

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-113452

(P2015-113452A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
 C09K 9/02 (2006.01) C09K 9/02 B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-258937 (P2013-258937)	(71) 出願人	000111890
(22) 出願日	平成25年12月16日 (2013.12.16)		パイロットインキ株式会社
			愛知県名古屋市昭和区緑町3-17
		(72) 発明者	神谷 祥江
			愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地
			パイロットインキ株式会社内

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック材料

(57) 【要約】

【課題】 従来のフォトクロミック材料では成し得なかった発色感度を鋭敏化させながら消色感度を鈍化させる機能を有し、玩具分野、教習分野、衣料分野、インテリア分野、装飾分野、印刷分野等の各種分野への適用性に優れたフォトクロミック材料を提供する。

【解決手段】 フォトクロミック化合物と、複数のガラス転移点が異なるオリゴマー、または、ガラス転移点が異なるオリゴマー及びポリマーとからなり、一方のオリゴマーのガラス転移点が - 30 以下であり、他方のオリゴマーまたはポリマーのガラス転移点が 40 以上であるフォトクロミック材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フォトクロミック化合物と、複数のガラス転移点異なるオリゴマー、または、ガラス転移点異なるオリゴマー及びポリマーとからなり、一方のオリゴマーのガラス転移点が - 30 以下であり、他方のオリゴマーまたはポリマーのガラス転移点が 40 以上であるフォトクロミック材料。

【請求項 2】

前記フォトクロミック化合物と、複数のガラス転移点異なるオリゴマー、または、ガラス転移点異なるオリゴマー及びポリマーとの重量比率が 1 : 1 ~ 1 : 10 , 000 の範囲にある請求項 1 記載のフォトクロミック材料。

10

【請求項 3】

前記ガラス転移点が - 30 以下のオリゴマーと、ガラス転移点が 40 以上のオリゴマーまたはポリマーの重量比率が 1 : 1 ~ 1 : 9 の範囲にある請求項 1 又は 2 記載のフォトクロミック材料。

【請求項 4】

マイクロカプセルに内包してなる請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のフォトクロミック材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はフォトクロミック材料に関する。更に詳細には、発色感度を鋭敏化させる共に、消色感度を鈍化させたフォトクロミック材料に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

従来、フォトクロミック化合物の発消色時間を調節するため、スチレン系オリゴマーにスピロオキサジン誘導体又はスピロピラン誘導体から選ばれるフォトクロミック化合物を溶解したフォトクロミック材料が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開 2005 - 48159 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】**

30

【0003】

前記フォトクロミック材料は、耐光性、発色濃度、耐水性を向上させることができ、しかも、発色感度と消色感度を共に調節して玩具分野、教習分野、衣料分野、インテリア分野、装飾分野、印刷分野等の各種分野に適用することが可能な発明である。

しかし、発色感度と消色感度の調節については、発色感度と消色感度を共に鋭敏化させたり、発色感度と消色感度を共に鈍化させることができるのみであって、発色感度を鋭敏化させながら消色感度を鈍化させることは成し得ておらず、新たなフォトクロミック材料が待ち望まれていた。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

40

本発明者は発色感度を鋭敏化させながら消色感度を鈍化させるフォトクロミック材料について検討を行った結果、複数のガラス転移点異なるオリゴマー、または、ガラス転移点異なるオリゴマー及びポリマーを用いることによって発色感度を鋭敏化させつつ消色感度を鈍化させるフォトクロミック材料が得られることを見出した。

即ち、本発明は、フォトクロミック化合物と、複数のガラス転移点異なるオリゴマー、または、ガラス転移点異なるオリゴマー及びポリマーとからなり、一方のオリゴマーのガラス転移点が - 30 以下であり、他方のオリゴマーまたはポリマーのガラス転移点が 40 以上であるフォトクロミック材料を要件とする。

更には、前記フォトクロミック化合物と、複数のガラス転移点異なるオリゴマー、または、ガラス転移点異なるオリゴマー及びポリマーとの重量比率が 1 : 1 ~ 1 : 10 ,

