は、シクロヘキセン、α－テルピネオール、テルピネン－４－オール、α－テルピニルアセテート、α－テルピニルプロピオネート、α－テルピニルブチレート、１－メチル－１－シクロヘキセン、３－メチル－１－シクロヘキセン、４－メチル－１－シクロヘキセン、メチル－１－シクロヘキセン－１－カルボキシレート、３－メチル－２－シクロヘキセン－１－オール、３－メチル－２－シクロヘキセン－１－オン、４－イソプロピル－２－シクロヘキセン－１－オン、３，５－ジメチル－２－シクロヘキセン－１－オン、４，４－ジメチル－２－シクロヘキセン－１－オン、イソホロン、２，６，６－トリメチル－１－シクロヘキセン－１－アセトアルデヒドおよび３，５，５－トリメチル－２－シクロヘキセン－１－オールである。好ましい安定化剤は、シクロヘキセン、α－テルピニルアセテート、α－テルピニルプロピオネート、α－テルピニルブチレートであり、最も好ましいのはシクロヘキセン、α－テルピニルアセ

テートおよびこれらの混合物である。

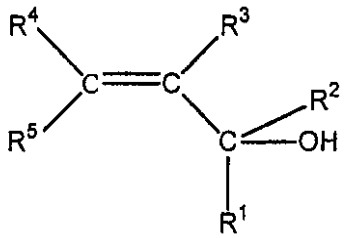
【００３０】

上記したように、本発明に好適はエチレン不飽和基を有する化合物は、芳香環の一部を形成しないエチレン不飽和基と、該エチレン不飽和基に関してα位に水酸基を有し、少なくとも１つの水素原子と結合する炭素原子を有する。

【００３１】

これらエチレン不飽和基を有する化合物は、好ましくは下記式の化合物から選択される。

【化７】



(II)

式中、R^1 およびR^2 はともに水素であるか、

R^1 およびR^2 のうちいずれか一方が水素であって、他方がR^5 とともに、炭素数５～１０の環を形成しているか（該環は、１またはそれ以上の直鎖もしくは分岐している炭素数１～４のアルキル基、または１またはそれ以上の炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい。）、

またはR^1 およびR^2 のうちいずれか一方が水素であって、他方が炭素数１～６の脂肪族アルキル基、炭素数４～１６の環状炭化水素基もしくは炭素数６～１６の芳香族炭化水素基であり、

R^3 、R^4 およびR^5 は、独立して水素、炭素数１～６のアルキル基（該アルキル基は、１もしくはそれ以上の水酸基で置換されていてもよく、炭素鎖がエーテル、エステル、またはケトン基で中断されていてもよい）、炭素数６～１６の芳香族炭化水素基または炭素数４～１６の環状炭化水素基であり、

R^5 は、R^1 またはR^2 のいずれか１つとともに、炭素数５～１０の環（該環は、１もしくはそれ以上の直鎖もしくは分岐している炭素数１～４のアルキル基、または１もしくはそれ以上の炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい）を形成していてもよく、

R^3 およびR^4 は、炭素数５～１０の環（該環は１もしくはそれ以上の炭素数１～４のアルキル基または炭素数２～４のアルキレン基で置換されていてもよい）を形成していてもよく、

R^1 またはR^2 のいずれか１つと、R^5 とで形成される炭素数５～１０の環、またはR^3 およびR^4 で形成される炭素数５～１０の環、の２またはそれ以上の炭素原子は、炭化水素架橋により結合していてもよい。

【００３２】

好ましくは、R^1 およびR^2 は水素であり、R^3 はメチル基であり、R^4 は水素またはメチル基であり、R^5 は水素、メチル基、エチル基またはCH_2OH基である。

【００３３】

好ましい式（ＩＩ）のエチレン不飽和基を有する化合物は、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、２－シクロヘキセン－１－オール、トランス－２－ヘキセン－１－オール、シス－２－ブテン－１，４ジオール、３－メチル－２－ブテン－１－オール、トランス－２－メチル－３－フェニル－２－プロパン－１－オール、３－ブテン－２オール、カルベオール、ミルテノール（ｍｙｒｔｅｎｏｌ）、バーベノール（ｖｅｒｂｅｎｏｌ）およびトランス－シンナミルアルコールである。