50

000の範囲にあること、前記ガラス転移点が-30以下のオリゴマーと、ガラス転移点が40以上のオリゴマーまたはポリマーの重量比率が1:1~1:9の範囲にあること、マイクロカプセルに内包してなること等を要件とする。

【発明の効果】

【0005】

本発明は、従来のフォトクロミック材料では成し得なかった発色感度を鋭敏化させながら消色感度を鈍化させる機能を有し、各種分野への適用性に優れたフォトクロミック材料を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

前記フォトクロミック化合物は、複数のガラス転移点異なるオリゴマー、または、ガラス転移点異なるオリゴマー及びポリマー中に溶解して実用に供される。

本発明者は、フォトクロミック化合物を溶解する媒体として一方のオリゴマーのガラス転移点が-30以下であり、他方のオリゴマーまたはポリマーのガラス転移点が40以上であることにより、発色感度を鋭敏化させながら消色感度を鈍化させる変色機能の調節が可能であることを見出した。

【0007】

前記オリゴマーとしては、スチレン系オリゴマー、アクリル系オリゴマーが挙げられる。

前記スチレン系オリゴマーとしては、低分子量ポリスチレン、スチレン-メチルスチレン系共重合体、メチルスチレン重合体、メチルスチレンとビニルトルエンの共重合体等が挙げられる。

前記ポリマーとしては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エステル系樹脂が挙げられる。

前記スチレン系樹脂としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ジメチルスチレン、*t*-ブチルスチレン等のスチレン誘導体の単独重合体又はそれらの組み合わせからなる共重合体、及びスチレン誘導体とジビニルベンゼン、メチルメタクリレートアクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン等との共重合体等が挙げられる。

前記アクリル系樹脂としては、アクリル系単量体、例えば(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種のモノマーを構成単量体として含むホモポリマーまたは共重合体等が挙げられる。

【0008】

前記ガラス転移点が-30以下のオリゴマーを以下に例示する。

前記ガラス転移点が-30以下のオリゴマーとしては、イーストマンコダック社製、商品名：ピコラスティックA5(ガラス転移点-42、スチレン-メチルスチレン系共重合体、重量平均分子量317)、東亜合成(株)製、商品名：ARUFON UP-1010(ガラス転移点-31、アクリル系オリゴマー、重量平均分子量1700)、商品名：ARUFON UP-1170(ガラス転移点-51、アクリル酸エステル共重合体、重量平均分子量8000)、同UP-2000(ガラス転移点-55、アクリル酸エステル共重合体、重量平均分子量11000)、同UP-1080(ガラス転移点-61、アクリル酸エステル共重合体、重量平均分子量6000)、同UP-1000(ガラス転移点-77、アクリル酸エステル共重合体、重量平均分子量3000)等が挙げられる。

前記オリゴマーは単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して用いることもできる。

更に、前記オリゴマーは、ガラス転移点(Tg)が好ましくは-40以下、より好ましくは-50以下であることにより、良好な消色感度を示す。

ガラス転移点(Tg)が-30を超えると、発色感度が鈍くなる傾向にあり、実用性を損ない易くなる。

【0009】

10

20

30

40

50

前記ガラス転移点が40以上のオリゴマーまたはポリマーを以下に例示する。

前記ガラス転移点が40以上のオリゴマーとしては、東亜合成(株)製、商品名：ARUFON UP-1150(ガラス転移点68、アクリル系オリゴマー、重量平均分子量67000)、三洋化成工業(株)製、商品名：ハイマーST-95(ガラス転移点42、低分子量ポリスチレン、重量平均分子量4000)、イーストマンコダック社製、商品名：ピコテックスLC(ガラス転移点40、 α -メチルスチレンとビニルトルエンの共重合体、重量平均分子量950)、商品名：クリスタレックス5140(ガラス転移点85、 α -メチルスチレン重合体、重量平均分子量3950)等が挙げられる。