【００３４】

好ましいエチレン不飽和基を有する化合物は、３－メチル－２－ブテン－１－オール（ＭＢＯＬ）である。

【００３５】
上記したように、フォトクロミック特性を安定化する剤は、ラテックス調製中いつでも、特に開始時のモノマー混合物または最終的なラテックスに、導入することができる。最終的なラテックスとは、言い換えるとラテックス合成の終了時、すなわち得られる乾燥抽出物が安定しており、もはや経時的に変化しない時である。この反応終了時は、通常は反応１時間後である。
【００３６】
しかし、フォトクロミック特性を安定化する剤は、好ましくは開始時の重合可能な混合物に導入する。
【００３７】
導入される安定化する剤の量は、幅広い範囲で変化させてよいが、少なくとも最終的なラテックスのフォトクロミック特性が実質的に安定化するのに十分な量であることが必要である。
【００３８】
導入される安定化する剤の量は、通常は開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して０．１～１０質量％であり、好ましくは１～１０質量％、より好ましくは約５質量％である。
【００３９】
本発明において、好適なフリーラジカル機構で重合可能なモノマー類は、芳香族であってもよく、または非芳香族であってもよい。
【００４０】
好ましいモノマー類は、アルキル（メタ）アクリレート型、好ましくはモノ（メタ）アクリレート型である。
【００４１】
アルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基のような炭素数１～１０のアルキル基である。
【００４２】
好ましいモノマー類は、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびイソブチルアクリレート類およびメタクリレート類を含み、また、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート のような二官能性の誘導体またはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートのような三官能性の誘導体を含む。
【００４３】
好ましい芳香族モノマー類は、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートおよびスチレンのような単官能性の芳香族化合物を含む。
【００４４】
これらのモノマー類の混合物、特に炭素数２～１０のアルキルモノマー類と、炭素数１～３のアルキルメタクリレート類との混合物、も使用することができる。
【００４５】
本発明に好適な有機フォトクロニック化合物は、フォトクロニック特性を示すあらゆる化合物である。これらの化合物は、本技術分野において周知である。
【００４６】
好ましい化合物は、クロメン類およびスピロオキサジン類である。
【００４７】
クロメン類は、米国特許第３，５６７，６０５号、米国特許第５，０６６，８１８号、米国特許第５，６４５，７６７号、米国特許第５，６５６，２０６号明細書、国際公開第９３／１７０７１号、国際公開第９４／２０８６９号パンフレット、仏国特許第２，６８８，７８２号、仏国特許第２，７１８，４４７号明細書、欧州特許第０，４０１，９５８号および欧州特許第０，５６２，６２１号明細書に開示されている。
【００４８】

スピロオキサジン類もまた、周知のフォトクロミック化合物である。このような化合物は、米国特許第５，１１４，６２１号明細書、欧州特許第０，２４５，０２０号明細書、特開平３－２５１５８７号公報、国際公開第９６／０４５９０号パンフレットおよび仏国特許第２，７６３，０７０号明細書に開示されている。

【００４９】

フォトクロミック化合物は、最終的なラテックスフィルムで所望のフォトクロミック効果を得るのに十分な量導入する。

【００５０】

フォトクロミック化合物の濃度は、通常はラテックス中に存在する重合可能なモノマー類の質量に対して、１～１０質量％の範囲であり、好ましくは２～７質量％である。

【００５１】

フォトクロミック化合物の溶解性を改善するため、混合物中にフォトクロミック化合物の溶媒、例えばクロメン類の場合、Ｎ－メチルピロリドン、を少量随意に添加してもよい。添加される溶媒の量は、開始時の混合物中の重合可能なモノマー類の質量に対して、２０質量％までである（化合物の溶解性による）。

【００５２】

従来のように、開始時の重合可能な混合物は、界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は、イオン性、非イオン性または両性であってもよい。イオン性界面活性剤は、ナトリウムドデシルスルフェート、ナトリウムドデシルベンゼンスルフェート、ナトリウムスルホネート、エトキシラート化された脂肪族アルコール類およびセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（ＣＴＡＢ）のスルフェート類、およびアゾビスシアノペンタン酸を含む。