前記ガラス転移点が40以上のポリマーとしては、三洋化成工業(株)製、商品名：ハイマーSB-150(ガラス転移点62、ポリスチレン樹脂、重量平均分子量67000)、イーストマンコダック社製、商品名：ピコラスティックD125(ガラス転移点53、スチレン系樹脂、重量平均分子量53200)、日本合成化学工業(株)製、商品名：ポリエスターTP217(ガラス転移点40、飽和ポリエステル樹脂、重量平均分子量16000)等が挙げられる。

前記ガラス転移点が40以下のオリゴマー又はポリマーは単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して用いることもできる。

更に、前記オリゴマー又はポリマーは、ガラス転移点(Tg)が好ましくは50以上であることにより、良好な消色感度を示す。

ガラス転移点(Tg)が40未満では、消色感度が鋭敏になる傾向にあり、実用性を損ない易くなる。

なお、前記重量平均分子量は、GPC法(ゲル浸透クロマトグラフ法)により測定する。

【0010】

前記フォトクロミック化合物と、複数のガラス転移点異なるオリゴマー、または、ガラス転移点異なるオリゴマー及びポリマーとの重量比率は、1:1~1:10,000の範囲、好ましくは1:5~1:500の範囲、より好ましくは1:10~1:100の範囲にある。

前記重量比を満たすことによって、フォトクロミック化合物は十分な発色濃度を示し易くなる。

【0011】

前記ガラス転移点が-30以下のオリゴマーと、ガラス転移点が40以上のオリゴマーまたはポリマーとの重量比率は、1:1~1:9の範囲、好ましくは、1:2~1:7の範囲、より好ましくは1:3~1:5の範囲にある。

前記重量比を満たすことによって、発色感度を鋭敏化させつつ、いっそう消色感度を鈍化させることができる。

【0012】

前記フォトクロミック化合物としては、スピロオキサジン誘導体、スピロピラン誘導体等が挙げられる。

前記スピロオキサジン誘導体を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

インドリノスピロベンゾオキサジン系化合物としては、

1,3,3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2,3-[3H]ピリド[4,3-f][1,4]ベンゾオキサジン]、

6-クロロ-5-フルオロ-1,3,3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2,3-[3H]ピリド[4,3-f][1,4]ベンゾオキサジン]、

3,3-ジメチル-1-エチルスピロ[2H-インドール-2,3-[3H]ピリド[4,3-f][1,4]ベンゾオキサジン]、

5,7-ジフルオロ-1,3,3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2,3-[3H]ピリド[4,3-f][1,4]ベンゾオキサジン]、

5-シアノ-3,3-ジメチル-1-(メトキシカルボニル)メチルスピロ[2H-イ

10

20

30

40

50

- ンドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 1 - メチルジスピロ[シクロヘキサン - 1, 3 - [3H]インドール - 2 (1 H), 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 1 - メチル - 5 - ニトロジスピロ[シクロペンタン - 1, 3 - [3H] - インドール - 2 (1 H), 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 1, 3, 3, 5 - テトラメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 6 - フルオロ - 1 - メチルジスピロ[シクロヘキサン - 1, 3 - [3H]インドール - 2 (1 H), 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 1 - ベンジル - 6 - クロロ - 3, 3 - ジメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 6 - メトキシ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - クロロ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - プロモ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - ヨード - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - トリフルオロメチル - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 3, 3 - ジエチル - 1 - メチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 1, 3, 3, 6 - テトラメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 6 - クロロ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - フルオロ - 1 - メチルジスピロ[シクロヘキサン - 1, 3 - [3H]インドール - 2 (1 H), 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - シアノ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - エトキシカルボニル - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 4, 6 - ジフルオロ - 1 - メチルジスピロ[シクロヘキサン - 1, 3 - [3H]インドール - 2 (1 H), 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 3, 3 - ジメチル - 1 - (メトキシカルボニル)メチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 3, 3 - ジメチル - 1 - フェニルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 5 - メトキシ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 1, 3, 3, 5 - テトラメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 7 - クロロ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、
 1, 3, 3, 7 - テトラメチルスピロ[2H - インドール - 2, 3 - [3H]ピリ

ド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 7 - メトキシ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1, 3, 3 - トリメチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 6 - クロロ - 5 - フルオロ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 5 - クロロ - 1, 3 - ジメチル - 3 - エチル - 5 - メトキシスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 3, 3 - ジエチル - 1 - メチル - 5 - ニトロスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1, 6 - ジメチルスピロ〔シクロヘキサン - 1, 3 - 〔3H〕インドール - 2 (1 H)〕, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 9 - プロモ - 1 - メトキシカルボニルメチル - 5 - トリフルオロメチルジスピロ〔シクロペンタン - 1, 3 - 〔3H〕 - インドール - 2 (1 H)〕, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1 - ベンジル - 3, 3 - ジ - n - ブチル - 7 - エチル - 5 - メトキシスピロ〔2H - インドール - 1, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1 - n - ブチル - 6 - ヨードジスピロ〔シクロヘプタン - 1, 3 - 〔3H〕 - インドール - 2 (1 H)〕, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 3, 3 - ジメチル - 9 - ヨード - 1 - ナフチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 4 - シアノ - 1 - (2 - (メトキシカルボニル)エチル)ジスピロ〔シクロヘキサン - 1, 3 - 〔3H〕インドール - 2 (1 H)〕, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 7 - メトキシカルボニル - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 4 - プロモ - 3, 3 - ジエチル - 9 - エトキシ - 1 - (2 - フェニル)エチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1 - メチルジスピロ〔シクロヘキサン - 1, 3 - 〔3H〕 - インドール - 2 (1 H)〕, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 6 - フルオロ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 5 - エチル - 9 - フルオロ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1 - ベンジル - 6 - ヨードジスピロ〔シクロペンタン - 1, 3 - 〔3H〕 - インドール - 2 (1 H)〕, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 5 - エトキシ - 1, 3, 3 - トリメチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1 - メチル - 5 - トリクロロメチルジスピロ〔シクロヘキサン - 1, 3 - 〔3H〕 - インドール - 2 (1 H)〕, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1, 3 - ジエチル - 3 - メチルスピロ〔2H - インドール - 2, 3 - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕、
 1 - メトキシカルボニルメチルジスピロ〔シクロヘキサン - 1, 3 - 〔3H〕 - インドール - 2 (1 H) - 〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕等、インドリノスピロベンゾオキサジンのインドール環及びベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体を例示することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

インドリノスピロナフトオキサジン系化合物としては、

- 1, 3, 3 - トリメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - クロロ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - ブロモ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3, 5 - テトラメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - n - プロピル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - i s o - ブチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - メトキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - n - プロボキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、 10
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - シアノ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - n - プロピル - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - i s o - ブチル - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - n - オクチル - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - n - オクタデシル - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 8 - スルホン酸ナトリウム - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 9 - メトキシスピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 8 - シアノ - スピロベンゾインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 5 - トリフルオロ - スピロインドリンナフトオキサジン、 20
- 1 - (4 - メチルフェニル) - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン
- 、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 6 - (2, 3 - ジヒドロ - 1 - インドリノ) - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 6 - (1 - ピペリジニル) - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 6 - (1 - モルフォリノ) - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - エチル - 3, 3 - ジメチル - 6 - トリフルオロメチル - 6 - (1 - モルフォリノ) - スピロインドリンナフトオキサジン、 30
- 1, 3, 3 - トリメチル - 6 - トリフルオロメチル - 6 - (1 - ピペリジニル) - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - ベンジル - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - (4 - メトキシベンジル) - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - (4 - クロロベンジル) - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン
- 、
- 1 - エチル - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - イソプロピル - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1 - (2 - フェノキシエチル) - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、 40
- 、
- 1, 3 - ジメチル - 3 - エチル - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 9 - ヒドロキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3 - ジメチル - 3 - エチル - 8 - ヒドロキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 1, 3, 3, 5 - テトラメチル - 9 - メトキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 、
- 1, 3, 3, 5, 6 - ペンタメチル - 9 - メトキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、
- 、
- 1, 3, 3 - トリメチル - 4 - トリフルオロメチル - 5 - メトキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、 50