【００５３】

非イオン性の界面活性剤は、エトキシラート化された脂肪族アルコール類を含む。

【００５４】

界面活性剤は、明らかに混合物として開始時の重合可能な混合物に導入してもよい。

【００５５】

また、開始時の重合可能な混合物は、重合開始剤を含んでもよい。

【００５６】

重合開始剤は、従来使用されるいずれの開始剤であってもよい。重合開始剤は、水相に溶解するものであってもよく、または油相に溶解するものであってもよい。

【００５７】

本発明による組成物の重合に使用される水溶性の開始剤は、少なくとも１つの親水性の官能基を有する化合物および塩である。

【００５８】

これらの化合物および塩は、アルカリ金属およびアンモニウムペルオキソ硫酸塩、特にナトリウムおよびカリウムペルオキソ硫酸塩、過酸化水素、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）ジヒドロクロライドを含む。

【００５９】

過コハク酸およびｔ－ブチルヒドロペルオキシドのような弱水溶性（ｐａｒｔｉａｌｌｙ　ｗａｔｅｒ　ｓｏｌｕｂｌｅ）のペロキシド類を使用してもよい。

【００６０】

鉄（ＩＩ）イオンと組み合わせたペルオキソ硫酸塩のようなレドックス系を使用してもよい。

【００６１】

鉄（ＩＩ）イオン、亜硫酸イオンまたは重亜硫酸イオンの存在下で、クミルヒドロペルオキシドまたは過酸化水素を使用してもよい。

【００６２】

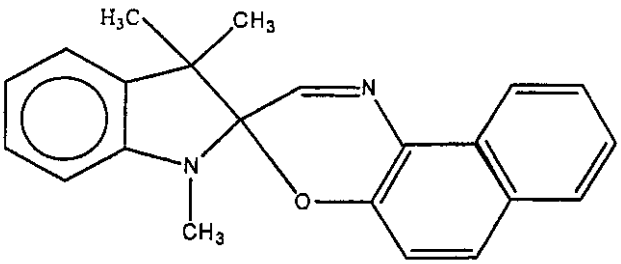
有機相に溶解する開始剤は、アゾビスイソブチルニトリル（ＡＩＢＮ）を含む。開始剤は、開始時の重合可能な混合物に単一のステップで添加してもよいが、重合反応中に半連続的に添加してもよい。

【００６３】
ラテックスの水相は、水のみを含んでもよく、または水と、適切な溶媒、例えばフィルム形成に寄与する溶媒、との混合物を含んでもよい。水相は、バッファ、例えば$NaHCO_3$、を含んでもよい。溶媒が存在する場合、通常は水相の質量に対して１０質量％以下であり、好ましく５質量％未満、より好ましくは２質量％未満である。
【００６４】
水相は、好ましくは水のみを含む。
【００６５】
上記したように、モノマー類を含む開始時の重合可能な混合物の乳化重合は、従来の方法により、またはミニエマルジョンと呼ばれる方法で実施してもよい。
【００６６】
ミニエマルジョン法を使用する場合、開始時の重合可能な混合物にミニエマルジョンを安定化する剤を添加してもよい。
【００６７】
ミニエマルジョンを安定化する剤は、アルカン、ハロゲン化されたアルカン、または脂肪族アルコールもしくは脂肪族アルコールエステルのような脂肪族鎖を含んだ、重合可能な、または重合可能ではないモノマーであってもよい。
【００６８】
好ましい安定化する剤は、メタクリレート官能基の存在により、架橋に組み込まれることから、ステアリルメタクリレートである。
【００６９】
混合物中における安定化する剤の濃度は、通常は開始時の混合物中のモノマー類の質量に対して０．１～１０質量％であり、好ましくは２～６質量％である。
【００７０】
本発明のラテックス類の基質上への析出は、従来の遠心分離法、スプレー法またはそれら両方の方法の組み合わせのいずれで実施してもよい。
【００７１】
以下の実施例において、別の方法で記載する場合を除いて、全てのパーセントおよび部は、質量パーセントおよび質量部を表す。
【００７２】
実施例１～５および比較例Ａ
メチル－２－ブテン－１－オンおよびシクロヘキセン型の試薬を製剤（ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ）に導入した（開始時の混合物中のモノマーの合計質量に対して５質量％まで）。
【００７３】
使用した開始時の重合可能な混合物の組成を、下記表１に示した。
【表１】