1, 3, 3 - トリメチル - 5 - メトキシ - 6 - トリフルオロメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、

1, 3, 3 - トリメチル - 4 - トリフルオロメチル - 9 - メトキシ - スピロインドリンナフトオキサジン、

1, 3, 5, 6 - テトラメチル - 3 - エチル - スピロインドリンナフトオキサジン、

1, 3, 3, 5, 6 - ペンタメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、

1 - メチル - 3, 3 - ジフェニル - スピロインドリンナフトオキサジン、

1 - (4 - メトキシベンジル) - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、

1 - (3, 5 - ジメチルベンジル) - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン、

1 - (2 - フルオロベンジル) - 3, 3 - ジメチル - スピロインドリンナフトオキサジン等、インドリノスピロナフトオキサジンのインドール環及びベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体を例示することができる。

【0014】

ナフトピラン系化合物としては、

3, 3, 9, 9 - テトラフェニル - 3 H, 9 H - ナフト [2, 1 - b : 6, 5 - b] - ジピラン、

3, 3, 10, 10 - テトラフェニル - 3 H, 10 H - ナフト [2, 1 - b : 7, 8 - b] ジピラン、

3, 3, 9, 9 - テトラフェニル - 3 H, 10 H - ナフト [4, 3 - b : 8, 7 - b] - ジピラン、

3, 3 - ジフェニル - 9 - メトキシ - 3 H - ナフト [4, 3 - b] ピラン、

3, 3 - ジフェニル - 10 - メチル - 3 H - ナフト [2, 1 - b : 5, 6 - b] ジピラン - 8 - オン、

3, 3, 9, 9 - テトラ (4 - メトキシ - フェニル) - 3 H, 9 H - ナフト [2, 1 - b : 6, 5 - b] - ジピラン、

3, 3 - ジフェニル - 8 - (2 - (4 - ジメチルアミノ)フェニル)エテン - 3 H - ナフト [4, 3 - b] ピラン、

3, 3 - ジフェニル - 5 - アセトキシ - 3 H - ナフト [4, 3 - b] ピラン、

3, 3 - ジフェニル - 8 - (1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イル)カルボニル - 3 H - ナフト [4, 3 - b] ピランを例示できる。

【0015】

インドリノスピロフェナントロオキサジン系化合物の例としては、1, 3, 3 - トリメチル - スピロインドリンフェナントロオキサジン、1, 3, 3 - トリメチル - 5 - クロロ - スピロインドリンフェナントロオキサジン等、インドリノスピロフェナントロオキサジンのインドール環及びベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体を例示することができる。

【0016】

インドリノスピロキノリノオキサジン系化合物としては、1, 3, 3 - トリメチル - スピロインドリンキノリノオキサジン等、インドリノスピロキノリノオキサジンのインドール環及びベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等の各置換体を例示することができる。

【0017】

前記フォトクロミック化合物のうち、スピロピラン誘導体を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

1, 3, 3 - トリメチルインドリノベンゾピリロスピラン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノ - 6 - プロモベンゾピリロスピラン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノ - 8 - メトキシベンゾピリロスピラン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノ - ナフトピリロスピラン、1, 3, 3 - トリメチルインドリノ - 6 - ニトロベンゾピリロスピラン

10

20

30

40

50

等を例示することができる。

【0018】

前記フォトクロミック材料は、マイクロカプセルに内包させて可逆光変色性マイクロカプセル顔料を形成したり、熱可塑性又は熱硬化性樹脂中に分散して可逆光変色性樹脂粒子を形成することもできる。

なお、前記マイクロカプセル顔料又は樹脂粒子は、平均粒子径0.5~100 μ m、好ましくは1~50 μ m、より好ましくは、1~30 μ mの範囲が実用を満たす。

前記マイクロカプセル顔料又は樹脂粒子の平均粒子径が100 μ mを超えると、インキ、塗料、或いは熱可塑性樹脂中へのブレンドに際して、分散安定性や加工適性に欠ける。

一方、平均粒子径が、0.5 μ m未満では、高濃度の発色性を示し難くなる。

粒子径の測定はレーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置〔(株)堀場製作所製; LA-300〕を用いて測定し、その数値を基に平均粒子径(メジアン径)を体積基準で算出する。

前記マイクロカプセル化は、公知のイソシアネート系の界面重合法、メラミン-ホルマリン系等のin situ重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライイング法等があり、用途に応じて適宜選択される。

更に微小カプセルの表面には、目的に応じて更に二次的な樹脂皮膜を設けて耐久性を付与させたり、表面特性を改質させて実用に供することもできる。

なお、本発明のフォトクロミック材料には、一般の染料及び顔料を適宜添加することにより、有色から色の異なる有色への色変化を呈することもできる。

前記フォトクロミック材料は、ビヒクル中に混合して、塗料や印刷インキ等の液状組成物を調製し、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、コーター、タンポ印刷、転写等の印刷手段、刷毛塗り、スプレー塗装、静電塗装、電着塗装、流し塗り、ローラー塗り、浸漬塗装等の手段により、紙、合成紙、糸、布帛、植毛或いは起毛布、不織布、合成皮革、レザー、プラスチック、ガラス、陶磁器、木材、石材、金属等の支持体上に光変色層を形成してフォトクロミック積層体を得ることができる。

また、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂中に前記フォトクロミック材料をブレンドした成形用樹脂組成物により成形した成形物を支持体上に貼着して積層体を形成してもよい。

前記光変色層の上層又は下層には、(イ)電子供与性呈色性有機化合物と、(ロ)電子受容性化合物と、(ハ)前記(イ)、(ロ)の呈色反応をコントロールする反応媒体とから少なくともなる可逆熱変色性組成物を含む可逆熱変色層を設けたり、低屈折率顔料をバインダー樹脂に分散状態に固着させた、吸液状態と非吸液状態で透明性を異にする多孔質層を設けることもできる。

更に、前記フォトクロミック材料は、ペースト状、ジェル状といった不定形の流動体形態であってもよい。

【実施例】

【0019】

以下に実施例を記載するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の部は質量部である。

実施例1

フォトクロミック材料の調製

1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6-(1-ピペリジニル)-スピロナフトオキサジン1部を、スチレン-メチルスチレン系共重合体(イーストマンコダック社製、商品名:ピコラスティックA5、重量平均分子量317)10部、ポリスチレン(イーストマンコダック社製、商品名:ピコラスティックD-125、重量平均分子量53200)40部中に溶解してフォトクロミック材料を得た。

【0020】

実施例2

実施例1のフォトクロミック材料60部を、膜材として芳香族イソシアネートプレポリ

10

20

30

40

50

マー 20 部、酢酸エチル 20 部からなる混合溶液に混入した後、これを 15%ゼラチン水溶液 100 部中に投入し、微小滴になるよう攪拌し、加温しながら反応を行ってマイクロカプセル分散液を調製した。