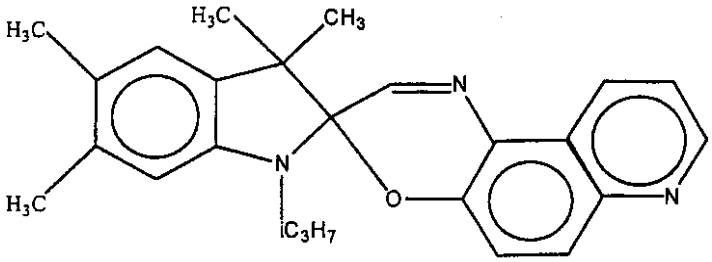
表１
開始時の重合可能な混合物の組成

	N°						
	M１	M２	M３	M４	M５	M６	M７
重合可能なモノマー ブチルメタクリレート（ｇ）	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4
フォトクロミック化合物 スピロＡ*（ｇ） ＰＣ１**（ｇ） スピロＢ***（ｇ）	 3.25 － －	 3.25 － －	 3.25 － －	 3.25 － －	 3.25 － －	 － 3.25 －	 － － 3.25
フォトクロミック特性安定化剤 ＭＢＯＬ（ｇ） シクロヘキセン（ｇ） テルピニルアセテート	 － － －	 2.32 － －	 － － －	 2.32 － －	 － 2.32 －	 － 2.32 －	 － － 2.32
ミニエマルジョン安定化剤**** ステアリルメタクリレート（ｇ）	2.32	－	－	2.32	2.32	2.32	2.32
界面活性剤 ＣＴＡＢ（ｇ）	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
開始剤***** 2,2'－アゾビス（2-アミジノプロパン）２ＨＣｌ（ｇ）	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
水	73	73	73	73	73	73	73

＊スピロＡ
【化８】



**ＰＣ１　米国特許第５，６４５，７６７号および第５，６５６，２０６号明細書による２－ナフトピラン類の混合物。
*** スピロＢ
【化９】



****従来の方法では使用しない。ミニエマルジョン法でのみ使用する。
***** ４．８ｇの水で希釈した０．４８ｇの溶液。

【００７４】
ラテックス類は、従来の乳化重合方法またはミニエマルジョン重合方法で調製された。
【００７５】
重合可能なモノマー、随意のフォトクロミック特性を安定化する剤およびミニエマルジョンを安定化する剤、およびフォトクロミック化合物を含む溶液Ａと、界面活性剤および水を含む溶液Ｂと、を組み合わせることで開始時の混合物を調製した。
【００７６】
従来のエマルジョンは、混合物を単に機械的に攪拌することで得られた。
【００７７】
ミニエマルジョンを得るため、混合物をミクロ流動化装置（ｍｉｃｒｏ　ｆｉｄｉｚｅｒ）（ＳＴＡＮＳＴＥＤ　ＦＬＵＩＤ　ＰＯＷＥＲ　ＬＴＤ，モデルｎｍＣＥＮ７４００Ｈ）内のシングルバッチ中で、７０ＭＰａの圧力で処理した。
【００７８】
従来のエマルジョン類またはミニエマルジョンは、反応容器に移され、２５０ｒｐｍで攪拌させながら、窒素下６０℃で３０分間脱ガスした。
【００７９】
開始剤の溶液は、４．８ｇの水に０．４８ｇの２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）ジヒドロクロライドを溶解させて調製した。重合反応を開始させるため、１０３ｇのエマルジョンまたはミニエマルジョンを含む反応容器にこの溶液を単一のステップで添加した。
【００８０】
重合は６０℃で実施した。
【００８１】
重合終了時、加熱を停止し、混合物を外界温度（２３℃）まで放冷させた。開始時の重合可能な混合物に添加していなかった場合、適切な量のフォトクロミック特性安定化剤を随意に添加してもよい。
【００８２】
比較例Ａおよび実施例１～５のラテックス類の調製条件を下記表２に示した。
【表２】

表２

実施例N°	開始時混合物	エマルジョンタイプ	最終的なラテックスへのフォトクロミック特性安定化剤の添加	
			ＭＢＯＬ（ｇ）	シクロヘキセン（ｇ）
比較例Ａ	Ｍ１	ミニエマルジョン	－	－
１	Ｍ２	従来型	－	－
２	Ｍ３	従来型	２．３２	－
３	Ｍ４	ミニエマルジョン	－	－
４	Ｍ５	ミニエマルジョン	－	－
５	Ｍ６	ミニエマルジョン	－	－
６	Ｍ７	ミニエマルジョン	－	－