前記マイクロカプセル分散液から遠心分離法により可逆光変色性マイクロカプセル顔料を得た。

【0021】

以下の表に実施例 1 乃至 16、比較例 1 乃至 3 のフォトクロミック材料の色、組成、マイクロカプセル化の有無を示す。

なお、実施例 3 乃至 16、比較例 1 乃至 3 は実施例 2 と同様の方法によりマイクロカプセルに内包して可逆光変色性マイクロカプセル顔料を得た。

表中の括弧内の数字は質量部を示す。

【0022】

【表 1】

実施例	1	2	3
色	紫色	紫色	青色
フォトクロミック化合物	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1-エチル-3, 3-ジメチ ル-8'-シアノ-スプロ [ベンゾ[e]インドリン-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-
ガラス転移点が-3 0°C以下のオリゴマー	ピコラスチックA-5 (10)	ピコラスチックA-5 (10)	ピコラスチックA-5 (15)
ガラス転移点が40°C 以上のオリゴマー又 はポリマー	ピコラスチックD-125 (40)	ピコラスチックD-125 (40)	ピコラスチックD-125 (35)
マイクロカプセル化の有無	無	有	有
実施例	4	5	6
色	紫色	紫色	紫色
フォトクロミック化合物	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)
ガラス転移点が-3 0°C以下のオリゴマー	ピコラスチックA-5 (10)	ピコラスチックA-5 (10)	ピコラスチックA-5 (10)
ガラス転移点が40°C 以上のオリゴマー又 はポリマー	ハイマ-SB-150 (40)	ピコテックスLC (40)	クリスタレックス5140 (40)
マイクロカプセル化の有無	有	有	有
実施例	7	8	9
色	紫色	紫色	紫色
フォトクロミック化合物	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)
ガラス転移点が-3 0°C以下のオリゴマー	ピコラスチックA-5 (10)	ARUFON UP-1170 (10)	ARUFON UP-1170 (10)
ガラス転移点が40°C 以上のオリゴマー又 はポリマー	ハイマ-ST95 (40)	ハイマ-SB-150 (40)	ピコラスチックD-125 (40)
マイクロカプセル化の有無	有	有	有
実施例	10	11	12
色	紫色	紫色	紫色
フォトクロミック化合物	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)
ガラス転移点が-3 0°C以下のオリゴマー	ARUFON UP-1170 (10)	ARUFON UP-1170 (10)	ARUFON UP-1170 (10)
ガラス転移点が40°C 以上のオリゴマー又 はポリマー	ハイマ-ST95 (40)	ARUFON UP-1150 (40)	ポリエスターTP217 (40)
マイクロカプセル化の有無	有	有	有

10

20

30

40

【 0 0 2 3 】

【表 2】

実施例 色	13 紫色	14 紫色	15 紫色
フォトクロミック化合物	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)
ガラス転移点が-3 0°C以下のオリゴマー	ARUFON UP-1000 (10)	ARUFON UP-1080 (10)	ARUFON UP-1010 (10)
ガラス転移点が40°C 以上のオリゴマー又 はポリマー	ビコラスチックD-125 (40)	ビコラスチックD-125 (40)	ビコラスチックD-125 (40)
マイクロパセル化の有無	有	有	有
実施例 色	16 紫色		
フォトクロミック化合物	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)		
ガラス転移点が-3 0°C以下のオリゴマー	ARUFON UH-2000 (10)		
ガラス転移点が40°C 以上のオリゴマー又 はポリマー	ビコラスチックD-125 (40)		
マイクロパセル化の有無	有		

10

20

【0024】

【表 3】

比較例 色	1 紫色	2 紫色	3 紫色
フォトクロミック化合物	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)	1, 3, 3-トリメチル-6'- -(1-ピペリジニル)-ス ピロインドリンナフトオキサ ジン (1)
ガラス転移点が-3 0°C以下のオリゴマー	ビコラスチックA-5 (50)	—	ビコラスチックA-5 (10)
ガラス転移点が40°C 以上のオリゴマー又 はポリマー	—	ビコラスチックD-125 (50)	—
オリゴマー	—	—	クリスタレックス3085 (40)
マイクロパセル化の有無	○	○	○

30

40

なお、表中のクリスタレックス3085は、 -メチルスチレン重合体（イーストマン
コダック社製、ガラス転移点36、重量平均分子量664）である。

【0025】

試験試料の作製

実施例1乃至16、比較例1乃至3の各フォトクロミック材料を、アクリル樹脂エマル
ジョン100重量部に分散してフォトクロミック液状組成物を調製し白色合成紙にパー
コーターにてウェット膜が厚み90μmになるように塗工した後、乾燥させて試験試料を得
た。

【0026】

発色試験

50

前記各試験試料を光源〔東芝ライテック（株）製、電球形蛍光ランプ、商品名：ネオボール5ブラックライトEFD15BLB〕から10cm離して3分間光照射した後、色濃度を東京電色社製の色差計（商品名：TC-3600）により測定した。