【００８３】
得られた各ラテックスは、フォトクロミック着色剤のＨＰＬＣ測定でモニタした。
【００８４】
手順は、数サンプルのラテックスをある時間置き、スピンコート（２００ｒｐｍで１０秒間、その後１，０００ｒｐｍで１０秒間）によりＳＩＭＡＬレンズ上に析出させて、オーブン中で５０℃で乾燥させて、厚さ３．７μｍの透明なフォトクロミックフィルムを得た。
【００８５】
フィルムを回収し、内部標準ＫＥＭＩＸ　ｎ°１６の存在下で、８０℃のアセトニトリル１０ｍＬを用いてフォトクロミック化合物を抽出した。この抽出を２０ｍｍで実施した。攪拌後、溶液をろ過し、逆相高圧液相クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）により分析した。クロマトグラフィーはＫＲＯＭＡＳＩＬ^{R}　Ｃ１８カラム（ＴＯＵＺＡＲＴ　ａｎｄ　ＭＡＴＩＧＮＯＮ）で実施した。
【００８６】

溶離溶液は、無勾配モードの、または勾配モードのアセトニトリル／水混合物（８０／２０）であり、溶離速度は１ｍＬ／分であった。使用した検出装置は、ＷＡＴＥＲＳ　４８４検出装置（２３０ｎｍ）であった。

【００８７】

フォトクロミック化合物の収率（％）は、理論的に期待される量に対するフィルム中に認められたフォトクロミック化合物の量の比である。

【００８８】

これらの試験の結果を、下記表３に要約した。

【表３】

表３

実施例N°	分析日	フォトクロミック化合物の濃度（％）
比較例Ａ	2000/03/02 2000/03/29 2000/05/11	6 ４．０８ ２．５
2000/02/29に調製した乾燥薄膜の形態で	2000/03/29 2000/05/11	6 6
1	2000/03/29 2000/05/11	6 ５．６
2	2000/03/29 2000/05/11	6 ３．３
3	2000/06/23 2000/08/02 2000/09/12	５．３ ４．８ ３．３
4	2000/06/23 2000/08/02 2000/09/12	５．４ ５．４ ５．４
5	2000/08/18 2000/09/12	４．１ 4
6	2000/11/02 2000/12/08	５．９ ５．６

【００８９】

表３の結果は、本発明のフォトクロミック特性安定化剤を含まない比較例Ａのラテックス中のフォトクロミック化合物の濃度は、２カ月を少し過ぎた時点で６％から２．５％へと著しく減少したことを示している。

【００９０】

興味深い点として、同じラテックスを乾燥させて、フィルムの形態で適用した場合、該フィルムでコートされた基質は、同一期間ずっと安定なままであった（フォトクロミック化合物の濃度は６％で安定）。これはフォトクロミック化合物の劣化がむしろ液状のラテックス中で起こっていることを示している。

【００９１】

実施例１～５は、本発明の剤の添加は、液状のラテックス中のフォトクロミック化合物の濃度を少なくとも２カ月間にわたって安定化したことを明確に示している。

【００９２】

また、結果はフォトクロミック特性を安定化する剤の添加が重合速度論を変えないのであれば、重合開始時に該安定化する剤を添加することが好ましいことを示している。

【００９３】

さらに、ＭＢＯＬを用いた場合には２カ月後にフォトクロミック特性に有意な劣化が認められたのに対して、シクロヘキセンを用いた場合にはそれがなかったことから、シクロヘキセンの剤は、より長く安定な状態に維持すると思われる。

【００９４】

最後に、シクロヘキセンは、薄膜に残留色を与えない利点を有する。

フロントページの続き

(72)発明者　メゾニエ　シルヴェット
フランス国　Ｆ－９５５７０　モワセル　リュ　ナンジェセ　エ　コリ　２７
(72)発明者　ロベール　アンヌ
フランス国　Ｆ－９４４４０　ヴィルクレスヌ　リュ　ギヌメール　２３
(72)発明者　カノ　ジャン－ポール
フランス国　Ｆ－９４４７０　シェヌヴィエール　シュール　マルヌ　リュ　アリスティド　ブリアン　１７

審査官　▲吉▼澤　英一

(56)参考文献　特表２００２－５３７４７３（ＪＰ，Ａ）
特表平０３－５０１４１５（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５０３０８８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F　2/00-2/60
G02C　7/10