消色試験

前記各試験試料を光源〔東芝ライテック（株）製、電球形蛍光ランプ、商品名：ネオボール5ブラックライトEFD15BLB〕から10cm離して3分間光照射して発色させた後、消色する（初期濃度に達する）迄の時間を測定した。

【0027】

以下の表に各試験試料の発色試験、消色試験結果を示す。

【0028】

【表4】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
発色試験 (明度値)	3.32	4.67	4.04	4.56	3.36	5.49	3.68	4.72
消色試験	75分	135分	85分	120分	20分	135分	40分	40分
実施例	9	10	11	12	13	14	15	16
発色試験 (明度値)	4.63	4.96	5.39	5.45	4.05	3.86	3.61	3.89
消色試験	40分	40分	40分	35分	50分	45分	35分	35分

10

20

【0029】

【表5】

比較例	1	2	3
発色試験(明度値)	3.8	6.66	3.94
消色試験	5分	85分	10分

【0030】

応用例 1

フォトクロミック積層体の作製

実施例1のフォトクロミック材料10部とトルエン10部を混合してフォトクロミック液状組成物を作製した。

前記フォトクロミック液状組成物を用いて、透明PET樹脂（厚み100 μ m）上にバークォーターにてウェット膜厚90 μ mで塗工後、乾燥して光変色層を設けてフォトクロミック積層体（印刷物）を得た。

前記積層体は紫外線照射時に紫色を呈し、暫く放置したところ、紫色が消えて元の透明になった。

【0031】

応用例 2

フォトクロミック布帛の作製

前記積層体の光変色層を設けた側を白色布に密着させ、アイロンを押し当てて加温することにより布に接着させてフォトクロミック布帛を作製した。

前記フォトクロミック布帛は、太陽光に晒す前は白色であったが、太陽光に暴露したところ、紫色に変化した。その後、暫く放置したところ、紫色が消えて元の白色となった。

【0032】

応用例 3

フォトクロミック表示体の作製

実施例2のフォトクロミック材料50部、トルエン50部を混合したものを透明ポリプロピレンシートにワイヤーコーターにてウェット膜厚50 μ mで塗工し、乾燥させて光変

30

40

50

色層を設けた後、白色紙を貼り合わせてフォトクロミック表示体を得た。

前記表示体は、透明ポリプロピレンシート側から視覚すると、太陽光に晒す前は白色であったが、太陽光に暴露したところ、紫色に変化した。その後、暫く放置したところ、紫色が消えて元の白色となった。

【 0 0 3 3 】

応用例 4

フォトクロミック表示体の作製

実施例 1 4 のフォトクロミック材料 5 0 部、トルエン 5 0 部を混合したものを透明ポリプロピレンシートにワイヤーコーターにてウェット膜厚 5 0 μm で塗工し、乾燥させて光変色層を設けた後、白色紙を貼り合わせてフォトクロミック表示体を得た。

10

前記表示体は、透明ポリプロピレンシート側から視覚すると、太陽光に晒す前は白色であったが、太陽光に暴露したところ、紫色に変化した。その後、暫く放置したところ、紫色が消えて元の白色となった。

【 0 0 3 4 】

応用例 5

フォトクロミック成形体の作製

実施例 4 のフォトクロミック材料 4 0 部、低密度ポリエチレン樹脂（メルトフローレート 1 . 3 ） 1 0 0 0 部、ヒンダードアミン系光安定剤 1 0 部、金属石鹸系滑剤 0 . 5 部を混合しタンブラーミキサーで均一に分散した後、押出成形機を用いて成型し、フォトクロミック樹脂組成物を得た。

20

前記樹脂組成物を用いて、自動車型の金型を使用しブロー成形により自動車形態のフォトクロミック成形体を得た。

前記成形体は、太陽光に晒す前は白色であったが、太陽光に曝露したところ、紫色に変色した。その後、暫く放置したところ、紫色が消えて元の白色となった。